

LE DIANION DU [16]ANNULÈNE

J. F. M. Oth, G. Anthoine et J - M. Gilles

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

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

Le polarogramme du [16] annulène dans la diméthylformamide anhydre présente deux ondes de réduction réversibles et à un électron. Ces deux ondes correspondent respectivement à la réduction du [16] annulène en son radical anion $R^{\cdot-}$ et à la réduction de ce dernier en dianion R^{2-} (1).

	$E_{1/2}$	Réversibilité	$n e^-$	Processus
1 ère onde	- 1,23 V	réversible	1 e^-	$R + 1 e^- \rightleftharpoons R^{\cdot-}$
2 ème onde	- 1,52 V	réversible	1 e^-	$R^{\cdot-} + 1 e^- \rightleftharpoons R^{2-}$

Les potentiels de demi-onde sont mesurés à 0° par rapport à une électrode au calomel (Hg / Hg₂Cl₂ + KCl 0,1 N).

Les potentiels de demi-onde rapportés dans le tableau indiquent que le dianion R^{2-} du [16]annulène peut être obtenu par réduction de cette molécule par les métaux alcalins.

Nous avons voulu préparer ce dianion aromatique (il possède 18 = 4n + 2 électrons π) afin d'élucider les points suivants :

- quelle est (ou sont) la (ou les) configuration(s) du dianion du [16]annulène ? Il faut se rappeler que le [16]annulène en solution est un équilibre dynamique entre les deux configurations 85 et 91 (2) :



- quelle est la stabilité thermique de ce dianion ?

- présente-t-il une dynamique par laquelle les protons extérieurs et intérieurs à l'anneau échangent leur environnement chimique (magnétique) comme c'est le cas pour la molécule neutre isoélectronique, le [18]annulène (3), ainsi que pour les molécules mères, les [16]-85 - et [16]-91 - annulènes (2).

Préparation, spectre RMN et structure du dianion du [16]annulène.

Nous avons préparé le dianion du [16]annulène en faisant réagir, à 0°C, une solution d'annulène dans le tétrahydrofurane perdeutééré anhydre (THF-d₈) avec du potassium.

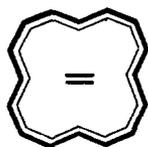
Le potassium a été distillé sous vide et condensé sous forme de miroir dans la partie supérieure d'un tube pour résonance magnétique nucléaire (RMN) contenant 15 mg d'annulène. On a ensuite condensé 0,3 ml de THF-d₈ sur l'annulène et scellé le tube. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de la solution originale a été mesuré à -30° à titre de comparaison. La solution a ensuite été mise plusieurs fois en contact avec le potassium à 0°C pour des durées déterminées. Les spectres RMN (à -30°C) et RPE (résonance électronique) ont été mesurés après chaque contact. La figure 1 reproduit certains des spectres RMN les plus caractéristiques.

La raie simple à $\tau = 3,18$ que donne la solution originale ($\Delta\nu = 6,5$ Hz à -30° environ) est très fortement élargie après un contact très bref (de l'ordre de la seconde) entre la solution et le potassium. Cet élargissement est probablement dû à l'échange rapide



la présence du radical anion étant, en effet, observée à ce stade de la réaction (signal RPE partiellement résolu). Après 30 secondes de contact, le spectre RMN présente deux bandes larges situées à $\tau = 4,0$ et $\tau = 7,3$ alors que le spectre RPE consiste en une raie large très intense et sans structure. Pour des temps de contact de plus en plus longs, les signaux RMN situés à $\tau = 4,0$ et $\tau = 7,3$ disparaissent au profit de trois nouveaux. Ceux-ci, centrés à $\tau = 1,17$, $\tau = 2,55$ et $\tau = 18,17$ ont des intensités relatives de 8:4:4 et ont une structure fine bien résolue. Ces signaux sont les seuls observables après 3 jours de contact (à 0°) entre la solution et le potassium et restent inchangés même pour un contact de plusieurs semaines. Aucun signal RPE n'est alors observable.

