

SUR LA POSSIBILITE D'EXISTENCE D'HYDROCARBURES AROMATIQUES CONTENANT LE CYCLE NONAGONAL.

STRUCTURES ELECTRONIQUES II

DU CYCLONONA(ef)HEPTALENE ET DU CYCLONONA(cd)PLEIADIENE

José Gayoso et Abdou Boucekkiné

Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alger  
2, rue Didouche Mourad, Alger, Algérie

(Received in France 27 May 1971; received in UK for publication 1 June 1971)

Parmi les nouveaux hydrocarbures non alternants synthétisés au cours de ces dix dernières années l'anion du cyclononatétraènyle (1,2) présente, sans nul doute, un intérêt particulier. La planéité et le caractère aromatique de ce système laissent supposer une nette prédominance de la stabilisation par résonance sur l'effet déstabilisant dû à la déformation des angles de valence. Une tentative d'annulation de l'anion du cyclononatétraènyle avec le benzène a été annoncée (3) et, tout récemment, les homologues nonagonaux du pyrrole (4) et du furanne (5) ont pu être obtenus. En prolongement de ces travaux se pose la question de la possibilité d'existence d'hydrocarbures aromatiques, non chargés, contenant le cycle nonagonal. C'est dans cette optique que nous avons entrepris (6) une étude théorique des systèmes II de telles molécules hypothétiques. Le cyclonona(cd)pléiadiène (III) et le cyclonona(ef)heptalène (IV) qui font l'objet de ce travail sont des homologues supérieurs de l'acépléiadylène (I) et de l'acéheptylène (II); les dénomination triviales nona-acépléiadylène (III) et nona-acéheptylène (IV) leur seront donc, par la suite, respectivement attribuées.

1°- *Méthodes utilisées.*- Dans le cadre d'une première étude il nous a semblé utile de présenter en parallèle les résultats de la méthode de Hückel (MH) et ceux de la méthode semi empirique (7) de Pople (MP). Les intégrales biélectroniques de cette dernière méthode ont été calculées selon la relation de Mataga et Nishimoto (8) avec le potentiel d'ionisation ( $I = 11,16$  ev) et l'électroaffinité ( $A = 0,03$  ev) de Hinze (9). Les valeurs  $-2,39$  ev et  $1,4$  Å ont été attribuées aux intégrales de coeur et aux longueurs de toutes les liaisons chimiques effectives. Les géométries utilisées dérivent de celles du Naphtalène et de l'Heptalène construits avec des polygones réguliers. Nous avons ensuite complété les schémas topologiques de façon à préserver la symétrie  $C_{2v}$ .

2°- *Bref examen de l'état fondamental.*- L'acépléiadylène (I) et le nona-acépléiadylène (III) sont aromatiques selon la règle de Craig (10) et le sont également selon la règle de Hückel étendue (11). En ce qui concerne l'acéheptylène (II) et le nona-acéheptylène (IV) la règle de Craig conduit à des résultats contradictoires selon la formule kekuléenne choisie. Par ailleurs, les périphéries de ces deux composés ne répondent pas au critère  $4n + 2$  de Hückel. Les diagrammes de structure II (fig.1 et 2) montrent que le remplacement du cycle pentagonal par le cycle nonagonal ne se traduit que par de faibles modifications du système II restant. Pour les composés II et IV l'attaque nucléophile devrait se porter sur les cycles heptagonaux. La situation est moins clai-

