

MOBILITE CONFORMATIONNELLE ET ISOMERIE DE VALENCE RAPIDE REVERSIBLE

DANS LE [16] ANNULENE.

J. F. M. Oth et J. M. Gilles

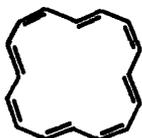
Union Carbide European Research Associates, s. a., Bruxelles 18, Belgique.

(Received in France 13 November 1968; received in UK for publication 18 November 1968)

Les synthèses du [16] annulène, $C_{16}H_{16}$, de Sondheimer et Gaoni (1) et de Schröder et Oth (2) conduisent au même isomère. Ce fait est, à première vue, assez surprenant étant donné que l'on peut envisager pour cette molécule 18 configurations admissibles différant par la nature (cis ou trans) et la séquence des liaisons doubles (3).

Il s'agissait donc de déterminer la configuration du [16] annulène obtenu et de comprendre pourquoi le même isomère se forme au cours de deux synthèses aussi différentes.

Sans pouvoir le prouver, Sondheimer et Gaoni (1) avaient suggéré que leur [16] annulène pouvait avoir la configuration 85 dans laquelle les liaisons doubles sont alternativement cis et trans (3).



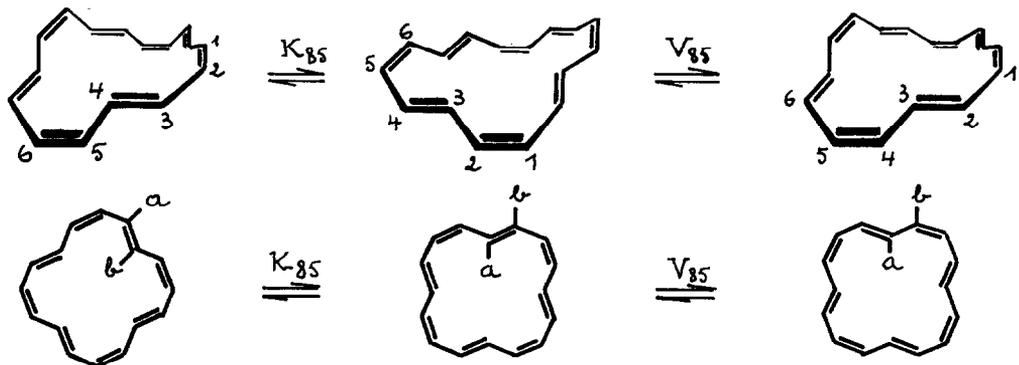
C T C T C T C T

[16]-85 - annulène

Nous avons montré que le spectre de résonance magnétique nucléaire du [16] annulène dépend de la température et que la configuration 85 permettait de bien interpréter les spectres initialement observés (2). Aux très basses températures (inférieures à $-90^{\circ}C$), les quatre protons intérieurs à l'anneau donnent un triplet situé à très bas champ ($\tau = -0,56$ à $-130^{\circ}C$) en raison d'un courant d'anneau paramagnétique (4), tandis que les 12 protons extérieurs donnent un multiplet centré à $\tau = 4,67$ (voir fig.2). Au-dessus de $-60^{\circ}C$, tous les protons sont magnétiquement équivalents et donnent une raie unique dont la largeur $\Delta\nu$ est d'autant plus petite que la température est élevée (à $-30^{\circ}C$, $\tau = 3,26$ et $\Delta\nu = 4,8$ Hz). Pour expliquer cette équivalence des protons, nous avons postulé que la conformation la plus stable du [16]-85 - annulène est formée par quatre résidus butadiène transoides (plans) réunis par quatre liaisons simples autour desquelles l'angle de torsion devrait être voisin de 60° (symétric \mathfrak{S}_4)(5).

Quelle que soit d'ailleurs la conformation du [16]-85-annulène en solution, deux transformations isodynamiques rapides (mouvements internes reliant des structures d'équilibre de même énergie (6)) sont nécessaires pour que tous les protons deviennent équivalents:

- une rotation simultanée autour de toutes les liaisons simples qui amène dans le même plan tantôt les atomes de carbone 1, 2, 3 et 4, tantôt les atomes de carbone 3, 4, 5 et 6 (la vitesse de passage d'une conformation à l'autre identique est notée K_{85});
- une isomérisation de valence rapide et réversible, de vitesse V_{85} , par laquelle les électrons π migrent des liaisons doubles vers les liaisons simples.



