

Université de Montréal

**Association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C<sub>60</sub> et  
C<sub>70</sub> avec le centrohexaïndane**

par

Virginie Lachapelle

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M. Sc.)  
en Chimie

Septembre 2013

© Virginie Lachapelle, 2013

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  avec le  
centrohexaïdane

Présenté par :

Virginie Lachapelle

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Richard Martel, président-rapporteur  
James D. Wuest, directeur de recherche  
Richard Giasson, membre du jury



# Résumé

Le fullerène  $C_{60}$ , une molécule sphérique, et le  $C_{70}$ , un analogue ellissoïde, sont des composés aromatiques convexes constitués exclusivement d'atomes de carbone. La nature aromatique de la surface de ces cages de carbone rend possible leur association à l'état solide avec d'autres molécules aromatiques de topologie complémentaire. En particulier, l'association des fullerènes avec des composés présentant des motifs concaves aromatiques, via une association de type concave-convexe, est favorable. En effet, les interactions  $\pi \cdots \pi$  de type concave-convexe sont amplifiées grâce à la complémentarité topologique des partenaires impliqués.

Le centrohexaindane est un hydrocarbure non planaire rigide qui a été synthétisé pour la première fois en 1988 par Kuck et collaborateurs. Cette molécule possède quatre surfaces aromatiques concaves orientées dans une géométrie tétraédrique qui sont susceptibles d'interagir favorablement avec les fullerènes. Nous avons ainsi avec succès cocrystallisé le centrohexaindane avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . Puis, nous avons étudié les assemblages à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes par l'analyse des structures résolues via diffraction des rayons X. Les surfaces concaves aromatiques du centrohexaindane se sont révélées être propices à une association avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  via des interactions  $\pi \cdots \pi$  de type concave-convexe, tel que prévu. En outre, nous avons découvert que les liaisons C-H situées à la périphérie du centrohexaindane prennent part à une multitude de contacts C-H  $\cdots \pi$  avec les molécules de fullerène. Les échantillons de cocristaux composés de centrohexaindane et de fullerène ont aussi été caractérisés par diffraction de poudre des rayons X et par analyse thermogravimétrique dans le but d'en évaluer l'homogénéité.

**Mots-clés :** Fullerène,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , centrohexaindane, association supramoléculaire, cocristaux, diffraction des rayons X, interactions  $\pi \cdots \pi$ , contacts C-H  $\cdots \pi$ , diffraction de poudre des rayons X, analyse thermogravimétrique.

# Abstract

Spherical fullerene C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>, its ellipsoidal analogue, are convex aromatic compounds consisting exclusively of carbon atoms. The aromatic nature of the surface of these carbon cages enables their solid-state association with aromatic molecules that have complementary shapes. In particular, the association of fullerenes with compounds that have concave aromatic units, by a concave-convex type of association, is favored. Indeed, concave-convex  $\pi \cdots \pi$  interactions are enhanced because of the topological complementarity of the partners.

Centrohexasindane is a rigid nonplanar hydrocarbon that was first synthesized in 1988 by Kuck and coworkers. It contains four concave aromatic surfaces, oriented in a tetrahedral geometry, that are likely to interact favorably with fullerenes. To study this phenomenon, we successfully cocrystallized centrohexasindane with fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. We then resolved the structure of the resulting solid-state assemblies by X-ray diffraction. The concave aromatic surfaces of centrohexasindane proved to be conducive for an association with fullerenes involving concave-convex  $\pi \cdots \pi$  interactions, as expected. In addition, we found that C-H bonds located at the periphery of centrohexasindane participate in a variety of C-H $\cdots\pi$  contacts with the fullerene partners. Samples of cocrystals containing centrohexasindane and fullerene were also characterized using powder X-ray diffraction and thermogravimetric analysis in order to assess their homogeneity.

**Keywords :** Fullerene, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, centrohexasindane, supramolecular association, cocrystals, X-ray diffraction,  $\pi \cdots \pi$  interactions, C-H $\cdots\pi$  contacts, powder X-ray diffraction, thermogravimetric analysis.

# Table des matières

Résumé .....	i
Abstract .....	ii
Table des matières .....	iii
Liste des figures .....	vi
Liste des tableaux .....	xv
Liste des abréviations .....	xvi
Remerciements .....	xix
1 - Les fullerènes C <sub>60</sub> et C <sub>70</sub> et leurs interactions intermoléculaires .....	1
1.1 - Propriétés des fullerènes .....	2
1.1.1 - Nomenclature .....	4
1.1.2 - Contraintes structurelles des fullerènes .....	5
1.1.3 - Structure du C <sub>60</sub> .....	6
1.1.4 - Structure du C <sub>70</sub> .....	9
1.1.5 - Caractéristiques des fullerènes .....	12
1.2 - Reconnaissance moléculaire des fullerènes, telle qu'illustrée par leurs interactions intermoléculaires à l'état cristallin .....	15
1.2.1 - Types d'interactions observées chez les fullerènes .....	16
1.2.2 - Association des fullerènes avec des récepteurs à surfaces concaves .....	18
1.2.3 - Quelques exemples d'association supramoléculaire à l'état solide impliquant des fullerènes et des molécules organiques à surfaces concaves .....	19
2 - Le centrohexasindane en tant que récepteur pour les fullerènes .....	27
2.1 - Les composés centropolycycliques .....	28

2.1.1 - Généralités .....	29
2.1.2 - Nomenclature.....	30
2.2 - Centrohexaindane .....	32
2.2.1 - Structure.....	32
2.2.2 - La famille centropolyindane .....	35
2.2.3 - Synthèses rapportées par Kuck et collaborateurs.....	38
2.2.4 - Résultats obtenus pour la synthèse du centrohexaindane .....	44
2.3 - Association à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes.....	49
2.3.1 - Exemples analogues d'association .....	49
3 - Association du centrohexaindane avec le fullerène C <sub>60</sub> .....	56
3.1 - Évaluation des contacts rapprochés impliquant le C <sub>60</sub> .....	57
3.1.1 - Simplification de l'analyse des contacts intermoléculaires impliquant le C <sub>60</sub> ..	57
3.1.2 - Valeurs limites des interactions intermoléculaires analysées .....	58
3.2 - Arrangement du C <sub>60</sub> en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le chlorobenzène .....	59
3.2.1 - Structure du cocrystal JW1640, C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>60</sub> • 2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl.....	59
3.2.2 - Caractérisations complémentaires.....	68
3.3 - Arrangement du C <sub>60</sub> en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le benzène .....	71
3.3.1 - Structure du cocrystal JW1646, C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>60</sub> • 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	71
3.3.2 - Caractérisations complémentaires.....	78
3.4 - Arrangement du C <sub>60</sub> en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le toluène .....	81
3.4.1 - Structure du cocrystal JW1648, C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>60</sub> .....	81
3.4.2 - Structure du cocrystal JW1707, C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>60</sub> .....	91
3.4.3 - Caractérisations complémentaires.....	98
3.5 - Analyse d'un échantillon de cocristaux désolvatés.....	100
3.6 - Conclusion sur l'association du centrohexaindane avec le fullerène C <sub>60</sub> à l'état cristallin.....	103
4 - Association du centrohexaindane avec le fullerène C <sub>70</sub> .....	105

4.1 - Évaluation des contacts rapprochés impliquant le C <sub>70</sub> .....	106
4.1.1 - Simplification de l'analyse des contacts intermoléculaires impliquant le C <sub>70</sub> ..	106
4.1.2 - Valeurs limites des interactions intermoléculaires analysées .....	107
4.1.3 - Orientation des unités C <sub>70</sub> par rapport au centrohexaïndane .....	108
4.2 - Arrangement du C <sub>70</sub> en présence de centrohexaïndane dans le solvant <i>o</i> -xylène ..	109
4.2.1 - Structure du cocrystal JW1661, C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>70</sub> • 2C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> .....	109
4.1.4 - Caractérisations complémentaires.....	115
4.2 - Analyse d'un échantillon de cocristaux désolvatés.....	117
4.3 - Conclusion sur l'association du centrohexaïndane avec le fullerène C <sub>70</sub> à l'état cristallin.....	119
5 - Conclusions et perspectives .....	120
5.1 - Conclusions sur l'association du centrohexaïndane avec les fullerènes C <sub>60</sub> et C <sub>70</sub> à l'état solide.....	121
5.2 - Perspectives .....	122
Annexe : Experimental Section .....	i
General information .....	i
X-ray crystallographic analyses.....	ii
Powder X-ray diffraction analyses.....	ii
Thermogravimetry .....	ii
Cocrystallizations.....	iii
Thermogravimetric analyses .....	iv
Desolvation experiments .....	v
Synthesis of centrohexaïndane .....	vi
Références .....	xxix

# Liste des figures

Figure 1. (a) Représentation d'une molécule de $C_{60}$ et d'un ballon de soccer homologue. (b) Représentation d'une molécule de $C_{70}$ et d'un ballon de rugby dont la surface ellipsoïde est analogue. ....	2
Figure 2. De gauche à droite sont représentés Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto et Richard E. Smalley, les trois lauréats du prix Nobel de 1996 en chimie. ....	3
Figure 3. Vue de la Biosphère de Montréal sur l'île Sainte-Hélène. ....	4
Figure 4. Synthèse du fullerène $C_{20}$ à partir du dodécahédrane ( $C_{20}H_{20}$ ) faite par Prinzbach et collaborateurs en 2000.....	6
Figure 5. Représentation de la région aromatique du spectre RMN $^{13}C$ du fullerène $C_{60}$ enregistré dans le $CCl_4$ sans découplage du proton. ....	7
Figure 6. (a) Vue d'une couche de molécules de $C_{60}$ dans le plan $ab$ [001] pour la maille cubique à face centrée obtenue à 5 K par diffraction de poudre des neutrons. (b) Illustration de l'orientation entre deux molécules de $C_{60}$ adjacentes où une liaison 6,6 d'un fullerène se trouve face au centre d'un cycle à cinq chaînons sur le fullerène voisin. ....	8
Figure 7. (a) Représentation du spectre RMN $^{13}C$ d'un mélange de $C_{60}$ et $C_{70}$ . (b) Représentation du spectre RMN $^{13}C$ du fullerène $C_{70}$ . (c) Attribution des cinq signaux propres au $C_{70}$ . ....	9
Figure 8. Structure de la molécule de $C_{70}$ déterminée par diffraction de poudre des neutrons pour les cristaux de maille cubique à face centrée avec un facteur $R_1 = 4.6 \%$ . La numérotation montre les huit types de liaisons différentes composant la molécule. ....	11
Figure 9. Illustration de la réhybridation en fonction de l'angle de pyramidalisation au sein d'un système $\pi$ conjugué. ....	13

Figure 10. Illustration de l'angle de pyramidalisation ( $\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ ) et du vecteur de l'axe de l'orbitale $\pi$ (POAV1, $\pi$ -orbital axis vector) servant à définir l'angle $\theta_{\sigma\pi}$ .	14
Figure 11. Schématisation des interactions $\pi$ de type concave-convexe (à gauche) et des interactions $\pi$ ayant lieu entre deux systèmes planaires (à droite).	14
Figure 12. Illustration de l'orientation parallèle entre deux molécules de benzène lors d'un empilement de type $\pi \cdots \pi$ . (a) Alignement parfait. (b) Alignement décalé.	16
Figure 13. (a) Géométrie en forme de L lors d'un contact de type $\text{CH} \cdots \pi$ . (b) Géométrie en forme de T lors d'un contact de type $\text{CH} \cdots \pi$ . La forme en L est illustrée pour le système binaire méthane-benzène, alors que la forme en T est montrée pour le système dimère benzène.	17
Figure 14. Deux exemples d'interactions de type C-halogène $\cdots \pi$ . (a) Interaction en forme de L entre un halogénure de méthyle et le benzène. (b) Interaction en forme de T entre un halogénobenzène et le benzène.	18
Figure 15. Structure du <i>para-tert</i> -butylcalix[8]arène ( $\text{R} = t\text{-Bu}$ ).	19
Figure 16. Structure du <i>para</i> -trihalogénohomooxalix[3]arène ( $\text{R} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ou $\text{F}$ ).	20
Figure 17. (a) Structure du cyclotrivéatrylène. (b) Motif d'association de type concave-convexe présent dans la structure cristalline du complexe entre le cyclotrivéatrylène et le fullerène $\text{C}_{60}$ .	21
Figure 18. Triptycène (à gauche) et azatriptycène (à droite).	21
Figure 19. (a) Arrangement cristallin au sein du cristal $\text{C}_{60} \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{14} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}$ selon le plan <i>bc</i> . (b) Arrangement cristallin au sein du cristal $\text{C}_{60} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ selon le plan <i>ab</i> .	22
Figure 20. (a) Association entre le triptycène et le $\text{C}_{60}$ dans le cristal $\text{C}_{60} \cdot 2\text{C}_{20}\text{H}_{14} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Pour plus de clarté, le solvant <i>o</i> -xylène a été enlevé dans la représentation. (b) Association entre l'azatriptycène et le $\text{C}_{60}$ dans le cristal $\text{C}_{60} \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ .	23

Figure 21. (a) Illustration des trois voisins $C_{60}$ autour d'une unité triptycène dans le cristal $C_{60} \cdot C_{20}H_{14}$ . (b) Orientation mutuelle entre les molécules de triptycène et les fullerènes dans le cristal $C_{60} \cdot C_{20}H_{14}$ . .....	24
Figure 22. Dimère de l'anthracène. ....	24
Figure 23. (a) Orientation entre une molécule de $C_{60}$ et le dianthracène dans le cristal du complexe $C_{28}H_{20} \cdot C_{60} \cdot 3C_6H_6$ . (b) Projection de la structure cristalline $C_{28}H_{20} \cdot C_{60} \cdot 3C_6H_3$ le long de l'axe $b$ . ....	25
Figure 24. Quelques-uns des dérivés triptycényles fonctionnalisés étudiés par François Raymond. ....	25
Figure 25. (a) Schématisation d'un composé centrohexacyclique. (b) Unité tétraédrique où les six lignes pointillées correspondent aux six groupements d'atomes B. ....	28
Figure 26. Représentation de la « molécule de Simmons-Paquette ».....	29
Figure 27. Synthèse du triéther $C_3$ -trioxa- $C_{17}$ -hexaquinane.....	30
Figure 28. Arrangements possibles de cycles fusionnés autour d'un atome central quaternaire. ....	31
Figure 29. Structure du centrohexaindane.....	32
Figure 30. Illustration de la topologie du centrohexaindane à l'aide des coordonnées cartésiennes. ....	33
Figure 31. Deux représentations du triquinacène. ....	33
Figure 32. Structure moléculaire du centrohexaindane déterminée via l'analyse cristallographique par rayons X d'un monocristal obtenu dans le solvant <i>p</i> -xylène. ....	35
Figure 33. Principe de construction de la famille centropolyindane. Le plus haut membre de cette famille, le centrohexaindane, possède trois paires 2,2'-spirobiindane qui sont alignées de façon orthogonale entre elles. ....	36



Figure 34. Les neuf composés de la famille centropolyindane dont les unités indane correspondantes sont illustrées dans des plans communs. ....	37
Figure 35. Synthèse du centrohexaindane via la <i>fenestrane route</i> . ....	39
Figure 36. Synthèse du centrohexaindane via la <i>broken-fenestrane route</i> . ....	41
Figure 37. Synthèse du centrohexaindane via la <i>propellane route</i> . ....	42
Figure 38. Synthèse du centrohexaindane via la <i>triquinacene route</i> . ....	43
Figure 39. Représentations de la structure des cristaux du triptindane-9,10,11-triol $C_3$ -symétrique obtenus dans le toluène. ....	47
Figure 40. Exemples de contacts intermoléculaires présents dans la structure des cristaux du triptindane-9,10,11-triol $C_3$ -symétrique obtenus dans le toluène. ....	48
Figure 41. Réaction de condensation entre le dérivé $Br_6$ -TBTQ et le benzène-1,2-dithiolate dicuivreux pour former le $(o-S_2C_6H_4)_3$ -TBTQ. ....	50
Figure 42. Maille de la structure du complexe solide $Br_6$ -TBTQ • $C_{60}$ • $C_7H_8$ telle que déterminée par diffraction des rayons X. ....	51
Figure 43. (a) Maille cristalline de la structure du complexe $(o-S_2C_6H_4)_3$ -TBTQ • $2C_{60}$ • $2.5C_6H_5Cl$ telle que déterminée par diffraction des rayons X. (b) Illustration de l'association entre le tris(2,3-thianthreno)triquinacène et le $C_{60}$ où le fullerène est inséré au sein de la cavité. ....	52
Figure 44. Schématisation de la complexation entre le fullerène $C_{60}$ un dérivé tribenzotriquinacène portant six fonctionnalisations benzofurane en périphérie. ....	53
Figure 45. Structure des dérivés tribenzotriquinacène portant trois bras de type triptycène (à gauche) et trois bras de type centrohexaindane (à droite). ....	53
Figure 46. Illustrations des complexes hypothétiques formés entre le dérivé tribenzotriquinacène à trois bras triptycène et le fullerène $C_{60}$ . (a) Complexe de stœchiométrie 1 : 1. (b) Complexe de stœchiométrie 2 : 1. ....	54

Figure 47. Illustration du complexe hypothétique de stœchiométrie 1 : 1 formé entre le dérivé tribenzotriquinacène à trois bras centrohexaindane et le fullerène C <sub>60</sub> . .....	55
Figure 48. Illustration de la maille du cristal JW1640. ....	60
Figure 49. Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1640. ....	61
Figure 50. Association du centrohexaindane autour de chaque unité fullerène dans le cristal JW1640. ....	62
Figure 51. Grandeur des contacts intermoléculaires $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1640. ....	62
Figure 52. Grandeur des contacts intermoléculaires C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1640. ....	63
Figure 53. Contacts intermoléculaires C-Cl $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le C <sub>60</sub> et le chlorobenzène dans la structure JW1640. ....	64
Figure 54. Contacts intermoléculaires C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le C <sub>60</sub> et le chlorobenzène dans la structure JW1640. ....	65
Figure 55. Contacts $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ autour d'une unité centrohexaindane dans la structure JW1640. ....	66
Figure 56. Motif répétitif d'association entre les molécules de C <sub>60</sub> dans la structure JW1640. ....	67
Figure 57. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1640 avec vue dans le plan <i>ac</i> . ....	68
Figure 58. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>60</sub> obtenus dans le chlorobenzène. ....	69
Figure 59. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>60</sub> obtenus dans le chlorobenzène. ....	70

