

Analyse conformationnelle théorique du diméthylsulfoxyde (CH₃)₂SO

GERMAINE ROBINET, CLAUDE LEIBOVICI et JEAN-FRANÇOIS LABARRE
Laboratoire de Chimie de Coordination associé au C.N.R.S. n° 160,
Université Paul Sabatier, 38, rue des 36 Ponts, 31-Toulouse, France

Reçu le 27 mars 1972

Theoretical Conformational Analysis of Dimethylsulfoxide (CH₃)₂SO

The conformational analysis of (CH₃)₂SO is investigated within the framework of the CNDO/2 approximation. The preferred conformation of heavy atoms (C, S, O) is found to be the one (r_{OIV}) which was proposed by Dreizler *et al.* in 1969 on the basis of microwave measurements. The map of isoenergy curves was drawn, describing the variation of energy as a result of mutual rotation of the two methyl groups. This showed that the equilibrium symmetry for the complete molecule, including the hydrogens, was C_s . However, it may be noticed that the two hydrogens which, for the (60, 60) conformation, would have been located into the CSC plane, are actually staggered of 3.64° out of this plane and nearer to the oxygen atom than to the sulphur lone pair. The rotational barrier for one CH₃ group is 3.5 kcal/mole, in agreement with the experimental value (2.8 kcal/mole [7]). A bicentric energy partitioning shows that about 60% of the variation in total energy is reflected by the single sum, $\Sigma E(S\dots H)$, of the spatial interaction terms between sulphur and the six hydrogens.

La méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 est utilisée pour l'étude de l'analyse conformationnelle du diméthylsulfoxyde (CH₃)₂SO. On montre ainsi que, parmi les déterminations géométriques de la littérature, celle (r_{OIV}) obtenue par Dreizler et Coll. en 1969 au moyen de la spectroscopie de microondes semble devoir être retenue. La carte de potentiel, décrivant la rotation simultanée des deux groupements méthyle autour des liaisons (S-C), est tracée: elle montre que la molécule (CH₃)₂SO appartient bien au groupe de symétrie C_s , non seulement au niveau des atomes lourds (C, S, O) mais aussi à celui des hydrogènes. On note toutefois que les deux hydrogènes qui, dans la conformation (60, 60), auraient été dans le plan CSC, sont alors décalés tous deux de quelque 3,64° hors de ce plan et du côté de l'atome d'oxygène. La barrière à la rotation d'un CH₃ est trouvée égale à 3,5 kcal/mole (expérimentalement: 2,8 kcal/mole [7]). Un découpage bicentrique de l'énergie totale montre enfin que 60% des variations de cette grandeur sont dûs à la seule somme, $\Sigma E(S\dots H)$ des interactions dans l'espace entre l'atome de soufre et les six atomes d'hydrogène.

Die Konformation von (CH₃)₂SO wird im Rahmen des CNDO/2-Verfahrens analysiert, wobei sich für C-, S- und O-Atome das gleiche Ergebnis wie bei Mikrowellenmessungen (Dreizler, 1969) ergibt. Ferner wird die Energiehyperfläche für Methyl-Rotationen angegeben, mit der Symmetrie C_s am tiefsten Punkt. Allerdings sind die zwei H-Atome, die bei der (60, 60)-Konformation in der CSC-Ebene liegen sollten, um 3,64° aus dieser Ebene herausgedreht und näher an den einsamen Elektronen des Sauerstoffs als an denen des Schwefels. Die Rotationsbarriere einer CH₃-Gruppe beträgt 3,5 kcal/Mol (experimentell 2,8 kcal/Mol [7]). Eine Energieaufspaltung auf Zentrenpaare zeigt, daß etwa 60% der Änderung der Gesamtenergie in der Einfachsumme $\Sigma E(S\dots H)$ der räumlichen Wechselwirkungssysteme zwischen den S- und den sechs H-Atomen enthalten ist.

Introduction

La méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 de Pople et Segal [1] est utilisée d'une manière extensive dans notre groupe de Recherches pour la résolution de l'ensemble des problèmes liés à l'analyse conformationnelle

des composés de coordination de basse symétrie ne faisant pas intervenir d'éléments de transition.

