

ATTRIBUTION DES SIGNAUX DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE- ^{13}C DE DISACCHARIDES PERACÉTYLÉS DANS LA SÉRIE DU D-GLUCOSE

DIDIER Y. GAGNAIRE, FRANÇOIS R. TARAVEL ET MICHEL R. VIGNON

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., B.P. 53, 38041 Grenoble (France)

(Reçu le 9 mars 1976; accepté après modification le 1^{er} juin 1976)

ABSTRACT

Selective, double irradiation allows the assignment of most ^{13}C -n.m.r. signals in a series of per-*O*-acetyl disaccharides composed of two D-glucose residues linked α -(1 \rightarrow 3), β -(1 \rightarrow 3), α -(1 \rightarrow 4), β -(1 \rightarrow 4), α -(1 \rightarrow 6), β -(1 \rightarrow 6), and α,α -(1 \rightarrow 1). The main influences that affect the chemical shifts are discussed and the spectra of β -cellobiose octaacetate and β -maltose octaacetate are compared to those of cellulose and amylose triacetate, respectively, to show the possibilities and limitations of a disaccharide model for the interpretation of the ^{13}C -spectrum of a polymer.

SOMMAIRE

L'attribution non ambiguë de la plupart des signaux de résonance ^{13}C de plusieurs disaccharides dérivés du D-glucose, totalement acétylés et liés α -(1 \rightarrow 3), β -(1 \rightarrow 3), α -(1 \rightarrow 4), β -(1 \rightarrow 4), α -(1 \rightarrow 6), β -(1 \rightarrow 6) et α,α -(1 \rightarrow 1) a été réalisée par double irradiation sélective. Les causes principales affectant les déplacements chimiques ainsi que la comparaison à deux des polymères α - et β -(1 \rightarrow 4) correspondants totalement acétylés, la cellulose et l'amylose, sont discutées montrant les possibilités et les limitations de l'utilisation de modèles disaccharidiques acétylés pour l'interprétation des spectres ^{13}C des polymères correspondants.

INTRODUCTION

L'importance de la résonance magnétique nucléaire du ^{13}C dans l'étude des monosaccharides, disaccharides et polysaccharides n'est plus à démontrer; en effet, de nombreux travaux relatifs à ce sujet ont déjà été publiés¹⁻¹⁰. L'un des problèmes essentiels dans ce domaine réside dans l'attribution non ambiguë des différents signaux de r.m.n.- ^{13}C des composés étudiés; cette attribution peut être obtenue de différentes façons:

(a) En s'appuyant sur des règles ou corrélations empiriques dans des séries de composés: cette méthodologie impose un certain nombre de données non équivoques

sur lesquelles on peut s'appuyer dans la suite, sinon le risque d'erreurs est très important. On peut le réduire par utilisation de l'une des autres méthodes. La substitution (par un groupe méthyle^{3,4} ou un groupe acétyle^{3,5}) est une des meilleures possibilités d'attribution mais présente malgré tout des risques d'erreurs. Les études de relaxation ou d'effet Overhauser^{11,12} apportent des indications expérimentales très bonnes mais là encore des exemples non ambigus sont souvent nécessaires à l'origine pour étayer les lois empiriques utilisables.

(b) Par des méthodes de marquage isotopique, les deux plus classiques étant: (1) l'enrichissement en ^2H qui est déjà connu pour les monosaccharides¹³ et que l'on peut appliquer aux polysaccharides comme l'a fait Gorin⁹ dans le cas des D-mannanes; (2) l'enrichissement en ^{13}C qui permet l'attribution de l'atome de carbone enrichi¹⁴ (par l'intensité du signal) ainsi que celle de ses voisins immédiats (par suite du couplage $^1J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}}$); (3) par découplage partiel (« off-résonance »)^{15,16} ou irradiation sélective^{17,18} qui utilise la connaissance non ambiguë des spectres proton (grâce aux couplages) pour affecter de façon univoque les atomes de carbone. C'est cette méthode qui est utilisée ici dans une série de disaccharides acétylés du D-glucose; leurs spectres de r.m.n.- ^1H sont en effet plus étalés que ceux des dérivés hydroxylés et complètement analysables dans la plupart des cas. De plus ils constituent des modèles pour la compréhension des spectres de r.m.n.- ^{13}C des polysaccharides acétylés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans les spectres r.m.n.- ^{13}C des monosaccharides il est facile d'identifier les atomes de carbone anomériques et les atomes de carbone primaires ($-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2\text{O}-$) par leurs déplacements chimiques et la technique habituelle d'irradiation (« off-résonance »); le problème se situe au niveau du choix entre les atomes de carbone secondaires (atomes de carbone du cycle). Dans le cas des disaccharides il est toujours facile d'identifier les atomes de carbone anomériques, mais par contre l'attribution reste ambiguë pour tous les autres atomes de carbone.