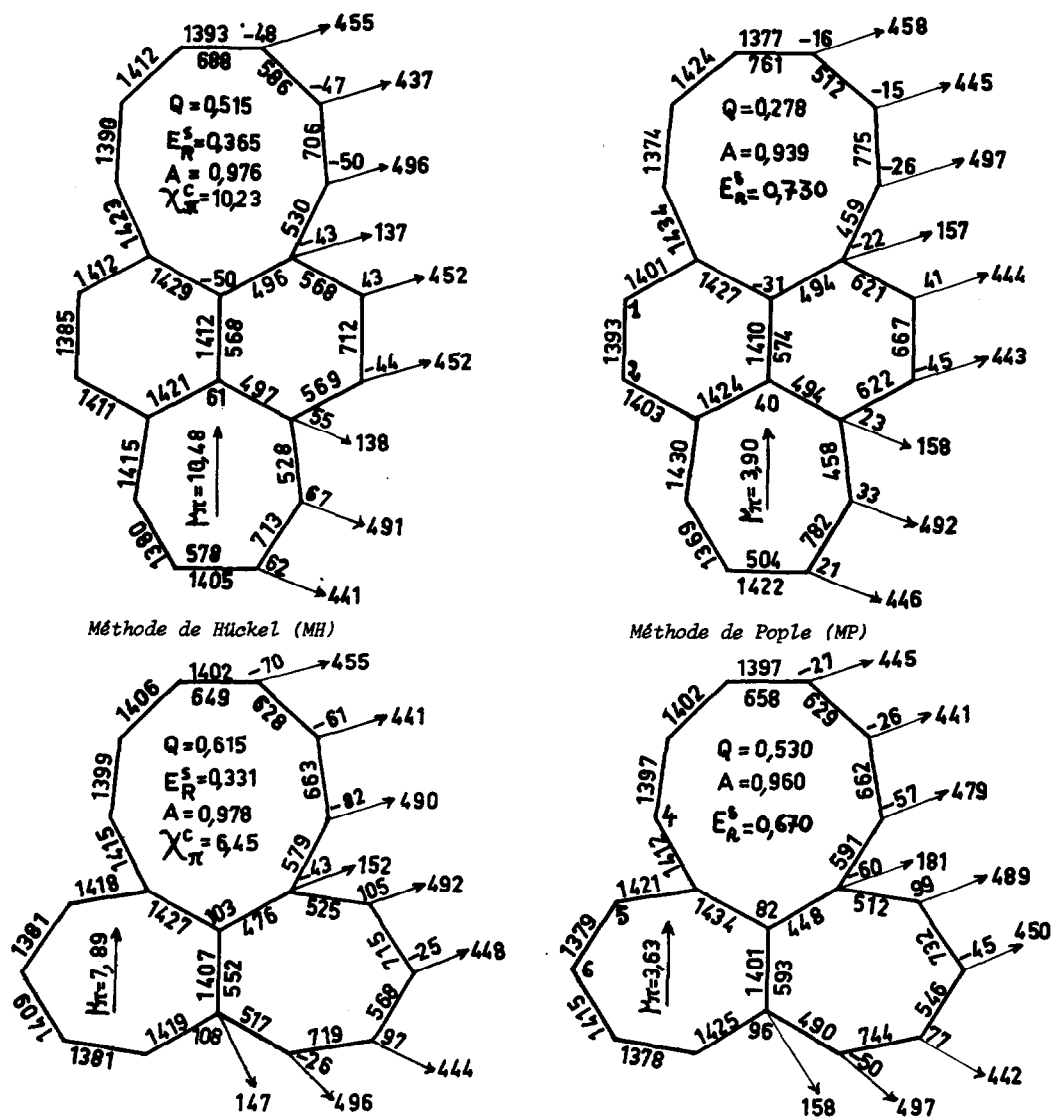


Fig.1.- Nona-acépléiadyène et Nona-acéheptylène.  $\mu_\pi$  : moments dipolaires (en Debyes).  $Q$  : indice d'accumulation de charges (12) ;  $A$  : indice de Julg et François (13) (nombres sans dimension) ;  $E_R^s$  : énergie spécifique de résonance en unité  $B_0$  (MH) ou en eV (MP); Pour le benzène:  $E_R^s=0,334B_0$  (MH),  $E_R^s=0,714$  eV (MP),  $\chi_\pi^c$  : susceptibilité magnétique  $\perp$  au plan des molécules et due à la présence de cycles (en unités  $10^{-17}B_0$ ). Indices de structure, en  $10^{-13}$ . Longueurs de liaison calculées avec la relation de Julg (13) en  $10^{-3}$  Å.

en ce qui concerne la réactivité électrophile. La MH situe les plus fortes charges négatives sur les cycles pentagonal et nonagonal alors que la MP attribue des charges semblables aux positions 4 et 6; l'attaque électrophile pourrait donc, pour le composé IV, se porter sur la position 6 du cycle heptagonal qui, stériquement, est plus libre. Pour ce qui est des systèmes I