Notre but est non seulement de déterminer la confiance que l'on peut attribuer à une telle méthode semi-empirique pour la reproduction par la chimie quantique de résultats expérimentaux mais encore d'une part de déceler les raisons pour lesquelles une molécule donnée adopte telle ou telle conformation et d'autre part de prévoir par le calcul certaines particularités structurales que l'expérience n'est pas à même – pour des raisons intrinsèques – de mettre en évidence.

C'est dans cet esprit que nous avons tout récemment abordé l'étude de la diméthylsulfone $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ [2]: la chimie quantique nous a entre autres permis d'atteindre la conformation absolue des deux groupements méthyles de cette molécule, donnée qui n'avait pu être fournie par l'expérience.

Les résultats encourageants ainsi obtenus, s'inscrivant d'ailleurs dans la ligne de ceux que nous avons pu proposer dans le cas d'un certain nombre d'autres composés standards de la chimie de coordination [3–5], nous ont incités à aborder l'étude de l'analyse conformationnelle théorique d'une molécule, le diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, qui, si l'on en juge par la littérature récente, pose un certain nombre de problèmes de fond quant à la connaissance même de sa géométrie moléculaire exacte.

Il est en effet pour le moins surprenant de constater qu'un nombre relativement considérable de travaux aient été effectués dans ce domaine par les techniques les plus appropriées (diffraction électronique, spectrographie RX, spectroscopie microondes) sans qu'un accord définitif puisse être dégagé au niveau des résultats relatifs aux angles et aux longueurs de liaison. Il semble donc a priori que la molécule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ possède des éléments de symétrie peut être un peu différents de ceux auxquels on pourrait intuitivement penser sur la base de ce que l'on sait des géométries de molécules isologues, la diméthylsulfone par exemple.

Nous verrons à la fin de cet article le bien-fondé de cette remarque préliminaire.

Résultats

Nous nous sommes donc dans un premier temps attachés à voir laquelle des géométries du Tableau 1 conduit à une valeur minimale de l'énergie. Les calculs ont été effectués – par analogie avec l'étude de la diméthylsulfone [2] – pour les trois conformations, notées (60, 60) (0, 60) et (0, 0), des deux groupements méthyles¹. Le Tableau 2 rassemble les résultats obtenus et appelle les remarques suivantes:

1° pour chacune des géométries, la conformation la plus stable *des trois retenues* est bien celle notée (60, 60);

2° pour cette conformation, l'énergie la plus basse est atteinte pour les géométries G2, G5 et G6, ces dernières paraissant légèrement privilégiées. C'est toutefois la géométrie G2 qui nous semble devoir être retenue car nous avons

¹ La symbolique utilisée ici a été explicitée dans la référence [2]. Précisons toutefois qu'une conformation (θ, ψ) quelconque se déduit de celle de référence, (0, 0), en faisant tourner les groupements méthyles respectivement de l'angle θ et de l'angle ψ dans le sens trigonométrique, celui-ci étant défini pour un observateur situé sur l'atome de carbone correspondant et regardant vers l'atome de soufre de la molécule.

Tableau 1

| Géométrie | | G1 | G2 | G3 | G4 | G5 | G6 | G7 |
|---------------------|--|--------|-----------------------------|------------------------------|--------------------|------------------|------------------|------|
| Paramètres | | [6] | (Structure r_{ov} [7]) | (Structure r_s [7]) | [8] | [9] | [9] | [10] |
| r_{s-o} (Å) | | 1,477 | 1,483 | 1,485 | 1,471 | 1,531 | 1,521 | 1,47 |
| r_{s-c} (Å) | | 1,810 | 1,799 | 1,799 | {1,812 1,801} | {1,775 1,821} | {1,766 1,827} | 1,82 |
| r_{c-h} (Å) | | 1,095 | 1,112 | {1,054 1,097 1,093} | -- | -- | -- | 1,08 |
| χ CSC (degrés) | | 96,38 | 96,53 | 96,57 | 97,86 | 97,4 | 98,2 | 100 |
| χ SCH (degrés) | | 107,52 | -- | {108,27 108,17 109,55} | -- | -- | -- | -- |
| χ OSC (degrés) | | 106,72 | 106,72 | 106,65 | {107,04 107,43} | {106,7 106,8} | {106,7 107,5} | 107 |

