

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

INTRODUCTION GÉNÉRALE

R. H. MARTIN

Service de Chimie Organique, Université Libre de Bruxelles, 50, Ave.
F. D. Roosevelt, Bruxelles 5, Belgique

(Received 2 December 1963)

Résumé—L'attention est attirée sur le fait que les spectres R.M.N. intégrés d'hydrocarbures substitués du type phénanthrénique et anthracénique, sont généralement plus simples à interpréter que les spectres de la série naphthalénique. Cette constatation, qui sera mise à profit pour résoudre de nombreux problèmes en chimie aromatique, est justifiée par la présence de massifs de bandes bien séparés (protons "angulaires" et "non angulaires") dans les spectres des hydrocarbures non substitués correspondants (Fig. 1).

Les symboles qui seront utilisés pour désigner les différents types de protons aromatiques, sont rassemblés dans le tableau 1 de cette introduction générale.

Abstract—Attention is drawn to the fact that integrated N.M.R. spectra of substituted hydrocarbons of the phenanthrene and anthracene series, are usually easier to interpret than the corresponding spectra in the naphthalene series. This observation, which will be used to solve many problems of aromatic chemistry, is accounted by the presence of well separated band systems ("angular" and "non angular" protons) in the spectra of the corresponding unsubstituted hydrocarbons (Fig. 1).

A list of symbols (Table 1), to be used to distinguish the different types of protons present in aromatic structures, is included in this introductory paper.

Les applications de la spectrographie de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) dans le domaine des dérivés polycycliques aromatiques *substitués* sont relativement peu nombreuses et n'ont pas encore fait l'objet d'études systématiques, sauf en ce qui concerne certains dérivés du naphthalène^{1,2} et de l'acénaphthène.^{2,3}

Trois causes semblent être à l'origine de cette lacune: la difficulté d'interprétation des spectres de certains dérivés naphthaléniques¹—qui exigent des calculs relativement complexes—la rareté des échantillons requis et la grande insolubilité de la plupart des dérivés polycycliques aromatiques. L'impression que l'étude du problème de la substitution dans les systèmes polycondensés était prématurée, pourrait, selon nous, avoir joué un rôle déterminant.

Les résultats que nous avons obtenus récemment montrent clairement que cette crainte n'était pas justifiée.

En effet, nous avons constaté qu'il est souvent facile de tirer des renseignements extrêmement utiles par la simple inspection des spectres intégrés d'hydrocarbures polycycliques aromatiques substitués, en particulier lorsque ceux-ci comportent un système phénanthrénique, benzo [c] phénanthrénique ou anthracénique.

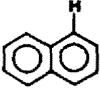
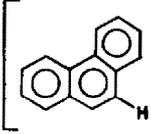
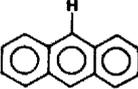
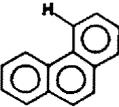
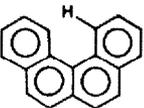
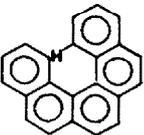
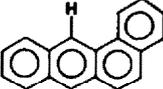
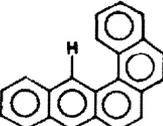
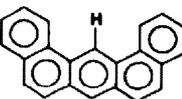
* For Parts II and III see pps. 1073 and 1091 of this issue.

¹ P. R. Wells, *J. Chem. Soc.* 1967 (1963).

² G. O. Dudek, *Spectrochim. Acta* **19**, 691 (1963).

³ M. J. S. Dewar et R. C. Fahey, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 2704 (1963).

TABLEAU 1. NATURE DES DIFFERENTS TYPES DE PROTONS AROMATIQUES ET SYMBOLES CORRESPONDANTS.

