

Mobilité conformationnelle et migration des liaisons π dans le [24]annulène

par Jean F. M. Oth*¹⁾ et Yves de Julien de Zélicourt

Laboratoire de chimie organique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich

Conformational Mobility and Migration of the π Bonds of the [24]annulene

The configuration and the conformation of [24]annulene have been determined after a detailed analysis of its ¹H-NMR spectrum recorded at -95° . At this temperature, molecular dynamics is practically frozen, and the spectrum can be correctly simulated considering eight magnetic sites with the relevant couplings. The [24]annulene exhibits alternation of the double and the single bonds with the *CTTCTTTCTTT* sequence (*C* = *cis*, *T* = *trans*) expressing the connectivity of the double bonds. The signal of the 9 protons pointing inside the ring is 7.72 ppm at lower field than the signal of the 15 outer protons; this indicates a marked paramagnetic ring current. Molecular dynamics is revealed by the dependence of the spectrum upon the temperature; the simulation of the line shape of these spectra indicates that the [24]annulene in solution exists as an equilibrium of two conformers **A** and **B** ($\mathbf{B}/\mathbf{A} \leq 0.05$), both having the same configuration. Each of these conformers undergoes two isodynamic processes: a migration of the π bonds on the adjacent single bonds (bond shift) described by *V* and a conformational mobility described by *K*. The two conformers interconvert extremely rapidly. Conformer **A** complies with C_{3h} symmetry, conformer **B** with C_3 symmetry. The enthalpy, entropy, and free energy of activation for the processes described by *V* and *K* in the major conformer *A* have been determined: these processes are slower than those observed in [16]annulene. From their values, we could deduce that the resonance energy in the [24]-7³annulene is negative and of the order of -9 to -10 kcal · mol⁻¹.

1. Introduction. – En vue d'étudier la dynamique moléculaire d'un grand [4*N*]annulène (c'est-à-dire ne répondant pas à la règle d'aromaticité de *Hückel*), nous avons synthétisé le [24]annulène (= cyclotetracos-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23-dodécaène par la méthode de *Sondheimer* et collaborateurs [1]. Il a tout d'abord fallu établir la structure (configuration et conformation) de cet annulène par l'analyse de son spectre RMN-¹H en l'absence d'échange que l'on observe à -95° . La configuration et la conformation trouvées par cette analyse sont schématisées par la formule **A** (v. ci-dessous, *fig. 3*). Le spectre RMN a ensuite été mesuré à différentes températures (entre $-129,8$ et $+35,4^\circ$), et ces mesures ont montré que le [24]annulène est le siège d'une dynamique très rapide et réversible, tous les protons étant magnétiquement équivalents aux températures supérieures à -20° . La simulation des spectres d'échange montre que le [24]annulène existe en fait en solution sous forme de deux conformères **A** et **B** en équilibre dynamique (v. ci-dessous, *fig. 3*). Seul le conformère **A** contribue au spectre observé à -95° , le conformère **B** n'étant pas en concentration suffisante pour être détecté. La concentration de ce conformère augmente lorsque l'on élève la température, et sa présence influence alors de manière sensible la forme de raie des spectres d'échange. L'existence de ce conformère **B** n'est donc mise en évidence

¹⁾ Auteur auquel doivent être adressée toute demande d'informations complémentaires. Adresse: Tannenweg 8, CH-8908 Hedingen.

qu'indirectement par sa contribution à la dynamique. La simulation des spectres d'échange montre que chacun de ces conformères est le siège de deux processus isodynamiques: une migration des liaisons π vers les liaisons simples voisines ('bond shift') décrite par la vitesse V et une mobilité conformationnelle décrite par la vitesse K . De plus ces conformères se convertissent l'un en l'autre extrêmement rapidement.

2. Configuration et conformation du [24]annulène déduites du spectre RMN-¹H à basse température. – 2.1. *Calcul à priori du nombre de configurations possibles pour un grand annulène.* La configuration d'un annulène est décrite par la séquence des symboles *cis* et *trans* qui caractérisent chaque liaison double. Etant donné la structure cyclique d'un annulène, le groupe G des permutations qui laissent inchangées les connectivités dans la séquence des symboles *cis* et *trans* est, pour un $[4N]$ annulène, le groupe des rotations solides du polygone régulier à $2N$ côtés, c'est-à-dire le groupe D_{2N} . Une séquence peut être associée à une 'coloration' du polygone, chaque côté pouvant prendre la couleur *cis* ou *trans*. Deux colorations, c'est-à-dire deux séquences sont dites équivalentes si elles peuvent être transformées l'une dans l'autre par une rotation solide (rotation dans l'espace) du polygone. A chacune de ces rotations solides correspond une permutation g , élément de G . Chercher le nombre de configurations possibles revient donc à calculer le nombre de classes d'équivalence, ou schémas, qui partagent l'ensemble des colorations. Le nombre de ces schémas est donné par l'éq. 1 (*Polya* [2]) la somme étant à effectuer sur tous les éléments g du groupe G . Dans cette équation générale, les variables x_i représentent les différentes couleurs utilisées, et λ_i est le nombre de cycles de longueur i que comporte la permutation g ; $|G|$ est le nombre total d'éléments de G .

$$P(G; x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{|G|} \cdot \sum_{g \in G} x_1^{\lambda_1(g)} \cdot x_2^{\lambda_2(g)} \dots x_n^{\lambda_n(g)} \quad (1)$$

A titre d'exemple nous avons calculé le nombre de configurations possibles que pourrait prendre un [24]annulène. Il faut considérer dans ce cas le groupe des rotations solides du dodécagone régulier, c'est-à-dire le groupe D_{12} . Ici les variables x_i ont toutes la valeur 2 car il n'y a que deux couleurs possibles (*cis* et *trans*) pour chaque côté. Les termes du polynôme calculés pour le dodécagone régulier sont donnés dans le *tab. 1*. Le nombre de colorations distinctes du dodécagone régulier en n'utilisant que deux couleurs, c'est-à-dire le nombre de configurations distinctes possibles pour un [24]annulène, est ainsi trouvé égal à 224:

$$\frac{1}{24} \cdot (2^{12} + 4 \cdot 2^1 + 2 \cdot 2^2 + 2 \cdot 2^3 + 2 \cdot 2^4 + 7 \cdot 2^6 + 6 \cdot 2^2 \cdot 2^5) = 224$$

Il est important de dénombrer parmi toutes ces configurations possibles celles qui ont x liaisons *trans* et $(12 - x)$ liaisons *cis*. Leur nombre peut être trouvé grâce à l'éq. 2 (Théorème de *Polya* [3]). Dans cette équation générale N est le nombre de schémas avec α_i 'objets' de couleur a_i ($i = 1, 2, \dots, m$); $h_G(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ désigne le nombre de permutations $g \in G$ du type $1^{\lambda_1} 2^{\lambda_2} \dots n^{\lambda_n}$; $p_\alpha(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ désigne le nombre de colorations qui utilisent α_i fois la couleur a_i ($i = 1, 2, \dots, m$) et qui sont constantes sur les classes d'une partition du type $1\lambda_1 2\lambda_2 \dots n\lambda_n$, c'est-à-dire le nombre de colorations que

Tab. 1. Termes du polynôme intervenant dans l'éq. 1 pour le cas d'un polygone régulier à 12 côtés

Élément du groupe D_{12}	Permutation correspondante	Terme du polynôme
(E)	(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)	2^{12}
C_{12}	(1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12)	2^1
C_{12}^2	(1 3 5 7 9 11) (2 4 6 8 10 12)	2^2
C_{12}^3	(1 4 7 10) (2 5 8 11) (3 6 9 12)	2^3
C_{12}^4	(1 5 9) (2 6 10) (3 7 11) (4 8 12)	2^4
C_{12}^5	(1 6 11 4 9 2 7 12 5 10 3 8)	2^1
C_{12}^6	(1 7) (2 8) (3 9) (4 10) (5 11) (6 12)	2^6
C_{12}^7	(1 8 3 10 5 12 7 2 9 4 11 6)	2^1
C_{12}^8	(1 9 5) (2 10 6) (3 11 7) (4 12 8)	2^4
C_{12}^9	(1 10 7 4) (2 11 8 5) (3 12 9 6)	2^3
C_{12}^{10}	(1 11 9 7 5 3) (2 12 10 8 6 4)	2^2
C_{12}^{11}	(1 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2)	2^1
C_2	(1 12) (2 11) (3 10) (4 9) (5 8) (6 7)	2^6
C_2	(1 10) (2 9) (3 8) (4 7) (5 6) (12 11)	2^6
C_2	(1 8) (2 7) (3 6) (4 5) (9 12) (10 11)	2^6
C_2	(1 6) (2 5) (3 4) (7 12) (8 11) (9 10)	2^6
C_2	(1 4) (2 3) (5 12) (6 11) (7 10) (8 9)	2^6
C_2	(1 2) (3 12) (4 11) (5 10) (6 9) (7 8)	2^6
C_2	(12) (6) (1 11) (2 10) (3 9) (4 8) (5 7)	$2^2 2^5$
C_2	(11) (5) (1 9) (2 8) (3 7) (4 6) (10 12)	$2^2 2^5$
C_2	(10) (4) (1 7) (2 6) (3 5) (8 12) (9 11)	$2^2 2^5$
C_2	(9) (3) (1 5) (2 4) (6 12) (7 11) (8 10)	$2^2 2^5$
C_2	(8) (2) (1 3) (4 12) (5 11) (6 10) (7 9)	$2^2 2^5$
C_2	(7) (1) (2 12) (3 11) (4 10) (5 9) (6 8)	$2^2 2^5$

l'on peut former de telle façon que chaque cycle ne permute que des objets de même couleur. La somme est à effectuer sur ces types de permutations.

$$N(p_\alpha) = \frac{1}{|G|} \cdot \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \geq 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + n\lambda_n = n}} h_G(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \cdot p_\alpha(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) \quad (2)$$

Nous allons montrer comment calculer le nombre des configurations d'un [24]annulène ayant 3 liaisons *cis* et 9 liaisons *trans*. Les éléments de la somme intervenant dans l'éq. 2 sont données dans le tab. 2. Le nombre de configurations distinctes d'un [24]annulène ayant 3 liaisons *cis* et 9 liaisons *trans* est donc:

$$N(3 \text{ cis}, 9 \text{ trans}) = \frac{1}{24} \cdot (1 \cdot 220 + 2 \cdot 4 + 6 \cdot 10) = 12$$

Le nombre de configurations distinctes ayant 9 liaisons *cis* et 3 liaisons *trans* est évidemment le même.

Le nombre de configurations d'un [24]annulène avec les différentes combinaisons possibles des nombres de liaisons *cis* et *trans* est donné dans le tab. 3.

2.2. La configuration du [24]annulène. 2.2.1. Les deux configurations envisageables.

Les protons liés à une liaison *cis* sont tous des protons extérieurs à l'anneau; ceux liés à une liaison *trans* sont l'un extérieur et l'autre intérieur. Le nombre de liaisons doubles *trans* est donc égal au nombre de protons intérieurs à l'anneau, et la détermination de

Tab. 2. *Eléments de la somme intervenant dans l'éq. 2 calculés pour un [24]annulène ayant 3 liaisons cis et 9 liaisons trans*

Type de permutation	Permutation de G du type considéré	h_G	Colorations compatibles avec le type considéré	p_a ^{a)}
1^{12}	(1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)(10)(11)(12)	1	(C)(C)(C)(T)(T)(T)(T)(T)(T)(T)(T)(T) (C)(T)(C)(T)(C)(T)(T)(T)(T)(T)(T)(T) <i>etc.</i>	220
2^6	(1 7)(2 8)(3 9)(4 10)(5 11)(6 12) (1 12)(2 11)(3 10)(4 9)(5 8)(6 7) (1 10)(2 9)(3 8)(4 7)(5 6)(12 11) (1 8)(2 7)(3 6)(4 5)(9 12)(10 11) (1 6)(2 5)(3 4)(7 12)(8 11)(9 10) (1 4)(2 3)(5 12)(6 11)(7 10)(8 9) (1 2)(3 12)(4 11)(5 10)(6 9)(7 8)	7	ϕ	0
3^4	(1 5 9)(2 6 10)(3 7 11)(4 8 12) (1 9 5)(2 10 6)(3 11 7)(4 12 8)	2	(CCC)(TTT)(TTT)(TTT) (TTT)(CCC)(TTT)(TTT) (TTT)(TTT)(CCC)(TTT) (TTT)(TTT)(TTT)(CCC)	4
4^3	(1 4 7 10)(2 5 8 11)(3 6 9 12) (1 10 7 4)(2 11 8 5)(3 12 9 6)	2	ϕ	0
6^2	(1 3 5 7 9 11)(2 4 6 8 10 12) (1 11 9 7 5 3)(2 12 10 8 6 4)	2	ϕ	0
12^1	(1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12) (1 6 11 4 9 2 7 12 5 10 3 8) (1 8 3 10 5 12 7 2 9 4 11 6) (1 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2)	4	ϕ	0
$1^2 2^5$	(12)(6)(1 11)(2 10)(3 9)(4 8)(5 7) (11)(5)(1 9)(2 8)(3 7)(4 6)(10 12) (10)(4)(1 7)(2 6)(3 5)(8 12)(9 11) (9)(3)(1 5)(2 4)(6 12)(7 11)(8 10) (8)(2)(1 3)(4 12)(5 11)(6 10)(7 9) (7)(1)(2 12)(3 11)(4 10)(5 9)(6 8)	6	(C)(T)(CC)(TT)(TT)(TT)(TT) (C)(T)(TT)(CC)(TT)(TT)(TT) (C)(T)(TT)(TT)(CC)(TT)(TT) (C)(T)(TT)(TT)(TT)(CC)(TT) (C)(T)(TT)(TT)(TT)(TT)(CC) (T)(C)(CC)(TT)(TT)(TT)(TT) (T)(C)(TT)(CC)(TT)(TT)(TT) (T)(C)(TT)(TT)(CC)(TT)(TT) (T)(C)(TT)(TT)(TT)(CC)(TT) (T)(C)(TT)(TT)(TT)(TT)(CC)	10

^{a)} Dans les différentes colorations compatibles avec un type de permutation considéré, les cycles sont de couleur uniforme c.-à-d. ne comportent que des éléments soit C , soit T . Si l'on identifie les différents cycles par leur couleur (C ou T), le nombre de cycles de longueur i est alors égal à la somme:

$$\lambda_i = \lambda_{Ci} + \lambda_{Ti}$$

Le terme p_a de l'éq. 2 peut alors être calculé à l'aide de la formule:

$$p_a = \prod_i \frac{\lambda_i!}{\lambda_{Ci}! \lambda_{Ti}!}$$

ce nombre est essentielle pour établir la configuration. Il s'est avéré que le spectre RMN-¹H du [24]annulène publié en 1966 par *Calder* et *Sondheimer* [4] n'est pas celui d'un [24]annulène pur mais d'un mélange de [24]annulène et de 1,2-didéhydro[24]annulène (**6**). Le rapport des intégrales des signaux des protons intérieurs et de ceux des protons extérieurs ne permettait donc pas de déduire la configuration du [24]annulène.

Tab. 3. Nombre de configurations d'un [24]annulène ayant un nombre donné de liaisons cis et de liaisons trans

Nombre de liaisons <i>cis</i>	Nombre de liaisons <i>trans</i>	Nombre de configurations différentes
0	12	1
12	0	1
1	11	1
11	1	1
2	10	6
10	2	6
3	9	12
9	3	12
4	8	29
8	4	29
5	7	38
7	5	38
6	6	50

Nombre total de configurations différentes: 224

Ceci conduisit *Calder* et *Sondheimer* à hésiter entre une configuration avec 9 protons intérieurs (9 liaisons *trans*) et une configuration avec 8 protons intérieurs (8 liaisons *trans*). Nous avons préparé le [24]annulène et réussi à l'obtenir pur en le séparant du 1,2-didéhydro[24]annulène (**6**) par chromatographie sur alumine imprégnée de nitrate d'argent. Sur le spectre RMN-¹H à -95° du [24]annulène pur dissout dans un mélange de (D₈)THF et de CS₂, le rapport des intégrales des signaux des protons intérieurs à ceux des protons extérieurs est de 0,62 ± 0,03 (*fig. 1*). Le nombre de protons intérieurs est donc de 9 et celui des protons extérieurs de 15.

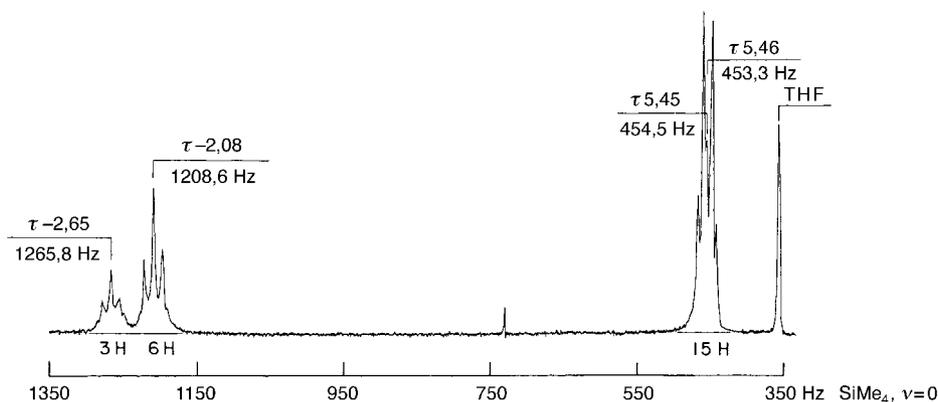


Fig. 1. Spectre RMN-¹H (-95°, 100 MHz) du [24]-7³-annulène dans un mélange de (D₈)THF et de CS₂

La configuration du [24]annulène doit comporter 9 liaisons *trans* et 3 liaisons *cis*. Les configurations possibles pour un [24]annulène ayant 3 liaisons *cis* et 9 liaisons *trans*, au nombre de 12 (v. ci-dessus), sont reportées dans le *tab. 4*. Les sept premières configurations ne peuvent pas être réalisées à l'aide d'un modèle: il est en effet impossible de fermer l'anneau. Les trois suivantes sont trop tendues et les seules qui soient envisageables sont les deux dernières. Elles sont représentées sur la *fig. 2*. Seule

Tab. 4. Les configurations possibles pour un [24]annulène ayant 3 liaisons doubles cis et 9 liaisons trans

Config. non-faisables	Config. tendues	Config. envisageables
<i>CCCCTTTTTTTT</i>	<i>CTCTTTCTTTTT</i>	<i>CTTCTTTCTTTT</i>
<i>CCTCTTTTTTTT</i>	<i>CTCTTTTCTTTT</i>	<i>CTTTCTTTCTTT</i>
<i>CCTTCTTTTTTT</i>	<i>CTTCTTCTTTTT</i>	
<i>CTTTCTTTTTTT</i>		
<i>CCTTTTCTTTTT</i>		
<i>CTCTCTTTTTTT</i>		
<i>CTCTTCTTTTTT</i>		

la configuration sur la *fig. 2, b* peut expliquer de façon satisfaisante le spectre RMN observé à -95° . Ce spectre implique une symétrie d'ordre 3 que l'on retrouve dans la séquence des connectivités des doubles liaisons: huit sites magnétiques suffisent pour simuler ce spectre (v. ci-dessous).

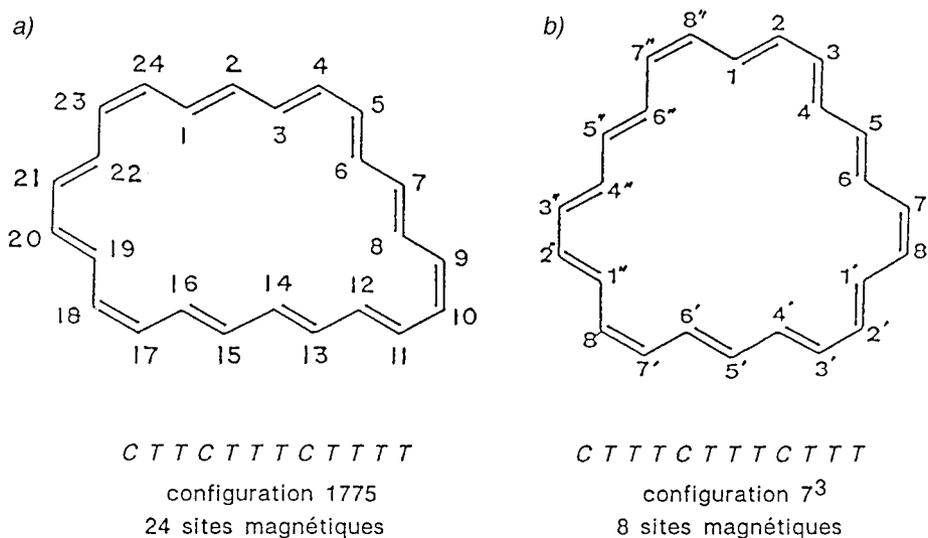


Fig. 2. Les deux configurations envisageables pour le [24]annulène

2.2.2. Proposition d'une nomenclature permettant de préciser la configuration d'un annulène. Oth et Gilles [5] ont proposé la convention suivante pour caractériser la configuration d'un annulène: 'On associe le chiffre 0 aux liaisons doubles *cis* et le chiffre 1 aux liaisons doubles *trans*. La séquence des liaisons doubles fournit ainsi un nombre binaire que l'on rend le plus petit possible par permutation cyclique. Ce plus petit nombre binaire converti dans la base 10 fournit le code de la configuration des liaisons doubles dans son écriture standard'.

