

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Correlations Des Déplacements Chimiques En Rmn ¹³C De Composés Carbonyles, Thiocarbonyles Et Selenocarbonyles

M. Schneider; M. J. Gil; A. Reliquet; J. C. Meslin; J. Levillain; M. Vazeux; D. Jury; J. L. Mieloszynski; D. Paquer

To cite this Article Schneider, M. , Gil, M. J. , Reliquet, A. , Meslin, J. C. , Levillain, J. , Vazeux, M. , Jury, D. , Mieloszynski, J. L. and Paquer, D.(1998) 'Correlations Des Déplacements Chimiques En Rmn ¹³C De Composés Carbonyles, Thiocarbonyles Et Selenocarbonyles', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 134: 1, 295 – 305

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509808545470

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509808545470>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

CORRELATIONS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN RMN ^{13}C DE COMPOSÉS CARBONYLES, THIOCARBONYLES ET SELENOCARBONYLES

M. SCHNEIDER^c, M.J. GIL^a, A. RELIQUET^a, J.C. MESLIN^a,
J. LEVILLAIN^b, M. VAZEUX^b, D. JURY^c, J.L. MIELOSZYNSKI^c and
D. PAQUER^c

^aLaboratoire de Synthèse Organique, Université de Nantes, F-44035 Nantes, France, ^bLaboratoire de chimie moléculaire et thioorganiques, Université de Caen, F-14050 Caen, France and ^cLaboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, F-57012 Metz, France

(Received 8 July, 1996 ; In final form 11 December, 1997)

The ^{13}C chemical shifts of ketones, thioketones and selenoketones are presented. Various relations for the prediction of thiocarbonyl (selenocarbonyl) shifts from the $\text{C}=\text{O}$ shift values of the parent carbonyl compounds are discussed.

Keywords: Ketone; thioketone; selenoketone (selone); ^{13}C NMR

INTRODUCTION

Les études comparatives, en RMN ^{13}C , des trois systèmes $\text{C}=\text{X}$ [$\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$ et $\text{C}=\text{Se}$] sont relativement rares¹. Ceci est principalement dû au fait qu'il est assez difficile de disposer d'un même enchaînement carbone avec les 3 hétéroatomes [O, S, Se].

Au cours de ces dernières années, nous avons développé des recherches²⁻⁵, en RMN ^{13}C , pour divers systèmes $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{S}$ et nos résultats récents, obtenus avec divers composés sélénés, nous ont incités à regrouper nos valeurs et à les discuter.

Par conséquent nous proposons, dans ce mémoire, un récapitulatif des principaux déplacements chimiques⁶ des composés comportant des dou-

bles liaisons C=X [X= O, S ou Se], incluant une étude complète de nouveaux composés.

RÉSULTATS

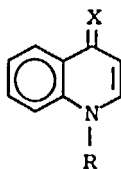
Les composés **1** à **11** sont à la base de nos travaux. Tous les δ proposés ont été mesurés dans nos laboratoires. Les autres composés **12** à **24** présentés ici et déjà décrits²⁻⁸, sont utilisés dans le cadre d'une étude comparative.

Pour tous les composés présentés les lettres a, b, c sont affectées respectivement aux composés carbonylés, thiocarbonylés et sélénocarbonylés.



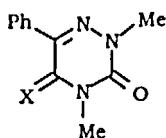
R = Me ; **1**

R = Allyl ; **2**

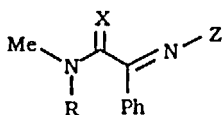


R = Me ; **3**

R = allyl ; **4**



5



R = H ; Z = NH-Me ; **6**

R = H ; Z = N-morpholino ; **7**

R = Me ; Z = N-morpholino ; **8**

R = Me ; Z = N-piperidino ; **9**

R = H ; Z = NH-Ph ; **10**

R = Me ; Z = NH-Ph ; **11**

Pour tous les composés nous avons a pour X = O, b pour X = S, c pour X = Se.

Les déplacements chimiques en RMN ^{13}C des composés **1** à **24** sont rassemblés dans les tableaux I et II avec les $\Delta\delta$ (CS-CO) et les $\Delta\delta$ (CSe-CO). Dans ces tableaux figurent également, les polarisabilités des molécules étudiées (Po) ainsi que les charges partielles (Qc) du carbone porteur de l'atome X calculées à l'aide du logiciel "Hyperchem"⁹.

Les attributions des δ des divers carbones ont été réalisées à l'aide de techniques d'écho de spin et/ou de transfert de polarisation¹⁰ (les spectres complets sont reproduits en partie expérimentale).

