

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

DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU TRIPHÉNYLÈNE¹

R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD
Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles,
50, Ave. F. D. Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique

(Received 2 December 1963)

Résumé—Le triphénylène a été choisi, en tant que système particulièrement favorable, pour l'étude préliminaire des effets de blindage et de déblindage induits par différents types de substituants, en série polycyclique aromatique.

Les résultats obtenus sont schématisés sur la Fig. 1.

Dans les neuf cas étudiés, il est possible de distinguer les dérivés dont le substituant est fixé en position angulaire (sommets 1) de ceux dont le substituant se trouve sur un sommet non angulaire (sommets 2).

Les données acquises au cours de ce travail serviront de base à l'étude de systèmes cycliques plus complexes.

Abstract—Triphenylene has been chosen as a particularly suitable ring system for the preliminary study of shielding and deshielding effects induced by different kinds of substituents, in polycyclic aromatic hydrocarbons.

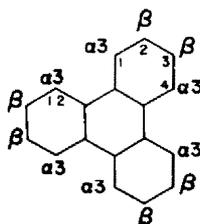
The results are summarized in the form of diagrams in Fig. 1.

In the nine cases examined so far, it is possible to distinguish derivatives with an angular substituent (position 1) from those having a substituent in a non angular position (position 2).

Data from this work will be used to solve problems in more complex ring systems.

DANS le mémoire précédent,² nous avons décrit et commenté les spectres R.M.N. de vingt hydrocarbures polycycliques aromatiques alternants et nous avons fait remarquer que ceux du triphénylène (Fig. 2) et du dibenzo[g,p]chrysène ne comportent que deux massifs de bandes dont les centres sont distants d'environ 60 c/s.

En ce qui concerne le triphénylène (I), cette simplicité résulte du fait que les 12 hydrogènes de cet hydrocarbure sont soit du type H- β †, soit du type H- α 3 et qu'à l'intérieur de ces deux groupes, tous les hydrogènes sont équivalents.

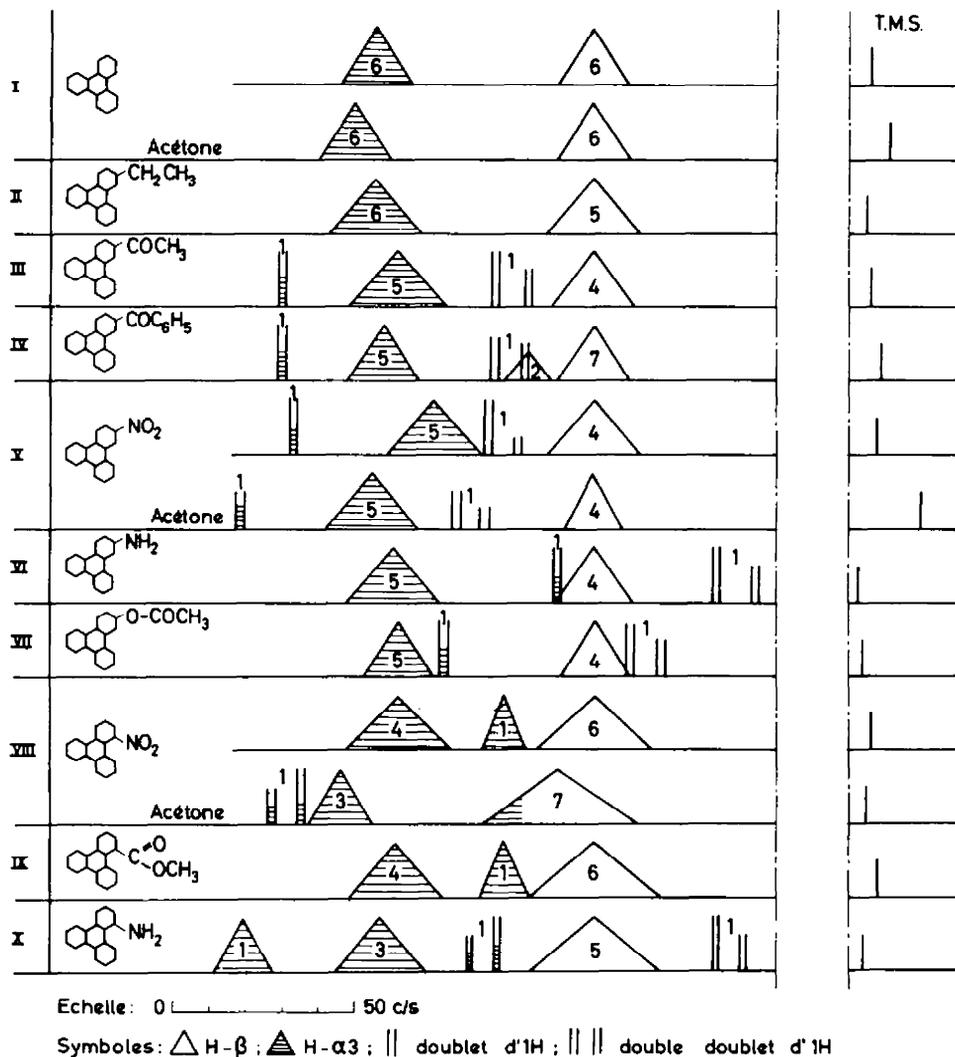


I

† Pour la signification de ces symboles, voir 1er mémoire Réf. 1

¹ 1er mémoire: R. H. Martin, *Tetrahedron* **20**, 897(1964).

² R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard et S. Delavarenne, *Tetrahedron* **20**, 1073 (1964).