Figure 60. Illustration de la maille du cristal JW1747. ....	72
Figure 61. Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1747. ....	73
Figure 62. Association des centrohexaindanes autour de chaque unité fullerène dans le cristal JW1747. ....	74
Figure 63. Grandeur des contacts intermoléculaires $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1747. ....	74
Figure 64. Grandeur des contacts intermoléculaires $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1747. ....	75
Figure 65. Contacts $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ autour d'une unité centrohexaindane dans la structure JW1747. ....	76
Figure 66. Motif d'association à grande échelle entre les molécules de $\text{C}_{60}$ dans la structure JW1747. ....	77
Figure 67. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1747 avec vue dans le plan <i>ac</i> . ....	78
Figure 68. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de $\text{C}_{60}$ obtenus dans le benzène. ....	79
Figure 69. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de $\text{C}_{60}$ obtenus dans le benzène. ....	80
Figure 70. Illustration de la maille du cristal JW1648. ....	82
Figure 71. Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1648. ....	83
Figure 72. Association des molécules de centrohexaindane autour de chaque unité fullerène montrée en bleu dans le cristal JW1648. ....	84

Figure 73. Association du centrohexaindane autour de chaque unité fullerène montrée en vert dans le cristal JW1648. ....	85
Figure 74. Grandeur des contacts intermoléculaires $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et le fullerène C <sub>60</sub> dans la structure JW1648. ....	87
Figure 75. Grandeur des contacts intermoléculaires C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ avec le fullerène C <sub>60</sub> ayant lieu près des extrémités triptindane du centrohexaindane dans la structure JW1648. ....	88
Figure 76. Grandeur des contacts intermoléculaires C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ avec le fullerène C <sub>60</sub> ayant lieu près des extrémités 2,2'-spirobiindane du centrohexaindane dans la structure JW1648. ....	88
Figure 77. Contacts $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ autour de chacun des deux types de centrohexaindane dans la structure JW1648. ....	89
Figure 78. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1648 avec vue dans le plan <i>ab</i> . ....	90
Figure 79. Illustration de la maille du cristal JW1707. ....	92
Figure 80. Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1707 vue dans le plan <i>bc</i> . ....	93
Figure 81. Association du centrohexaindane autour de chaque fullerène dans le cristal JW1707. ....	94
Figure 82. Grandeur des contacts intermoléculaires $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ et C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et le fullerène C <sub>60</sub> dans la structure JW1707. ....	95
Figure 83. Contacts $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ autour d'une unité centrohexaindane dans la structure JW1707. ....	96
Figure 84. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1707 avec vue dans le plan <i>ab</i> . ....	97

Figure 85. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>60</sub> obtenus dans le toluène.....	98
Figure 86. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>60</sub> obtenus dans le toluène. ....	99
Figure 87. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>60</sub> obtenus dans le benzène après désolvatation à 300 °C. ....	103
Figure 88. Modèles des fullerènes C <sub>60</sub> (à gauche) et C <sub>70</sub> (à droite) utilisés dans la résolution des structures cristallographiques. ....	107
Figure 89. Illustration de la maille du cristal JW1661. ....	110
Figure 90. Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1661. ....	111
Figure 91. Association du centrohexaindane autour du fullerène C <sub>70</sub> dans le cristal JW1661. ....	111
Figure 92. Analyse des contacts intermoléculaires $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et le fullerène C <sub>70</sub> dans la structure JW1661. ....	112
Figure 93. Analyse des contacts intermoléculaires C-H <sub>aryle</sub> $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ entre le centrohexaindane et le fullerène C <sub>70</sub> dans la structure JW1661. ....	113
Figure 94. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1661 avec vue dans le plan <i>ac</i> . ....	114
Figure 95. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>70</sub> obtenus dans l' <i>o</i> -xylène. ....	115
Figure 96. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>70</sub> obtenus dans le solvant <i>o</i> -xylène.....	116
Figure 97. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C <sub>70</sub> obtenus dans le solvant <i>o</i> -xylène, après désolvatation à 350 °C.....	118

Figure 98. Structures du [6,6]-phényl-C <sub>61</sub> -butanoate de méthyle (PC <sub>61</sub> BM) (à gauche) et du [6,6]-phényl-C <sub>71</sub> -butanoate de méthyle (PC <sub>71</sub> BM) (à droite).....	124
Figure 99. Synthesis of centrohexaindane following the <i>propellane route</i> reported by Kuck <i>et al.</i> .....	vi
Figure 100. Powder X-ray diffraction pattern for a sample of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol crystallized from toluene. ....	x

## Liste des tableaux

Tableau 1. Données cristallographiques du cristal de triptindane-9,10,11-triol $C_3$ -symétrique (JW1721).....	46
Tableau 2. Données cristallographiques du complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène $C_{60}$ formé dans le solvant chlorobenzène (JW1640).....	60
Tableau 3. Données cristallographiques du complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène $C_{60}$ formé dans le solvant benzène (JW1747).....	72
Tableau 4. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène $C_{60}$ formé dans le solvant toluène (JW1648).....	82
Tableau 5. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène $C_{60}$ formé dans le solvant toluène (JW1707).....	91
Tableau 6. Paramètres de maille d'un monocristal de centrohexaïndane et de fullerène $C_{60}$ obtenu dans le benzène après désolvatation à 300 °C (JW1760).....	102
Tableau 7. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène $C_{70}$ formé dans le solvant <i>o</i> -xylène (JW1661).....	110
Tableau 8. Paramètres de maille d'un monocristal de centrohexaïndane et de fullerène $C_{70}$ obtenu dans le solvant <i>o</i> -xylène après désolvatation à 350 °C (JW1766).....	118

# Liste des abréviations

Å	Ångstrom
Ac	acétyle
AIBN	azobisisobutyronitrile
Anal.	analyse ( <i>analysis</i> )
ATR	réflectance totale atténuée ( <i>attenuated total reflectance</i> )
Bn	benzyle
Bu	butyle
calcd.	calculé ( <i>calculated</i> )
°C	degré Celsius
d	jour ( <i>day</i> )
dec	décompose ( <i>decompose</i> )
DMSO	sulfoxyde de diméthyle ( <i>dimethyl sulfoxide</i> )
ESI	ionisation par électronébuliseur ( <i>electrospray ionization</i> )
Et	éthyle
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
g	gramme
h	heure
HRMS	spectrométrie de masse à haute résolution ( <i>high-resolution mass spectrometry</i> )
Hz	hertz
h $\nu$	rayonnement lumineux
j	jour
<i>J</i>	constante de couplage
K	Kelvin
M	mol/L
Me	méthyle
mg	milligramme



MHz	mégahertz
min	minute
mL	millilitre
mmol	millimole
mp	point de fusion ( <i>melting point</i> )
MPLC	chromatographie liquide sous pression moyenne ( <i>medium pressure liquid chromatography</i> )
<i>m/z</i>	ratio masse/charge
<i>n</i>	normal, chaîne linéaire sans ramifications
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para
Pd/C	palladium sur charbon
Ph	phényle
PPA	acide polyphosphorique ( <i>polyphosphoric acid</i> )
ppm	parties par millions
$R_1$	facteur d'accord sur les réflexions observées
$R_f$	facteur de rétention
RMN	résonance magnétique nucléaire
$wR_2$	facteur d'accord pondéré
<i>t</i>	<i>tert</i>
THF	tétrahydrofurane
t.p.	température de la pièce
Ts	tosyle
UV	ultraviolet
<i>V</i>	volume
vis	visible
<i>Z</i>	nombre d'unités de la formule contenues dans la maille du cristal
$\delta$	déplacement chimique
$\lambda$	longueur d'onde

*À mes parents,  
Linda Martin et André Lachapelle*

# Remerciements

Durant mes études à l'Université de Montréal, j'ai eu l'occasion de côtoyer plusieurs individus qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Tout d'abord, je tiens à remercier grandement mon directeur de recherche, le Pr. James D. Wuest, pour m'avoir agréablement accueillie dans son groupe, ainsi que pour la grande confiance qu'il a démontrée à mon égard, ayant contribué à faire de mes quelques années au sein du groupe une expérience mémorable.

J'aimerais ensuite remercier le Dr. Thierry Maris, pour son travail remarquable en cristallographie, de même que Sylvain Essiembre, pour son aide précieuse en analyse thermogravimétrique. Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance au Dr. Cédric Malveau et à Antoine Hamel, pour leur aide en résonance magnétique nucléaire. Je désire aussi remercier le Pr. Jeffrey W. Keillor, pour le temps qu'il a investi dans ma formation préalablement à l'accomplissement de ce travail de recherche, ainsi que pour les bons moments passés en sa compagnie.

En outre, je tiens à remercier les membres du groupe Wuest, anciens ou actuels, qui ont contribué à ma réussite et à faire en sorte que mes études graduées soient plus agréables. Notamment, je souhaite remercier Pierre-Marc Arseneault, Daniel Beaudoin, Pierre-Louis Brunner, Huy Che-Quang, Minh Trung Dang, Fatima Helzy, Alice Heskia, Dominic Laliberté, Sophie Langis-Barsetti, Olivier Levasseur-Grenon, Sharon Lie et François Raymond. Parmi ceux-ci, je tiens à remercier spécialement Daniel, pour avoir à maintes reprises eu la générosité de partager ses connaissances théoriques en chimie, ainsi que pour tous ses précieux conseils pratiques en laboratoire, ayant contribué à faire de moi une meilleure chimiste.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Huguette Diné, de l'équipe des laboratoires d'enseignement, pour sa bonne humeur et sa grande générosité. Je désire aussi remercier mes parents, André et Linda, pour m'avoir appuyée et encouragée tout au long de mes études, de même que pour m'avoir transmis le souci du détail et la persévérance. Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement Olivier, mon conjoint, pour sa présence et son soutien essentiels.

# **1 - Les fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> et leurs interactions intermoléculaires**

## 1.1 - Propriétés des fullerènes

Les fullerènes peuvent être formés naturellement tout comme la suie suite à la combustion de certains hydrocarbures en présence d'oxygène<sup>1</sup>. Les fullerènes sont constitués uniquement d'atomes de carbone qui forment des cycles à cinq ou à six chaînons répartis sur une surface sphérique ou ellipsoïde<sup>2</sup>. Les plus petits fullerènes stables qui ont été initialement observés sont le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$ , comportant respectivement 60 et 70 atomes de carbone. Le  $C_{60}$  est un fullerène de type sphérique ayant une symétrie  $I_h$ , alors que le  $C_{70}$  possède une symétrie  $D_{5h}$  et est de type ellipsoïde<sup>3-4</sup>. De façon imagée, le  $C_{60}$  possède une structure analogue à un ballon de soccer où chaque atome de carbone représente un sommet sur un icosaèdre tronqué, alors que les atomes du  $C_{70}$  forment une surface ellipsoïde similaire à celle d'un ballon de rugby (Figure 1). Ainsi, il s'agit d'une classe de composés aromatiques tridimensionnels ayant la forme d'une cage fermée<sup>1</sup>.

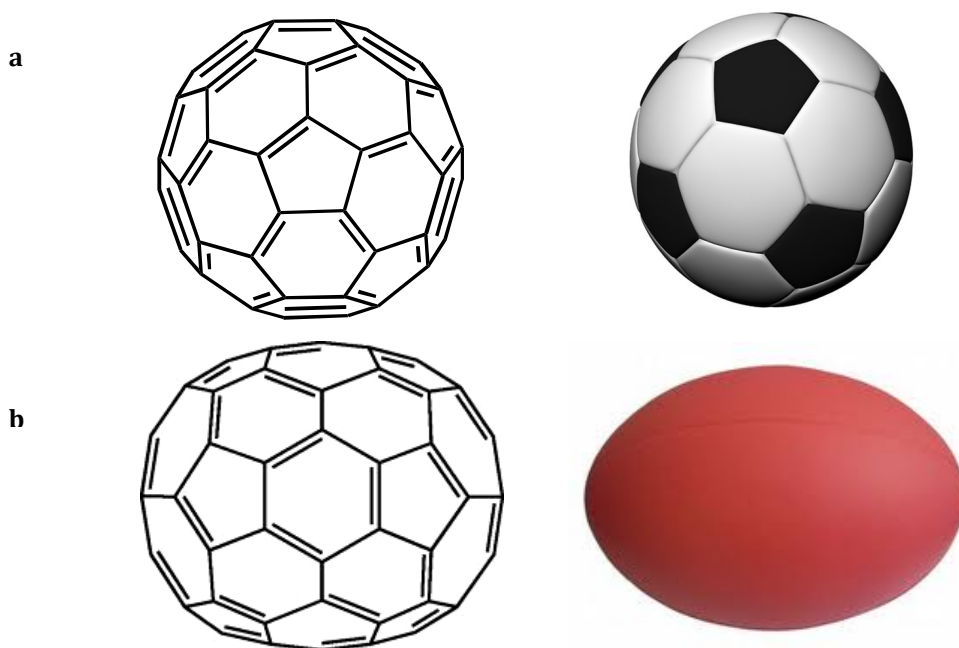
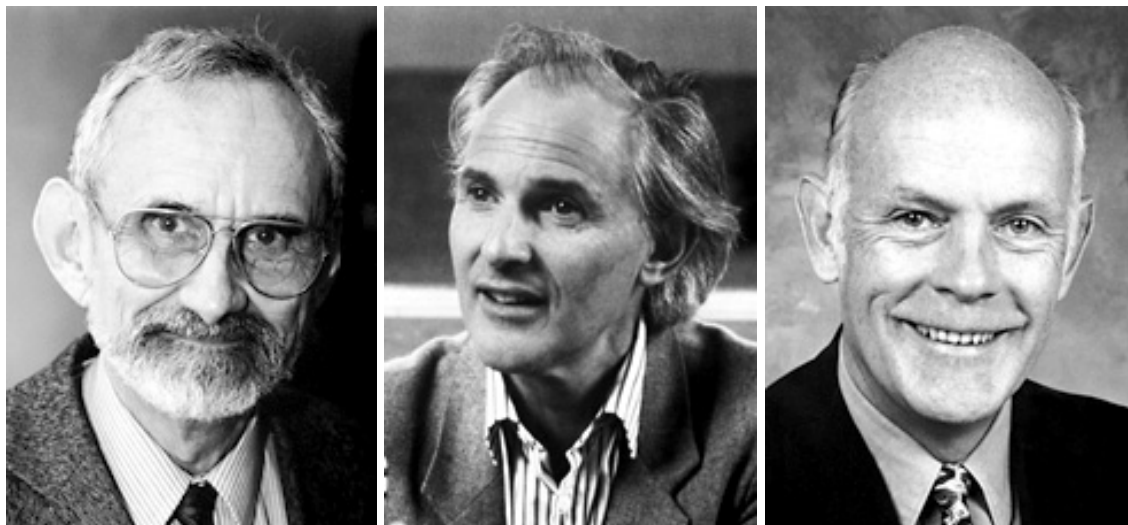


Figure 1. (a) Représentation d'une molécule de  $C_{60}$  et d'un ballon de soccer homologue. (b) Représentation d'une molécule de  $C_{70}$  et d'un ballon de rugby dont la surface ellipsoïde est analogue.

La molécule de  $C_{60}$  a été suggérée dès 1970 par Osawa<sup>5-7</sup>. Cependant, la première évidence expérimentale concernant l'existence de ce fullerène n'a été rapportée qu'en 1985 par Robert F. Curl Jr., Harold Kroto, Richard E. Smalley et leurs collaborateurs<sup>8</sup>. En effet,

leur groupe a noté la présence d'un composé à 60 atomes de carbone particulièrement stable obtenu à la suite de la vaporisation du graphite par irradiation au laser. Ils proposèrent alors pour ce composé une structure de type polygone analogue à un ballon de soccer, comprenant 32 faces dont 12 sont pentagonales et 20 sont hexagonales<sup>8</sup>. Ainsi, la découverte des fullerènes aura valu le prix Nobel de 1996 à Curl, Kroto et Smalley (Figure 2)<sup>9</sup>. Puis, en 1990, des quantités macroscopiques de C<sub>60</sub> ont été isolées de la suie du



**Figure 2.** De gauche à droite sont représentés Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto et Richard E. Smalley, les trois lauréats du prix Nobel de 1996 en chimie. Les photos des trois lauréats sont tirées de la référence 9.

charbon par le groupe de Krätschmer, ouvrant la voie à une étude plus approfondie de ce composé. Ces chercheurs ont ainsi corroboré l'hypothèse de Kroto et collaborateurs concernant la structure proposée pour le C<sub>60</sub> grâce à des analyses par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons<sup>10</sup>.

Pour sa part, le fullerène C<sub>70</sub> avait aussi été observé dans les groupes de Kroto et de Krätschmer lors de leurs travaux sur le C<sub>60</sub>, bien que le C<sub>70</sub> était présent en moindre quantité<sup>8, 10</sup>. Plus tard, en 1990, Kroto et ses collègues ont procédé à la séparation des fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> obtenus à partir de graphite, ce qui a permis de caractériser plus amplement le C<sub>70</sub>. Leur étude par spectroscopie RMN a notamment confirmé le fait que ce fullerène possède tout comme le C<sub>60</sub> une structure convexe de type cage<sup>11</sup>.

### 1.1.1 - Nomenclature

Les fullerènes ont été nommés ainsi en raison de leur ressemblance avec les dômes géodésiques conçus par le célèbre architecte Richard Buckminster Fuller<sup>8, 12-13</sup>. Un exemple emblématique de bâtiment entouré de l'un des dômes géodésiques créés par Fuller est la Biosphère de Montréal (Figure 3)<sup>14</sup>. Ce dôme géodésique a été érigé sur l'île Sainte-Hélène pour l'Exposition universelle de Montréal de 1967. Il constituait le pavillon des États-Unis et a été l'un des plus populaires de l'Expo 67 en accueillant plus de 11 millions de visiteurs en six mois<sup>15</sup>.



**Figure 3. Vue de la Biosphère de Montréal sur l'île Sainte-Hélène. Photo tirée de la référence 16.**

Les fullerènes comprenant 60 atomes de carbone et 70 atomes de carbone décrits plus haut sont communément appelés fullerène  $C_{60}$  et fullerène  $C_{70}$ . La nomenclature de ces cages de carbone a toutefois été améliorée dès 1991 par Kroto et deux coauteurs dans une revue sur le buckminsterfullerène. Dans cette revue, il est proposé de nommer les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  ( $I_h$ )fullerène-60 et ( $D_{5h}$ )fullerène-70, respectivement. Leurs symétries sont ainsi ajoutées comme préfixes entre parenthèses pour assurer une meilleure description<sup>17</sup>. Par la suite, une nomenclature a été recommandée par l'Union Internationale de Chimie Pure et

Appliquée (UICPA) pour ces deux composés. La nomenclature indique non seulement le nombre d'atomes de carbone, mais aussi la taille des cycles composant le fullerène, de même que sa symétrie<sup>18</sup>. Le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub> sont respectivement nommés (C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub>)[5,6]fullerène et (C<sub>70</sub>-D<sub>5h</sub>)[5,6]fullerène. Entre parenthèses se trouve l'information sur le nombre d'atomes de carbone et la symétrie du fullerène, alors qu'entre crochets se trouve l'information sur la taille des cycles qui le composent<sup>18</sup>.