DISCUSSION

Les résultats présentés, montrent les différences importantes de comportement pour des systèmes $\text{C}=\text{X}$ comparables avec une variation de l'hétéroatome X.

En RMN C-13, nous constatons que le $\text{C}=\text{S}$ a toujours un δ plus important que le $\text{C}=\text{O}$ pour un environnement identique. Dans la littérature généraliste des années 90, nous trouvons encore une équation¹, proposée en 1974 pour calculer le δ du carbone d'un $\text{C}=\text{S}$ en fonction de celui de son homologue carbonylé. Cette Equation est la suivante¹¹ :

$$\delta(\text{CS}) = -a + b \delta(\text{CO}) \text{ en ppm avec } a = 46,5/47,5 \text{ et } b = 1,45/1,50.$$

Cependant en 1974, les auteurs cités disposaient d'un nombre limité de mesures et nous proposons d'abandonner cette *équation*.



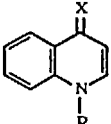
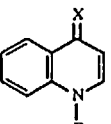
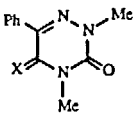
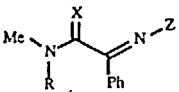
Plusieurs paramètres entrent en ligne de compte afin de définir un déplacement chimique : l'électronégativité de l'hétéroatome X, la taille de ce même atome et donc son nombre d'électrons, les charges portées par le carbone et l'atome X de $\text{C}=\text{X}$ et la polarisabilité de la molécule comprenant $\text{C}=\text{X}$. La conjugaison du groupe $\text{C}=\text{X}$ joue un rôle parfaitement perceptible .

Nous avons tenté de prendre en compte ces paramètres afin de proposer une méthode de calcul d'un $\delta(\text{CS}$ ou $\text{CSe})$ lorsque le $\delta(\text{CO})$ est connu. Ceci est particulièrement utile pour le chimiste sulfurateur.

Afin d'atteindre cet objectif, nous avons utilisé une regression linéaire multiple à pas¹² de nos mesures expérimentales des δ en RMN ^{13}C . De plus nous avons introduit deux paramètres bien corrélés : la polarisabilité de la molécule oxygénée (P_o) ainsi que la charge partielle sur le carbone porteur de l'hétéroatome (Q_c). L'introduction du seul P_o est simplement due au fait que les polarisabilités des molécules soufrées et sélénées se déduisent de celles du composé oxygéné par l'ajout d'une constante. Les paramètres ont été calculés à l'aide de la méthode proposés dans le logiciel "Hyperchem", disponible sur PC⁹.

Remarque : pour nos corrélations, nous avons utilisé une (au maximum deux) mesure par famille de composés (tableaux I et II) afin de ne pas doper artificiellement nos corrélations avec 5 produits identiques d'une même série.

TABLEAU I composés 1 à 10

Formule	$X=O$ $N^{\circ}/\delta(CX)$	$X=S$ $N^{\circ}/\delta(CX)$	$X=Se$ $N^{\circ}/\delta(CX)$	$\Delta\delta$ (CS-CO)	$\Delta\delta$ (CSe-CO)	Po	Qc
	1a/178.2	1b/190.7	1c/185.8	12.50	7.60	12.06	0.335
R=Me							
	2a/179.1	2b/191.4	2c/186.5	12,30	7,40		
R=Allyl							
	3a/178.0	3b/195.4	3c/194.2	17.40	16.20	18.24	0.358
R=Me							
	4a/178.4	4b/195.2	4c/194.5	16,80	16,10		
R = allyl							
	5a/155.6	5b/182.0	5c/185.7	26.40	30.10	22.64	0.225
	6a/164.9	6b/190.9	6c/194.8	26.00	29.90	21.50	0.290
R=H Z=NH-Me							

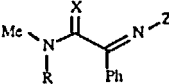
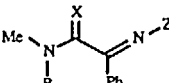
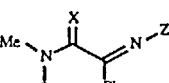
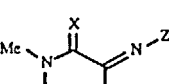
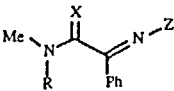
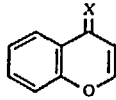
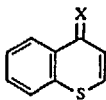
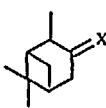