L'irradiation sélective permet de lever cette ambiguïté si le spectre proton est totalement analysable, et suffisamment du premier ordre comme ceci est très souvent le cas pour un disaccharide acétylé examiné avec un appareil à haut champ (250 MHz pour ^1H et 62,86 MHz pour ^{13}C par exemple). L'existence d'un appareil à sonde doublement accordée (Cameca) rend plus aisée et plus précise ce type d'expérience.

Dans un système possédant un seul atome de carbone et un seul proton, la théorie^{16,19} montre que l'on obtient une raie unique si l'irradiation a lieu exactement à la fréquence de résonance du proton, ou deux raies, pour toute autre fréquence d'irradiation, avec un couplage résiduel qui dépend de la puissance d'irradiation et de la différence ΔF (ΔF = fréquence d'irradiation - fréquence de résonance du proton).

Dans le cas de plusieurs systèmes $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ indépendants, par exemple pour les différents atomes de carbone secondaires des saccharides (^{13}C en abondance naturelle, écart suffisant entre les protons), une expérience sélective d'irradiation

permet: (a) d'attribuer l'atome de carbone couplé au proton dont le déplacement chimique coïncide avec la fréquence d'irradiation (son signal devient un singulet), (b) d'utiliser les couplages résiduels pour avoir des indications sur les autres atomes de carbone si les $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ sont tous du même ordre de grandeur. La Fig. 1 représente un exemple d'irradiation sélective dans le cas du méthyl-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranoside. Dans cet exemple le proton H-3 est irradié sélectivement à sa

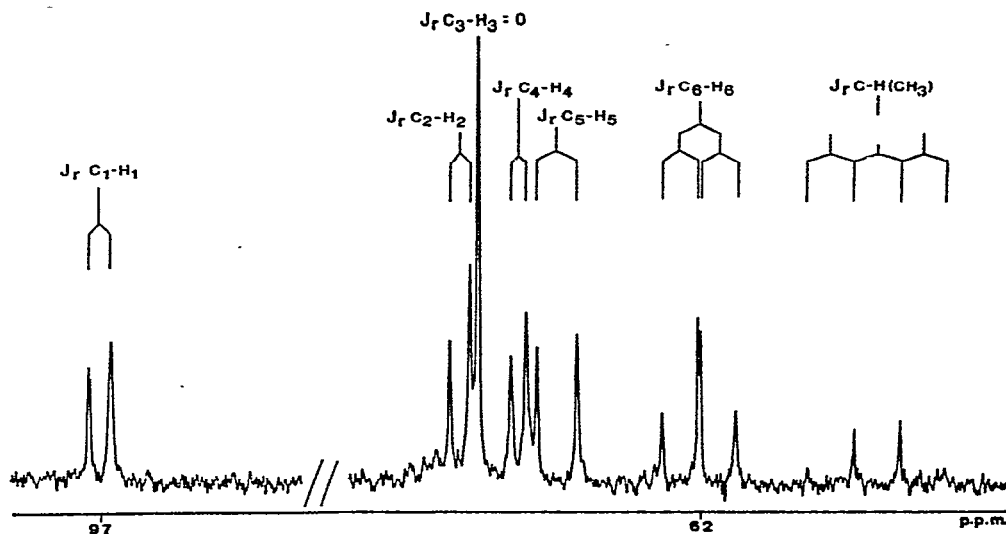


Fig. 1. Spectre r.m.n.- ^{13}C du méthyl-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranoside (4) obtenu par irradiation sélective du proton H-3.

fréquence de résonance avec une faible puissance (100 mG). Le spectre de r.m.n.- ^{13}C obtenu permet de déterminer sans équivoque à champ fort les signaux (quadruplets) qui correspondent à C-6 et à l'atome de carbone du groupe méthyle anomère. Le pic le plus intense est celui de C-3 (atome portant le proton irradié). Il bénéficie d'un effet Overhauser nucléaire maximum. Tous les autres atomes de carbone apparaissent sous forme de doublets (voir Fig. 1). Dans cet exemple, il faut noter que l'irradiation est plus proche de H-1 que de H-2, mais que le J_r est plus grand pour C-1, compte tenu d'un couplage $^1J_{\text{C-1-H-1}}$ 172,5 Hz supérieur à $^1J_{\text{C-2-H-2}}$ 151 Hz. On notera que chaque expérience donne en fait plusieurs informations dont le recoupement permet une attribution sans aucun risque d'erreur.

Il faut signaler que dans ces conditions on n'observe pas les faibles couplages d'un atome ^{13}C avec les protons non directement liés. Les couplages $^2J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$, $^3J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ sont totalement supprimés et l'écart entre les deux raies observées ne provient que du couplage 1J .

Dans le cas de C-6, il existe deux protons fortement couplés, aussi le spectre est-il un peu plus complexe (4 raies observables en général); par contre l'attribution se fait d'une façon analogue.

