

CHROM. 5829

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE VAPEUR D'HÉLICÈNES
ET DE DIARYL-1,2 ÉTHYLÈNES

J. F. NICOUD, A. MORADPOUR, G. BALAVOINE ET H. KAGAN

Laboratoire de Synthèse Asymétrique, Bât. 420, Faculté des Sciences, 91-Orsay (France)

ET

R. H. MARTIN ET M. DEBLECKER

*Service de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles,
50, Av. F. D. Roosevelt, 1050 Bruxelles (Belgique)*

(Reçu le 1 novembre 1971)

SUMMARY

Gas chromatography of helicenes and 1,2-diaryl ethylenes

The Kováts retention indices on Silicone OV₁ of non-substituted helicenes, aza-helicenes and 1,2-diaryl ethylenes have been determined. Relations between these indices and the molecular structures of these compounds can be deduced. Moreover, series of homologues have been found which allow the indices of still unknown homologous compounds to be predicted.

INTRODUCTION

Dans de précédentes publications¹⁻³, nous avons décrit les premières synthèses asymétriques d'hélicènes par la lumière polarisée circulairement. Les moyens usuels d'analyse dans la série des hélicènes et produits apparentés sont la chromatographie liquide-liquide et les spectrographies UV et RMN^{4,5}. Nous avons cherché à voir si la chromatographie en phase vapeur ne serait pas d'une efficacité égale ou supérieure; nos résultats dans ce domaine font l'objet de cette publication.

Il est connu que l'analyse chromatographique des hydrocarbures polycycliques aromatiques est difficile dès que le nombre de noyaux aromatiques est grand. Elle nécessite l'utilisation de températures très élevées, donc de phases liquides stationnaires thermostables^{6,7} ou de phases stationnaires solides à base de sels minéraux⁸.

Nous avons choisi une phase stationnaire liquide, la Silicone OV₁, que nous avons utilisée dans de très bonnes conditions jusqu'à 340°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage

Pour toute cette étude, nous avons utilisé un chromatographe Carlo-Erba GI équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les colonnes, en acier inox, ont des longueurs variant entre 0.30 et 4.0 m et 2 mm de diamètre intérieur.

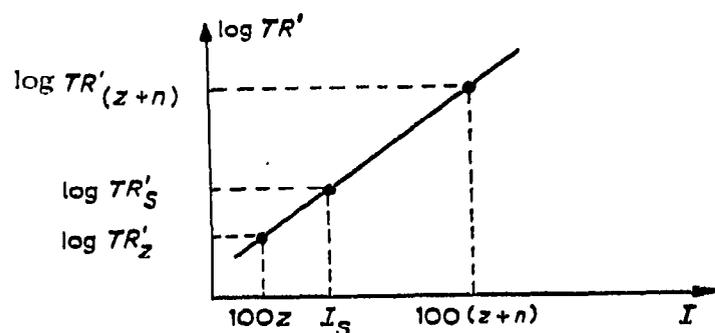
La phase stationnaire liquide est la Silicone OV₁ (Applied Science) à raison de 5 % en poids sur support Gas-Chrom Q (60-80 mesh). Le gaz vecteur est l'azote U, le débit étant de 50 ml/min. La température maximale utilisée a été de 340°.

Détermination des indices de rétention

Pour la détermination des indices de rétention de Kováts, nous disposons d'échantillons de *n*-alcanes jusqu'à C₄₀. (Nous remercions la Société Hewlett-Packard pour la fourniture de ces échantillons.)

Rappelons que, par définition, l'indice de rétention de Kováts d'un alcane normal à *z* atomes de carbones est 100*z* et que l'indice de rétention *I_S* d'un soluté *S* est obtenu par résolution graphique de la formule (1).

$$I_S = 100z + 100n \times \frac{\log TR'_S - \log TR'_z}{\log TR'_{(z+n)} - \log TR'_z} \quad (1)$$



où TR'_z = temps de rétention réduit de l'alcane en C_z
 $TR'_{(z+n)}$ = temps de rétention réduit de l'alcane en C_(z+n).
 TR'_S = temps de rétention réduit du soluté *S*.

Nous avons déterminé les indices *I* à plusieurs températures, ce qui nous conduit aux Tableaux I et II.

Des tableaux I et II nous déduisons les courbes représentant les variations de *I* en fonction de la température (Fig. 1 et 2.)

TABLEAU I

VARIATIONS DE L'INDICE DE RÉTENTION DES HÉLICÈNES ET BENZOLOGUES INFÉRIEURS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Hydrocarbure	Température (°C)									
	95	170	210	220	230	250	260	280	300	320
Naphtalène	1164									
Phénanthrène		1775		1832		1865				
Tétrahélicène			2390	2400	2455	2460				
Pentahélicène				2	0	2820	2841	2870	2925	3050
Hexahélicène							3200	3260		3335
Heptahélicène										3395
Octahélicène										3655
Nonahélicène										3700
										3958
										4040
										4265
										4350

Ces courbes nous permettent de calculer l'indice *I* dans une série pour la même température (Ex.: 275° et 300°, Tableau III; 300° Tableau V).