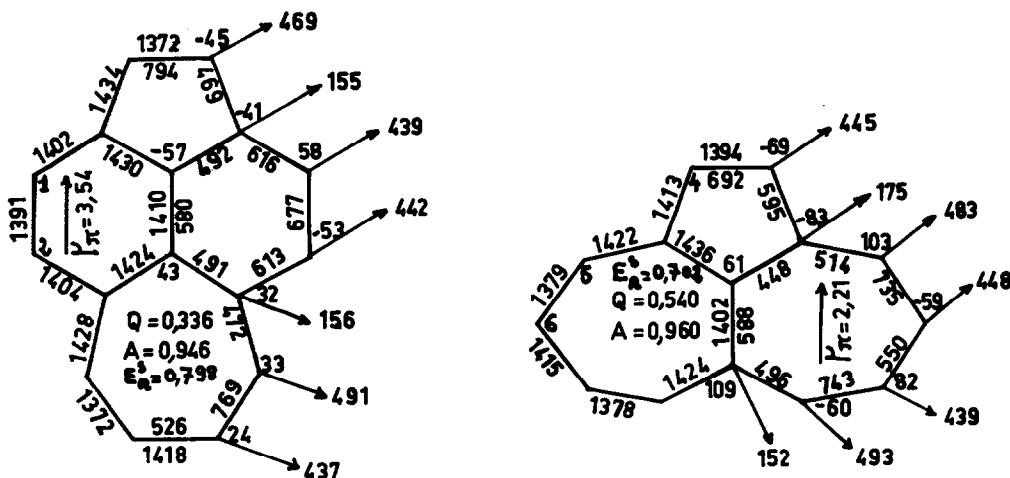


Fig. 2. -Acépléiadyène et Acéheptylène. Notations et unités voir Fig. 1.

Tableau I.-  $\Delta E$  en ev.; F : force d'oscillateur en CGS.-Les colonnes incomplètes correspondent aux énergies obtenues après interaction des configurations de même symétrie.

Molécules Transitions	Acépléiadyène				Nona-Acépléiadyène				Acéheptylène				Nona-acéheptylène					
	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F	$\Delta E$	F		
m→m+1; P	$^1B_1$	3,2	1,16	2,8	0,25	2,8	1,59	2,4	0,35	$^1A_1$	1,4	0,03			1,2	0,02		
m-1→m+1; $\alpha$	$^1A_1$	3,4	0,30	2,9	0,06	2,5	0,30	2,4	0,02	$^1B_1$	3,4	0,09	3,1	0,08	2,4	0,02	2,1	0,01
m→m+2; $\beta$	$^1A_1$	3,0	0,28	3,5	0,57	2,7	0,28	2,9	0,61	$^1B_1$	3,6	0,71	3,9	0,78	2,9	1,10	3,2	1,50
m-1→m+2; $\beta'$	$^1B_1$	3,9	0,69	4,3	2,65	3,3	0,72	3,6	2,34	$^1A_1$	4,7	0,41			3,5	0,50		
m-2→m+1	$^1A_1$	4,4	0,51			4,4	0,36			$^1A_1$	4,7	0,83			4,1	0,50		
m→m+3	$^1A_1$	4,6	0,39			4,3	0,47			$^1A_1$	3,7	0,93			3,1	0,95		

et III la MH indique des cycles impairs uniformément chargés et attribue aux carbones secondaires des cycles hexagonaux des charges positives et négatives importantes ; si bien qu'il n'y a pas de position privilégiée tant en ce qui concerne l'attaque nucléophile qu'électrophile. La MP décharge, de façon sensible, les cycles impairs au profit des positions 1 et 2. Ce sont donc les carbones secondaires des cycles hexagonaux qui devraient, selon la MP, être plus réactifs vis à vis des deux types de substituants. De façon générale, la MH comme la MP, indiquent un net caractère donneur pour le cycle heptagonal et un caractère accepteur marqué pour les cycles pentagonal et nonagonal. Si l'on suppose que l'écart entre les valeurs expérimentales et celles résultant de la MP (fig.2) se conserve lorsqu'on passe de I et II à III et IV ; les moments dipolaires de ces deux derniers composés devraient se situer, respectivement, vers 0,9 et 2,4 Debyes. Le remplacement du cycle pentagonal par le cycle nonagonal se traduit par une légère diminution des énergies de résonance et par une réduction des accumulations de charges (10). L'indice de Julg et François (11) varie très peu. Le fait le plus notable est l'augmentation considérable obtenue pour les susceptibilités de cycles. D'après les distributions de charges, l'inertie chimique des composés naphthaléniques I et III semble très supérieure à celle des hydrocarbures de Hafner II, et IV. L'examen des résultats obtenus indique pour le nona-acépléiadyène et