### 1.1.2 - Contraintes structurelles des fullerènes

Les fullerènes comprennent non seulement des cycles à six chaînons, mais aussi des cycles à cinq chaînons. Dans le graphite, seuls des cycles à six chaînons sont présents et cela engendre une structure planaire, car les hexagones favorisent une courbure nulle. En fait, il a été démontré qu'il faut 12 unités de courbure pour parvenir à fermer une feuille de graphite afin d'en faire une unité sphérique<sup>4</sup>. Chez les fullerènes, ce sont les cycles à cinq chaînons qui produisent la courbure<sup>3, 19</sup>. Ainsi, les fullerènes doivent posséder 12 cycles à cinq chaînons et un nombre variable de cycles à six chaînons. Cela signifie que le plus petit fullerène hypothétique est le C<sub>20</sub> dont la structure est celle d'un dodécaèdre, lequel comprend 12 cycles à cinq chaînons et aucun cycle à six chaînons<sup>3-4, 20-22</sup>. Toutefois, tel que mentionné précédemment, les plus petits fullerènes stables sont le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub>. En fait, il est défavorable pour un fullerène d'avoir deux pentagones adjacents formant une unité pentalène. La courbure plus prononcée générée cause davantage de tension à la surface<sup>22-23</sup>. Ainsi, chaque pentagone est généralement entouré de cinq hexagones pour éviter la présence d'unités pentalènes déstabilisantes. Cette contrainte est appelée la règle du pentagone isolé ou *isolated pentagon rule* (IPR) en anglais<sup>2-3</sup>. Il existe deux types de liaisons composant les fullerènes. Les liaisons sont dites de type 5,6 quand elles unissent un pentagone et un hexagone et de type 6,6 quand elles unissent deux hexagones<sup>2</sup>.

Initialement, il était admis que seuls les fullerènes respectant la règle du pentagone isolé pouvaient être observés<sup>4</sup>. Le C<sub>60</sub> et le C<sub>70</sub> sont les deux plus petits fullerènes respectant cette contrainte et ce sont aussi les plus abondants. Des fullerènes plus imposants tels que C<sub>76</sub>, C<sub>78</sub>, C<sub>82</sub> et C<sub>84</sub> respectent aussi cette règle et ils ont été isolés et étudiés<sup>2-4</sup>. Malgré son instabilité, le fullerène C<sub>20</sub> (Figure 4) a tout de même pu être obtenu en phase gazeuse en 2000 par Prinzbach et collaborateurs<sup>24-25</sup>. Ils ont tout d'abord procédé à la



bromation du dodécahédane ( $C_{20}H_{20}$ ) en conditions dures pour donner un produit de composition  $C_{20}HBr_{13}$ . Puis, les atomes de brome faiblement liés ont été éliminés en phase gazeuse (Figure 4)<sup>24</sup>. Dans le cadre des travaux présentés plus loin dans ce mémoire, seuls les fullerènes stables les plus communément rencontrés seront traités, soit le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$ .

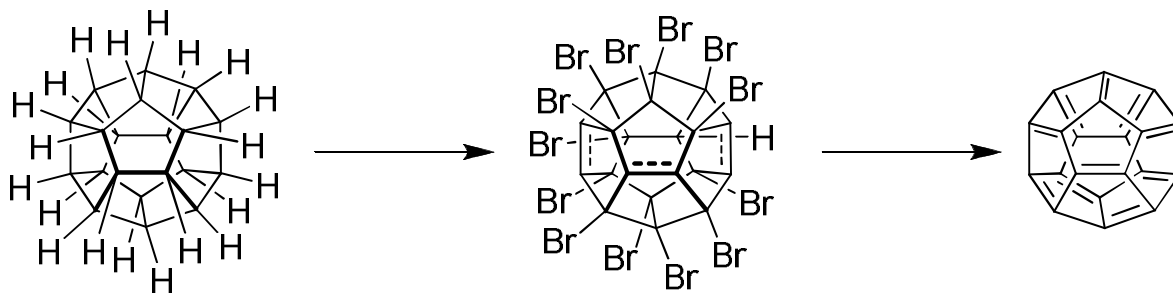


Figure 4. Synthèse du fullerène  $C_{20}$  à partir du dodécahédane ( $C_{20}H_{20}$ ) faite par Prinzbach et collaborateurs en 2000.

### 1.1.3 - Structure du $C_{60}$

La molécule de  $C_{60}$  possède 12 cycles à cinq chaînons et 20 cycles à six chaînons. Il s'agit du plus petit fullerène à respecter la règle du pentagone isolé où chaque cycle à cinq chaînons se trouve entouré de cinq cycles à six chaînons<sup>4</sup>. De plus, ce fullerène existe sous un seul isomère de structure en icosaèdre tronqué<sup>19</sup>. Donc, tous les atomes de carbone du  $C_{60}$  sont équivalents. Ce fullerène s'apparente ainsi à une sphère dont la courbure est la même en tous points<sup>2, 4, 26</sup>. Bref, les chercheurs du groupe de Kroto avaient vu juste en proposant au  $C_{60}$  une structure analogue à la forme d'un ballon de soccer<sup>8</sup>. La structure  $I_h$  du fullerène  $C_{60}$  lui confère 90 liaisons, dont 30 liaisons sont de type 6,6 et 60 liaisons sont de type 5,6. Chez le  $C_{60}$ , toutes les liaisons de type 5,6 sont équivalentes entre elles par symétrie, de même que toutes les liaisons de type 6,6. Ainsi, ce fullerène possède globalement deux types de liaisons différentes<sup>2, 27</sup>. Une évidence expérimentale de la symétrie  $I_h$  de l'icosaèdre tronqué du  $C_{60}$  est l'observation d'un seul signal dans le spectre RMN  $^{13}C$ , puisque cette symétrie implique l'équivalence chimique de tous les atomes de carbone<sup>3, 17</sup>. En 1990, le spectre RMN  $^{13}C$  du  $C_{60}$  sans découplage du proton enregistré dans le tétrachlorure de carbone a effectivement montré un seul pic dont le déplacement chimique est de 142.5 ppm (Figure 5)<sup>28</sup>.

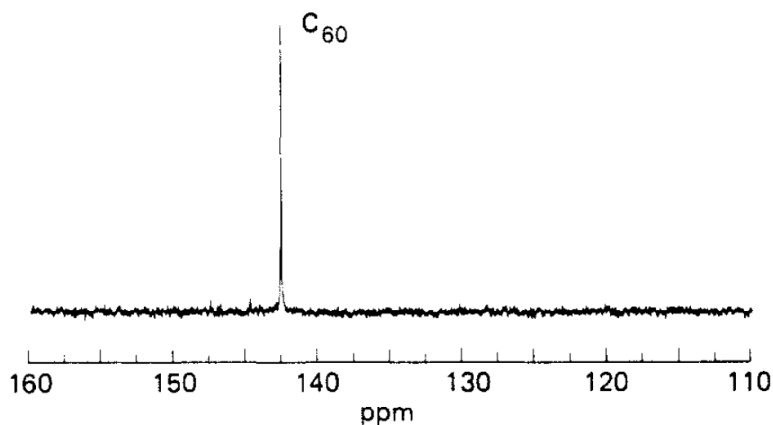
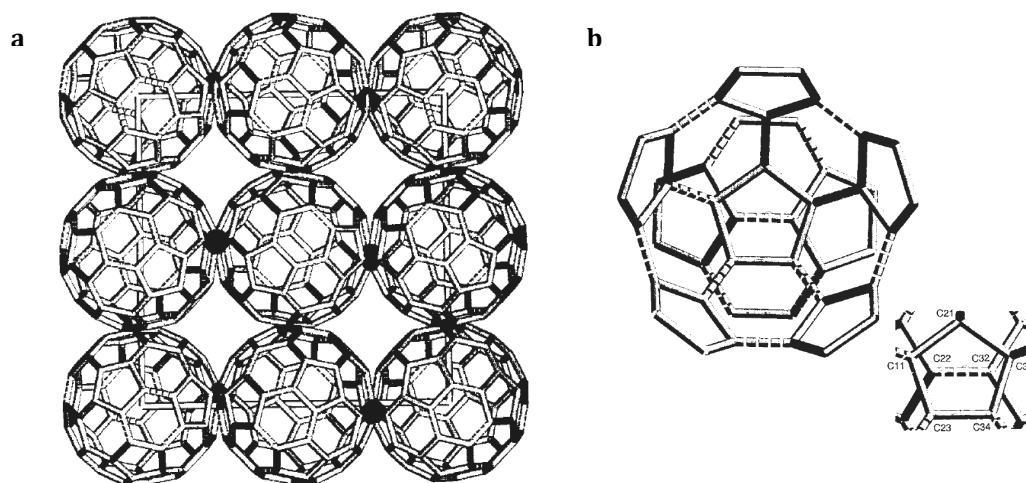


Figure 5. Représentation de la région aromatique du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du fullerène  $\text{C}_{60}$  enregistré dans le  $\text{CCl}_4$  sans découplage du proton. La figure a été tirée de la référence 28.

Il est difficile de faire croître des cristaux de  $\text{C}_{60}$  purs en solution à cause de la tendance des fullerènes à former des solvates<sup>29</sup>. Il est question d'un solvate lorsqu'un composé solide cristallise avec inclusion d'un solvant, c'est-à-dire un composé liquide à température ambiante<sup>30</sup>. Une méthode permettant d'éliminer les problèmes causés par le solvant lors de la formation des cristaux de fullerènes est de procéder par sublimation<sup>29</sup>. En 1990, des cristaux de  $\text{C}_{60}$  sans solvant ont donc été obtenus par sublimation<sup>31</sup>. La structure obtenue possède un empilement compact des molécules de fullerène qualifié de *close-packed* en anglais. La maille est en outre de symétrie cubique à face centrée (*face-centered cubic*, fcc). Cette structure supporte l'hypothèse de la sphéricité du  $\text{C}_{60}$ , mais à l'époque les données n'étaient pas suffisamment précises pour déterminer la position exacte des atomes de carbone dans la structure<sup>31</sup>. Il est à noter que les cristaux de  $\text{C}_{60}$  présentent fréquemment du désordre rotationnel où les unités fullerène peuvent être considérées comme des sphères<sup>29, 32</sup>.

Un article subséquent a rapporté une structure plus détaillée du fullerène  $\text{C}_{60}$  aussi sans solvant inclus. La structure cristalline cubique à face centrée de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  est désordonnée à température ambiante où les molécules de  $\text{C}_{60}$  sont assimilées à des sphères. Sous 240-260 K, il a été observé que les molécules de fullerène deviennent ordonnées et génèrent une structure ayant une symétrie cubique simple avec pour groupe d'espace  $Pa\bar{3}$ <sup>27, 33-35</sup>. En 1991, la structure cubique à face centrée ordonnée du  $\text{C}_{60}$  a été résolue à 5 K par diffraction de poudre des neutrons (Figure 6)<sup>33</sup>. Dans cette structure, les

molécules de  $C_{60}$  sont empilées de manière compacte tout en minimisant le chevauchement des atomes de carbone entre les fullerènes adjacents<sup>33</sup>.

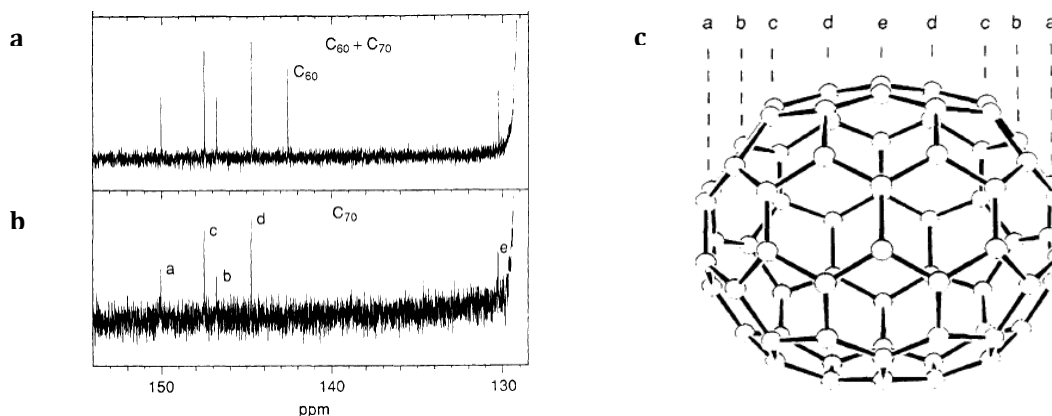


**Figure 6.** (a) Vue d'une couche de molécules de  $C_{60}$  dans le plan  $ab$  [001] pour la maille cubique à face centrée obtenue à 5 K par diffraction de poudre des neutrons. (b) Illustration de l'orientation entre deux molécules de  $C_{60}$  adjacentes où une liaison 6,6 d'un fullerène se trouve face au centre d'un cycle à cinq chaînons sur le fullerène voisin. En b, pour alléger la représentation, seuls des fragments des fullerènes voisins sont illustrés. Les liaisons de type 6,6 sont illustrées avec un trait hachuré, alors que les liaisons de type 5,6 sont illustrées par un trait plein. Ces images sont issues de la référence 33.

Le diamètre du fullerène  $C_{60}$  a été déterminé comme étant de 7.065 Å par diffraction des rayons X sur un monocristal à 110 K<sup>36</sup>. Cette valeur est similaire à d'autres mesures expérimentales du diamètre du  $C_{60}$ . Par exemple, une valeur du diamètre du  $C_{60}$  de 7.06 Å a aussi été rapportée<sup>2</sup>. De plus, une valeur de diamètre de  $7.10 \pm 0.07$  Å a été calculée à partir des valeurs de longueurs de liaisons de ce fullerène obtenues par une étude RMN à 77 K<sup>3</sup>,<sup>37</sup>. Dans le cadre des travaux présentés ici, le diamètre de 7.07 Å sera retenu. Cette valeur ne tient toutefois pas compte de l'épaisseur du nuage électronique qui entoure la sphère de  $C_{60}$ . Néanmoins, il est connu que la distance entre deux feuilles de graphène dans le graphite est égale à 3.35 Å à 297 K<sup>38-40</sup>. L'épaisseur du nuage associé aux électrons  $\pi$  des atomes de carbone autour d'un fullerène peut alors être assimilée à 1.675 Å, soit la moitié de la séparation des feuilles de graphène. En tenant compte de cette contribution électronique autour de la sphère aromatique<sup>3</sup>, le diamètre du  $C_{60}$  peut être évalué à 10.42 Å pour l'analyse des interactions intermoléculaires.

### 1.1.4 - Structure du C<sub>70</sub>

Le C<sub>70</sub> est le second fullerène à respecter la règle du pentagone isolé<sup>4</sup>. Il est possible de voir ce fullerène comme étant constitué de deux demies de C<sub>60</sub> reliées par une ceinture équatoriale constituée de dix atomes de carbone<sup>41</sup>. Ces dix atomes additionnels viennent alors ajouter cinq cycles à six chaînons supplémentaires pour un total de 25, alors que ce fullerène possède aussi 12 cycles à cinq chaînons. Ainsi, la forme du C<sub>70</sub> s'apparente à un ellipsoïde et la courbure varie à la surface, celle-ci étant plus prononcée aux pôles qu'à l'équateur<sup>2</sup>. La symétrie du C<sub>70</sub> est  $D_{5h}$  et cela engendre la présence de cinq différents types de sommets<sup>3-4, 11, 17</sup>. Le C<sub>70</sub> possède 95 liaisons dont 60 liaisons sont de type 5,6 et 35 liaisons sont de type 6,6<sup>27</sup>. De plus, le C<sub>70</sub> possède huit types de liaisons C-C non équivalentes par symétrie. Parmi celles-ci, quatre sont des liaisons de type 5,6 et les quatre autres sont des liaisons type 6,6<sup>2, 27</sup>. Le spectre RMN <sup>13</sup>C du C<sub>70</sub> enregistré en présence de Cr(acac)<sub>3</sub> dans le benzène est cohérent avec la symétrie  $D_{5h}$  et donne cinq signaux à 150.07, 147.52, 146.82, 144.77 et 130.28 ppm (Figure 7). Il est à noter que la présence de Cr(acac)<sub>3</sub>



**Figure 7. (a) Représentation du spectre RMN <sup>13</sup>C d'un mélange de C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>. (b) Représentation du spectre RMN <sup>13</sup>C du fullerène C<sub>70</sub>. (c) Assignment des cinq signaux propres au C<sub>70</sub>. Ces spectres ont été enregistrés dans le benzène en présence de Cr(acac)<sub>3</sub> sans découplage du proton. La large bande à droite provient du solvant benzène. Ces figures sont tirées de la référence 11.**

durant l'enregistrement du spectre RMN <sup>13</sup>C a pour effet de blinder les signaux d'environ 0.12 ppm<sup>11</sup>. Cet ajout de Cr(acac)<sub>3</sub> en tant qu'agent de relaxation sert à minimiser la saturation<sup>37</sup>. Dans ce spectre, le signal le plus blindé à 130.28 ppm est assigné aux 10

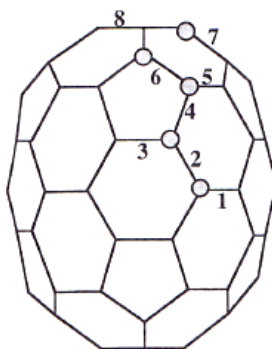
carbones équatoriaux. Les quatre autres signaux rapprochés compris entre 150.07 ppm et 144.77 ppm correspondent aux atomes de carbone formant les deux extrémités du  $C_{70}$ <sup>11, 42</sup>.

Tout comme le  $C_{60}$ , il est possible d'obtenir des cristaux de  $C_{70}$  sans solvant inclus en utilisant la sublimation<sup>29, 31</sup>. Le  $C_{70}$  possède tout comme le  $C_{60}$  la possibilité de présenter du désordre rotationnel<sup>32</sup>. Toutefois, la structure allongée de l'ellipsoïde implique que la molécule peut tourner plus facilement autour de son axe le plus long reliant les deux pôles qu'autour de ses autres axes. Ceci implique donc deux transitions de premier ordre entre trois états<sup>43-44</sup>. L'état désordonné présente une rotation libre, où les molécules de  $C_{70}$  sont moyennées telles des sphères. L'état intermédiaire possède des molécules de  $C_{70}$  alignées, mais tournant autour de leur axe le plus long. Enfin, l'état ordonné est celui où il n'y a pas du tout de rotation. Les deux transitions entre les trois états ont été observées par plusieurs chercheurs lors de travaux sur les transitions de phase du  $C_{70}$ <sup>43-44</sup>. La phase cubique à face centrée à haute température où les molécules effectuent des rotations isotropes, c'est-à-dire dans toutes les directions, subit deux transitions de phase lors d'un refroidissement. La première transition se fait à 340 K pour convertir la phase cubique à face centrée en une phase trigonale (rhomboédrique) où la rotation se fait uniquement autour de l'axe long du fullerène. La seconde transition survient à 280 K vers un état ordonné dont la phase est monoclinique<sup>27</sup>. Lors du chauffage de cristaux de  $C_{70}$ , la température rapportée pour la transition de l'état ordonné monoclinique vers la phase rhomboédrique présentant une rotation uniaxiale est d'environ 270-280 K, alors que la transition de cet état vers la phase cubique à face centrée où la rotation est presque libre a été observée à une température autour de 330-340 K<sup>43, 45</sup>.

