

APPLICATIONS DE LA SPECTROGRAPHIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N.) DANS LE DOMAINE DES DERIVES POLYCYCLIQUES A CARACTERE AROMATIQUE—II

SPECTRES DE 20 HYDROCARBURES ALTERNANTS NON SUBSTITUÉS¹

R. H. MARTIN, N. DEFAY, F. GEERTS-EVRARD et S. DELAVARENNE*
Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50, Av.
F. D. Roosevelt, Bruxelles 5 (Belgique)

(Received 2 December 1963)

Résumé—Les spectres de 20 hydrocarbures alternants non substitués, dont deux systèmes cycliques nouveaux (XIX et XX), ont été relevés à 60 Mc.

Les déplacements chimiques et la largeur des différents massifs de bandes ainsi que les *écart*s entre ces massifs (fig. 1), font l'objet d'une mise au point, dont les résultats serviront de base à l'étude de dérivés substitués.

L'attention est attirée sur le fait que le spectre du dibenzo[g,p]chrysène (XVII) ne comporte que deux massifs de bandes au lieu des trois prévus. La nature quasi oléfinique de la liaison centrale de cet hydrocarbure, pourrait être à l'origine du phénomène observé.

Abstract—NMR spectra of 20 unsubstituted alternant hydrocarbons, including two new ring systems (XIX and XX), have been recorded at 60 Mc.

The data collected—chemical shifts, width and *spacing* of the band systems (Fig. 1)—are examined in the perspective of future work on substituted hydrocarbons.

Attention is drawn to the fact that the spectrum of dibenz[g,p]chrysene (XVII) contains only two instead of the three expected band systems. The quasi olefinic nature of the central bond of this hydrocarbon may be responsible of the observed spectral anomaly.

AVANT d'aborder l'étude proprement dite des *dérivés substitués* d'hydrocarbures polycycliques aromatiques, nous avons tenu à relever, nous-mêmes, les spectres RMN intégrés d'une série d'hydrocarbures de base, à 60 Mc. Parmi ceux-ci, le benzo[c]phénanthrène (IV), le chrysène (VI) et le dibenzo[a,h]anthracène (X) n'avaient été étudiés antérieurement qu'à 40 Mc, tandis que le naphthalène (I), l'anthracène (II), le phénanthrène (III), le triphénylène (V), le benzo[a]anthracène (VII), le pyrène (IX), le pérylène (XIII) et le coronène (XVIII) avaient fait l'objet d'études à 60 Mc, mais dans d'autres solvants que ceux que nous avons utilisés. A notre connaissance, les spectres du naphtacène (VIII), du pentaphène (XI), du dibenzo[c,g]phénanthrène (XII), du benzo[a]pyrène (XIV), du benzo[e]pyrène (XV), du naphto[1,2,3,4-def]chrysène (XVI) et du dibenzo[g,p]chrysène (XVII) n'avaient pas encore été relevés.

Sur la base des résultats acquis, nous avons, en outre, interprété les spectres de deux hydrocarbures nouveaux—récemment synthétisés par l'un de nous (S.D.)—le benzo[f]naphto[1,2-s]picène (XIX) et le tribenzo[c,f,s]picène (XX).

* Chercheur à l'Union Carbide European Research Associates (E.R.A.)-Bruxelles.

¹ 1^{er} mémoire; R. H. Martin, *Tetrahedron*, **20**, 897 (1964).

Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les données principales de la littérature ainsi que celles se rapportant à ce travail.

L'objet de nos recherches étant essentiellement d'ordre pratique (voir introduction générale), nous nous sommes contentés, pour l'instant, de relever chaque spectre à une seule concentration: solution saturée pour les hydrocarbures peu solubles et solution à environ 8% (p/v) pour les autres. La majorité des spectres ont été relevés dans le CDCl_3 ; l'insolubilité de certains hydrocarbures nous a cependant contraints à utiliser occasionnellement le CS_2 , le $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$ et le dioxanne. Nous nous sommes donc assurés que l'allure générale des spectres ne varie pas sensiblement soit en passant de l'un à l'autre de ces solvants, soit en modifiant la concentration des solutions utilisées.

a. Influence du solvant (voir légende de la Fig. 1)

—Dans les quatre solvants mentionnés ci-dessus (CDCl_3 , $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$, CS_2 et dioxanne), on observe essentiellement des différences de déplacements chimiques qui augmentent légèrement en passant des champs élevés vers les champs faibles: triphénylène V ($\text{CDCl}_3-\text{CS}_2$) H- β 3 c/s, H- $\alpha 3$ 5 c/s; dibenzo[g,p]chrysène XVII ($\text{CDCl}_3-\text{CS}_2$) H- β 4 c/s, H ang. 8 c/s; pentaphène XI ($\text{CDCl}_3-\text{CS}_2$) H- β 8 c/s, H- $\gamma 3$ 10 c/s; pyrène IX (CDCl_3 -dioxanne) H- β 7 c/s, H- α 8 c/s.*

Ces différences de déplacements chimiques sont très faibles (2 c/s) ou nulles entre le CDCl_3 et le $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$ (voir anthracène II et dibenzo[a,h]anthracène X-Légende de la Fig. 1).

—Les spectres du dibenzo[g,p]chrysène (XVII), relevés dans le CDCl_3 et dans le CS_2 , présentant une anomalie, nous avons été amenés à étudier l'influence d'autres solvants (ex.: acétone et C_6D_6) sur l'allure générale du spectre de cet hydrocarbure (vide infra).

—Jonathan⁶ signale que le singlet des H- $\alpha\beta$ du phénanthrène apparaît à -459 c/s lorsque le spectre, relevé dans le CCl_4 , est extrapolé à dilution infinie. Nous observons ce même signal à -463 c/s dans le spectre d'une solution à 8% (p/v) dans le CDCl_3 .

—Le spectre du benzo[a]anthracène (VII), relevé en solution saturée dans CDCl_3 , n'est déplacé que d'1 c/s par rapport à celui enregistré par Memory⁷ dans le CCl_4 (concentration non spécifiée).

b. Influence de la dilution

Triphénylène (V). Le spectre du triphénylène (V), relevé dans le CS_2 , subit un déplacement général d'environ 2,5 c/s vers les champs faibles lorsque la concentration passe de 5% (solution saturée) à 0,5% (p/v). Quelle que soit la dilution utilisée, l'écart entre les signaux les plus intenses des massifs H- β et H- $\alpha 3$ reste constant (48 c/s) et correspond exactement à celui observé par Jonathan⁶ dans le CS_2 à dilution infinie.

Pyrène (IX). Le spectre du pyrène relevé dans le dioxanne à des concentrations de plus en plus faibles (10%, 5%, 2% et 0,8% p/v) subit un déplacement progressif vers les champs faibles atteignant finalement 4 c/s (déplacements mesurés sur le signal le plus intense: H- $\alpha\beta$).

De l'ensemble de ces résultats, on peut raisonnablement conclure que les modifications provoquées par ces solvants ne présentent guère d'inconvénient. Quoiqu'il

* Pour la signification de ces symboles, voir le mémoire réf. 1.