Les droites obtenues du pentahélicène au nonahélicène sont dans l'ensemble

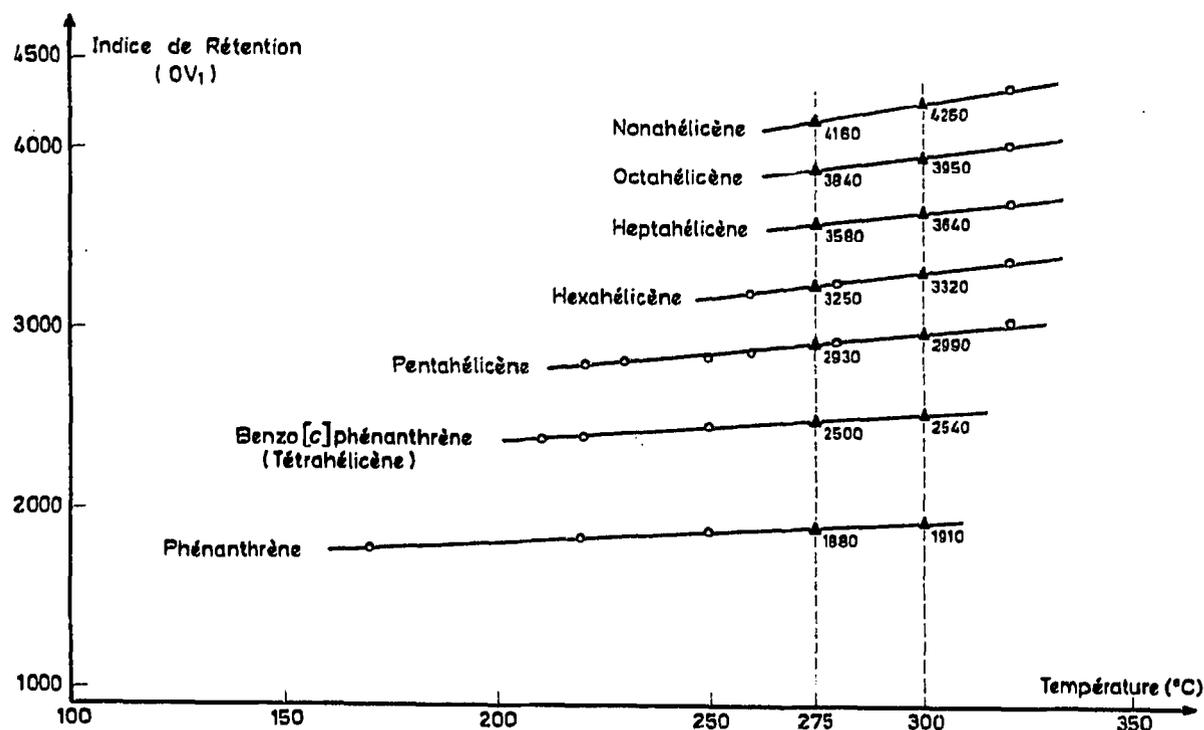


Fig. 1. Variation de l'indice de rétention d'hélicènes et de benzologues inférieurs en fonction de la température.