Analyse des spectres de r.m.n.-¹H et -¹³C. — Nous avons effectué les spectres de r.m.n.-¹H en transformée de Fourier (afin de sélectionner les fréquences d'irradiations) de huit disaccharides totalement acétylés auxquels sont ajoutés pour la discussion quatre dérivés du D-glucose et deux polymères: 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose (1), 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- α -D-glucopyranose (2), méthyl-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranoside (3), méthyl-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranoside (4), 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-6-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -gentiobiose octaacétate) (5), 1,2,3,4-tétra-*O*-acétyl-6-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -isomaltose octaacétate) (6), 1,2,3,6-tétra-*O*-acétyl-4-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -cellobiose octaacétate) (7), 1,2,3,6-tétra-*O*-acétyl-4-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranosyl)- α -D-glucopyranose (α -cellobiose octaacétate) (8), 1,2,3,6-tétra-*O*-acétyl-4-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -maltose octaacétate) (9), 1,2,4,6-tétra-*O*-acétyl-3-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- β -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -laminarabiose octaacétate) (10), 1,2,4,6-tétra-*O*-acétyl-3-*O*-(2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyl)- β -D-glucopyranose (β -nigérose octaacétate) (11), (2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranosyl)-2,3,4,6-tétra-*O*-acétyl- α -D-glucopyranoside (α,α -tréhalose octaacétate) (12), cellulose triacétate (13), amylose triacétate (14).

L'analyse des spectres de r.m.n.-¹H de ces dérivés est dans l'ensemble connue; pour certains composés elle a été complétée par les méthodes de double résonance et de Double Résonance Inter Nucléaire («INDOR»). Nous avons reportés dans le Tableau I les déplacements chimiques des différents composés étudiés précédemment. Quand des protons apparaissent sous forme d'un multiplet complexes nous avons donné les déplacements chimiques des extrémités du massif.

Pour chacun des composés une série d'irradiations aux fréquences de résonance des protons permet d'attribuer les signaux de chaque ¹³C sans ambiguïté. Le Tableau II et la Fig. 2 donnent les déplacements chimiques des différents ¹³C des composés étudiés. Pour les cas ambigus, nous avons indiqué les différentes possibilités: cela se produit quand deux ¹³C résonnent à des fréquences trop proches pour qu'il soit possible d'effectuer un choix ou encore lorsque les ¹H résonnent à des fréquences trop voisines (<10 Hz). Comme on peut le constater d'après le Tableau II et la Fig. 2, certaines des attributions publiées et déterminées par des corrélations empiriques sont en contradiction avec les nôtres.

Pour l'attribution des signaux aux atomes de carbone anomériques on retrouve les résultats habituels relatifs à ce type d'atomes en fonction de sa stéréochimie (α ou β) et du substituant; par exemple le signal de l'atome de carbone de la forme α -anomérique est déplacé vers les champs forts de 4 à 5 p.p.m. par rapport au signal de l'atome de la forme β (voir Tableau III). Toutefois, l' α,α -tréhalose (12) fait exception à cette règle puisque l'atome de carbone anomérique α donne un signal à 92,15 p.p.m. Ces résultats sont à comparer à ceux de Usui *et al.*⁴ (dans le cas de dérivés hydroxylés).

Si l'on compare maintenant le déplacement chimique de l'atome de carbone (non anomère) engagé dans une liaison glycosidique par rapport au carbone cor-

TABLEAU 1
DÉPLACEMENTS^a CHIMIQUES DES ¹H DE QUELQUES MONO-, DI- ET POLYSACCHARIDES PERACÉTYLÉS DANS LA SÉRIE DU D-GLUCOSE