TABLEAU 1. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES SPECTRES RMN D'HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES ALTERNANTS NON SUBSTITUÉS

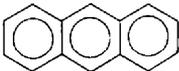
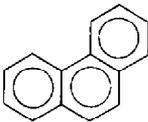
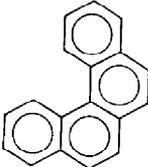
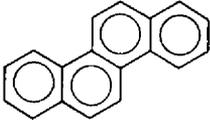
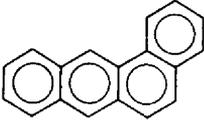
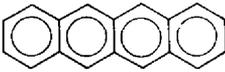
	Hydrocarbure	40 Mc		60 Mc	
		Solvant	Réf.	Solvant	Référence
I		A l'état fondu CCl ₄ (dil. inf.) Dioxanne Ether	2 3 5 8	CCl ₄ (dil. inf.) CDCl ₃	6 Ce travail
II		A l'état fondu CCl ₄ (dil. inf.) Dioxanne (dil. inf.)	2 3 5	CS ₂ (dil. inf.) CDCl ₃ CHCl ₂ -CHCl ₂	6 Ce travail
III		A l'état fondu CCl ₄ (dil. inf.) Dioxanne (dil. inf.) (Décàline?)	2 3 5 4	CCl ₄ (dil. inf.) CDCl ₃	6 Ce travail
IV		A l'état fondu (Décàline?)	2 4	CDCl ₃	Ce travail
V		A l'état fondu	2	CS ₂ (dil. inf.) CDCl ₃ CS ₂ C ₆ D ₆	6 Ce travail
VI		A l'état fondu Dioxanne (dil. inf.) (Décàline?)	2 5 4	CDCl ₃	Ce travail
VII		A l'état fondu	2	CCl ₄ CDCl ₃	7 Ce travail
VIII				CHCl ₂ -CHCl ₂	Ce travail
IX		A l'état fondu Dioxanne (dil. inf.)	2 5	CCl ₄ (dil. inf.) CDCl ₃ Dioxanne	6 Ce travail

Table 1 (Contd.)

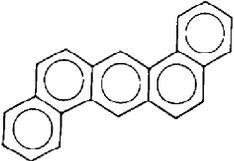
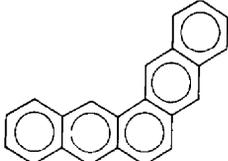
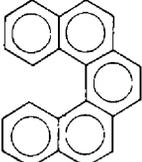
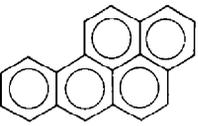
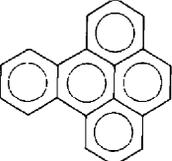
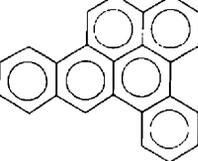
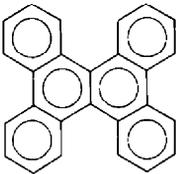
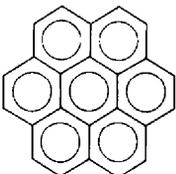
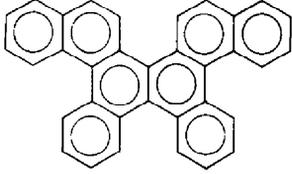
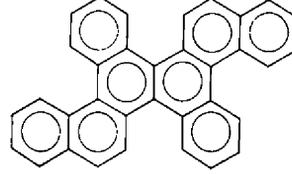
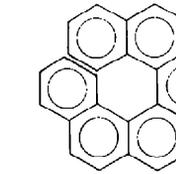
Hydrocarbure	40 Mc		60 Mc	
	Solvant	Réf.	Solvant	Référence
X 	(Décaldine?)	4	CDCl ₃ CHCl ₂ -CHCl ₂ } Ce travail	
XI 			CDCl ₃ CS ₂ } Ce travail	
XII 			CDCl ₃	Ce travail
XIII 	A l'état fondu (Décaldine?)	2 4	Cs ₂ (dil. inf.) CDCl ₃	6 Ce travail
XIV 			CDCl ₃ CS ₂ } Ce travail	
XV 			CDCl ₃	Ce travail
XVI 			CHCl ₂ -CHCl ₂	Ce travail

Table 1 (Contd.)

Hydrocarbure	40 Mc		60 Mc	
	Solvant	Réf.	Solvant	Référence
XVII 			CDCl ₃ CS ₂ C ₆ D ₆	Ce travail
XVIII 			Solvant non spécifié CDCl ₃	6 Ce travail
XIX 			CS ₂	Ce travail
XX 			CS ₂	Ce travail
XXI 	CCl ₄ * CHCl ₃ *	9		

* Spectres relevés à 17 Mc.

² H. J. Bernstein, W. G. Schneider et J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.* **A236**, 515 (1956).

³ J. S. Wangh, R. W. Fessenden, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1957).

⁴ C. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3225 (1956).

⁵ J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance* Section 11-4. McGraw-Hill (1959).

⁶ N. Jonathan, S. Gordon et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962).

⁷ J. D. Memory et T. B. Cobb, *J. Chem. Phys.* **38**, 1453 (1963).

⁸ H. J. Bernstein et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **26**, 957 (1957).

⁹ M. S. Newman et D. Lednicer, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4765 (1955).