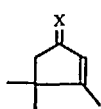
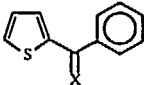
Formule	$X=O$ $N^\circ\delta(CX)$	$X=S$ $N^\circ\delta(CX)$	$X=Se$ $N^\circ\delta(CX)$	$\Delta\delta$ (CS-CO)	$\Delta\delta$ (CSe-CO)	Po	Qc
	7a/165.2	7b/192.8	7c/201.9	27,60	36,70		
R=H Z=N-morpholino							
	8a/167.9	8b/195.7	8c/200.0	27,80	32,10		
R=Me Z=N-morpholino							
	9a/168.1	9b/196.5	9c/201.0	28,40	32,90		
R=Me Z=N-piperidino							
	10a/164.5	10b/191.4	10c/195.8	26.70	30.04	29.32	0.270
R=H N=NH-C ₆ H ₅							

TABLEAU II composés 11 à 22

Formule	$X=O$ $N^\circ/\delta(CX)$	$X=S$ $N^\circ/\delta(CX)$	$X=Se$ $N^\circ/\delta(CX)$	$\Delta\delta$ (CS-CO)	$\Delta\delta$ (CSe-CO)	P_o	Q_c
 $Me-N(R)-C(=X)-C(=N-Z)-Ph$	11a/165.6	11b/192.3	11c/196.0	26,70	30,40		
$R=Me$ $Z=NH-C_6H_5$							
	12a/177.6	12b/202.8		25.20		15.70	0.365
	13a/179.4	13b/204.4		25.00		18.06	0.339
$C_{10}H_{14}X$	14a/217.9	14b/270.5	14c/292.9	52.60	75.00	16.89	0.280
	15a/219.1	15b/271.5	15c/292.9	52.40	73.80	15.83	0.273
	16a/214.1	16b/275.0		60.90		12.93	0.283
$(CH_3)_2CHC(X)CH_3$	17a/212.7	17b/264.0		51.30		10.04	0.262
t-Buc(x)t.Bu	18a/218.6	18b/278.4	18c/291.4	59.80	72.80	17.37	0.280
	19a/219.3	19b/280.3	19c/292.5	61.00	73.20	17.66	0.286
	20a/207.5	20b/244.6		37.10		14.57	0.305
p-Br-C ₆ H ₄ C(X)C ₆ H ₅	21a/195.5	21b/263.3		40.80		24.64	0.367
[p-CH ₃ O-C ₆ H ₄] ₂ C(X)	22a/194.2	22b/233.3	22c/240.1	39.10	45.90	26.96	0.378

Formule	$X=O$ $N^\circ/\delta(CX)$	$X=S$ $N^\circ/\delta(CX)$	$X=Se$ $N^\circ/\delta(CX)$	$\Delta\delta$ (CS-CO)	$\Delta\delta$ (CSe-CO)	Po	Qc
	23a/188.1	23b/224.0		35.90		22.27	0.405
$C_6H_5C(X)N(CH_3)_2$	24a/171.4	24b/201.0	24c/204.7	29.60	33.30	17.38	0.273

Corrélations $\delta(CS)/\delta(CO)$

En régression pas à pas¹³, nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre le $\delta(CS)$ et le $\delta(CO)$ avec l'équation suivante :

$\delta(CS) = 1,623 \delta(CO) - 81,9$ [$R = 0,979$; $EM = 5,58$]. Nous améliorons largement notre estimation si nous introduisons le Q_c . Dans ce cadre l'équation type devient :

$$\delta(CS) = 1,607 \delta(CO) - 75,859 Q_c - 55,4 \text{ [} R = 0,984 \text{ ; } EM = 5,16 \text{].}$$

Nous améliorons de nouveau nos calculs en introduisant la polarisation P_o ; dans ce cas l'équation adoptée **définitivement** devient :

$\delta(CS) = 1,693\delta(CO) - 90,808 Q_c + 0,822 P_o - 82,4$ [$R = 0,989$; $EM = 4,31$]. L'ajout d'autres variables données par le logiciel "Hyperchem"⁹ n'apporte aucune amélioration significative, les F partiels devenant inférieurs au F seuil¹² [$F = \text{test de FISHER}$]. L'équation définitive est simple à manipuler car tous les paramètres $\delta(CO)$, Q_c et P_o sont facilement accessibles.

Corrélations $\delta(CSe)/\delta(CO)$

Dans ce cadre, nous n'avons pas détaillé nos calculs pas à pas. Nous retrouvons cependant les mêmes facteurs importants avec pour équation finale :

$$\delta(CSe) = 2,02 \delta(CO) - 214,003 Q_c + 1,384 P_o - 112,6 \text{ [} R = 0,995 \text{ ; } EM = 3,82 \text{].}$$

Corrélations $\delta(CSe)/\delta(CS)$

Lorsque l'on dispose du $\delta(CS)$, le $\delta(CSe)$ peut facilement être estimé directement. Dans ce cas, les variables Q_c , P_o ou autres n'apportent aucune amélioration significative. L'équation type est :

$$\delta(\text{CSe}) = 1,162 \delta(\text{CS}) - 29,5 \quad [R = 0,996 ; \text{EM} = 3,44].$$

Il faut bien noter que dans le cas de cette corrélation $\delta(\text{CSe})/\delta(\text{CS})$, nous disposons d'un nombre très limité de mesures et qu'une amélioration ultérieure reste possible.