Représentation schématique des spectres R.M.N. de quelques dérivés monosubstitués du triphénylène

FIG. 1

Note: les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en c/s à 60 Mc à partir du TMS pour les centres des massifs et des multiplets.

m = massif, l = largeur, s = singlet, d = doublet, dd = double doublet, t = triplet, q = quadruplet, H* = hydrogène perturbé par le substituant, H⁽⁺⁾ et H⁽⁻⁾ = hydrogènes blindés et déblindés par le substituant, 30, m.p = J apparents.

I. Dans CDCl₃: 6 H- β (m) - 456 (l = 20); 6 H- α 3 (m) - 516 (l = 20).

Dans l'acétone: 6 H- β (m) - 461 (l = 20); 6 H- α 3 (m) - 527 (l = 20).

II. Dans CDCl₃: CH₃ (t) - 82 (J = 7,5); CH₂ (q) - 173 (J = 7,5); 5 H- β (m) - 455 (l = 25); 6 H- α 3 (m) - 515 (l = 25).

III. Dans CDCl₃: CH₃ (s) - 161; 4 H- β (m) - 456 (l = 22); 1 H- β ⁽⁻⁾ (dd) - 478,8 (J_o = 8,6; J_m = 1,8); 5 H- α 3 (m) - 510 (l = 26); 1 H- α 3⁽⁻⁾ (d) - 542,4 (J_m = 1,8).

IV. Dans CDCl₃: 4 H- β et 3 H- φ (m) - 459 (l = 20); 2 H- φ ⁽⁻⁾ (m) - 477 (l = 12); 1 H- β ⁽⁻⁾ (dd) - 482 (J_o = 8,5; J_m = 1,8); 5 H- α 3 (m) - 517 (l = 20); 1 H- α 3⁽⁻⁾ (d) - 545 (J_m = 1,8).

Comme il n'existe que deux positions de substitution dans le triphénylène—sommet 1 ou position angulaire et sommet 2 ou position non angulaire—l'étude des spectres intégrés des dérivés monosubstitués permet généralement de déterminer la position de substitution sans ambiguïté.

En série benzénique, il est bien connu que les substituants perturbent, en général, les hydrogènes aromatiques suivant la séquence: H *ortho* \gg H *para* \gg H *méta*. L'amplitude et le sens (blindage ou déblindage) des effets observés, dépendent de la nature du substituant,³ de son orientation et de facteurs tels que la conjugaison ou l'inhibition stérique à la conjugaison.

Dans les hydrocarbures polycycliques aromatiques, les substituants peuvent en outre exercer une influence sur certains hydrogènes situés dans leur voisinage, mais fixés sur d'autres noyaux du système polycondensé: H en *péri*⁴ et H-angulaires d'un sommet opposé.⁵

Les perturbations auxquelles on peut s'attendre dans le cas des dérivés monosubstitués du triphénylène sont les suivantes: †

Substituant angulaire (sommet 1).

1—Modification éventuelle de l'orientation du substituant par effet stérique.

2—Perturbation

—d'un H *ortho* non angulaire: H- β^* (sommet 2)

—d'un H *para* angulaire: H- $\alpha 3^*$ (sommet 4)

—d'un H angulaire (H- $\alpha 3^*$) situé dans un autre noyau (sommet 12).

† Les protons situés en *méta* d'un substituant sont généralement trop faiblement perturbés pour être identifiés dans les spectres des dérivés polycycliques aromatiques relevés à 60 Mc.

³ voir par exemple H. Spiessack et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **35**, 731 (1961).

⁴ voir par exemple G. O. Dudek, *Spectrochim. Acta* **19**, 691 (1963).

⁵ voir par exemple M. J. S. Dewar, R. C. Fahey et P. J. Grinsdale, *Tetrahedron Letters* No. 6, 343 (1963).

V. Dans CDCl_3 : 4 H- β (m) -458 (l = 25); 1 H- $\beta^{(-)}$ (dd) -483,2 ($J_0 = 8,5$; $J_m = 2$); 5 H- $\alpha 3$ (m) -501 (l = 26); 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (d) -541 ($J_m = 2$).

Dans l'acétone: 4 H- β (m) -470 (l = 16); 1 H- $\beta^{(-)}$ (dd) -504,2 ($J_0 = 9$; $J_m = 2,5$); 5 H- $\alpha 3$ (m) -531 (l = 25); 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (d) -568,2 ($J_m = 2,5$).

VI. Dans CDCl_3 : NH_2 -227; 1 H- $\beta^{(+)}$ (dd) -414,4 ($J_0 = 8,8$; $J_m = 2,4$); 4 H- β (m) -453 (l = 22); 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (d) -463,7 ($J_m = 2,4$); 5 H- $\alpha 3$ (m) -508 (l = 26).

VII. Dans CDCl_3 : CH_3 (s) -142; H- $\beta^{(+)}$ (dd) -439,8 ($J_0 = 8,8$; $J_m = 2,4$); 4 H- β (m) -454 (l = 19); 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (d) -495 ($J_m = 2,4$); 5 H- $\alpha 3$ (m) -508 (l = 20).

VIII. Dans CDCl_3 : 5 H- β et 1 H- $\beta^{(*)}$ (m) -456 (l = 32); 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (sommet 12) (m) -481 (l = 12); 3 H- $\alpha 3$ et 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (para) (m) -510 (l = 29). Dans l'acétone: 5 H- β , 1 H- $\beta^{(*)}$ et 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (sommet 12) (m) -465 (l = 43); 3 H- $\alpha 3$ (m) -525 (l = 18); 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (para) (dd) -540 ($J_0 = 7,5$; $J_m = 2$).

