

Received: July 9, 1990; accepted: April 1, 1991

CALCUL A PRIORI DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN DU  $^{19}\text{F}$ . AMELIORATION ET  
EXTENSION DU MODELE PREVISIONNEL POUR LES MOLECULES SATUREES

**Gérard BAUDUIN, Yves PIETRASANTA**

Laboratoire de Chimie Appliquée, URA CNRS D 19930  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
8 rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

**Mohamed BELBACHIR, Abdelkader BENZAZA**

Laboratoire de Chimie des Polymères  
Institut des Sciences Exactes - Université d'Oran Es Senia  
255 BP 1524 ES Senia - Oran (Algérie)

**SUMMARY**

The quality of the earlier described model for predicting the chemical shifts of  $^{19}\text{F}$  nuclei in linear saturated molecules is appreciably improved by using as reference some  $^{19}\text{F}$  nuclei selected according to the objective criteria of optimization. The model is extended to non-perfluorinated linear carboxylic acids and to branched molecules.

**RESUME**

L'utilisation de noyaux  $^{19}\text{F}$  de référence choisis selon les critères objectifs d'optimisation nous a permis d'améliorer très sensiblement les performances de notre modèle prévisionnel pour les déplacements chimiques du noyau  $^{19}\text{F}$  dans des molécules linéaires saturées. Le modèle est étendu aux acides carboxyliques linéaires non perfluorés, ainsi qu'aux molécules ramifiées.

## INTRODUCTION

Dans un précédent article [1], nous avons présenté un modèle de prévision des déplacements chimiques en RMN du  $^{19}\text{F}$  pour les composés aliphatiques fluorés linéaires. En nous basant sur l'étude de STAHL-LARIVIERE [2], nous décomposons le déplacement chimique  $\delta$  en un terme diamagnétique et un terme paramagnétique. Nous avons montré qu'expérimentalement, pour le noyau F, le terme diamagnétique est toujours de l'ordre de  $2.10^{-6}$ , en général très faible par rapport au terme paramagnétique. Le terme paramagnétique P est calculé comme la somme d'incrémentes prenant en compte les substituants séparés par 2,3,4 et 5 liaisons du noyau fluor, sans tenir compte des atomes de carbone de la chaîne. On peut alors écrire globalement :  $\delta = 2 + P$  ;  $\delta$  et P étant exprimés en  $10^{-6}$ .

Les incrémentes paramagnétiques pour chaque substituant sont définis en fonction de la position et du degré de substitution du carbone qui porte ce substituant et du nombre de liaisons entre le substituant et le noyau étudié. Les incrémentes paramagnétiques sont notés, d'une manière générale :

$$\begin{matrix} \text{(C ou E)} & n \\ \text{(m,d ou t)} & \text{P} \text{ X} \end{matrix}$$

X est le symbole chimique du substituant et n le nombre de liaisons entre le substituant et le noyau étudié. Les deux indices à gauche caractérisent le carbone porteur du substituant considéré :

- les lettres C ou E signifient respectivement que le carbone porteur du substituant considéré est, soit dans la chaîne, soit en extrémité de chaîne ; il permet de rendre compte de la dissymétrie des carbones en extrémité de chaîne, qui ne sont liés qu'à un seul autre carbone ;

- 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.

Dans une première approche, nous avons admis que pour le substituant fluor, l'incrément paramagnétique est indépendant du carbone qui le porte ; l'écriture peut alors être simplifiée en  $P_F$ .

$\delta$ , P et les incrémentes paramagnétiques sont déterminés ou recalculés par rapport à la référence interne  $\text{CFCl}_3$  et sont comptés positivement à champ croissant.

## DETERMINATION DES INCREMENTS PARAMAGNETIQUES

Nous calculons les incréments paramagnétiques à partir des valeurs des déplacements chimiques des noyaux de molécules choisies comme référence. Dans notre précédente étude [1], les incréments ont été calculés avec le minimum de molécules modèles et certaines valeurs ont été obtenues par extrapolation.

Nous nous proposons maintenant de calculer les incréments paramagnétiques à partir d'un plus grand nombre de molécules modèles. Le but est double : il s'agit de pondérer au mieux les incréments, surtout pour le fluor, et de calculer le maximum d'incréments à partir de résultats expérimentaux, sans recourir à l'extrapolation.