Sous l'effet de ces deux processus, la molécule peut parcourir 8 structures équivalentes (superposables) et tout proton peut occuper successivement les 4 sites magnétiques différents que présente cette configuration (voir figure 1, schéma relatif au [16]-85-annulène).

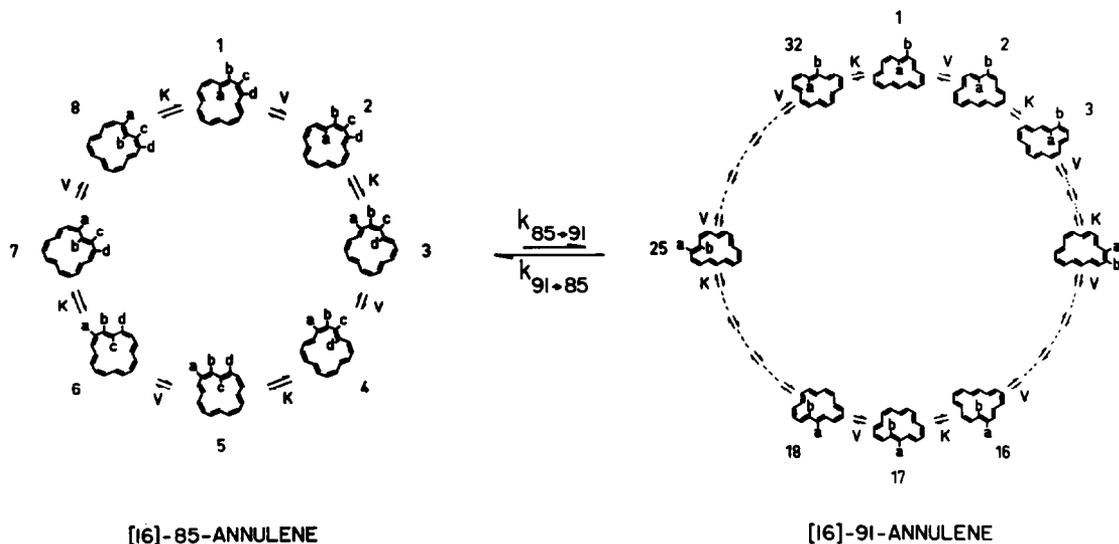
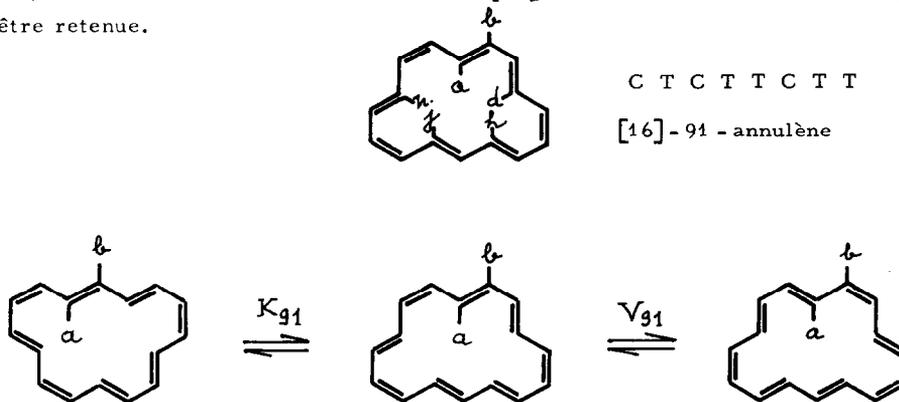


Figure 1.

