

Preliminary communication

Résonance quadripolaire du chlore dans trois couples anomères de chlorures de glycopyranosyle acétylés

S. DAVID

*Laboratoire de Chimie des Composés Biologiques, Bât. 420, Université de Paris-Sud,
91-Orsay (France)*

et L. GUIBÉ

*Laboratoire d'Électronique Fondamentale, Bât. 220, Université de Paris-Sud,
91-Orsay (France)*

Reçu le 8 août 1971; accepté le 25 septembre 1971.

Pour mesurer la fréquence de résonance quadripolaire du chlore en combinaison, il faut disposer de plusieurs grammes de composé cristallisé. Pour cette raison, plutôt qu'à des examens de routine, la méthode a servi à l'étude de problèmes de chimie physique des liaisons. Il ne semble pas qu'on ait abordé des questions de nature stéréochimique. Pour ce genre de recherches, les dérivés chlorés des monosaccharides semblent particulièrement utilisables, puisqu'on sait maintenant les préparer en peu d'étapes à partir de matières premières abondantes, que leur configuration est connue, et qu'ils sont souvent cristallisés¹. Toutefois, l'ignorance provisoire de leur conformation à l'état solide peut être une source d'incertitudes.

On a préparé par des méthodes connues les six composés du Tableau I. Les échantillons (2,5 à 5 g) dans des ampoules scellées en verre, ont été étudiés sur un spectrographe à superréaction et modulation Zeeman à 77° K. Les signaux sont relativement larges (0,01 MHz). On trouvera également sur le Tableau I les plages de fréquence explorées et les fréquences de résonance de ³⁵Cl.

TABLEAU I

FREQUENCE DE RESONANCE QUADRIPOLAIRE A 77°K DE ³⁵Cl DANS TROIS COUPLES ANOMERES DE CHLORURES DE GLYCOPYRANOSYLE ACETYLES

| Chlorure de | Réf. | P.f. (degrés) | Plage explorée (MHz) | Fréquence de résonance (MHz) |
|-----------------------------------------------------------|------|------------------|----------------------------|------------------------------------|
| 2,3,4,6-Tétra-O-acétyl- α -D-glucopyranosyle (1) | 2 | 75-6 | 28-38 | 32,76 |
| 2,3,4,6-Tétra-O-acétyl- α -D-galactopyranosyle (3) | 3 | 78-9 | 31-36 | 32,20 |
| 2,3,4-Tri-O-acétyl- α -D-xylopyranosyle (5) | 3 | 96-100 | 31-37 | 32,86 |
| 2,3,4,6-Tétra-O-acétyl- β -D-glucopyranosyle (2) | 2 | 93 | 28-38 | 34,92 |
| 2,3,4,6-Tétra-O-acétyl- β -D-galactopyranosyle (4) | 4 | 93 | 30-35,5 | 35,20 |
| 2,3,4-Tri-O-acétyl- β -D-xylopyranosyle (6) | 5 | 111 | 31,5-37 | 35,03 |

Les signaux sont parfaitement observables avec les composés 1 à 4 (et *a fortiori* 5 et 6) bien qu'ils contiennent relativement peu de chlore (9,7%) par rapport à ce que demande normalement la technique. Toutefois, il semble qu'on ne pourrait guère descendre au-dessous. Chacun ne donne qu'une seule résonance, ce qui est une indication que les molécules occupent dans le réseau des sites équivalents, ou presque, du point de vue du phénomène examiné. Les fréquences se séparent en deux groupes: entre 32 et 33 MHz pour les chlorures α , 1, 3 et 5, et au voisinage immédiat de 35 MHz pour les chlorures β , 2, 4 et 6. Pour l'ensemble des dérivés chlorés de toute nature examinés jusqu'à présent, les fréquences s'étendent sur une vingtaine de MHz. Par conséquent, l'augmentation de fréquence, comprise entre 2 et 3 MHz, lorsque le chlore passe de la position α à la position β est significative. Une telle variation indique, selon l'opinion courante (voir par exemple Réf. 6), que la liaison carbone-chlore est moins ionique dans les composés β . On observe donc sur ces exemples que la fréquence de résonance de ^{35}Cl est régulièrement plus élevée dans les anomères thermodynamiquement instables. Il semble prématûr de généraliser au-delà. Ainsi, toute corrélation entre la fréquence mesurée et l'orientation, axiale ou équatoriale, du chlore demeure spéculative tant que la conformation à l'état solide de ces composés n'aura pas été établie. De plus, nous ne savons rien sur l'influence possible des groupements portés par C-2 et C-3 puisque les six composés étudiés ont même configuration sur ces carbones. Nous avons l'intention de poursuivre ces mesures, éventuellement en corrélation avec l'étude de la r.m.n. de ^{13}C en position 1.

REMERCIEMENT

Ce travail a été fait avec la collaboration technique de Mademoiselle A. Thieffry.

RÉFÉRENCES

- 1 S. Hanessian, dans S. Hanessian (Ed.), *Deoxy Sugars*, American Chemical Society, Washington, 1968, p.159; J.E.G. Barnett, *Advan. Carbohyd. Chem.*, 22 (1967) 177; L.J. Haynes et F.H. Newth, *ibid.*, 10 (1955) 207.
- 2 R.U. Lemieux, *Methods Carbohyd. Chem.*, 2 (1963) 233.
- 3 L.P. Egan, T.G. Squires et J.R. Vercellotti, *Carbohyd. Res.*, 14 (1970) 263.
- 4 W. Korytnyk et J.A. Mills, *J. Chem. Soc.*, 636 (1959).
- 5 P.L. Durette et D. Horton, *Carbohyd. Res.*, 18 (1971) 57.
- 6 H. Chihara, N. Nakamura et T. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42 (1969) 3035.