| Composé | Déplacements chimiques ^b | | | | | | | | | | | | | Références | |
|---------|-------------------------------------|------|------|------|------|-------------------|-------------------|-----------------------|------|------|------|-----------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | H-1 | H-2 | H-3 | H-4 | H-5 | H-6a ^c | H-6b ^c | H-1' | H-2' | H-3' | H-4' | H-5' | H-6'a ^c | | H-6'b ^c |
| 1 | 5,70 | 5,13 | 5,22 | 5,09 | 3,86 | 4,27 | 4,07 | | | | | | | | 20 |
| 2 | 6,31 | 5,08 | 5,49 | 5,13 | 4,12 | 4,28 | 4,12-4,18 | | | | | | | | 21 |
| 3 | 4,50 | 5,01 | 5,25 | 5,14 | 3,79 | 4,33 | 4,17 | | | | | | | | 20 |
| 4 | 4,96 | 4,89 | 5,49 | 5,07 | 3,92 | 4,29 ^d | 4,09 ^d | | | | | | | | 22, 23 |
| 5 | 5,7 | 5,07 | 5,24 | 4,99 | 3,81 | 3,95 | 3,59 | 4,56 | 4,95 | 5,19 | 5,05 | 3,69 | 4,27 | 4,13 | 24 |
| 6 | 5,68 | 5,07 | 5,26 | 5,13 | 3,82 | 3,62-3,75 | 3,62- | 5,11 | 4,85 | 5,46 | 5,05 | 3,96-4,1 | 4,23 | 3,96-4,1 | 25 |
| 7 | 5,68 | 5,23 | 5,03 | 3,84 | 3,78 | 4,48 | 4,13 | 4,53 | 4,91 | 5,14 | 5,05 | 3,69 | 4,37 | 4,06 | 26 |
| 8 | 6,24 | 5 | 5,42 | 3,78 | 3,98 | 4,46 | 4,1 | 4,49 | 4,93 | 5,14 | 5,06 | 3,66 | 4,39 | 4,1 | 27 |
| 9 | 5,75 | 4,97 | 5,31 | 4,04 | 3,87 | 4,49 | 4,23 | 5,41 | 4,86 | 5,38 | 5,05 | 3,97 | 4,23 | 4,08 | 21 |
| 10 | 5,64 | 5,14 | 3,96 | 5,04 | 3,82 | 4,25 | 4,14 | 4,63 | 4,92 | 5,17 | 5,09 | 3,72 | 4,41 | 4,06 | 28 |
| 11 | 5,64 | 5,19 | 3,94 | 5,25 | 3,76 | 4,27 | 4,02-4,18 | 5,26 | 4,8 | 5,34 | 5,08 | 4,02-4,18 | 4,24 | 4,02-4,18 | 28 |
| 12 | 5,29 | 5,03 | 5,49 | 5,04 | 4,04 | 4,23 | 4,04 | (molécule symétrique) | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | 4,49 | 4,80 | 5,11 | 3,71 | 3,53 | 4,42 ^d | 4,09 ^d | 20, 29, 30 |
| 14 | | | | | | | | 5,34 | 4,75 | 5,44 | 3,99 | 3,99 | 4,37-4,49 | 4,26 | 20, 21, 29 |

^aEn p.p.m. par rapport à Me₄Si en réf. interne dans le chloroforme-d. ^bLe symbole prime (') correspond à l'extrémité non réductrice. ^cPour les couples 6 ou 6', a et b se réfèrent aux protons à bas champ et haut champ respectivement. ^dDans ces cas, l'attribution 6-pro-R et 6-pro-S est connue^{23,30}.

TABLEAU II

DÉPLACEMENTS^a CHIMIQUES DES ¹³C DE QUELQUES MONO-, DI- ET POLYSACCHARIDES PERACÉTYLÉS DANS LA SÉRIE DU D-GLUCOSE

| Com- posé | Déplacements chimiques ^b | | | | | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-1' | C-2' | C-3' | C-4' | C-5' | C-6' |
| 1 | 91,80 (β-OAc) | 70,5 | 72,75 ou 72,80 | 68,05 | 72,75 ou 72,80 | 61,70 | | | | | | |
| 2 | 89,15 (β-OAc) | 69,35 | 69,95 | 68,05 | 69,95 | 61,60 | | | | | | |
| 3 | 101,70 (β-OMe) | 71,40 | 73,05 | 68,60 | 71,95 | 62,00 | | | | | | |
| 4 | 96,95 (α-OMe) | 70,95 | 70,25 | 68,75 | 67,30 | 62,05 | | | | | | |
| 5 | 91,70 (β-OAc) | 70,40 | 72,85 ou 72,95 | 68,55 ou 68,60 | 74,00 | 67,60 | (β) 100,70 | 71,05 | 72,85 ou 72,95 | 68,55 ou 68,60 | 72,05 | 61,95 |
| 6 | 91,60 (β-OAc) | 70,25 | 72,85 | 68,60 | 73,45 | 66,20 | (α) 96,00 | 70,80 | 70,05 | 68,50 | 67,55 | 61,85 |
| 7 | 91,60 (β-OAc) | 72,35 | 70,45 | 75,90 | 73,55 | 61,65 ou 61,70 | (β) 100,65 | 71,55 | 72,90 | 67,85 | 72,00 | 61,65 ou 61,70 |
| 8 | 89,00 (α-OAc) | 69,40 | 69,40 | 76,10 | 70,80 | 61,45 ou 61,60 | (β) 100,95 | 71,70 | 73,00 | 67,85 | 72,00 | 61,45 ou 61,60 |
| 9 | 91,35 (β-OAc) | 71,10 | 75,10 | 72,90 | 73,05 | 62,70 | (α) 95,85 | 70,20 | 69,40 | 68,20 | 68,70 | 61,65 |
| 10 | 91,75 (β-OAc) | 71,80 ou 71,85 | 78,85 | 67,60 | 72,80 | 61,75 | (β) 100,95 | 71,15 | 72,95 | 68,05 | 71,80 ou 71,85 | 61,75 |
| 11 | 91,90 (β-OAc) | 71,15 ou 71,25 | 77,70 | 68,75 | 72,90 | 61,55 | (α) 96,25 | 71,15 ou 71,25 | 69,35 | 67,95 | 68,50 | 61,30 |
| 12 | 92,15 (α-D-Glcp) | 70,05 | 70,10 | 68,70 | 68,35 | 61,90 | (molécule symétrique) | | | | | |
| 13 | | | | | | | (β) 100,5 | 72,05 | 72,65 | 76,15 | 73,00 | 62,20 |
| 14 | | | | | | | (α) 95,80 | 70,60 | 71,90 | 73,50 | 69,15 | 62,60 |