IX. Dans CDCl_3 : CH_3 (s) -232; 5 H- β et 1 H- $\beta^{(*)}$ (m) -458 (l = 36); 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (sommet 12) (m) -483 (l = 14); 3 H- $\alpha 3$ et 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (para) (m) -513 (l = 25).

X. Dans CDCl_3 : NH_2 -260; 1 H- $\beta^{(+)}$ (dd) -416,5 ($J_0 = 7,5$; $J_m = 1,3$); 5 H- β (m) -454 (l = 36); 1 H- $\alpha 3^{(+)}$ (para) (dd) -485 ($J_0 = 8,5$; $J_m = 1,3$); 3 H- $\alpha 3$ (m) -513 (l = 25); 1 H- $\alpha 3^{(-)}$ (sommet 12) (m) -551 (l = 17).

Substituant non angulaire (sommets 2)

Perturbation

—d'un H *ortho* non angulaire: H- β^* (sommets 3)—d'un H *ortho* angulaire: H- $\alpha 3^*$ (sommets 1)

Plusieurs cas doivent cependant être envisagés, suivant la nature du substituant.

1er Groupe(a) Le substituant, fixé sur un sommet non angulaire (β), exerce peu d'influence sur les H aromatiques situés en *ortho*: H- β^* et H- $\alpha 3^*$.

Les radicaux alkyles et le radical benzyle appartiennent à cette catégorie.

(b) Les effets provoqués par ces substituants fixés sur un sommet angulaire ($\alpha 3$) seront étudiés dans le 5ème mémoire (série du phénanthrène).*2ème Groupe*(a) Le substituant, fixé sur un sommet non angulaire (β), provoque un déblindage important des hydrogènes en *ortho*: H- $\beta^{(-)}$ et H- $\alpha 3^{(-)}$.

Les radicaux capteurs d'électrons, tels que les radicaux formyle, acétylène, benzoylène, méthoxycarbonylène et nitro, font partie de cette classe de substituants.

(b) Lorsque ces mêmes fonctions sont fixées sur un sommet angulaire ($\alpha 3$), on observe:—une faible perturbation des H en *ortho* (H- β^*) et en *para* (H- $\alpha 3^*$);—un blindage de l'hydrogène (H- $\alpha 3^{(+)}$) fixé sur le sommet angulaire opposé (sommets 12).*3ème Groupe*(a) Le substituant fixé sur un sommet non angulaire (β), provoque un blindage important des hydrogènes situés en *ortho*: H- $\beta^{(+)}$ et H- $\alpha 3^{(+)}$.

Les amines constituent l'exemple type de ces substituants.

(b) Lorsque le groupe amine est fixé sur un sommet angulaire ($\alpha 3$), on observe:—Un blindage important des hydrogènes *ortho* et *para*: H- $\beta^{(+)}$ et H- $\alpha 3^{(+)}$;—Un déblindage de l'hydrogène (H- $\alpha 3^{(-)}$) porté par le sommet angulaire opposé (sommets 12).

Les résultats acquis au cours de ce travail sont schématisés sur la Fig. 1, dans laquelle nous avons aligné arbitrairement les centres des massifs contenant les H- β non perturbés et les H- β situés en *métra* du substituant (ces massifs contiennent, en outre, exceptionnellement des H perturbés; ex.: spectre du 1-nitrotriphénylène relevé dans l'acétone). Les valeurs des déplacements chimiques sont précisées dans la légende de cette figure.

*A. Discussion Générale**1. Triphénylène monosubstitué en position non angulaire (sommets 2)*

Influence sur les hydrogènes en ortho (H- β et H- $\alpha 3$). Dans le cas de substituants fixés en position 2 du triphénylène, on pouvait se demander si les effets de blindage et de déblindage seraient ou non d'un même ordre de grandeur sur les deux protons situés en *ortho*: H- β^* (sommets 3) et H- $\alpha 3^*$ (sommets 1). G. O. Dudek⁴ a, en effet,

attiré l'attention sur le fait qu'un groupe méthoxy, situé en position 2 dans le naphthalène, affecte différemment les protons des sommets 1 et 3.

Parmi les cinq substituants que nous avons étudiés dans la série du triphénylène, seul le radical "acétyloxy" provoque des effets de même intensité sur les deux protons situés en *ortho*.

Dans tous les autres cas, on observe un déplacement plus important des H- α 3* que des H- β * (voir tableau 1).

TABLEAU 1. DÉPLACEMENTS RELATIFS DES PROTONS AROMATIQUES PERTURBÉS DANS LES DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS DU TRIPHÉNYLÈNE. VALEURS EXPRIMÉES EN C/S À 60 Mc

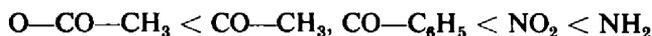
Substituant	Position de substitution				
	Sommet 2		Sommet 1		
	H- β * <i>ortho</i>	H- α 3* <i>ortho</i>	H- β * <i>ortho</i>	H- α 3* <i>para</i>	H- α 3* <i>sommet 12</i>
COCH ₃	-23	-32	—	—	—
COC ₆ H ₅	-23	-28	—	—	—
NO ₂ (CDCl ₂)	-25	-40	<16	<-15	+29
(Acétone)	(-34) ^a	(-37) ^a	<21	-15	>+38
CO ₂ CH ₃	(-35) ^b	(-38) ^b	<18	<-12	+30
OCOCH ₃	+14	+13	—	—	—
NH ₂	+39	+44	+38	+28	-38

Les signes + et - indiquent qu'il y a respectivement blindage et déblindage des protons considérés, par rapport aux hydrogènes non perturbés des autres noyaux.

