



Diversité Organique et Expériences RMN: Couplages géminés proton-proton

Tianasoa Ramamonjy Manoelson

Table de matières



U1: Répartition structurale et facteurs

- Introduction
- Objectifs
- Prérequis

Chapitre 1: Répartition structurale

- Objets du chapitre 1
- Prérequis

1.1 Groupe des fragments méthyléniques sp²

- 1.1.1 Le groupe des dérivés du formaldéhyde avec des larges constantes de couplage positives
- 1.1.2 Le groupe des dérivés de cumulènes avec des larges constantes de couplage négatives
- 1.1.3 Le groupe des dérivés éthyléniques avec des constantes de couplage positives ou

1.2 Groupe des fragment méthylénique avec un carbone sp³

- 1.2.1 Groupe des acycliques de type X-CH₂-H
- 1.2.2 Groupe des acycliques de type X-CH₂-Y
- 1.2.3 Groupe des hétérocycliques X-CH₂-Y
- 1.2.4 Groupe des cycliques C-CH₂-C

Chapitre 2: Facteurs électroniques et structurales

- Objets
- Prérequis

2.1 Schémas d'incrémentation des constantes de couplage

2.2 Effets des substituants hétéroatomiques en alpha et bêta

- 2.2.1. Effet inductif attracteur des substituants électronégatifs en alpha aux fragments méthyléniques (surtout pour les composés hétérocycliques).
- 2.2.2. Effet inductif des substituants attracteurs en bêta aux fragments méthyléniques .
- 2.2.3. Donation de pair d'électron (transfert de charge hyperconjugatif) par un hétéroatome en alpha

2.3 Hyperconjugaison du fragment -CH₂- avec double liaison adjacente

- 2.3.1 Mécanisme
- 2.3.2 Courbe de Barfield-Grant
- 2.3.3 Courbe de Cookson and al.

Unité 2: Couplages géminés à travers un carbone sp²

- Introduction
- Objectifs
- Préalables

Chapitre 1: Fragment oléfinique acyclique

- Objets du chapitre 1
- Préalables

1.1 Fragments acycliques: Occurrences

- Occurrence 1: intermédiaire pour bis-hétéroannulation
- Occurrence 2: eugenyl-β-rutinoside
- Occurrence 3: Colebrin B
- Occurrence 4: ent-6β,8a-dihydroxyabda-13(16),14-diène
- Occurrence 5: produits monoozides

1.2 Topiques des produits et rmn

- Topique 1: Colebrin A
- Topique 2: Halimadiène
- Topique 3: Flavanone dimérique
- Topique 4: Epicinhoncinol

1.3 Activités sur couplages et structures

- Activité 1: Rare carbonate organique
- Activité 2: azabutadiène
- Activité 3: Simulation du spectre rmn du 2-chloroacrylonitrile

Chapitre 2: Couplages des protons exométhyléniques

- Objets du chapitre 2

- Préalables

2.1 Occurrences

- Occurrence 1: Gonimine
- Occurrence 2: Nymania
- Occurrence 3: Dérivé caryophyllène
- Occurrence 4: Lactones sesquiterpéniques
- Occurrence 5: Composé bicyclique

2.2 Topique des produits et rmn

- Topique 1: Villosin
- Topique 2: Uléine
- Topique 3: Caffeate de norneohopane
- Topique 4: Spectre COSY du jeunicin

2.3 Activités

- Activité 1: Dérivé bis-bromobenzoate de germacranolide
- Activité 2: Dérivé d'ester diterpénoïde ent-kaurane
- Activité 3: Vomitoxine

Unité 3: Groupements CH₂ en α des hétéroatomes dans les cycles

- Introduction
- Objectifs
- Préalables

Chapitre 1: Hétérocycles à 3, 4 et à 5 chaînons

- Introduction
- Objectifs
- Préalables

1.1 Occurrences

- Occurrence 1: Acide septolique et cycles à 3 chaînons
- Occurrence 2: Cycles à 4 chaînons
- Occurrence 3: Lactone sesquiterpénique 1,4-déoxypseudoanisatin
- Occurrence 4: Lignan Sieversol.
- Occurrence 5: COSY germanocranolide A9