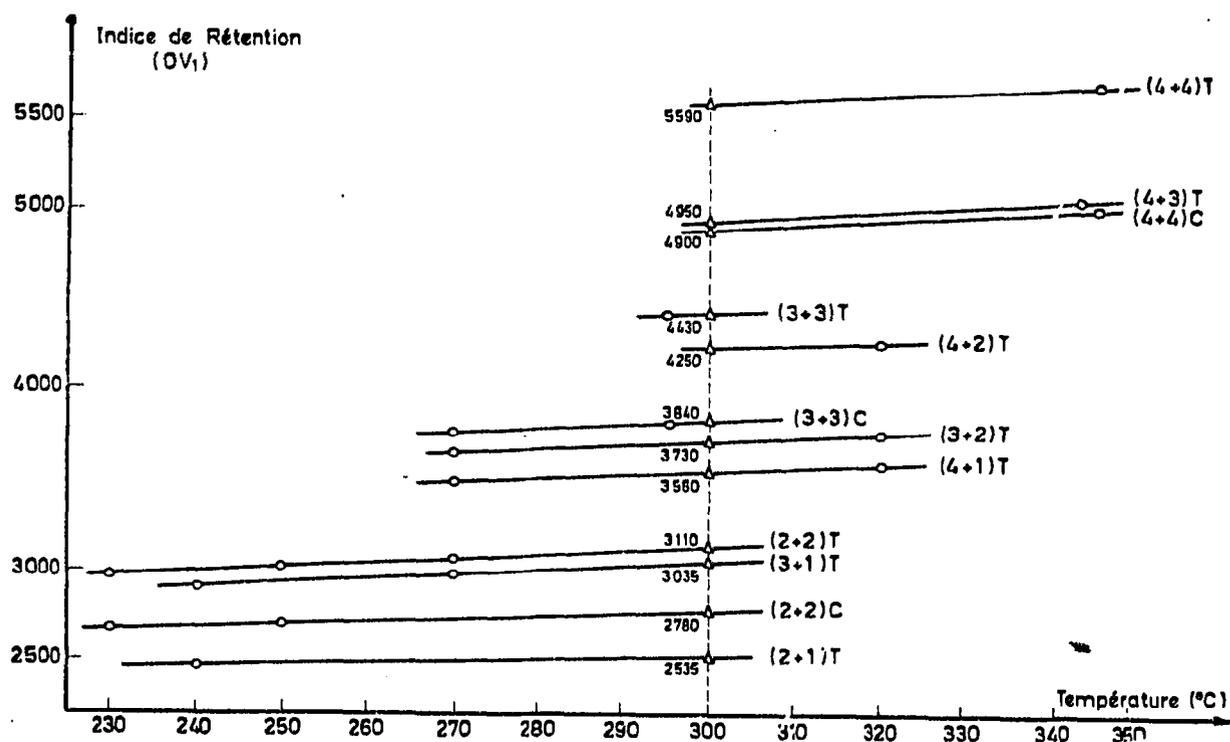


Fig. 2. Variation de l'indice de rétention de diaryl-1,2 éthylenes en fonction de la température.

TABLEAU II

VARIATIONS DE L'INDICE DE RÉTENTION DE DIARYL-1,2 ÉTHYLÈNES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Diaryl-1,2 éthylène ^a	Température (°C)								
	200	230 ^b	240	250	270	290	300	320	340
(2 + 1) T	2410		2460						
(2 + 2) C		2680		2690					
(2 + 2) T		2960	2930	3000	3010				
(3 + 1) T			2915		2975				
(4 + 1) T					3510			3610	
(3 + 2) T					3640		3730	3770	
(3 + 3) C					3775	3835			
(3 + 3) T						4420			
(4 + 3) T									5060
(4 + 4) C									5000
(4 + 4) T									5700
(6 + 1) T							4180	4180	

^a Voir la note * ou bas de p. 51.

parallèles, ce qui permet de déterminer un coefficient de température moyen de 3.55 points d'indice par °C.

Ce coefficient, reporté dans l'équation (2) permet de donner une formule donnant l'indice de rétention d'un hélicène à *n* noyaux, à une température donnée.

Résultats et discussions

Tous les hélicènes non substitués connus actuellement ont été étudiés et nous avons pu mettre au point les conditions qui rendent très facile leur analyse par chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU III

INDICES DE KOVÁTS D'HÉLICÈNES À 275° ET 300° SUR OV₁

	Hélicènes							
	Naphthalène	Phénanthrène	Tetra-	Penta-	Hexa-	Hepta-	Octa-	Nona-
<i>I</i> _{275°}	1275	1880	2500	2930	3250	3580	3840	4160
<i>I</i> _{300°}		1910	2540	2990	3320	3640	3950	4260

TABLEAU IV

INDICES DE KOVÁTS DES AZA-2 HÉLICÈNES

	Aza-2 hélicènes		
	Hexa-	Hepta-	Octa-
<i>I</i> _{260°}	3285	3577	3873
<i>I</i> _{280°}	3350	3640	3945

Nous avons également étudié quelques azahélicènes et la plupart des diaryl-1,2 éthylènes, précurseurs d'hélicènes dans leurs synthèses photochimiques*.

Pour tous ces composés, nous avons déterminé les indices de rétention de Kováts⁹ à différentes températures; nous avons vérifié que les indices de rétention varient linéairement en fonction de la température, ce qui signifie que nous sommes sur la branche asymptotique de l'hyperbole théorique¹⁰. A partir de ces ensembles de droites, nous pouvons déterminer, sans difficulté, les indices de rétention I des différents hélicènes, azahélicènes et diaryl-1,2 éthylènes pour une température donnée.

Hélicènes

Dans le Tableau III sont indiqués les indices de Kováts des hélicènes jusqu'au nonahélicène à 275° et à 300°.

A l'aide du Tableau III, nous pouvons mettre en évidence des relations remarquables entre les indices de Kováts et la structure moléculaire des composés étudiés.