^{a,b}Voir Tableau I. Les valeurs des déplacements chimiques des atomes de carbone non anomères engagés dans une liaison glycosidique sont en caractère italiques. Pour les carbones anomères, nous avons précisé la stéréochimie de la liaison (α ou β) et la nature du substituant (pour les carbones anomères de l'extrémité réductrice).

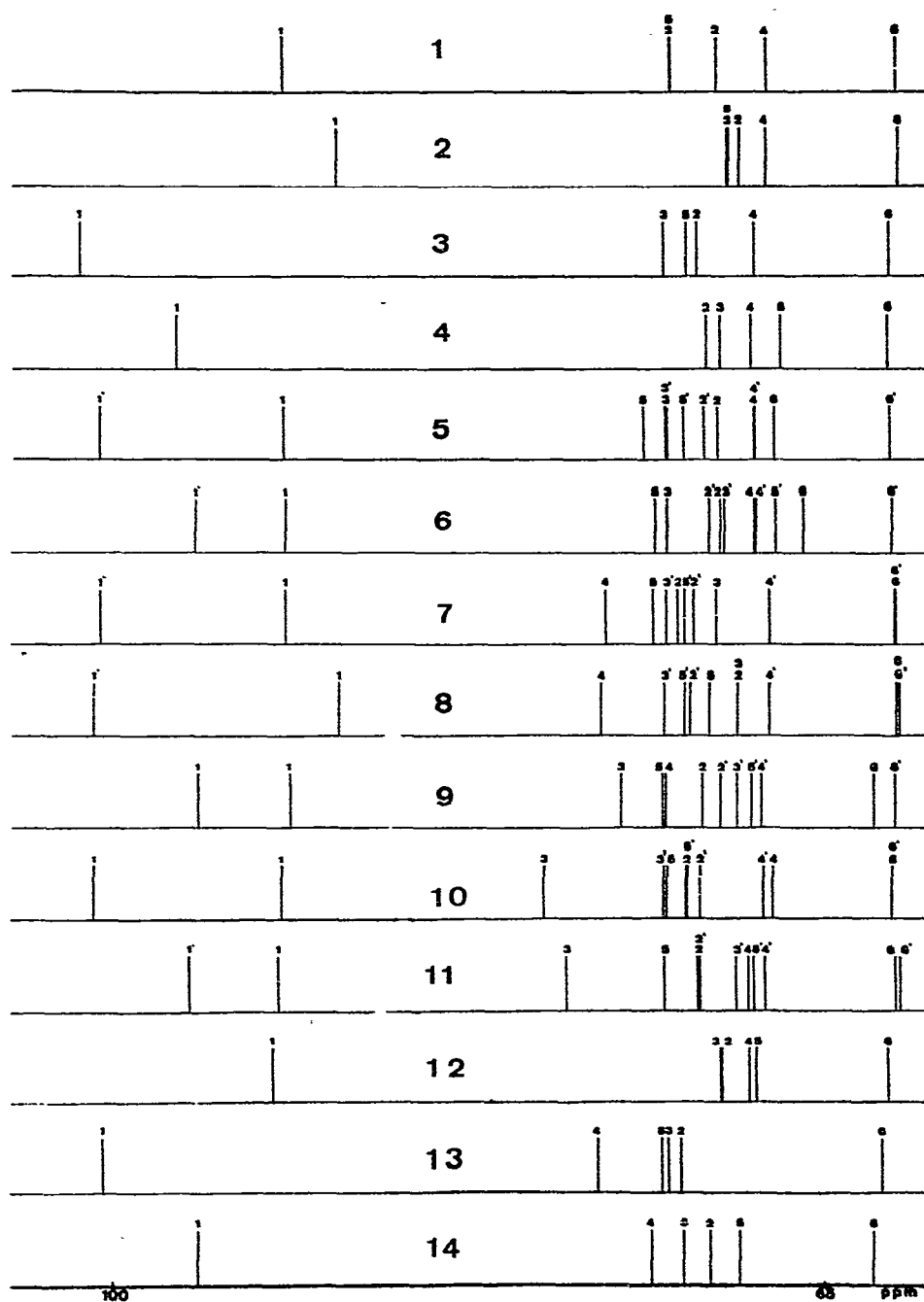


Fig. 2. Comparaison des spectres de r.m.n.- ^{13}C des dérivés 1-14 et attributions des différents signaux.