Plusieurs phases cristallines ont été obtenues pour le  $C_{70}$  en fonction des conditions expérimentales employées pour faire croître les cristaux. En comparaison au  $C_{60}$ , il est plus difficile d'obtenir une seule structure pour le  $C_{70}$  et plusieurs phases cristallines ont tendance à coexister<sup>45</sup>. Généralement, à température ambiante une maille hexagonale compacte (*hexagonal close-packed*, hcp) est majoritairement observée pour les cristaux obtenus à partir d'une solution dans le toluène, alors que la sublimation génère principalement des cristaux de maille cubique à face centrée (*face-centered cubic*, fcc)<sup>44</sup>. Toutefois, la maille hexagonale compacte coexiste avec la maille cubique à face centrée lorsque les cristaux sont obtenus par sublimation. Malgré cela, le traitement thermique par

recuit permet d'augmenter le pourcentage de la phase cubique à face centrée d'un échantillon obtenu par sublimation<sup>44</sup>.

Pour obtenir un produit davantage pur et homogène, une sublimation à 650 °C d'un échantillon suffisamment pur de C<sub>70</sub> (~98.5 %)<sup>46</sup> suivie d'un recuit prolongé d'au moins deux jours à 250 °C produit un composé hautement cristallin sans traces de solvant. À la température de la pièce, les cristaux obtenus par cette méthode possèdent une maille cubique à face centrée<sup>47</sup>. La structure de ces cristaux a par la suite été résolue en utilisant la méthode par diffraction de poudre des neutrons (*high-Q pulsed powder neutron diffraction*). L'analyse de ces résultats a notamment permis de confirmer la structure qui avait été proposée pour le C<sub>70</sub> (Figure 8)<sup>48</sup>.



**Figure 8. Structure de la molécule de C<sub>70</sub> déterminée par diffraction de poudre des neutrons pour les cristaux de maille cubique à face centrée avec un facteur  $R_1 = 4.6$  %. La numérotation montre les huit types de liaisons différentes composant la molécule. La figure provient de la référence 48.**

Le fullerène C<sub>70</sub> a une forme en ellipsoïde, alors il possède deux diamètres, l'un associé à la ceinture équatoriale et l'autre reliant les deux pôles. Le diamètre équatorial et le diamètre aux pôles de ce fullerène ont été déterminés grâce à la structure obtenue par diffraction de poudre des neutrons décrite plus haut. Le diamètre équatorial déterminé lors de cette étude est de 7.123 Å à 20 K et de 7.125 Å à 300 K, alors que la distance entre les pôles déterminée à 20 K est de 7.960 Å et de 7.968 Å à 300 K<sup>48</sup>. Ces résultats sont similaires à d'autres valeurs de diamètres rapportées, telles que 7.10 Å et 7.91 Å<sup>2</sup>. Une autre source a rapporté des valeurs de 7.092 Å et de 7.916 Å pour les diamètres du C<sub>70</sub><sup>49</sup>. Les valeurs de diamètre qui sont retenues dans le cadre de ce mémoire sont celles de 7.12 Å et 7.96 Å. Celles-ci ne prennent pas en compte le nuage électronique autour de l'ellipsoïde aromatique. De façon analogue au C<sub>60</sub>, il est possible d'évaluer l'épaisseur du nuage des

électrons  $\pi$  des atomes de carbone autour de l'ellipsoïde du  $C_{70}$  à 1.675 Å. Cette valeur provient aussi de la distance connue de 3.35 Å séparant deux couches voisines dans le graphite<sup>38-39</sup>. Donc, en tenant compte de la contribution électronique à l'ellipsoïde du  $C_{70}$ , nous utiliserons dans nos analyses d'interactions intermoléculaires des valeurs de 10.47 Å et de 11.31 Å respectivement pour le diamètre équatorial et la distance aux pôles.

### 1.1.5 - Caractéristiques des fullerènes

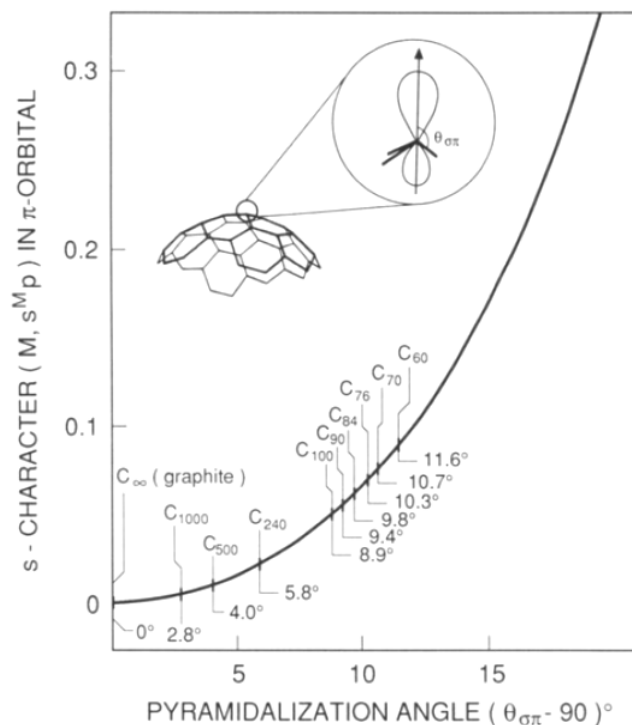
Depuis leur découverte, les fullerènes ont suscité beaucoup d'intérêt au sein de la communauté scientifique, notamment pour en étudier les propriétés et les applications potentielles. Dès le départ, la sphéricité de ces composés de carbone a fasciné les scientifiques et a modifié la perception initialement planaire qu'ils avaient des composés organiques aromatiques<sup>19</sup>. D'ailleurs, le chercheur Harold Kroto, ayant participé à la découverte du fullerène  $C_{60}$ , a lui-même écrit à ce propos<sup>13</sup> :

« Thus it could be that we are entering a new age for just as the precolumbian assumption that the earth was flat made way for a round world-view, it may be that post buckminsterfullerene, the traditional assumption that polyaromatic organic chemistry is essentially a flat field may also make way for a bright, non-planar future. »

Les fullerènes sont des molécules sphériques aromatiques, bien que ceux-ci diffèrent significativement de leurs analogues aromatiques planaires<sup>19, 25, 50</sup>. Par exemple, chez les fullerènes il n'y a pas d'extrémités saturées par des atomes d'hydrogène, puisque la molécule aromatique est repliée sur elle-même pour former une cage<sup>8, 26</sup>. Cela rend impossibles les réactions de substitution aromatique caractéristiques des autres systèmes aromatiques<sup>19</sup>.

Ensuite, la courbure à la surface des fullerènes engendre une tension non observée chez les composés aromatiques planaires<sup>19, 51-52</sup>. Au sein d'un système conjugué planaire tel que le benzène, les atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$  et ils sont composés de trois liaisons  $\sigma$  constituées d'hybrides  $sp^2$  et d'une liaison  $\pi$  impliquant une orbitale p pure<sup>53</sup>. La courbure présente chez les fullerènes engendre une réhybridation des atomes de carbone augmentant le caractère « s » des orbitales  $\pi$  du système aromatique<sup>52-53</sup>. Ce phénomène est en fait directement relié à la pyramidalisation des atomes de carbone tricoordonnés

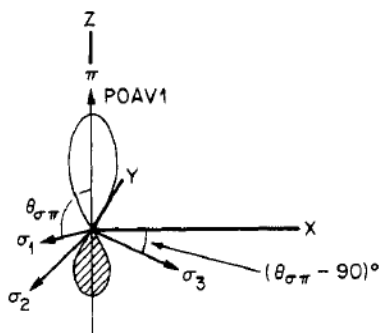
composant les fullerènes (Figure 9)<sup>52-53</sup>. Pour expliquer ce phénomène, il est utile de générer un vecteur résultant des trois liaisons autour d'un atome de carbone conjugué. Ce



**Figure 9. Illustration de la réhybridation en fonction de l'angle de pyramidalisation au sein d'un système  $\pi$  conjugué. Cette figure est issue de la référence 52.**

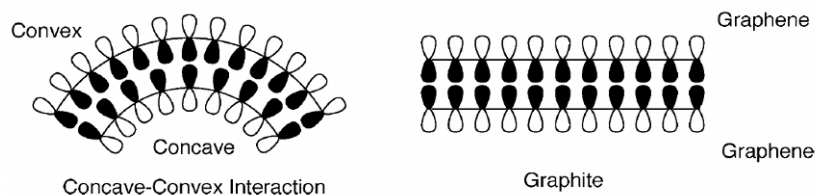
vecteur serait donc parallèle à l'orbitale  $\pi$  du carbone considéré. Ainsi, les angles formés entre celui-ci et les trois liaisons  $\sigma$  seraient égaux. Les angles formés entre ce vecteur et chacune des trois liaisons sont représentés par  $\theta_{\sigma\pi}$  (Figure 10). Dans un système conjugué planaire, les orbitales  $\pi$  sont perpendiculaires au plan du système  $\pi$ , donc les trois angles  $\theta_{\sigma\pi}$  sont de  $90^\circ$ . L'angle de pyramidalisation est défini comme étant la soustraction de  $90^\circ$  de l'angle moyen  $\theta_{\sigma\pi}$ <sup>52-53</sup>. Ainsi, l'angle de pyramidalisation est différent de  $0^\circ$  chez les systèmes conjugués non planaires en raison de la courbure, contrairement à leurs analogues planaires<sup>53</sup>. Cet angle constitue ainsi une mesure du degré de non-planarité autour d'un atome de carbone impliqué dans une conjugaison<sup>52-53</sup>. En effet, tel qu'illustré à la Figure 9, l'angle de pyramidalisation diminue à mesure que la taille du fullerène augmente, signe que la courbure s'atténue et que le système tend vers la planarité du graphite<sup>52</sup>.





**Figure 10.** Illustration de l'angle de pyramidalisation ( $\theta_{\sigma\pi} - 90^\circ$ ) et du vecteur de l'axe de l'orbitale  $\pi$  (POAV1,  $\pi$ -orbital axis vector) servant à définir l'angle  $\theta_{\sigma\pi}$ . L'illustration est tirée de la référence 53.

La surface convexe du fullerène  $C_{60}$  lui confère en outre des propriétés d'accepteur- $\pi$  faible, notamment en raison de la nature asymétrique de ses orbitales  $p$ <sup>51-52, 54</sup>. Effectivement, contrairement aux systèmes  $\pi$  planaires, les systèmes  $\pi$  courbés sont polarisés de telle façon que la face convexe est plus pauvre en électrons, alors que la face concave est plus riche en électrons. Donc, les interactions  $\pi$  concave-convexe avec les fullerènes présentent parfois une affinité électronique, lorsque la surface concave impliquée est appauvrie en électrons. Ainsi, il est logique d'exploiter les interactions  $\pi$  de type concave-convexe tout comme les interactions  $\pi$  planaires, dû à la complémentarité topologique des partenaires impliqués (Figure 11)<sup>54</sup>, et parfois aussi à la complémentarité électronique. Néanmoins, les contacts rapprochés entre deux unités fullerènes sont régulièrement observés. Pour le fullerène  $C_{60}$ , les interactions fullerène...fullerène sont présentes autant dans les structures de cristaux purs de  $C_{60}$  que dans les complexes de  $C_{60}$  avec diverses molécules organiques<sup>32</sup>. Le fullerène  $C_{60}$  peut être traité comme une sphère pour simplifier l'analyse des interactions intermoléculaires. La mesure des distances entre un atome et le centroïde d'un fullerène, soit son centre géométrique, permet de traiter tous les contacts intermoléculaires de façon homogène. De façon analogue, la mesure de la



**Figure 11.** Schématisation des interactions  $\pi$  de type concave-convexe (à gauche) et des interactions  $\pi$  ayant lieu entre deux systèmes planaires (à droite). Le schéma provient de la référence 54.

distance entre les centroïdes de deux  $C_{60}$  adjacents peut être utilisée afin d'évaluer les contacts entre les unités  $C_{60}$ . Tel que présenté plus haut, dans le cas du  $C_{60}$  nous considérons un diamètre de 10.42 Å pour l'analyse des interactions intermoléculaires. Ainsi, à l'état solide deux fullerènes  $C_{60}$  sont en contact si la distance séparant leurs centroïdes est inférieure ou égale à 10.42 Å. Or, une analyse de plusieurs résultats publiés obtenus par diffraction des rayons X a révélé que les distances centroïde-centroïde entre fullerènes voisins à l'état solide varient de 9.80 Å à 10.20 Å<sup>32</sup>, ce qui est significativement inférieur à la valeur limite de 10.42 Å.

La surface externe des fullerènes possède une forte affinité électronique, laquelle diminue à mesure que leur taille augmente en raison de la diminution de la courbure<sup>3, 52</sup>. À cet effet, dès 1991 de nombreux travaux ont démontré la possibilité de réduire le fullerène  $C_{60}$  en anions, allant du monoanion jusqu'à l'hexaanion<sup>55-59</sup>. La molécule de  $C_{70}$  a démontré une capacité analogue au  $C_{60}$  à accepter jusqu'à six électrons lors de plusieurs travaux effectués en parallèle sur ces deux fullerènes<sup>56-59</sup>.

## **1.2 - Reconnaissance moléculaire des fullerènes, telle qu'illustrée par leurs interactions intermoléculaires à l'état cristallin**

Les fullerènes ont tendance à former des solvates avec une diversité de solvants lorsque les cristaux sont obtenus en solution et les fullerènes peuvent également cristalliser avec d'autres molécules présentes en solution<sup>29, 32, 60</sup>. Les solvates sont des cristaux dans lesquels l'un des composants est un liquide à température ambiante, par opposition aux cocristaux<sup>30</sup>. Plusieurs définitions pour le terme « cocrystal » ont été proposées et critiquées au sein de la communauté scientifique<sup>61</sup>. Il est généralement admis que les cocristaux sont constitués de composés solides à température ambiante, ce qui élimine les solvates<sup>30, 62</sup>. De plus, les cocristaux se composent d'espèces moléculaires discrètes neutres, à la différence des sels qui contiennent des molécules possédant des charges formelles<sup>62</sup>. La tendance des fullerènes à cristalliser avec d'autres composés est une conséquence reliée entre autres à leur forme sphérique ou ellipsoïde qui génère un mauvais empilement. L'incorporation de molécules de forme appropriée permet entre autres d'améliorer l'empilement dans la structure en comblant les cavités propres à l'empilement imparfait des fullerènes<sup>32, 63-66</sup>.

### 1.2.1 - Types d'interactions observées chez les fullerènes

Les composés aromatiques interagissent avec d'autres molécules via les interactions d'empilement  $\pi \cdots \pi$ <sup>67-68</sup> et les interactions C-H $\cdots\pi$ <sup>67, 69-70</sup>. Lorsque les composés sont halogénés, les interactions C-halogène $\cdots\pi$  peuvent également être présentes<sup>71</sup>. Les fullerènes, étant des composés aromatiques sphériques<sup>19, 25-26, 72</sup>, peuvent interagir avec d'autres molécules d'une façon analogue aux composés aromatiques planaires, c'est-à-dire en utilisant des interactions impliquant les orbitales du système  $\pi$  conjugué. Entre autres, les fullerènes sont fortement solvatés par certains solvants aromatiques<sup>54</sup>.

Les interactions de type  $\pi \cdots \pi$  ont lieu entre des unités chimiques présentant un système d'électrons  $\pi$  délocalisés<sup>67</sup>. Il a été démontré que la nature favorable de ces interactions provient d'attractions entre les électrons  $\pi$  et le squelette  $\sigma$  qui l'emportent sur les répulsions entre les électrons  $\pi$ . En d'autres mots, les interactions d'empilement  $\pi \cdots \pi$  ont lieu lorsque l'attraction  $\sigma \cdots \pi$  domine les répulsions  $\pi \cdots \pi$ <sup>68</sup>. Lors d'un empilement  $\pi$ , les deux cycles aromatiques sont orientés de façon parallèle. Les cycles aromatiques se trouvent donc face-à-face et l'alignement peut être parfait ou décalé (Figure 12)<sup>73</sup>. Les contacts de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  dans lesquels le fullerène convexe interagit avec un phényle

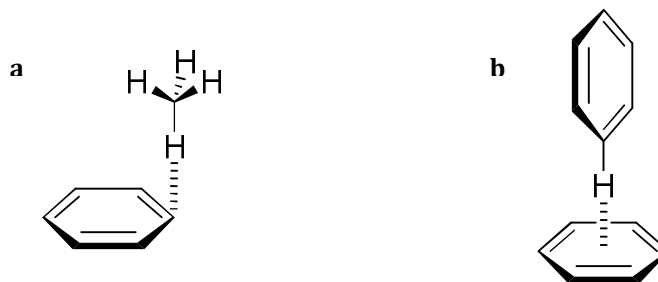


**Figure 12. Illustration de l'orientation parallèle entre deux molécules de benzène lors d'un empilement de type  $\pi \cdots \pi$ . (a) Alignement parfait. (b) Alignement décalé.**

planaire sont fréquents<sup>74</sup>. Par contre, la surface courbée des fullerènes modifie leur caractère électronique de façon à ce que leur surface externe soit appauvrie en électrons<sup>54</sup>, tel qu'expliqué plus haut. Ceci engendre donc la possibilité d'une association de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  concave-convexe complémentaire au niveau électronique avec des molécules aromatiques courbées dont la surface concave est enrichie en électrons. En effet,

le caractère convexe du  $C_{60}$  lui permet de former des complexes avec une vaste gamme de molécules organiques présentant un motif concave<sup>54</sup>.