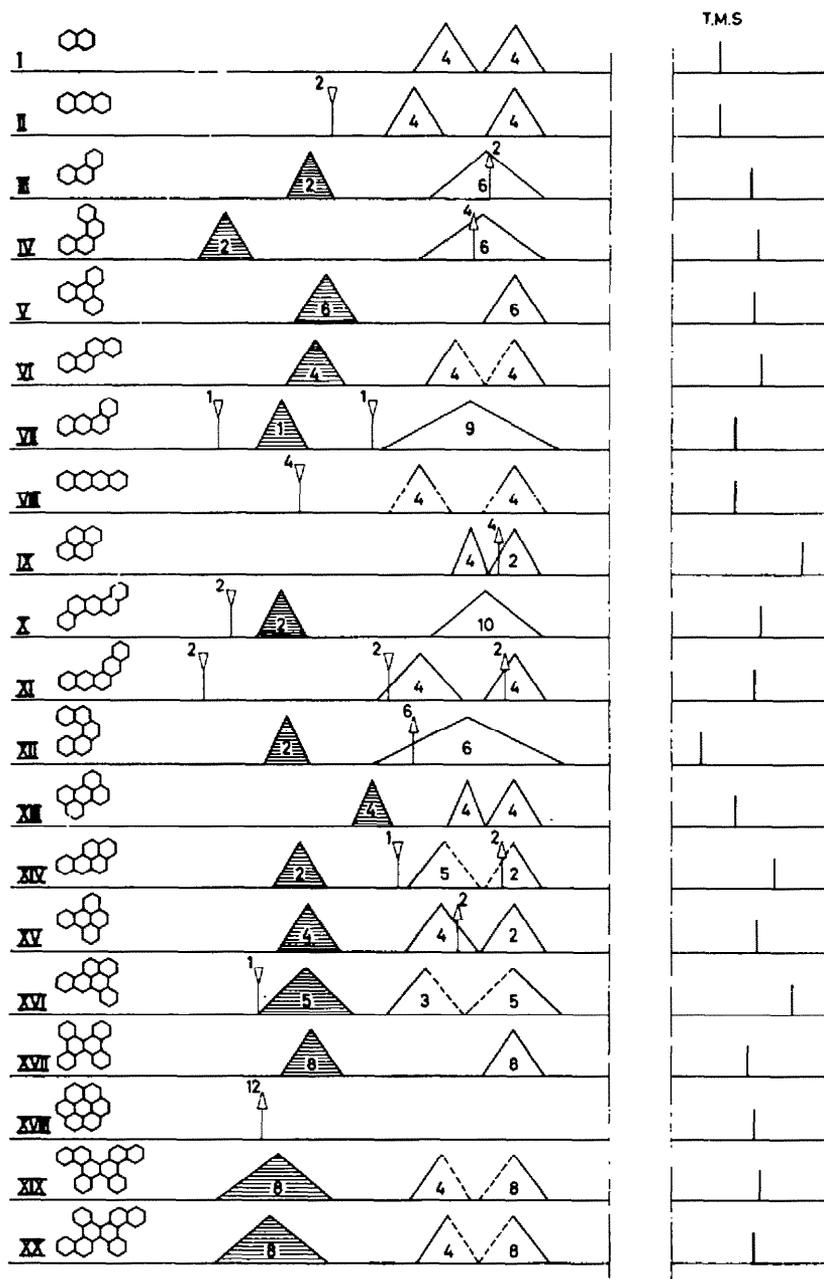


FIG. 1. Représentation schématique des spectres RMN de 20 hydrocarbures aromatiques alternants.

Légende de la Figure 1

Note: les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en c/s à partir du TMS pour les centres des massifs et des multiplets

m = massif

s = singlet

l = largeur du massif

- I. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 4 H- β (m) -445 (l = 19); 4 H- α (m) -467 (l = 19).
- II. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 4 H- β (m) -445 (l = 18); 4 H- α (m) -477 (l = 18); 2 H- γ (s) -503
 Dans $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$: 4 H- β (m) -445 (l = 18); 4 H- α (m) -477 (l = 18); 2 H- γ (s) -503.
- III. Attributions dues, en partie, à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 4 H- β et 2 H- α (m) -464 (l = 36); 2 H- $\alpha\beta$ (s) -463; 2 H- $\alpha 3$ (m) -520 (l = 15).
- IV. Attributions dues, en partie, à Pople⁵
 Dans CDCl_2 : 4 H- β et 2 H- α (m) -467 (l = 40); 4 H- $\alpha\beta$ (s) -470; 2 H- $\alpha 4$ (m) -549 (l = 17).
- V. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 6 H- β (m) -456 (l = 20); 6 H- $\alpha 3$ (m) -516 (l = 20).
 Dans CS_2 : 6 H- β (m) -453 (l = 20); 6 H- $\alpha 3$ (m) -511 (l = 20).
 Dans C_6D_6 : 6 H- β (m) -445 (l = 20); 6 H- $\alpha 3$ (m) -506 (l = 20).
- VI. Attributions dues, en partie, à Pople⁵
 Dans CDCl_2 : 4 H- β (m) -458 (l = 19); 4 H- α (m) -477 (l = 18); 4 H- $\alpha 3$ (m) -521 (l = 18).
- VII. Attributions dues, en partie, à Memory⁷
 Dans CDCl_2 : 4 H- β et 5 H- α (m) -464 (l = 56); 1 H- γ (s) -495; 1 H- $\alpha 3$ (m) -524 (l = 16); 1 H- $\gamma 3$ (s) -544.
- VIII. Dans $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$: 4 H- β (m) \pm -450; 4 H- α (m) \mp -480; 4 H- γ (s) -518
- IX. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 2 H- β (m) -471 (l = 16); 4 H- $\alpha\beta$ (s) -476; 4 H- α (m) -485 (l = 12).
 Dans le dioxanne: 2 H- β (m) -478 (l = 18); 4 H- $\alpha\beta$ (s) -484; 4 H- α (m) -493 (l = 12).
- X. Attributions dues, en partie, à Reid⁴
 Dans CDCl_2 : 4 H- β et 6 H- α (m) -467 (l = 36); 2 H- $\alpha 3$ (m) -532 (l = 16); 2 H- $\gamma 3$ (s) -548.
 Dans $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$: 4 H- β et 6 H- α (m) -469 (l = 36); 2 H- $\alpha 3$ (m) -532 (l = 16); 2 H- $\gamma 3$ (s) -548.
- XI. Dans CDCl_2 : 4 H- β (m) -456 (l = 19); 2 H- $\alpha\beta$ (s) -459; 4 H- α (m) -486 (l = 27); 2 H- γ (s) -496; 2 H- $\gamma 3$ (s) -555.
 Dans CS_2 : 4 H- β (m) -448 (l = 19); 2 H- $\alpha\beta$ (s) -452; 4 H- α (m) -477 (l = 25); 2 H- γ (s) -487; 2 H- $\gamma 3$ (s) -545.
- XII. Dans CDCl_2 : 4 H- β et 2 H- α (m) -454 (l = 59); 6 H- $\alpha\beta$ (s) -472; 2 H- $\alpha 5$ (m) -512 (l = 14).
- XIII. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 4 H- β (m) -450 (l = 18); 4 H- α (m) -465 (l = 13); 4 H- $\alpha 3$ (m) -495 (l = 13).
- XIV. Dans CDCl_2 : 2 H- β (m) -462 (l = 17); 2 H- $\alpha\beta$ (s) -466,5; 4 H- α et 1 H- β (m) -484 (l = 22); 1 H- γ (s) -499; 2 H- $\alpha 3$ (m) -530 (l = 17).
 Dans CS_2 : 2 H- β et 2 H- $\alpha\beta$ (m) -460 (l = 17); 4 H- α et 1 H- β (m) -480 (l = 24); 1 H- γ (s) -495; 2 H- $\alpha 3$ (m) -527 (l = 16).
- XV. Dans CDCl_2 : 2 H- β (du noyau ortho-condensé) (m) -457 (l = 20); 2 H- $\alpha\beta$ (s) -474,5; 2 H- β (pyréniques) et 2 H- α (m) -480 (l = 22); 4 H- $\alpha 3$ (m) -522 (l = 20).
- XVI. Dans $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$: 5 H- β (m) -468 (l = 30); 3 H- α (m) -496 (l = 24); 5 H- $\alpha 3$ (m) -534 (l = 30); 1 H- $\gamma 3$ (s) -549.
- XVII. Dans CDCl_2 : 8 H- β (m) -454 (l = 20); 4 H- $\alpha 3$ et 4 H- $\alpha 4$ (m) -518 (l = 20).
 Dans CS_2 : 8 H- β (m) -450 (l = 20); 4 H- $\alpha 3$ et 4 H- $\alpha 4$ (m) -510 (l = 20).
 Dans C_6D_6 : 8 H- β (m) -442 (l = 21); 4 H- $\alpha 3$ et 4 H- $\alpha 4$ (m) -513 (l = 29).
- XVIII. Attributions dues à Jonathan⁶
 Dans CDCl_2 : 12 H- α (s) -536.
- XIX. (F.277°)
 Dans CS_2 : 8 H- β (m) -458 (l = 22); 4 H- α (m) -481 (l = 19); 8 H- $\alpha 4$ (m) -533 (l = 37).
- XX. (F.298°)
 Dans CS_2 : 8 H- β (m) -456 (l = 22); 4 H- α (m) -477 (l = 19); 8 H- $\alpha 4$ (m) -533 (l = 35).

en soit, nous nous sommes cependant efforcés, dans toute la mesure du possible, de ne comparer, entre eux, que des spectres relevés dans le même solvant.