Nous avons entrepris l'analyse quantitative des spectres afin de vérifier la validité du mécanisme d'échange proposé et de déduire les valeurs des vitesses K_{85} et V_{85} . La méthode que nous avons utilisée est celle de Anderson - Kubo - Sack (7) : la forme de raie $I = f(\nu)$ est calculée pour des valeurs de K_{85} et V_{85} que l'on modifie jusqu'à obtenir une reproduction exacte de la forme de raie expérimentale.

Nos spectres initiaux (2) n'étant pas assez bons pour ce genre d'analyse, nous avons cherché à en enregistrer de meilleurs. En fait, il nous fallait trouver un solvant dans lequel la solubilité du [16]annulène reste bonne aux très basses températures. Nous avons finalement retenu le système CS_2 (20% en vol.) + THF- d_8 (80% en vol.) et réenregistré les spectres de 2,5° en 2,5° dans le domaine de températures compris entre -150° et 0°C ; la solution étudiée contenait 15 mg d'annulène dans 0,3 ml de solution. Les spectres les plus caractéristiques sont reproduits sur la figure 2.

L'analyse de ces nouveaux spectres nous a permis de conclure qu'en solution, la configuration 85 est, en fait, en équilibre dynamique avec la configuration 91. Il est en effet impossible, à l'aide du seul isomère 85, de reproduire par calcul les spectres observés et, en particulier, les deux paliers à -83°C et la relative finesse à -67°C de la raie à $\tau = 2,93$. Nous avons été ainsi amenés à attribuer certains détails particuliers (palier situé à $\tau = 3,17$ dans le spectre mesuré à -83°C et raie située à $\tau \approx 2,93$ dans les spectres enregistrés entre -67°C et -60°C) à un second isomère. L'existence de celui-ci n'a plus fait de doute pour nous quand, dans les spectres enregistrés aux très basses températures (entre -150°C et -115°C), nous avons pu observer une bande assez faible centrée à $\tau = -1,55$. Nous avons attribué ce signal à des protons intérieurs à l'anneau de ce second isomère. Ce signal disparaît à -110°C alors que le triplet dû aux protons intérieurs du [16]-85-annulène est toujours bien résolu. Ceci implique que les protons intérieurs et extérieurs de ce second isomère échangent leurs sites magnétiques plus rapidement que dans le [16]-85-annulène pour donner, à -67°C, la raie étroite centrée à $\tau = 2,93$. Nous avons cherché pour quelle configuration l'équivalence de tous les protons peut être réalisée par des transformations isodynamiques analogues à celles invoquées dans le cas du [16]-85-annulène. Seule la configuration 91 doit être retenue.