TABLEAU III

VARIATION DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES^a DE CERTAINS ¹³C DES DIFFÉRENTS DÉRIVÉS ÉTUDIÉS PAR RAPPORT AU ¹³C CORRESPONDANT DE 1 PRIS COMME RÉFÉRENCE

| Composé | Déplacement chimique ^b | | | | | |
|---------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C-1 | C-1' | C-3 | C-3' | C-5 | C-5' |
| 3 | +9,90 | | +0,25 | | -0,80 | |
| 5 | | +8,90 | | +0,15 | | -0,70 |
| 10 | | +9,15 | | +0,15 | | -0,90 |
| 7 | | +8,85 | | +0,10 | | -0,75 |
| 8 | +2,80 | +9,15 | -3,40 | +0,2 | -1,95 | -0,75 |
| 2 | -2,75 | | -2,90 | | -2,85 | |
| 4 | +5,15 | | -2,55 | | -5,45 | |
| 6 | | +4,20 | | -2,75 | | -5,20 |
| 11 | | +4,45 | | -3,45 | | -4,25 |
| 9 | | +4,05 | | -3,40 | | -4,05 |
| 12 | +0,35 | | -2,70 | | -4,40 | |

^{a,b}Voir Tableau I. Le signe positif (+) correspond à un déplacement vers les champs faibles par rapport au signal correspondant du composé pris comme référence.

respondant du 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose on constate que l'on a un déplacement vers les champs faibles de 5 p.p.m. dans le cas d'un D-glucobiose octaacétate lié α et de 6-8 p.p.m. dans le cas d'un D-glucobiose octaacétate lié β . Ce phénomène est général et peut être comparé avec la variation de déplacement chimique que l'on observe pour un atome de carbone sur lequel on remplace un groupe hydroxyle par un groupe méthoxyle³¹ ou par un groupe glycosyloxy⁴.

Dans tous les mono- et disaccharides étudiés, les atomes de carbone des groupes alcooliques primaires acétylés résonnent aux environs de 62 p.p.m. Il faut toutefois signaler une exception pour le maltose octaacétate; les signaux des deux C-6 sont très nettement séparés (1 p.p.m.) et faciles à identifier (le signal du C-6 apparaît à champ plus faible que celui du C-6'). Quant aux C-6 engagés dans une liaison glycosidique, ils apparaissent avec un déplacement attendu de 4 à 6 p.p.m. vers les champs faibles (66,2 et 67,6 p.p.m.).

Si on compare, dans le cas de dérivés où le substituant en C-1 (groupe méthyle, acétyle ou glycosyle) est axial, les déplacements chimiques des C-1, C-3 et C-5 (effet 1,3-diaxial) on constate que l'on a un déplacement vers les champs forts de 3 à 5 p.p.m. par rapport aux composés correspondants ayant une configuration équatoriale (1,2-*trans*). Ces résultats (voir Tableau IV) sont comparables à ceux signalés par Usui *et al.*⁴. Si on compare les déplacements chimiques des ¹³C de chacun de ces composés à ceux du 1,2,3,4,6-penta-*O*-acétyl- β -D-glucopyranose (Tableau III), on peut constater que l'on n'a pas de variation des déplacements chimiques du C-3 des monomères ou du C-3' des disaccharides, lorsque le substituant est β sur C-1 ou C-1', alors que l'on a un déplacement vers les champs forts de 2,5 à 3,5 p.p.m. lorsque le substituant est α sur C-1 ou C-1'. Ce phénomène a déjà été

TABLEAU IV

VARIATION DE DÉPLACEMENTS^a CHIMIQUES QUAND ON PASSE D'UNE FORME ANOMÉRIQUE ÉQUATORIALE (β) À UNE FORME ANOMÉRIQUE AXIALE (α)

| Composé | Déplacement chimique ^b | | | | | |
|---------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | C-1 | C-1' | C-3 | C-3' | C-5 | C-5' |
| 2-1 | -2,65 | | -2,80 | | -2,80 | |
| 4-3 | -4,75 | | -2,80 | | -4,65 | |
| 6-5 | | -4,70 | | -2,90 | | -4,50 |
| 9-7 | | -4,80 | | -3,50 | | -3,30 |
| 11-10 | | -4,70 | | -3,60 | | -3,35 |
| 14-13 | | -4,70 | | -0,75 | | -3,85 |

^{a,b}Voir Tableau I. Le signe (-) indique un déplacement vers les champs forts en passant de l'isomère β à son homologue α .

constaté par Haverkamp *et al.*⁷ et nous pensons comme lui que ce n'est pas l'anisotropie ou l'électronégativité du substituant qui est en cause (puisque ce phénomène se retrouve toujours suivant que l'on a un groupe acétyle, méthyle ou glycosyle lié à l'atome de carbone anomère), mais qu'il est dû à des effets de compression stérique qui ne dépendent que de la configuration de l'atome de carbone anomère (substituant axial ou équatorial). De la même façon on peut noter que l'on a une variation assez faible, de 0,5 à 1 p.p.m. vers les champs forts pour C-5 ou C-5' si l'atome de carbone anomère correspondant porte un substituant β , alors que l'on a un effet beaucoup plus important, entre 3 et 5 p.p.m., lorsque la liaison à l'atome de carbone anomère est axiale.