^a valeurs approximatives (bruit de fond important)

^b valeurs relevées sur le spectre du 3-éthoxycarbonylphénanthrène.

En valeur absolue, l'importance de la perturbation, tant sur les H- β que sur les H- α 3, va en croissant dans l'ordre:



Cette séquence n'est que partiellement en accord avec les résultats obtenus en série benzénique par Spiesecke et Schneider.³ Ces auteurs signalent, en effet, que les hydrogènes en *ortho* sont plus fortement déblindés par un groupe NO₂ qu'ils ne sont blindés par une fonction NH₂.

2. Triphénylène monosubstitué en position angulaire (sommet 1)

(a) Influence sur les hydrogènes situés en *ortho* (H- β) et en *para* (H- α 3) (voir tableau 1). Certains substituants polyatomiques, localisés sur le sommet 1 du triphénylène, peuvent subir, sous l'effet d'un encombrement stérique, une rotation qui les oblige à sortir du plan du noyau auquel ils sont liés. Dans le cas des groupes NO₂ et CO₂CH₃, ce phénomène se traduit par une forte diminution du déblindage de l'hydrogène situé en *ortho* (H- β ⁽⁻⁾).

Il est difficile de dire si le même phénomène s'observe en *para*. En effet, dans les hydrocarbures polybenzénoides, chaque fois qu'il y a un hydrogène en *para* d'un

substituant, celui-ci se trouve soit sur un sommet "angulaire", soit sur un sommet "péri" (type α -naphthalénique, méso-anthracénique, etc.). Dans les deux cas, les groupes NO_2 et CO_2CH_3 sont repoussés hors du plan par des effets stériques. La solution de ce problème nécessitera donc une étude beaucoup plus approfondie.

Par contre, dans le cas de l'amine primaire, on ne constate aucune différence entre le blindage d'un H- β situé en *ortho*, soit d'un substituant angulaire, soit d'un substituant non angulaire (voir tableau 1).

Les résultats ci-dessus ne permettent malheureusement pas de déterminer l'importance du facteur "inhibition stérique à la conjugaison" dans les phénomènes de blindage et de déblindage associés aux substituants angulaires NO_2 , NH_2 et CO_2CH_3 .

(b) *Influence sur les H- α 3 fixés sur le sommet angulaire opposé (sommets 12)*. Dans le cas des trois composés étudiés, on constate (tableau 1) que les substituants angulaires (NO_2 , NH_2 et CO_2CH_3) induisent des effets *en sens inverse* sur l'hydrogène H- α 3 fixé sur le sommet angulaire opposé (sommets 12) et sur l'hydrogène H- α 3 situé en *para* (sommets 4).

B. Discussion des Spectres Individuels (voir Fig. 1 et sa légende)

A l'exception du 2-benzoyltriphénylène, tous les dérivés mentionnés dans ce mémoire étaient connus; les structures qui leur avaient été attribuées ont été confirmées par l'analyse des spectres R.M.N.

2-éthyltriphénylène II⁶ (Fig. 3)

Dans ce cas particulièrement simple, la position de substitution peut être déterminée si l'on connaît le rapport des aires des deux massifs de bandes (perte d'un proton non angulaire H- β).

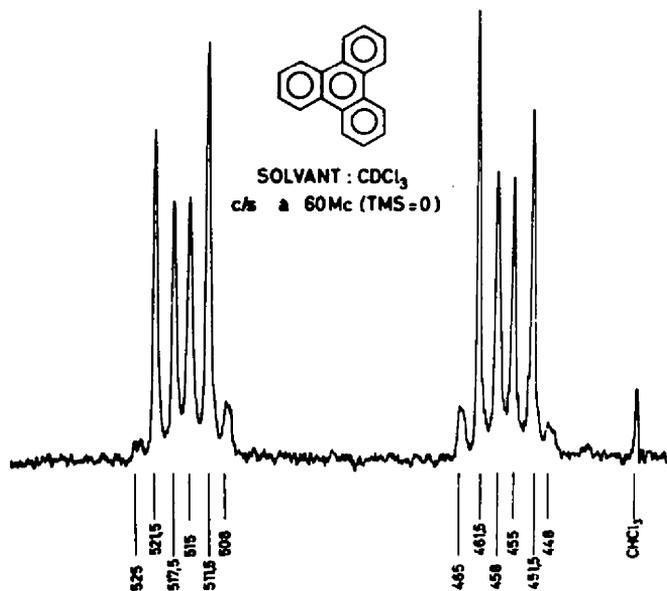


FIG. 2

⁶ NG. PH. BUU-HOÏ, P. JACQUINON, *J. Chem. Soc.* 941 (1953).