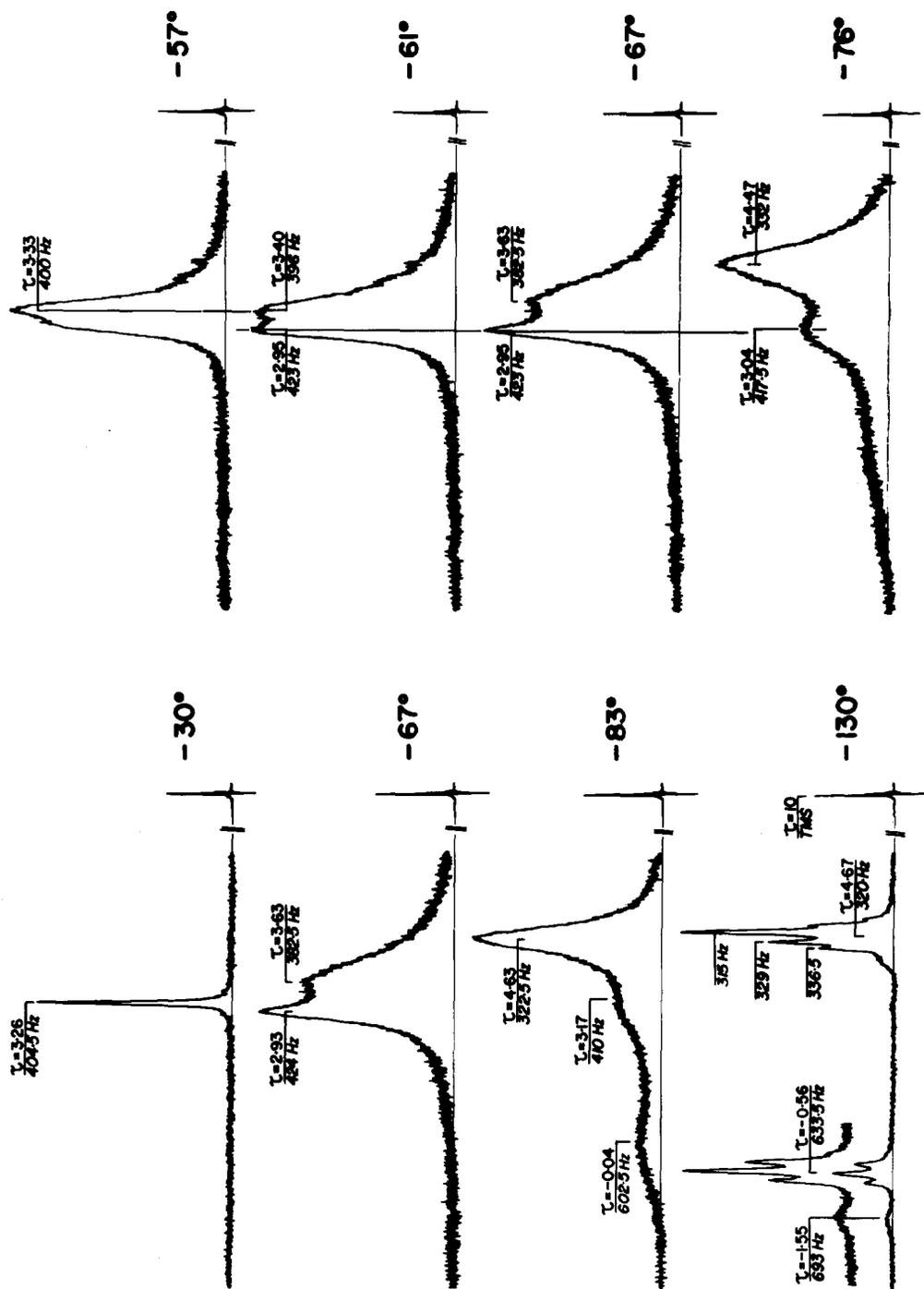
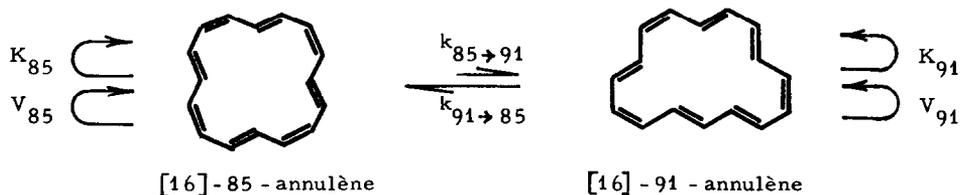


Figure 2 : Spectres RMN (60 MHz) du [16] annulène à différentes températures.

La figure 1 montre que, grâce aux deux processus K_{91} et V_{91} , l'isomère 91 passe par 32 structures équivalentes et que tout proton peut occuper, à tour de rôle, chacun des 16 sites magnétiques différents que présente cette configuration. Il nous a été impossible de "geler" les deux processus K_{91} et V_{91} et d'observer les raies du spectre statique de la configuration 91. Outre les trois protons intérieurs a, h et j responsables du signal observé à $\tau = -1,5$ (à -130°C), la configuration 91 compte encore deux protons intérieurs d et n. L'analyse théorique montre que, par mobilité conformationnelle, ces deux protons échangent très rapidement leur environnement magnétique avec celui des protons extérieurs adjacents; à très basse température, leur signal, plus élargi que celui des 3 autres protons intérieurs, doit se trouver en-dessous du triplet à $\tau = -0,56$ ainsi que le montrent les mesures de l'intensité relative des différents signaux. Le signal des protons extérieurs de la configuration 91 est superposé à celui des protons extérieurs de 85. En effet, en adoptant pour les signaux masqués du 91 les déplacements chimiques du 85 à -130°C , on trouve pour la position de la raie fine à -67°C (échange rapide) la valeur $\tau = 2,85$ en excellent accord avec la valeur expérimentale. La preuve de la structure 91 résulte donc surtout de l'analyse de la dynamique que présente cet isomère.