De plus, lorsque plusieurs combinaisons de noyaux modèles sont utilisables, nous choisissons celle qui permet de déterminer les incréments, par la méthode des moindres carrés, avec le plus petit intervalle de confiance. Si on définit la matrice X des variables associées aux incréments (leur valeur est 1 si le substituant correspondant est présent dans la molécule, 0, s'il ne l'est pas), la combinaison optimale est celle qui conduit au déterminant et à la trace les plus petits pour la matrice  $(X'.X)^{-1}$  [3].

**Fluor :** La détermination des incréments paramagnétiques du fluor est fondamentale pour les études concernant les molécules fluorées. Elle conditionne, en effet, les valeurs des incréments de tous les autres substituants.

C'est la raison pour laquelle nous avons pris comme modèles les noyaux des molécules perfluorées linéaires dont les spectres sont disponibles dans la littérature. Ces molécules présentent onze déplacements chimiques du fluor indépendants. On peut donc envisager de définir huit incréments différents pour le fluor, qui tiendraient compte de la position du carbone porteur (dans la chaîne ou en extrémité de chaîne). Cependant, si l'on effectue les calculs correspondants, on observe que plusieurs équations sont redondantes et on ne peut calculer, en définitive, que cinq incréments. Nous choisissons alors de ne tenir compte de la position du carbone que pour les atomes de fluor situés à deux liaisons du noyau étudié ( $C_F^2$  et  $E_F^2$ ). C'est dans ce cas, en effet, que nous avons observé, jusqu'à présent, les plus grandes différences entre les carbones de la chaîne et en extrémité de chaîne.

Nous disposons alors de onze équations dans lesquelles les termes paramagnétiques sont calculés comme la différence entre les déplacements chimiques expérimentaux et le terme diamagnétique, déterminé en fonction de la charge nette de l'atome [1], calculée par la méthode de Smith et coll. [4]. La meilleure combinaison pour déterminer les cinq incréments fait intervenir les onze équations. Les éléments du calcul et les résultats sont indiqués dans le tableau 1. On observe bien une différence importante entre les incréments  $^C P_F$  et  $^E P_F$ , qui valent respectivement 20,6 et  $41,9 \cdot 10^{-6}$ .

Pour apprécier ce qu'apporte l'introduction d'un nouvel incrément, nous recalculons les quatre incréments  $P_F$  ( $n=2$  à 5), selon le modèle que nous avons présenté précédemment [1]. La matrice (8,5) écrite dans le tableau 2 est très performante selon les critères définis précédemment, pour calculer ces quatre incréments. Le tableau 2 indique également les valeurs ainsi déterminées et les valeurs que nous avons déterminées précédemment avec une seule molécule modèle [1]. On voit que les différences entre les deux séries de valeurs ne sont pas très importantes. Notons toutefois que de faibles variations des valeurs des incréments du fluor peuvent conduire à des écarts beaucoup plus importants pour les incréments des autres substituants, qu'elles servent à calculer.

Pour comparer les modèles à quatre et cinq incréments paramagnétiques, on applique les valeurs trouvées aux onze noyaux des six molécules modèles. Le modèle à cinq incréments représente presque parfaitement les déplacements chimiques de ces noyaux, puisque l'écart relatif maximum n'est que de 1,9%. Pour le modèle à quatre incréments, l'écart maximum est de 30% pour  $CF_4$ , mais il tombe à 3,5% si l'on ne prend pas en compte cette molécule. Les tests statistiques habituels de comparaison des moyennes et des variances montrent qu'il n'y a pas de différence entre les deux modèles (avec une probabilité de 95%), si on exclut le tétrafluorométhane. La prévision des déplacements chimiques dans des molécules à un seul atome de carbone présente à vrai dire peu d'intérêt.

En définitive, nous retenons le modèle le plus simple à quatre incréments et les valeurs correspondantes indiquées dans le tableau 2, sachant que ce modèle ne pourra pas s'appliquer aux molécules à un seul atome de carbone.