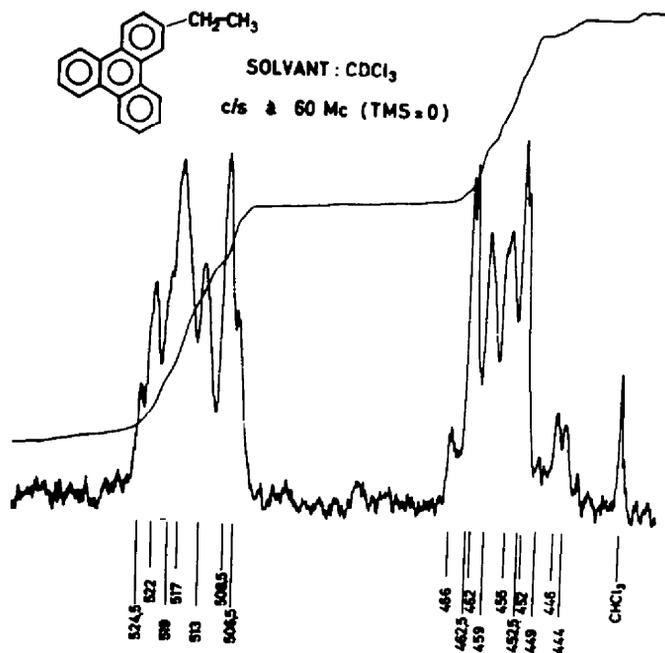


FIG. 3

C'est ainsi, par exemple, que l'éthyltriphénylène, obtenu par réduction de l'acétyltriphénylène (F. 152–152,5° corr.) possède un spectre R.M.N. dont les massifs H- β et H- α_3 ne sont pas déplacés par rapport à ceux de l'hydrocarbure non substitué et dont les aires sont dans le rapport 5:6. L'éthyltriphénylène en question possède donc son substituant dans une position non angulaire, c'est-à-dire sur le sommet 2.

Le fait que les deux massifs soient légèrement plus larges que dans l'hydrocarbure correspondant, pourrait être dû à une faible perturbation des hydrogènes situés en *ortho* du groupe éthyle.

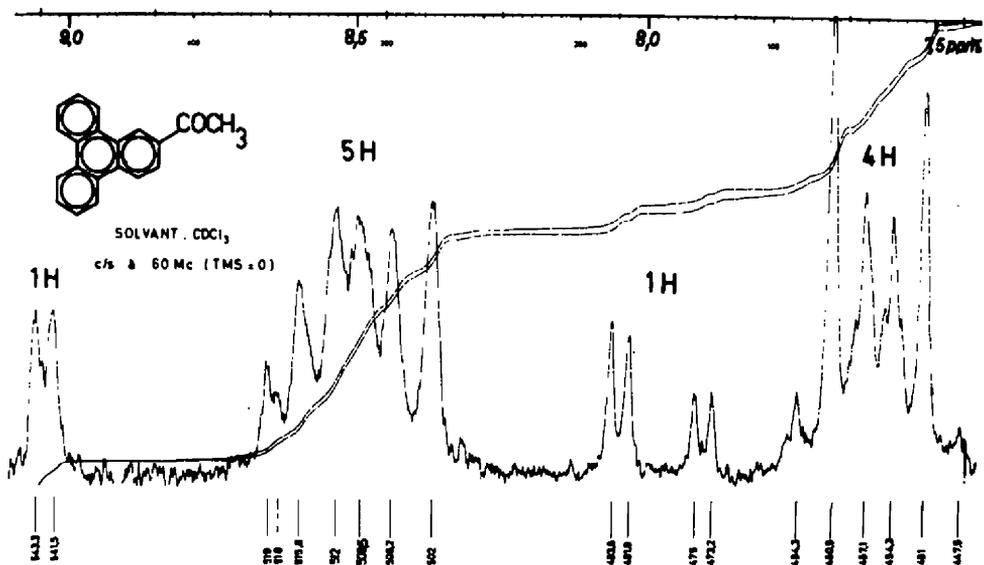
2-acétyltriphénylène III⁷ (Fig. 4)

Comme prévu, on observe la perte d'un H- β et le déblindage d'un H- β et d'un H- α_3 . Le H- $\alpha_3^{(-)}$ apparaît sous forme d'un doublet [J_m (avec H- $\beta^{(-)}) = 1,8$ c/s; J_p non résolu] et le H- $\beta^{(-)}$ d'un double doublet [J_0 (avec H- α_3) = 8,6 c/s; J_m (avec H- $\alpha_3^{(-)}) = 1,8$ c/s].

Dans ce double doublet, les deux signaux situés vers les champs faibles sont nettement plus intenses que les deux autres (rapport 3:2), ce qui confirme que le couplage *ortho* implique un hydrogène situé à un champ plus faible, c'est-à-dire un H- α_3 . Le double doublet correspond donc indiscutablement au H- $\beta^{(-)}$. Dans le spectre de l'acétophénone (CDCl_3), le centre du massif des H- $\varphi^{(-)}$ (*ortho*) est situé à -28 c/s du centre du massif des H- φ . On retrouve un même ordre de grandeur pour les hydrogènes perturbés (*ortho*) du 2-acétyltriphénylène: H- $\alpha_3^{(-)}$ (sommet 1): -32 c/s et H- $\beta^{(-)}$ (sommet 3) -23 c/s.

Ces valeurs confirment, s'il en est besoin, les attributions ci-dessus.

⁷ C. C. Barker, R. G. Emmerson et J. D. Periam, 4482 (1955).



2-benzoyltriphénylène IV (Fig. 5)

Le spectre de ce dérivé nouveau, obtenu par une réaction de Friedel et Crafts, peut être interprété de la même manière que le spectre précédent.

Connaissant, d'une part, la position des H- $\varphi^{(-)}$ dans la benzophénone et, d'autre part, le J_m de l'H- $\alpha_3^{(-)}$, il est possible de localiser le double doublet du H- $\beta^{(-)}$.