La notation utilisée ici est dérivée de cette convention. On tient compte de la périodicité qui existe dans l'écriture de la configuration en répétant simplement le codage de la configuration de la 'période'. Il est à remarquer que cette périodicité ne fait que refléter la symétrie possible de la molécule. Pour les deux configurations

possibles pour un [24]annulène ayant 9 liaisons *trans* et 3 liaisons *cis* mentionnées ci-dessus (*fig. 2*), on a les codifications suivantes:

configuration sur la *fig. 2, a*:

séquence des liaisons doubles	<i>C T T C T T T C T T T T</i> ,
plus petit nombre binaire	0 1 1 0 1 1 1 0 1 1 1 1,
dans la base 10	1775,
d'où la notation	[24]-1775-annulène;

configuration sur la *fig. 2, b*:

séquence des doubles liaisons	<i>C T T T C T T T C T T T</i> ,
plus petit nombre binaire	0 1 1 1 0 1 1 1 0 1 1 1,
dans la base 10 tenant compte	
de la périodicité	7 7 7,
d'où la notation.	[24]-7 ³ -annulène.

2.2.3. *Convention pour la numérotation des sites magnétiques.* Dans les configurations représentées sur la *fig. 2*, les sites magnétiques des protons sont numérotés selon la règle suivante: On convient de numérotter les sites des protons d'après la séquence des liaisons doubles dans sa codification comme décrite ci-dessus; le site 1 est le site intérieur sur la liaison *trans* de droite, le site 2 est le site extérieur sur cette liaison, et la numérotation continue séquentiellement. Tous les sites équivalents sont numérotés de même.

2.3. *Conformation du [24]-7³-annulène.* Si le rapport du nombre des protons intérieurs au nombre de protons extérieurs permet de déterminer la configuration, la détermination de la conformation du [24]-7³-annulène nécessite une analyse détaillée et quantitative du spectre RMN-¹H expérimental en l'absence de décharge.

En considérant des modèles, on se rend compte que la configuration 7³ peut se présenter sous la forme de deux conformères **A** et **B** (*fig. 3*); le conformère **A** peut être

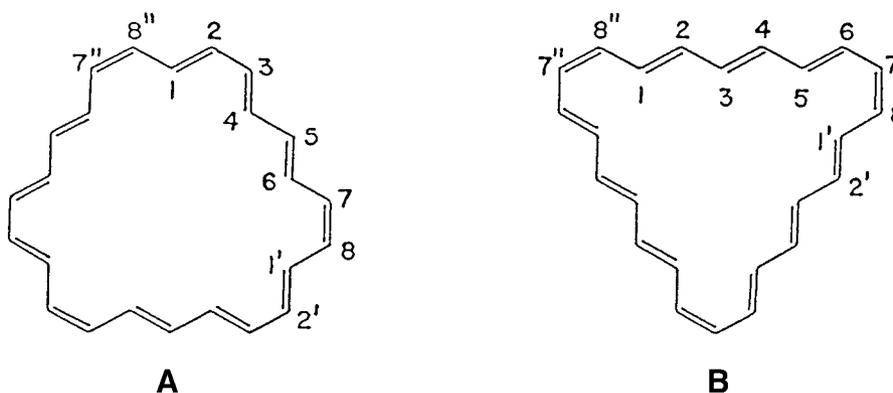


Fig. 3. Les deux conformères du [24]-7³-annulène: **A** (C_{3h}) et **B** (au plus C_s). Numérotation des sites comme indiqué au chap. 2.2.3.

plan et de symétrie C_{3h} tandis que le conformère **B** ne peut pas être plan par suite de l'encombrement stérique des protons intérieurs à l'anneau; il peut cependant avoir la symétrie C_3 . Il y a lieu de remarquer ici que les deux conformations proposées pour le [24]-7³-annulène ont toutes deux la géométrie de périmètres que l'on peut suivre sur un réseau hexagonal plan (graphite). Ceci implique que tous les angles C–C–C intérieurs à l'anneau du conformère plan **A** sont de 120° ou de 360 – 120°; ceux du conformère **B** doivent s'en écarter très légèrement.

Les conformères **A** et **B** ont évidemment tous deux une symétrie d'ordre trois et sont donc caractérisés chacun par 8 sites magnétiques: 3 sites intérieurs et 5 extérieurs. Le signal de RMN-¹H des protons situés sur les sites intérieurs apparaît à bas champ et celui des protons situés sur les sites extérieurs à haut champ. Ceci implique que le [24]-7³-annulène est le siège d'un courant d'anneau paramagnétique et que, vu la séparation de 7,72 ppm (à –95°) entre les signaux des protons extérieurs et ceux des protons intérieurs, cette molécule doit être plane. En effet, la séparation entre ces deux types de signaux est de 5,2 ppm dans le cas du [16]-85-annulène (mesuré à –126°) [5a][6] et cette molécule est elle-même presque plane [7]; seuls 4 angles de torsion autour de 4 liaisons simples ont une valeur de 40°, les autres ont une valeur de 0 ou de 180°. Nous avons calculé le spectre statique en prenant comme hypothèse que seul le conformère **A** est présent à basse température. Les sites intérieurs sont donc les sites 1, 4 et 6; les sites extérieurs sont les sites 2, 3, 5, 7 et 8. Le *triplet* à $\tau - 2,65$ (fig. 1) est attribué au site 1, celui à $\tau - 2,08$ et d'intensité double est attribué aux sites 4 et 6 ($\tau = 10 - \delta$ ppm). Le *multiplet* à haut champ est formé par la superposition d'un *triplet* à $\tau 5,46$ dû au site 5 et de $2 \times$ la partie *AA'*, centrée à $\tau 5,45$, d'un système *AA'XX'* due aux sites 2, 3 (et 7, 8). Les calculs ont été faits avec le programme LSHHR développé par Gilles [8]. Le spectre RMN-¹H des protons intérieurs à l'anneau (sites 1, 4 et 6) ainsi calculé est comparé au spectre expérimentale sur la fig. 4. La fig. 5 montre que le spectre expérimental des protons extérieurs à l'anneau observé à –95° est également très bien reproduit par les calculs.

On a calculé les systèmes de spins suivants:

7''	8''	①	2	3	poids 1,	protons intérieurs,
2	3	④	5		poids 2,	protons intérieurs,
1	②	③	4		poids 2,	protons extérieurs,
4	⑤	6			poids 1,	protons extérieurs.

On considère donc que le proton sur le site ① est inclus dans un chaînon de 5 protons: 7'', 8'', ①, 2, 3. On a tenu compte, pour le calcul de ce signal, des couplages $J(6'',7'')$ et $J(3,4)$ en donnant aux sites 7'' et 3 des déplacements chimiques effectifs $\nu(7'') \pm \frac{1}{2} J(6'',7'')$ et $\nu(3) \pm \frac{1}{2} J(3,4)$ considérant ainsi les états de spin possibles des protons se trouvant en 6'' et en 4. Le signal des protons situées sur les sites ④ et ⑥ a été calculé en considérant un proton inclus dans un chaînon de quatre protons, par exemple le proton ④ dans le chaînon 2, 3, ④, 5 et en doublant les intensités calculées. Pour ce calcul du signal du proton sur le site ④, ont a donné aux sites 2 et 5 des déplacements chimiques effectifs $\nu(2) \pm \frac{1}{2} J(1,2)$ et $\nu(5) \pm \frac{1}{2} J(5,6)$ afin de tenir compte des états de spin possibles des protons situés sur les sites 1 et 6.

Pour le calcul du signal des protons extérieurs à l'anneau, on considère que les protons sur les sites ② et ③ sont inclus dans un chaînon de quatre protons 1, ②, ③, 4 et que leur signal peut être calculé comme étant la partie AA' d'un système $AA'XX'$ ($X=1$, $X'=4$) (le signal des protons sur les sites ⑦ et ⑧ est considéré comme identique à celui des protons 2 et 3 car le processus de 'bond shift' n'est pas complètement gelé); le proton situé sur le site ⑤ est considéré comme inclus dans un chaînon de trois protons 4, ⑤, 6, et son signal est un *triplet*.

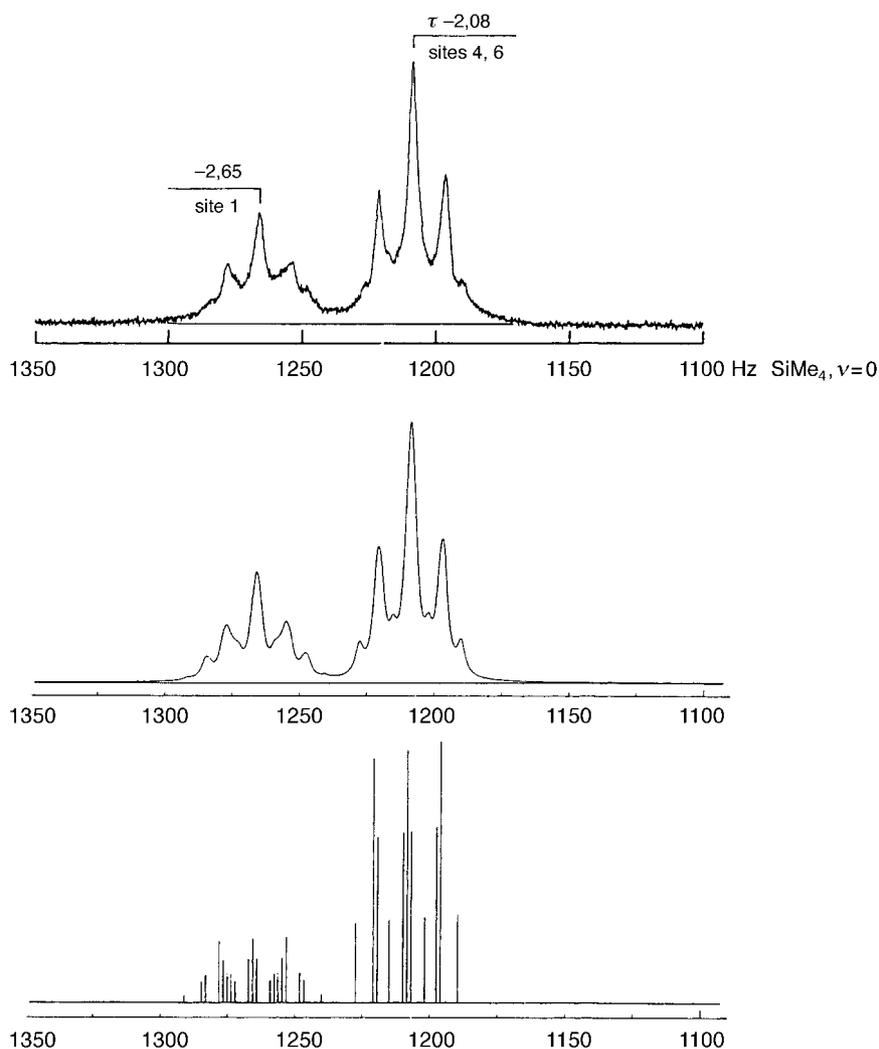


Fig. 4. Spectre RMN- ^1H expérimental (-95° , 100 MHz) et spectre calculé des protons intérieurs du [24]-7³-annulène (protons sur les sites 1, 4, et 6)

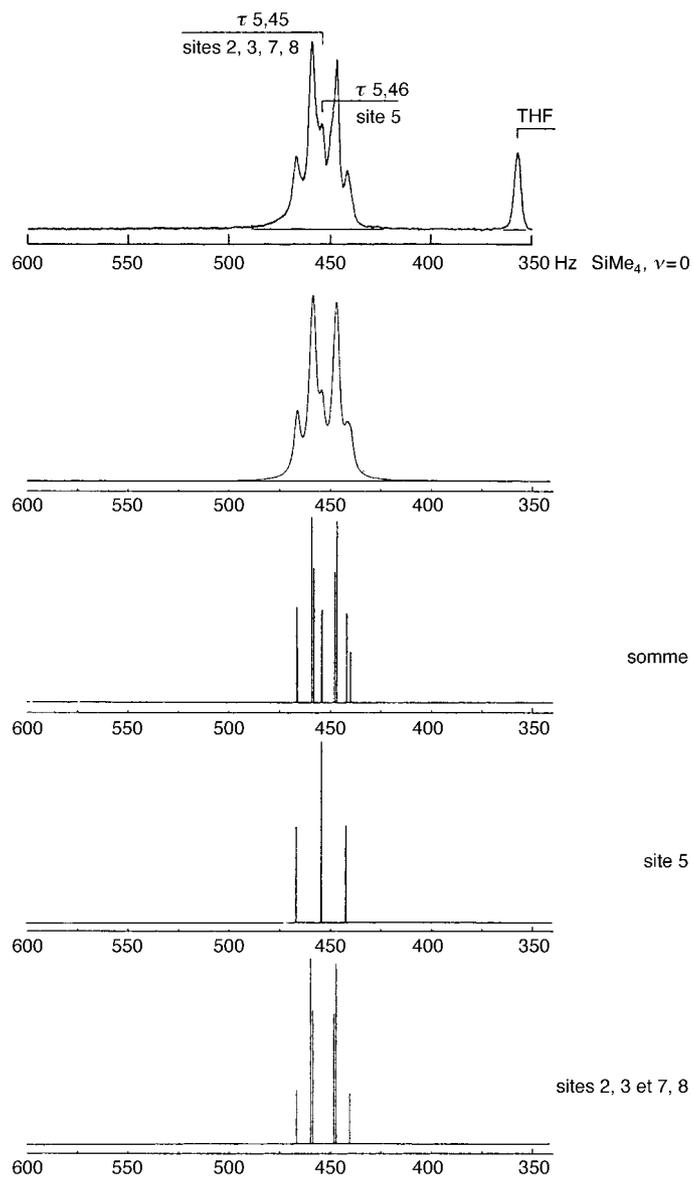


Fig. 5. Spectre RMN-¹H expérimental (–95°, 100 MHz) et spectre calculé des protons extérieurs du [24]-7³-annulène (protons sur les sites 2, 3, 7, 8 et 5 ainsi que sur les sites équivalents par symétrie)

Le *tab. 5* reprend les paramètres magnétiques utilisés pour la simulation du spectre RMN-¹H (100 MHz) expérimental observé à -95° . Cet ensemble de paramètres correspond en fait à une structure de symétrie D_{3h} ($\nu(2) = \nu(8)$, $\nu(3) = \nu(7)$, $\nu(4) = \nu(6)$, $J(2,3) = J(7,8)$, $J(4,5) = J(5,6)$...), ce qui impliquerait une non-alternance des liaisons entre atomes de C. Il n'en est rien: la molécule doit présenter une alternance des liaisons doubles et simples comme le prouve le courant paramagnétique d'anneau et l'étude de la dynamique moléculaire. En fait, le [24]-7³-annulène dans l'état fondamental doit avoir une structure avec doubles liaisons localisées et une symétrie C_{3h} . Cette molécule doit entre autre être le siège d'un processus isodynamique par lequel les liaisons doubles migrent vers les liaisons simples adjacentes ('bond shift') comme l'implique l'analyse de sa dynamique. Ce processus est représenté sur la *fig. 6*.

Tab. 5. Paramètres magnétiques utilisés pour la simulation du spectre RMN-¹H (100 MHz) du [24]-7³-annulène observé à -93°

Sites	$\Delta\nu$ [Hz] (SiMe ₄ à 0)	Constantes de couplage [Hz]
1	1265,87	$J(1,2) = J(3,4) = J(6,7) = J(8,1') = 14,5$ $J(1,3) = J(2,4) = J(6,8) = J(7,1') = -2$
4, 6	1208,64	$J(4,5) = J(5,6) = 12,4$
2, 3, 7, 8	453,3	$J(2,3) = J(7,8) = 8$
5	454,5	

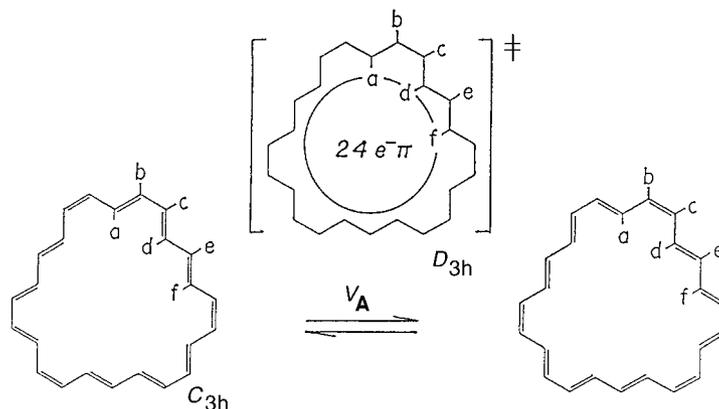


Fig. 6. La migration isodynamique des liaisons π sur les liaisons simples voisines ('bond shift') dans le conformère **A** du [24]-7³-annulène. V_A = vitesse du processus.

Les spectres observés à -95° et aux températures plus basses impliquant la symétrie D_{3h} montrent que le 'bond shift' décrit par la vitesse V_A , n'est pas gelé; V_A doit être au moins égal à la différence entre un couplage oléfinique *trans* et un couplage aliphatique *anti* ($V_A \geq 17 - 9 = 8 \text{ s}^{-1}$). La discussion des résultats (v. *tab. 7* au *chap. 4*) nous montre qu'à -95° la vitesse V_A pourrait être de $11,3 \text{ s}^{-1}$. Aux températures plus basses (entre -100 et $-129,8^\circ$), il pourrait s'agir d'un effet tunnel; ce phénomène a été observé pour le 'bond shift' dans le [16]-81-annulène [5b] et est clairement mis en évidence par la courbure observée dans les diagrammes d'*Arrhenius* [9] pour le 'bond shift' dans le 1,7-méthano[12]annulène [10] et dans le 1,3,5 tri(*tert*-butyl)pentalène [11] (spectres RMN-¹³C mesurés à 75 MHz).

Le spectre RMN- ^1H statique (à -95°) du [24]-7 3 -annulène est interprété de façon cohérente en supposant que seul le conformère **A** est présent. Deux arguments nous permettent de rejeter l'hypothèse de la présence du conformère **B** à basse température (ou du moins d'affirmer que sa concentration est trop petite ($[\mathbf{B}] < 0,03[\mathbf{A}]$) pour qu'il puisse être détecté par RMN- ^1H : 1) Le signal RMN- ^1H à basse température (-130°) des protons extérieurs du [16]-85-annulène (sites 2, 3 et 4) est constitué par la partie ABB' d'un système $ABB'XX'$ (v. *fig. 7* pour la numérotation des sites du [16]-85-annulène; symétrie S_4). Si le [24]-7 3 -annulène se présentait sous la forme du conformère **B**, on devrait observer pour les protons situés sur les sites 6, 7 et 8 (v *fig. 7*) un signal semblable à celui des protons extérieurs du [16]-85-annulène. Ceci n'est pas du tout le cas. 2) Les expériences de découplage donnent le plus d'informations sur la conformation la plus stable du [24]-7 3 -annulène. Elles sont en accord avec l'absence du conformère **B**.

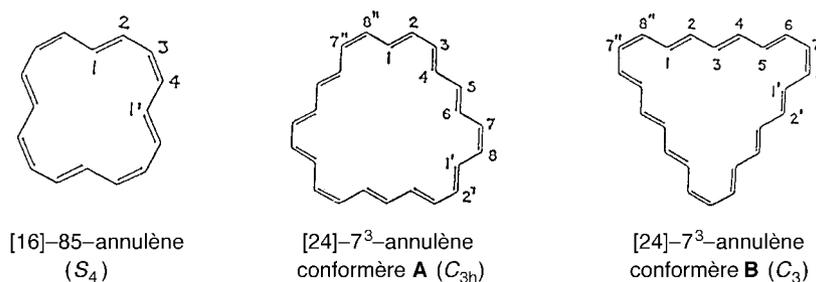


Fig. 7. Identification des sites magnétiques dans les structures discutées

L'irradiation à la fréquence de résonance des protons extérieurs ($\Delta\nu = 454$ Hz) donne deux s d'intensité relative 1:2 pour les protons intérieurs (*fig. 8*). Ces deux *singulets* ont une largeur à mi-hauteur de *ca.* 5 Hz (élargissement dû à la viscosité du (D_8)THF à -109°) et ne permettent pas de tirer de conclusion quant à savoir quel conformère est le plus stable.

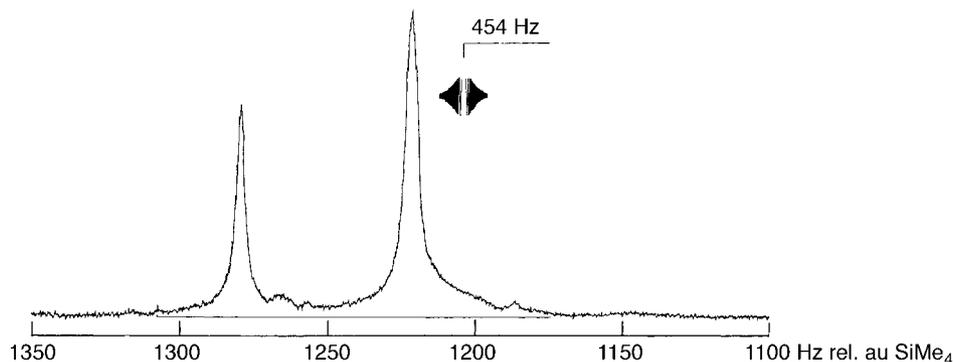


Fig. 8. Spectre RMN- ^1H (-109° , 100 MHz) des protons intérieurs à l'anneau du 7 3 -[24]annulène découplés des protons extérieurs (-109° , 100 MHz)

L'irradiation à la fréquence de résonance des sites 4 et 6 (conformère **A**) ou des sites 1 et 5 (conformère **B**) ($\Delta\nu = 1219$ Hz, cf. fig. 9) est concluante. Si le conformère **B** était prépondérant, on devrait observer la superposition d'un *doublet* pour les protons sur les sites 2 et 4 ($\Delta\nu(2) = \Delta\nu(4)$ et ${}^3J(2,3) = {}^3J(3,4)$) et d'un spectre AB_2 pour les protons sur les sites 6, 7 et 8. Ce n'est pas le cas. En fait les spectres calculés en considérant le conformère **A** conduisent à une bonne simulation du spectre découplé. Comme on peut le voir sur la fig. 9, on a la superposition d'un *singulet* (proton sur le site 5 de **A**, intensité 1) et de la partie AA' d'un signal $AA'X$ (protons sur les sites 2 et 3 ainsi que pour les protons sur les sites 7 et 8, intensité 4). Il y a lieu de signaler ici que les paramètres magnétiques utilisés pour cette simulation sont ceux donnés dans le tab. 5, mais avec $J(3,4) = J(4,5) = J(6,7) = J(5,6) = 0$ et $J(2,4) = J(6,8) = 0$. Il y aurait lieu de corriger légèrement les fréquences propres des sites pour tenir compte du fait que le spectre découplé a été mesuré à -109° alors que les paramètres utilisés résultent d'une simulation itérative du spectre non découplé mesuré à -93° .