Pour la série du naphthalène au nonahélicène (Tableau III), on constate que la courbe $I_{275^\circ} = f(\text{nombre de carbones})$ se compose de deux portions de droites (Fig. 3).

La première droite, du naphthalène au tétrahélicène, a une pente supérieure à la

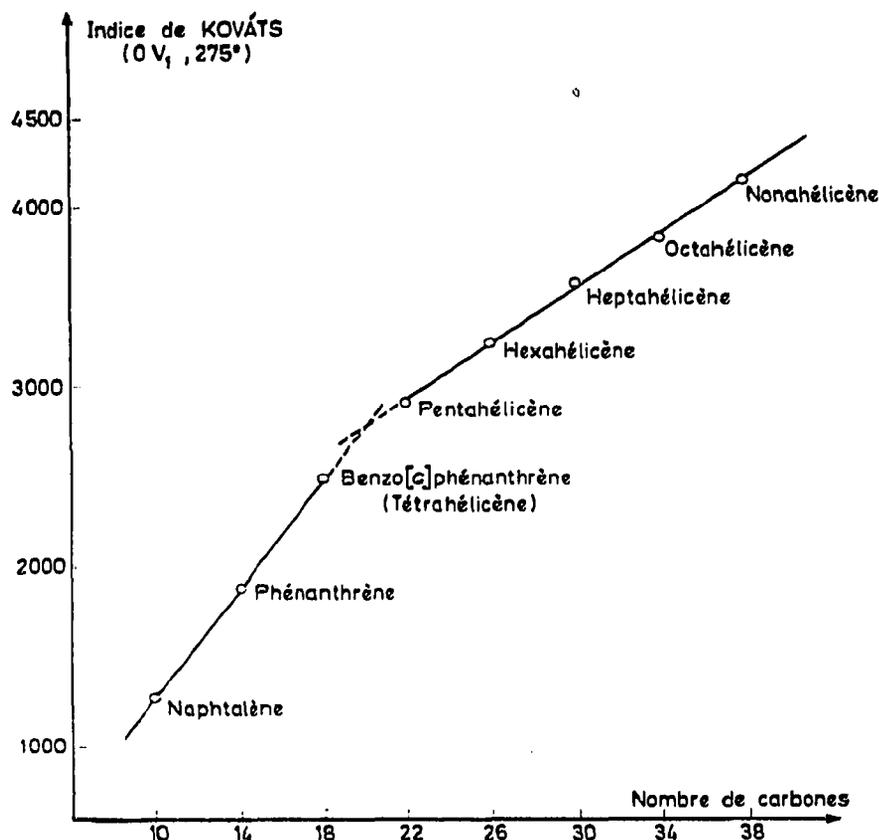


Fig. 3. Représentation des indices de Kováts sur OV_1 à 275° d'hélicènes et de benzologues inférieurs en fonction du nombre de carbones.

* De nombreux produits utilisés dans ce travail ont été préparés au cours des deux dernières années par des chercheurs de Bruxelles à qui nous exprimons notre gratitude.

seconde, cette dernière reliant les points du pentahélicène au nonahélicène. Nous pouvons en tirer quelques conclusions intéressantes :

(a) le pentahélicène est le premier terme non plan de la série (il a été dédoublé¹¹ du fait de sa structure hélicoïdale). Il est remarquable que ce soit entre le tétra- et le pentahélicène que se produise la rupture de pente de la courbe. La deuxième partie de la courbe est caractéristique de la structure hélicoïdale des hélicènes, qui est ainsi mise en évidence d'une manière très nette par une méthode purement chromatographique.

(b) La droite que l'on obtient, du penta- au nonahélicène, montre que les hélicènes forment une série homologue. Nous avons déterminé l'équation de cette droite, ce qui nous conduit, en admettant une variation moyenne de 3.55 points d'indice par °C, à une formule donnant l'indice de rétention d'un hélicène à n noyaux aromatiques pour la température θ (en °C), soit :

$$I_{\theta} = 425 + 310 n + 3.55 \theta \quad ; \quad n \geq 5 \quad (2)$$

Cette formule donne de bons résultats entre 250° et 350°, en accord à $\pm 2\%$ avec les résultats expérimentaux.

On peut donc, dès à présent, prévoir les indices de rétention sur OV₁ d'hélicènes encore inconnus tels que les déca-, undéca-, dodécahélicènes*. Le tridécahélicène étant connu¹², nous avons pu vérifier son appartenance à la série homologue mise en évidence chromatographiquement, en obtenant sur un même chromatogramme à 340° les octa-, nona- et tridécahélicènes. La courbe représentant les logarithmes des temps de rétention, en fonction du nombre de carbones, est effectivement une droite (Fig. 4 et 5).