A -57°C , les vitesses $k_{85 \rightarrow 91}$ et $k_{91 \rightarrow 85}$ des processus transformant les structures 85 et 91 entre elles sont suffisamment élevées pour provoquer la coalescence des raies simples dues aux deux isomères: Ceux-ci, en équilibre dynamique rapide, donnent ainsi une raie unique centrée à $\tau = 3,26$ dont la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ est d'autant plus petite que la température est élevée (à -30°C $\Delta\nu = 4,8\text{ Hz}$).

Nous avons reproduit par calcul les formes de raie observées aux différentes températures en introduisant, dans la matrice d'échange de la théorie d'Anderson-Kubo-Sack (7), les six paramètres cinétiques V_{85} , K_{85} , V_{91} , K_{91} , $k_{85 \rightarrow 91}$ et $k_{91 \rightarrow 85}$ ainsi que les concentrations des deux isomères. Les paramètres qui permettent de reproduire au mieux le spectre obtenu à -60°C sont donnés ci-dessous à titre d'exemple:



$$K_{85} = 6635 \text{ sec}^{-1}$$

$$V_{85} = 6000 \text{ sec}^{-1}$$

$$V_{91} = K_{91} = 2,45 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{85 \rightarrow 91} = 17 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{91 \rightarrow 85} = 49 \text{ sec}^{-1}$$

$$K_{\text{éq.}} = [16] - 85 / [16] - 91 = 2,9$$

Les résultats détaillés de cette étude quantitative des spectres RMN du [16]annulène seront publiés prochainement (8).

Le mécanisme de passage d'une configuration à l'autre ([16] - 85 \rightleftharpoons [16] - 91) implique certainement lui-aussi des processus d'isomérisation de valence et de changement de conformation. la molécule passe même probablement par d'autres configurations intermédiaires d'énergie plus élevée. On comprend ainsi pourquoi les deux synthèses (1) et (2) du [16]annulène conduisent au même produit: les configurations initialement générées se transforment quasi instantanément, à la température de l'expérience, pour donner les isomères 85 et 91. Lors de la cristallisation, l'isomère 91 disparaît complètement au profit du [16] - 85 - annulène.

Références :

- (1) F. Sondheimer et Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4863 (1961).
- (2) G. Schröder et J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters, **34**, 4083 (1966).
- (3) Chaque configuration est indiquée par un nombre code établi de la manière suivante :
- on fait correspondre le chiffre 0 à chaque liaison double cis et le chiffre 1 à chaque liaison double trans;
 - on écrit la séquence des liaisons cis et trans sous la forme du plus petit nombre binaire compatible avec la configuration;
 - ce nombre binaire est alors transposé dans la base 10
 - exemple:
- séquence: C T C T T C T T

plus petit nombre binaire: 0 1 0 1 1 0 1 1

dans la base 10: $2^6 + 2^4 + 2^3 + 2 + 1 = 91$
- Cette molécule est appelée [16] - 91 - annulène. Ce codage est réversible et univoque.
- (4) J. A. Pople et K. G. Untch, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4811 (1966).
- (5) La détermination de structure par rayons X a montré que, dans le cristal, le [16]annulène adopte la configuration 85 ainsi que la conformation postulée (de symétrie \mathcal{D}_4); cependant, la molécule est nettement plus aplatie que prévu: l'angle de torsion autour des quatre liaisons simples reliant les résidus butadiène plans n'est que de 39°.
- G. King, résultats non publiés.
- (6) La notion de processus isodynamique a été introduite par S. L. Altmann, Proc. Royal Soc., **298 A**, 184 (1967).
- (7) P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
 R. Kubo et K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
 R. A. Sack, Mol. Phys., **1**, 163 (1958).
- (8) J - M. Gilles et J. F. M. Oth, en préparation.