L'irradiation à $\Delta\nu = 1276$ Hz, c'est-à-dire à la fréquence de résonance du proton sur le site 1 (conformère **A**) ou du site 3 (conformère **B**) conduit également à la même conclusion que précédemment, à savoir que le [24]-7³-annulène possède, aux basses températures, la conformation **A**. Si en effet on avait à faire avec le conformère **B**, l'irradiation du site 3 devrait donner un *doublet* pour les signaux des protons en 2 et 4 (${}^3J(1,2) = {}^3J(4,5)$). Les sites 6, 7 et 8 n'étant pas affectés par cette irradiation, le spectre découplé serait formé par la superposition de la partie ABB' d'un système $ABB'XX'$ (sites 6, 7 et 8) et d'un *doublet* (sites 2 et 4). Ce n'est pas le cas. La fig. 10 montre que la simulation du spectre découplé est quasi parfaite si le conformère **A** est pris en considération et si l'on utilise les paramètres donnés dans le tab. 5, mais avec $J(1,2) = (1,8'') = 0$ et $J(1,3) = J(1,7'') = 0$.

3. Processus dynamiques dans le [24]-7³-annulène. – 3.1. *Evolution du spectre RMN-¹H du [24]-7³-annulène en fonction de la température (fig. 11).* Le spectre RMN-¹H (100 MHz) du [24]-7³-annulène a été enregistré à différentes températures entre -130 et $+35^\circ$ (fig. 11). Aucune modification significative de la structure fine des différents signaux n'est observée entre -130° et -95° . Le premier élargissement significatif se produit à -90° . A $-64,2^\circ$, les deux *triplets* dus aux protons intérieurs à l'anneau coalescent (première coalescence). Entre $-59,2^\circ$ et $-35,3^\circ$, on observe deux bandes élargies dont les intensités sont dans le rapport de 3 à 5; la bande à bas champ correspond aux protons intérieurs et celle à haut champ aux protons extérieurs à l'anneau. Ces deux bandes coalescent à $-29,6^\circ$ (deuxième coalescence). Au dessus de cette température, le spectre se réduit à une seule bande qui se rétrécit progressivement quand on élève la température. A $+35^\circ$, la largeur à mi-hauteur est encore de 4,0 Hz. Les changements du spectre avec la température sont réversibles, mais au-dessus de 40° , le spectre indique que le [24]-7³-annulène se transforme thermiquement de manière irréversible.

3.2. *Les transformations internes du [24]-7³-annulène.* L'interprétation de la dépendance des spectres RMN-¹H avec la température (et plus particulièrement le fait qu'aux hautes températures tous les protons deviennent magnétiquement

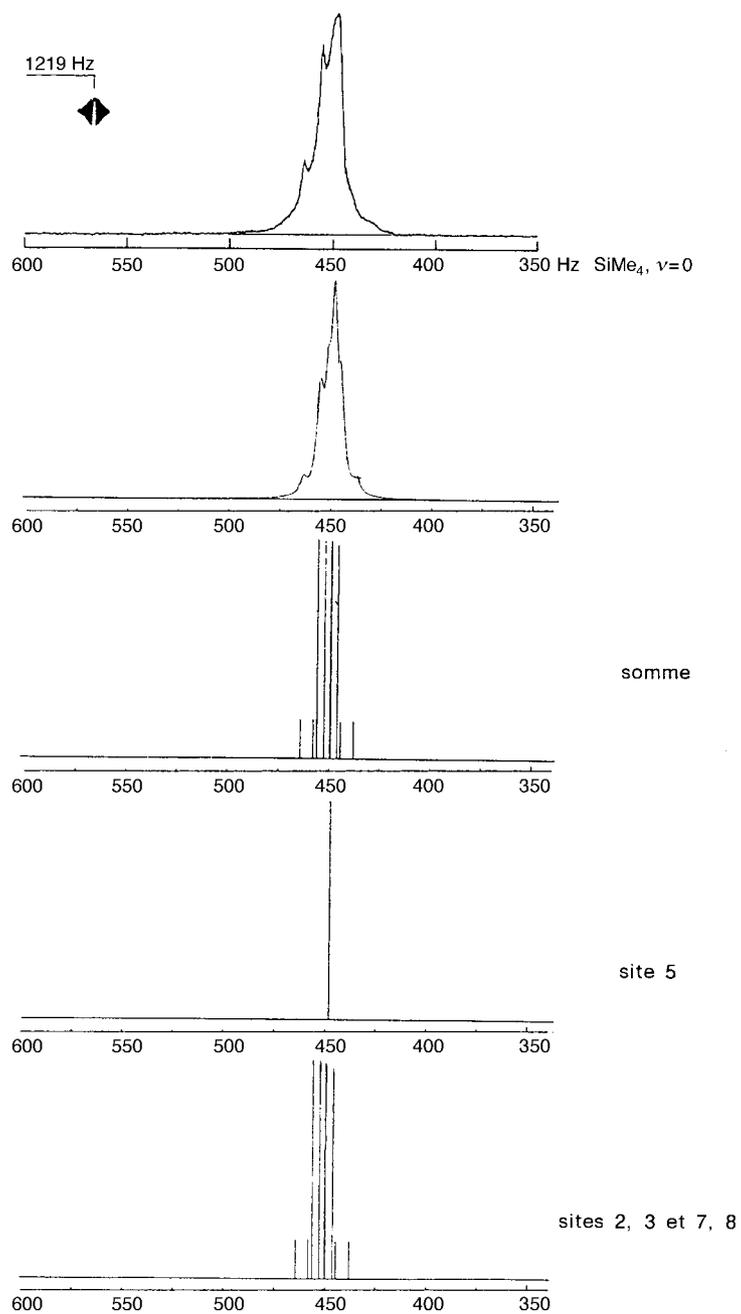


Fig. 9. Spectre RMN- ^1H (-109° , 100 MHz) des protons extérieurs du [24]-7³-annulène (protons sur les sites 2, 3, 5, 7 et 8 du conformère **A**) découplés des protons sur les sites 4 et 6

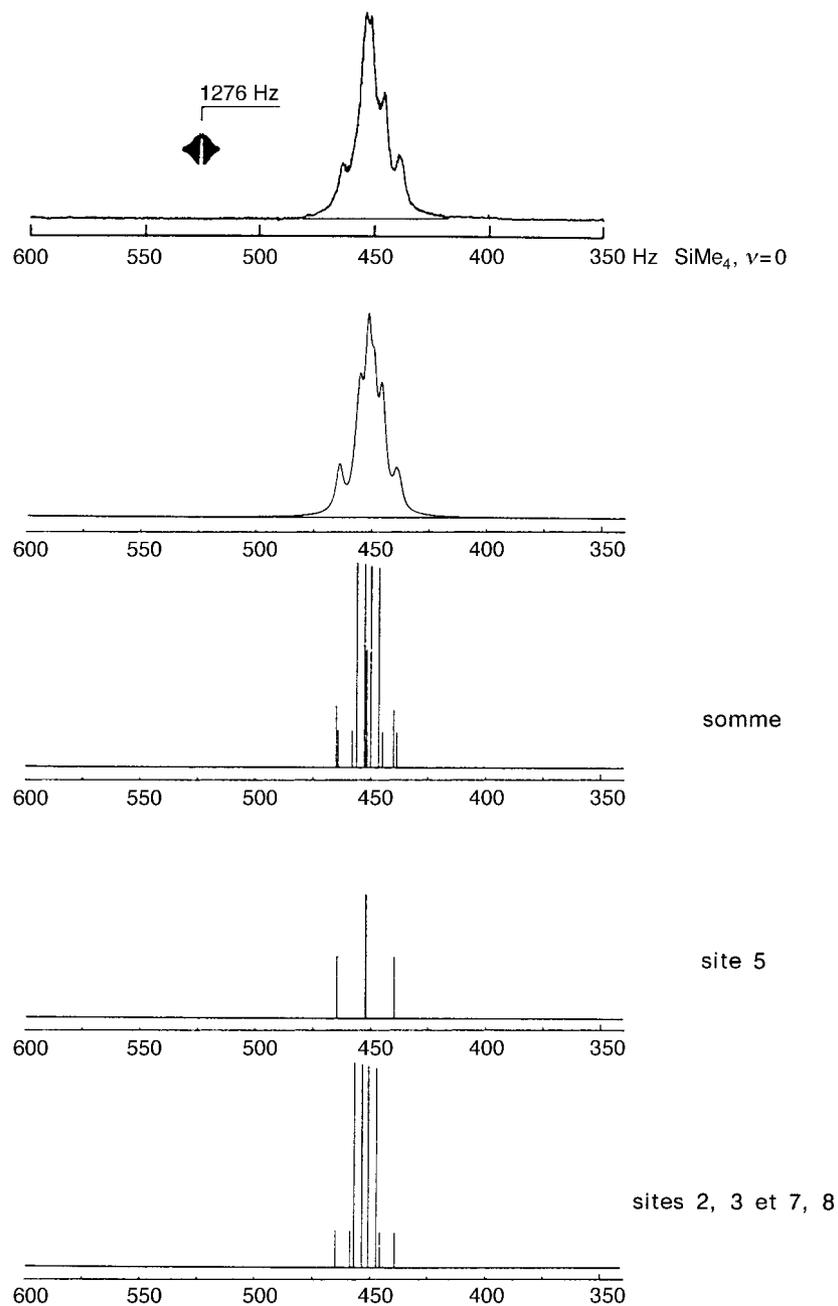


Fig. 10. Spectre RMN-¹H (– 109°, 100 MHz) des protons extérieurs du [24]-7³-annulène (protons sur les sites 2, 3, 5, 7 et 8 du conformère **A**) découplés des protons sur le site 1

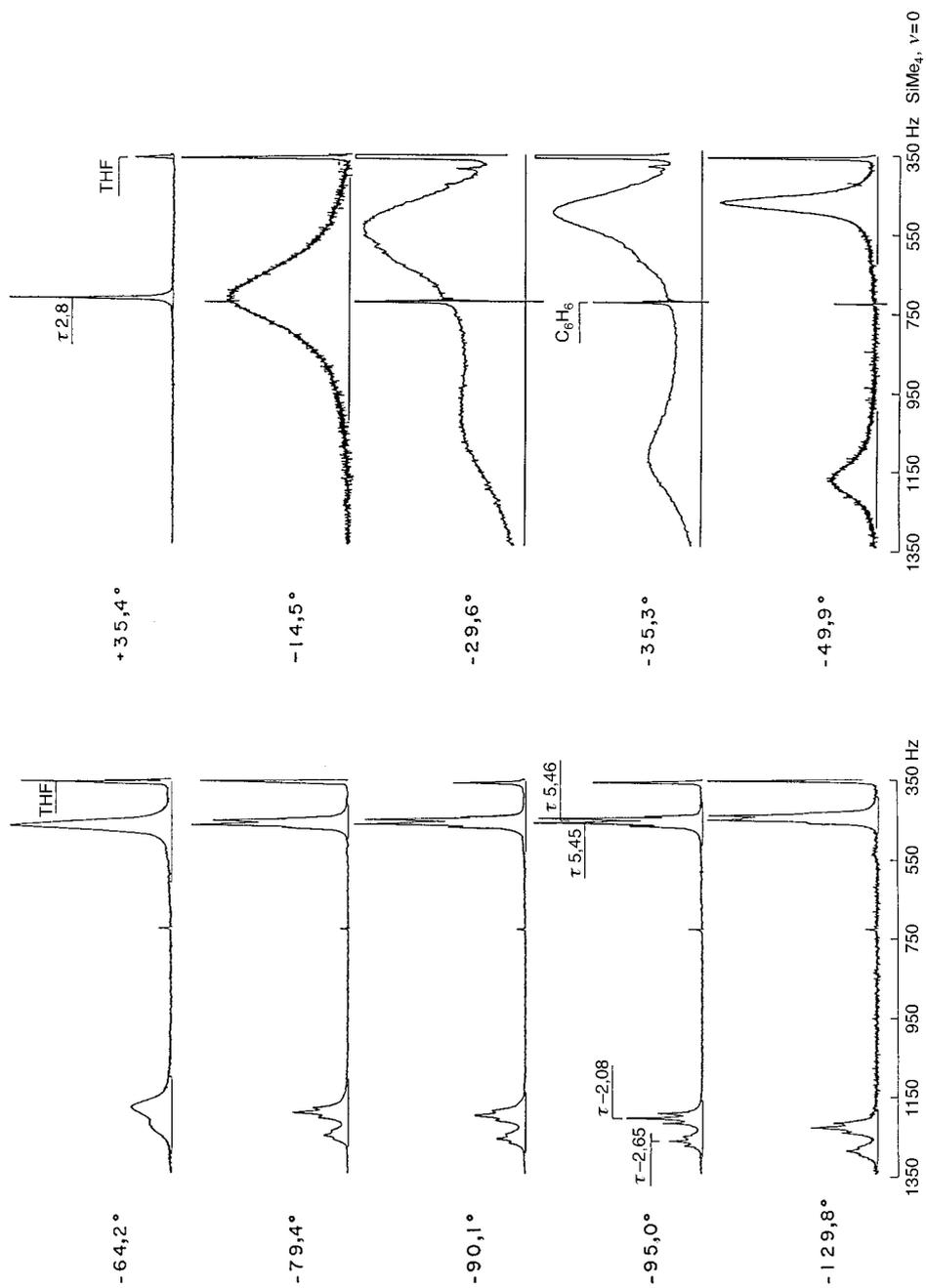


Fig. 11. Spectre RMN- ^1H (100 MHz) du [24]-7³-annulène à différentes températures

équivalents) nous conduit à envisager plusieurs mécanismes isodynamiques par lesquels les protons échangent leurs sites: il y a lieu de considérer une mobilité conformationnelle et une migration des liaisons π sur les liaisons simples adjacentes ('bond shift'). Ces deux types de dynamique peuvent se produire dans chacun des conformères **A** et **B**. Cependant si les deux conformères sont présents, il faut également considérer un mécanisme non-isodynamique et réversible qui permette d'expliquer la transformation rapide des conformères **A** et **B** l'un dans l'autre.

3.3.1. *Transformations isodynamiques du conformère A.* Les deux mécanismes isodynamiques qui peuvent transformer **A** en lui-même sont: 1) L'isomérisie de valence (décrite par V_A) par laquelle les liaisons π migrent vers les liaisons simples voisines. L'état de transition (ou intermédiaire?) impliqué par ce processus a les liaisons π délocalisées (v. fig. 6); il a la symétrie D_{3h} . 2) Une mobilité conformationnelle isodynamique (décrite par K_A) au cours de laquelle trois liaisons doubles *trans* tournent simultanément de 180° par rotation autour des liaisons simples qui les encadrent (v. fig. 12). Au cours de ce mouvement, trois triènes plans de configuration '*trans,cis,trans*' restent dans le plan moyen de la molécule. Deux états de transition sont possibles pour ce mouvement (v. fig. 12): si les trois liaisons doubles tournent en phase, l'état de transition a la symétrie D_3 , sinon il a la symétrie C_2 .

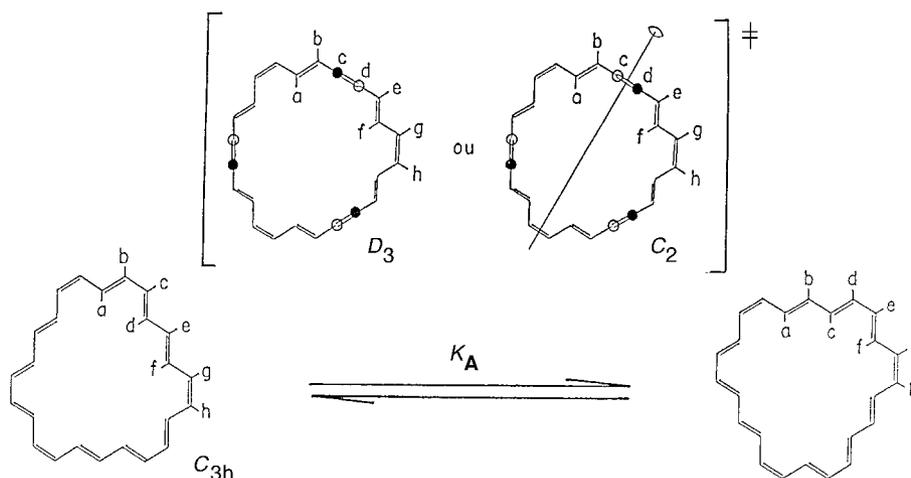


Fig. 12. Mobilité conformationnelle isodynamique du conformère **A** du [24]-7³-annulène. Deux états de transition sont représentés.

3.3.2. *Nombre de structures isométriques au conformère A du [24]-7³-annulène (D_{3h}).* Le nombre de structures isométriques (structures distinctes si les noyaux sont étiquetés) pour une molécule achirale est donné par l'éq. 3 dans laquelle $|P|$ est l'ordre du groupe des permutations permises ('feasible permutations') de Longuet-Higgins [12] et σ est le nombre de symétrie caractéristique du groupe de symétrie de la molécule (ordre du sous-groupe des rotations pures).

$$\text{nombre de structures isométriques} = |P|/\sigma \quad (3)$$

Les deux processus isodynamiques décrits par V_A et K_A conduisent, pour le conformère **A** du [24]-7³-annulène de symétrie C_{3h} à 16 ($2 \cdot 24/3$) structures isométriques. Ces 16 structures et leurs interdépendances (*via* V_A ou K_A) sont représentées sur la *fig. 13*. Comme le montre cette figure, chaque proton peut occuper au cours du temps n'importe lequel des 8 sites magnétiques différents; ceci explique qu'aux températures auxquelles les vitesses V_A et K_A sont suffisamment élevées tous les protons soient magnétiquement équivalents.

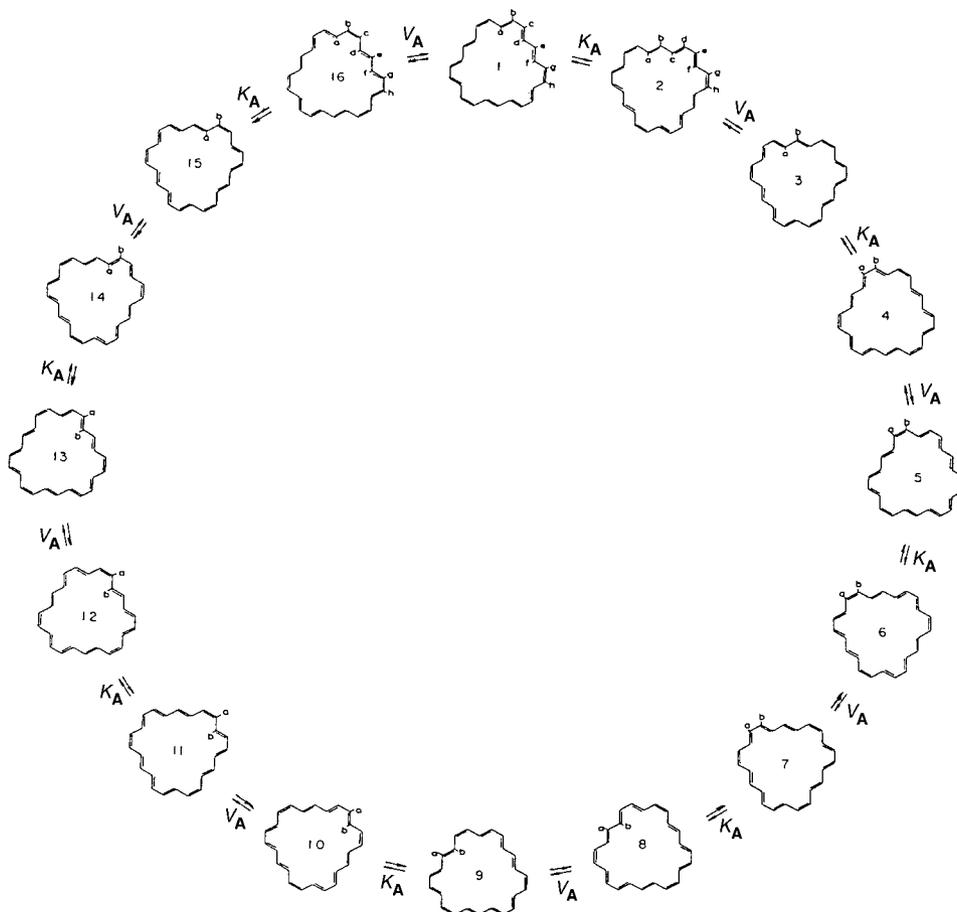


Fig. 13. Les 16 structures isométriques du conformère **A** du [24]-7³-annulène qu'impliquent les processus isodynamiques décrits par V_A et K_A

3.3.3. *Diagramme d'échange des protons du conformère **A** sur les 8 sites magnétiques.* Le calcul des spectres RMN-¹H d'échange nécessite l'établissement de la matrice stochastique exprimant comment les protons échangent leurs sites. Pour construire cette matrice, il faut tout d'abord établir le diagramme d'échange en considérant une structure avec ses protons identifiés par des lettres et en regardant comment cette structure étiquetée se transforme à la suite d'une isomérisation (V_A) ou

d'un changement de conformation (K_A). L'identification des sites étant établie, il est alors possible de voir comment chaque proton change de site à la suite d'une transformation de vitesse V_A ou K_A et d'établir le diagramme. La *fig. 14* reproduit le diagramme d'échange des protons sur les huit sites magnétiques du conformère **A** et montre que, pour des valeurs élevées des vitesses V_A et K_A , tous les protons deviennent magnétiquement équivalents. Ceci explique les spectres que l'on observe au dessus de -20° . On voit également que si la mobilité conformationnelle de vitesse K_A est gelée ($K_A = 0$) et si le 'bond shift' de vitesse V_A manifeste un effet tunnel ($V_A > 0$), les déplacements chimiques des protons sur les trois sites intérieurs (1, 6, 4) peuvent se réduire à deux et ceux des cinq protons sur les sites extérieurs (3, 7, 8, 2, 5) peuvent se réduire à trois, donnant ainsi l'impression que la symétrie du conformère **A** est D_{3h} . Ceci est à la base de l'interprétation que nous avons donnée du spectre observé à -95° .

