

DETERMINATION DE LA PURETE ENANTIOMERIQUE DE  $\beta$ -HYDROXYESTERS PARTIELLEMENT ACTIFS PAR RMN. UTILISATION DU TRIS (TRIFLUOROMETHYLHYDROXYMETHYLENE)-3 CAMPHORATO-d EUROPIUM III.

E. B. Dongala, A. Solladié-Cavallo et G. Solladié.\*

(Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie - Université Louis Pasteur - Boite postale 296/R8, 1, rue B. Pascal - Strasbourg).

(Received in France 4 July 1972; received in UK for publication 6 September 1972)

Parmi les complexes de terres rares chiraux, utilisés en RMN, le tris (Trifluorométhylhydroxyméthylène)-3 Camphorato-d Europium III 1, récemment proposé par H. L. Goering et ses collaborateurs, était susceptible de donner la plus forte non-équivalence (jusqu'à 0,4 ppm) pour les signaux de certains protons énantiotopes, dans le cas d'alcools tertiaires et d'esters très encombrés (1, 2, 3).

Il s'avéra tout aussi efficace pour distinguer les énantiomères des composés bifonctionnels 2a à 2d.



En effet, nous avons observé des différences de déplacements chimiques de 0,5 à 1,5 ppm entre les signaux des protons aromatiques ortho énantiotopes et de 0,1 à 1,3 ppm entre les signaux des méthylènes énantiotopes.

Le complexe 1 a été préparé et purifié selon les indications de H. L. Goering(2). Les conditions utilisées sont les suivantes: solvant =  $\text{CCl}_4$ , référence = TMS, [ester]  $\approx$  0,4 M, [1] / [ester] = A  $\approx$  0,8.

\* Auteur à qui toute correspondance doit être adressée.

L'attribution des signaux (situés hors du domaine du complexe  $\Delta\delta > 4$  ppm) a été confirmée, dans tous les cas, par la comparaison des spectres du mélange optiquement actif (4) avec les spectres du mélange racémique (5) ainsi que l'illustre la figure 1 dans le cas où R = éthyl.

Notons sur cette figure l'équivalence accidentelle des protons diastéréotopes du méthylène de l'un des énantiomères (singulet à 7,5 ppm pour le mélange optiquement actif et à 6,65 ppm pour le mélange racémique, fig. 1). Cette équivalence accidentelle se retrouve dans les autres composés.

L'importance de non-équivalence  $\Delta\delta_E$  entre les énantiomères obtenue dans le cas des protons aromatiques ortho et l'absence de recouvrement avec d'autres signaux (fig. 1) ont permis de déterminer les % d'énantiomères par l'intermédiaire des courbes d'intégration; nous avons cependant vérifié que ces valeurs étaient en accord avec celles obtenues par la mesure des surfaces de ces signaux étalés sur 100 Hz.

TABLEAU I

R ↓	Types de protons	$\Delta\delta_E^*$ ppm	% d'énantiomères, (pureté énantiomérique)**	$[\alpha]_D^{20}$ ***		$[\alpha]_D^{20}$ max. ***		$[\alpha]_D^{20}$ max. acides Littérature
				esters	acides	esters	acides	
<u>2a</u>	H <sub>O</sub> arom.	+ 0,5	21/79 (58)	- 4,96	+ 6,0	- 8,55	+ 10,3	+ 9,86
	CH <sub>2</sub>	+ 0,1	****	c 3,8	c 3	c 3,8	c 3	c ? (6a)
<u>2b</u>	H <sub>O</sub> arom.	+ 1	21/79 (58)	+ 1,8	+ 15	+ 3,1	+ 25,9	+ 22
	CH <sub>2</sub>	+ 0,4	22/78 (56)	c 12	c 3	c 12	c 3	c 3 (6b)
<u>2c</u>	H <sub>O</sub> arom.	+ 1,1	26/74 (48)	+ 4,5	+ 19,1	+ 9,4	+ 39,7	
	CH <sub>2</sub>	+ 0,9	26/74 (48)	c 3	c 3	c 3	c 3	
<u>2d</u>	H <sub>O</sub> arom.	+ 1,5	29/71 (42)	+ 8,8	+ 22,9	+ 22	+ 57,2	
	CH <sub>2</sub>	+ 1,3	30/70 (40)	c 3,3	c 3	c 3,3	c 3	