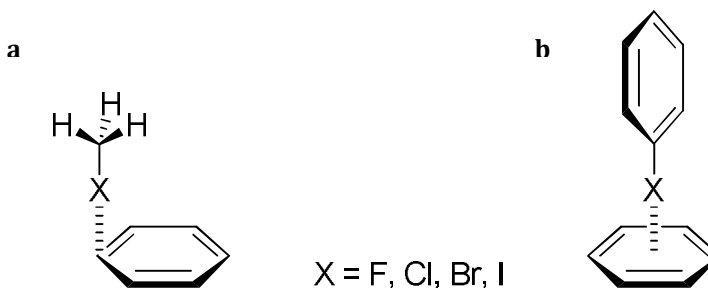
Les interactions de type  $C-H \cdots \pi$  sont fréquemment observées au sein des structures cristallines de molécules organiques. Pour participer dans un contact de ce type, l'atome d'hydrogène doit être positionné au-dessus du plan  $\pi$ <sup>75</sup>. Les interactions  $C-H \cdots \pi$  peuvent être en forme de L et en forme de T, où la liaison C-H est perpendiculaire au plan  $\pi$  (Figure 13). Dans ces agencements moléculaires, la liaison C-H se trouve au-dessus de l'orbitale  $\pi$  afin de maximiser le chevauchement entre les atomes impliqués<sup>70</sup>. Ces interactions peuvent avoir lieu entre deux molécules aromatiques. Dans ce cas, elles font compétition aux interactions d'empilement  $\pi \cdots \pi$ <sup>73</sup>, tel qu'illustré à la Figure 13b avec l'exemple de l'interaction en forme de T entre deux unités benzène. D'ailleurs, dans le cas de systèmes aromatiques simples, l'orientation en T de l'interaction  $C-H \cdots \pi$  est prépondérante par rapport à l'arrangement face-à-face présent dans l'empilement  $\pi \cdots \pi$ <sup>76</sup>. La présence de contacts  $C-H \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  significatifs chez les systèmes comprenant des fullerènes est fréquemment observée, ainsi ce type d'interaction prend part de manière importante à la chimie supramoléculaire des fullerènes<sup>54,77</sup>.



**Figure 13. (a) Géométrie en forme de L lors d'un contact de type  $CH \cdots \pi$ . (b) Géométrie en forme de T lors d'un contact de type  $CH \cdots \pi$ . La forme en L est illustrée pour le système binaire méthane-benzène, alors que la forme en T est montrée pour le système dimère benzène.**

Les contacts de type  $C\text{-halogène} \cdots \pi$  ont lieu entre un cycle aromatique et un atome d'halogène porté par un carbone aliphatique ou aromatique (Figure 14)<sup>71</sup>. Cette interaction se retrouve chez tous les halogènes et peut se faire de manière intermoléculaire ou intramoléculaire. Il est à noter que dans plusieurs cas l'orientation entre la liaison C-X et le plan du cycle aromatique n'est pas parfaitement perpendiculaire<sup>71</sup>. Depuis le début des années 1990, quelques exemples d'interactions impliquant des contacts  $C-F \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ <sup>78-79</sup>,

$C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ <sup>80-81</sup>,  $C-Br \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ <sup>82-84</sup> et  $C-I \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ <sup>83, 85-87</sup> ont été rapportés pour les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  dans la littérature scientifique. Ainsi, chez les fullerènes les contacts  $C\text{-halogène} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  s'appliquent à tous les halogènes.



**Figure 14. Deux exemples d'interactions de type C-halogène... $\pi$ .** (a) Interaction en forme de L entre un halogénure de méthyle et le benzène. (b) Interaction en forme de T entre un halogénobenzène et le benzène.

### 1.2.2 - Association des fullerènes avec des récepteurs à surfaces concaves

Les récepteurs moléculaires du fullerène  $C_{60}$  sont fréquemment des molécules possédant un motif concave susceptible de reconnaître une surface convexe. En effet, il existe nécessairement entre ces systèmes une correspondance topographique, et dans certains cas il y a en outre une complémentarité électronique donneur-accepteur favorisant l'association supramoléculaire<sup>54</sup>. Plusieurs composés présentent une forme concave s'harmonisant avec la surface de certains fullerènes. L'association entre la surface convexe des fullerènes et des composés présentant des faces concaves a été étudiée à maintes reprises. En effet, nombre d'études ont porté sur la complexation des fullerènes avec des molécules hôtes présentant des cavités, autant en solution qu'à l'état solide<sup>27, 54</sup>.

Dans le cadre de ce mémoire, l'attention sera portée sur l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  avec des récepteurs moléculaires organiques possédant des cavités aptes à reconnaître une surface aromatique convexe. Les exemples présentés vont inclure des molécules macrocycliques relativement flexibles présentant une forme conique au sein de laquelle le fullerène peut s'insérer tels que les calix[ $n$ ]arènes ou le cyclotrivératrylène. Il sera aussi question d'hydrocarbures rigides présentant une ou plusieurs surfaces concaves de taille appropriée pour y inclure un fullerène, tels que le triptycène, l'azatriptycène ou le dimère de l'antracène<sup>54</sup>.

### 1.2.3 - Quelques exemples d'association supramoléculaire à l'état solide impliquant des fullerènes et des molécules organiques à surfaces concaves

Initialement, l'étude des complexes d'inclusion avec des composés présentant une ou plusieurs cavités de taille appropriée a été faite dans le but de séparer et de purifier les fullerènes<sup>2</sup>. Parmi les molécules hôtes macrocycliques traditionnellement employées, il y a entre autres les calix[*n*]arènes<sup>54</sup>. Ces macrocycles présentent une cavité conique hydrophobe dont la taille peut varier. Les fullerènes peuvent s'insérer au sein de cette cavité en fonction de leurs tailles. Notamment, en 1994 les recherches indépendantes des groupes des chercheurs Atwood<sup>88</sup> et Shinkai<sup>89</sup> ont toutes deux montré que le *para-tert*-butylcalix[8]arène (Figure 15) s'associait sélectivement avec le fullerène C<sub>60</sub><sup>54</sup>. En effet, le

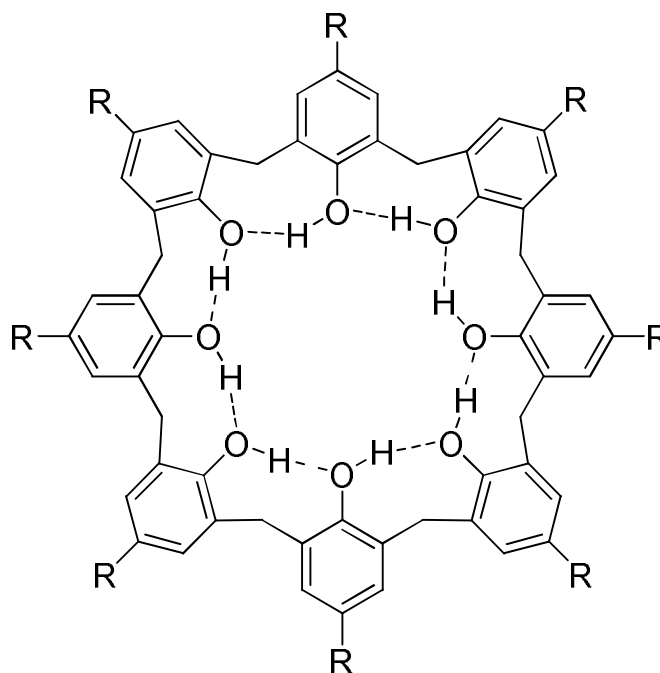


Figure 15. Structure du *para-tert*-butylcalix[8]arène (R = *t*-Bu).

complexe 1:1 formé entre les deux composés a précipité, permettant de séparer le C<sub>60</sub> des autres fullerènes contenus dans la fullerite, un extrait de la suie enrichi en fullerènes<sup>54, 88-89</sup>. Suite à cette découverte, nombre d'études ont porté sur la complexation du fullerène C<sub>60</sub> avec d'autres macrocycles de type calix[*n*]arène<sup>54</sup>.

Les exemples de formation de complexes ayant une meilleure sélectivité envers le fullerène  $C_{60}$  sont plus fréquents que pour le fullerène  $C_{70}$ . Néanmoins, il a été possible de purifier plus sélectivement le  $C_{70}$  par rapport au  $C_{60}$ . En effet, la formation préférentielle d'un précipité solide avec le  $C_{70}$  plutôt que le  $C_{60}$  a été obtenue au début des années 2000 par Komatsu<sup>90</sup>. La précipitation préférentielle du  $C_{70}$  est survenue en employant plusieurs dérivés de type *para*-trihalogénohomooxalix[3]arène (Figure 16)<sup>90</sup>. Aucune structure cristalline des complexes n'a pu être obtenue. Toutefois, cette technique de précipitation a

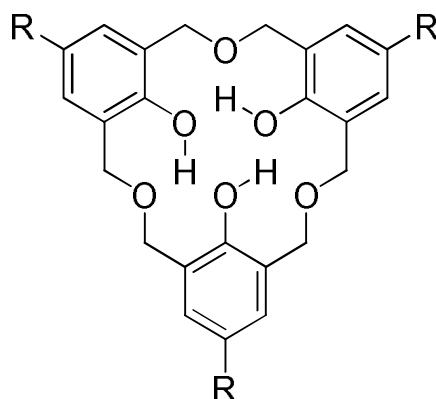
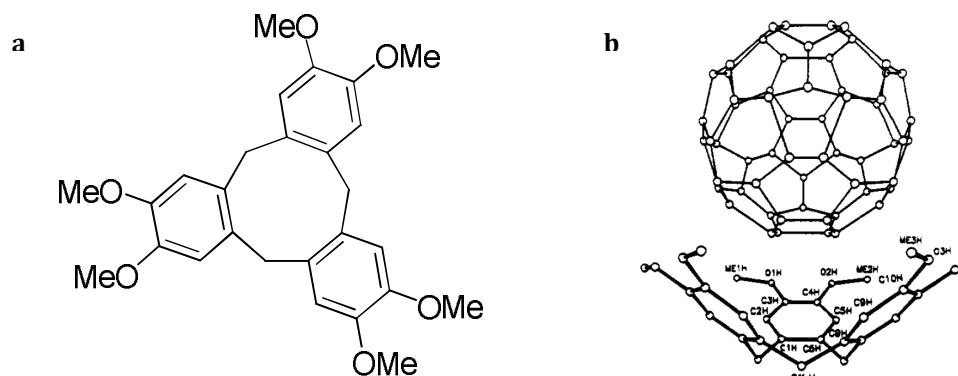


Figure 16. Structure du *para*-trihalogénohomooxalix[3]arène (R = I, Br, Cl ou F).

permis d'augmenter significativement le pourcentage de  $C_{70}$  par rapport au  $C_{60}$ . Les résultats ont aussi montré que l'efficacité de la séparation dans un mélange 50 % m/m de  $C_{70}$  et  $C_{60}$  dépendait des halogènes en position *para* sur la molécule hôte. L'efficacité a été évaluée en fonction de la pureté du précipité et du rendement obtenu. Dans ce cas, plus l'halogène est lourd, meilleure a été l'efficacité (I > Br > Cl > F)<sup>90</sup>.

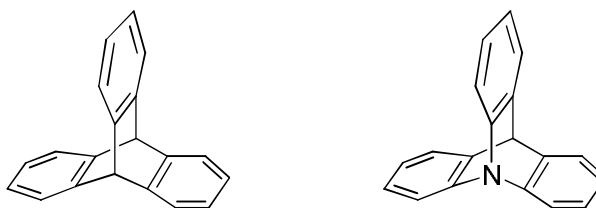
Bien que les scientifiques cherchaient initialement à séparer les divers fullerènes en formant des complexes à l'état solide, lorsque cela était possible ils se sont intéressés en particulier à la structure cristalline de ces complexes de même qu'aux interactions intermoléculaires impliquées au sein de ces arrangements moléculaires. À ce propos, Atwood et collaborateurs ont cocrystallisé le macrocycle cyclotrivéatrylène (CTV) avec le fullerène  $C_{60}$  en 1994 et ils ont analysé la structure cristalline (Figure 17a)<sup>91</sup>. Les cristaux ont été obtenus après évaporation lente d'une solution de  $C_{60}$  et de cyclotrivéatrylène dans le toluène et le dichlorométhane. La maille du réseau cristallin obtenu est monoclinique avec pour groupe d'espace  $C2/m$  et la composition du complexe est  $3C_{60} \cdot 2C_{27}H_{30}O_6 \cdot C_7H_8$ . La structure cristalline a montré que le fullerène se trouvait bien dans la cavité de la

molécule hôte avec des contacts à la limite des rayons de van der Waals des atomes impliqués (Figure 17b)<sup>91</sup>.



**Figure 17. (a) Structure du cyclotrivratriylène. (b) Motif d'association de type concave-convexe présent dans la structure cristalline du complexe entre le cyclotrivratriylène et le fullerène C<sub>60</sub>. L'illustration b provient de la référence 91.**

La molécule de triptycène (Figure 18) possède trois groupements aryles orientés à 120° l'un de l'autre. Cet arrangement lui confère trois faces concaves. Un fullerène de taille appropriée peut s'incorporer au sein de ces surfaces et interagir avec les groupements aryles. Pour sa part, la molécule d'azatriptycène (Figure 18) possède les mêmes caractéristiques topologiques que son analogue triptycène avec pour différence la



**Figure 18. Triptycène (à gauche) et azatriptycène (à droite).**

substitution de l'un des atomes de carbone lié à un hydrogène en tête de pont par un atome d'azote. L'association à l'état solide entre le fullerène C<sub>60</sub> et le triptycène a été étudiée en 1999 et en 2000 dans les groupes de Feringa<sup>65</sup> et de Konarev<sup>64, 66</sup>. En outre, le groupe de Feringa a étudié en parallèle la cocrystallisation du C<sub>60</sub> avec le dérivé analogue azatriptycène<sup>65</sup>.

Feringa et collaborateurs ont obtenu des cocristaux de C<sub>60</sub> et de triptycène dans le solvant *o*-xylène. Ces chercheurs ont dissout le C<sub>60</sub> et le triptycène à chaud dans ce solvant.



Puis, à la suite de l'évaporation lente de *o*-xylène ils ont obtenu des cristaux rouge foncé pour le complexe d'inclusion<sup>65</sup>. L'analyse par rayons X du monocristal a donné une composition moléculaire de  $C_{60} \cdot 2C_{20}H_{14} \cdot 2C_8H_{10}$ . La maille du cristal analysé est monoclinique avec pour groupe d'espace  $P2_1/c$ . L'arrangement cristallin (Figure 19a) montre que les molécules de  $C_{60}$  sont alignées. Entre chaque rangée de  $C_{60}$  se trouvent deux rangées de molécules de triptycène orientées de manière antiparallèle. Dans cette structure, les molécules de solvant *o*-xylène viennent simplement remplir les espaces générés entre les rangées de triptycène antiparallèles<sup>65</sup>. Feringa et collaborateurs ont en outre étudié la cocrystallisation de l'azatriptycène avec le  $C_{60}$ . Les deux composés ont été dissouts à chaud dans un ratio 1:1, puis des cristaux rouge foncé sont apparus au cours de l'évaporation lente du solvant *o*-xylène<sup>65</sup>. D'après l'analyse par la diffraction des rayons X d'un monocristal, le complexe obtenu est  $C_{60} \cdot C_{19}H_{13}N$ . La maille du réseau cristallin analysé est hexagonale avec pour groupe d'espace  $P6_3mc$ . Dans cette structure (Figure 19b), les azatriptycènes sont organisés en rangées unidimensionnelles parallèles à l'axe *c*. De plus, ces molécules s'orientent en tête-à-queue les unes par rapport aux autres le long de ces rangées. Par la suite, dans une même couche les unités azatriptycène sont tournées de  $60^\circ$  par rapport aux unités azatriptycène de la couche suivante. Finalement, dans ce réseau cristallin chaque molécule de  $C_{60}$  est entourée de trois molécules d'azatriptycène et chaque molécule d'azatriptycène est entourée de trois molécules de  $C_{60}$ <sup>65</sup>.

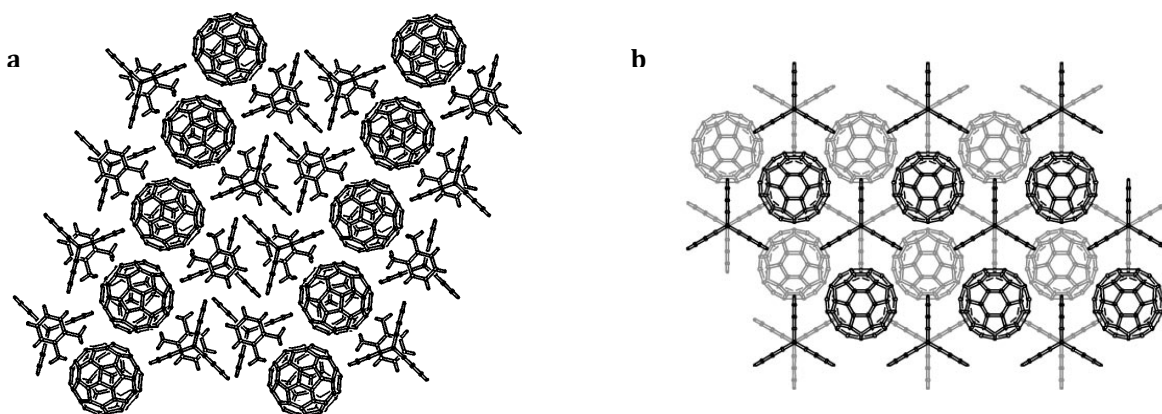
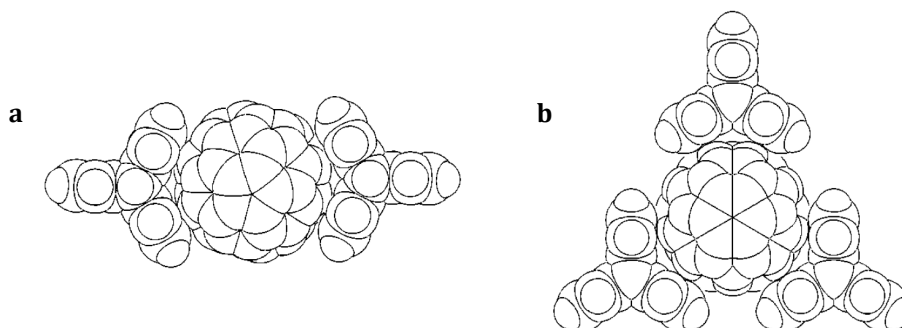


Figure 19. (a) Arrangement cristallin au sein du cristal  $C_{60} \cdot 2C_{20}H_{14} \cdot 2C_8H_{10}$  selon le plan *bc*. (b) Arrangement cristallin au sein du cristal  $C_{60} \cdot C_{19}H_{13}N$  selon le plan *ab*. Les images montrant les deux structures cristallographiques sont tirées de la référence 65.