(c) La série des hélicènes pourrait servir de référence pour déterminer les indices de rétention de composés à indices de Kováts élevés ($I \geq 3000$), compte tenu de la difficulté de disposer des n -alcane purs à nombre de carbones élevé. En prenant pour

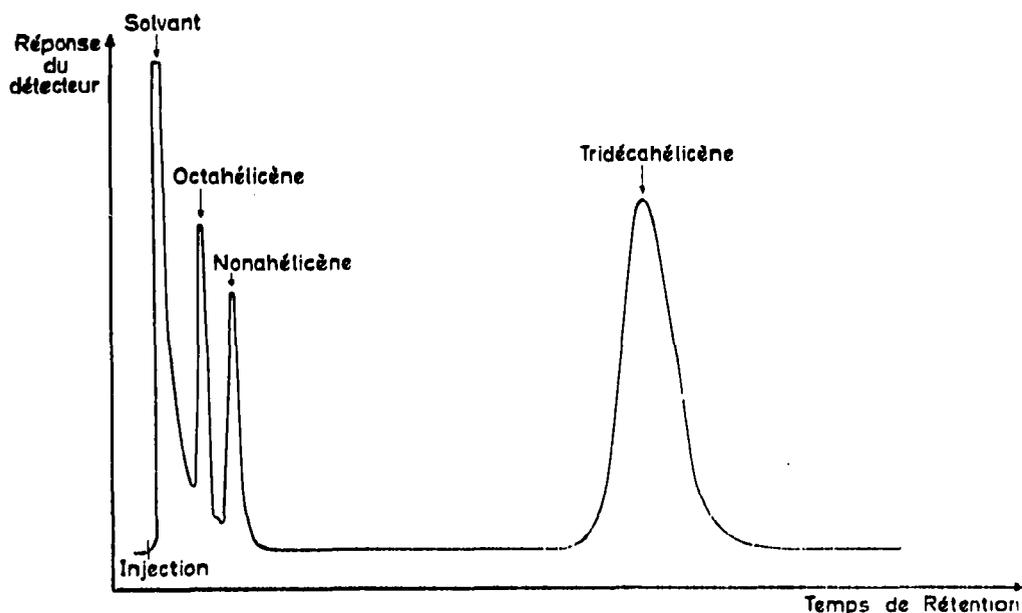


Fig. 4. Chromatogramme de l'octahélicène, du nonahélicène et du tridécahélicène; colonne OV₁, 4%, Gas-Chrom Q 60-80 mesh, 0.30 m, 340°; N₂ = 58 ml/min.

* Cette prévision vient d'être vérifiée dans le cas du undécahélicène¹³.

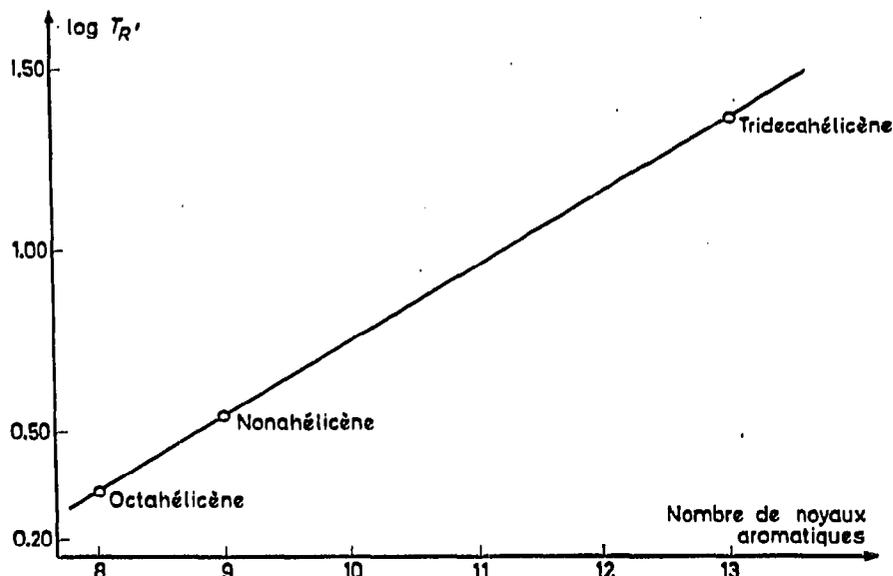


Fig. 5. Représentation du logarithme des temps de rétention réduits des octahélicène, nonahélicène et tridécahélicène en fonction du nombre de noyaux aromatiques.

référence l'octa- et le nonahélicène, on calcule ainsi, par la droite de la Fig. 5, un indice $I_{340}^{\circ} = 5660$ pour le tridécahélicène.

Azahélicènes

Pour les azahélicènes, chaque position de l'azote sur le noyau aromatique définit une série. Nous avons étudié ainsi les aza-2 hexa-, hepta- et octahélicènes.