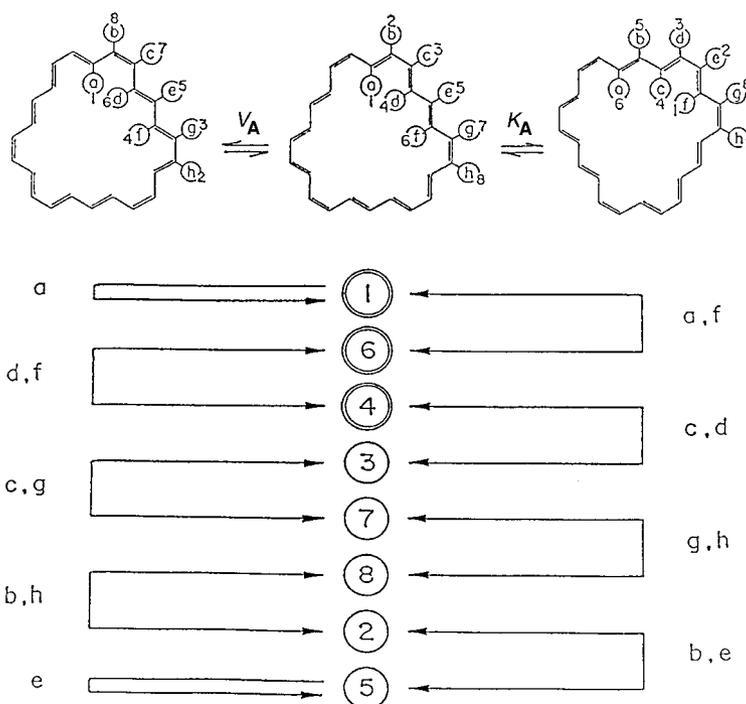


Fig. 14. Diagramme d'échange des protons sur les sites magnétiques du conformère **A** du [24]-7³-annulène

3.3.4. *Calcul et simulation des spectres d'échange.* Les calculs des spectres d'échange ont été fait en utilisant la méthode de Kubo [13] et Sack [14], c'est-à-dire en ayant recours à l'*eq. 4* dans laquelle \mathbf{W} est le vecteur ligne caractérisant la population en proton(s) de chaque site, \mathbf{U} est le vecteur colonne unité, $\mathbf{N}\mathbf{u}$ est une matrice diagonale dont les éléments sont de la forme $(\nu - \nu_i)$ et où les ν_i sont les fréquences de résonance caractéristiques de différents sites, \mathbf{A} est la matrice diagonale de relaxation et \mathbf{A} est la matrice stochastique d'échange.

$$I(\nu) = \mathbf{W} \operatorname{Re} [2 \pi i \mathbf{N} \mathbf{u} + \pi \mathbf{A} - \mathbf{A}]^{-1} \mathbf{U} \quad (4)$$

Le vecteur population \mathbf{W} . L'élément w_i de ce vecteur ligne exprime la population relative en protons sur le site i . La somme des éléments est égale à l'unité:

$$\sum_i w_i = 1 .$$

Chaque site magnétique du conformère \mathbf{A} du [24]-7³-annulène n'étant occupé que par un proton, on a

$$\mathbf{W} = [1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8].$$

La matrice des fréquences $\mathbf{N} \mathbf{u}$. Les éléments de cette matrice diagonale sont de la forme $(\nu - \nu_i)$ où les ν_i sont les fréquences caractéristiques des sites i exprimées en Hz et mesurées par rapport à un signal de référence (SiMe_4 , $\nu = 0$). Il est très important de tenir compte, autant que faire se peut, de la dépendance des fréquence ν_i avec la température. Pour cette raison, les spectres en absence d'échange ont été mesurés dans un intervalle de températures aussi large que possible (entre $-128,8^\circ$ et -95°). Les régressions linéaires sur les fréquences ainsi mesurées fournissent les dépendances données dans les *éq. 5*. D'autre part nous avons fait une régression linéaire des fréquences du signal d'échange mesurées entre $5,3^\circ$ et $35,4^\circ$ (*éq. 6*). La moyenne pondérée des fréquences ν_i données par les *éq. 5* conduit à l'expression de l'*éq. 7*.

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= 1196,7 - 0,728 t \\ \nu_4 = \nu_6 &= 1143,78 - 0,681 t \\ \nu_2 = \nu_3 = \nu_5 = \nu_7 = \nu_8 &= 473,6 + 0,214 t \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

(ν_i en Hz et t en $^\circ$)

$$\nu_{\text{échange expé e.}} = 728,9 - 0,265 t \quad (6)$$

$$\nu_{\text{échange calc.}} = 731,5 - 0,127 t \quad (7)$$

Les fréquences moyennes calculées ne correspondant pas aux fréquences du signal d'échange mesurées, il nous a fallu faire une correction appropriée aux fréquences ν_i pour les simulations des spectres mesurés entre -15° et $+35,4^\circ$. En fait, dans ce domaine de températures, nous avons adopté les valeurs de ν_i calculées à partir des *éq. 8*.

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= 1184,84 - 1,065 t \\ \nu_4 = \nu_6 &= 1129,85 - 1,065 t \\ \nu_2 = \nu_3 = \nu_5 = \nu_7 = \nu_8 &= 477,39 + 0,214 t \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Les difficultés que nous avons rencontrées ici montrent qu'en fait les fréquences ν_i ne varient pas linéairement avec la température. Les fréquences ν_i et $\nu_{\text{échange}}$ mesurées aux différentes températures ainsi que les valeurs adoptées pour les calculs sont reportées dans la *fig. 15*.

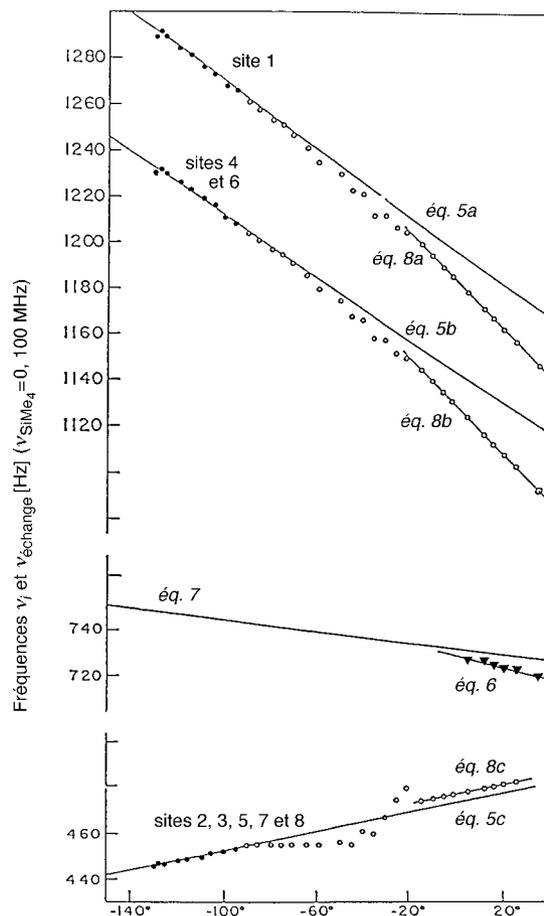


Fig. 15. Les fréquences propres ν_i [Hz] des sites magnétiques du conformère **A** du [24]-7³-annulène en fonction de la température. ● Fréquences propres des sites λ mesurées entre $-129,8^\circ$ et -95° . ▼ Fréquences du signal d'échange mesurées entre $5,3^\circ$ et $35,4^\circ$. ○ Fréquences utilisées pour les calculs de la simulation des spectres. Les droites de régression sont identifiées par le n° de l'équation qui leur correspond.

La matrice diagonale de relaxation Δ . En principe les éléments de cette matrice diagonale sont simplement les largeurs de raie naturelles (en Hz) des signaux des protons sur les sites i en absence d'échange. Pour la simulation des spectres aux températures supérieures à -35° , nous avons pris pour Δ_{ii} la valeur de 0,2 Hz, c'est-à-dire une valeur correspondant à la résolution que donne le spectromètre. Pour la simulation des spectres aux températures plus basses, nous avons tenu compte de l'influence des couplages en prenant une largeur de raie naturelle qui augmente lorsque la température diminue. Ainsi nous avons adopté les valeurs suivantes.

à $-35,3^\circ$, $\Delta_{ii} = 2$ Hz; à $-39,3^\circ$, $\Delta_{ii} = 3$ Hz; à $44,85^\circ$, $\Delta_{ii} = 3,5$ Hz; à $-49,9^\circ$, $\Delta_{ii} = 4$ Hz.

Pour les températures en-dessous de la coalescence des deux signaux des protons intérieurs (entre $-95,0$ et $-64,2^\circ$) il est évidemment impossible de simuler les spectres

expérimentaux en ne considérant que huit sites non-couplés. Nous avons dès lors introduit l'approximation des 'pseudo sites' ainsi que nous l'exposerons plus loin.

La matrice stochastique d'échange \mathbf{A} . La matrice stochastique d'échange \mathbf{A} introduite dans la théorie de *Kubo-Tomita* [13] est, comme on peut le montrer, identique à la matrice \mathbf{A} intervenant dans les équations différentielles de *Kolmogorov* qui expriment la dépendance avec le temps de la probabilité de transitions dans un processus de *Markov* [15]. Si plusieurs processus dynamiques k sont responsables pour l'échange des protons sur les sites, les éléments hors-diagonaux de \mathbf{A} s'écrivent

$$a_{ij} = \sum_k q_i^k Q_{ij}^k$$

la somme devant être effectuée pour les k différents processus dynamiques. Dans cette équation, q_i^k (la fonction intensité suivant la terminologie utilisée dans la théorie des processus de *Markov*) est simplement la densité de probabilité p pour qu'une molécule subisse une transformation donnée; p est égal soit à V_A , soit à K_A suivant le processus que l'on considère. Les Q_{ij}^k sont les fonctions de probabilité relative; chaque Q_{ij}^k est obtenu comme étant, pour un processus donné, le nombre de protons quittant le site i pour le site j , divisé par le nombre de protons occupant le site i . Les éléments diagonaux de la matrice \mathbf{A} sont obtenus suivant l'équation.

$$a_{ii} = - \sum_{j \neq i} a_{ij}$$

Les éléments de la matrice \mathbf{A} sont déduits en se reportant au diagramme d'échange (v. fig. 14). La matrice d'échange de dimension 8×8 s'écrit finalement comme indiqué ci-dessous (éq. 9).

Simulation des spectres mesurés entre -40° et -20°C : Calculs à 8 sites. Dans l'hypothèse de la présence du seul conformère \mathbf{A} , le calcul de forme de raie est

$$\mathbf{A} = \begin{array}{c}
 \begin{array}{cccccccc}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\
 1 & -K_A & & & & & K_A & & \\
 2 & & -K_A - V_A & & & K_A & & & V_A \\
 3 & & & -K_A - V_A & K_A & & & V_A & \\
 4 & & & K_A & -K_A - V_A & & V_A & & \\
 5 & & K_A & & & -K_A & & & \\
 6 & K_A & & & & & & & \\
 7 & & & V_A & & & & -K_A - V_A & K_A \\
 8 & & V_A & & & & & K_A & -K_A - V_A
 \end{array}
 \end{array} \quad (9)$$

relativement simple: les deux vitesses K_A et V_A sont à ajuster. Nous avons fait des calculs avec différentes valeurs du rapport V_A/K_A en vue de reproduire les spectres enregistrés dans le domaine de température compris entre -40° et -20° . Dans ce domaine, les calculs à 8 sites sont amplement satisfaisants et nous ont permis de conclure que la vitesse du ‘bond shift’ V_A doit être environ dix fois plus grande que la mobilité conformationnelle K_A . Les calculs ont été faits en utilisant la matrice stochastique A établie ci-dessus (éq. 9) et en appliquant le formalisme indiqué par l’éq. 4. Pour ces calculs, nous avons utilisé le programme LSHKUBO développé par Gilles [16] en 1966 et modifié plusieurs fois pour en augmenter les possibilités d’application. La fig. 16 reproduit les simulations (pour différentes valeurs du rapport V_A/K_A) du spectre mesuré à $-39,3^\circ$. La fig. 16 semble indiquer qu’il n’y a pas grande différence entre les trois spectres calculés et qu’il est dès lors difficile de tirer une conclusion à propos de la meilleure valeur du rapport V_A/K_A et donc de la valeur de K_A . Nous avons en fait utilisé des critères simples qui caractérisent bien les spectres et permettent de vérifier la qualité des simulations.

Entre -50° et -30° le spectre présente deux bandes larges et les critères adoptés sont les deux largeurs de bandes mesurées à mi-hauteur (L_1 et L_2), le rapport de ces deux largeurs (L_2/L_1), les hauteurs relatives de ces bandes (H_2/H_1) ainsi que la ‘modulation’ h/H_2 . C’est l’application de ces critères qui nous a permis de dire que la vitesse d’isomérisation de valence V_A doit être environ dix fois plus rapide que celle de la mobilité conformationnelle K_A . Au dessus de -25° , le spectre consiste en une bande large asymétrique, et les critères adoptés sont la largeur à mi-hauteur L , ainsi que l’asymétrie l_1/l_2 de cette bande. La fig. 17 montre comment ces critères de qualité sont établis.

3.3.5. *Echange des protons du conformère A en tenant compte des couplages principaux. L’hypothèse des pseudo-sites. Calculs à 14 sites.* Aux températures inférieures à -50° on ne peut pas se contenter de simuler la structure de couplage par des largeurs de raies naturelles: on fait donc correspondre à chaque site plusieurs pseudo-sites, chaque pseudo-site correspondant à une ou plusieurs transitions. Pour établir les corrélations entre les différents pseudo-sites avant et après échange, on suppose que les états de spin des protons vicinaux au proton considéré restent inchangés au cours du processus dynamique responsable de l’échange. A titre d’exemple, considérons le proton f de la structure centrale de la fig. 14 (site 6). Il est couplé aux protons extérieurs e et g. Une transition magnétique du proton f est donc caractérisée par les états de spin des protons e et g. Après un changement de conformation (structure de droite de la fig. 14), ce proton f arrive sur le site 1 mais est toujours couplé aux protons e et g. Une transition magnétique de f dans cette nouvelle structure est caractérisée par une nouvelle fréquence de résonance ($\nu_6 \rightarrow \nu_1$) mais par les mêmes états de spin des protons e et g.

Le signal du proton se trouvant sur le site 1 est considéré comme un *triplet*, c’est-à-dire que seuls les couplages $J(1,2)$ et $J(1,8'')$ sont considérés, les couplages $J(1,3)$ et $J(1,7'')$ étant négligés. Le site 1 est remplacé par les pseudo-sites 1, 2, et 3 (v. fig. 18). De même les signaux des protons se trouvant sur les sites 4 et 6 sont considérés comme des *triplet*. Par contre on n’attribue à chaque site extérieur (sites 2, 3, 5, 7 et 8) qu’un seul pseudo-site. On est obligé à s’en tenir à cette approximation car la structure du signal

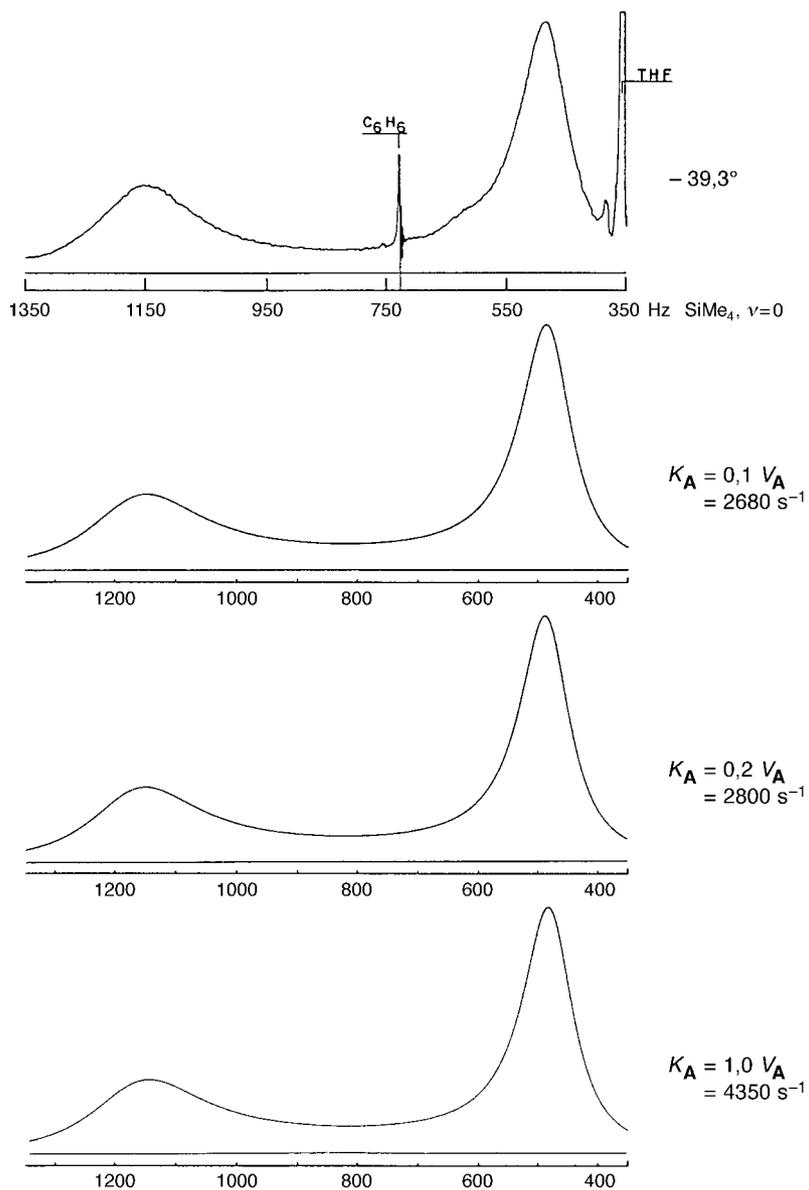


Fig. 16. Spectre RMN-¹H (100 MHz) mesuré à -39,3° et spectres simulés en admettant que seul le conformère **A** est présent. Trois valeurs différentes pour le rapport V_A/K_A ont été utilisées.

des protons extérieurs est trop complexe pour être traitée de cette manière. Nous nous sommes dès lors attachés à ne simuler que les signaux des protons intérieurs des spectres mesurés en dessous de -50°.

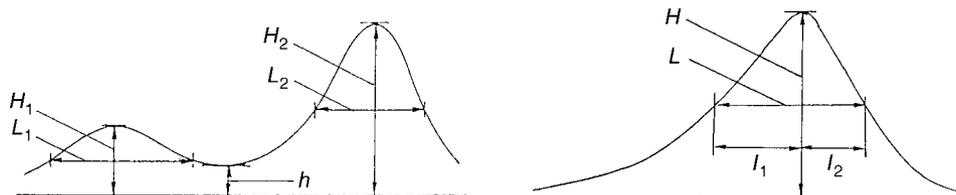


Fig. 17. Critères permettant de vérifier la qualité des simulations des spectres expérimentaux

Le diagramme d'échange adopté pour établir la matrice d'échange dans cette approximation est représenté sur la fig. 18.

Le vecteur population \mathbf{W} s'écrit alors

$$\mathbf{W} = [1/32, 1/16, 1/32, 1/32, 1/16, 1/32, 1/32, 1/16, 1/32, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8, 1/8].$$

La matrice des fréquences \mathbf{Nu} est diagonale et ses éléments deviennent, compte tenu de la numérotation des pseudo-sites.

$$\begin{array}{lll} Nu_{11} = \nu - \nu_1 - 14,5 \text{ Hz} & Nu_{22} = \nu - \nu_1 & Nu_{33} = \nu - \nu_1 + 14,5 \text{ Hz} \\ Nu_{44} = \nu - \nu_6 - 12,4 \text{ Hz} & Nu_{55} = \nu - \nu_6 & Nu_{66} = \nu - \nu_6 + 12,4 \text{ Hz} \\ Nu_{77} = \nu - \nu_4 - 12,4 \text{ Hz} & Nu_{88} = \nu - \nu_4 & Nu_{99} = \nu - \nu_4 + 12,4 \text{ Hz} \\ Nu_{1010} = \nu - \nu_3 & Nu_{1111} = \nu - \nu_7 & Nu_{1212} = \nu - \nu_8 \\ Nu_{1313} = \nu - \nu_2 & Nu_{1414} = \nu - \nu_5 & \end{array}$$

Les fréquences ν_i sont celles données par les *éq. 5*.