Tableau 2

| | G1 | G2 | G3 ^a | G4 | G5 | G6 | G7 |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|
| Energie totale (en kcal/mole) | {-30174,822 -30170,967 -30164,723} | {-30179,424 -30175,688 -30169,750} | {-30171,334 -30167,520 -30161,641} | {-30172,709 -30169,246 -30163,950} | {-30180,030 -30176,535 -30171,102} | {-30180,434 -30176,035 -30171,102} | {-30157,333 -30154,250 -30149,997} |
| Moment dipolaire (en Debyes) | {3,792 3,838 3,815} | {3,912 3,911 3,882} | {3,893 3,953 3,948} | {3,862 3,882 3,884} | {4,236 4,276 4,209} | {4,236 4,268 4,209} | {3,491 3,555 3,588} |

^a Pour chacune des trois conformations de G3, la valeur 1,054 Å est attribuée à la liaison (C-H) se trouvant dans le plan CSC, celle égale à 1,097 Å à la liaison (C-H) située *au-dessus* du plan CSC et celle égale à 1,093 Å à la liaison (C-H) située *au-dessous* du plan CSC, ceci pour chacun des deux groupements méthyle. On remarque ainsi que, pour G3, la notation (θ , φ) n'a pas le sens habituel mais celui, plus particulier, que nous venons de décrire.

adopté *arbitrairement* dans G5 et G6 une longueur des liaisons C–H uniformément égale à 1,09 Å.

Quoiqu'il en soit, la structure G2 de Dreizler et Coll. [7] s'avère dans ces conditions celle à retenir pour la suite des calculs. On peut noter à cet égard combien l'amélioration des techniques et de la précision avec laquelle sont connus les paramètres structuraux influent considérablement sur la valeur théorique de l'énergie totale d'une molécule.

3° il est intéressant de noter que ce que nous venons de dire en termes d'énergie peut être transcrit au niveau des moments dipolaires calculés et de leur comparaison avec l'expérience (la valeur $\mu_{\text{exp}} = 3,96 \pm 0,04$ D ayant été déterminée par effet Stark [6]), bien que (à l'exception peut-être de G7) l'accord puisse être en tous cas considéré comme satisfaisant.

En résumé de cette partie, nous pouvons conclure d'une manière tout à fait analogue à ce que nous avons dit à propos de la diméthylsulfone [2]: la méthode CNDO/2 permet de discerner dans un ensemble complexe de données expérimentales la géométrie à retenir pour un éventuel calcul *ab initio* et permet même de lever certaines difficultés auxquelles se heurtent les spécialistes des microondes lorsque les substitutions isotopiques ne permettent pas à ceux-ci d'obtenir un nombre d'équations suffisant pour déterminer, sans hypothèse *a priori*, le jeu de leurs inconnues.

Mais, nous l'avons vu [2], la méthode CNDO/2 permet encore d'aller plus loin en répondant d'une manière claire à la question suivante: quelle est la conformation privilégiée réelle (θ_{opt} , ψ_{opt}) de la molécule?

Partant alors de la géométrie G2, nous avons procédé à une analyse tridimensionnelle de la conformation des deux groupements méthyle: pour un θ donné du méthyle 1, nous avons fait subir à l'autre méthyle (noté méthyle 2) une rotation de 120° (ψ variable). Les résultats concernant l'énergie totale de la molécule ont été reproduits dans le Tableau 3 et la Fig. 1 rassemble les courbes d'isoénergies correspondantes.

Ils ressort de ces résultats que la conformation la plus stable (déterminée à partir d'une interpolation cubique portant sur les 25 points les plus bas de la surface de potentiel) correspond aux angles $\theta_{\text{opt}} = 56,36^\circ$ et $\psi_{\text{opt}} = 63,64^\circ$. Si l'on se rappelle les conventions qui sont les nôtres, on voit que la conformation stable de la molécule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ est bien – en accord d'ailleurs avec les résultats obtenus par Thomas et Coll. au moyen des rayons X [9] – de symétrie C_s , mais que les deux hydrogènes qui, dans la conformation (60, 60), auraient été dans le plan CSC, sont alors décalés tous deux de quelque $3,64^\circ$ hors de ce plan et du côté de l'atome d'oxygène.

