

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

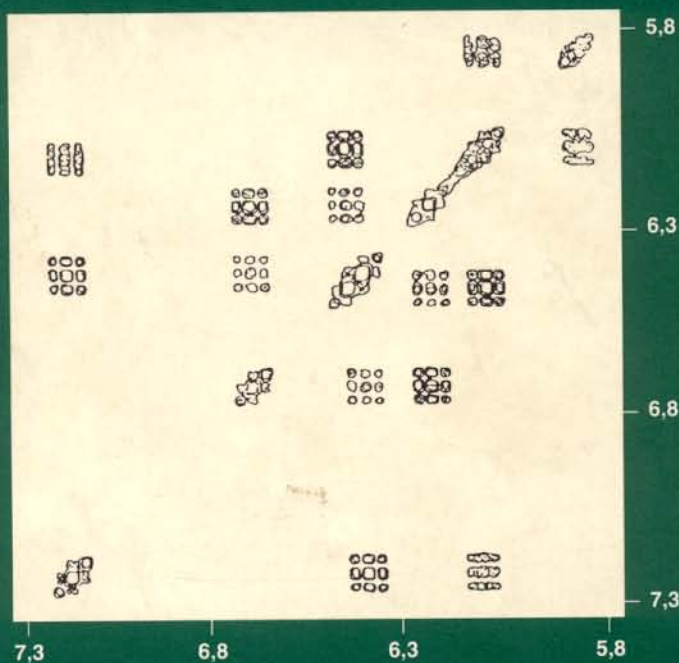
APPLIQUÉE À L'ANALYSE STRUCTURALE DE COMPOSÉS ORGANIQUES

G.PLE

I. GROSU

S. MAGER

M. DARABANTU



1999

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

PREFACE

La Résonance Magnétique Nucléaire constitue une des techniques d'analyses modernes parmi les plus efficaces pour la détermination de la structure et de la stéréochimie de molécules organiques complexes.

Ce livre rassemble un grand nombre d'analyses structurales de composés synthétisés en majorité par les auteurs. Ces exemples concrets ont fait l'objet d'analyses et d'études approfondies et ont été publiés, par les auteurs, dans diverses revues internationales.

Il ne s'agit pas d'un livre de Résonance Magnétique Nucléaire théorique mais d'un recueil de spectres variés qui pourront servir d'exemples pour des analyses ultérieures. Le présent ouvrage se veut être un guide pour les étudiants de 3^{ème} cycle pour la détermination structurale de nouveaux composés en chimie organique fine.

A partir des méthodes monodimensionnelles classiques mais surtout par l'utilisation judicieuse et adéquate de programme de RMN bidimensionnelle homo et hétéronucléaire, le chercheur organicien pourra déterminer la structure et la stéréochimie de nouveaux composés avec une grande exactitude et précision.

Ce livre écrit par des chimistes organiciens pour des chimistes organiciens sera un outil essentiel et majeur pour l'analyse structurale de nouveaux composés organiques de structures complexes.

Pour la plupart, les spectres décrits ont été réalisés sur un appareil Bruker 360 MHz ou 400 MHz au Centre Régional Universitaire de Spectroscopie de l'Université de Rouen, Faculté de Sciences, IRCOF, Mont Saint Aignan.

Les auteurs

TABLE DES MATIERES

Préface	IX
Introduction	XI
Première partie	1
Principaux aspects de la Résonance magnétique nucléaire moderne	3
1. La RMN monodimensionnelle (1D)	3
1.1. Généralités	3
1.2. RMN du proton	5
1.2.1. Généralités	5
1.2.2. Rappels sur les séquences impulsionsnelles utilisées	7
1.2.2.1. Acquisition des spectres RMN ^1H	7
1.2.2.2. Effet Overhauser homonucléaire	8
1.3. RMN du ^{13}C	11
2. La RMN bidimensionnelle (2D)	13
2.1. Généralités	13
2.2. Différentes types de RMN 2D	16
2.2.1. 2D J résolue	16
2.2.2. 2D corrélée	16
2.2.2.1. Corrélation $^1\text{H} / ^1\text{H}$ COSY	16
2.2.2.2. Corrélation $^1\text{H} / ^1\text{H}$ COSY LR (Long Range)	19
2.2.2.3. COSY $^1\text{H} / ^1\text{H}$ Phase Sensitive:	20
2.2.2.4. 2D J Résolue: homonucléaire $^1\text{H} / ^1\text{H}$	22
2.2.2.5. Corrélation hétéronucléaire $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$	24
3. La RMN et l'analyse stéréochimique	26
3.1. Composition d'un mélange de stéréoisomères	26
3.2. Analyse stéréochimique	26
3.3. Equilibres conformationnels et configurationnels	29
4. Références bibliographiques	38
Deuxième partie	39
I. Analyse structurale et stéréochimique de composés polyfonctionnels à fonctionnalité variée	41
1. Aldéhydes polyéniques	41
1.1. 5-Phénylpenta-2,4-dièneal	44