TABLEAU 1

Détermination des incréments paramagnétiques du fluor (modèle à 5 incréments)

		Matrice X					
Molécule	Référence	$E_{PF}^2$	$C_{PF}^2$	$P_F^3$	$P_F^4$	$P_F^5$	Terme paramagnétique P en $10^{-6}$
$CF_4$	[5]	3	0	0	0	0	61,67
$CF_3-CF_3$	[6]	2	0	3	0	0	87,31
$CF_3-CF_2-CF_3$	[7]	2	0	2	3	0	80,87
$CF_3-CF_2-CF_3$	[7]	0	1	6	0	0	129,39
$CF_3-CF_2-CF_2-CF_3$	[8]	2	0	2	2	3	80,70
$CF_3-CF_2-CF_2-CF_3$	[8]	0	1	5	3	0	25,91
$CF_3(CF_2)_4CF_3$ et $CF_3(CF_2)_5CF_3$	[9] [8]	2	0	2	2	2	80,70
		0	1	5	2	2	127,30
		0	1	4	5	3	123,67
		0	1	4	5	2	122,96
		0	1	4	4	6	121,96
Valeurs des incréments en $10^{-6}$		20,6	41,9	14,8	3,7	1,1	

**Hydrogène :** On dispose dans la littérature d'un certain nombre de déplacements chimiques de noyaux fluor dans des molécules hydrogéo-fluorées. Il est donc envisageable de déterminer les incréments paramagnétiques du substituant hydrogène, connaissant seulement les déplacements chimiques expérimentaux et les incréments paramagnétiques du fluor.

TABLEAU 2

Détermination des incréments paramagnétiques du fluor (modèle à 4 incréments)

Molécule	Référence	Matrice X				Terme paramagnétique P en 10 <sup>-6</sup>
		2 P <sub>F</sub>	3 P <sub>F</sub>	4 P <sub>F</sub>	5 P <sub>F</sub>	
CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	[6]	2	3	0	0	87,31
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	[7]	2	2	3	0	80,87
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	[7]	1	6	0	0	129,39
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	[8]	1	5	3	0	125,91
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	[9]	2	2	2	2	80,70
et	[8]	1	5	2	2	127,30
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CF <sub>3</sub>		1	4	5	2	122,96
		1	4	4	6	121,96
Valeur des incréments en 10 <sup>-6</sup>		14,4	19,3	5,2	1,9	
(avec une seule molécule modèle [1])		15,4	19,8	5,3	1,1	

Les termes diamagnétiques sont évalués à partir des charges nettes calculées selon SMITH et coll. [4]. Les termes paramagnétiques sont déterminés, comme précédemment, par différence entre le déplacement chimique expérimental et le terme diamagnétique. Dans les meilleurs cas (en particulier pour les incréments  $\frac{E}{d} P_H$ ), les incréments pour l'hydrogène peuvent être calculées comme résultant de la moyenne de deux valeurs, sinon, la détermination est univoque. Les valeurs calculées sont regroupées dans le tableau 3. Notons également que l'incrément  $\frac{C}{m} P_H^5$  n'a pu être calculé.

**Chlore** : Comme pour l'hydrogène, on peut calculer les incréments paramagnétiques du chlore à partir de déplacements chimiques mesurés dans des composés chlorofluorés. Les valeurs calculées sont indiquées dans le tableau 4.

**Brome et iode** : Nous ne disposons pas, pour calculer ces incréments, d'un nombre suffisant de molécules de référence contenant seulement du fluor et du brome ou de l'iode. Nous devons recourir à des molécules contenant, outre ces deux éléments, des atomes d'hydrogène. Le calcul des incréments paramagnétiques pour le brome et l'iode devra donc utiliser les valeurs des incréments déterminés précédemment pour le fluor et l'hydrogène. Il sera très vraisemblablement entaché d'une plus grande incertitude.

Les valeurs des incréments paramagnétiques pour le brome et l'iode sont indiquées respectivement dans les tableaux 5 et 6. On voit que les molécules de référence disponibles ne permettent pas de calculer six valeurs d'incrémentes pour le brome et cinq pour l'iode.

#### APPLICATION AUX MOLECULES LINEAIRES SATUREES

Le tableau 7 récapitule l'ensemble des valeurs des incréments que nous venons de déterminer ainsi que, pour comparer, les valeurs correspondantes déterminées précédemment à partir d'un nombre minimum de molécules de référence [1]. Pour évaluer l'apport des nouvelles valeurs sur la qualité prévisionnelle de notre modèle, nous avons calculé les écarts relatifs  $\Delta\delta / \delta = (\delta_{\text{calculé}} - \delta_{\text{observé}}) / \delta_{\text{observé}}$ , exprimés en %, pour 127 déplacements chimiques du fluor dans des molécules saturées linéaires à plus d'un atome de carbone. Toutes les molécules utilisées pour calculer les incréments ont été exclues.

