

RMN¹³C : SUR L'UTILISATION DES ESTERS POUR L'ATTRIBUTION DES CARBONES
DES MOLECULES GLUCIDIQUES.

M.R. VIGNON et Ph. J.A. VOTTERO

Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales. 53 X, 38041 GRENOBLE
Cédex, France.

(Received in France 17 May 1976; received in UK for publication 7 June 1976)

En RMN¹³C, nous avons récemment constaté que le déplacement chimique induit par le groupe trichloroacétyle constituait un procédé de choix pour l'affectation des carbones du cycle d'aldohexoses peracetylés et de plus que cette propriété était particulièrement intéressante dans le cas de disaccharides⁽¹⁾

Poursuivant ce travail et à la lecture des résultats publiés par Terui, Tori et Tsuji⁽²⁾ sur les effets du groupe mésyle dans le cas d'alcools aliphatiques, nous avons comparé les influences de quelques groupes habituellement utilisés en chimie des sucres comme protecteurs d'hydroxyles. Nous avons également examiné la possibilité d'utiliser l'"effet de substituant" pour caractériser les carbones dans le cas où la molécule glucidique ne possède par ailleurs que des sites hydroxyles libres. Nous sommes alors confronté, pour un carbone donné, à la comparaison de déplacements chimiques dans des espèces très différentes. L'expérience montre (tableau I) que pour des groupes très électronégatifs comme le trichloroacétyle ou le mésyle, mais aussi le groupe méthyle, la grandeur des effets α et l'alternance de signe entre les effets α et β ⁽¹⁾ autorisent avec une très grande marge de sécurité l'affectation des carbones par ce procédé. On dispose donc d'un moyen "chimique" pour sucres libres. Ceci représente un grand avantage sur la double irradiation sélective hétéronucléaire⁽¹⁾ très difficile à réaliser le plus souvent sur de telles espèces, par suite de l'imbrication des massif protoniques.

Le tableau II rassemble les déplacements chimiques obtenus pour les mêmes

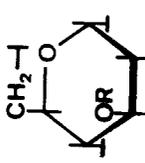
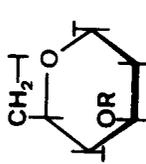
TABLEAU I

	C1	C2	C3	C4	C5	C6		C1	C2	C3	C4	C5	C6
R = H-	93,364	72,731	74,070	70,966	72,731	61,959		97,199	75,409	77,174	70,966	77,053	62,080
R = CH ₃ CO-	93,242	70,966	76,566	69,019*	72,427	61,530		96,955	73,583*	78,635*	69,019*	76,870	61,776
R = CH ₂ ClCO-	-0,122	-1,765	+2,496	-1,947	-0,304	-0,429		-0,244	-1,826	+1,461	-1,847	-0,183	-0,304
R = CH ₂ ClCO-	93,364	70,966	78,696	69,080	72,488	61,898		97,070	73,583	80,522	69,080	76,931	61,898
R = CCl ₃ CO-	-	-1,765	+4,626	-1,886	-0,243	-0,061		-0,129	-1,826	+3,348	-1,886	-0,122	-0,878
R = CH ₃ -	93,364	70,723	82,165	68,775	72,488	61,504		97,016	73,279	83,748	68,775	76,870	61,654
R = CH ₃ -	-	-2,008	+8,095	-2,191	-0,243	-0,455		-0,183	-2,130	+6,574	-2,191	-0,183	-0,426
R = CH ₃ -	93,364	72,245	83,991	70,358	72,731	61,776		97,138	74,740	86,608	70,236	77,053	61,898
R = CH ₃ SO ₂ -	-	-0,486	+9,921	-0,608	-	-0,183		-0,061	-0,669	+9,534	-0,730	-	-0,182
R = CH ₃ SO ₂ -	93,547	70,845	86,730	68,836	72,549	61,654		96,955	73,523	88,130	68,836	76,627	61,776
	+0,183	-1,886	+12,660	-2,130	-0,182	-0,305		-0,244	-1,886	+10,956	-2,130	-0,426	-0,204

Légende : Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.
 Le nombre inférieur de chaque case constitue l'écart ($\Delta\delta$) par rapport au composé de référence : D-glucose pour le tableau I, D-glucose peracétylé pour le tableau II.