Si l'on compare les déplacements chimiques des ¹³C du triacétate de cellulose et du triacétate d'amylose on peut remarquer: (a) que le signal de C-1- α apparaît dans la région attendue, déplacé de 5 p.p.m. vers les champs forts par rapport au signal de C-1- β , (b) que le signal de C-6 est peu sensible à la stéréochimie de la liaison, (c) que le signal de l'atome de carbone non anomère engagé dans la liaison glycosidique (C-4) apparaît à champ plus fort dans le cas où la liaison glycosidique est α (-2 p.p.m.); c'est le cas également de C-5. Par contre le signal de C-3 apparaît dans des régions voisines pour les triacétates de cellulose et d'amylose; ceci est probablement dû au fait que l'effet 1,3-diaxial est compensé par un effet inverse dû à l'encombrement stérique venant de l'autre unité. Le signal de C-2 est évidemment lui aussi sensible à la nature de la liaison sur le carbone anomère. On peut donc constater que tous les signaux des atomes de carbone sont déplacés vers les champs forts quand on passe d'une liaison glycosidique 1,2-*trans* à une liaison 1,2-*cis*, excepté pour C-6. Ces résultats sont en accord avec les observations générales effectuées sur les composés modèles. Il est également possible d'effectuer une comparaison entre les polymères et leurs disaccharides correspondants. Nous avons reporté dans le Tableau V les variations des déplacements chimiques entre les atomes de carbone du polymère pris comme référence et ceux du disaccharide modèle. En ce qui concerne le β -cellobiose

TABLEAU V

VARIATIONS DES DÉPLACEMENTS^a CHIMIQUES ENTRE
LES ATOMES DE CARBONE DU DISACCHARIDE MODÈLE ET CEUX DU POLYMÈRE PRIS COMME RÉFÉRENCE

| Déplacements chimiques ^b | Composés | |
|-------------------------------------|----------|-------|
| | 7-13 | 9-14 |
| C-2 | +0,30 | +0,50 |
| C-3 | -2,20 | +3,20 |
| C-4 | -0,25 | -0,60 |
| C-5 | +0,55 | +3,90 |
| C-6 | -0,50 | +0,10 |
| C-1' | +0,15 | +0,05 |
| C-2' | -0,50 | -0,40 |
| C-3' | +0,25 | -2,50 |
| C-5' | -1 | -0,45 |
| C-6' | -0,55 | -0,95 |

^{a,b}Voir Tableau I.

octaacétate, les atomes de carbone directement engagés dans la liaison glycosidique (C-1' et C-4) ont des déplacements chimiques qui coïncident avec ceux du C-1 et du C-4 du triacétate de cellulose. De la même façon seul C-1' du β -maltose octaacétate coïncide avec le signal de C-1 du triacétate d'amylose (à ce propos il faut signaler que l' α -maltose octaacétate aurait été certainement un meilleur modèle vis-à-vis de C-4). Il est difficile d'établir des corrélations précises en ce qui concerne les autres atomes de carbone et cela traduit pour nous le fait que si un dimère est un bon modèle vis-à-vis des deux extrémités du polymère, il serait nécessaire d'avoir au moins un trimère pour comparer les signaux des atomes de carbone de l'unité intermédiaire avec ceux du polymère.

En conclusion, il faut retenir essentiellement le fait que l'on a un déplacement chimique vers les champs forts de la plupart des signaux lorsque l'on passe d'un dérivé 1,2-*trans* (configuration β) à son homologue 1,2-*cis* (configuration α), cette variation étant cependant différente suivant les atomes de carbone, et difficilement prévisible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Spectres de r.m.n.-¹³C. — Ces spectres pour lesquels on effectue un découplage par bruit du proton, ont été obtenus à 62,86 MHz avec un spectromètre Cameca équipé d'un calculateur ayant 16 K de mémoire (12 K pour l'accumulation du spectre); la température de la sonde est de 30°. Les spectres r.m.n.-¹³C sont réalisés dans le chloroforme-*d*, en tube de 5 mm pour les mono- et disaccharides (300 mg/0,5 ml) et en tube de 8 mm pour les polysaccharides (200 mg/1 ml). Les déplacements chimiques sont donnés en p.p.m. par rapport au Me₄Si (référence interne). La durée du pulse est de 10 μ s (environ 70°) et l'intervalle entre les pulses de 0,6 s (ce qui

correspond au temps d'acquisition). Les constantes de couplages ont été déterminées par la technique du « Gated decoupling » (temps de répétition: 1,6 s; temps de découplage: 1 s) afin de bénéficier de l'effet Overhauser. Trois techniques particulières d'irradiation ont été utilisées: le « gated decoupling », l'« off resonance » et la double irradiation sélective.