2-nitrotriphénylène V⁸

(a) *Spectre relevé dans le CDCl₃* (Fig. 6): L'introduction d'un groupe nitro en position non angulaire provoque, dans ce solvant, un rapprochement des massifs H- β et H- α_3 de l'ordre de 16 c/s. Il en résulte que les signaux de gauche du double doublet

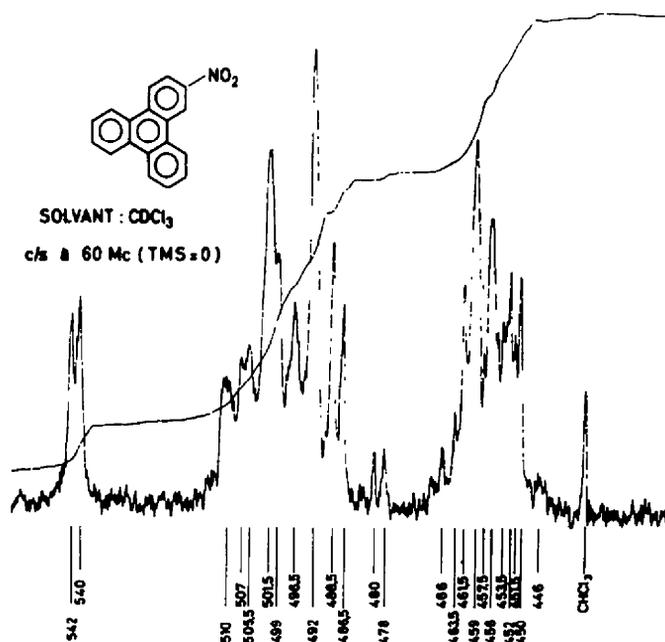


FIG. 6

du H- $\beta^{(-)}$ s'inscrivent en partie dans le massif des H- α_3 . Grâce aux constantes de couplage ($J_0 = 8$ c/s, $J_m = 2$ c/s), il est cependant possible de repérer ce double doublet dont le rapport d'intensité des pics extrêmes est de 4:1.

(b) *Spectre relevé dans l'acétone* (Fig. 7): Le spectre de ce même dérivé, relevé en solution saturée dans l'acétone, présente un espace libre nettement plus grand entre les massifs H- β et H- α_3 , espace dans lequel le double doublet du H- $\beta^{(-)}$ apparaît maintenant clairement.

Dans ce cas précis, le remplacement du CDCl₃ par de l'acétone, simplifie donc appréciablement l'interprétation du spectre. Ce résultat montre tout l'intérêt qu'il y a à utiliser différents solvants pour résoudre certains problèmes particuliers.

⁸ P. M. G. Bavin et M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* 164 (1956).

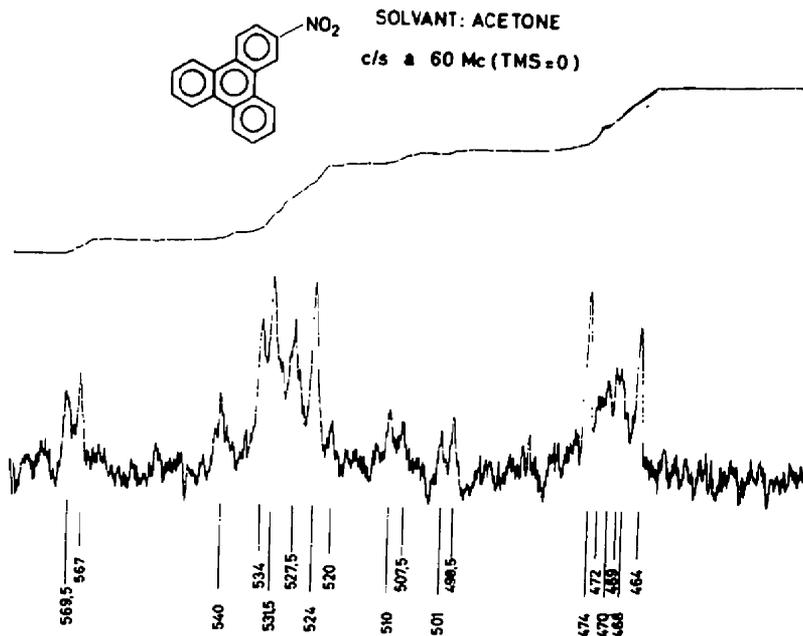


FIG 7

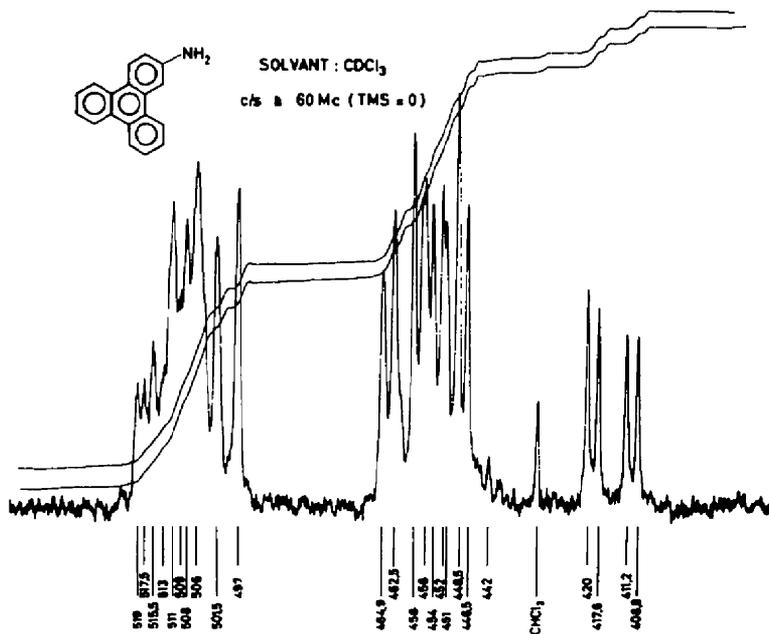


FIG. 8

2-aminotriphénylène VI⁸ (Fig. 8)

Dans le 2-aminotriphénylène, le blindage du H- α 3 en *ortho* de la fonction amine est tel que le doublet correspondant ($J_m = 2,4$ c/s) apparaît tout juste à l'extrémité gauche (champs faibles) du massif des 4H- β . Le double doublet ($J_0 = 8,8$ c/s; $J_m = 2,4$ c/s) du H- $\beta^{(+)}$ apparaît, par contre, clairement à -414 c/s.