La courbe $I_{280}^{\circ} = f(\text{nombre de noyaux aromatiques})$ est une droite, ce qui nous montre que, pour une position donnée de l'azote, les azahélicènes forment une série homologue (Fig. 6).

D'autre part, les indices de Kováts des azahélicènes sont du même ordre que

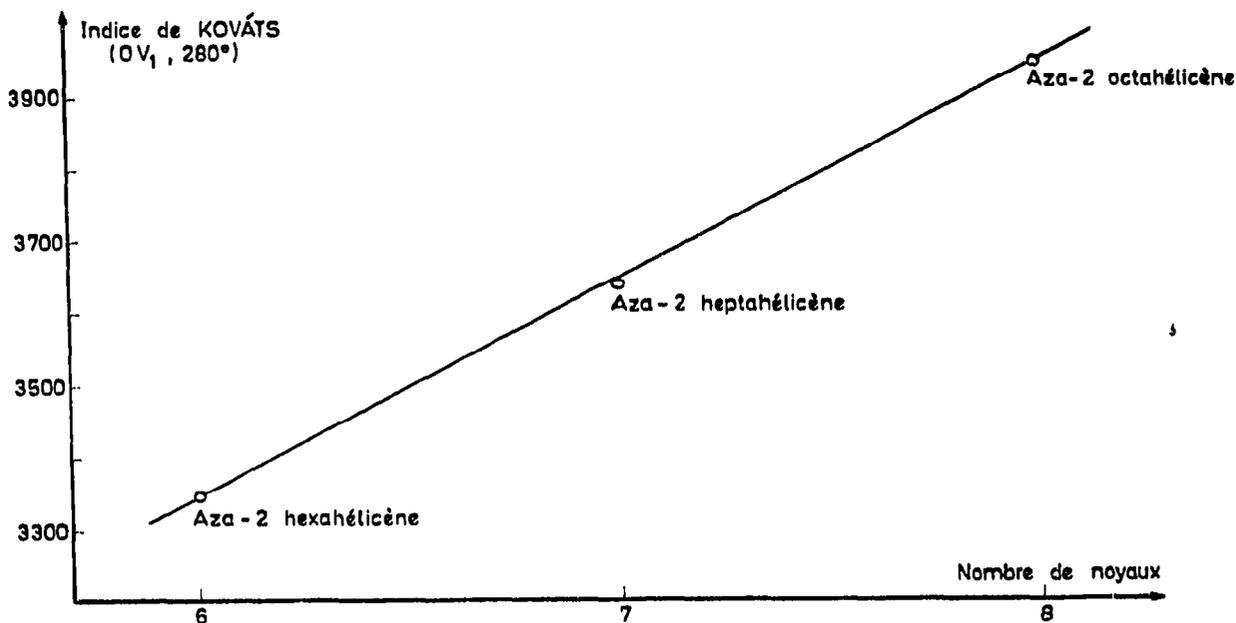


Fig. 6. Représentation de l'indice de Kováts sur OV_1 à 280° de trois azahélicènes.

TABLEAU V

INDICES DE KOVÁTS DE DIARYL-1,2 ÉTHYLÈNES SUR OV₁ À 300°

<i>Diaryl-1,2 éthylènes</i>	(2 + 1) T	(2 + 2) C	(2 + 2) T	(3 + 1) T	(4 + 1) T	(3 + 2) T	(3 + 3) C
I_{300}°	2535	2780	3110	3035	3560	3730	3840
<i>Diaryl-1,2 éthylènes</i>	(4 + 2) T	(3 + 3) T	(4 + 4) C	(4 + 3) T	(4 + 4) T	(6 + 1) T	
I_{300}°	4250	4430	4900	4950	5590	4180	