1.2 Topique des produits et rmn

- Topique 1: COSY de l'alcaloïde gelsemine
- Topique 2: Lignane Pinoresinol
- Topique 3: Configuration des aza-bicyclo-heptanes
- Topique 4: Alcaloïde Zephyranthine

1.3 Activités couplages/structures

- Activité 1: Lignan 8-Hydroxypiresinol
- Activité 2: Lignan Olivil
- Activité 3: Alcaloïde 1,2-O-Diacetylzephyranthine

Chapitre 2: Hétérocycles à 6 chaînons

- Introduction
- Objectifs
- Prérequis

2.1 Occurrences

- Occurrence 1: Alcaloïde de la série des Nb(C₂₁)-sécurane: 12-hydroxy-epi-malgashanol
- Occurrence 2: Dérivé flavonoïdique tephrosin
- Occurrence 3: Lactone sesquiterpénique: Néodunnianine
- Occurrence 4: Effets électroniques dans les méthylthianes

2.2 Topique des produits et rmn

- Topique 1: Lactone sesquiterpène : 6-déoxypseudoanistane
- Topique 2: Conformation des dérivés octahydropyrido[1,2-c]1,3-oxazines.
- Topique 3: Dérivé octahydropyrido[1.2-c]-1,3-oxazine
- Topique 4: Trans-9,5-H-3-Methyloctahydropyrido[1.2-c]-1.3-oxazine

2.3 Activités couplages/structures

- Activité 1: Dérivés aryliques des 1,4-dithianes
- Activité 2: Calcul des effets d'éclipse de l'atome de soufre
- Activité 3 : Conformères des dérivés de 1,3-oxazine[4.4.0]nonanes

Unité 4: Groupements C-CH₂-C dans les composés cycliques

- Introduction
- Objectifs
- Préalables

Chapitre 1: Cycles à 3, 4 et à 5 chaînons

- Objets du chapitre 1
- Préalables

1.1 Occurrences

- Occurrence 1: Cyclobuxine

Occurrence 2: Dérivé thiophénol[b]homotropine
Occurrence 3: Dérivés cyclobutaniques
Occurrence 4: Dérivé ginkgolide
Occurrence 5: Dérivé limonoïde

1.2 Topique des produits et rmn

Topique 1: Dérivé triterpénoïdique - Lactone d'acide acacique
Topique 2: Epoxydation d'un oléfine
Topique 3: Stéroïde stemmoside A
Topique 4: Cardenolide k-strophanthin-bêta
Topique 5: Conformation dérivé cyclohexanone

1.3 Activités couplages/structures

Activité 1: Stéroïdes isolés du Solenostemma argel
Activité 2: Substituants halogènes sur les dérivés cyclobutaniques
Activité 3: Dérivé diterpénoïde glucoside pieriformoside G-I
Activité 4: Spectre 1 H du dérivé diaza-2,3-bicyclo[2.2.1]heptane

Chapitre 2: Cycles à 6 chaînons et plus

- Objets du chapitre 2
- Préalables

2.1 Occurrences

Occurrence 1: Dérivé dichloro-carbodiimide naturel Axynissane
Occurrence 2: Influence double liaison dans l'hesperidin
Occurrence 3: Dérivé diterpénoïde anti-VIH Ovatodiolide
Occurrence 4: Alcaloïde pyrrolizidine seneciphylline
Occurrence 5: Mesures crystallographiques et ²J

2.2 Topique des produits et rmn

Topique 1: Alcaloïde dicentrine
Topique 2: Alcaloïde pyrrolizidine Otosenine
Topique 3: Spectre DQCOSY du remangiflavanone I
Topique 4: Lactone sesquiterpène guaianolide
Topique 5: COSY de l'annutol

2.3 Activités couplages/structures

Activité 1: Cyclisation du remangiflavone A
Activité 2: Isopavine N-oxyde amurensinine A
Activité 3: DQCosy Remangilone A (Triterpénoïde)
Activité 4: Conformation dérivé bicyclo[3.1.1]heptanone

Unité 5: Bref aperçu des effets de solvants sur ²J

- Introduction
- Quels mécanismes?