Les spectres des hydrocarbures aromatiques alternants non substitués qui font l'objet de ce travail, sont schématisés sur la figure 1, dans laquelle nous avons aligné arbitrairement les centres des massifs correspondants aux H- β . Lorsque les signaux des H- β n'ont pas pu être séparés de ceux des H- α , nous avons aligné le centre de la moitié de droite (c.à.d. celle située vers les champs élevés) du massif commun [H- β + H- α].

A. Discussion Générale

L'ensemble des résultats acquis appelle les remarques générales suivantes :

1. Largeur des massifs de bandes

Les différents types de protons définis dans l'introduction générale¹ donnent naissance à des massifs de bandes de 12 à 22 c/s (17 ± 5 c/s) de largeur, lorsqu'il y a couplage entre les protons d'un même noyau hexacarboné. Quand ces massifs sont appréciablement plus larges, ils contiennent en général des protons relativement différents (ex.: benzo[a]anthracène VII).

2. Déplacements chimiques des H- β

Lorsqu'on compare les déplacements chimiques des centres de massifs ne contenant que des H- β équivalents, dans les spectres relevés dans le CDCl₃, on constate que ces massifs se situent dans trois régions différentes suivant qu'il s'agit

1. d'hydrocarbures linéaires (acènes): -445 c/s (ex.: I et II);
2. d'hydrocarbures angulaires (phènes): -458 ± 4 c/s (ex.: V, VI, XI, XIV, XV et XVII).
3. de systèmes ortho- et péri-condensés: -471 c/s (ex.: IX).

Seul le pérylène (XIII) ne répond pas aux critères ci-dessus. Cette anomalie apparente s'explique cependant si l'on tient compte de la structure particulière de cet hydrocarbure (vide infra).

3. Signaux uniques

H- $\alpha\beta$, H- γ et H- γ_3 . Lorsque les hydrogènes du type H- $\alpha\beta$ donnent un signal unique (ex.: phénanthrène III, benzo[c]phénanthrène IV, pyrène IX, pentaphène XI, etc. . .) ceux-ci apparaissent presque toujours clairement dans la région des H- β et H- α . Il est également facile, dans la plupart des cas, de repérer les singlets des H- γ et des H- γ_3 .

4. Espaces libres compris entre les massifs de bandes

a. H- β /H- α . L'espace libre compris entre ces deux massifs étant souvent très faible ou nul (0 à 8 c/s) les positions de leurs centres respectifs doivent, en général, être déterminées par une étude théorique (ex.: pyrène IX²). Néanmoins, dans certains spectres, bien que la séparation soit faible, les deux massifs peuvent être distingués. Tel est le cas, par exemple, dans le spectre du pentaphène (XI) et dans les spectres où ces protons forment un système A₂B₂ (ex.: naphthalène, anthracène. . .).

b. H-angulaires/H-non angulaires. Les massifs des H- α_3 (phénanthrène III, triphénylène V, chrysène VI, benzo[a]anthracène VII, dibenzo[a,h]anthracène X, benzo[a]pyrène XIV, benzo[e]pyrène XV et naphto[1,2,3,4-def]chrysène XVI) sont

toujours nettement séparés des massifs des H- α et H- β . Il en est de même du massif H- α 4 dans le spectre du benzo[c]phénanthrène(IV) et du massif H- α 5 dans celui du dibenzo[c,g]phénanthrène (XII).*

5 Hydrocarbures ortho- et péri-condensés

N'ayant relevé les spectres que de quatre hydrocarbures ortho- et péri-condensés (IX, XIV, XV et XVI†), il nous est impossible, pour l'instant, de tirer des conclusions générales concernant cette classe de composés. Notons cependant que l'on observe un déblindage général non négligeable des protons fixés sur les noyaux pyréniques (ex.: pyrène IX et noyau pyrénique du benzo[e]pyrène XV).

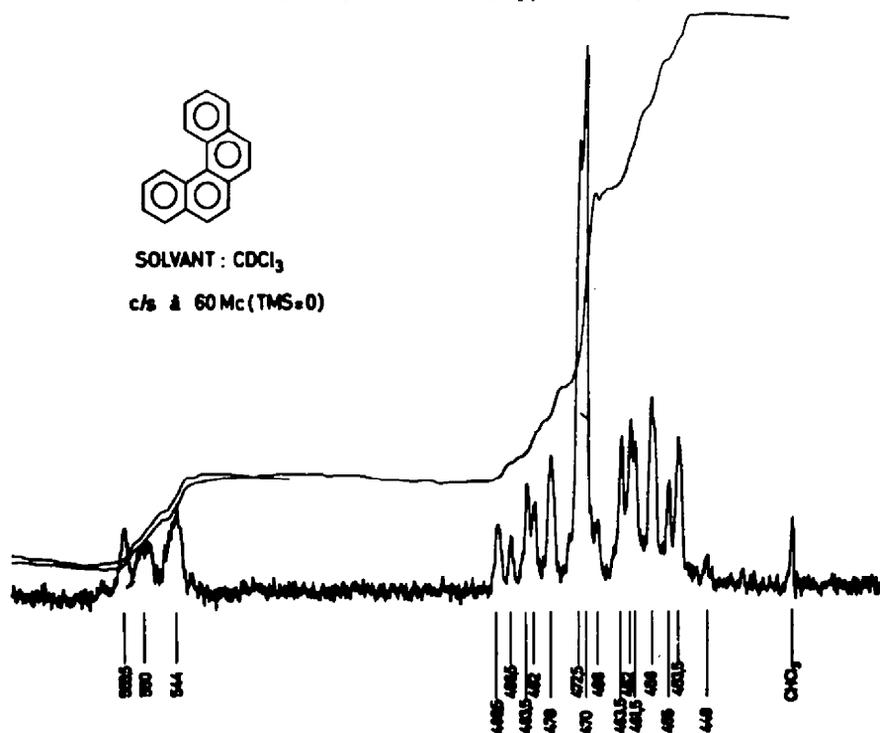


FIG. 2

B. Discussion des spectres individuels

Benzo[c]phénanthrène (IV) (Fig. 2)

Lorsqu'on compare les spectres du benzo[c]phénanthrène (IV) et du phénanthrène (III), on constate que ces spectres ont pratiquement la même allure mais que l'écart entre le massif des H angulaires et celui des [H- β + H- α] est plus grand dans le cas du dérivé tétracyclique. Les H- α 4 sont nettement déblindés par rapport aux H- α 3. Cette différence doit être due aux effets combinés des courants circulaires et d'interaction entre atomes non liés, qui sont plus importants au niveau des H- α 4 que des H- α 3 (voir à ce sujet les commentaires du spectre du dibenzo[c,g]phénanthrène XII).