Les comparaisons statistiques, par les méthodes habituelles, avec une probabilité de 95%, montrent que les deux séries d'incrémentes conduisent à la valeur 0 comme moyenne des écarts. Par contre, les variances sont significativement différentes, les nouveaux incréments donnant une prévision plus précise des déplacements chimiques.

Une façon simple d'évaluer la validité du modèle et des nouveaux incréments calculés est d'étudier la régression  $\delta_{\text{observé}}$  en fonction de  $\delta_{\text{calculé}}$  (avec un terme diamagnétique de  $2.10^{-6}$ ). La courbe représentative doit être une droite aussi voisine que possible de la première bissectrice. Si on effectue une régression linéaire sur l'ensemble des valeurs, on trouve une pente de  $1,02 \pm 0,02$  (avec une probabilité de 95%), une ordonnée à l'origine de  $-1,7 \pm 1,7$  avec un coefficient de corrélation de 0,997.

TABLEAU 3

Détermination des incréments paramagnétiques de l'hydrogène

Molécules	Référence	Incrément	n	Valeur en $10^{-6}$
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}_2\text{H}$	[ 8 ]	E n	2	70,3
		P	3	21,8
		m H	4	5,9
			5	1,6
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFH}_2$	[10]	E n	2	93,3
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFH}_2$	[10]	P	3	17,1
		d H	4	5,1
			5	-0,3
$\text{CF}_3\text{CH}_3$	[11]	E n	3	10,8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	[10]	P	4	4,6
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	[12]	t H	5	0,5 <sup>(1)</sup>
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$				
$\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$	[13]	C n	2	96,9
$\text{CF}_3(\text{CH}_2\text{CHF})_3\text{I}$	[14]	P	3	11,1
		m H	4	23,7
			5	-
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	[10]	C n	3	8,6
$\text{CH}_3\text{CHF}(\text{CH}_2)_3\text{H}$	[15]	P	4	11,7
$\text{CH}_2\text{F}(\text{CH}_2)_5\text{H}$	[16]	d H	5	-5,1

(1) Cette valeur n'a pu être déterminée qu'après les incréments paramagnétiques du chlore.

TABLEAU 4

Détermination des incréments paramagnétiques du chlore

Molécules	Référence	Incrément	n	Valeur en $10^{-6}$
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	[12]	E n P m Cl	2	-3,0
			3	11,0
			4	0,2
			5	-2,3
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFC1}_2$ $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFC1}_2$	[17]	E n P d Cl	2	7,0
	[7]		3	17,0
	[18]		4	3,8
5		3,7		
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CCl}_3$	[8]	E n P m Cl	3	13,0
			4	2,4
			5	0,5
$\text{CCl}_3(\text{CF}_2\text{CFC1})_2\text{Cl}$	[18]	E n P m Cl	2	25,7
			3	9,1
$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$	[19]		4	3,1
			5	6,9
$\text{CF}_3\text{CFC1CCl}_2\text{CF}_3$ $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFC1CF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$	[20] [19]	C n P d Cl	3	11,3 (1)
			4	3,1
			5	-3,5

(1) Moyenne des 2 valeurs trouvées pour les déplacements chimiques du fluor dans la molécule de la référence [20].

TABLEAU 5

Détermination des incréments paramagnétiques du brome

Molécules	Référence	Incrément	n	Valeur en $10^{-6}$
$\text{CF}_2\text{BrCFBr}_2$	[21]	E n	2	-5,7
		P	3	10,8
		m Br	4	3,2
$\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	[10]		5	-
$\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CHFBr}$	[10]	E n	2	7,1
		P	3	12,1
		d Br	4	0,5
			5	-
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{Br}$	[22]	E n	3	24,2
		P	4	1,6
		t Br	5	5,1
$\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$	[23]	C n	2	26,0
		P	3	12,7
		m Br	4	-0,8
$\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{CF}_3$	[22]		5	-
Aucune		C n	3	-
		P	4	-
		d Br	5	-