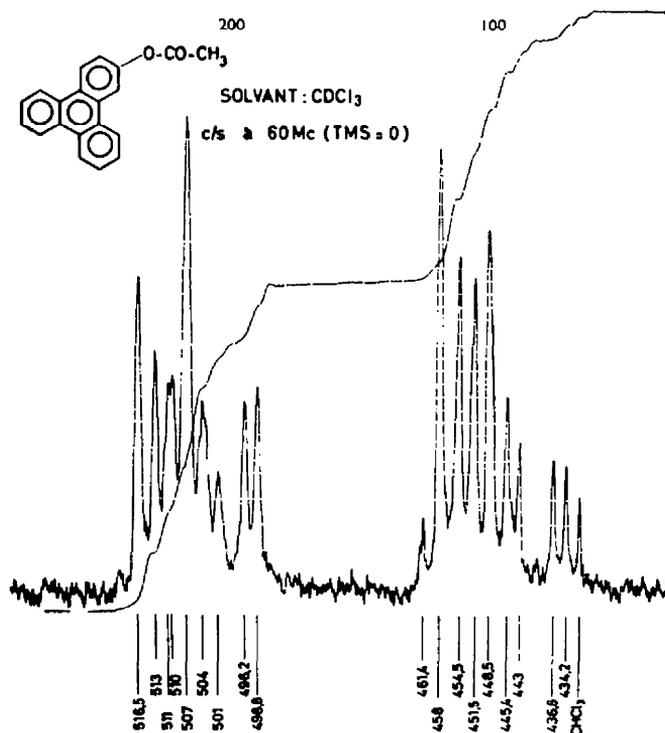
2-acétyloxytriphénylène VII^{†,9} (Fig. 9)

FIG. 9

Le spectre de ce dérivé présente les caractéristiques suivantes: 1H- α 3* et 1H- β * faiblement blindés et deux massifs (H- β et H- α 3) ayant l'allure caractéristique du système A₂B₂ du triphénylène non substitué.

1-nitrotriphénylène VIII⁸

(a) *Spectre relevé dans le CDCl₃* (Fig. 10). Dans ce spectre, seul le proton du sommet 12 se distingue des massifs principaux. Le proton en *ortho* (sommet 2) n'étant pas sorti du massif des H- β , il est impossible de déterminer l'influence qu'exerce le NO₂ sur ce proton par la simple inspection du spectre intégré. Tout ce que l'on peut dire, pour l'instant, c'est que cette influence se traduit par un élargissement de 12 c/s du massif des H- β .

† Nous remercions très sincèrement le Professeur H. Plieninger (Université de Heidelberg) qui nous a aimablement offert ce dérivé.

⁹ H. Plieninger, *Chem. Ber.* **96**, 1610 (1963).

(b) *Spectre relevé dans l'acétone.* Comme prévu (cf. 2-nitrotriphénylène), les déplacements chimiques relatifs des protons perturbés sont plus importants dans l'acétone que dans le CDCl_3 . Il en résulte, d'une part, que le proton du sommet 12 [$\text{H-}\alpha 3^{(+)}$] se confond dans ce cas avec les $\text{H-}\beta$ et, d'autre part, que le $\text{H-}\alpha 3^{(-)}$ situé en *para* sort légèrement du massif des $\text{H-}\alpha 3$. On notera cependant que le proton situé en *ortho* se confond toujours avec les $\text{H-}\beta$ non perturbés.

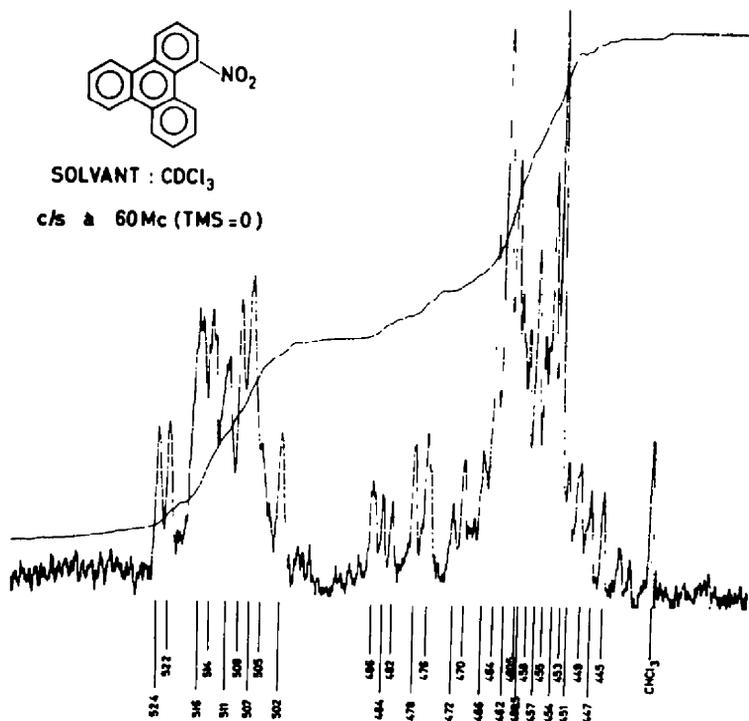


FIG. 10

1-méthoxycarbonyltriphénylène IX† (Fig. 11)

L'interprétation du spectre de ce dérivé, relevé dans le CDCl_3 , est la même que celle donnée pour le 1-nitrotriphénylène en solution dans le CDCl_3 (voir ci-dessus).