Type d'hydrogène	Dénomination	Symbole
Hydrogènes non angulaires		
	H sur noyau isolé	H- φ
	H du type α -naphtalénique	H- α
	H du type β -naphtalénique	H- β
	H du type <i>méso</i> phénanthrénique	H- $\alpha\beta$
	H du type <i>méso</i> anthracénique	H- γ
Hydrogènes angulaires		
	H ang. du type phénanthrénique	H- $\alpha 3$
	H ang. du type benzo[c]phénanthrénique	H- $\alpha 4$
	H ang. du type dibenzo[c,g]phénanthrénique	H- $\alpha 5$
	H ang. <i>méso</i> anthracénique du type phénanthrénique	H- $\gamma 3$
	H ang. <i>méso</i> anthracénique du type benzo[c]phénanthrénique	H- $\gamma 4$
	H ang. <i>méso</i> anthracénique deux fois phénanthrénique	H- $\gamma 3,3$

Cette liste n'est, bien entendu, nullement limitative.

La grande différence entre les spectres des dérivés naphthaléniques et ceux de dérivés comportant au moins trois noyaux benzéniques *ortho*-condensés,* provient du fait que dans ces derniers, certains protons subissent un fort déplacement chimique vers les champs faibles, provoqué par deux effets agissant dans le même sens: l'effet combiné des courants circulaires de plusieurs noyaux aromatiques, d'une part, et l'effet de déplacement paramagnétique vers les champs faibles résultant d'interactions entre atomes non liés (H), d'autre part.^{4,5}

Dans les hydrocarbures polycondensés on distingue, en effet, plusieurs types d'hydrogène suivant la nature des sommets auxquels ils sont fixés.

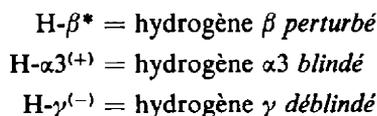
Pour désigner ces différents types d'hydrogène nous utiliserons dorénavant la classification et les symboles rassemblés dans le tableau 1.

Protons aromatiques perturbés

Les protons aromatiques qui sont appréciablement perturbés par la présence d'un substituant seront désignés par les symboles ci-dessus, suivis:

- 1- d'un * si le sens de la perturbation n'est pas précisé;
- 2- d'un (+) si le proton subit un effet de blindage;
- 3- d'un (−) si le proton subit un effet de déblindage.

Ex.:



Remarques concernant la nomenclature proposée

1. L'emploi des symboles ci-dessus permet de discuter de nombreux problèmes sans faire appel à la numérotation systématique des hydrocarbures polycycliques aromatiques;

2. Afin de ne pas attribuer à ces symboles plus d'importance qu'ils n'ont et de ne pas alourdir inutilement les textes, nous n'utiliserons la dénomination H- $\alpha\beta$ que lorsque des protons du type *méso* phénanthrénique peuvent être repérés dans les spectres R.M.N. (ex.: série du phénanthrène, du pyrène, du pentaphène, etc.).

Dans tous les autres cas, ces hydrogènes seront considérés comme hydrogènes H- α ;

3. A l'occasion de discussions, il peut être intéressant de préciser, en outre, la nature exacte de certains hydrogènes des groupes ci-dessus. C'est ainsi, par exemple que le pentaphène (II) contient des H- β , des H- α et des H- $\alpha\beta$ du type anthracénique;

4. Les expressions "hydrogènes angulaires" et "substituants angulaires" ne peuvent prêter à confusion, les atomes communs à deux cycles n'étant jamais substitués en série aromatique.

D'après la classification de base proposée ci-dessus, les différents hydrogènes du 4-phényl-dibenzo [b,1] chrysène seraient désignés par les symboles donnés en I.

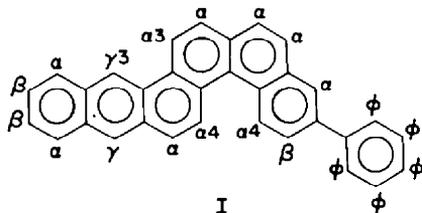
Dans le tableau 2, nous avons classé différents types de protons par ordre de

* Dans les hydrocarbures *ortho*-condensés, le nombre total d'atomes communs à deux cycles est égal au double du nombre de liaisons communes.

⁴ N. Jonathan, S. Gordon et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **36**, 2443 (1962).