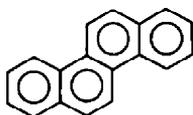
* Le spectre du dibenzo[g,p]chrysène (XVII) qui présente certaines particularités, sera commenté dans un autre paragraphe (*vide infra*).

† Le pérylène (XIII) et le coronène (XVIII), constituant des cas spéciaux, ne sont pas inclus dans cette liste.

Chrysène (VI) (Fig. 3)

Le chrysène étant très peu soluble dans le CDCl_3 à température ordinaire, nous n'avons obtenu qu'un spectre assez médiocre dans ce solvant. La présence d'un doublet ($J_0 = 9$) à -477.5 c/s, que l'on peut raisonnablement attribuer aux $\text{H-}\alpha\beta$ non angulaires, et dont le doublet correspondant apparaît clairement dans le massif des $\text{H-}\alpha 3$, nous a incités à différencier le massif des $\text{H-}\beta$ de celui des $\text{H-}\alpha$.

Cette attribution doit cependant être considérée comme provisoire.



SOLVANT: CDCl_3

c/s à 60 Mc (TMS = 0)

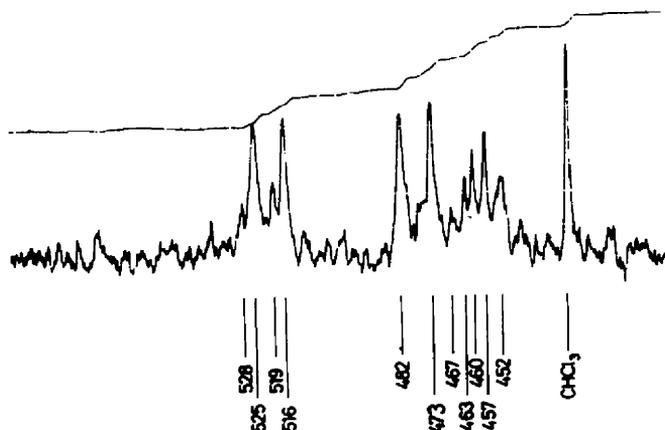


FIG. 3

Benzo[a]anthracène (VII)

Le spectre de cet hydrocarbure, décrit récemment par Memory⁷, comporte un large massif de 9 hydrogènes (4 $\text{H-}\alpha$ + 5 $\text{H-}\beta$), 2 singlets attribuables aux $\text{H-}\gamma$ et $\text{H-}\gamma 3$ et un massif complexe dû au $\text{H-}\alpha 3$. La largeur anormale (56 c/s) du massif des [$\text{H-}\beta$ + $\text{H-}\alpha$] s'explique par la présence simultanée de protons de quatre types différents: $\text{H-}\alpha$ + $\text{H-}\beta$ phénanthréniques et $\text{H-}\alpha$ + $\text{H-}\beta$ anthracéniques.

Naphtacène (VIII)

Pour des raisons d'insolubilité, nous avons relevé le spectre de cet hydrocarbure à chaud dans le $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$. Malgré la médiocrité du spectre obtenu dans ces conditions, le singlet des $\text{H-}\gamma$ apparaît clairement à -518 c/s alors que dans le même solvant, mais à température ordinaire, celui des $\text{H-}\gamma$ de l'anthracène se situe à -503 c/s

On observe donc un déblindage des $\text{H-}\gamma$ en passant de l'anthracène au naphtacène. Dans le spectre de ce dernier, les massifs des $\text{H-}\alpha$ et des $\text{H-}\beta$ sont nettement visibles, mais leurs positions et largeurs respectives n'ont pas pu être déterminées avec précision, étant donné l'importance du bruit de fond.

Pyrène (IX)

Les protons de cet hydrocarbure ortho- et péri-condensé sont fortement déblindés par rapport aux protons correspondants des hydrocarbures ortho-condensés. L'attribution des massifs H- β et H- α a été faite par Jonathan.⁶

Dibenzo[a,h]anthracène (X) (Fig. 4)

Les déplacements chimiques des H- α 3 et H- γ 3 de cet hydrocarbure sont très voisins de ceux observés dans le spectre du benzo[a]anthracène (VII).

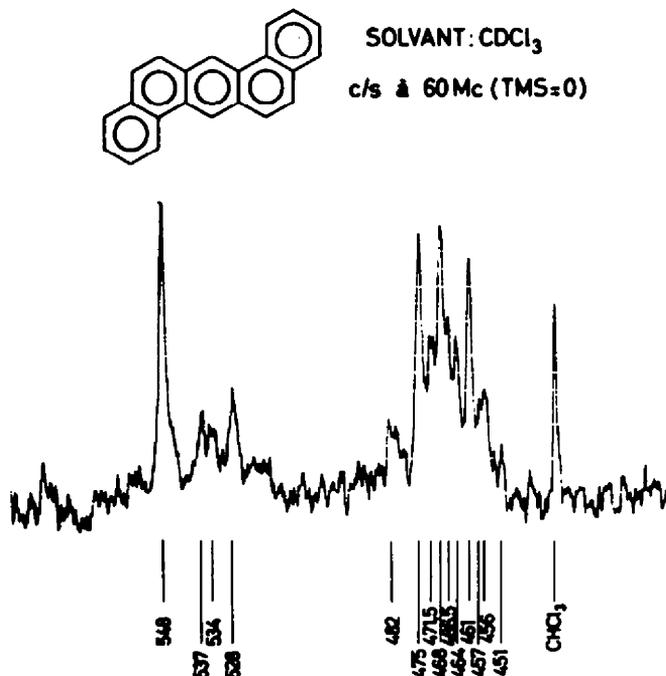


FIG. 4

Pentaphène (XI) (Fig. 5)

Cet hydrocarbure contient 5 types de protons différents: H- β , H- $\alpha\beta$, H- α anthracéniques, H- γ et H- γ 3, tous facilement repérables dans son spectre RMN. En effet, le massif des H- α est nettement séparé de celui des H- β —comme dans l'anthracène—et les trois singlets situés à -459 , -496 et -555 c/s peuvent être attribués respectivement aux H- $\alpha\beta$, H- γ et H- γ 3.

Dibenzo[c,g]phénanthrène (XII) (Fig. 6)

Les spectres du dibenzo[c,g]phénanthrène (XII) et du benzo[c]phénanthrène (IV), hydrocarbures non plans, se distinguent nettement par deux aspects: la largeur de leurs massifs [H- β + H- α] (59 et 40 c/s respectivement) et la distance séparant les singlets des H- $\alpha\beta$ (clairement visibles dans les deux spectres) des massifs des H-angulaires (40 et 79 c/s respectivement).

Ces différences s'expliquent lorsqu'on examine les modèles de ces hydrocarbures. En effet, dans le benzo[c]phénanthrène, les hydrogènes angulaires (H- α 4) se recouvrent presque exactement.*

* Dans le phénanthrène, les hydrogènes angulaires (H- α 3) ne se recouvrent que très partiellement.