Nous attribuons ce spectre final au dianion du [16]annulène, plus précisément au dianion correspondant à la configuration 85, étant donné que cette structure est la seule à posséder 3 groupes de protons isochrones, le nombre de protons dans chaque groupe (8H, 4H, 4H) étant en accord avec les intensités relatives observées.



dianion du [16] - 85 - annulène

Il est intéressant de remarquer qu'un seul dianion est formé lors de la réduction du [16]annulène. On peut comprendre que le dianion de la structure 85 soit plus stable que celui du [16]-91 - annulène: le dianion tendant à adopter une structure plane, cette géométrie peut être réalisée avec une énergie plus basse dans le cas du [16]-85 - que dans le cas du

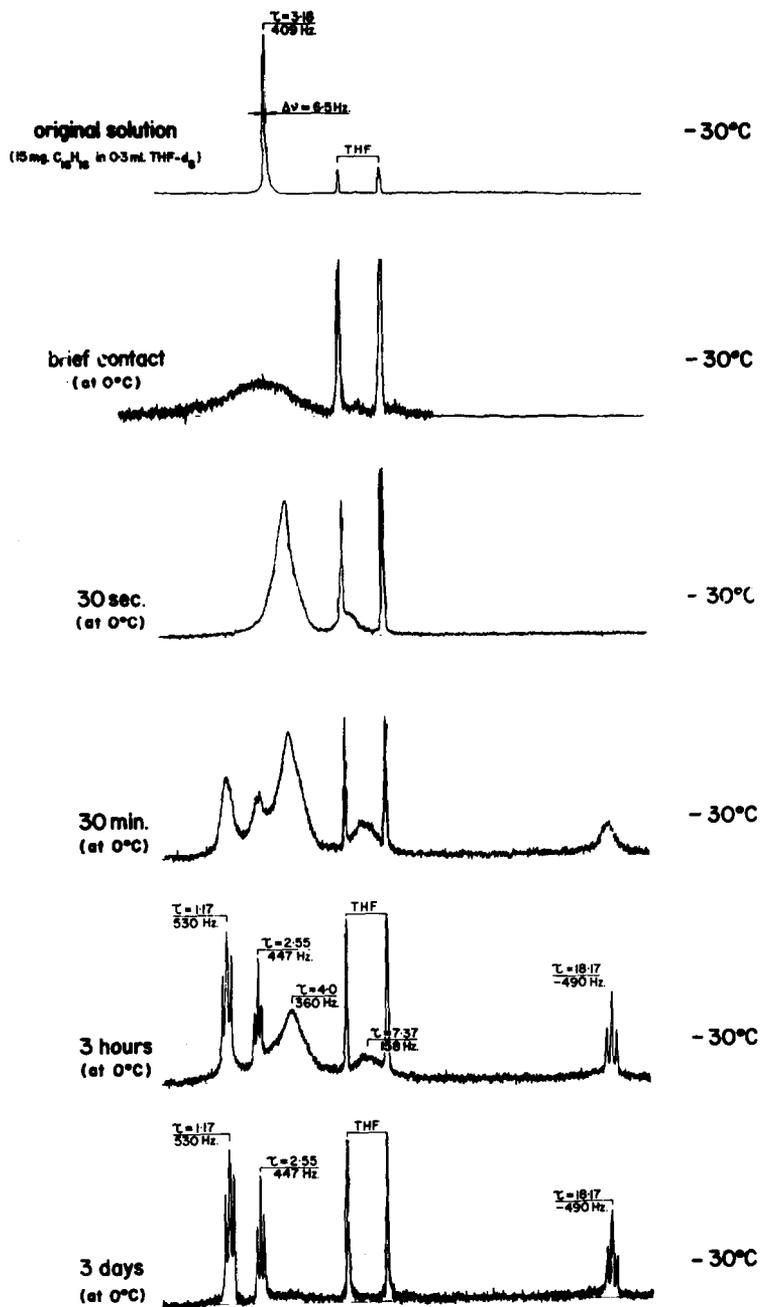


Figure 1 : Evolution du spectre RMN (60MHz) du [16] annulène avec la durée du contact entre la solution et le potassium.

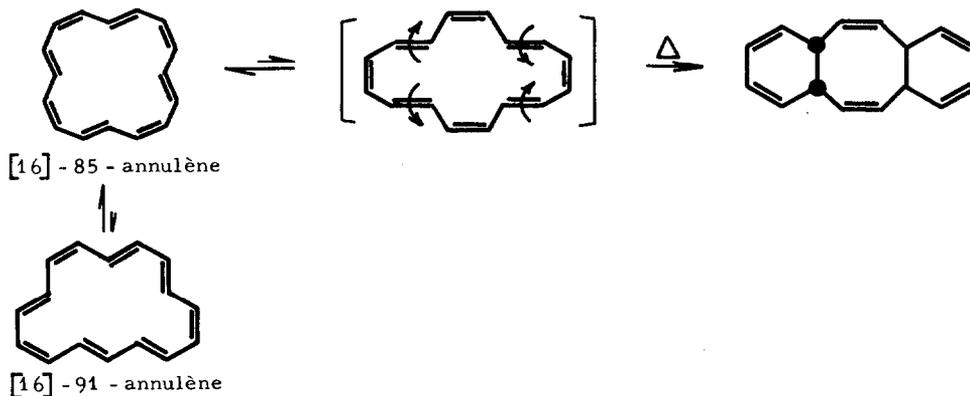
[16] - 91 - annulène ; dans cette dernière configuration, les cinq protons intérieurs à l'anneau doivent imposer au cycle une déformation hors-plan appréciable.