DETAILS EXPERIMENTAUX

Les synthèses et les valeurs des déplacements chimiques des composés **1** à **24** sont détaillées dans d'autres publications^{2,7,14,15}. Afin de faciliter les recherches bibliographiques nous avons cependant reproduit, dans les tableaux 3 et 4, les δ en RMN ^{13}C de tous les carbones des composés **1** à **11**. Les préparations des composés sélénisés seront présentées ultérieurement¹⁶.

TABLEAU III RMN C-13 des composés **1** à **5**

	C=X	CH=	CH=	C Ar	CH Ar-	CH Ar-	Chaîne	Chaîne	Chaîne
	C2	C3	C4'/8'	C5/6	C7/8	CH2=	CH=	CH2/Me	
1a X=O	178,2	141,1	118,0						43,2
1b X=S	190,7	135,7	131,5						44,6
1c X=Se	185,8	135,0	136,5						45,4
2a X=O	179,1	139,8	118,9			120,2	131,7	58,9	
2b X=S	191,4	134,7	131,7			121,4	130,9	59,8	
2c X=Se	186,5	134,2	136,5			121,8	130,3	60,5	
3a X=O	178,0	143,8	109,8	127,0	126,5	132,1			40,4
				140,6	123,5	115,5			
3b X=S	195,4	136,4	125,5	134,1	130,9	132,8			41,6
				137,0	125,6	116,0			
3c X=Se	194,2	134,3	135,4	128,9	131,6	133,4			42,5
				131,0	126,9	116,2			
4a X=O	178,4	143,3	110,4	127,0	127,1	132,3	118,8	131,2	55,1
				140,1	123,9	115,9			

		<i>C=X</i>	<i>CH=</i>	<i>CH=</i>	<i>C Ar</i>	<i>CH Ar-</i>	<i>CH Ar-</i>	<i>Chaîne</i>	<i>Chaîne</i>	<i>Chaîne</i>
		<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C4'/8'</i>	<i>C5/6</i>	<i>C7/8</i>	<i>CH2=</i>	<i>CH=</i>	<i>CH2/Me</i>	
4b	X=S	195,2	136,0	125,5	133,9	130,6	132,9	119,4	130,9	56,0
					136,1	125,6	116,6			
4c	X=Se	194,5	134,2	135,5	128,8	131,8	133,2	121,2	131,0	56,5
					131,0	126,7	117,0			
		<i>C=X</i>	<i>C=O</i>	<i>Ar/Cl</i>	<i>Ar/C2</i>	<i>Ar/C3</i>	<i>Ar/C4</i>	<i>C=N</i>	<i>Me</i>	<i>Me</i>
5a	X=O	155,6	148,7	131,9	129,6	128,0	127,9	139,9	39,6	27,2
5b	X=S	182,0	147,7	135,2	129,6	129,3	127,6	146,6	40,2	35,0
5c	X=Se	185,7	152,0	136,5	129,3	127,7	127,6	146,5	40,6	39,2

TABLEAU IV RMN C-13 des composés 6 à 11

		<i>C=X</i>	<i>C=N</i>	<i>Ar/Cl/C2</i>	<i>Ar/C3/C4</i>	<i>CH2O</i>	<i>CH2N</i>	<i>CH2</i>	<i>Me</i>
6a	X=O	164,9	135,7	129,8	128,7				37,4
				129,0	128,6				25,7
6b	X=S	190,9	138,4	131,5	128,2				37,1
				128,9	128,1				31,5
6c	X=Se	194,8	141,1	132,4	128,4				37,3
				129,3	128,4				35,0
7a	X=O	165,2	143,8	133,5	128,8	66,1	54,4		26,1
				128,9	128,1				
7b	X=S	192,8	145,3	135,5	128,6	66,0	54,3		32,5
				129,3	127,7				
7c	X=Se	201,9	160,4	135,6	127,9	66,4	54,8		35,5
				128,3	130,3				
8a	X=O	167,9	159,5	133,2	128,7	66,5	55,7		37,3
				130,6	126,9				34,0
8b	X=S	195,7	160,7	134,0	127,3	66,3	54,9		42,9
				128,4	130,4				40,7