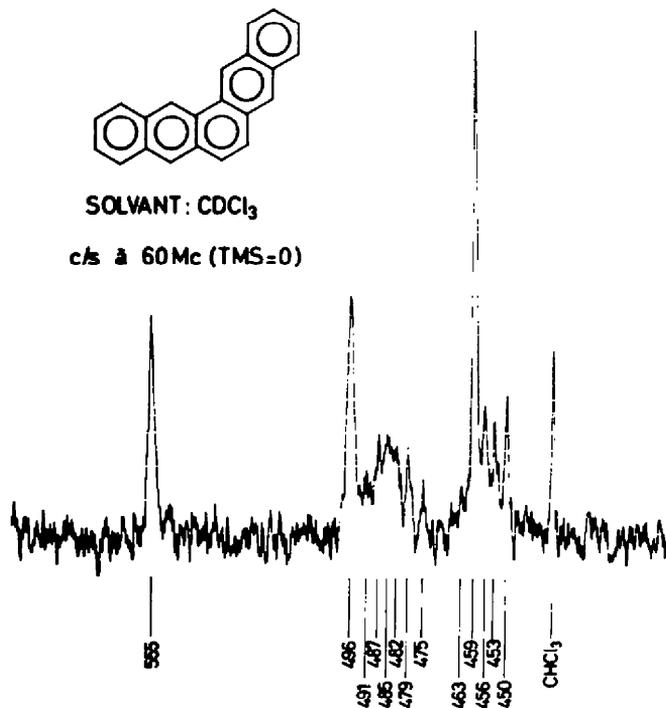


FIG. 5

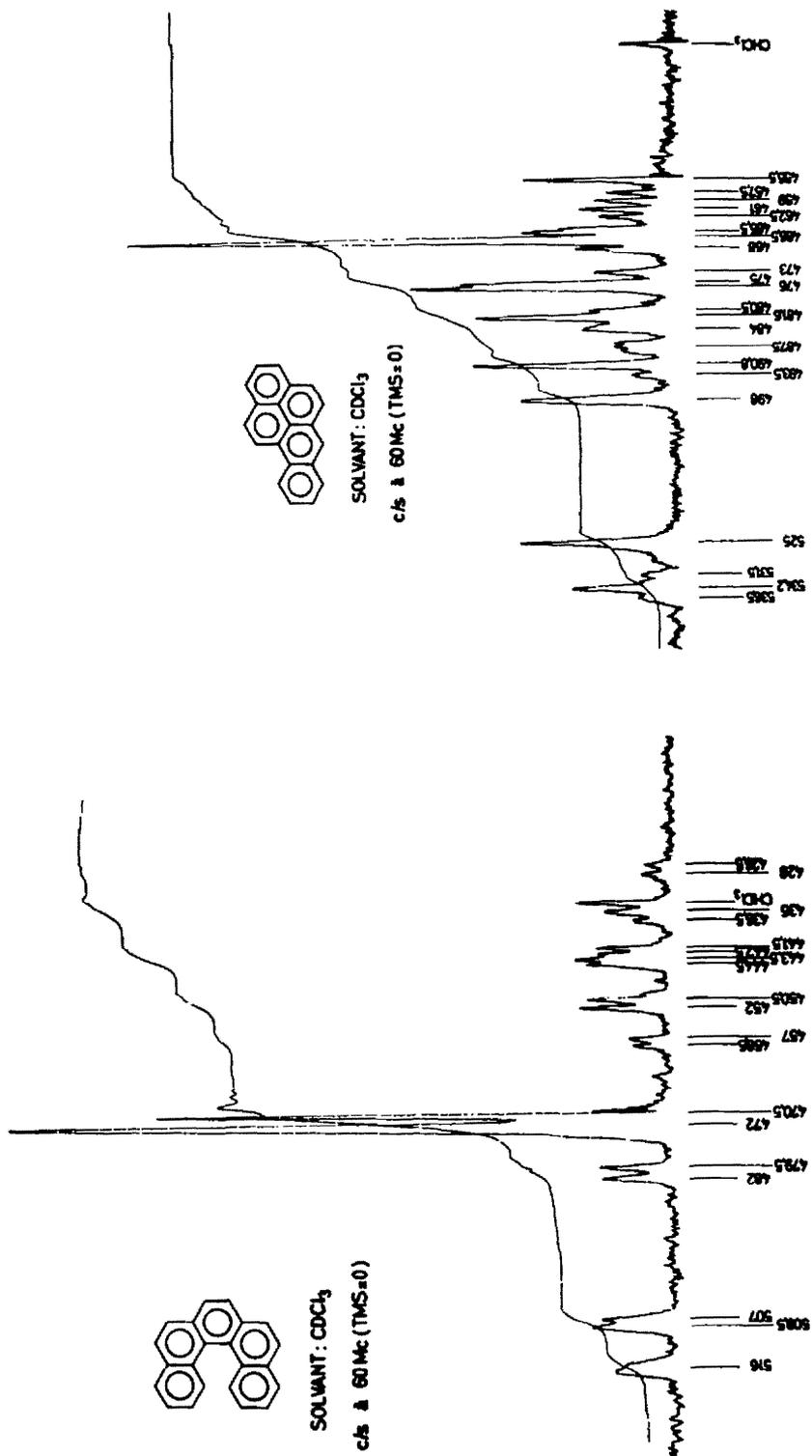
Par contre, dans le dibenzo[c,g]phénanthrène ou pentahélicène, on observe un recouvrement important des deux noyaux externes et l'absence presque totale d'interactions entre hydrogènes. Les 2 H- α 5 et les 2 H- β voisins étant situés au-dessus de noyaux aromatiques, subissent un effet de blindage qui n'existe ni dans le phénanthrène, ni dans le benzo[c]phénanthrène. La largeur anormale (59 c/s) du massif [H- β + H- α] dans le spectre du dibenzo[c,g]phénanthrène, s'explique donc par la présence d'H- β exceptionnellement blindés dans ce massif (élargissement vers les champs élevés—voir figure 1).

Signalons enfin que les signaux des H- α 5 du dibenzo[c,g]phénanthrène sont beaucoup plus simples que ceux des H- α 4 (benzo[c]phénanthrène) et des H- α 3 (phénanthrène).

Pérylène (XIII)

Comme Jonathan *et al.* l'ont déjà fait remarquer,⁶ les hydrogènes angulaires (H- α 3) de cet hydrocarbure sont nettement moins déblindés que les H- α 3 du phénanthrène et du triphénylène. La longueur tout-à-fait exceptionnelle (1.50 Å) des liaisons d et m (liaisons centrales) de cet hydrocarbure provoque, d'une part, une diminution considérable du courant circulaire associé au cycle central,¹⁰ et, d'autre part, un éloignement des 2 H- α 3 l'un de l'autre. Il en résulte que dans le pérylène les H- α 3 sont moins déblindés que dans les hydrocarbures du type phénanthrénique et que les H- β se situent dans une région (—450 c/s) comprise entre celle des H- β du naphthalène (—445 c/s) et celle des H- β du triphénylène (—456 c/s).

¹⁰ J. D. Memory, *J. Chem. Phys.* **38**, 1341 (1963).



Benzo[a]pyrène (XIV) (Fig. 7)

Le spectre de cet hydrocarbure étant relativement complexe, seul le massif des H- α 3 peut être caractérisé avec certitude. Toutes les autres attributions doivent être considérées comme provisoires.