TABLEAU 6

Détermination des incréments paramagnétiques de l'iode

Molécules	Référence	Incrément	n	Valeur en 10 <sup>-6</sup>
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> I	[23]	E	2	-10,9
		P	3	4,7
		m I	4	-0,4
			5	-
CF <sub>3</sub> CHFI	[24]	E	2	21,5
		P	3	18,1
		d I	4	7,8
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHFI	[14]		5	-
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	[ 8 ]	E	3	14,7
		P	4	
		t I	5	
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CFICF <sub>3</sub>	[25]	C	2	3
		P	3	32,9
		m I	4	9,7 (1)
CF <sub>3</sub> CFI(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H	[25]		5	4,7
				1,8
Aucune		C	3	-
		P	4	-
		d I	5	-

(1) Moyenne des valeurs trouvées pour les déplacements chimiques du fluor dans les molécules de la référence [25].

TABLEAU 7

Comparaison des nouvelles valeurs déterminées (1) pour les incréments paramagnétiques, avec les valeurs antérieures (2) [1]

Incréments	X									
	F		H		Cl		Br		I	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
$E_2^m P_x$	14,4	15,4	70,3	69,7	-3,0	-3,6	-5,7	-5,0	-10,9	-13,1
$E_3^m P_x$	19,3	19,8	21,8	21,0	11,0	7,8	10,8	11,2	4,7	1,2
$E_4^m P_x$	5,2	5,3	5,9	2,4	0,2	-3,8	3,2	2,3	-0,4	-3,8
$E_5^m P_x$	1,9	1,1	1,6	-0,7	-2,3	-5,5	--	1,4*	--	4,5*
$E_2^d P_x$	14,4	15,4	93,3	93,3	7,0	6,8	7,1	5,7	21,5	20,1
$E_3^d P_x$	19,3	19,8	10,8	10,1	13,0	13,9	24,2	23,4	14,7	16,5
$E_4^d P_x$	5,2	5,3	4,6	4,8*	2,4	2,7	1,6	2,5	1,3	2,6
$E_5^d P_x$	1,9	1,1	-0,3	1,7*	3,7	0,2	--	0,1*	--	-0,8*
$E_3^t P_x$	19,3	19,8	10,8	10,1	13,0	13,9	24,2	23,4	14,7	16,5
$E_4^t P_x$	5,2	5,3	4,6	4,8*	2,4	2,7	1,6	2,5	1,3	2,6
$E_5^t P_x$	1,9	1,1	0,5	3,5*	0,5	0,5	5,1	-5,5	0,5	-5,4
$C_2^m P_x$	14,4	15,4	96,9	100,0	25,7	24,2	26,0	23,1	32,9	26,7
$C_3^m P_x$	19,3	19,8	11,1	9,0	9,1	12,5	12,7	9,7	9,7	6,7
$C_4^m P_x$	5,2	5,3	23,7	3,2	3,1	4,0	-0,8	1,6*	4,7	-5,4
$C_5^m P_x$	1,9	1,1	--	0,8*	6,9	--	--	-3,0*	1,8	1,0*
$C_3^d P_x$	19,3	19,8	8,6	11,3	11,3	13,5	--	--	--	--
$C_4^d P_x$	5,2	5,3	11,7	3,5	3,1	3,7	--	--	--	--
$C_5^d P_x$	1,9	1,1	-5,1	0,4*	-3,5	-6,0	--	--	--	--

\* valeurs estimées par extrapolation

## CAS DES ACIDES CARBOXYLIQUES LINEAIRES SATURES

Lors de notre précédente étude [1], nous avons calculé trois incréments paramagnétiques pour le groupement acide carboxylique  $P_{CO_2H}^n$  ( $n=2$  à 4), à l'aide d'une seule molécule de référence : l'acide perfluorobutanoïque. Nous prenons cette fois comme molécules de référence quatre acides carboxyliques perfluorés (Tableau 8). Le calcul des  $P_{CO_2H}^n$  ne fera intervenir que les données expérimentales et les incréments paramagnétiques du fluor, qui sont connus avec la plus grande précision.