1.2. 7-Phénylhepta-2,4,6-triènal	47
1.3. 10-Méthylundéca-2,4,6,8-tétraènal	52
1.4. 9-Phényldéca-2,4,6,8-tétraènal	55
1.5. 14-Méthylpentadéca-2,4,6,8,10,12-hexaènal	59
1.6. 11,11-Diéthoxyundéca-2,4,6,8-tétraènal	63
1.7. Application: détermination des déplacements chimiques des ^1H et des ^{13}C des aldéhydes polyéniques	66
1.8. 9-(2',5'-Diméthyltertiobutylsiloxypényl)nona-2,4,6,8- tétraènal	69
1.9. 5,5-Diphényl-3-méthyl-penta-2,4-diènal	73
1.10 3-Méthylène-5-phényl-penta-4-ènal	76
2. Diène diol et diène dione	78
2.1. 2,7-Dihydroxy-octa-3,5-diène	79
2.2. 2,7-Dioxoocta-3,5-diène	80
3. Diiodoalcène, diiodoène aldéhyde et ène iodoalcool	81
3.1. 1,1-Diiodo-2,4-diméthyl-penta-1-ène	82
3.2. 4,4-Diiodo-3-méthyl-but-3-ène-al	84
3.3. 4-Iodo-3-méthyl-but-3-ène-1-ol	86
4. Analyse d'un cumuléne, le 1,1,8,8-tétraméthoxy-3,6- diméthyl-octa-3,4,5-triène	88
5. 1,1-Diméthoxy-5-hydroxy-3-méthyl-5-phényl- penta-3-ène	91
6. Détermination de la stéréochimie d'un cyclopropane polyfonctionnel par l'utilisation de chélate d'Europium	93
7. Composé 1,3-dioxanique	96
8. Analyses de diverses lactones	99
8.1. (2R,3S,4R)-2,3-dihydroxy-4-éthylbutyrolactone	99
8.2. (2R,3S,4R)-2,3-Dipivaloxy-4-méthylbutyrolactone	101
8.3. (2R,3S,4S)-2,3-Dipivaloxy-4-méthylbutyrolactone	103
9. Références bibliographiques	105
II. Composés hétérocycliques saturés à cycle à six	107
1. Composés 1,3-dioxaniques monocycliques	107
1.1. 1,3-Dioxanes-2,5-disubstitués	107
1.1.1. Considérations stéréochimiques	107
1.1.2. 2-Alkyl et 2-aryl-1,3-dioxanes (composés achiraux)	108
1.2. 1,3-Dioxanes dérivés de l' <i>ortho</i> - et du <i>para</i> -phthaldialdéhyde	114
1.3. 1,3-Dioxanes substitués par des groupes chiraux	126
1.3.1. Généralités	126

1.3.2. Cétals dérivés de la benzoïne	126
1.3.3. Cétals dérivés d' α -alkyl- β -cétoesters	129
1.3.4. 1,3-Dioxanes bromés chiraux	130
2. Applications de la RMN à l'analyse structurale des spiro-1,3-dioxanes	145
2.1. Considérations sur la stéréochimie des composés	145
2.2. Composés monospiraniques à structure semi-flexible	147
2.3. Monospiranes à structure anacomérique	153
2.4. Composés à squelette 2,4,8,10-tétraoxaspiro[5.5]undécane	156
2.5. Dispiro-1,3-dioxanes	162
2.6. Trispiro-1,3-dioxanes	169
2.7. Spiro-1,3-dioxanes possédant des centres chiraux dans le squelette spiranique	175
2.8. Spiro-1,3-dioxanes bromés	182
3. Références bibliographiques	188
III. Analyse structurale par RMN de composés (a)cycliques saturés dérivés ou précurseurs du <i>l</i>-<i>p</i>-nitrophénylsérinol	191
1. Introduction	191
2. Diastéréoisomérisation et diastéréotopie	192
3. Phénomènes dynamiques	225
3.1. La liaison hydrogène	225
3.2. Inversions de cycle	247
4. Références bibliographiques	252