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

blindage décroissant. Lorsqu'il s'agit de massif de bandes, la valeur du déplacement chimique, indiquée dans la colonne de droite, correspond au milieu du massif.



A l'exception des H- ϕ (H équivalents ou quasi équivalents ex.: radical benzyle), des H- $\alpha\beta$ dans les dérivés symétriques (phénanthrène, pyrène, etc. . .) et des H- γ (H équivalents ou dont les J_p sont inférieurs à 1 c/s), tous les types d'hydrogène

TABLEAU 2. DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DE DIFFÉRENTS TYPES DE PROTONS AROMATIQUES

Hydrogènes non angulaires	Déplacements chimiques exprimés en c/s à 60Mc (T.M.S. = 0) (CDCl ₃)	
H- ϕ (benzène)	signal à	-436
H- β (naphtalène)	massif centré à	-445
H- $\alpha\beta$ (phénanthrène)	signal à	-463
H- α (naphtalène)	massif centré à	-467
H- γ (anthracène)	signal à	-503
Hydrogènes angulaires		
H- $\alpha 5$ (dibenzo[c,g]phénanthrène)	massif centré à	-511
H- $\alpha 3$ (phénanthrène)	massif centré à	-520
H- $\gamma 3$ (benzo[a]anthracène)	signal à	-544
H- $\alpha 4$ (benzo[c]phénanthrène)	massif centré à	-549

* Pour plus de détails et pour les références bibliographiques se rapportant aux spectres de ces hydrocarbures, voir le 2^{ème} mémoire de cette série.

repris dans le tableau 2 apparaissent sous la forme de systèmes de bandes complexes dont la largeur varie de 10 à 20 c/s environ.

Si l'on considère, d'une part, les déplacements chimiques des différents types de protons et, d'autre part, la largeur des massifs auxquels ils donnent naissance, on constate (Fig. 1) qu'il existe dans les spectres R.M.N. des hydrocarbures polybenzéniques condensés, deux grandes régions correspondant respectivement: 1- aux hydrogènes non angulaires H- ϕ , H- β , H- $\alpha\beta$ et H- α , 2- aux hydrogènes angulaires H- $\alpha 3$, H- $\alpha 4$, H- $\alpha 5$, H- $\gamma 3$. . .

Dans de nombreux spectres il est en outre possible de distinguer les protons qui apparaissent sous forme de singlets et de différencier certains massifs situés dans une même région (ex.: pentaphène II, 2^{ème} mémoire).

Les dérivés du naphtalène, dont tous les hydrogènes sont soit α , soit β , possèdent généralement des spectres complexes.

Par contre, dans les systèmes plus condensés, du type phénanthrénique, la présence simultanée d'hydrogènes non angulaires et d'hydrogènes angulaires simplifie de nombreux problèmes.

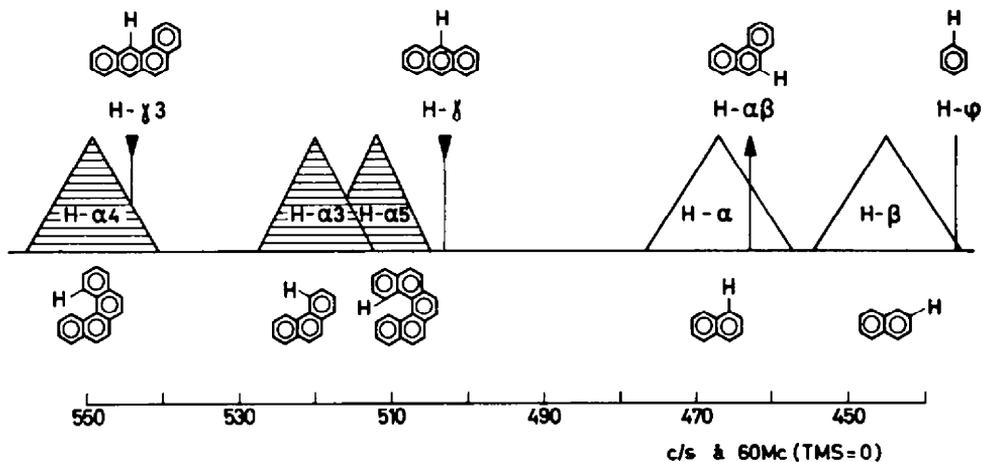
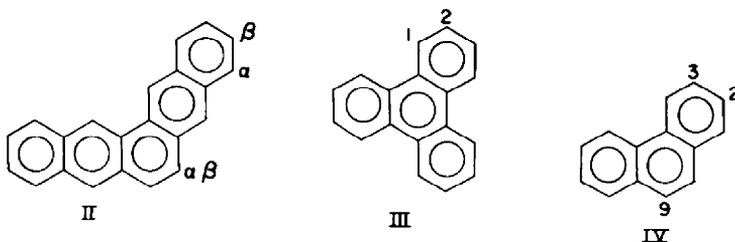