La matrice de relaxation A. Dans l'approximation des pseudo-sites (calculs à 14 sites), la structure des signaux des protons intérieurs mesurés entre -95° et -50° ne doit plus être simulée par une grande largeur de raie; les calculs doivent être faits en prenant une largeur égale à la largeur naturelle à ces températures. Nous avons adopté la valeur de 1 Hz et pris cette valeur pour tous les éléments de cette matrice diagonale: $\Delta_{ii} = 1 \text{ Hz}$.

La matrice stochastique d'échange A. La matrice stochastique est établie en considérant le diagramme d'échange donné sur la fig. 18 et en calculant ses différents éléments comme il a été expliqué antérieurement. Cette matrice de dimension 16×16 prend la forme donnée par l'*éq. 10*.

Simulation, dans l'approximation des pseudo-sites, des signaux des protons intérieurs mesurés entre -95° et -50° . Calculs à 14 'sites'. Les simulations des signaux des protons intérieurs (mesurés entre -95° et -50°) en utilisant la matrice donnée par l'*éq. 10* nous ont montré que la forme de raie calculée est pratiquement insensible à la valeur choisie pour le rapport V_A/K_A et est sensible uniquement à la vitesse de la mobilité conformationnelle K_A . Ceci peut se comprendre en examinant le diagramme d'échange (fig. 18); celui-ci montre que l'isomérisation de valence conduit à un échange des

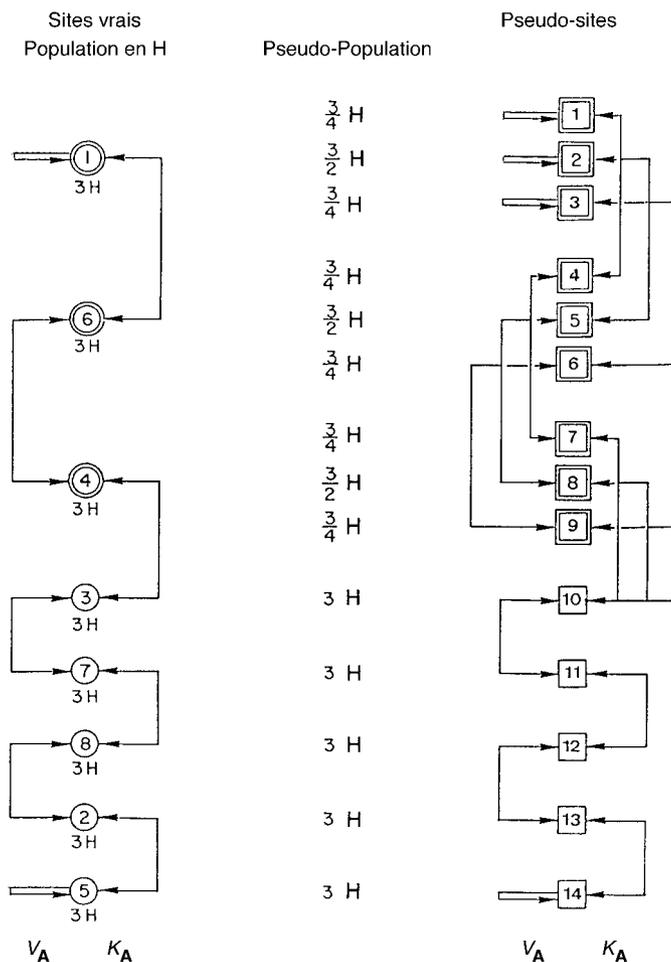
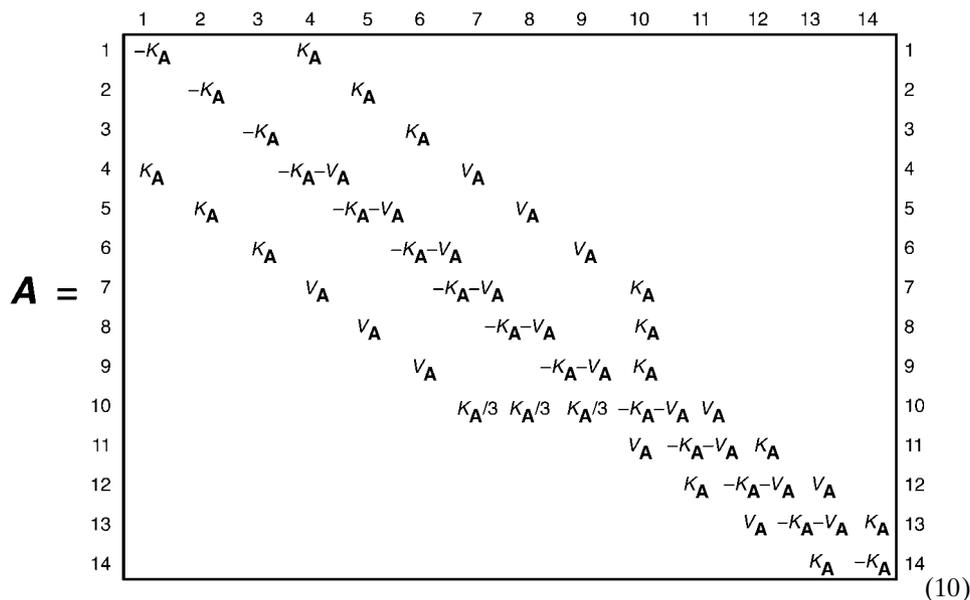


Fig. 18. Diagramme d'échange des protons sur les pseudo-sites et sites du conformère **A** du [24]-7³-annulène. Les pseudo-sites sont identifiés par une nouvelle numérotation.

protons entre les sites 4 et 6 (entre les pseudo-sites 4, 5, 6 et 7, 8, 9) mais ne conduit pas à un changement de(s) fréquence(s) de résonance magnétique. La *fig. 19,a* montre, par exemple, que les signaux des protons intérieurs mesurés à $-79,4^\circ$ sont bien reproduits par le calcul en utilisant la valeur $K_A = 13.5 \text{ s}^{-1}$, quelle que soit la valeur de V_A choisie (donc du rapport V_A/K_A). La *fig. 19,b* montre la simulation parfaite des signaux observés à $-85,3$ et à $-70,6^\circ$.

Nécessité d'invoquer la participation du conformère B à la dynamique du [24]-7³-annulène. Les simulations des signaux des protons intérieurs enregistrés entre -95° et -50° nous donnent donc la mesure correcte des valeurs de K_A . La régression, suivant l'équation d'Arrhenius, des valeurs de $\log_{10} K_A$ vs. $1/T$ nous conduit aux paramètres cinétiques suivants (*fig. 20*):

$$E_a = 9,23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad A = 3,77 \cdot 10^{11}$$



Lorsque l'on extrapole cette droite d'Arrhenius aux températures auxquelles on a simulé, par des calculs à huit sites, les spectres expérimentaux mesurés entre -40° et -20° , on constate que les valeurs de K_A utilisées lors de ces simulations sont nettement plus grandes que celles représentées par la droite extrapolée. Ceci est vrai même pour les valeurs de K_A les plus faibles, c'est-à-dire celles qui correspondent aux calculs pour lesquels on a pris $V_A = 10 K_A$. Ces valeurs de K_A , reportées sur la *fig. 20*, sont cinq fois trop élevées et ne peuvent pas être diminués en augmentant la valeur du rapport V_A/K_A dans les calculs. Pour $V_A > 10 K_A$, les critères de qualité des simulations montrent qu'elles deviennent trop mauvaises.

Cet écart entre les résultats des calculs de simulation des signaux des protons intérieurs (entre -95° et -50° ; 14 sites) et ceux des calculs de simulation des spectres (entre -40° et -20° ; 8 sites et différentes valeurs de V_A/K_A), mais aussi le fait que ces dernières simulations des spectres ne sont pas pleinement satisfaisantes, nous ont conduit à penser que le conformère **B** devait en toute logique intervenir dans la dynamique du [24]-7³-annulène, et cela même si sa concentration relative est très faible. Cette participation du conformère **B** est très clairement mise en évidence par le diagramme d'échange complet dans lequel l'interconversion entre les deux conformères est impliquée.

3.4.1. *Transformations isodynamiques du conformère B.* Les deux mécanismes isodynamiques qui transforment **B** en lui-même sont ici également l'isomérisation de valence ou 'bond shift' (décrite par la vitesse V_B) et une mobilité conformationnelle (décrite par la vitesse K_B) consistant dans la rotation simultanée de $\pm 180^\circ$ des trois triènes de configuration *trans,trans,trans* autour des liaisons simples (parallèles) qui les encadrent; les trois liaisons *cis* restent dans le plan moyen de la molécule. Deux états de transition sont possibles pour ce mouvement (v. *fig. 21*): si les trois triènes tournent en phase l'état de transition a la symétrie D_3 , sinon il a la symétrie C_2 .

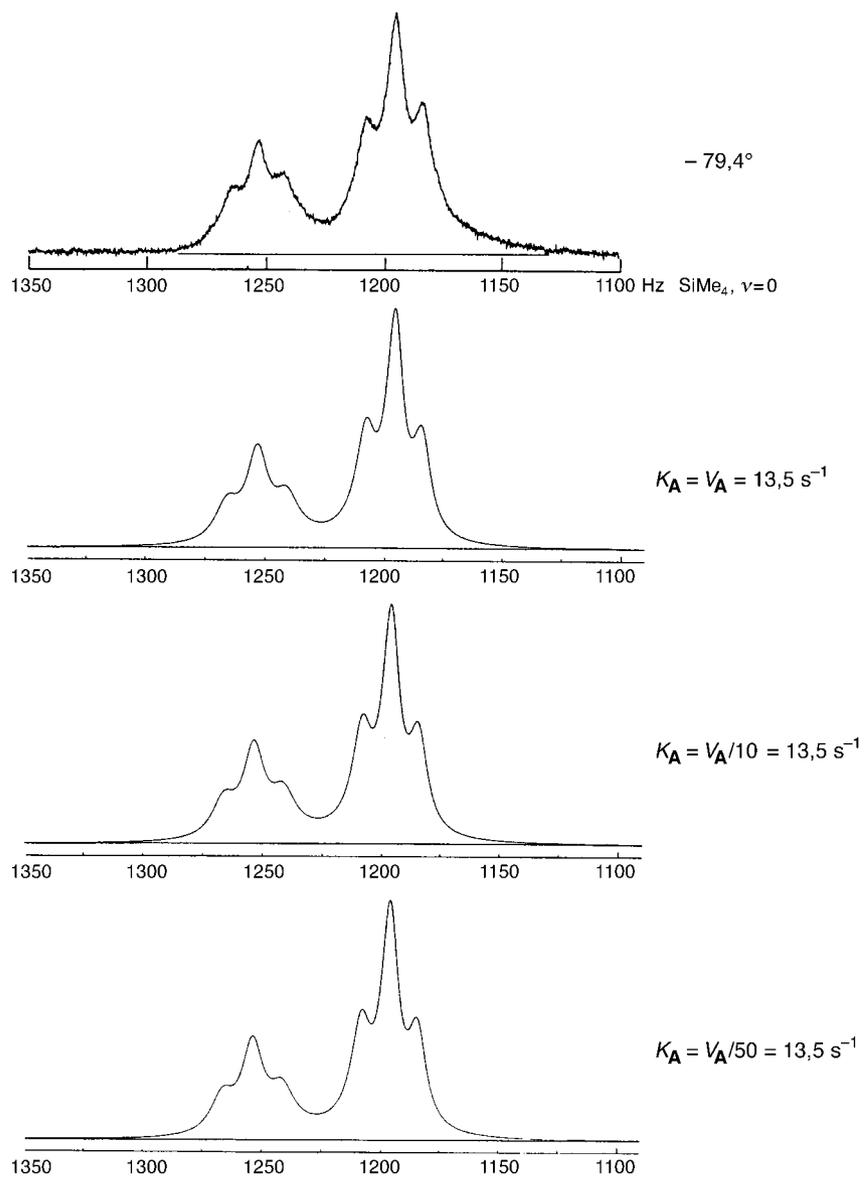


Fig. 19. a) Spectre RMN-¹H (100 MHz) mesuré à -79,4° et spectres calculés des protons intérieurs du conformère **A** du [24]-7³-annulène. Calculs à 14 pseudosites et pour différents rapports V_A/K_A .

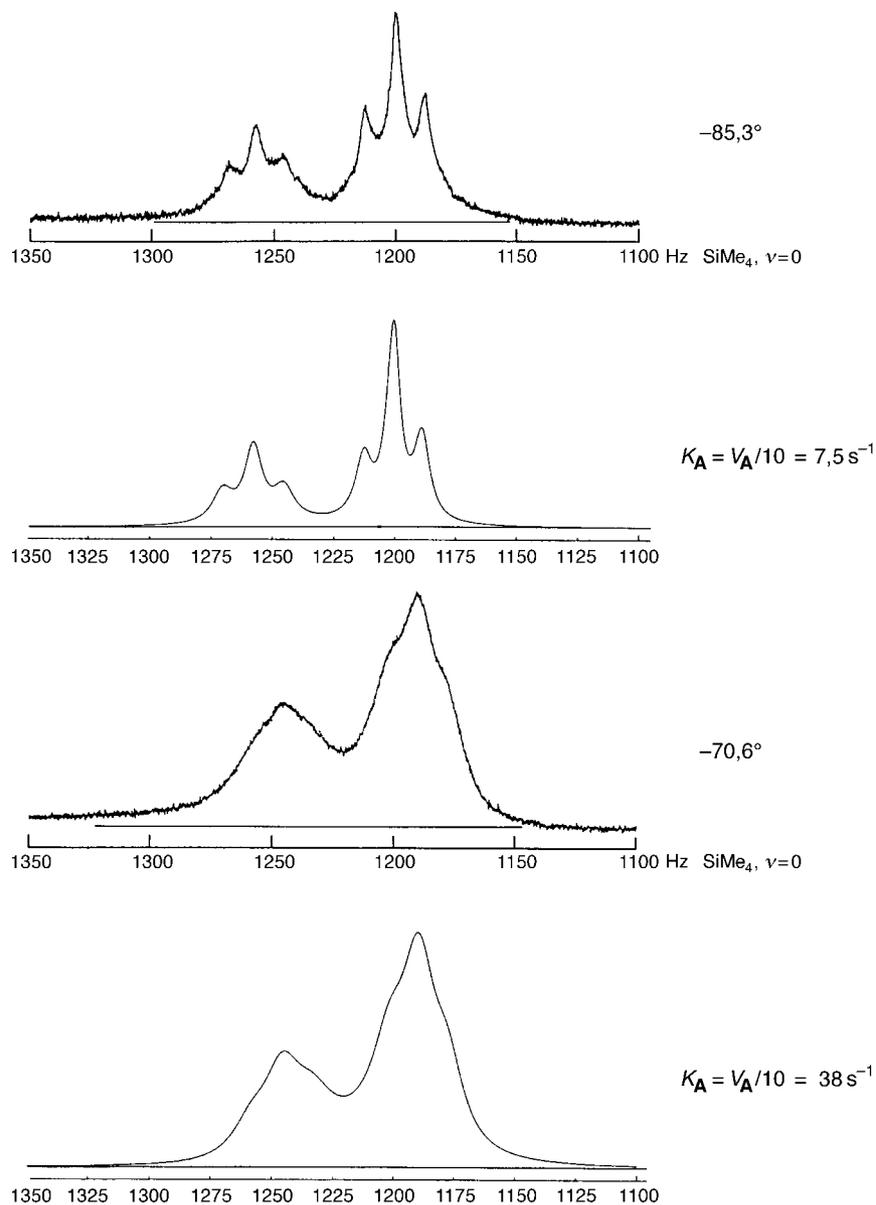


Fig. 19. b) Spectres RMN- ^1H (100 MHz) mesurés à $-85,3$ et $-70,6^\circ$ des protons intérieurs du conformère **A** du $[24]-7^3$ -annulène et leur simulation (calculs à 14 pseudo-sites et pour $V_A = 10 K_A$).

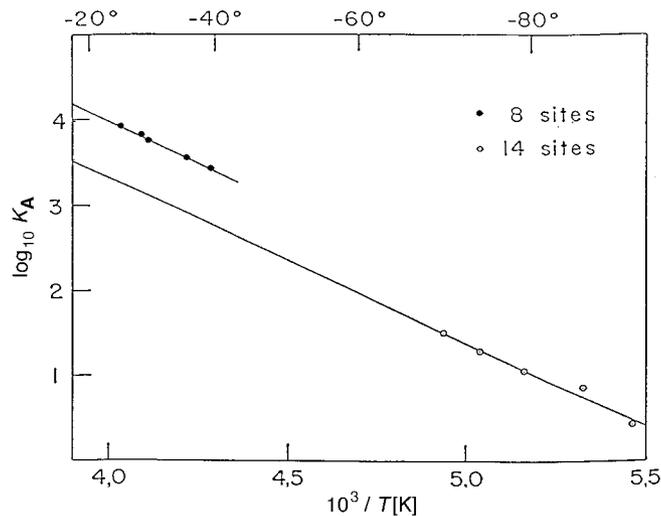


Fig. 20. Régressions des résultats des simulations des signaux de RMN- ^1H des protons intérieurs entre -95° et -50° (14 pseudo-sites) et des spectres de RMN- ^1H mesurés entre -40° et 20° (8 sites et pour $K_A = 0,1 V_A$)

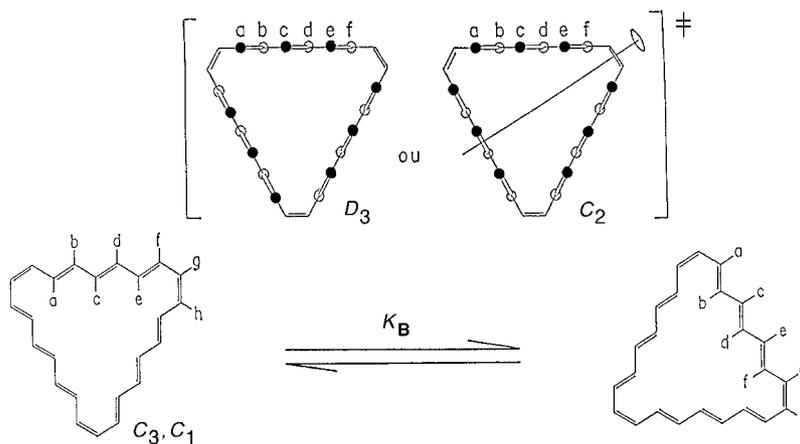


Fig. 21. Mobilité conformationnelle isodynamique du conformère **B** du [24]-7³-annulène. Deux états de transition sont représentés.

3.4.2. Nombre de structures isométriques au conformère **B** du [24]-7³-annulène (C_3 et C_1). Le conformère **B** n'est certainement pas plan étant donné l'encombrement stérique existant entre les protons intérieurs sur les sites 1 et 5'' (1' et 5 ainsi que 1'' et 5'). La symétrie de ce conformère est C_3 ou C_1 suivant l'arrangement spatial de ces protons. Pour chacune de ces symétries, la molécule est chirale, et le nombre de structures isométriques distinctes (si les protons sont étiquetés) est donné par l'éq. 3bis dans laquelle $|P|$ et σ sont définis comme précédemment (v. éq. 3). (Remarquons ici que deux structures énantiomères sont comptées comme deux structures isométriques).

$$\text{nombre de structures isométriques} = 2 \times |P| / \sigma \quad (3\text{bis})$$

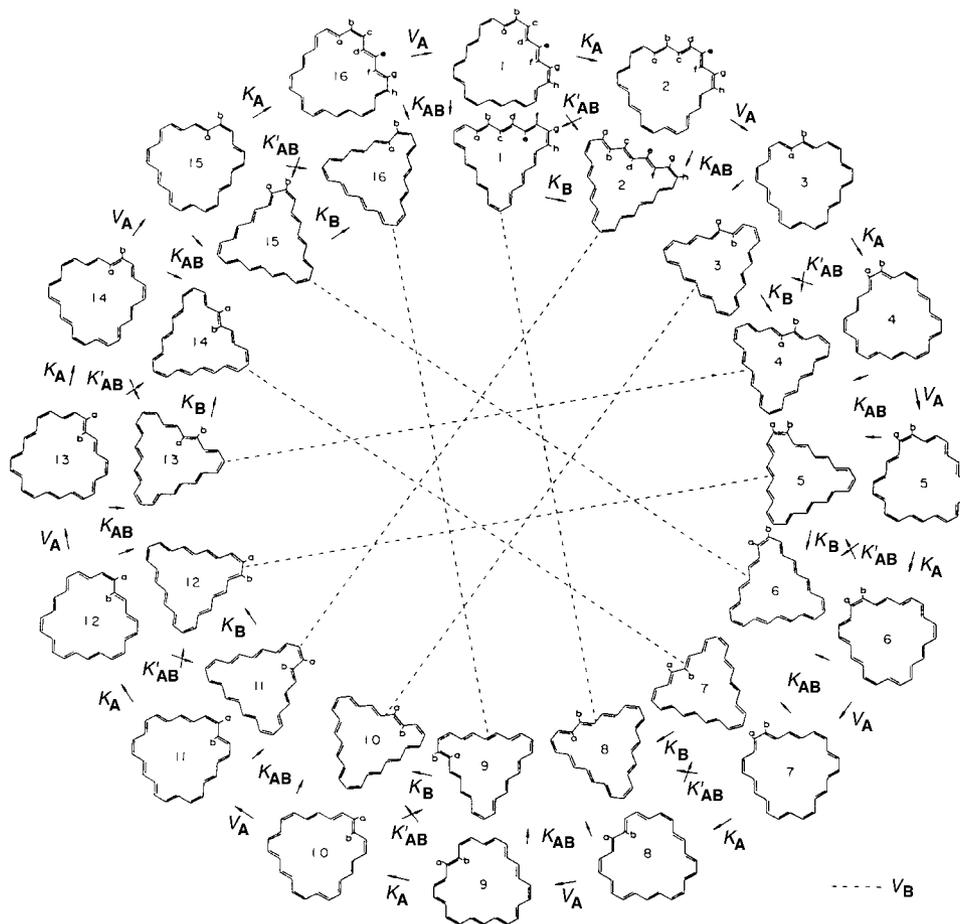


Fig. 22. Les 16 structures isométriques du conformère **B** (cercle intérieur) et les 16 structures isométriques du conformère **A** (cercle extérieur) du [24]-7³-annulène. Les processus isodynamiques décrits par V_A , K_A et V_B , K_B ainsi que les processus non-isodynamiques décrits par K_{AB} et K'_{AB} impliqués sont représentés par des lignes simples.