1-aminotripbénylène X⁸ (Fig. 12)

C'est dans le spectre de ce dérivé que nous avons, pour la première fois, localisé sans ambiguïté, trois types différents de protons perturbés: $\text{H-}\beta^{(+)}$ *ortho*, $\text{H-}\alpha 3^{(-)}$ *para* et $\text{H-}\alpha 3^{(-)}$ situé sur le sommet angulaire opposé (sommet 12). Ces trois protons apparaissent respectivement sous la forme de 2 doubles doublets ($\text{H-}\beta^{(+)}$ et $\text{H-}\alpha 3^{(+)}$) et d'un massif caractéristique ($\text{H-}\alpha 3$ du sommet 12, fixé sur un noyau comportant 4 H voisins).

CONCLUSIONS

Nous avons montré, par quelques exemples, que la position de substitution des dérivés monosubstitués du triphénylène peut être déterminée, sans ambiguïté par la simple inspection de leurs spectres R.M.N. intégrés.

† Echantillon aimablement offert par le Professeur H. Plieninger (Université de Heidelberg).⁹

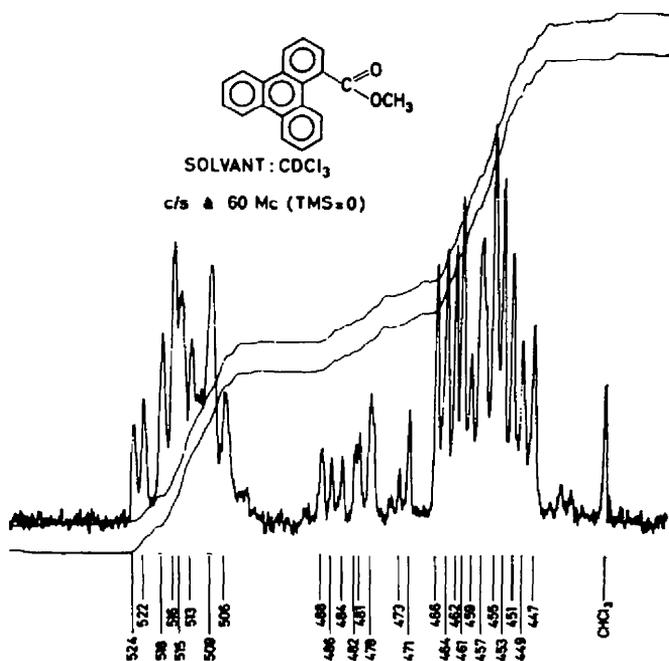


FIG. 11

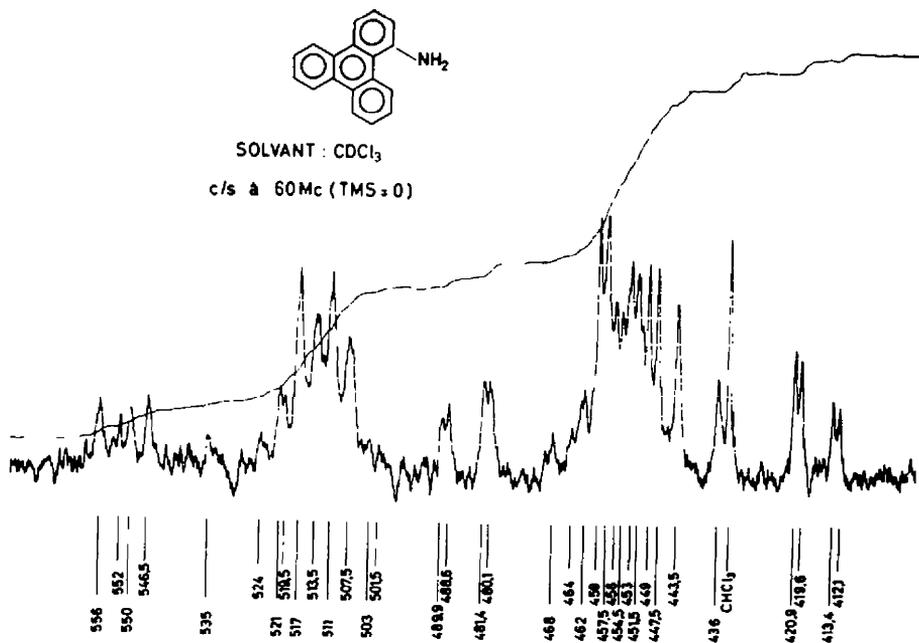


FIG. 12

Les résultats obtenus dans cette série particulièrement favorable serviront de base à l'étude de systèmes plus complexes.

D'autre part, dès que nous disposerons de données plus nombreuses et plus systématiques, nous tenterons d'établir des corrélations entre les résultats ci-dessus et les paramètres théoriques (LCAO) facilement accessibles en série polycyclique aromatique.

Tous les spectres décrits dans ce travail ont été relevés sur un spectrographe VARIAN A60 (60 Mc), soit en solution à 8% (p/v) soit, dans le cas des dérivés peu solubles, en solution saturée à 25°. Les J, *apparents* dans les systèmes ABC et ABX, ont été relevés sur des spectres étendus à 2 c/s par cm.

Nous exprimons notre reconnaissance 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.