Ce résultat remarquable peut se comprendre par la différence d'encombrement stérique qui existe entre une liaison (SO) et une paire électronique libre portée par un atome de soufre tricoordonné: cette dernière étant – même en se plaçant uniquement sur le plan qualitatif – plus volumineuse que la surface limite de probabilité de l'orbitale de la liaison (SO), on conçoit que la molécule tienne compte de cette réalité et allège sa conformation privilégiée en déplaçant les deux hydrogènes situés en interaction forte avec ce système d'orbitales vers la région la moins encombrée de l'espace.

Tableau 3. Energie totale de la molécule à -30160 kcal/mole près

| θ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 80 | 90 | 100 | 110 | 120 |
|----------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ψ | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0 | 9,750 | -10,415 | -11,720 | -13,279 | -14,666 | -15,536 | | -15,688 | | -15,088 | -13,877 | -12,347 | -10,895 | -9,931 | -9,750 |
| 10 | 9,931 | -10,730 | -12,094 | -13,630 | -14,932 | -15,682 | | -15,704 | | -14,991 | -13,706 | -12,164 | -10,777 | -9,947 | -9,931 |
| 20 | 10,895 | -11,752 | -13,085 | -14,522 | -15,691 | -16,307 | | -16,221 | | -15,446 | -14,162 | -12,694 | -11,443 | -10,777 | -10,895 |
| 30 | 12,347 | -13,178 | -14,409 | -15,705 | -16,735 | -17,242 | | -17,099 | | -16,332 | -15,122 | -13,786 | -12,694 | -12,164 | -12,347 |
| 40 | 13,877 | -14,616 | -15,711 | -16,867 | -17,786 | -18,237 | | -18,100 | | -17,402 | -16,313 | -15,122 | -14,162 | -13,706 | -13,877 |
| 50 | 15,088 | -15,702 | -16,661 | -17,708 | -18,570 | -19,025 | -19,057 | -18,951 | -18,714 | -18,360 | -17,402 | -16,332 | -15,446 | -14,991 | -15,088 |
| 55 | | | | | | -19,272 | -19,325 | -19,245 | -19,037 | -18,714 | | | | | |
| 60 | 15,688 | -16,172 | -17,023 | -18,013 | -18,880 | -19,397 | -19,475 | -19,424 | -19,245 | -18,951 | -18,100 | -17,099 | -16,221 | -15,704 | -15,688 |
| 65 | | | | | | -19,390 | -19,497 | -19,475 | -19,325 | -19,057 | | | | | |
| 70 | 15,536 | -15,910 | -16,703 | -17,700 | -18,633 | -19,254 | -19,390 | -19,397 | -19,272 | -19,025 | -18,237 | -17,242 | -16,307 | -15,682 | -15,536 |
| 80 | 14,666 | -14,971 | -15,768 | -16,838 | -17,888 | -18,633 | | -18,880 | | -18,570 | -17,786 | -16,735 | -15,690 | -14,932 | -14,666 |
| 90 | 13,279 | -13,576 | -14,447 | -15,647 | -16,838 | -17,700 | | -18,013 | | -17,708 | -16,867 | -15,705 | -14,522 | -13,630 | -13,279 |
| 100 | 11,720 | -12,085 | -13,092 | -14,447 | -15,768 | -16,703 | | -17,023 | | -16,661 | -15,711 | -14,409 | -13,085 | -12,094 | -11,720 |
| 110 | 10,415 | -10,915 | -12,085 | -13,576 | -14,971 | -15,910 | | -16,172 | | -15,702 | -14,616 | -13,178 | -11,752 | -10,730 | -10,415 |
| 120 | 9,750 | -10,415 | -11,720 | -13,279 | -14,666 | -15,536 | | -15,688 | | -15,088 | -13,877 | -12,347 | -10,895 | -9,931 | -9,750 |