Les deux processus isodynamiques décrits par V_B et K_B conduisent, pour le conformère **B** de symétrie C_3 à 32 ($2 \cdot 2 \cdot 24/3$) structures isométriques et, pour celui de symétrie C_1 à 96 ($2 \cdot 2 \cdot 24$) autres structures isométriques. Comme la méthode RMN-¹H ne distingue pas l'un de l'autre des deux énantiomères (tout au moins dans un solvant achiral), on peut se contenter, pour représenter la situation dynamique du conformère **B**, de considérer 16 structures étiquetées de symétrie C_3 . Ces 16 structures et leurs interdépendances (via V_B et K_B) pourraient être représentées sur un graphique cyclique analogue à celui de la fig. 14. En fait, afin de tenir compte des processus d'interconversion entre conformères, on les a représentées sur le cercle intérieur de la fig. 22 (ainsi que les processus d'interconversion décrits par les vitesses K_{AB} et K'_{AB} ; voir plus loin). Si, sur cette figure, on ne considère que les 16 structures isométriques du conformère **B** (en fait à chaque structure isométrique représentée correspondent deux

enantiomères) et seulement les processus décrits par V_B et K_B , on voit que chaque proton peut, au cours du temps, occuper n'importe lequel des 8 sites magnétiques. Ceci est clairement illustré par le diagramme d'échange établi ci-dessous.

3.4.3. *Diagramme d'échange des protons du conformère B sur les 8 sites magnétiques.* Afin de pouvoir suivre les protons sur les différents sites au cours des transformations décrites par V_B et K_B , nous avons établi le diagramme d'échange que présenterait le conformère B s'il n'était le siège que de ces deux processus. Ce diagramme d'échange qui nous sera utile plus tard, est représenté sur la *fig. 23*.

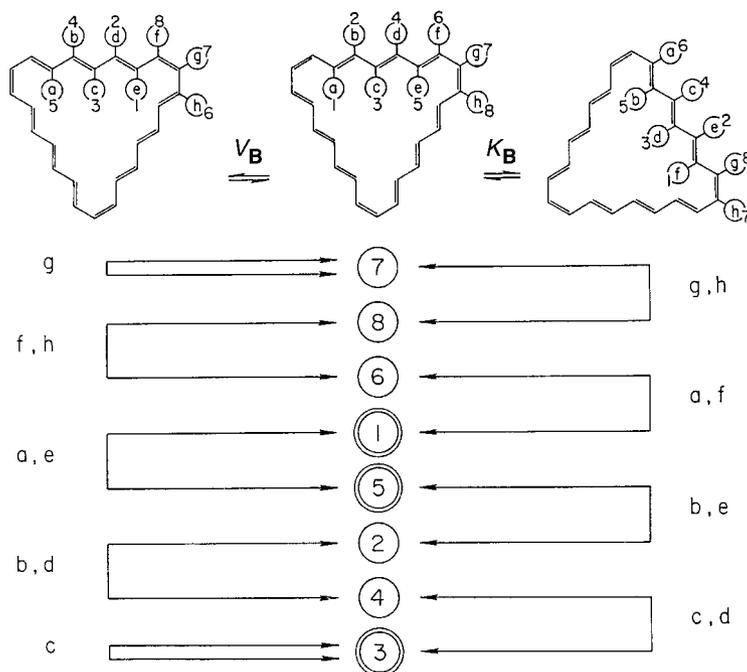


Fig. 23. Diagramme d'échange des protons sur les sites magnétiques du conformère B du [24]-7³-annulène

3.5. *Les mécanismes de la transformation du conformère A en conformère B et de la transformation inverse.* Il existe deux mécanismes de changement de conformation qui peuvent transformer A en B et *vice versa*. Le processus de vitesse K_{AB} qui transforme A en B se produit par la rotation simultanée de trois unités butadiène *s-trans* au cours de laquelle trois autres unités butadiènes *s-trans* restent dans le plan moyen de la molécule. A ce mouvement peuvent correspondre deux états de transition suivant que les trois unités butadiènes tournent en phase (état de transition de symétrie C_3) ou non (état de transition C_1) (v. *fig. 24*). La transformation inverse de vitesse K_{BA} se produit de la même manière.

Le processus de vitesse K'_{AB} qui transforme également A en B consiste en une rotation simultanée de liaisons doubles *trans* au cours de laquelle trois unités butadiène de configuration et conformation *trans-s-trans-trans-s-trans-cis* restent dans le plan moyen de la molécule. A ce mouvement correspondent également deux états de transition (v. *fig. 25*): si les rotations des liaisons doubles *trans* se font en phase,

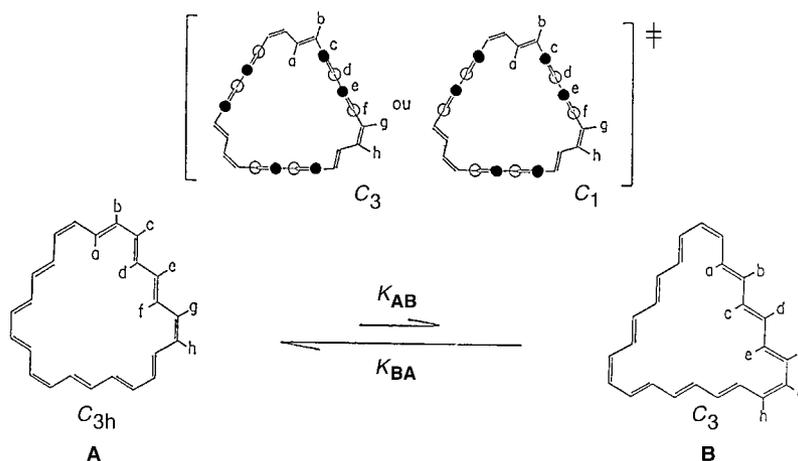


Fig. 24. Le mécanisme de la transformation du conformère **A** en conformère **B** (décrite par K_{AB}) et de la transformation inverse (décrite par K_{BA}). Les deux états de transition sont représentés.

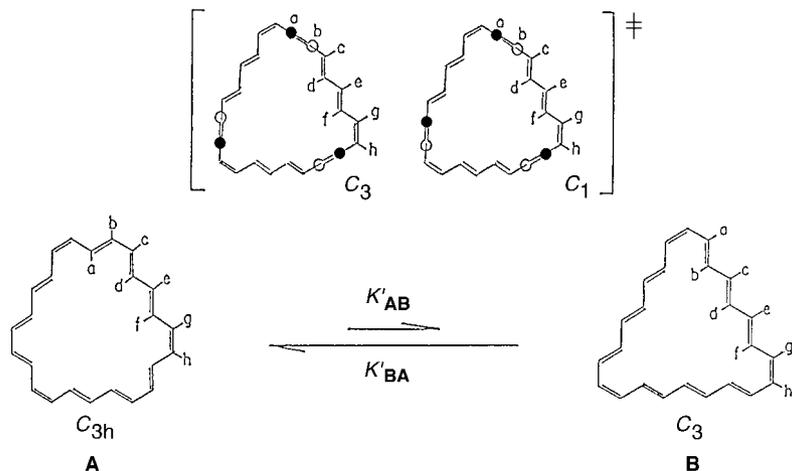


Fig. 25. Le mécanisme de la transformation du conformère **A** en conformère **B** (décrite par K'_{BA}) et de la transformation inverse (décrite par K'_{AB}). Les deux états de transition sont représentés.

l'état de transition à la symétrie C_3 , dans le cas contraire, il a la symétrie C_1 . La transformation inverse de vitesse K'_{BA} conduisant de **B** à **A** se produit de la même manière.

3.6.1. *Simulation des spectres RMN- 1H d'échange* (23 spectres aux températures de $-90,1$ à $+35,4^\circ$) en tenant compte de la présence des deux conformères **A** et **B**. Un diagramme d'échange dans lequel sont uniquement impliqués les mécanismes isodynamiques (K_A et V_A) du seul conformère **A** et les différents calculs établis sur cette hypothèse (choix du rapport V_A/K_A ...) se sont révélés inadaptés pour une interprétation de l'évolution des spectres RMN- 1H qui soit cohérente pour tout le

domaine de températures étudié. Nous avons pensé que le conformère **B** devait aussi contribuer à la dynamique du [24]-7³-annulène (et donc avoir une influence sur la forme des spectres d'échange) pour les raisons suivantes:

1) Si la présence du conformère **B** n'est pas détectable sur les spectres aux basses températures, sa concentration ne peut cependant pas être nulle. La différence d'enthalpie entre les deux conformères doit être petite; elle est due aux interactions non-liantes entre les protons sur les sites 1 et 5 du conformère **B**. D'autre part, les deux conformères doivent avoir des entropies de formation différentes. La concentration relative de **B** doit donc augmenter lorsque la température s'élève, et ce conformère doit prendre alors une importance accrue dans la dynamique du [24]-7³-annulène.

2) Les différents processus de dynamique conformationnelle décrits par K_A , K_B , K_{AB} et K'_{AB} se produisent tous par des rotations autour de six liaisons simples. Il est raisonnable d'admettre dès lors que les énergies d'activation de ces processus sont égales. On notera également pour les deux processus inverses que $K_{BA} = K_{AB} \cdot \mathbf{A/B}$ et $K'_{BA} = K'_{AB} \cdot \mathbf{A/B}$.

3) Le diagramme complet d'échange montre clairement que la participation du conformère **B** à la dynamique conduit à une efficacité accrue pour l'échange des protons entre les sites intérieurs et extérieurs. Cela rend possible une cohérence entre les résultats des calculs de simulation des signaux des protons intérieurs (-95° et -50°) et ceux des calculs de simulation des spectres complets (-40° et -20°).

3.6.2. *Le diagramme d'échange complet des protons sur les 8 sites du conformère A et les 8 sites du conformère B compte tenu des processus isodynamiques (K_A et V_A de **A**; K et V_B de **B**) et des processus non-isodynamiques (K_{AB} et K'_{AB} ; K_{BA} et K'_{BA}) d'interconversion des conformères.* Nous pouvons maintenant établir le diagramme d'échange complet des protons sur les 8 sites du conformère **A** et les 8 sites du conformère **B**. Ce diagramme, représenté sur la fig. 26, décrit le comportement des protons dans l'hypothèse de deux conformères se transformant l'un en l'autre et ayant chacun leur dynamique propre. Dans cette hypothèse, le [24]-7³-annulène peut parcourir le 16 structures isométriques du conformère **A** (C_{3h}) et les 2·16 structures isométriques (chirales) du conformère **B** (C_3 ou C_1), ce qui explique l'équivalence magnétique de tous les protons à haute température.

En vue du manque d'informations auquel on est confronté pour effectuer les calculs de simulations des spectres, on est obligé d'introduire des approximations pour conduire à bien ces calculs. Remarquons que les informations suivantes manquent totalement: 1) Les fréquences propres (en absence d'échange) des protons sur les 8 sites du conformère **B**, ainsi que leur dépendance avec la température; 2) la concentration relative du conformère **B** et sa variation avec la température.

On supposera ici que les fréquences propres de **B** sont analogues à celles de **A** et on écrira.

$$\nu_{1B} = \nu_{5B} = \nu_{4A} = \nu_{6A}, \quad \nu_{3B} = \nu_{1A},$$

$$\nu_{2B} = \nu_{4B} = \nu_{6B} = \nu_{7B} = \nu_{8B} = \nu_{2A} = \nu_{3A} = \nu_{5A} = \nu_{7A} = \nu_{8A},$$

en utilisant les valeurs des ν_{iA} calculées avec les *éq. 5* pour les températures comprises entre -95° et -20° , ou avec les *éq. 8* pour les températures comprises entre -15° et $+35^\circ$. On établira ainsi à chaque température la matrice des fréquences **Nu**.

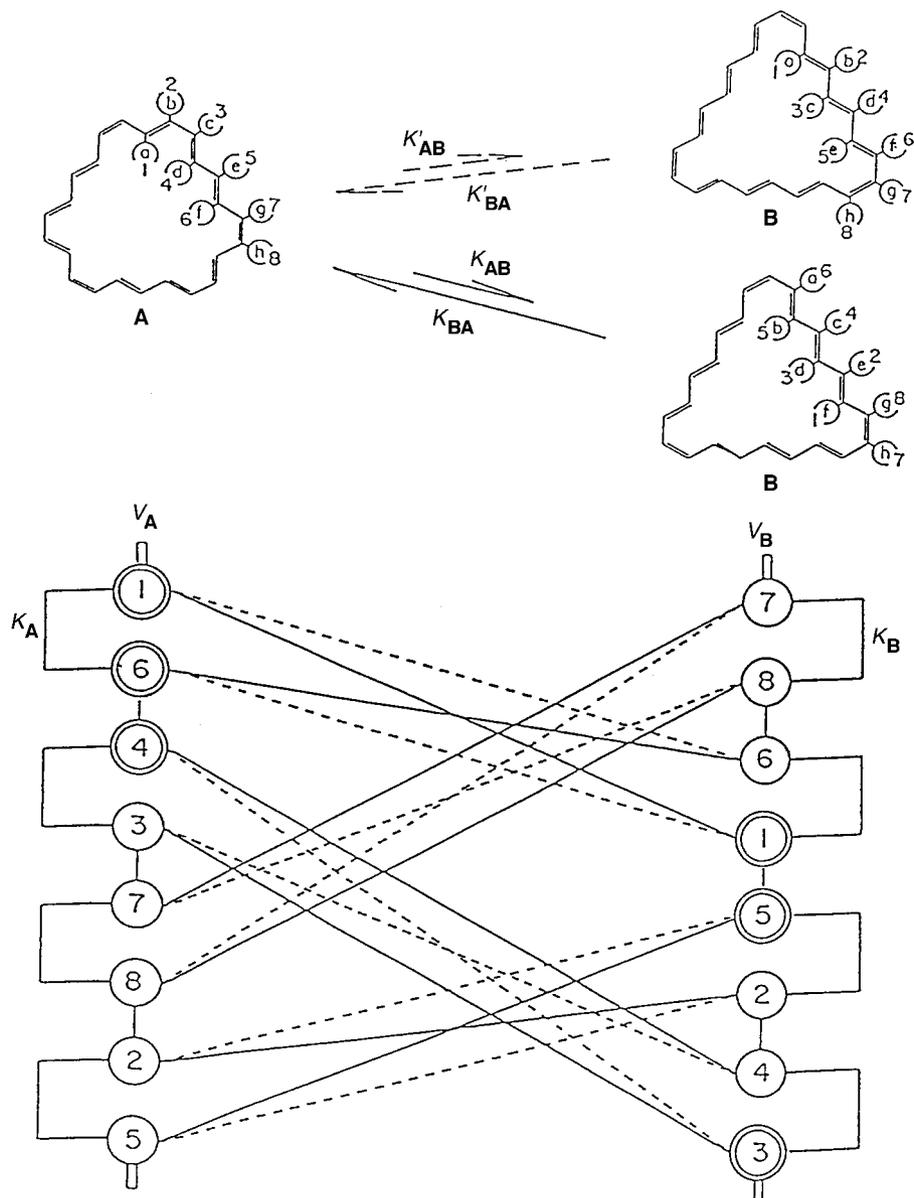


Fig. 26. Diagramme d'échange complet des protons sur les sites de conformères **A** et **B** du [24]-7³-annulène

Nous avons tenu compte de la concentration relative de **B** et de sa variation avec la température en affectant les sites de **B** (et donc aussi ceux de **A**) d'un poids calculé en utilisant les relations.

$$K_{\text{éq}} = |\mathbf{B}| / |\mathbf{A}| \quad \text{et} \quad \ln K_{\text{éq}} = -\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) / RT.$$

La même valeur choisie pour le paramètre $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = G_{\mathbf{B}} - G_{\mathbf{A}}$ est alors utilisée pour une série de simulations de spectres puis modifiée pour une nouvelle série En fait, la concentration relative de \mathbf{B} est exprimée comme b % de celle de \mathbf{A} , de sorte que

$$|\mathbf{A}| = 1, |\mathbf{B}| = |\mathbf{A}| \times b/100 \quad \text{et} \quad K_{\text{eq}} = b/100$$

et les éléments du vecteur populations \mathbf{W} sont ainsi calculés simplement. Les valeurs de $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B})$ choisies sont comprises entre 1,8 et 0,8 kcal·mol⁻¹ de sorte que la concentration de \mathbf{B} à -95° reste comprise entre 0,5 et 10% de celle de \mathbf{A} .

Pour les calculs de simulations, on est obligé de réduire le nombre élevé des paramètres cinétiques en posant pour les vitesses des mobilités conformationnelles

$$K_{\mathbf{A}} = K_{\mathbf{B}} = K_{\mathbf{AB}} = K'_{\mathbf{AB}} = K, \quad K_{\mathbf{BA}} = K_{\mathbf{AB}} \cdot |\mathbf{A}| / |\mathbf{B}| = K \cdot 100/b, \\ K'_{\mathbf{BA}} = K'_{\mathbf{AB}} \cdot |\mathbf{A}| / |\mathbf{B}| = K \cdot 100/b,$$

et pour les vitesses des isomérisations de valence

$$V_{\mathbf{A}} = V_{\mathbf{B}} = V.$$

La simulation des spectres est ainsi ramenée à la détermination de trois paramètres: la vitesse K de mobilité conformationnelle, la vitesse V du 'bond shift' ou le rapport V/K et la différence d'énergie libre de Gibbs ($\Delta G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = G_{\mathbf{B}} - G_{\mathbf{A}}$) entre les deux conformères.

Trois domaines de températures sont à considérer quant à la manière de conduire les calculs et en ce qui concerne les informations que l'on peut en tirer:

1) Aux températures comprises entre -90° et -50°, on est obligé de tenir compte de la structure de couplage et d'introduire la notion de pseudo-sites. La matrice stochastique aura la dimension 22 × 22, et on ne pourra simuler que les signaux des protons intérieurs. Les simulations sont surtout sensibles aux valeurs de K et peu sensibles à la valeur de V (V/K) et à celle de ΔG .

2) Aux températures intermédiaires (entre -50° et -15°), on peut se contenter d'introduire aux plus basses températures des largeurs de raie naturelles variables pour prendre en compte les couplages et conduire les calculs avec une matrice stochastique de dimension 16 × 16 (calculs à 16 sites). La forme des spectres calculés est sensible à tous les paramètres, et les critères de qualité des simulations doivent être utilisés pour décider des meilleurs paramètres.

3) Aux plus hautes températures (de -15° à +35°), la raie unique d'échange ne présente plus qu'un seul maximum et ne contient plus d'informations suffisantes. Les paramètres que l'on utilisera pour les simulations devront simplement être cohérents avec ceux déterminés dans les deux domaines de températures précédents.

3.6.3. *Les calculs à 16 sites. Simulation des spectres mesurés entre -50° et +35°.* La matrice d'échange \mathbf{A} (16 × 16). Le diagramme d'échange reproduit sur la fig. 26 permet d'établir très facilement la matrice d'échange \mathbf{A} de dimension 16 × 16 et représentée par l'éq. 11 dans laquelle les éléments diagonaux $-\sum$ ne sont pas explicités. En introduisant les approximations signalées ci-dessus, cette matrice \mathbf{A} prend la forme donnée par l'éq. 12 dans laquelle les éléments diagonaux sont cette fois explicités ($\alpha = 1 + 2|\mathbf{A}| / |\mathbf{B}| = 1 + 200/b$).

la valeur de $b^* = 0,01 \cdot b$ étant calculée, pour chaque température, à partir de la valeur choisie pour $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B})$.

La matrice des fréquences \mathbf{Nu} . Les éléments de la matrice diagonale \mathbf{Nu} sont établis à l'aide des *éq. 8* et en ayant recours à l'hypothèse concernant les fréquences propres des sites du conformère \mathbf{B} mentionnée précédemment.

La matrice diagonale de relaxation \mathbf{A} . Pour les températures supérieures à -30° , nous avons pris $\Delta_{ii} = 0,2$ Hz. Pour les températures comprises entre -35° et -50° , nous avons pris pour Δ_{ii} les valeurs allant de 2 à 5 Hz signalées précédemment, ceci afin de prendre en compte de façon arbitraire l'influence des couplages.

Simulations des spectres mesurés entre -50° et -30° : Calculs à 16 sites. Les spectres montrent dans ce domaine de température deux larges bandes qui se recouvrent partiellement. On peut ici appliquer les critères de qualité des simulations mentionnés et déterminer les meilleures valeurs des différents paramètres. Nous avons fait des calculs avec différentes combinaisons de paramètres. Le choix $K = V/5$ et $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = 1,1$ kcal · mol⁻¹ a donné des résultats en tous points très satisfaisants; tous les critères qui caractérisent bien et les spectres expérimentaux et les spectres simulés (largeurs et hauteurs relatives des deux bandes et la modulation h/H) ont été trouvés concordants.