La méthode de SMITH et coll. [4] ne permettant pas de calculer les charges nettes de tous les atomes de fluor, les termes diamagnétiques sont pris égaux à  $2.10^{-6}$  pour tous les noyaux. La matrice de calcul est indiquée dans le tableau 8, c'est la meilleure des matrices possibles avec les 4 molécules de référence choisies. Le vecteur des résultats est calculé comme la différence entre le déplacement chimique expérimental et le terme diamagnétique, d'une part, et la somme des incréments paramagnétiques des atomes de fluor voisins, d'autre part. Les valeurs calculées sont indiquées également dans le tableau 8, ainsi que les valeurs que nous avons déterminées précédemment. On voit que la valeur  $P_{CO_2H}^5$  est très faible et peut être considérée comme nulle.

La qualité prévisionnelle du modèle est testée sur 30 déplacements chimiques de F dans des acides carboxyliques perfluorés ou non. On calcule les écarts relatifs obtenus avec les 2 séries d'incrémentes et on les compare avec les méthodes statistiques habituelles au niveau de probabilité de 95%. Les moyennes des deux séries d'écarts ne sont pas significativement différentes. Par contre, les variances diffèrent et les nouveaux incréments conduisent à une prévision plus précise. De plus, seule la nouvelle série d'incrémentes donne une moyenne des écarts relatifs qui n'est pas différente de zéro, contrairement à la première série qui conduit à un écart systématique.

Avec la nouvelle série d'incrémentes, le plus grand écart relatif observé sur les 30 noyaux est de 4,2%. Pour la régression  $\delta$  observé en fonction de  $\delta$  calculé, on trouve une pente de  $1,01 \pm 0,04$  (avec une probabilité de 95%) et une ordonnée à l'origine de  $-1,0 \pm 4,8$  avec un coefficient de corrélation de 0,994.

TABLEAU 8

Détermination des incréments paramagnétiques du groupement acide carboxylique

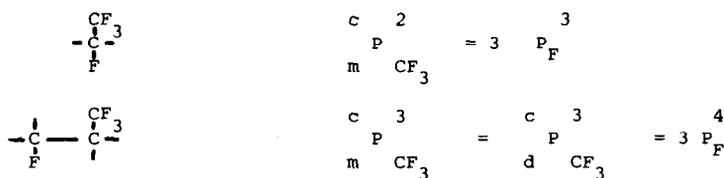
Molécule	Référence	Matrice X				Résultat en $10^{-6}$
		P <sup>2</sup> CO <sub>2</sub> H	P <sup>3</sup> CO <sub>2</sub> H	P <sup>4</sup> CO <sub>2</sub> H	P <sup>5</sup> CO <sub>2</sub> H	
CF <sub>3</sub> -CO <sub>2</sub> H *	[26, 27]	1	0	0	0	47,7
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27, 28]	1	0	0	0	50,4
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27, 28]	0	1	0	0	16,6
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[29]	1	0	0	0	50,7
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[29]	0	1	0	0	15,5
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	[29]	0	0	1	0	3,7
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27]	1	0	0	1	54,1
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27]	0	1	0	0	12,3
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27]	0	0	1	0	5,4
CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> H	[27]	0	0	0	1	-0,1
Valeur des incréments en $10^{-6}$		50,7	14,8	4,6	-0,1	
(avec 1 seule molécule modèle [1])		48,4	12,0	0,5	(-)	

\* Molécule à "un atome de carbone" conservée pour son "potentiel prédictif" selon les critères de sélection retenus.

## EXTENSION AUX MOLECULES SATUREES RAMIFIEES

On peut facilement appliquer notre modèle prévisionnel aux molécules ramifiées. Pour cela, il suffit de déterminer des incréments paramagnétiques pour les chaînes latérales, considérées comme des substituants de la chaîne principale, définie comme étant la plus longue chaîne carbonée, sauf si on veut calculer le déplacement chimique d'un fluor du substituant.