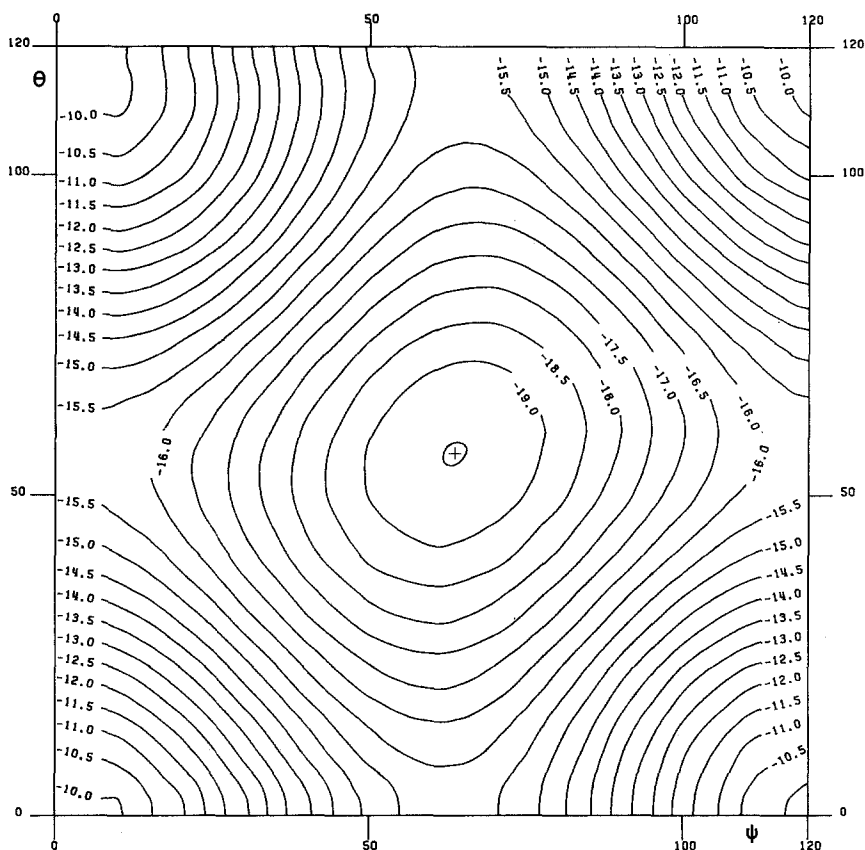


Fig. 1

Par ailleurs, la conformation privilégiée théorique très particulière ainsi obtenue explique d'une part les difficultés rencontrées – et d'ailleurs soulignées par Dreizler et Coll. [7] – lors du dépouillement des spectres expérimentaux et d'autre part le fait que la spectroscopie de microondes conduite [7] avant raffinement à trois longueurs différentes pour les liaisons C–H, deux d'entre elles étant très proches l'une de l'autre mais non identiques.

L'examen de la Fig. 1 permet en outre d'assigner à la barrière à la rotation d'un groupement méthyle une valeur sensiblement égale à 3,5 kcal/mole qui s'avère tout à fait comparable à la valeur expérimentale proposée par Dreizler et Coll. (2,8 kcal/mole) [7]. L'accord théorie-expérience est cependant ici un peu moins satisfaisant que celui auquel nous étions parvenus dans la cas de la diméthyl-sulfone [2].

Quoiqu'il en soit, les Tableaux 4 et 5 rassemblent les charges électroniques et les populations de Wiberg [11] relatives à la conformation (θ_{opt} , ψ_{opt}).

Ceci étant, nous nous sommes – comme dans le cas de la diméthyl sulfone – posé la question de savoir quelle est l'origine de la barrière à la rotation que nous venons d'évoquer.