La *fig. 27* montre le spectre du [24]-7³-annulène enregistré à $-39,3^\circ$ et le spectre calculé pour $K = V/5 = 670$ s⁻¹ et $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = 1,1$ kcal · mol⁻¹ ($|\mathbf{B}| = 0,094 |\mathbf{A}|$) dont les critères correspondent parfaitement. Sur cette figure on a également présenté un spectre calculé avec l'hypothèse que seul le conformère \mathbf{A} est présent (calcul à 8 sites). Avec cette hypothèse, il est impossible de reproduire le spectre avec tous les critères de forme de raie corrects: si, par exemple, la largeur de la bande la plus intense est correctement reproduite, la largeur de la seconde bande est trop forte, et la modulation est trop grande. Nous avons rencontré les mêmes difficultés lors des simulations (calculs à 8 sites) des spectres enregistrés aux températures comprises entre $-29,6^\circ$ et $-44,85^\circ$ (à ces températures, la forme de raie peut, en effet, être très précisément caractérisé par les critères utilisés). *Ce sont essentiellement les simulations des spectres observés dans ce domaine de température qui nous permettent d'affirmer l'existence du conformère \mathbf{B} ainsi que le rôle important qu'il joue dans la conversion de \mathbf{A} en lui-même.*

Avec nos calculs à 16 sites, on peut simuler correctement chaque spectre en utilisant différents couples de valeurs choisies pour K et $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B})$ et en ajustant chaque fois le rapport V/K . Les calculs impliquant un choix de $\Delta_r G \geq 1,4$ kcal · mol⁻¹ ne donnent plus de résultats satisfaisants. Il en va de même pour les calculs impliquant un choix de $\Delta_r G \leq 0,8$ kcal · mol⁻¹ (la valeur de 0,8 kcal · mol⁻¹ est d'ailleurs à rejeter car elle implique une concentration relative du conformère \mathbf{B} à -95° trop élevée, de 10,4% de \mathbf{A}).

La valeur de la différence d'énergie libre entre les deux conformères se trouve ainsi déterminée:

$$\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = G_{\mathbf{B}} - G_{\mathbf{A}} = 1,1 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les deux valeurs limites de $\Delta_r G$ impliquent que, pour reproduire correctement les spectres expérimentaux aux températures supérieures à -45° , les valeurs du rapport

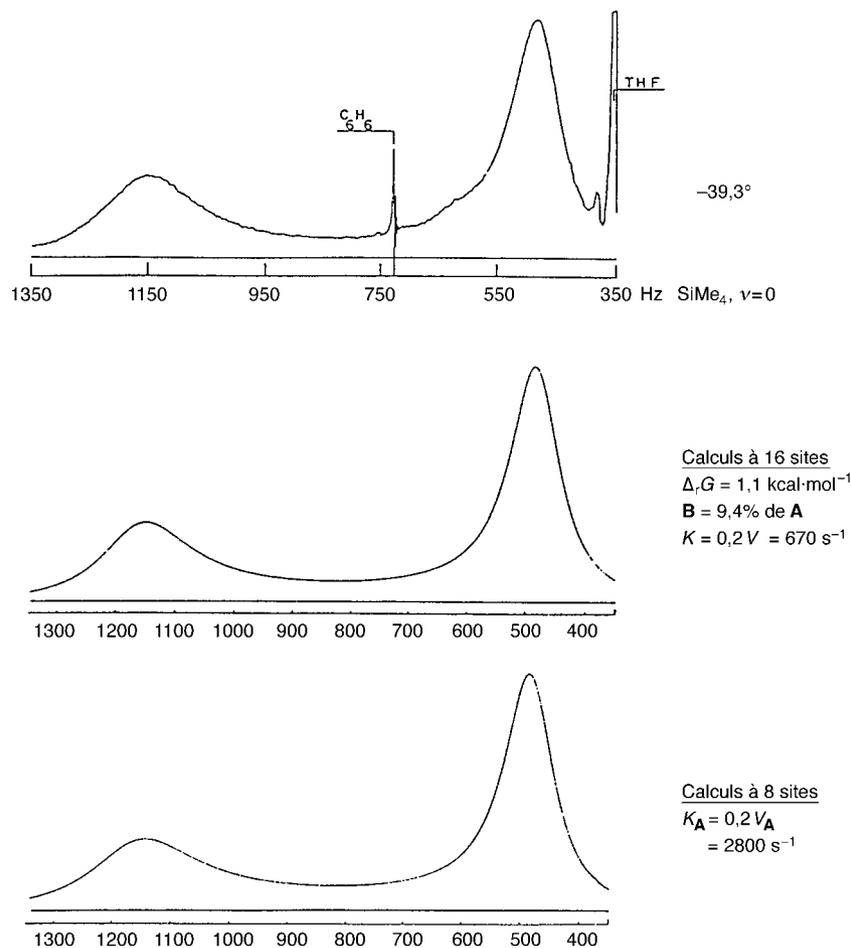


Fig. 27. Spectre RMN- ^1H (100 MHz) mesuré à $-39,3^\circ$, spectre simulé en considérant que les deux conformères sont présents (calculs à 16 sites) et spectre calculé en admettant que **A** seul est présent (calculs à 8 sites)

V/K doit être compris entre 5 et 25, ce qui veut dire que l'on doit avoir

$$V/K = 15 \pm 10.$$

Signalons que dans le domaine des températures allant de -45° à -25° , la vitesse K a une importance déterminante pour obtenir la meilleure simulation possible des spectres; tous les critères de qualité mentionnés pour la simulation de chaque spectre sont respectés pour une valeur bien définie de K , quelle que soit la valeur du rapport V/K choisi entre 5 et 25.

3.6.4. *Les calculs à 22 sites: Simulation des spectres mesurés entre -90° et -50° .* Entre -90° et -50° , les spectres ne peuvent plus être simulés en négligeant les couplages. Comme nous l'avons fait précédemment dans le cas où le conformère **A** était seul considéré (v. chap. 3.3.5), nous introduisons pour le conformère **A** les pseudo-

sites déjà mentionnés, et nous nous sommes limités à ne simuler que les signaux des protons intérieurs à l'anneau, mais cette fois en tenant compte de la présence du conformère **B**. Le diagramme d'échange à considérer pour établir la matrice stochastique d'échange est représenté sur la *fig. 28*. Il comporte les quatorze pseudo-sites et sites du conformère **A** et les huit sites du conformère **B** ainsi que les corrélations qu'induisent les processus décrits par K_A , V_A , K_B , V_B , K_{AB} , K'_{AB} , K_{BA} et K'_{BA} .

Remarquons ici qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de la structure de couplage dans le conformère **B** étant donné sa faible concentration. Comme

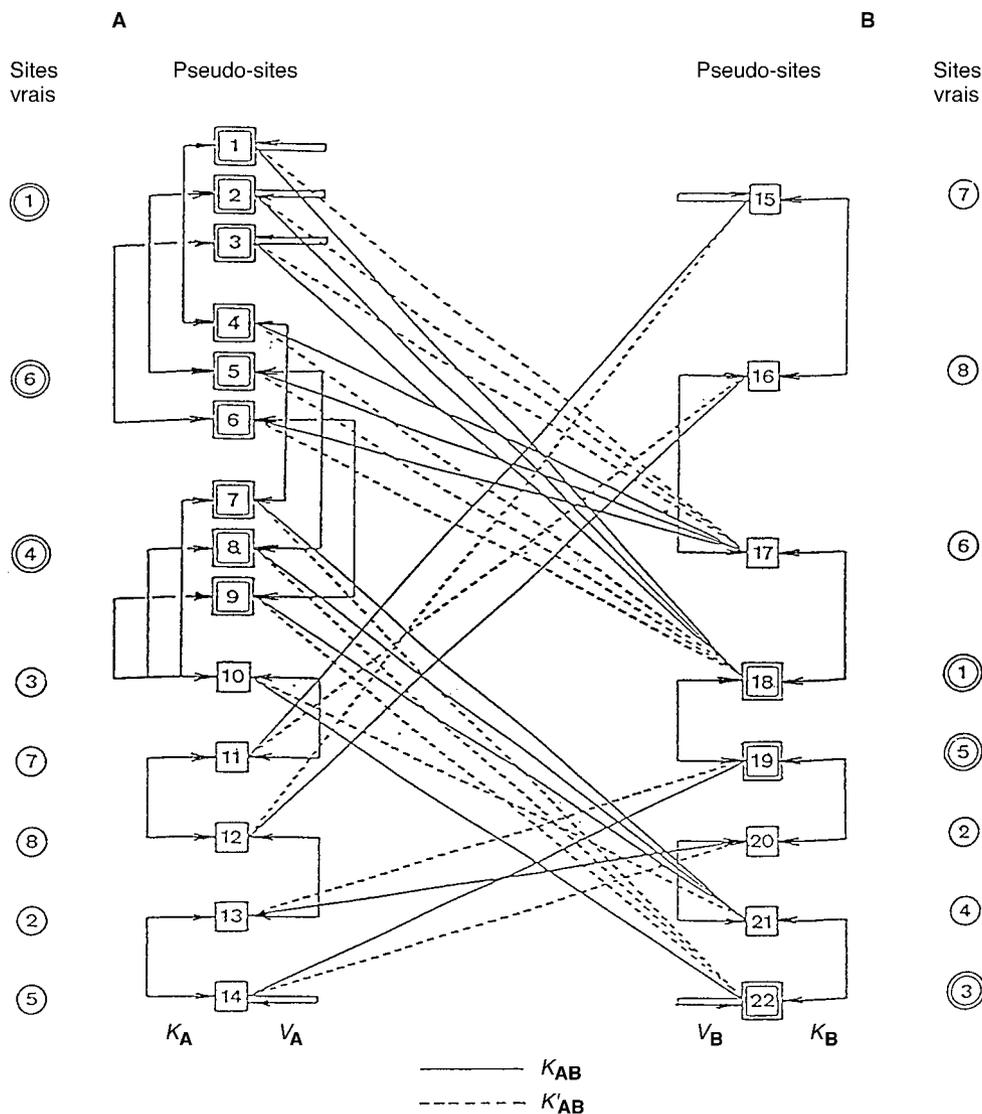


Fig. 28. Diagramme d'échange complet des protons sur les pseudo-sites des conformères **A** et **B** du [24]-7³-annulène

précédemment (v. *chap. 3.6.3*), les calculs de simulation permettent la détermination du paramètre K pour différentes valeurs de V/K et de $\Delta_r G$. La *fig. 29* montre des exemples de simulation utilisant la même combinaison de paramètres que celle utilisée pour les calculs à 16 sites (v. *chap. 3.6.2.*) c'est-à-dire avec $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = 1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V/K = 5$. Comme nous l'avions signalé précédemment, la forme de raie dans ce

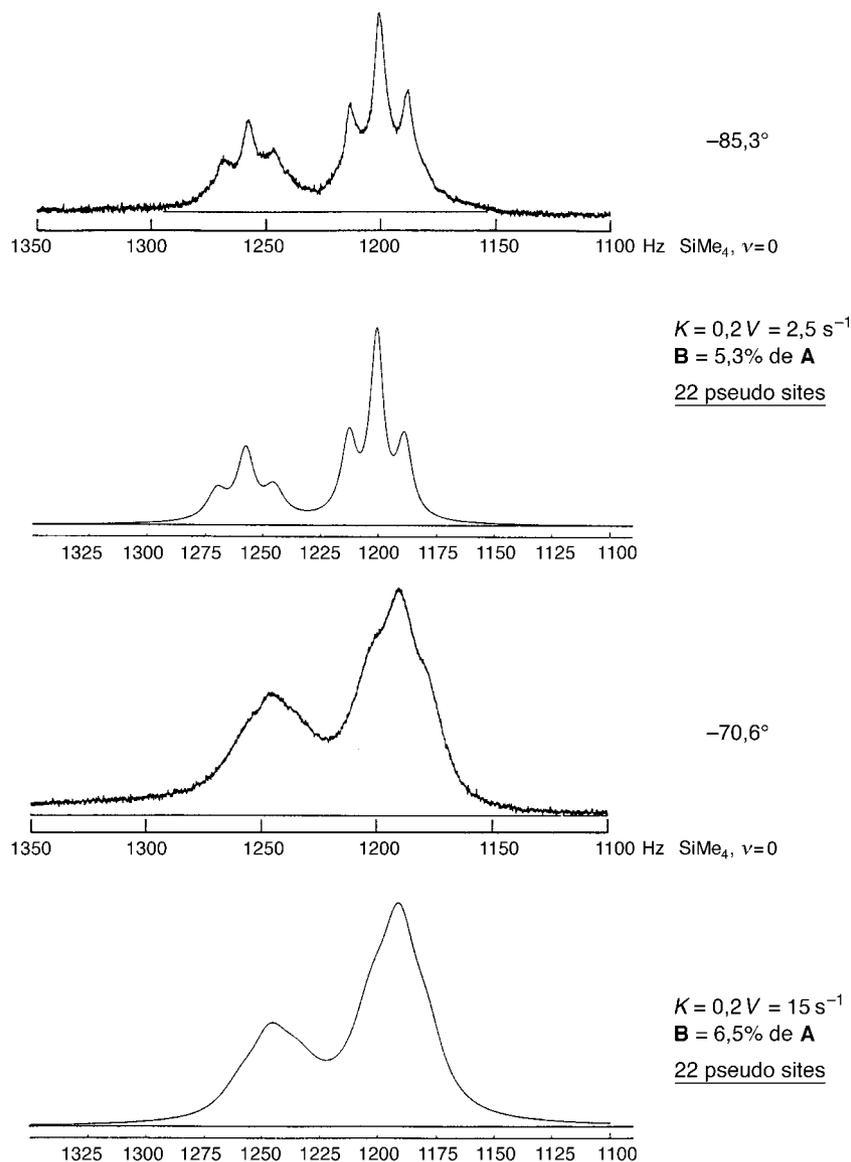


Fig. 29. Spectres RMN^1H (100 MHz) mesurés à $-85,3$ et $-70,6^\circ$ des protons intérieurs du conformère **A** du [24]-7³-annulène et leur simulation par calculs à 22 pseudo-sites, tenant compte de la présence du conformère **B** ($\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = 1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) et pour $V = 5 \text{ K}$

domaine de température est beaucoup plus sensible à la vitesse de la mobilité conformationnelle (K) qu'à la vitesse d'isomérisation de valence (V); elle est cependant sensible à la présence, en concentration très faible, de **B** (au travers des valeurs de K_{AB} et de K'_{AB} qui sont prises égales à K et des valeurs de K_{BA} et de K'_{BA} prises égales à $K \times 100/b$, ainsi, évidemment, des populations des différents sites et pseudo-sites).

Nous n'écrivons pas ici la matrice stochastique d'échange **A** de dimension 22×22 , ni le vecteur population **W** (vecteur ligne de dimension 1×22), ni les matrices diagonales **Nu** et **A** (de dimension 22×22). Elles peuvent être très aisément établies en se basant sur le diagramme d'échange de la *fig. 28* et sur les considérations vues aux *chap. 3.3.5* et *3.6.2*.

Les valeurs de K trouvées par ces calculs à 22 sites (qui prennent en considération le fait que la mobilité conformationnelle de **A** entre -90° et -50° implique également le passage *via* le conformère **B**) sont, cette fois, en accord avec celles obtenues avec les simulations des spectres observés entre -50° et $+35^\circ$ (calculs à 16 sites). Les valeurs de K trouvées pour ces deux domaines de température donnent en effet, lors de leur régression suivant l'expression d'Arrhénius, deux droites pratiquement dans le prolongement l'une de l'autre. La régression de toutes les valeurs de la vitesse K déterminées en prenant $V=5K$ et $\Delta_r G(\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}) = 1,10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, et cela à toutes les températures étudiées (de -95° à $+35,4^\circ$), est représentée sur la *fig. 30*; elle nous donne les paramètres d'Arrhenius suivants:

$$E_a = 10,83 \pm 0,09 \text{ et } \log A = 12,91 \pm 0,09 .$$

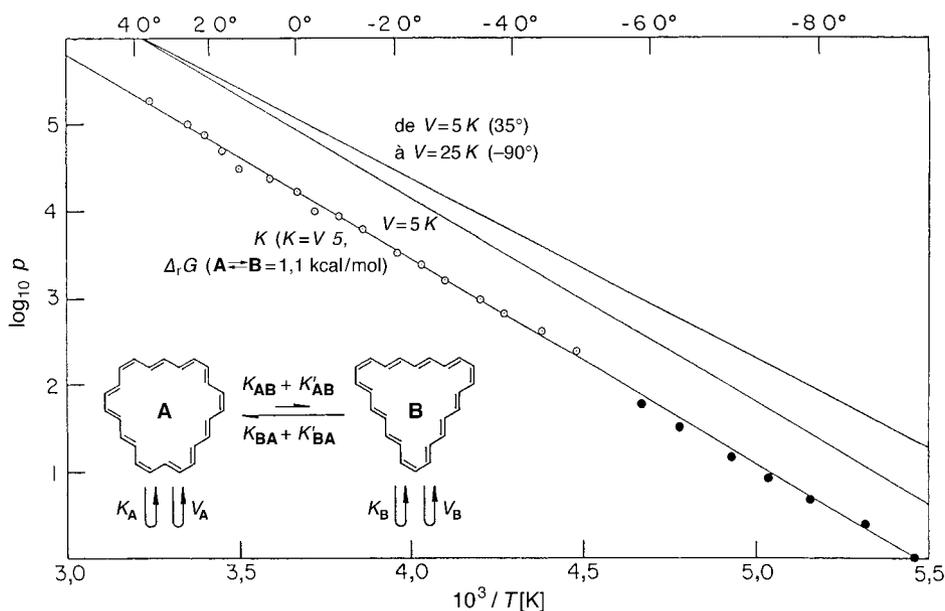


Fig. 30. Régression, suivant l'équation d'Arrhenius, de toutes les mesures de la vitesse K de la mobilité conformationnelle du 7^3 -[24]annulène. ●: Résultats des simulations des spectres mesurés entre -90° et -50° (calculs à 22 sites). ○: Résultats des simulations des spectres mesurés entre -50° et $+35^\circ$ (calculs à 16 sites).

4. Discussion des résultats. – Nous avons montré que la dynamique du [24]-7³-annulène devait impliquer, pour que l'on puisse reproduire, par calcul, les spectres observés entre -50° et -30° , un équilibre dynamique entre deux conformères **A** et **B**, chacun de ces conformères étant le siège de deux processus isodynamiques: une mobilité conformationnelle et un 'bond shift'.

Dans les calculs à effectuer, nous avons supposé que la vitesse de la mobilité conformationnelle dans chacun des conformères était identique, *i.e.* $K_A = K_B = K$. On a de plus admis que l'interconversion des deux conformères l'un dans l'autre se fait par deux processus non-isodynamiques dont les vitesses pouvaient être égalées à K ($K_{AB} = K'_{AB} = K$ pour la transformation de **A** en **B**) et à $K \cdot [\mathbf{A}]/[\mathbf{B}]$ ($K_{BA} = K'_{BA} = K \cdot [\mathbf{A}]/[\mathbf{B}]$ pour la transformation inverse de **B** en **A**). Toutes ces suppositions trouvent leur justification dans le fait que tous ces processus de dynamique conformationnelle se font par des rotations simultanées autour de six liaisons simples sans déformation des angles de valence ni des longueurs des liaisons. Ce dernier point est mis en évidence avec des modèles moléculaires appropriés, mais aussi par calculs en considérant le groupe de symétrie du squelette de carbone de chacun des différents états fondamentaux et de transition, puis en recherchant alors le nombre de paramètres structuraux indépendants pour chacun des différents états. (Le nombre de paramètres structuraux indépendants pour une structure de symétrie donnée est égal au nombre de vibrations totalement symétriques qu'implique le groupe de symétrie).

Pour la mobilité conformationnelle décrite par K , nous avons donc les paramètres cinétiques donnés dans le *tab. 6*. Dans ce tableau, ces paramètres sont comparés à ceux mesurés sur les deux configurations du [16]annulène. Ainsi l'enthalpie d'activation

Tab. 6. Paramètres cinétiques pour la mobilité conformationnelle du [24]-7³-annulène (les deux conformères **A** et **B** sont considérés dans la dynamique) comparés à ceux observés sur les deux configurations du [16]annulène

	$E_{a(v)}$ [kcal · mol ⁻¹]	$\log A_k$	$K(0^\circ)$ [s ⁻¹]	ΔH_k^+ (0°) [kcal · mol ⁻¹]	ΔS_k^+ (0°) [e.s.u.]	ΔG_k^+ (0°) [kcal · mol ⁻¹]
[24]-7 ³ -Annulène	10,83 ± 0,09	12,91 ± 0,12	$17,7 \cdot 10^3 \pm 1,0 \cdot 10^3$	10,29 ± 0,09	$-1,26 \pm 0,54$	10,63 ± 0,09
[16]-85-Annulène	9,15 ± 0,08	13,16 ± 0,09	$690 \cdot 10^3$	8,61 ± 0,08	$-0,15 \pm 0,42$	8,65 ± 0,02
[16]-9-Annulène	8,20 ± 0,12	13,79 ± 0,15	$17 \cdot 10^6$	7,66 ± 0,12	$2,8 \pm 0,7$	6,90 ± 0,03

pour la mobilité conformationnelle est plus élevée dans le [24]-7³-annulène que dans les [16]-85- et [16]-91-annulènes. Cela n'a rien d'étonnant car pour faire un changement de conformation dans le [24]annulène, on doit effectuer des rotations autour de six liaisons simples, tandis que pour le [16]annulène, les rotations autour de quatre liaisons suffisent. Il nous reste encore à comprendre la signification de l'entropie d'activation négative observée; cette interprétation nécessite la détermination de la multiplicité du chemin réactionnel qui résulte des hypothèses faites, à savoir le fait d'avoir posé

$$K_A = K_B = K, K_{AB} = K'_{AB} = K \text{ et } K_{BA} = K'_{BA} = K[\mathbf{A}]/[\mathbf{B}] \text{ avec } \Delta_r G = -RT \ln ([\mathbf{B}]/[\mathbf{A}]).$$

La détermination des paramètres cinétiques pour le processus de 'bond shift' est, elle, plus aléatoire. Nous avons vu que la simulation des spectres impliquait un choix de la vitesse V telle que V soit compris entre $5K$ et $25K$, ceci en supposant que ce

processus isodynamique a la même vitesse dans les deux conformères, c'est-à-dire que $V_{\mathbf{A}} = V_{\mathbf{B}} = V$. En fait, toutes les valeurs de K reportées sur le diagramme d'*Arrhenius* de la *fig. 30* ont été calculés avec le choix $V = 5 K$ et en tenant compte de la dépendance du rapport \mathbf{B}/\mathbf{A} de la température *via* la valeur de $\Delta_r G = 1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans ces conditions, nous pouvons tracer la droite d'*Arrhenius* *parallèle* à la droite de régression des valeurs de K , ce qui conduirait aux paramètres cinétiques pour le processus V donnés dans le *tab. 7*.