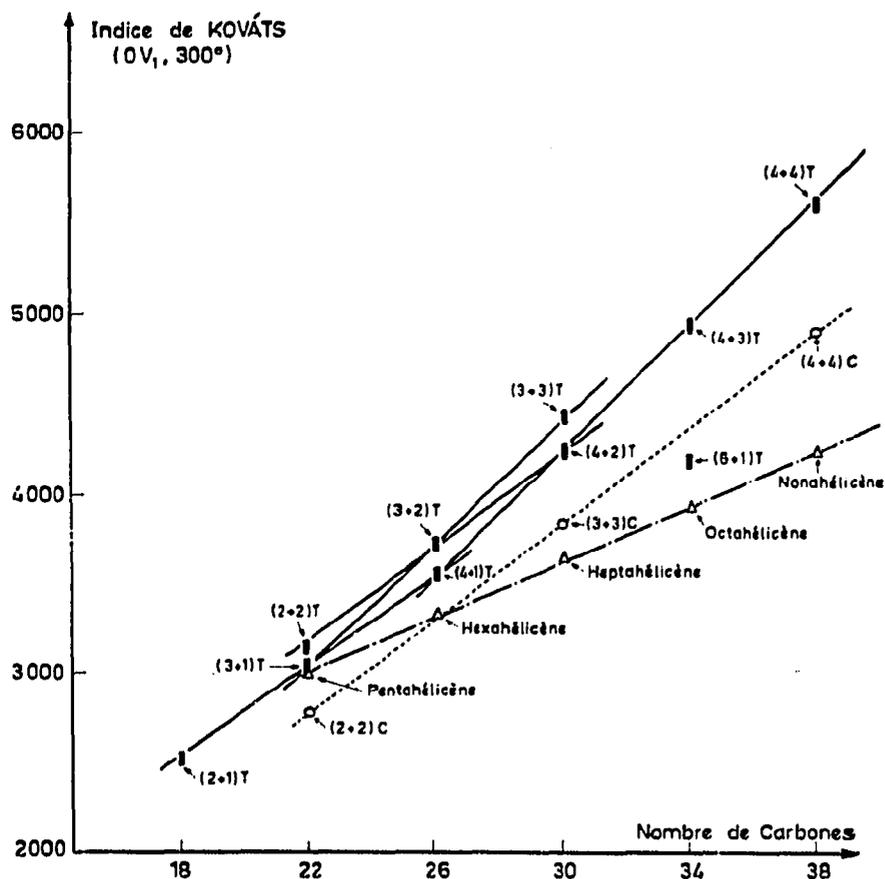


Fig. 7. Représentation des indices de Kováts de différents diaryl-1,2 éthylènes sur OV₁ à 300°, en fonction du nombre de carbones. Δ , Hélicènes; \circ , diaryl-1,2 éthylènes-*cis*; \blacksquare , diaryl-1,2 éthylènes-*trans*.

ceux des hélicènes, ce qui laisse prévoir une analyse facile des homologues supérieurs encore inconnus.

Diaryl-1,2 éthylènes*

Les résultats concernant les diaryl-1,2 éthylènes sont groupés dans le Tableau V.

Pour les différents diaryl-1,2 éthylènes étudiés, nous avons représenté les indices de rétention en fonction du nombre de carbones (Fig. 7).

Ces courbes appellent les remarques suivantes:

(a) à partir de l'hexahélicène, les indices de rétention des diaryl-1,2 éthylènes sont supérieurs à ceux de l'hélicène correspondant, c'est-à-dire, que l'on a l'ordre de rétention suivant: hélicène < diaryl-1,2 éthylène-*cis* < diaryl-1,2 éthylène-*trans*.

Le fait que le diaryl-1,2 éthylène-*cis* ait toujours un indice inférieur à celui de l'isomère *trans* correspondant est peut-être dû à une conformation préhélicénique ou tout au moins non plane, ceci dans la mesure où on considère que le faible indice de l'hélicène est dû à sa non planéité. On rejoint ici une règle analogue mise en évidence en chromatographie liquide-liquide sur alumine¹⁴ (règle de coplanéité).

(b) Nous avons pu définir plusieurs séries homologues en comparant les indices de Kováts des diaryl-1,2 éthylènes. Il devient possible de formuler des hypothèses sur le comportement général de ces diaryl-1,2 éthylènes en chromatographie en phase gazeuse (Fig. 7).

On constate en effet que les séries (*trans*) suivantes sont des séries homologues:

$$\begin{aligned} & (1 + 2), (1 + 3), (1 + 4) \\ & (2 + 2), (2 + 3), (2 + 4) \\ & (3 + 1), (3 + 2), (3 + 3) \\ & (4 + 1), (4 + 2), (4 + 3), (4 + 4) \end{aligned}$$

Par contre, les séries qui suivent ne sont pas des séries homologues, les termes (2 + 1) et (3 + 4) ne tombent pas sur les droites.

$$\begin{aligned} & (2 + 1) (2 + 2) (2 + 3) (2 + 4) \\ & (3 + 1) (3 + 2) (3 + 3) (3 + 4) \end{aligned}$$

On peut expliquer ces observations par l'hypothèse qu'un diaryl-1,2 éthylène symétrique** est commun à deux séries homologues, l'une que nous appellerons ascendante:

$(n + n)$, $[n + (n + 1)]$, $[n + (n + 2)]$ etc. et l'autre descendante:

$(n + n)$, $[n + (n - 1)]$, $[n + (n - 2)]$ etc.