Préparation des échantillons. — Le gentiobiose octaacétate²⁴, l'isomaltose octaacétate²⁵, le laminarabiose octaacétate²⁸ et le nigérose octaacétate²⁸ sont préparés par condensation en présence de sels de mercure selon la méthode de Koenigs-Knorr modifiée par Helferich³². Les échantillons de α,α -tréhalose octaacétate, de triacétate de cellulose et de triacétate d'amylose nous ont été fournis respectivement par H. Driguez et H. D. Chanzy. Tous les autres dérivés sont obtenus par acétylation de composés commerciaux.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Laboratoire Grenoblois de Résonance Magnétique Nucléaire de Haute Résolution qui nous a permis de réaliser ce travail en nous donnant accès au spectromètre Cameca.

RÉFÉRENCES

- 1 D. E. DORMAN ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1355-1361.
- 2 A. S. PERLIN, B. CASU ET H. J. KOCH, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2596-2606.
- 3 D. E. DORMAN ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4463-4472.
- 4 T. USUI, N. YAMAOKA, K. MATSUDA, K. TUZIMURA, H. SUGIYAMA ET S. SETO, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1973) 2425-2432.
- 5 D. R. BUNDLE, H. J. JENNINGS ET I. C. P. SMITH, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 3812-3819.
- 6 K. BOCK ET C. PEDERSEN, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1974) 293-297.
- 7 J. HAVERKAMP, M. J. A. DEBIE ET J. F. G. Vliegenthart, *Carbohydr. Res.*, 37 (1974) 111-125.
- 8 P. COLSON, H. J. JENNINGS ET I. C. P. SMITH, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 8081-8087.
- 9 P. A. J. GORIN, *Carbohydr. Res.*, 39 (1975) 3-10.
- 10 L. D. HALL ET L. F. JOHNSON, *Chem. Commun.*, (1969) 509-510.
- 11 D. DODDRELL ET A. ALLERHAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2777-2781.
- 12 K. BOCK ET L. D. HALL, *Carbohydr. Res.*, 40 (1975) C3-C5.
- 13 P. A. J. GORIN, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 458-461.
- 14 A. S. PERLIN ET B. CASU, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1969) 2921-2924; J. A. SCHWARCZ ET A. S. PERLIN, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3667-3676.
- 15 M. TANABE, T. HAMASAKI, D. THOMAS ET L. F. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 273-274.
- 16 R. R. ERNST, *Chem. Phys.*, 45 (1966) 3845-3861.
- 17 G. C. LEVY ET G. L. NELSON, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New-York, 1972, p. 11.
- 18 B. BIRDSALL, J. FEENEY, J. A. GLASEL, R. J. P. WILLIAMS ET A. V. XAVIER, *Chem. Commun.*, (1971) 1473-1474.
- 19 W. A. ANDERSON ET R. FREEMAN, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 85-103.
- 20 H. FRIEBOLIN, G. KEILICH ET E. SIEFERT, *Org. Magn. Res.*, 2 (1970) 457-465.
- 21 B. CASU, M. REGGIANI, G. G. GALLO ET A. VIGEVANI, *Carbohydr. Res.*, 12 (1970) 157-170.
- 22 D. HORTON ET J. H. LAUTERBACK, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 86-92.
- 23 D. GAGNAIRE, D. HORTON ET F. R. TARAVEL, *Carbohydr. Res.*, 27 (1973) 363-372.
- 24 G. EXCOFFIER, D. Y. GAGNAIRE ET M. VIGNON, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 201-213.
- 25 G. EXCOFFIER, D. Y. GAGNAIRE ET M. VIGNON, *Carbohydr. Res.*, 46 (1976) 215-226.
- 26 D. GAGNAIRE ET M. VINCENDON, *Carbohydr. Res.*, 31 (1973) 367-376.

- 27 J. DUNAND, D. GAGNAIRE, L. ODIER ET M. VINCENDON, *Org. Magn. Res.*, 4 (1972) 523-528.
- 28 G. EXCOFFIER, D. GAGNAIRE ET M. VIGNON, résultats non publiés.
- 29 H. FRIEBOLIN, G. KEILICH ET E. SIEFERT, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 766-767.
- 30 D. GAGNAIRE ET F. R. TARAVEL, *FEBS Lett.*, 60 (1975) 317-321.
- 31 D. E. DORMAN, S. J. ÁNGYAL ET J. D. ROBERTS, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1351-1354.
- 32 B. HELFERICH ET J. ZIRNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2604-2611.