Tab. 7. Paramètres cinétiques pour le 'bond shift' dans le [24]-7³-annulène calculés sur la base $V = 5 K$ et en supposant une variation du rapport V/K avec la température comme indiquée, et paramètres cinétiques pour le même processus trouvés sur les deux configurations du [16]annulène

	$E_{a(v)}$ [kcal · mol ⁻¹]	log A_v	$V(0^\circ)$ [s ⁻¹]	$\Delta H_v^\ddagger(0^\circ)$ [kcal · mol ⁻¹]	$\Delta S_v^\ddagger(0^\circ)$ [e.s.u.]	$\Delta G_v^\ddagger(0^\circ)$ [kcal · mol ⁻¹]
[24]-7 ³ -Annulène ($V = 5 K$)	10,83 ± 0,09	13,61 ± 0,12	88,5 · 10 ³ ± 1,0 · 10 ³	10,29 ± 0,09	1,93 ± 0,54	10,30 ± 0,09
[24]-7 ³ -Annulène ($V: 5 K$ à $25 K$)	9,58 ± 0,09	12,80 ± 0,20	130 · 10 ³	9,04 ± 0,09	-1,77 ± 0,65	9,52 ± 0,10
[16]-85-Annulène	8,75 ± 0,14	12,81 ± 0,73	625 · 10 ³	8,23 ± 0,14	-1,70 ± 0,3	8,70 ± 0,14
[16]-91-Annulène ($V_{91} \approx K_{91}$)	8,20 ± 0,12	13,79 ± 0,15	17 · 10 ⁶	7,66 ± 0,12	2,8 ± 0,7	6,90 ± 0,03
[16]-91-Annulène ($V_{91} \approx 4 K_{91}$)	7,37 ± 0,12	12,62 ± 0,13	5,3 · 10 ⁶	6,83 ± 0,12	-2,61 ± 0,61	7,54 ± 0,02

Considérer que $\Delta_r G = G_{\mathbf{B}} - G_{\mathbf{A}}$ est indépendant de la température revient à admettre que les deux conformères \mathbf{A} et \mathbf{B} ont la même entropie. Or si l'on tient compte de la contribution à l'entropie du terme lié au nombre de configurations nucléaires isométriques correspondant à chaque canevas nucléaire représentatif des conformères, il devient évident que l'entropie du conformère \mathbf{B} doit être supérieure à celle de \mathbf{A} . Ces contributions aux entropies $S_{\mathbf{A}}$ et $S_{\mathbf{B}}$ seraient en effet les suivantes:

pour \mathbf{A} :	symétrie C_{3h} , (chiral),	nombre de structures isométriques 16,	contribution à $S_{\mathbf{A}} = R \cdot \ln 16$;
pour \mathbf{B} :	symétrie C_3 (chiral),	nombre de structures isométriques 32,	contribution à $S_{\mathbf{B}} = R \cdot \ln 32$;
	symétrie C_1 (chiral),	nombre de structures isométriques 96,	contribution à $S_{\mathbf{B}} = R \cdot \ln 96$.

La différence entre les entropies de \mathbf{B} et de \mathbf{A} pourrait alors être de l'ordre de:

$R (\ln 32 - \ln 16) = 1,38 \text{ e.s.u.},$	pour \mathbf{B} avec une symétrie C_3 ,
$R (\ln 96 - \ln 16) = 3,56 \text{ e.s.u.},$	pour \mathbf{B} avec une symétrie C_1 ,
$R (\ln 128 - \ln 16) = 4,13 \text{ e.s.u.},$	pour \mathbf{B} avec un mélange de structures C_3 et C_1 .

Il est dès lors correct d'admettre que la valeur de $\Delta_r G$, dont les limites ont été fixées par les calculs de simulation à 16 sites (voir précédemment), varie avec la température de la manière suivante (la différence d'enthalpie $H_B - H_A$ vaudrait alors 1,445 kcal·mol⁻¹):

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = 1445 - RT \cdot (\ln 32 - \ln 16) = 1445 - 1,377 \cdot T \text{ [cal} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}.$$

Ceci nous conduit à réévaluer la composition d'équilibre **B/A** comme suit:

pour	-90°,	$\Delta_r G = 1193 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$,	B = 0,038 A ;
pour	-29,6°,	$\Delta_r G = 1109 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$,	B = 0,101 A ;
pour	+35°,	$\Delta_r G = 1020 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$,	B = 0,189 A .

En conséquence, nous considérerons que le rapport V/K n'est pas constant mais est égal à 25 à -90° et à 5 à +35°. Ceci est beaucoup plus réaliste que de considérer V/K constant car les vibrations hors plan, dont l'amplitude augmente avec la température, conduisent à une augmentation plus lente des valeurs de V . En conséquence, sur la *fig. 30* nous avons tracé une nouvelle droite d'*Arrhénius* qui devrait être plus proche de la réalité et mieux exprimer la dépendance de V avec la température. Cette droite conduit aux paramètres cinétiques repris dans le *tab. 7*, tableau dans laquelle sont données également les valeurs de V observées sur les deux configurations du [16]annulène.

Il faut remarquer ici que les erreurs affectant les différents paramètres pour le 'bond shift' dans le [24]-7³-annulène et dans le [16]-91-annulène sont certainement plus importantes que celles indiquées; ces dernières sont en effet basées sur la régression des valeurs de K dans le cas du [24]-7³-annulène et sur la régression des valeurs de K_{91} dans le cas du [16]-91-annulène; elles ne tiennent donc pas compte des approximations introduites par les choix arbitraires des rapports V/K .

Néanmoins on peut noter que l'enthalpie d'activation pour les processus isodynamiques du 'bond shift' observés dans le [24]-7³-annulène (même dans l'approximation pour laquelle V varie de 5 K à 25 K) est plus grande que celles observées avec les deux configurations du [16]annulène. Ceci correspond de façon qualitative aux calculs de ΔH_v^\ddagger que nous avons effectués en utilisant la méthode HMO modifiée de *Longuet-Higgins* et *Salem* [17]. Suivant les résultats de ces calculs, l'enthalpie d'activation pour le 'bond shift' dans les [4N]annulènes doit augmenter de façon continue avec la dimension de l'anneau comme le montre la *fig. 31* dans laquelle les résultats des calculs sont reportés.

L'enthalpie d'activation pour le 'bond shift' dans un [4N]annulène est la différence d'énergie entre l'état de transition plan à doubles liaisons délocalisées et l'état fondamental à doubles liaisons localisées. Elle a la même valeur absolue que l'énergie de résonance lorsque, comme dans le cas du [24]-7³-annulène, l'état fondamental est plan. Il est intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus pour le [24]-7³-annulène (D_{3h}), ainsi que ceux obtenus sur les [18]-, [16]-, [12]- et [8]annulènes, avec les énergies de résonance calculées par *Dewar* et *Gleicher* [18] (méthodes utilisées: PPP [19] et SPO 'split π orbital'). Le *tab. 8* montre que les énergies de résonance que nous avons trouvées ont le même signe que les valeurs calculées, mais que les valeurs absolues trouvées ne correspondent pas toujours aux calculs.

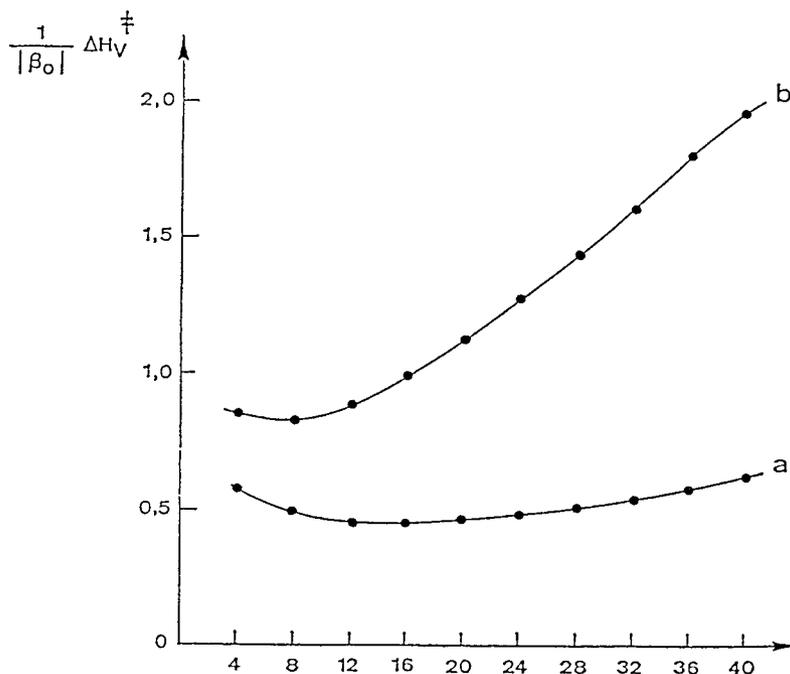


Fig. 31. Enthalpie d'activation pour le 'bond shift' dans les $[4N]$ annulènes plans en fonction de la grandeur de l'anneau. Les calculs des énergies π et σ des structures avec localisation des doubles liaisons sont fonction du choix du paramètre a dans l'intégrale de résonance $\beta(r) = \beta_0 \exp[(1,397 - r)/a]$.

a) Calculs avec $a = 0,3106$, cf. Longuet-Higgins et Salem [17],

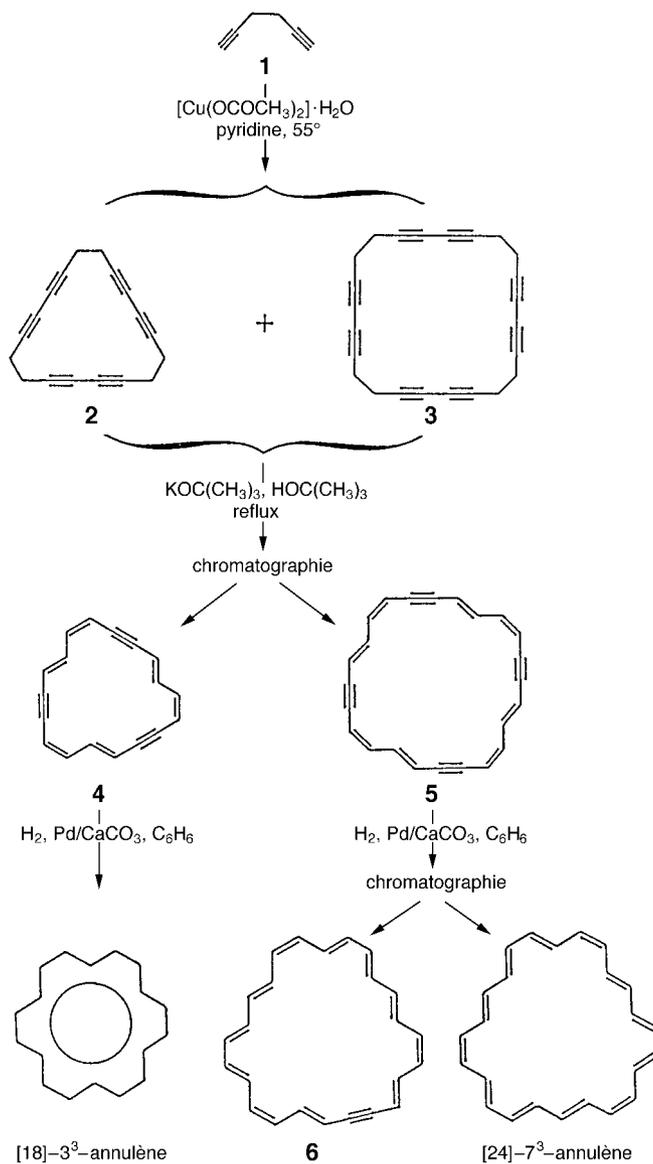
b) Calculs avec $a = 0,210$, cf. Gouterman et Wagnière [18].

Tab. 8. Comparaison des énergies de résonance dans les annulènes déduites de résultats expérimentaux avec les énergies de résonance calculées

	Calculus		Valeurs expér. (méthode)	
	PPP	SPO		
[4]Annulène	-12,32	-18,89		
[6]Annulène	30,40	30,40	36	(thermochimie)
[8]Annulène	-2,49	-7,54	-3,8	(RMN dynamique [5])
[10]Annulène	24,48	24,89		
[12]Annulène	3,02	1,17	?	(RMN dynamique [5])
[14]Annulène	15,89	14,37	10,2	(RMN dynamique [5])
[16]Annulène	0,99	-3,11	-8,2	(RMN dynamique [5])
[18]Annulène	8,81	6,39	37,0	(thermochimie [21])
[20]Annulène	2,77	-7,26		
[22]Annulène	5,28	2,07		
[24]Annulène	-7,04	-12,34	-9,04 à -10,29	(RMN dynamique)

5. Détails expérimentaux. – 5.1. *Synthèse du [18]annulène et du [24]annulène.* Nous avons effectué la synthèse des [18] et [24]annulènes en suivant la méthode de Sondheimer et Stöckel [22] résumée par le schéma ci-dessous. Comme le montre ce schéma, les deux annulènes sont issus d'une même réaction: le couplage oxydatif de la 1,5-hexadiyne par l'acétate cuivrique dans la pyridine, suivi d'un réarrangement basique avec le tert-butoxyde de potassium donne les didéhydro-annulènes (**4** et **5**).

Schéma. Synthèse des [18]annulène et [24]annulène suivant Sondheimer et collaborateurs. [1].



Couplage oxydatif. Dans un ballon à trois cols de 7,5 l, on introduit 600 g (3 mol) d'acétate cuivrique et 3,8 l de pyridine. La suspension est portée à 55° et agitée 1 h à cette température. On ajoute lentement et sous forte agitation 50 g (0,64 mol) de hexa-1,5-diyne (**1**) dissous dans 400 ml de pyridine. On laisse agiter, toujours à 55°, pendant 2 h. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 0° et filtré (filtrat A). Le résidu est lavé avec un mélange d'éther et de benzène et filtré (filtrat B); le résidu est également lavé et filtré de même (filtrat C). Le sirop obtenu est alors mélangé aux filtrats B et C puis, après agitation forte, ce mélange est de nouveau filtré. Le résidu de cette filtration est lavé et

filtré comme précédemment. Tous les filtrats sont rassemblés, lavés, neutralisés et séchés. Après évaporation du solvant, on a obtenu 16 g de produit brut (produits **2** et **3**).

Préparation du tris-didéhydro-[18]annulène (4) et du tétra-didéhydro-[24]annulène (5). Le produit brut obtenu précédemment ainsi que 800 ml de benzène sont introduits dans un ballon de 2 l muni d'un condenseur à reflux surmonté d'un tube à chlorure de calcium. Le benzène est porté à ébullition et le résidu se dissout. On refroidit puis on ajoute rapidement 800 ml d'une solution saturée de *t*-BuOK dans *t*-BuOH. Ce mélange est alors chauffé à reflux pendant 30 min, puis versé dans un mélange de 1,5 l d'éther et de 1 kg de glace pilée. Après agitation, on laisse reposer quelques minutes. On filtre et sépare la phase organique. Celle-ci est lavée et séchée, puis le solvant est évaporé. Le résidu visqueux est dissout dans 60 ml de benzène et chromatographié sur alumine. La colonne est éluée avec un mélange de pentane et éther (90:10 *v/v*). On augmente progressivement la proportion d'éther, et pour le rapport 80:20 de pentane/Et₂O on observe la formation, sur la colonne, de deux bandes colorées; la première correspond au tris-didéhydro-[18]annulène (**4**) et la seconde au tétra-didéhydro-[24]annulène (**5**). Le produit **4** est élué avec un mélange 80:20 de pentane/Et₂O et le produit **5** avec un mélange des plus en plus riche en éther (allant de 70:30 jusqu'à 50:50). On obtient ainsi 600 mg de tris-didéhydro-[18]annulène (**4**) et 200 mg de tétra-didéhydro-[24]annulène (**5**).

Préparation et purification du [24]annulène. 50 ml de benzène, 1 g de Pd/CaCO₃ et 200 mg de tétra-didéhydro-[24]annulène (**5**) sont introduits dans un erlenmeyer de 300 ml ainsi qu'un barreau d'agitation magnétique. Cet erlenmeyer est monté sur un appareil d'hydrogénation qui est mis sous vide puis rempli d'hydrogène. La burette à gas est ensuite remplie d'hydrogène et l'agitateur magnétique mis en marche. L'hydrogénation est poursuivie jusqu'à ce que 190 ml (~ 6,5 équiv. molaires) d'hydrogène soient absorbés. La suspension de catalyseur est filtrée, le solvant évaporé et le résidu dissout dans 5 ml d'éther. Cette solution est alors chromatographiée sur une colonne d'alumine imprégnée de nitrate d'argent et conditionnée à l'éther. En éluant avec de l'éther, on obtient d'abord le tétra-didéhydro-[24]annulène (**5**) resté inchangé, puis le monodidéhydro-[24]annulène (**6**). On continue à éluer avec de l'éther puis, avec un mélange Et₂O/benzène (50:50), on obtient finalement le [24]annulène. Après recristallisation hors de la solution dans le mélange Et₂O/benzène, on obtient 25 mg de [24]annulène pur (rendement: 0,46% par rapport à l'hexadiyne utilisé).

Les 25 mg de [24]annulène sont scindés immédiatement en 3 prises de 7,5 à 8 mg et isolées dans des papillotes en feuille d'aluminium. Celles-ci sont introduites dans un tube en pyrex que l'on évacue, scelle sous vide et conserve à -30°.

5.2 Spectroscopie RMN-¹H. Tous les spectres RMN-¹H ont été enregistrés sur un spectromètre *Varian XL-100*. La cavité du spectromètre peut être refroidie par un courant d'azote sec ayant préalablement passé dans un échangeur de chaleur plongé dans l'azote liquide. L'azote est réchauffé à son entrée dans la cavité et la température à l'intérieur de celle-ci est maintenue constante par un dispositif de régulation, l'élément sensible étant un thermomètre *PT-100*. La température est mesurée avec un thermocouple cuivre-constantan introduit dans un tube RMN de 5 mm de diamètre et contenant un volume de solvant équivalent à celui de la solution à étudier. Pendant cette mesure de température, la source haute fréquence est enclenchée et la même puissance que celle utilisée pour la prise des spectres est ajustée.

Les spectres ont été mesurés sur une solution dont la composition est la suivante: 7,8 mg de [24]annulène sont dissous dans 0,7 ml d'un mélange de (D₈)THF + CS₂ (2/1 en volume) et contenant une trace de tétraméthylsilane (TMS). Cette solution est dégazée et scellée sous vide dans un tube RMN de 5 mm de diamètre et à paroi mince.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274.
- [2] G. Polyà, *Acta Math.* **1937**, *68*, 145.
- [3] N. G. de Bruijn, 'Polyà's Theory of Counting', 'Applied Combinatorial Mathematics', Ed. E. F. Beckenbach, Wiley, New York, 1964, chap. 5; C. Berge, 'Principes de combinatoire', Dunod, Paris, 1968, chap. 5.
- [4] I. C. Calder, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 904.
- [5] a) J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *25*, 573; b) J.-M. Gilles, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 1969.
- [6] J. F. M. Oth, J.-M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *60*, 6259.
- [7] S. M. Johnson, I. C. Paul, G. S. D. King, *J. Chem. Soc. B*, **1970**, 643.
- [8] J.-M. Gilles, 'Programme LSHHR', écrit en 1967 (non publié).
- [9] K. J. Leidler, 'Chemical Kinetics', 3ème éd., Harper & Row Publishers, New York, 1987, p. 121.

- [10] E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen, J. F. M. Oth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 281; J. F. M. Oth, résultats non-publiés.
- [11] J. F. M. Oth, en préparation.
- [12] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445.
- [13] R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 888; R. Kubo, *ibid.* **1954**, *9*, 935; *Lect. Theor. Phys.* **1959**, *1*, 120 (ed. Brittin).
- [14] R. A. Sack, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 163.
- [15] A. T. Baruchareid, 'Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications', McGraw Hill, 1960.
- [16] J.-M. Gilles, 'Programme LSHKUBO', écrit en 1966 et modifié plusieurs fois (non publié).
- [17] H. C. Longuet-Higgins et L. Salem, *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **1959**, *251*, 172; L. Salem, 'The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems', W. A. Benjamin, **1966**, voir spécialement le chapitre 8.
- [18] M. Gouterman, G. Wagnière, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1188.
- [19] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 685.
- [20] Méthode PPP (Pople, Pariser et Parr): J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 1375; A. Brickstock, J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, *50*, 901; R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 466, 767.
- [21] J. F. M. Oth, J.-C. Bünzli, Y. de Julien de Zélicourt, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2276.
- [22] F. Sondheimer, K. Stöckel, *Organic Synthesis* **1974**, *84*, 1.

Reçu le 10 novembre 1998