La façon la plus simple de déterminer ces incréments est d'utiliser les valeurs des incréments du fluor. Par exemple, pour le substituant  $CF_3$ , si on ne tient pas compte du degré de substitution du carbone porteur, on peut calculer des incréments paramagnétiques :



Par définition, il ne peut exister d'incréments  $P_{CF_3}^E$  ni  $d_{CF_3}^{C2}$ . Sur ce principe, nous pouvons calculer des incréments paramagnétiques pour les substituants  $CF_3$  et  $C_2F_5$  (Tableau 9). Les valeurs trouvées sont appliquées à 46 noyaux de fluor, dans des molécules ramifiées, dont les déplacements chimiques sont disponibles dans la littérature. La moyenne des écarts relatifs entre les valeurs calculées et observées est de  $4,7 \pm 2,9$ , l'intervalle de confiance étant calculé avec une probabilité de 95%. Les incréments calculés entraînent donc une surestimation significative des déplacements chimiques. Cette observation est confirmée par la pente de la droite  $\delta_{\text{observé}} = f(\delta_{\text{calculé}})$ , qui est de  $1,23 \pm 0,06$ . Par ailleurs, l'ordonnée à l'origine est également significativement différente de 0 avec une probabilité de 95% ( $-29 \pm 7$ ). Cependant, les points sont correctement alignés, le coefficient de corrélation étant de 0,988.

Les incréments paramagnétiques pour  $CF_3$  et  $C_2F_5$ , calculés à partir des incréments paramagnétiques du fluor ne sont donc pas satisfaisants. Nous devons, par conséquent, opérer comme précédemment et déterminer ces incréments à partir de molécules modèles. Nous en retenons seulement deux qui nous paraissent représentatives et qui conduisent à une combinaison d'équations satisfaisante :  $CF_3 - CF(CF_3) - CF_2 - CF_2 - CF_3$  [22] et  $CF_3 - CF_2 - CF_2 - CF(C_2F_5) - CF_2 - CF_3$  [30].

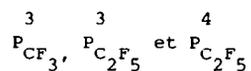
TABLEAU 9

Détermination des incréments paramagnétiques pour les substituants  $\text{CF}_3$  et  $\text{C}_2\text{F}_5$

Substituant X Incréments	$\text{CF}_3$		$\text{C}_2\text{F}_5$	
	(1)	(2)	(1)	(2)
$C_{\text{P}}^2$ m X	57,9	69,8	54,2	72,6
$C_{\text{P}}^3 = C_{\text{P}}^3$ m X      d X	15,6	11,1	16,1	5,5
$C_{\text{P}}^4 = C_{\text{P}}^4$ m X      d X	5,7	0,1	3,8	1,3
$C_{\text{P}}^5 = C_{\text{P}}^5$ m X      d X	0	-1,4	0	-0,4

- (1) Calculé à partir des incréments paramagnétiques du fluor  
 (2) Déterminé à partir de molécules modèles

Ces deux molécules permettent de calculer des incréments non différenciés selon le degré de substitution de l'atome porteur du substituant. Les incréments :



sont calculés comme la moyenne de deux valeurs. Le terme diamagnétique est pris, dans tous les cas, égal à  $2 \cdot 10^{-6}$ . Les valeurs ainsi déterminées sont indiquées dans le tableau 9. Elles diffèrent sensiblement des valeurs calculées précédemment.

Si on confronte les déplacements chimiques calculés à l'aide des nouveaux incréments avec les valeurs observées, on trouve que la moyenne des écarts relatifs est de  $-0,95 \pm 1,2$ . La régression des  $\delta$  observés en fonction des  $\delta$  calculés donne une pente de  $1,02 \pm 0,02$ , une ordonnée à l'origine de  $-0,9 \pm 3$  (avec une probabilité de 95%) et un coefficient de corrélation de 0,997. Les nouvelles valeurs d'incrémentes sont donc plus représentatives que les précédentes et le test de SNEDECOR montre qu'elles sont également plus fiables. Cette série d'incrémentes, déterminés à partir de deux molécules modèles judicieusement choisies, conduit donc à des résultats satisfaisants.

#### CONCLUSION

La recherche de conditions optimales pour déterminer les incréments paramagnétiques des divers substituants nous a permis d'améliorer sensiblement les performances de notre modèle prévisionnel et de l'étendre à de nouveaux substituants.

En particulier, l'extension aux molécules ramifiées montre que l'influence du substituant fluor n'est pas la même selon que ce substituant se trouve dans la chaîne principale ou dans une chaîne latérale. Ce phénomène met en évidence l'importance du facteur conformationnel pour la prévision des déplacements chimiques et la détermination des incréments paramagnétiques. Ce problème qui n'est pas apparu pour les molécules linéaires saturées risque de se poser avec plus d'acuité encore pour les molécules à conformation figée ou pour les molécules insaturées.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur Patrice MOREAU pour l'aide qu'il nous a apporté dans la recherche bibliographique.