Ces deux arrangements cristallins montrent que pour le système triptycène, une molécule de  $C_{60}$  interagit avec deux unités triptycène, alors que pour le système azatriptycène, une molécule de  $C_{60}$  est en contact avec trois molécules d'azatriptycène (Figure 20)<sup>65</sup>. Dans les deux cas, les fullerènes interagissent avec les groupes aryles des dérivés triptycène en se plaçant au sein des cavités, tel que prévu. Les auteurs de l'article mentionnent seulement que l'azatriptycène devrait accroître les interactions électrostatiques

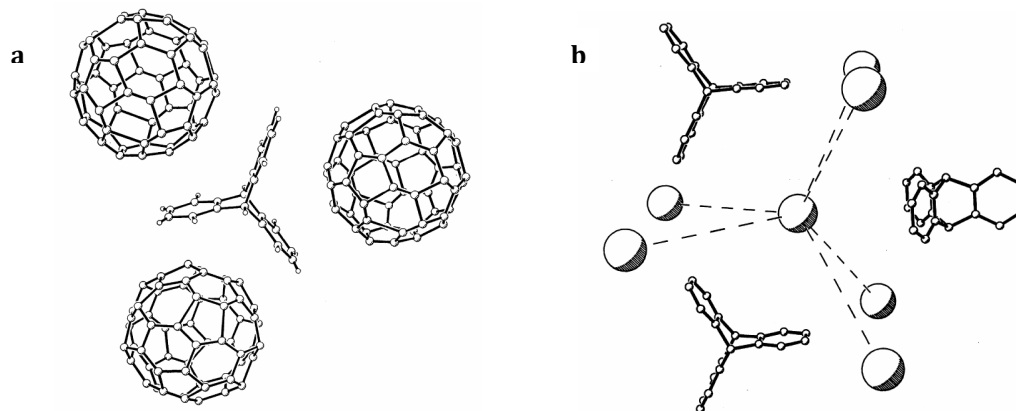


**Figure 20. (a) Association entre le triptycène et le  $C_{60}$  dans le cristal  $C_{60} \cdot 2C_{20}H_{14} \cdot 2C_8H_{10}$ . Pour plus de clarté, le solvant *o*-xylène a été enlevé dans la représentation. (b) Association entre l'azatriptycène et le  $C_{60}$  dans le cristal  $C_{60} \cdot C_{19}H_{13}N$ . Les images illustrant l'association du  $C_{60}$  avec le triptycène et l'azatriptycène proviennent de la référence 65.**

au sein du complexe avec le  $C_{60}$  par rapport au triptycène<sup>65</sup>. Les propriétés accepteur- $\pi$  du  $C_{60}$  sont bien connues. Donc, la substitution d'un atome de carbone portant un hydrogène par un atome d'azote donneur sur le motif triptycène devrait favoriser les interactions entre le  $C_{60}$  et l'azatriptycène. Dans chaque cas, le solvant *o*-xylène a été utilisé pour faire croître les cocristaux et les deux dérivés ont la même topologie. Ainsi, la différence électronique peut expliquer pourquoi le solvant n'est pas inclus dans le complexe avec l'azatriptycène, contrairement au complexe avec le triptycène. En pratique, la présence de l'atome d'azote semble favoriser l'association entre les unités d'azatriptycène, puisque celles-ci sont arrangées en brins unidimensionnels avec une orientation tête-à-queue, ce qui est différent de ce qui est observé dans l'autre cas où l'orientation entre les triptycènes est antiparallèle avec le solvant qui remplit les cavités entre les unités triptycène.

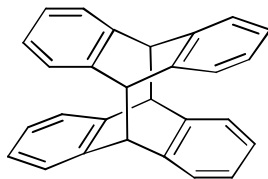
Konarev et collaborateurs ont également obtenu un complexe cristallin de  $C_{60}$  et de triptycène avec une formule moléculaire de  $C_{60} \cdot C_{20}H_{14}$ . Les cocristaux ayant la forme de pyramides allongées ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le benzène

contenant les deux composés<sup>64</sup>. Le monocristal analysé a une maille tétragonale et un groupe d'espace  $I4_1/amd$ . Dans la structure, chaque molécule de triptycène est entourée de trois fullerènes (Figure 21a). De plus, chaque fullerène est lui aussi entouré de trois molécules de triptycène (Figure 21b). Ainsi, les unités triptycène forment des chaînes le long des axes  $a$  et  $b$ , tout en étant situées dans les cavités présentes entre les fullerènes<sup>64, 66</sup>.



**Figure 21. (a) Illustration des trois voisins C<sub>60</sub> autour d'une unité triptycène dans le cristal C<sub>60</sub> • C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>. (b) Orientation mutuelle entre les molécules de triptycène et les fullerènes dans le cristal C<sub>60</sub> • C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>. Chaque fullerène est en contact avec trois unités triptycène. Les images de cette figure sont tirées de la référence 66.**

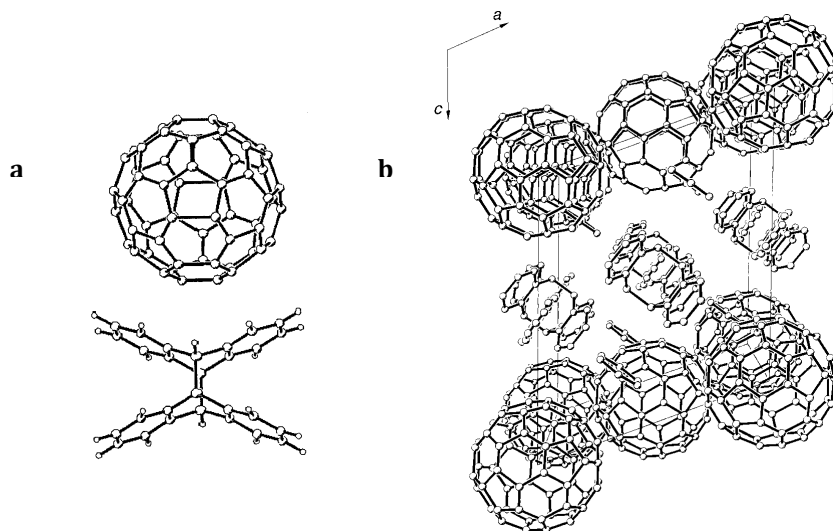
Le dimère de l'anthracène (Figure 22) possède deux faces concaves très similaires aux trois qui sont présentes chez le triptycène. Toutefois, sa forme en double papillon oriente ses deux faces concaves à 180° l'une de l'autre. La cocrystallisation du dianthracène avec le C<sub>60</sub> a été étudiée par le groupe de Konarev en 1997<sup>63</sup> et en 1999<sup>64</sup>.



**Figure 22. Dimère de l'anthracène.**

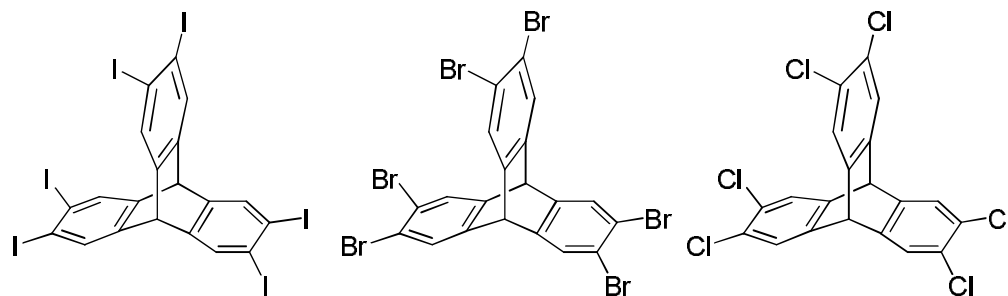
Konarev et collaborateurs ont obtenu par cocrystallisation dans le solvant benzène des cristaux du complexe C<sub>28</sub>H<sub>20</sub> • C<sub>60</sub> • 3C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Dans ce complexe, les molécules de C<sub>60</sub> sont disposées en rangées dans le plan  $ab$ . Tel que prédit, la forme concave du dianthracène

permet de bien enrober le fullerène (Figure 23a). En effet, chaque molécule de  $C_{60}$  est prise en sandwich entre deux unités dianthracène, lesquelles forment des couches bidimensionnelles parallèles au plan  $ab$  (Figure 23b)<sup>63-64</sup>.



**Figure 23. (a) Orientation entre une molécule de  $C_{60}$  et le dianthracène dans le cristal du complexe  $C_{28}H_{20} \cdot C_{60} \cdot 3C_6H_6$ . (b) Projection de la structure cristalline  $C_{28}H_{20} \cdot C_{60} \cdot 3C_6H_6$  le long de l'axe  $b$ . Les images sont tirées de la référence 63.**

Au sein de notre groupe, le doctorant François Raymond a précédemment fait l'étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  avec plusieurs dérivés triptycényles fonctionnalisés (Figure 24). Ses recherches ont notamment démontré que les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  forment chacun des cocristaux avec certains dérivés halogénés du triptycène<sup>92</sup>. En particulier, il a été démontré que l'hexaiodotriptycène, l'hexabromotriptycène et l'hexachlorotriptycène forment des cocristaux avec le fullerène  $C_{60}$ , alors que seuls l'hexaiodotriptycène et l'hexabromotriptycène ont donné des cocristaux avec le fullerène  $C_{70}$ <sup>92</sup>.



**Figure 24. Quelques-uns des dérivés triptycényles fonctionnalisés étudiés par François Raymond.**

Bref, les notions et les exemples présentés plus haut illustrent le potentiel remarquable des fullerènes en chimie par leurs nombreuses propriétés intéressantes. Les fullerènes sont aromatiques et ils ont la capacité de participer dans des contacts intermoléculaires de façon analogue aux composés aromatiques planaires. En effet, les interactions de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ,  $\text{C-H} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , et  $\text{C-halogène} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  prennent part à l'association à l'état solide des fullerènes avec d'autres composés. En outre, les fullerènes sont des cages aromatiques dont la forme convexe modifie les propriétés électroniques. Notamment, les fullerènes possèdent une bonne affinité électronique. Le  $\text{C}_{60}$  et le  $\text{C}_{70}$  ont d'ailleurs montré la capacité d'être réduits jusqu'à leur dérivé hexaanionique. De plus, la forme convexe des fullerènes leur confère un caractère accepteur- $\pi$  qui peut favoriser la formation de complexes avec des donneurs organiques. La topologie convexe de ces molécules permet en outre d'étudier leur association avec des molécules présentant un motif aromatique concave. La formation de tels complexes est favorable grâce au caractère complémentaire de l'association d'un point de vue topologique et électronique.

Enfin, il est possible de modifier les propriétés des matériaux à base de fullerènes en contrôlant leur organisation tridimensionnelle à l'état solide<sup>32</sup>. En 1995, l'efficacité de cellules photovoltaïques à base de polymère a été améliorée en mélangeant un polymère semi-conducteur avec du  $\text{C}_{60}$  ou des dérivés fonctionnalisés de  $\text{C}_{60}$ <sup>93-94</sup>. Depuis, l'utilisation de dérivés de  $\text{C}_{60}$  et de  $\text{C}_{70}$  est devenue pratique courante dans ce domaine, où la solubilité accrue des dérivés par rapport aux fullerènes est un atout majeur<sup>95</sup>. Dans cette optique, les études sur l'organisation supramoléculaire à l'état solide des fullerènes sont essentielles. En effet, ces études permettent de mieux comprendre le comportement et l'organisation des fullerènes au sein de complexes à l'état solide. Une compréhension approfondie des interactions impliquées à l'état solide entre les fullerènes et les molécules organiques est nécessaire pour améliorer la conception des matériaux photovoltaïques à base de fullerènes.

## **2 - Le centrohexaindane en tant que récepteur pour les fullerènes**

## 2.1 - Les composés centropolycycliques

Au chapitre précédent, nous avons vu que l'étude de la chimie des fullerènes à l'état solide est un sujet fascinant qui permet entre autres de mieux comprendre leurs préférences d'association et de cocrystallisation à l'égard de divers partenaires moléculaires. À la lumière des exemples présentés plus tôt, il est possible de proposer d'autres méthodes prometteuses qui permettront d'intégrer les fullerènes dans des matériaux. Notamment, nous avons vu que la surface convexe des fullerènes s'accommode particulièrement bien des partenaires aromatiques comprenant des surfaces concaves complémentaires. Dans le but d'innover dans ce domaine, nous avons noté que le motif centropolycyclique, plus particulièrement le motif centrohexacyclique (Figure 25), constitue un point de départ intéressant pour la construction de récepteurs aptes à reconnaître la surface aromatique courbée des fullerènes.

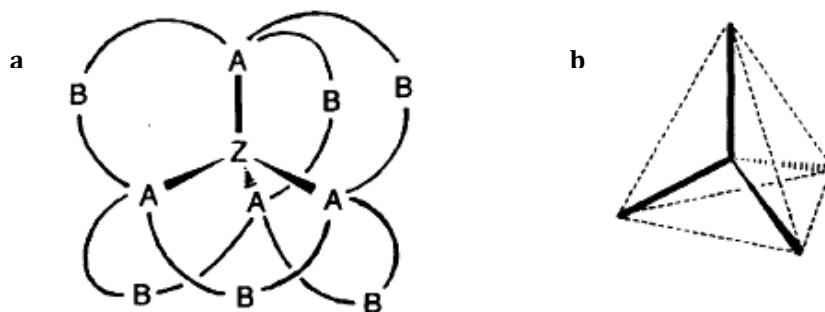


Figure 25. (a) Schématisation d'un composé centrohexacyclique. (b) Unité tétraédrique où les six lignes pointillées correspondent aux six groupements d'atomes B. Les images sont tirées de la référence 96.

Il existe divers arrangements possibles représentant la manière dont plusieurs cycles se rencontrent pour partager un atome central commun. Le terme centropolycyclique sert à décrire ces systèmes où plusieurs cycles se partagent le même atome central (Figure 25). Dans le cas d'un atome central quaternaire, comme un atome de carbone hybridé  $sp^3$ , un total de six cycles suffisent à saturer le point central du système<sup>97</sup>. Les composés centrohexacycliques sont ainsi constitués de six cycles partageant tous le même atome central. L'atome quaternaire central (Z) est lié à quatre autres atomes tétracoordonnés (A) pour former l'unité centrale ( $ZA_4$ ). Cette unité est elle-même pontée par six groupements

d'atomes (B) reliant chacun deux des quatre atomes externes directement liés à l'atome central, de façon à donner une symétrie globale tétraédrique ( $T_d$ )<sup>96</sup>.

Ainsi, les composés centropolycycliques présentent plusieurs surfaces concaves qui ont le potentiel de servir de sites d'interaction avec les fullerènes. En particulier, le centrohexaindane est un composé centrohexacyclique dont la structure permet la combinaison de l'aromaticité avec la concavité. Il s'agit donc d'un composé aromatique tridimensionnel de choix pour une association avec les fullerènes via des interactions aromatiques concave-convexe. Dans les pages qui suivent, nous allons d'abord introduire les composés centropolycycliques. Par la suite, nous allons décrire la structure du centrohexaindane et présenter quelques-unes des synthèses de ce composé particulier. Enfin, nous allons soutenir, en citant des études de composés modèles avec certains éléments structuraux en commun, que le centrohexaindane constitue un récepteur bien conçu pour une association à l'état solide avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

### 2.1.1 - Généralités

Le premier composé centrohexacyclique à avoir été obtenu est un triéther surnommé la « molécule de Simmons-Paquette » (Figure 26)<sup>96-97</sup>. Il s'agit d'ailleurs de la première molécule obtenue présentant une topologie non planaire<sup>97</sup>. Elle a été synthétisée simultanément dans les groupes de recherche de Simmons<sup>98-100</sup> et de Paquette<sup>101</sup> en 1981.

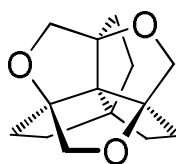


Figure 26. Représentation de la « molécule de Simmons-Paquette ».

La synthèse du triéther  $C_3$ -trioxa- $C_{17}$ -hexaquinane (Figure 27) débute par la double thermocyclisation d'une cyclopentanone 3,3-bispropargylique via une réaction de Conia-ène<sup>102</sup>, suivie d'une réaction de Wittig<sup>103</sup>. Ces deux réactions se basent sur les travaux de Drouin, Leyendecker et Conia<sup>104-105</sup>. Le 2,8,9-triméthylène-[3.3.3]propellane ainsi obtenu subit ensuite trois époxydations par l'acide *méta*-chloroperbenzoïque qui génère deux triépoxydes (symétrique et asymétrique). Ces deux époxydes ont pu être séparés par



chromatographie<sup>98, 101</sup>. Enfin, Paquette et collaborateurs ont traité séparément chacun des époxydes au trifluorure de bore diéthyl étherate, un acide de Lewis, afin d'obtenir le triéther C<sub>3</sub>-trioxa-C<sub>17</sub>-hexaquinane. Ils ont noté que ce réarrangement est indépendant de la nature de l'époxyde<sup>101</sup>. Simmons et collaborateurs ont aussi effectué ce réarrangement sur chacun des époxydes. Ils ont ainsi obtenu le triéther par traitement thermique, de même que par catalyse acide en présence de résine Amberlite 120<sup>98</sup>.

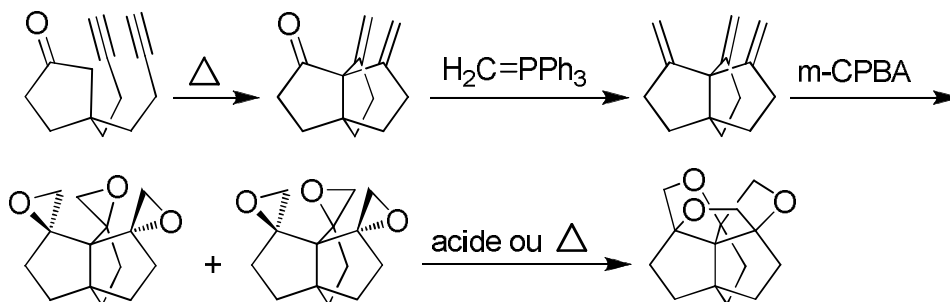


Figure 27. Synthèse du triéther C<sub>3</sub>-trioxa-C<sub>17</sub>-hexaquinane.

### 2.1.2 - Nomenclature

En 1981, Gund et Gund ont décrit les arrangements permettant d'unir des cycles sur un atome tétraédrique commun (Figure 28)<sup>97</sup>. Le cas des systèmes monocycliques est sans ambiguïté avec une seule possibilité. Dans le cas des systèmes bicycliques, il existe deux possibilités. D'une part, les deux cycles peuvent être unis en ne partageant qu'un atome: dans ce cas on qualifie le système de spirobicyclique. D'autre part, les deux cycles peuvent être fusionnés via une liaison commune, ce qu'on caractérise de fusobicyclique. En ce qui a trait aux systèmes tricycliques, il y a trois possibilités. Pour les systèmes de type monofusotricyclique, difusotricyclique et trifusotricyclique, les trois cycles sont fusionnés en partageant respectivement une seule liaison, deux liaisons ou trois liaisons. Pour sa part, l'union de quatre cycles sur un atome tétravalent commun présente deux cas. Les cycles peuvent se partager trois liaisons ou quatre liaisons et le système est trifusotétracyclique ou tétrafusotétracyclique. Enfin, les systèmes à cinq cycles (pentacyclique) et à six cycles (hexacyclique) partagent nécessairement quatre liaisons pour avoir un atome central quaternaire commun<sup>97</sup>. Quelques unes de ces classes ont aussi des noms communs. Notamment, les systèmes monofusotricycliques sont nommés propellanes en raison de leur

analogie avec une hélice (*propeller*, en anglais)<sup>106</sup>. Les composés tétrafusotétracycliques sont appelés fenestranes, car ils ressemblent à des fenêtres à carreaux<sup>106</sup>. Les composés difusotricycliques ont été dénommés broken-fenestranes parce qu'ils s'apparentent aux fenestranes tout en rappelant une fenêtre brisée où un carreau est manquant<sup>106</sup>.