* Ces valeurs sont en accord avec celles de Bundle, Jennings et Smith (3) pour le 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose.

TABLEAU II

	C1	C2	C3	C4	C5	C6		C1	C2	C3	C4	C5	C6
R = CH ₃ CO-	89,165	69,323	69,932	68,045	69,932	61,593		91,782	70,358	72,853	67,923	72,853	61,593
R = CH ₂ ClCO-	89,043	69,140	71,940	67,923	69,932	61,593		91,721	70,175	74,740	67,801	72,671	61,593
R = CCl ₃ CO-	-0,122	-0,183	+2,008	-0,122	-	-		-0,061	-0,183	+1,887	-0,122	-0,182	-
R = CH ₃ -	89,104	68,228	74,922	67,132	69,932	61,350		91,660	69,567	77,479	67,132	72,731	61,350
R = CH ₃ -	-0,061	-1,095	+4,990	-0,913	-	+0,243		-0,122	-0,791	+4,626	-0,791	-0,122	-0,243
R = CH ₃ -	89,408	71,332	78,331	69,201	70,297	61,959		92,086	71,332	81,435	68,897	72,975	61,959
R = CH ₃ SO ₂ -	+0,243	+2,009	+8,399	+1,156	+0,365	+0,366		+0,304	+0,974	+8,582	+0,974	+0,122	+0,366
	89,225	68,836	76,748	67,193	69,993	61,411		91,538	69,810	78,574	67,375	72,488	61,411
	+0,060	-0,487	+6,816	-0,852	+0,061	-0,182		-0,244	-0,548	+5,721	-0,548	-0,365	-0,182

Pour la légende, voir tableau I.

— = OAc.

substituants que ceux du tableau I mais pour des substrats peracétylés. Dans ce cas le $\Delta\delta$ est calculé par rapport au glucose pentaacétate. On peut constater que la règle de l'alternance des signes des effets α et β est encore respectée. Toutefois cette remarque est caduque dans le cas du groupe méthyle dont l'effet $\Delta\delta$ est cependant le plus prononcé. La raison en est probablement que le $\Delta\delta$ occasionné par le substituant relève plus d'une contribution stérique au contraire des esters dont l'effet dominant semble se rattacher plutôt à une influence électronégative dominante. A partir de ces observations il semble possible de conclure qu'il n'y a pas un très grand avantage à rechercher pour l'attribution des carbones, la plus grande similitude des substrats comparés. Il paraît préférable de s'attacher à choisir un substituant présentant d'une part un effet α suffisamment grand et d'autre part un effet β négatif. Ce second effet permet ainsi de corroborer les indications de l'effet α . De ce point de vue l'emploi d'un ester tel que trichloroacétate ou mésylate doit être préféré à celui du groupement méthyle.

Les différents composés ont été préparés par estérification du 1,2;5,6-diisopropylidène α -D-glucofuranose et traitement acide pour libérer les positions 1,2,5 et 6. Pour les dérivés du tableau II, l'acétylation a été réalisée dans les conditions classiques.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Brucker WP60 dans D_2O (référence externe T.M.S. en tube capillaire) pour les dérivés libres et dans $CDCl_3$ (T.M.S. en référence interne) pour les dérivés acétylés.

Remerciements

Nous remercions Mesdemoiselles D. Bassieux et M. L. Dheu pour leur collaboration technique.

Références

- (1) M.R. VIGNON et Ph.J.A.VOTTERO, Résultats non publiés.
- (2) Y. TERUI, K. TORI et N. TSUJI. Tetrahedron Letters, 621 (1976).
- (3) D.R. BUNDLE, H.J. JENNINGS et I.C.P. SMITH, Can. J. Chem., 51, 3812 (1973).