		<i>C=X</i>	<i>C=N</i>	<i>Ar/Cl/C2</i>	<i>Ar/C3/C4</i>	<i>CH2O</i>	<i>CH2N</i>	<i>CH2</i>	<i>Me</i>
8c	X = Se	200,0	162,3	133,9	127,4	66,4	54,6		44,6
				128,5	130,5				44,4
9a	X=O	168,1	156,9	133,7	126,6		56,4	25,5	37,1
				128,5	130,0			23,8	33,8
9b	X=S	196,5	158,6	134,7	127,2		55,7	25,4	42,8
				128,4	129,9			23,9	40,7
9c	X=Se	201,0	160,1	134,7	127,4		55,5	25,6	44,7
				128,5	130,0			24,1	44,4
		<i>C=X</i>	<i>Ar/Cl</i>	<i>Ar/C3</i>	<i>Ar/Cl'</i>	<i>Ar/C2'</i>	<i>Ar/C3'</i>	<i>Ar/C4'</i>	<i>Me</i>
		<i>C=N</i>	<i>Ar/C2</i>	<i>Ar/C4</i>					
10a	X=O	164,7	131,0	128,6	143,6	113,4	128,4	121,2	25,7
		136,4	129,1	128,2					
10b	X=S	191,4	135,9	129,2	144,0	113,8	128,7	121,2	32,5
		138,2	129,4	128,5					
10c	X=Se	195,8	135,1	129,4	144,2	113,9	128,9	121,5	36,0
		140,0	129,7	128,6					
11a	X=O	165,6	134,5	128,9	144,6	113,5	125,2	120,9	37,7
		139,1	129,3	128,6					34,3
11b	X=S	192,3	133,9	128,8	144,8	113,6	125,3	120,9	42,7
		142,5	129,2	128,7					41,1
11c	X=Se	196,0	133,5	128,7	144,8	113,6	125,3	120,9	44,9
		144,1	129,1	128,6					44,0

Les composés **14** correspondent à l'adamanthane et à ses homologues soufrés et sélénisés.

Tous les spectres de RMN ^{13}C , ont été enregistrés dans CDCl_3 comme solvant (concentration en volume : 25%) avec pour référence interne le TMS. Les attributions des divers carbones ont été réalisées à l'aide de deux techniques principales : l'écho de spin et le transfert de polarisation¹⁰.

References

- [1] Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- [2] J.L. Mieloszynski, C.G. Andrieu, M. Schneider, D. Paquer, *Recueil*, **104**, 9 (1985).
- [3] J.L. Mieloszynski, J.V. Weber, M. Schneider, D. Paquer, M. Born, G. Parc *Sulfur Lett.*, **8**, 27 (1988).
- [4] J.M. Poirier, C. Vottero, J.L. Mieloszynski, O. Aberkane, M. Schneider, D. Paquer, Y. Labat, *Sulfur Lett.*, **9**, 169 (1989).
- [5] M. Schneider, J.L. Mieloszynski, Y. Fort, D. Paquer, *Sulfur Lett.*, **14**, 175 (1992).
- [6] M. Alvarez, M. Salas, L. Rigat, A. de Vecciana, J.A. Joule, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.I*, 351(1992).
- [7] a. P. Guerry, R. Neier, *Synthesis*, 485 (1984).
b. I.W.J. Still, N. Plavac, D.M. McKinnon, S. Chauhan, *Can. J. Chem.*, **54**, 280 (1976).
c. M. Hayashi, K. Yamanchi, M. Kinodhita, *Bull. Chim Soc. Jpn*, **50**, 1510 (1977).
d. H.J.M. Dou, P. Hassanaly, J. Metzger, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 321 (1977).
- [8] I.W.J. Still, S. Chauhan, *Can. J. Chem.*, **53**, 2880 (1975).
- [9] Logiciels "Hyperchem", version 4.0 (1994) et "Chemplus", version 1.0 A (1994) de la Société Hypercube (Waterloo – Canada).
- [10] H. Gunther, *Angew. Chemie, Int. Ed.*, **22**, 350 (1983).
- [11] H.O. Kalinowski, H. Kessler, *Angew. Chem.*, **86**, 43 (1974).
- [12] T. Foucart, J.Y. Lafaye, *Régression linéaire sur micro-ordinateur*, Masson, Paris (1983).
- [13] Abréviations utilisées: R (Coefficient de Correlation), EM (Ecart Moyen).
- [14] M. J. Gil, A. Reliquet, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **97**, 89 (1994).
- [15] A. Reliquet, M. J. Gil, F. Reliquet, J.C. Meslin, *Sulfur Lett.*, **16**, 1 (1993).
- [16] Publication à paraître.