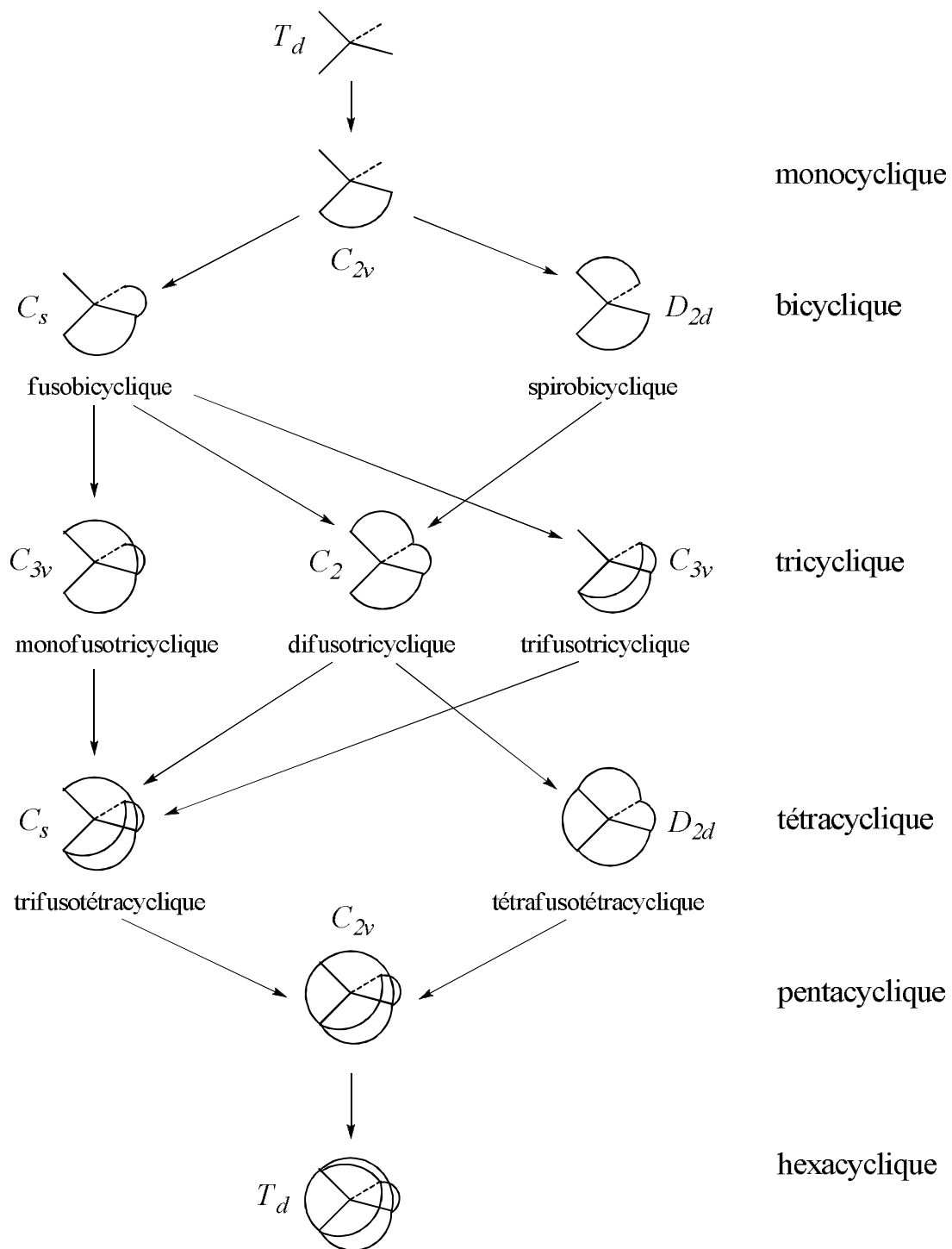


Figure 28. Arrangements possibles de cycles fusionnés autour d'un atome central quaternaire.

## 2.2 - Centrohexaindane

Le centrohexaindane (Figure 29) est le premier hydrocarbure possédant une structure moléculaire de type centrohexacyclique à avoir été synthétisé. Cet hydrocarbure non planaire fascinant a été obtenu pour la première fois en 1988 par Kuck et Schuster<sup>107</sup>. Cette réalisation a d'ailleurs été soulignée de façon importante. En effet, en 1988 une figure du centrohexaindane figurait sur la page couverture du numéro 9 de la 27<sup>e</sup> édition du journal *Angewandte Chemie, International Edition in English*, qui a publié l'article de Kuck et Schuster décrivant la synthèse du centrohexaindane<sup>107</sup>.

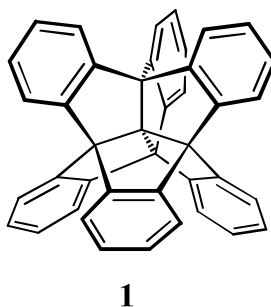
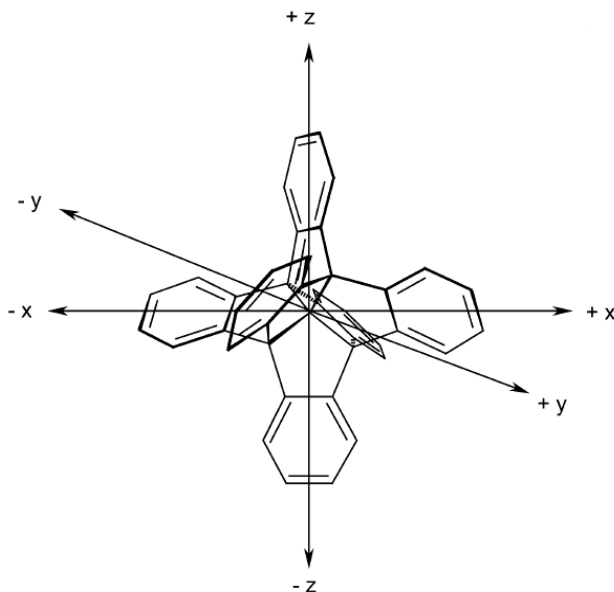


Figure 29. Structure du centrohexaindane.

### 2.2.1 - Structure

Le centrohexaindane est un hydrocarbure polyaromatique de topologie non planaire, car il ne peut pas être représenté en deux dimensions sans devoir croiser au moins deux liaisons entre elles<sup>108</sup>. Il s'agit en outre d'un composé de type centrohexacyclique<sup>107</sup>. Ainsi, le carbone quaternaire central constitue le cœur reliant les six cycles cyclopentane qui sont tous surmontés d'un groupe *o*-phénylène<sup>107</sup>. Il s'agit du plus grand représentant de la famille des centropolyindanes, des hydrocarbures tridimensionnels caractérisés par la fusion multiple d'unités indane sur un atome de carbone tétraédrique commun<sup>109-110</sup>. Dans un article de type revue résumant entre autres ses propres travaux, Kuck a présenté le centrohexaindane comme étant un « hexabenzène cartésien ». Effectivement, chacune de ses unités indane est orientée dans l'une des six directions des trois axes cartésiens lorsque l'atome de carbone central est placé à l'origine (Figure 30)<sup>109</sup>.



**Figure 30.** Illustration de la topologie du centrohexaindane à l'aide des coordonnées cartésiennes. Dans la molécule, chaque unité indane est orientée dans l'une des six directions des trois axes cartésiens. Cette image est tirée de la référence 109.

La topologie du centrohexaindane lui confère une symétrie  $T_d^{107}$ . Ce composé possède quatre faces concaves disponibles qui sont orientées selon une géométrie tétraédrique. Les quatre cavités du centrohexaindane possèdent chacune trois unités indane fusionnées qui forment un motif tribenzotriquinacène que l'on appelle aussi *trifuso-centrotriindane*. Le tribenzotriquinacène est en fait un dérivé du triquinacène (Figure 31) où chaque liaison double est substituée par un cycle benzène. Pour sa part, la périphérie du centrohexaindane offre une multitude de liaisons C-H aromatiques accessibles.



**Figure 31.** Deux représentations du triquinacène.

Plusieurs caractérisations du centrohexaindane ont initialement été effectuées par Kuck et collaborateurs. D'abord, le spectre de masse du centrohexaindane confirme sa masse exacte de 516.19 avec un pic principal de  $m/z$  à 516 ( $M^{+}$ ) et un pic secondaire de  $m/z$  à 258 ( $M^{2+}$ )<sup>96, 107</sup>. Ensuite, les spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  du centrohexaindane sont en

accord avec sa structure centrohexacyclique hautement symétrique. En effet, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du centrohexaindane ( $\text{C}_{41}\text{H}_{24}$ ) ne présente que deux signaux pour tous les 24 hydrogènes aromatiques, alors que le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ne montre que cinq signaux pour tous les 41 carbones<sup>107</sup>. Les signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  sont situés à 7.79 et 7.29 ppm et intègrent chacun pour douze hydrogènes (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )<sup>96</sup>. De plus, les cinq signaux du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ont des déplacements chimiques de 148.2, 128.5, 123.9, 95.0 et 73.0 ppm (75 MHz;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Me}_4\text{Si}$ )<sup>96</sup>. Enfin, le spectre UV-vis du centrohexaindane ne montre pas l'évidence d'une interaction électronique entre les six unités benzène, ce qui est cohérent avec la structure centrohexacyclique<sup>107</sup>. Effectivement, dans le solvant *n*-heptane le centrohexaindane a une longueur d'onde d'absorption maximale de 276.5 nm et son spectre d'absorption est similaire à celui de l'indane<sup>109</sup>. Kuck et collaborateurs ont aussi observé des spectres d'absorption similaires à celui de l'indane dans le cas du fenestrindane (*tétrafuso-centrotétraindane*) et du broken-fenestrindane (*difuso-centrotriindane*)<sup>111</sup>, de même que pour certains dérivés tribenzotriquinacène (*trifuso-centrotriindane*)<sup>112</sup>. En fait, ces composés font partie de la famille des composés de type centropolyindane qui sera présentée avec davantage de détails plus loin dans ce chapitre.

La structure du centrohexaindane présente des surfaces concaves, alors cela rend difficile l'empilement cristallin sans inclusion de molécules de solvant. Kuck et collaborateurs ont donc obtenu des cristaux de centrohexaindane avec inclusion du solvant dans le *p*-xylène (Figure 32) et dans la triéthylamine<sup>109</sup>. La composition du cristal dans le solvant *p*-xylène est de  $2\text{C}_{41}\text{H}_{24} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}$ , alors qu'elle est de  $\text{C}_{41}\text{H}_{24} \cdot \text{NEt}_3$  dans le cas du cristal issu de la triéthylamine. Les deux structures cristallines du centrohexaindane ont révélé que les angles des six liaisons C-C-C centrales sont en accord avec la symétrie tétraédrique. Ces angles ont une valeur moyenne de  $109.47^\circ$  pour le cristal obtenu dans le *p*-xylène de même que pour celui obtenu dans la triéthylamine, ce qui confirme la symétrie  $T_d$  du centrohexaindane<sup>109</sup>. Il apparaît que l'empilement interstitiel des molécules de *p*-xylène ou de triéthylamine n'a pas d'influence sur la symétrie du composé. La symétrie  $T_d$  du centrohexaindane engendre un alignement orthogonal de ses trois unités 2,2'-spirobiindane. En outre, les deux motifs benzène composant les unités 2,2'-spirobiindane sont orientés à  $180^\circ$  l'un de l'autre et l'angle formé entre leurs plans est de  $90^\circ$ <sup>109</sup>. Il est à noter que les six cycles à cinq chaînons du centrohexaindane ne montrent pas la conformation demi-enveloppe habituelle observée dans le cas des cyclopentanes du 2,2'-

spirobiindane. En effet, les unités indane sont emprisonnées dans une conformation planaire dû à la fusion des quatre faces concaves de type tribenzotriquinacène qui sont elles-mêmes rigides<sup>96</sup>. Bref, l'analyse des structures cristallines est en accord avec la symétrie initialement proposée s'appuyant sur les caractérisations par spectrométrie de masse, par spectroscopie RMN et par spectroscopie UV-vis.

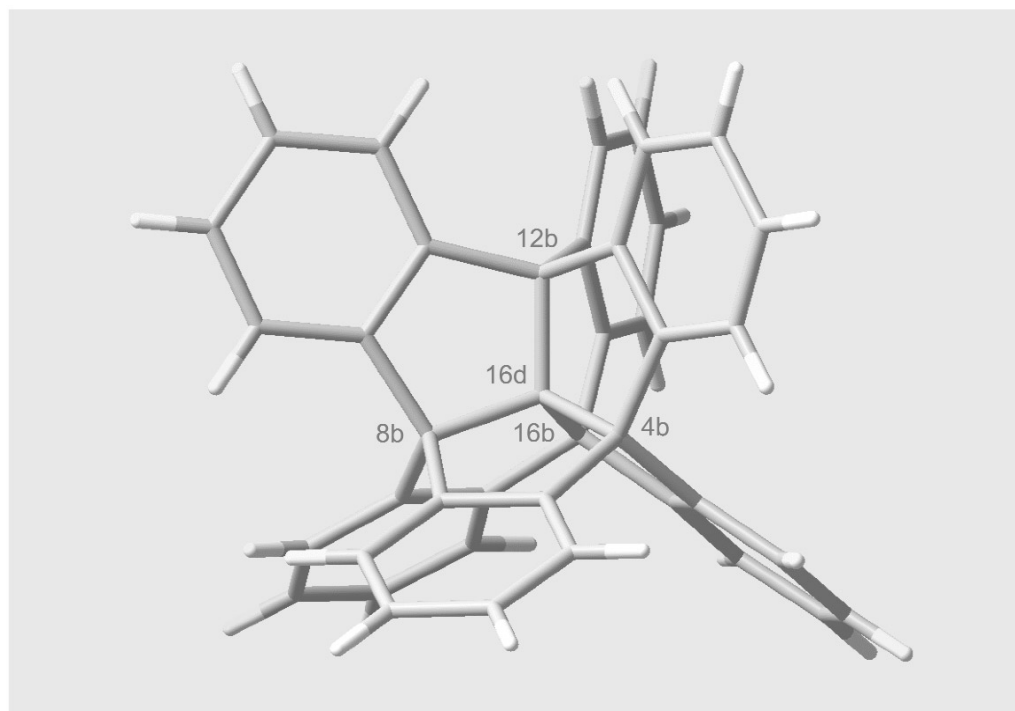


Figure 32. Structure moléculaire du centrohexaïndane déterminée via l'analyse cristallographique par rayons X d'un monocristal obtenu dans le solvant *p*-xylène. Cette figure est tirée de la référence 109.

### 2.2.2 - La famille centropolyindane

Le centrohexaïndane constitue le plus haut membre de la famille centropolyindane. Découlant du nombre et de l'orientation des unités indane, il existe au total neuf membres dans cette famille, tel que prévu pour une famille de composés centropolycycliques pouvant comporter jusqu'à six cycles unis sur un centre tétraédrique commun<sup>97</sup>. Parmi les membres de la famille centropolyindane, il est donc possible de distinguer deux centrodiindanes, trois centrotriindanes et deux centrotétraïndanes distincts, de même qu'un seul centropentaïndane et un seul centrohexaïndane<sup>110</sup>. Le principe de construction de la famille centropolyindane est basé sur la fusion multiple d'unités indane, tel qu'illustré à la Figure 33 ci-dessous<sup>110</sup>.

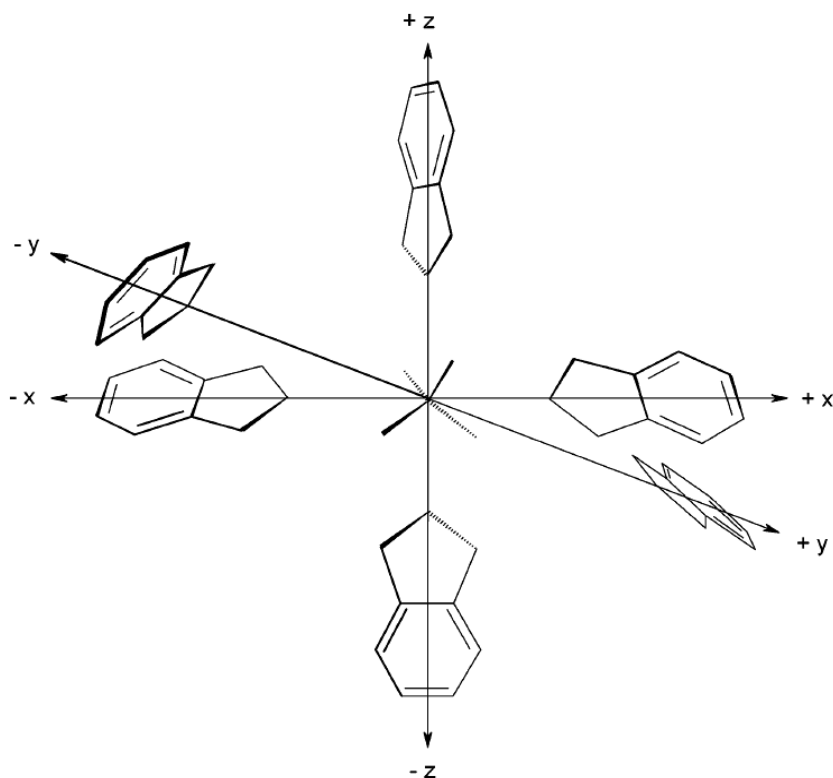


Figure 33. Principe de construction de la famille centropolyindane. Le plus haut membre de cette famille, le centrohexaindane, possède trois paires 2,2'-spirobiindane qui sont alignées de façon orthogonale entre elles. Cette figure est tirée de la référence 110.

