

INTRINSIC ASYMMETRY. ITS EFFECT ON THE CHEMICAL SHIFT OF GROUPS
WHICH ARE NOT DIASTEREOTOPIC : Note rectificative.

J. REISSE

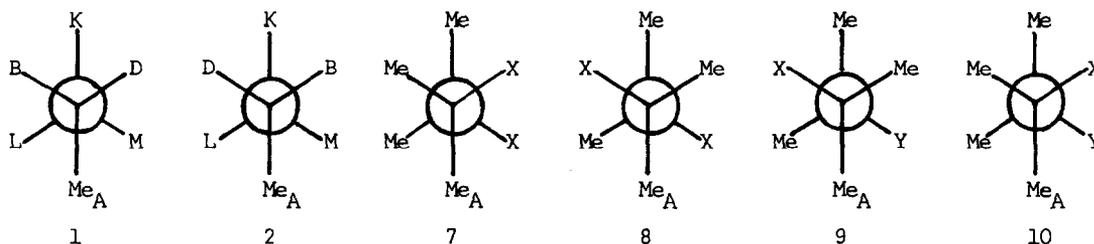
Chimie Organique E.P., Université Libre de Bruxelles, 50, avenue
F.D. Roosevelt, B 1050 Bruxelles, Belgique.

J.E. ANDERSON

Ralph Forster Laboratory of Organic Chemistry, University College,
Gower Street, London WC1E6BT, England.

(Received in France 14 February 1977; received in UK for publication 20 May 1977)

Cette note constitue un rectificatif à l'article publié récemment par l'un d'entre nous (J.E. Anderson⁽¹⁾) et qui concerne l'asymétrie intrinsèque et ses conséquences en résonance magnétique nucléaire. Cet article contient un certain nombre d'affirmations inexactes que nous souhaitons corriger. La première de ces affirmations concerne la possibilité d'étudier les effets de l'asymétrie intrinsèque au niveau de groupes qui ne sont pas diastéréotopiques. Il nous faut reconnaître que les groupes Me_A dans les molécules 1 et 2, 7 et 8, 9 et 10 sont diastéréotopiques par comparaison externe au sens où ce terme a été défini par Mislow et Raban⁽²⁾.



Compte tenu de ce qu'il est non fondé^(2,3) d'établir une distinction nette entre diastéréotopie par comparaison interne et diastéréotopie par comparaison externe en ce qui concerne leurs conséquences en RMN, il nous faut donc conclure que les résultats rapportés dans l'article cité relèvent incontestablement de l'étude de la diastéréotopie par RMN.

La particularité de notre étude⁽¹⁾ tient à ce que nous examinons des dérivés éthaniques dans des conditions d'échange infiniment lent. Dans ces conditions, 7 et 8 ou 9 et 10 sont des diastéréoisomères au même titre que 1 et 2.

Dans les conditions d'échange rapide, la situation devient différente. 1 et 2 demeurent des diastéréoisomères et les groupes Me_A restent anisochrones. En revanche, la distinction entre 7 et 8 (il en est de même pour 9 et 10) disparaît. Les groupes CH_3 géminés deviennent

énantiotopiques et donc isochrones. Cette remarque illustre l'importance du facteur temps lorsque l'on envisage le problème de l'anisochronie en RMN.

Les valeurs numériques rapportées dans l'article cité⁽¹⁾ concernent l'anisochronie de groupes diastéréotopiques par référence externe et ceci en l'absence de tout phénomène d'échange, mis à part ceux qui rendent équivalents les hydrogènes des groupes CH_3 . Cette anisochronie est incontestablement une mesure de la différence d'environnement électronique entre les deux sites comparés. Par ailleurs, le terme d'asymétrie intrinsèque est généralement utilisé pour décrire une situation caractéristique de conditions d'échange rapide et d'équipopulation des conformations en équilibre. Dès lors, lorsque nous avons affirmé⁽¹⁾ que l'anisochronie mesurée dans des conditions d'échange lent était une mesure quantitative de l'asymétrie intrinsèque, il est évident que le terme d'asymétrie intrinsèque est utilisé là dans un sens différent de celui communément admis. Nous croyons, toutefois que l'on peut affirmer qu'une compréhension meilleure des facteurs qui conditionnent les anisochronies que nous mesurons sur des molécules figées devrait conduire à une meilleure compréhension des facteurs qui provoquent l'anisochronie résultant de l'asymétrie intrinsèque dans les situations d'échange rapide et d'équipopulation conformationnelle.

Bibliographie

1. J.E. Anderson, *Tetrahedron* **32**, 2789 (1976)
2. K. Mislow and M. Raban, p.1 in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Ed. N.L. Allinger and E.L. Eliel, Interscience Publishers (1967)
3. J. Reisse, R. Ottinger, P. Bickart and K. Mislow, résultats à paraître.