Nous ne pouvons justifier ce phénomène actuellement, mais il est visiblement en relation avec le fait que, pour un nombre de cycles donné, le diaryl-1,2 éthylène le plus symétrique est doué de l'indice de rétention le plus élevé. Par exemple:

$$\begin{aligned} I(3 + 2) &> I(4 + 1) \\ I(3 + 3) &> I(4 + 2) \\ I(2 + 2) &> I(3 + 1) \end{aligned}$$

* Il importe de noter que, dans ce travail, chaque diaryl-1,2 éthylène est désigné par $(n + n')$ suivi de T ou C pour *trans* ou *cis*. Les symboles $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ et $n = 6$ représentent respectivement les radicaux phényl, 2-naphtyl, 3-phénanthryl, 2-benzo[c]phénanthryl (ou 2-tétrahélicényl) et 2-hexahélicényl. Ex.: (3 + 2) T représente le (naphthyl-2)-1 (phenanthryl-3)-2 éthylène-*trans*.

** Nous appelons diaryl-1,2 éthylène symétrique un composé du type $(n + n)$, c'est-à-dire dont les deux radicaux aryles sont identiques.

(c) les diaryl-1,2 éthylènes symétriques, *cis* ou *trans*, semblent former deux séries homologues. Pour les isomères *cis*, c'est la seule série que nous ayons étudiée.

CONCLUSION

Les indices de rétention de tous les hélicènes non substitués connus*, de quelques azahélicènes et de plusieurs diaryl-1,2 éthylènes précurseurs ont été obtenus sur OV₁. Nous avons ainsi démontré la facilité d'analyse de ces hydrocarbures polycycliques aromatiques par chromatographie en phase vapeur.

Par l'utilisation d'un étalon interne (qui peut être un hélicène), cette méthode permet de suivre quantitativement les synthèses photochimiques des hélicènes.

Elle permet une analyse rapide des fractions recueillies par chromatographie liquide-liquide et aussi un contrôle de la pureté des produits recueillis.

Enfin, la mise en évidence de séries homologues tant pour les hélicènes que les azahélicènes et les diaryl-1,2 éthylènes, permet de calculer les indices des composés encore inconnus appartenant à ces séries. Ceci peut être utilisé dans l'avenir comme une démonstration de structure, comme nous l'avons fait pour l'undecahélicène.

REMERCIEMENTS

L'un de nous (A.M.) tient à exprimer ses vifs remerciements au Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière. M.D. remercie l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture pour la bourse de spécialisation dont il bénéficie. R.H.M. exprime sa reconnaissance au Fonds de la Recherche Fondamentale Collective pour l'octroi d'un subside important (Contrat 994).

RÉSUMÉ

Les indices de rétention de Kováts d'hélicènes non substitués, d'azahélicènes et de diaryl-1,2 éthylènes ont été déterminés sur Silicone OV₁. On en déduit des relations entre ces indices et les structures moléculaires de ces composés. D'autre part, des séries homologues ont été mises en évidence, ce qui permet de prévoir les indices de composés homologues encore inconnus.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. MORADPOUR, J. F. NICOUD, G. BALAVOINE, H. KAGAN ET G. TSOUCARIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2353.
- 2 H. KAGAN, A. MORADPOUR, J. F. NICOUD, G. BALAVOINE, R. H. MARTIN ET J. P. COSYN, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2479.
- 3 G. TSOUCARIS, G. BALAVOINE, A. MORADPOUR, J. F. NICOUD ET H. KAGAN, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272 (B) (1971) 1271.
- 4 R. H. MARTIN, N. DEFAY, H. P. FIGEYS, M. FLAMMANG-BARBIEUX, J. P. COSYN, M. GELBCKE ET J. J. SCHURTER, *Tetrahedron*, 25 (1969) 4985.
- 5 W. H. LAARHOVEN, TH. J. H. M. CUPPEN ET R. J. F. NIVARD, *Tetrahedron*, 26 (1970) 4865.
- 6 R. G. SINCLAIR, E. R. HINNENKAMP, K. ABONI, D. A. BERRY, W. H. SCHULLER ET R. V. LAWRENCE, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 126.

* Nous avons analysé avec succès quelques hélicènes substitués, dans les mêmes conditions que les hélicènes non substitués correspondants, notamment, les bromo-7 hexahélicène, bromo-11 nonahélicène et le méthoxycarbonyl-2 hexahélicène.

- 7 J. TRANCHANT, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris, 1968, p. 278.
- 8 P. W. SOLOMON, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 476.
- 9 E. KOVÁTS, *Advan. Chromatogr.*, 1 (1965) 229.
- 10 J. TRANCHANT, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris, 1968, p. 211.
- 11 C. GOEDICKE ET H. STEGEMEYER, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 937.
- 12 R. H. MARTIN, G. MORREN ET J. J. SCHURTER, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3683.
- 13 M. BAES, travaux non publiés.
- 14 L. H. KLEMM, D. REED, L. A. MILLER ET B. T. HO, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1468.

J. Chromatogr., 66 (1972) 43-53