Nous remercions également le Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective de la Coopération Interuniversitaire Franco-Algérienne pour l'appui logistique qu'il a apporté lors de l'achèvement de ce travail.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. Battais, G. Bauduin, B. Boutevin et Y. Pietrasanta, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 197.
- 2 H. Stahl-Larivière, Org. Magn. Res., 6 (3) (1974) 170.

- 3 D.Feneuille, D.Mathieu et R.Phan Tan Luu, 'Méthodologie de la Recherche Expérimentale', Laboratoire de Prospective Réactionnelle et d'Analyse de l'Information, rue Henri Poincaré, 13397 AIX EN PROVENCE CEDEX 13, France.
- 4 R.P.Smith, J.L.Magee et H.Eyring, *J.Am.Chem. Soc.*, 73 (1951) 2263.
- 5 L.Petrakis et H.J.Bernstein, *J.Chem.Phys.*, 38 (1963) 1562.
- 6 R.E.Noftle et G.H.Cady, *Inorg.Chem.*, 4 (1965) 1010.
- 7 H.F.White, *Anal.Chem.*, 38 (1966), 625.
- 8 G.V.D. Tiers, *J.Am.Chem.Soc.*, 78 (1956) 2914.
- 9 S.K.Alley Jr et R.L.Scott, *J.Chem.Eng.Data*, 8 (1963) 117.
- 10 D.D.Elleman, L.C.Brown et D.J.Williams, *J.Mol.Spect.*, 7 (1961) 322.
- 11 J.Feeney, L.H.Sutcliffe et S.M.Walker, *Mol.Phys.*, 11 (1966) 117.
- 12 A.E.Platt et B.Tittle, *J.Chem.Soc., Ser.C*, (1967) 1151.
- 13 S.Andreades, *J.Am.Soc.*, 86 (1964) 2003.
- 14 T.J.Dougherty, *J.Am.Chem. Soc.*, 86 (1964) 460.
- 15 W.H.Saunders Jr, S.R.Fahrenheit, E.A. Cress, J.P.Lowe et M.Schreiber, *J.Am.Chem.Soc.*, 87 (1965) 3401.
- 16 G.Filipovich et G.V.D.Tiers, *J.Phys.Chem.*, 63 (1959) 761.
- 17 Y.Pietrasanta, G.Rigal et A.Rousseau, *J.Fluorine Chem.*, 26 (1984) 369.
- 18 B.Boutevin et Y.Pietrasanta, *Europ. Polym. J.*, 12 (1976) 219.
- 19 B.Boutevin, Y.Pietrasanta et A.Sideris, *Europ. Polym. J.*, 12 (1976) 283.
- 20 J.D.Graham, *Diss. Abstr.*, 22 (1962) 4196.
- 21 R.A.Newmark et C.H.Sederholm, *J.Chem. Phys.*, 43 (1965) 602.
- 22 P.L.Coe, S.F.Sellers, J.C.Tatlow, H.C.Fielding et G.Whittaker, *J.Fluorine Chem.*, 18 (1981) 417.
- 23 J.W.Emsley, J.Feeney et L.H.Sutcliffe, 'Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy', Vol.7, Pergamon Press, New York, (1971).
- 24 E.R.Bissel et D.B.Fields, *J.Org.Chem.*, 29 (1964) 249.
- 25 C.G.Krespan, *J.Org.Chem.*, 27 (1962) 1813.
- 26 N.Muller et D.T.Carr, *J.Phys. Chem.*, 67 (1963) 112.
- 27 A.Battais, B.Boutevin, Y.Pietrasanta et P.Sierra, *J.Fluorine Chem.*, 19 (1981/82) 35.
- 28 D.P.Graham et W.B. McCormack, *J.Org.Chem.*, 31 (1966) 958.
- 29 W.A.Sheppard et E.L.Muettterties, *J.Org.Chem.*, 25 (1960) 180.
- 30 N.Muller, P.C.Lauterbur et G.F.Svatos, *J.Am.Chem.Soc.*, 79 (1957) 1807.