Tableau 4. Distribution des charges électroniques pour la conformation (θ_{opt} , ψ_{opt})

| | | | | | |
|--|---|-------|--|-----------------|-------|
| S | 3s | 1,677 | O | 2s | 1,805 |
| | 3p _x | 0,898 | | 2p _x | 1,577 |
| | 3p _y | 0,913 | | 2p _y | 1,570 |
| | 3p _z | 1,052 | | 2p _z | 1,329 |
| | 3d _{zz} | 0,306 | | Total | 6,281 |
| | 3d _{xz} | 0,246 | | | |
| | 3d _{yz} | 0,248 | | | |
| | 3d _{x²-y²} | 0,312 | | | |
| | 3d _{xy} | 0,136 | | | |
| | Total | 5,788 | | | |
| Méthyle 1 | | | Méthyle 2 | | |
| C | 2s | 1,079 | C | 2s | 1,079 |
| | 2p _x | 1,050 | | 2p _x | 0,984 |
| | 2p _y | 0,984 | | 2p _y | 1,050 |
| | 2p _z | 0,983 | | 2p _z | 0,983 |
| | Total | 4,096 | | Total | 4,096 |
| H (au dessus du plan CSC) | 1s | 0,949 | H (au dessus du plan CSC) | 1s | 0,949 |
| H (liaison C-H à 3,64° du plan CSC) | 1s | 0,955 | H (liaison C-H à 3,64° du plan CSC) | 1s | 0,955 |
| H (au dessous du plan CSC) | 1s | 0,966 | H (au dessous du plan CSC) | 1s | 0,966 |

Tableau 5. Population de liaison selon Wiberg pour la conformation (θ_{opt} , ψ_{opt})

| Liaison | Population de liaison |
|-------------------------------------|-----------------------|
| S-O | 2,204 |
| S-C | 1,107 |
| C-H (à 3,64° au-dessus du plan CSC) | 0,952 |
| C-H (au-dessus du plan CSC) | 0,951 |
| C-H (au-dessous du plan CSC) | 0,956 |

Ce problème a été résolu de la manière désormais classique [2-5] en procédant à un découpage bicentrique de l'énergie totale de la molécule selon l'expression:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}$$

que l'on peut plus grossièrement écrire sous la forme

$$E = E_b + E_{nb}$$

avec

$$E_b = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB} \quad (A \text{ et } B \text{ chimiquement liés})$$

et

$$E_{nb} = \sum_{A < B} E_{AB} \quad (A \text{ et } B \text{ non chimiquement liés}).$$

L'analyse au premier ordre de la variation des termes E_b et E_{nb} en fonction de la conformation montre une fois de plus [2-5] que c'est au terme E_{nb} que la courbe d'énergie totale doit sa forme (Fig. 2).

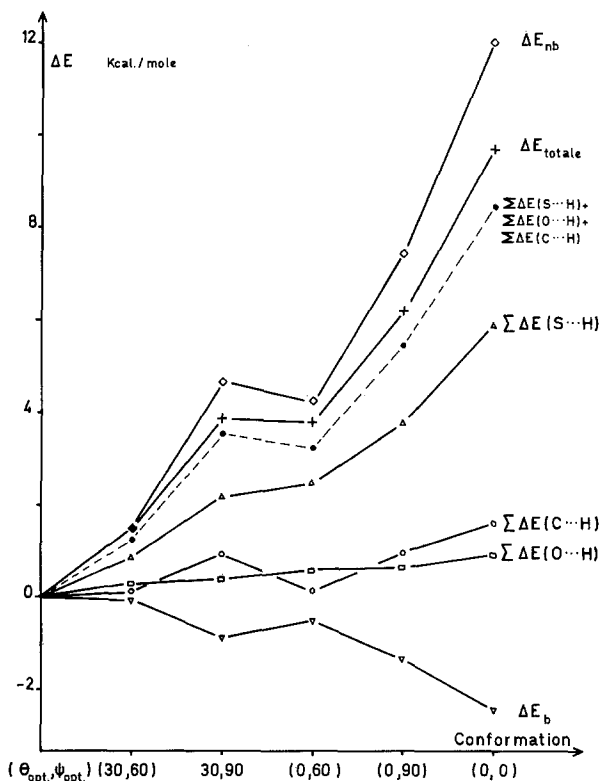
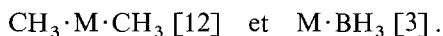