FIG. 1

C'est ainsi, par exemple, que la simple inspection des spectres intégrés permet de déterminer, sans ambiguïté, la position de substitution (sommet 1 ou sommet 2) dans la série du triphénylène III (3^{ème} mémoire).

L'étude des effets de blindage et de déblindage provoqués par l'introduction de substituants dans ces molécules (H en ortho et para, en péri et sur un sommet angulaire



opposé), ainsi que l'examen des constantes de couplage (J_o et J_m) des protons déplacés, fournissent également des renseignements précieux.

En tenant compte de ces effets, il est aisé, par exemple, de distinguer les dérivés carbonylés (aldéhydes, méthyl-cétones, esters . . .) du phénanthrène substitué en 2, 3 ou 9 (IV) (voir 5^{ème} mémoire de cette série).*

Le but que nous poursuivons actuellement étant essentiellement d'ordre pratique, nous n'avons pas jugé utile d'extrapoler nos spectres à dilution infinie (2^{ème} mémoire). D'autre part, l'emploi de différents solvants ($CDCl_3$, CS_2 , $Cl_2CH-CHCl_2$, etc.), imposé pour des raisons de solubilité, ne présente en général pas d'inconvénient majeur, les écarts entre les massifs de bandes n'étant guère affectés (2^{ème} mémoire).

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

Indépendamment de toute considération de solubilité, le choix du solvant peut cependant jouer un rôle déterminant dans certains cas particuliers. C'est ainsi, par

* G. O. Dudek⁸ avait déjà observé que certains dérivés du naphthalène judicieusement substitués (ex.: 1-acétyl-4-méthoxynaphtalène) possèdent des spectres R.M.N. faciles à interpréter en tenant compte, d'une part, des effets "ortho" et "péri" et, d'autre part, des constantes de couplage J_o et J_m .

exemple, que le proton perturbé $H-\alpha^{(-)}$ du 2-éthoxycarbonylphénanthrène apparaît clairement sous forme de doublet dans le spectre R.M.N. relevé dans l'acétone, alors qu'il se confond avec les $H-\alpha_3$ dans celui relevé dans le deutérochloroforme (5ème mémoire).

Dans le cadre de ce travail, nous examinerons, tout d'abord, les points suivants.

- 1—Etude des spectres R.M.N. d'une série d'hydrocarbures polycycliques aromatiques alternants non substitués (2ème mémoire);
- 2—Localisation de différents substituants (isomères de position) dans la série du triphénylène (3ème mémoire), du dibenzo [g,p] chrysène (4ème mémoire) et du phénanthrène (5ème mémoire);
- 3—Effets de blindage ou (et) de déblindage provoqués par divers substituants en fonction de leur position (3ème, 4ème et 5ème mémoires);
- 4—Détermination de la position de cyclisation interne d'acides du type $Ar(CH_2)_n CO_2H$ (7ème mémoire);
- 5—Etude des spectres R.M.N. d'une série de dérivés aza-aromatiques (6ème mémoire).

Nous espérons que les recherches actuellement en cours permettront de résoudre encore d'autres problèmes d'intérêt général dans le domaine des composés polycycliques à caractère aromatique.