Il est intéressant de signaler que le massif des H- α 3 contient 2 protons dont les déplacements chimiques sont voisins mais dont les couplages sont, par contre, très différents; l'un appartient à un système de quatre H voisins, tandis que l'autre apparaît sous forme d'un doublet ($J_0 = 9.2$ c/s).

Benzo[e]pyrène (XV) (Fig. 8)

Le massif principal des hydrogènes non angulaires ressemble étroitement à celui du pyrène. A l'extérieur de ce massif, du côté des champs élevés, on distingue nettement les 2 H- β du noyau ortho-condensé, qui appartiennent à un système A_2B_2 . On devine, d'autre part, l'autre moitié de ce système dans le massif des H- α 3.

Naphto[1,2,3,4-def]chrysène (XVI)

L'étude du naphto[1,2,3,4-def]chrysène se heurte à deux difficultés: l'insolubilité de cet hydrocarbure et la complexité de son spectre RMN. Toutes les attributions, à l'exception de celle du massif des H- α 3, doivent donc être considérées comme des hypothèses de travail.

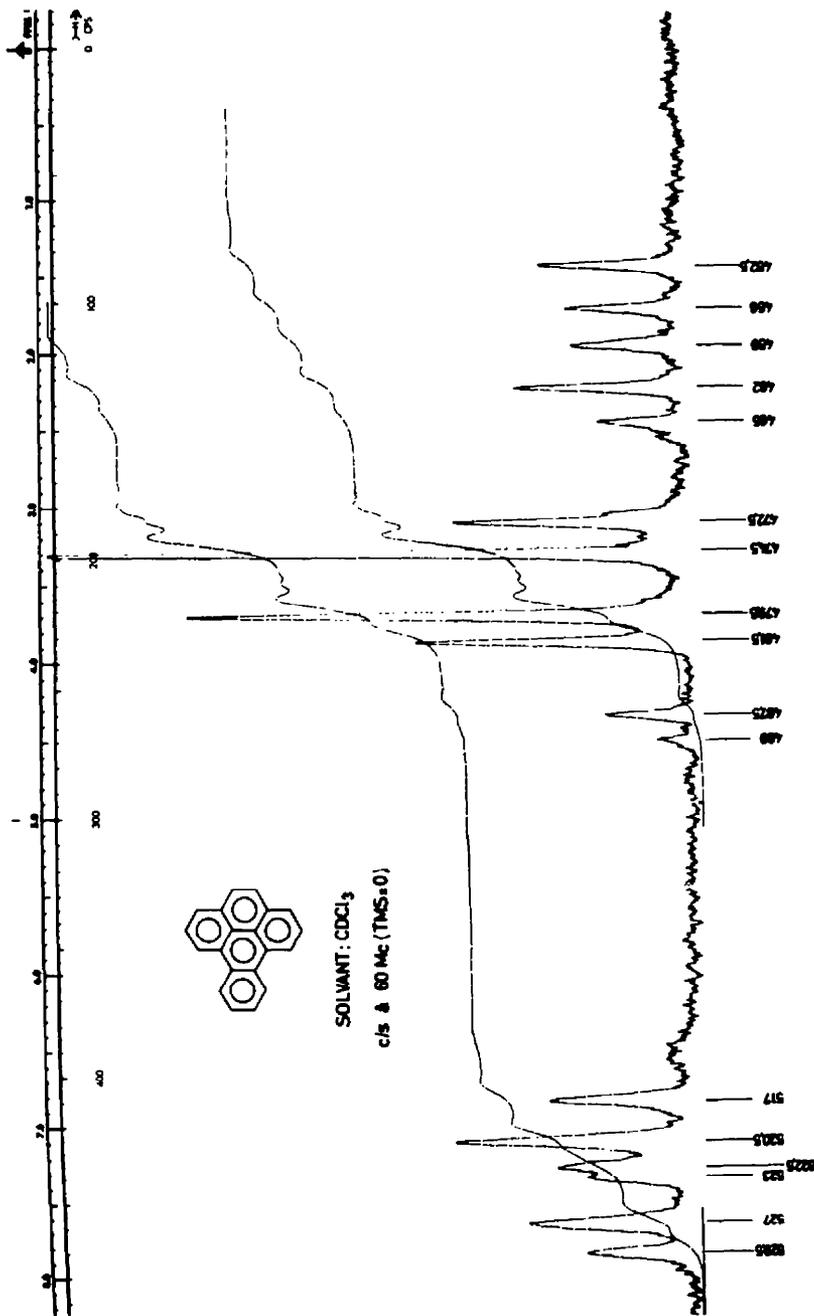
Les différents groupes de protons n'étant pas homogènes, on constate que les massifs sont relativement étalés et que l'espace libre compris entre les H-angulaires et les H- non angulaires est réduit à 11 c/s. Le signal correspondant au seul H- γ 3 présent dans la molécule, apparaît vraisemblablement à -549 c/s, c'est-à-dire à l'extrémité gauche (champs faibles) du massif des H-angulaires.

Dibenzo[g,p]chrysène (XVII)

Le spectre de cet hydrocarbure, relevé dans le $CDCl_3$ (fig. 9), ne contient que deux massifs de bandes, dont les positions sont très voisines de celles du triphénylène. Ces deux massifs, de 8 H chacun, peuvent être attribués, sans ambiguïté, aux H- β (-454 c/s $1 = 20$ c/s), d'une part, et aux H-angulaires (-518 c/s; $1 = 20$), d'autre part.* Or, cet hydrocarbure comporte deux types de protons angulaires—4 H- α 3 et 4 H- α 4—qui devraient apparemment donner soit deux massifs distincts, soit un massif fortement étalé, ce qui n'est pas le cas. Le spectre du dibenzo[g,p]chrysène ressemblant un peu à un système A_2B_2 , tel qu'on l'observe dans le triphénylène (V), nous avons décidé d'étudier l'influence d'autres solvants sur l'allure des spectres de ces deux composés. C'est ainsi que nous avons constaté que le C_6D_6 provoque des modifications importantes dans le spectre du dibenzo[g,p]chrysène (fig. 10), modifications qui ne s'observent pas dans le cas du triphénylène. Dans ce solvant aromatique, le massif des H-angulaires du composé (XVII) s'élargit sensiblement ($+9$ c/s par rapport au $CDCl_3$) et le nombre de bandes qu'il contient passe du simple au double†.

* Ces attributions ont été confirmées par l'étude des dérivés (XIX) et (XX) (8 H-angulaires et 12 H- non angulaires).

† Le même phénomène s'observe dans l'acétone, solvant dans lequel le signal du centre du massif des H-angulaires est en plus dédoublé.



L'emploi de deutérobenzène (C_6D_6) permet donc de mettre en évidence la présence de protons angulaires de types différents, alors que cette particularité structurale n'apparaît ni dans le $CDCl_3$, ni dans le CS_2 . Il n'en reste pas moins vrai que les H- α_4 du dibenzo[g,p]chrysène sont nettement moins déblindés que ceux du benzo[c]phénanthrène et qu'ils se confondent presque avec les H- α_3 . Cette anomalie pourrait être due à la nature quasi oléfinique de la liaison centrale du dibenzo[g,p]chrysène.*

La connaissance de la longueur exacte de cette liaison et de la distance séparant les H- α_4 permettrait peut-être de mieux comprendre le phénomène observé.