\*non-équivalence de protons énantiotopes par comparaison externe :  $\Delta\delta_E = \delta_E^{\text{énantiom. minorit.}} - \delta_E^{\text{énantiom. majorit.}}$ ;  $\delta_E$  = déplacement chim. en présence de 1. \*\*erreur  $\pm 2\%$ , ces valeurs sont une moyenne de 4 mesures effectuées sur des spectres d'échantillons différents et, dans le cas des H<sub>O</sub> arom., par des méthodes diff.\*\*\* solvant = éthanol 90%, c = concentration en g/100 ml.\*\*\*\*recouvrement avec H<sub>m+p</sub> arom.

Les rotations spécifiques des énantiomères optiquement purs ( $[\alpha]_D^{20}$  max) sont calculées à partir de ces valeurs et de la mesure, dans des conditions soigneusement standardisées, de la rotation spécifique des mélanges partiellement dédoublés ( $[\alpha]_D^{20}$ ). Les résultats sont réunis dans le tableau I.

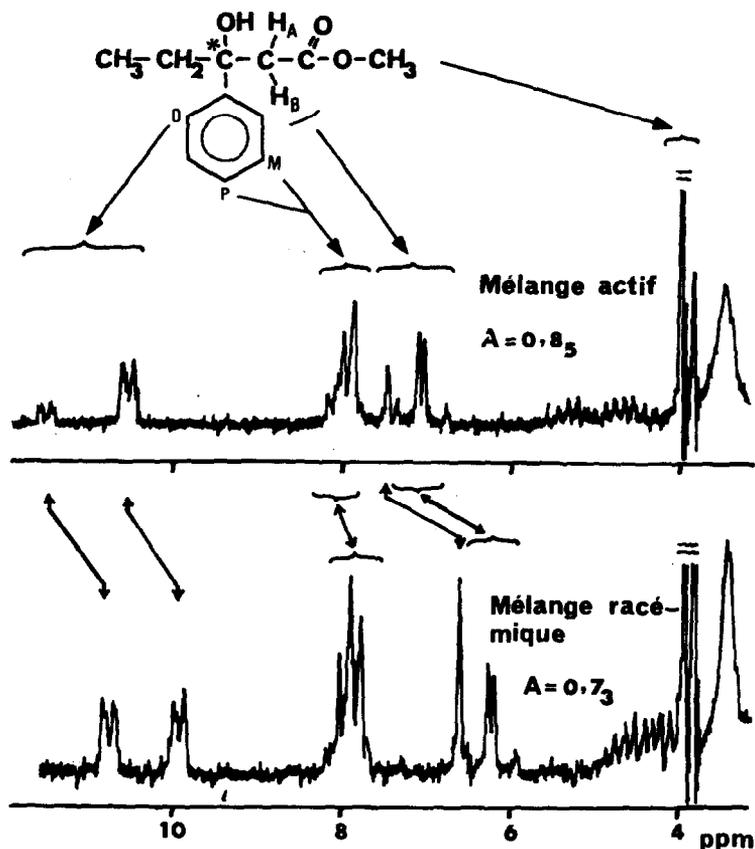


figure 1

Mais un autre fait à noter dans cette étude est que, dans les 4 hydroxyesters étudiés, l'énantiomère majoritaire donne toujours les signaux les plus blindés ( $\Delta\delta_E > 0$  dans le tableau I) pour les  $H_O$  aromatiques et pour le méthylène.

De plus nous n'avons jamais observé d'inversion du signe des  $\Delta\delta_E$  en faisant varier le rapport A (cf. plus haut) de  $\pm 0,1$  autour de la valeur 0,8.

\* Si l'on considère que ces composés ne se différencient que par le degré de substitution d'un groupement saturé, il devrait être possible d'envisager une corrélation entre la nature de la chiralité du carbone asymétrique et le sens de la non-équivalence.