Le diamagnétisme associé au système de 18 électrons π délocalisés est ici clairement mis en évidence par le fait que le signal des protons intérieurs à l'anneau apparaît à un champ extrêmement élevé ($\tau = 18,17$) tandis que les signaux des protons extérieurs apparaissent à champ plus bas ($\tau = 1,17$ (8H) et $\tau = 2,55$ (4H)) que celui de protons oléfiniques, et cela, malgré l'effet écran dû aux charges négatives. En passant d'un système à $4n$ électrons π ($C_{16}H_{16}$) à un système à $4n+2$ ($C_{16}H_{16}^{2-}$) le signal RMN des protons intérieurs au cycle se déplace d'un champ très bas, $\tau = -0,61$ (paramagnétisme d'anneau(4)), à un champ très élevé, $\tau = 18,17$ (diamagnétisme d'anneau), tandis que les signaux des protons extérieurs à l'anneau se déplacent de $\tau = 4,70$ vers $\tau = 1,17$ et $2,55$. Les spectres du [16] annulène (à -140°C) et de son dianion (à -30° et $+140^\circ\text{C}$) sont reproduits, à même échelle, sur la figure 2.

La même expérience a été répétée avec le lithium et avec le sodium. Les mêmes modifications des spectres RMN et RPE ont été observées en fonction du temps de contact entre la solution et le métal alcalin. Le spectre RMN du dianion n'est pas influencé par la nature du contre-ion.

Stabilité thermique du dianion.

Le spectre RMN du dianion reste tout à fait inchangé après chauffage de la solution pendant 2 jours à 100°C . Ceci indique que ce dianion est très stable, beaucoup plus stable en tout cas que le [16] annulène lui-même. Ce dernier se réarrange thermiquement déjà à température ordinaire en un produit tricyclique dont la stéréochimie est en accord avec la règle de conservation de la symétrie des orbitales moléculaires (5):