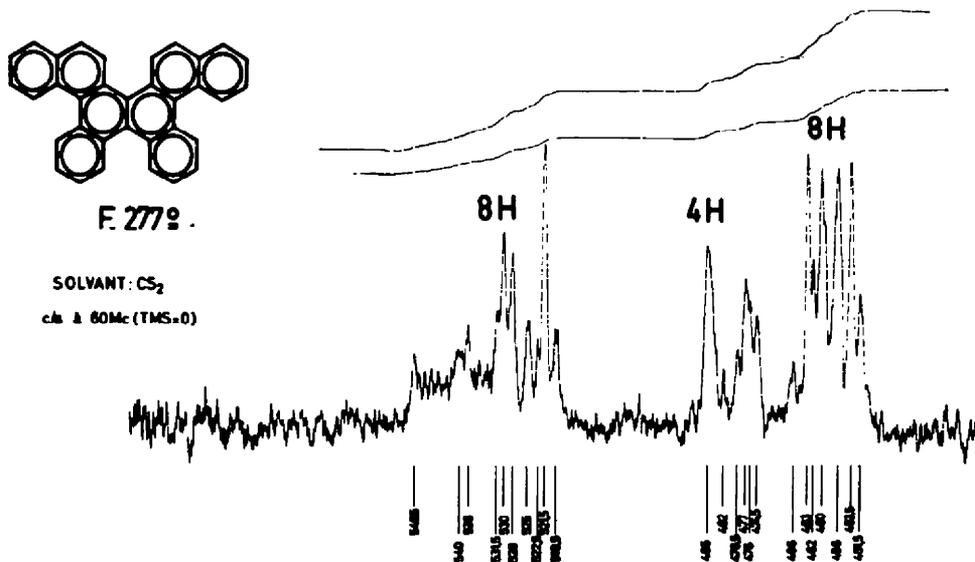


FIG. 11

Benzo[f]naphto[1,2-s]picène XIX (F.277°) [Fig. 11] et tribenzo[c,f,s]picène XX (F.298°) [Fig. 12]

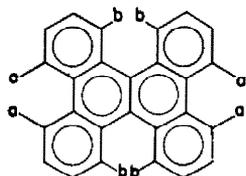
Afin d'attribuer à ces deux isomères, obtenus au cours d'une même synthèse, soit l'une soit l'autre des deux structures possibles, nous nous sommes basés sur certains indices de leurs spectres U.V. et I.R. Les différences observées étant faibles, nous n'accordons pas de valeur absolue à ces attributions.

Les spectres RMN de ces hydrocarbures, relevés dans le CS_2 , présentent de grandes analogies. Dans les deux cas, on constate que le massif des H-angulaires est anormalement large (37 et 35 c/s respectivement) pour des protons apparemment homogènes (H- α_4). Ce phénomène doit être étroitement lié au phénomène inverse observé dans le cas du dibenzo[g,p]chrysène (une seule bande de largeur normale pour des hydrogènes angulaires de deux types différents. . .).

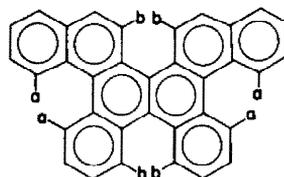
Tout se présente donc comme si ces molécules possédaient, d'une part, deux paires d'H-angulaires normaux (a) [H- α_3 dans XVII et H- α_4 dans XIX et XX] et deux paires d'H- α_4 anormalement blindés (b) [par rapport aux H- α_4 du benzo[c]phénanthrène].

La cause profonde de ce phénomène mériterait d'être recherchée.

* Le dibenzo [g,p]chrysène peut être oxydé quantitativement en 2,3-4,5-7,8-9,10-tétrabenzocyclodécane-1,6-dione, soit par l'ozone, soit par l'acide chromique.



XVII



XIX

Coronène (XVIII)

Le spectre de cet hydrocarbure, relevé dans le CDCl_3 , comporte un signal unique situé à -536 c/s. Cette valeur est en bon accord avec celle renseignée par Jonathan⁶ (solvant non spécifié).

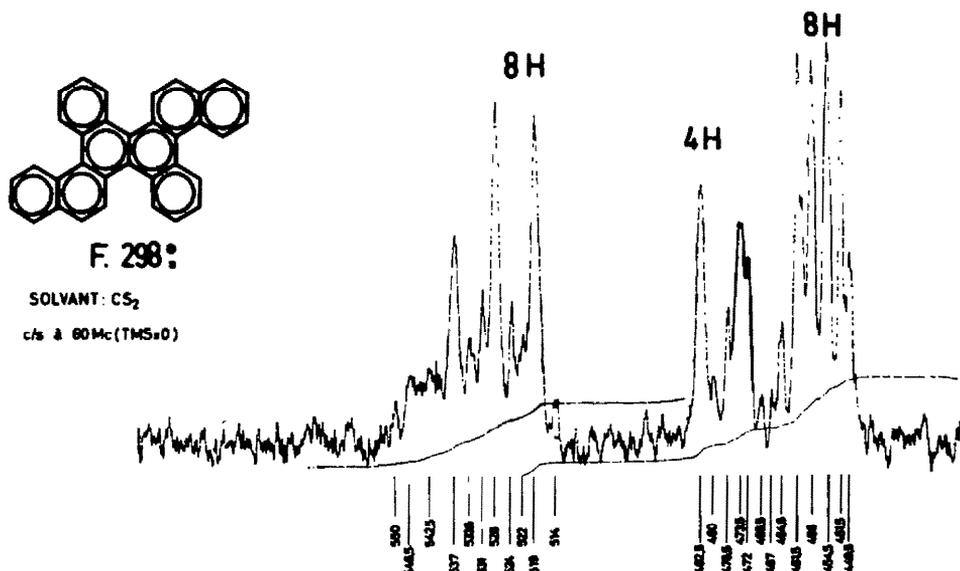


FIG. 12

Dans les prochains mémoires de cette série, nous montrerons comment les résultats acquis au cours de ce travail peuvent être utilisés pour résoudre des problèmes d'isomérisie de position dans les dérivés substitués d'hydrocarbures polycycliques aromatiques.

Tous les spectres décrits dans ce mémoire ont été relevés sur un spectrographe Varian A60 (60 Mc.), soit en solution à 8% (p/v), soit en solution saturée (à 25°) dans le cas des dérivés peu solubles.

Les échantillons de naphtacène (VIII) et de benzo[a]pyrène (XIV) nous ont été aimablement offerts par le CERCHAR (France) à qui nous exprimons notre vive reconnaissance.

Nous exprimons notre gratitude au *Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.)* pour sa contribution financière à l'achat du spectrographe utilisé au cours de ce travail.

Nous remercions également le *Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective* pour le subside qui nous a été octroyé.

S. Delavarenne exprime sa reconnaissance à l'E.R.A., qui lui a permis de participer à cette recherche, dans le cadre d'une thèse de doctorat.