Le nona-acéheptylène une aromaticité comparable à celle de leurs homologues. Signalons enfin la possibilité d'un certain encombrement entre les hydrogènes des positions 4 et 5 du nona-acéheptylène. Un tel effet stérique pourrait s'opposer à la planéité complète de la molécule et inhiber, du moins partiellement, le phénomène d'aromaticité.

3°- *Transitions électroniques*-. (voir tableau I). Les configurations (m-1, m+1) et (m, m+2) sont, pour les quatre molécules considérées, quasi dégénérées et de même symétrie. Leur interaction engendre deux états excités qui, d'après la notation de Clar, sont de type  $\alpha$  et  $\beta$ . Contrairement aux composés II et IV, I et III possèdent des configurations (m, m+1) et (m-1, m+2) faiblement séparées et qui interagissent assez fortement. *Ce sont donc, paradoxalement, les spectres électroniques des deux dérivés heptaléniques qui semblent s'apparenter le plus à ceux des polyacènes et posséder le caractère  $\rho$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  le plus marqué.* Malgré l'emploi de géométries approximatives les résultats obtenus pour I et II sont en accord raisonnable avec l'expérience. *L'analogie observée au niveau de l'état fondamental entre les composés nonagonaux et leurs homologues se conserve de façon remarquable, dans les états excités.* La présence du cycle nonagonal se traduit, simplement, par un déplacement bathochrome de l'ensemble des transitions.

4°- *Conclusions*.- Malgré l'emploi de méthodes approchées ne prenant en compte que le système  $\Pi$ , l'hypothèse d'une nette similitude entre l'acépléiadylène et le nona-acépléiadylène d'une part, l'acéheptylène et le nona-acéheptylène d'autre part, ne semble pas déraisonnable. L'acépléiadylène, lui-même, avait fait l'objet d'une étude théorique (14) bien avant d'avoir été synthétisé. L'ambition de ce travail serait d'attirer, sur les deux composés hypothétiques traités l'attention des chimistes organiciens.

#### R E F E R E N C E S

- 1- T.J.Katz et P.J.Garrat, *J. Am. Chem. Soc.*; 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964)
- 2- E.A.Lalancette et R.E.Benson, *J. Am. Chem. Soc.*; 85, 2853 (1963); 87, 1941 (1965)
- 3- A.P.Bindra, J.A.Elix, P.J.Garratt et R.H.Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*; 90, 7372 (1968)
- 4- A.G.Anastassiou et J.H.Gebrian, *Tetrahedron Letters*, 11, 825, (1970)
- 5- A.G.Anastassiou et R.P.Cellura, *Chem. Com.*, 903 (1969)
- 6- J.Gayoso, *C. R. Acad. Sc. Paris.*, 272, 30 (1971)
- 7- J.A.Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1375 (1953)
- 8- N.Mataga et K.Nishimoto, *Z. Physik. Chem.*, 13, 140 (1957)
- 9- J.Hinze, voir N.C.Baird et M.A.Whitehead, *Can. J. Chem.*, 44, 1933 (1966)
- 10- A.Steitzwieser, *MO theory for organic chemists*, Wiley, New-York, 292 (1962)
- 11- M.J.S.Dewar, *The MO theory of organic chemistry*, Mc Graw-Hill, New-York, 219 (1969)
- 12- J.Gayoso, J.C.Andrieux, et V.Hérault, *J. Chim. Phys.*, 66, 1631 (1969)
- 13- A.Julg et P.François, *Theoret. Chim. Acta*, 7, 427 (1967)
- 14- B.Pullman, A.Pullman, G.Berthier et J.Pontis, *J. Chim. Phys.*, 49, 20 (1952)