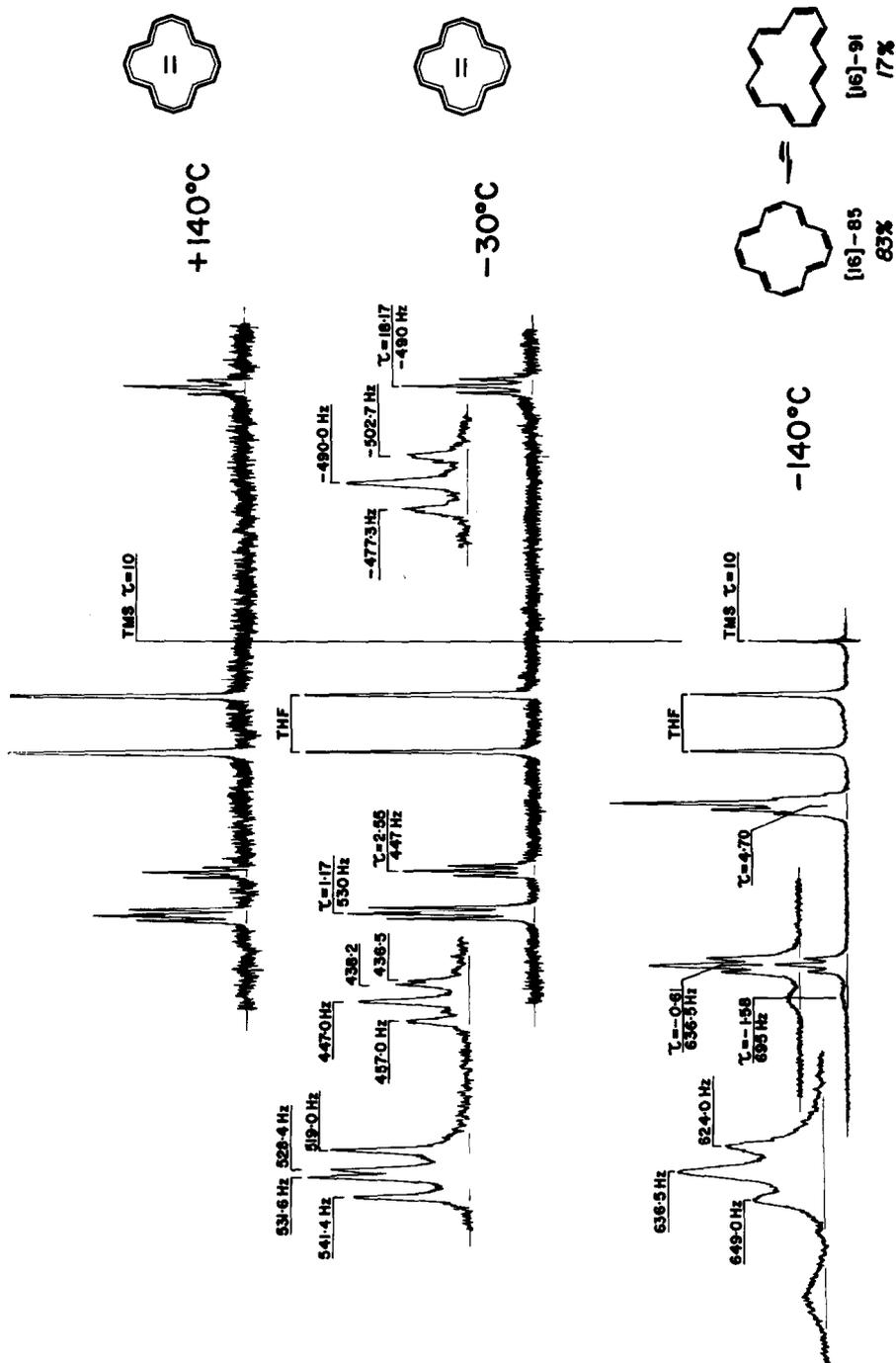


Figure 2 : Spectres RMN (60 MHz) du [16]annulène à -140° et de son dianion R^{2-} à -30° et à $+140^{\circ}$ C.

Comportement dynamique du dianion du [16] annulène R^{2-} .

Nous avons voulu vérifier si le dianion du [16] annulène présente une dynamique par laquelle les protons extérieurs et intérieurs à l'anneau échangent leur environnement chimique (magnétique) comme c'est le cas pour la molécule neutre isoélectronique, le [18] annulène. Nous avons donc enregistré le spectre RMN (60 MHz) du dianion à différentes températures comprises entre -100° et $+140^{\circ}\text{C}$. Aucun élargissement des signaux et aucune modification de leur structure fine n'ont pu être observés. Ceci implique que, si le dianion est le siège d'un processus dynamique tel que celui qui a été observé dans le [18] annulène (processus par lequel les protons extérieurs et intérieurs à l'anneau deviennent équivalents en RMN), l'énergie libre d'activation de ce processus est au moins égale à $24 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Cette énergie libre d'activation est ainsi au moins $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ plus grande que celle que l'on calcule pour le processus d'échange observé dans le [18] annulène ($\Delta G^{\ddagger} = 13.8 \text{ kcal mole}^{-1}$ à $+140^{\circ}\text{C}$) (6). Ceci indiquerait que l'énergie de résonance dans le dianion du [16] annulène pourrait être $10 \text{ kcal mole}^{-1}$ plus importante que dans la molécule isoélectronique, le [18] annulène. Des calculs HMO simples indiquent qu'en effet l'énergie de délocalisation (7) dans le dianion du [16] annulène est 15 à $18 \text{ kcal mole}^{-1}$ (1 unité β) (8) plus grande que dans le [18] annulène.

Références :

- (1) J. F. M. Oth, J - M. Gilles, G. Anthoine et P. Jung, en préparation.
- (2) J. F. M. Oth et J - M. Gilles, article précédent.
G. Schröder et J. F. M. Oth, Tetrahedron Letters, **34**, 4083 (1966)
- (3) Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer et R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc., **1964**, 397.
F. Sondheimer, Proc. Royal Soc., **297A**, 173 (1967)
- (4) J. A. Pople and K. G. Untch, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4811 (1966)
- (5) G. Schröder, W. Martin et J. F. M. Oth, Angew. Chem., **79**, 861 (1967)
Angew. Chem. internat. edit., **6**, 870 (1967)
- (6) J. - M. Gilles et J. F. M. Oth, résultats non publiés.
- (7) Pour la définition de l'énergie de résonance et de l'énergie de délocalisation, voir:
L. Salem, The molecular orbital theory of conjugated systems, chapitre 3,
Benjamin Inc., edit., New York - Amsterdam (1966)
- (8) A propos de la valeur de β utilisée ici, voir L. Salem, loc. cit., chapitre 3, p. 109.