Fig. 2

Une analyse détaillée de l'évolution de chacune des composantes du terme E_{nb} montre ensuite que, comme dans le cas de la diméthylsulfone, c'est le terme $\Sigma E(S...H)$ – traduisant les interactions entre l'atome de soufre et les six hydrogènes méthyliques – qui permet de rendre compte pour environ 60% des variations de l'énergie totale de la molécule. Cette valeur numérique peut être comparée à celle, 70%, que nous avons obtenue pour ce même terme dans le cas de $(CH_3)_2SO_2$. Une trentaine des 40% restants peut être expliquée par la variation de la somme $(\Sigma E(O...H) + \Sigma E(C...H))$; on voit apparaître ici une différence importante avec ce que nous avons pu mettre en évidence quant à l'origine de la barrière à la rotation dans $(CH_3)_2SO_2$: dans ce cas en effet, si $\Sigma E(O...H)$ est bien l'un des termes secondaires importants, c'est le terme $\Sigma E(H...H)$ (interaction entre les hydrogènes d'un méthyle et ceux de l'autre) et non $\Sigma E(C...H)$ qui l'accompagne dans le cas de la diméthylsulfone.

Quoiqu'il en soit, l'analyse conformationnelle théorique du diméthylsulfoxyde fait apparaître la prédominance du terme $\Sigma E(S...H)$ qui rend compte de l'interaction dans l'espace de l'atome de soufre et de six hydrogènes méthyliques: ce résultat constitue un exemple de plus d'un phénomène apparemment très général que nous avons pu mettre en évidence par la chimie quantique dans un nombre relativement important de composés renfermant les motifs



On constate en effet d'une manière systématique que, lorsque M est un élément de la deuxième ligne longue de la classification périodique, $\Sigma E(M...H)$ s'avère en tous cas le terme sur l'importance duquel reposent les conformations privilégiées de la molécule, son ordre de grandeur en valeur relative étant supérieur ou égal à 70 % et pouvant même atteindre 100 % ($(CH_3)_2SiH_2$) [12].

En conclusion, l'application de la méthode SCF-LCAO-MO dans l'approximation CNDO/2 à l'étude de l'analyse conformationnelle du diméthylsulfoxyde rend compte quantitativement de l'expérience et permet même de proposer une conformation absolue pour les deux groupements méthyles de la molécule, conformation qui n'avait pu être précisée par voie expérimentale. Cette étude quantique montre en outre combien deux molécules apparemment aussi voisines que $(CH_3)_2SO_2$ et $(CH_3)_2SO$ peuvent se distinguer l'une de l'autre quant à leurs paramètres géométriques et électroniques.

Bibliographie

1. Pople, J. A., Segal, G. A.: *J. chem. Physics* **44**, 3289 (1966).
2. Robinet, G., Crasnier, F., Labarre, J.-F., Leibovici, C.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **25**, 259 (1972).
3. Labarre, J.-F., Leibovici, C.: *Int. J. quant. Chemistry* sous presse (1972) ($F_3P \cdot BH_3$ et $F_2HP \cdot BH_3$).
4. — — *J. Chim. physique* **68**, 1618 (1971) (F_3NO).
5. — — *J. Chim. physique* **69**, 404 (1972) ($H_3B \cdot CO$).
6. Dreizler, H., Dendl, G.: *Z. Naturforsch.* **19a**, 512 (1964).
7. Feder, W., Dreizler, H., Rudolph, H. D., Typke, V.: *Z. Naturforsch.* **24a**, 266 (1969).
8. Viswamitra, M. A., Kannan, K. K.: *Nature* **209**, 1016 (1966).
9. Thomas, R., Shoemaker, C. B., Eriks, K.: *Acta crystallogr.* **21**, 12 (1966).
10. Bastiansen, O., Viervoll, H.: *Acta chem. scand.* **2**, 702 (1948).
11. Wiberg, K.: *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
12. Robinet, G., Leibovici, C., Labarre, J.-F.: *Chem. Physics Letters*, sous presse (1972).

Dr. J.-F. Labarre
Laboratoire de Chimie de Coordination
associé au C.N.R.S. n° 160
Université Paul Sabatier
38, rue des 36 Ponts
F-31 Toulouse, France