

I. GROSU
S. MAGER

G. PLÉ
M. DĂRĂBANTU

APLICAȚII ALE
RMN
ÎN
ANALIZA STRUCTURALĂ
ORGANICĂ



CLUJ
UNIVERSITY PRESS
1996

Prefață

Diversitatea și complexitatea structurii compușilor organici furnizați de natura vie sau sintetizați în laboratoare, în vederea satisfacerii celor mai variate nevoi ale societății umane sau a elucidării unor subtile fenomene ale naturii, ridică în fața specialistului probleme dificile a căror rezolvare necesită în mod impetuos metode de investigare de mare finețe și acuratețe. Printre cele mai eficiente metode fizice care au revoluționat literalmente în a doua jumătate a secolului nostru analiza structurală organică se numără în mod neîndoielnic rezonanța magnetică nucleară (RMN).

Fără a mai menționa bazele fizice ale fenomenului și a mai prezenta noțiunile elementare utilizate în legătură cu determinarea structurii compușilor organici, cartea de față se vrea un ghid pus la îndemâna studenților facultăților de chimie, a cadrelor didactice, a cercetătorilor din domeniul chimiei, care odată cu diseminarea în țară a aparatelor RMN de înaltă performanță, capabile să valorifice rezultatele obținute și prin tehnicile bidimensionale, doresc să-și îmbunătățească cunoștințele în domeniu.

Pornind de la exemple concrete, de la structuri rezolvate până în cele mai mici amănunte, mergând până la detalii de finețe, de natură stereochemică, sunt trecute în revistă clasicele metode monodimensionale (1D) la care se adaugă și NOEdiff. (o variantă a aplicării Efectului Overhamer Nuclear), APT (Attached Proton Test) și DEPT (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer). Sunt prezentate de asemenea și câteva exemple ilustrative ale fenomenului ASIS (Aromatic Solvent Induced Shift).

Dintre experimentele RMN bidimensionale (2D) sunt exemplificate atât cele homonucleare (COSY, COSYLR, HOMO 2DJ) cât și cele heteronucleare (HETCOR, HETCOR 2DJR, HETCORLR).

Marea majoritate a exemplurilor prezentate sunt selecționate dintre cele care fac obiectul unor cercetări originale, publicate de autori în revistele din țară și din străinătate.

Autorii

VI. CUPRINS

I.	INTRODUCERE	5
1.	PRINCIPALELE TEHNICI RMN	7
1.1.	Rezonanța magnetică nucleară protonică	7
1.2.	Rezonanța magnetică nucleară a ^{19}F	9
1.3.	Rezonanța magnetică nucleară a ^{13}C	10
1.4.	Tehnici RMN bidimensionale	12
1.4.1.	Tehnici 2D Homonucleare	13
1.4.2.	Tehnici 2D Heteronucleare	15
1.5.	Aplicații ale Rezonanței Magnetice Nucleare Dinamice	16
1.6.	Aplicații ale Rezonanței Magnetice Nucleare în stereochimie	20
1.6.1.	Deducerea structurilor	20
1.6.2.	Studiul echilibrului conformațional și configurațional	22
2.	SPECTRE REZOLVATE	23
2.1.	Spectre ^1H RMN, COSY și NOEDiff.	25
2.2.	Spectre ^{13}C RMN și HETCOR	31
3.	NOTE ȘI REFERINȚE	35
II.	APLICAȚII ALE RMN ÎN ANALIZA STRUCTURALĂ A UNOR SISTEME HETEROCICLICE HEXAATOMICE SATURATE	37
1.	DERIVAȚI AI 1,3-DIOXANULUI SUBSTITUIȚI CU GRUPĂRI ACHIRALE SAU CHIRALE	39
1.1.	1,3-Dioxani 2,5-substituiți	39
1.1.1.	Considerații referitoare la stereochimia compușilor	39
1.1.2.	2-Alchil și 2-aryl-1,3-dioxani (compuși achirali)	40
1.1.2.1.	Spectre RMN	40
1.2.	Compuși obținuți de la <i>orto</i> -ftaldialdehidă	44
1.3.	1,3-Dioxani substituiți cu grupări chirale	51
1.3.1.	Considerații generale	51
1.3.2.	Derivați obținuți prin cetalizarea benzoinei	51
1.3.3.	Derivați obținuți prin cetalizarea unor α -alchil- β -cetoesteri	53

1.3.4.	1,3-Dioxani chirali bromurați	55
2.	APLICAȚII ALE RMN ÎN ANALIZA STRUCTURALĂ A UNOR SPIRO-1,3-DIOXANI	67
2.1.	Considerații referitoare la stereochemia compușilor	67
2.2.	Monospirani cu structură semiflexibilă	69
2.3.	Monospirani cu structură anancomerică	74
2.4.	Derivați cu schelet de 2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan	76
2.5.	Dispiro-1,3-dioxani	80
2.6.	Trispiro-1,3-dioxani	86
2.7.	Spiro-1,3-dioxani având centre de chiralitate în structura spiranică	90
2.8.	Spiro 1,3-dioxani bromurați la schelet	95
3.	REFERINȚE	103
III.	ANALIZĂ STRUCTURALĂ PRIN METODE RMN A UNOR COMPUȘI (A)CICLICI SATURAȚI, DERIVAȚI SAU PRECURSORI AI <i>l-p</i> NITROFENILSERINOLULUI	105
1.	INTRODUCERE	107
2.	DIASSTEREOMERIE ȘI DIASSTEREOTOPICITATE	108
3.	FENOMENE DINAMICE	127
3.1	Legături de hidrogen	127
3.2.	Inversia de inel	131
3.3.	Tautomeria inel-catenă	134
4.	REFERINȚE	152
IV.	ANALIZĂ STRUCTURALĂ PRIN METODE RMN A UNOR COMPUȘI NESATURAȚI, CARBOCICLICI ȘI CU SCHELET TETRAHIDROFURANIC	155
1.	ALDEHIDE POLIENICE	157
2.	ALCOOLI NESATURAȚI ȘI COMPUȘI CARBOCICLICI	168
3.	DERIVAȚI CU INEL TETRAHIDROFURANIC	172
4.	REFERINȚE	176

V. INDEX ALFABETIC

177

VI. CUPRIŃS

187