Les neuf différents centropolyindanes sont illustrés à la Figure 34<sup>110, 113</sup>. Leur nomenclature se base sur celle élaborée par Gund et Gund en 1981 qui a été présentée plus haut<sup>97</sup>. D'abord, la fusion de deux unités indane donne le dérivé *spiro*-diindane nommé 2,2'-spirobiindane (2) et le dérivé *fuso*-diindane (3). Ensuite, pour la fusion de trois indanes il y a trois possibilités, le *monofuso*-centrotriindane, aussi appelé tribenzo[3.3.3]propellane ou simplement triptindane<sup>114-115</sup> (4), le *difuso*-centrotriindane qui est appelé aussi broken-fenestrindane (5) et le *trifuso*-centrotriindane qui se nomme aussi tribenzotriquinacène (6). Puis, la fusion de quatre indanes donne deux centrotétraindanes distincts, d'une part, le composé *trifuso*-centrotétraindane (7) et, d'autre part, le composé *tétrafuso*-centrotétraindane qui est aussi appelé fenestrindane (8). Enfin, les deux plus imposants centropolyindanes sont le centropentaindane (9) et le centrohexaindane (1) avec chacun une seule possibilité<sup>110, 113</sup>.

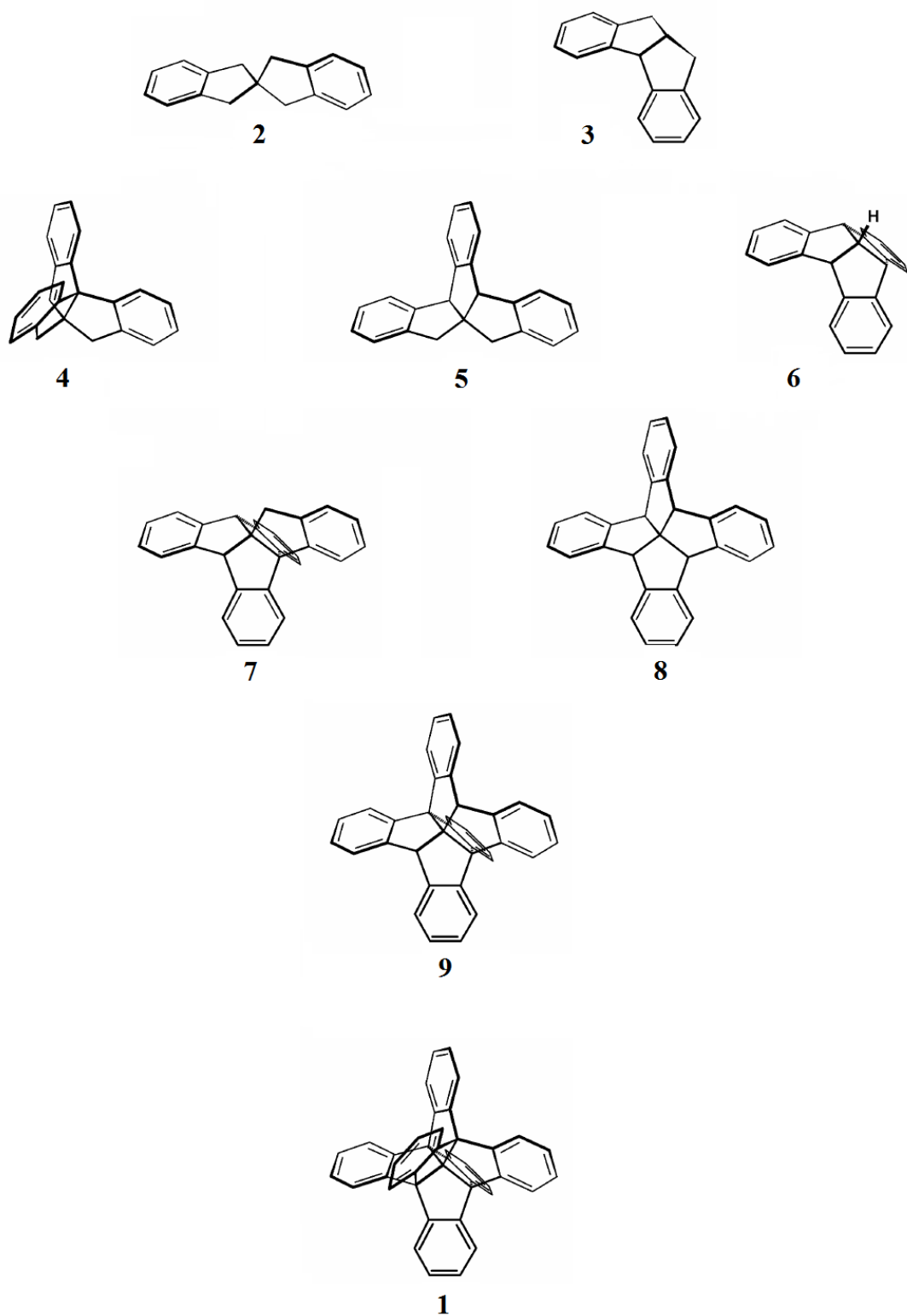


Figure 34. Les neuf composés de la famille centropolyindane dont les unités indane correspondantes sont illustrées dans des plans communs. Les images de cette figure sont issues de la référence 110.



### 2.2.3 - Synthèses rapportées par Kuck et collaborateurs

En chimie organique, la construction d'architectures moléculaires non planaires de type centropolycyclique est remarquable. Kuck et collaborateurs se sont intéressés en profondeur à la chimie de la famille centropolyindane. Ces chercheurs ont ainsi réussi à mettre au point plusieurs synthèses originales et complémentaires du centrohexaindane<sup>96, 110, 116</sup>. Leurs stratégies exploitent abondamment la réactivité des sites benzyliques sur les indanes dans les bromations de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup> suivies d'alkylations de Friedel-Crafts<sup>119</sup> dans le benzène avec un acide de Lewis. La fusion des unités indane est essentielle à la construction des centropolyindanes. L'approche utilisée se base en outre amplement sur la cyclodéshydratation<sup>120-121</sup> de motifs 2-benzylindan-1-ol ou 2-benzylindan-1-one catalysée par acide<sup>116</sup>. D'une façon plus générale, il s'agit de cyclisations induites par déshydratation via des alkylations de Friedel-Crafts<sup>119</sup> intramoléculaires. Il est à noter que Kuck et collaborateurs ont aussi mis au point des synthèses de dérivés fonctionnalisés du centrohexaindane<sup>109-110, 122-123</sup>, mais celles-ci ne seront pas discutées dans ce mémoire.

Le centrohexaindane a été obtenu dès 1988 par Kuck et Schuster après une synthèse de onze étapes<sup>107, 111</sup>. La première voie de synthèse du centrohexaindane a été baptisée *fenestrane route* par Kuck, car l'intermédiaire clé est le fenestrindane (**8**) (*tétrafuso-centrotétraindane*) (Figure 35)<sup>96, 110</sup>. Cette synthèse débute à partir de l'indane-1,3-dione (**10**) qui réagit avec le *trans,trans*-dibenzylidèneacétone en présence d'acide acétique via une double addition de Michael<sup>124</sup> pour donner le produit cinétique *anti*-2,6-diphénylspirotrione **11**<sup>125</sup>. En effet, cette réaction produit l'isomère *syn* sous contrôle thermodynamique en présence de base ou avec chauffage prolongé, alors que l'isomère *anti* est favorisé sous contrôle cinétique<sup>125-128</sup>. Bref, la double addition de Michael catalysée par l'acide acétique permet d'introduire le motif spirobicyclique avec la stéréochimie souhaitée. Ensuite, les trois groupes carbonyles du dérivé **11** sont réduits pour donner le spirotriol **12** correspondant sous la forme d'un mélange de stéréoisomères<sup>125</sup>. La réaction subséquente introduit le motif fenestrane par cyclodéshydratation<sup>120-121</sup> menant au [5.5.5.6]fenestranol **13**<sup>125</sup>. En traitant le spirotriol **12** avec l'acide phosphorique, seuls les carbones portant les hydroxyles benzyliques vont se déshydrater pour permettre la cyclisation. La réactivité accrue des alcools benzyliques provient de la stabilité accrue des cations benzyliques.

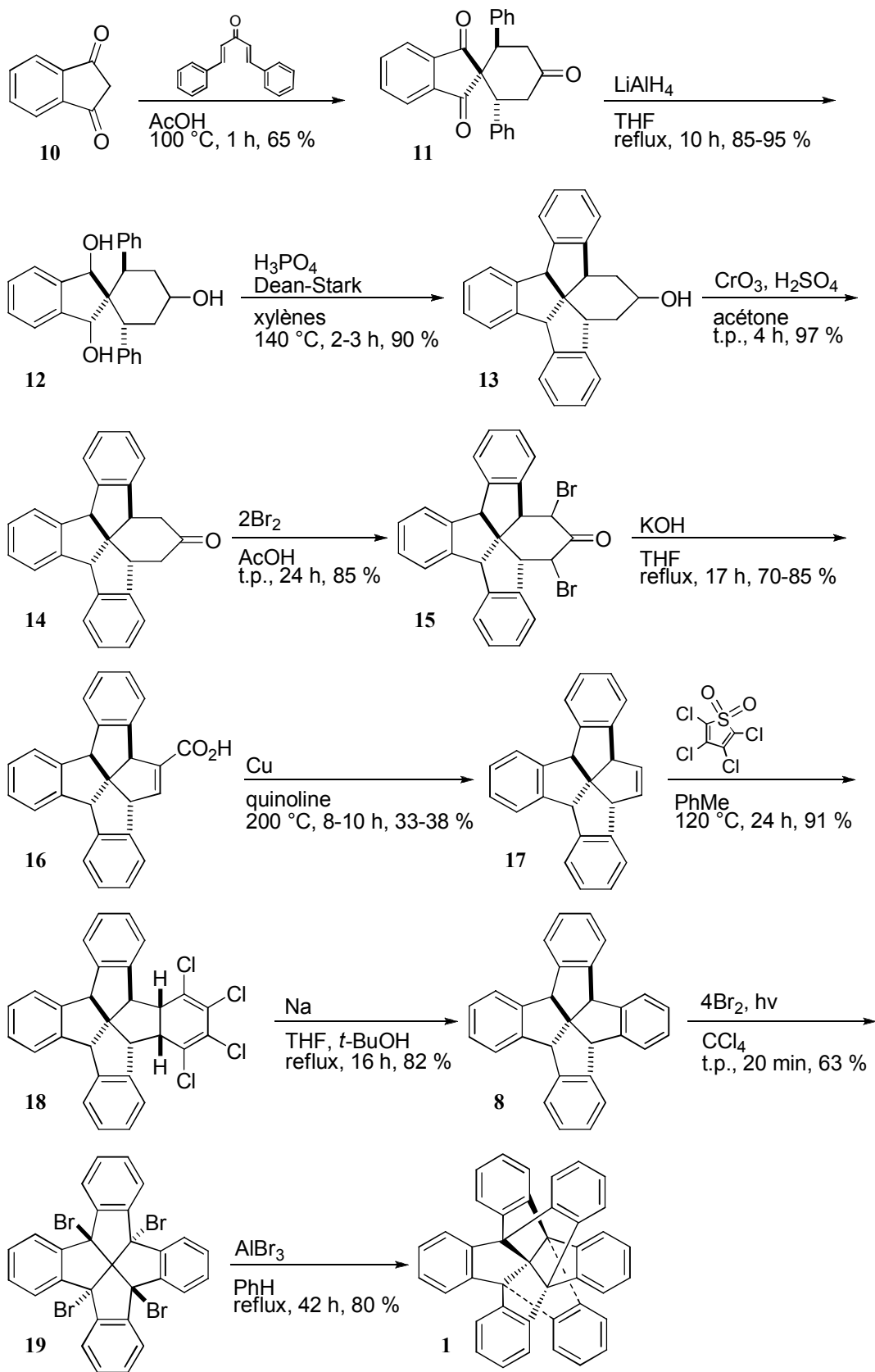


Figure 35. Synthèse du centrohexaindane via la *fenestrane* route.

Les trois étapes suivantes visent à convertir le motif [5.5.5.6]fenestrane en [5.5.5.5]fenestrane<sup>111, 125</sup>. Donc, le composé **13** réagit via une oxydation de Jones<sup>129</sup> pour donner la cétone **14**<sup>125</sup>. Cette dernière est traitée avec deux équivalents de brome dans l'acide acétique pour former le dérivé *anti*-1,3-dibromocétone **15**<sup>125</sup>. Puis, le réarrangement de Favorskii<sup>130-131</sup> subséquent permet la contraction de cycle et l'élimination de l'atome de brome supplémentaire en conditions basiques pour donner le dérivé acide fenestrancarboxylique  $\alpha,\beta$ -insaturé **16**<sup>125</sup>. Par la suite, la décarboxylation du motif acide acrylique nécessite des conditions très dures et l'emploi de cuivre sur quinoline à 200 °C permet d'obtenir le tribenzofenestrène **17** avec un rendement modeste<sup>125</sup>. Le composé **17** réagit par la suite avec le réactif de Raasch<sup>132</sup>, le *S,S*-dioxyde de tétrathiophène, via une réaction de Diels-Alder<sup>133</sup> pour former le produit de cycloaddition **18**<sup>125</sup> qui subit ensuite une aromatisation par réduction au sodium/*tert*-butanol dans le tétrahydrofurane<sup>134</sup> pour donner l'intermédiaire fenestrindane (**8**)<sup>125</sup>. À ce point, pour arriver au centrohexaindane il ne reste que deux étapes<sup>107</sup>. Le fenestrindane (**8**) possède quatre hydrogènes benzyliques qui peuvent être bromés par une réaction de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup>, une bromation de type radicalaire, pour former le tétrabromofenestrindane **19**<sup>107</sup>. Il est à noter que le composé **19** est relativement stable grâce à la flexibilité du motif fenestrindane<sup>110</sup>. Enfin, le dérivé tétrabromé **19** subit une alkylation de Friedel-Crafts<sup>119</sup> dans le benzène pour donner le centrohexaindane (**1**)<sup>107</sup>. En 1995, Kuck et collaborateurs ont rapporté un rendement global en centrohexaindane (**1**) de 10 % après optimisation de cette synthèse<sup>96</sup>.

En 1995, Kuck et collaborateurs ont publié un article présentant trois voies de synthèse du centrohexaindane complémentaires à la *fenestrane route*. La voie de synthèse qui a été appelée *broken-fenestrane route* et comportant un total de sept étapes est présentée ci-dessous (Figure 36). Le nom de cette synthèse est issu du fait que l'intermédiaire clé est le broken-fenestrindane (**5**) (*difuso-centrotriindane*)<sup>96, 110</sup>. Cette voie de synthèse est plutôt intéressante du fait qu'elle génère un autre intermédiaire membre de la famille centropolyindane, le centropentaindane (**9**). Cette synthèse débute par la dibenzyltion de l'indane-1,3-dione **10** pour former le 2,2-dibenzylindane-1,3-dione (**20**)<sup>125</sup>. Ensuite, les deux fonctions cétone du produit **20** sont réduites pour donner le diol **21** correspondant<sup>125</sup>. Après la double cyclodéshydratation<sup>120-121</sup> du diol **21**, cette stratégie permet l'obtention du

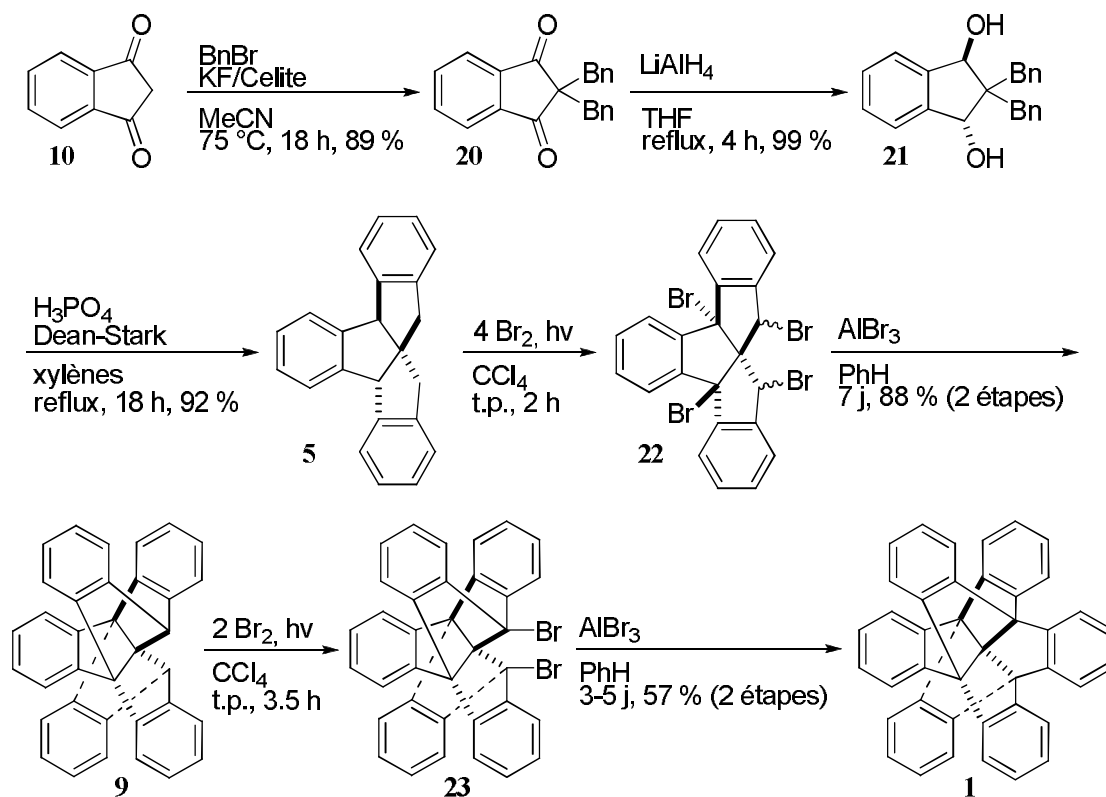


Figure 36. Synthèse du centrohexaindane via la *broken-fenestrane route*.

broken-fenestrindane (**5**)<sup>125</sup>. Puis, via une réaction de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup>, l'intermédiaire **5** est bromé aux quatre positions benzyliques<sup>135</sup>. Le tétrabromure **22** n'est pas purifié, car il a tendance à décomposer. Il est converti en centropentaindane (**9**) par une alkylation de Friedel-Crafts<sup>119</sup> dans le benzène directement après isolation<sup>135</sup>. Les deux hydrogènes benzyliques du centropentaindane (**9**) réagissent aussi via une bromation de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup> pour donner le dérivé dibromé **23** qui est sensible et a tendance à décomposer<sup>96</sup>. Ce dernier est converti en centrohexaindane (**1**) via une alkylation de Friedel-Crafts<sup>119</sup> dans le benzène. Pour cette synthèse, le rendement global en centrohexaindane (**1**) est de 40 %<sup>96, 110</sup>.

La voie de synthèse baptisée *propellane route* comporte seulement six étapes et passe par un intermédiaire de type propellane (Figure 37). Il s'agit de la triptindane-9,10,11-trione (**26**), soit l'analogue tricétone du tribenzo[3.3.3]propellane (**4**) (*monofuso-centrotriindane*)<sup>96, 110</sup>. La stratégie employée est liée à la méthode de Simmons et Paquette

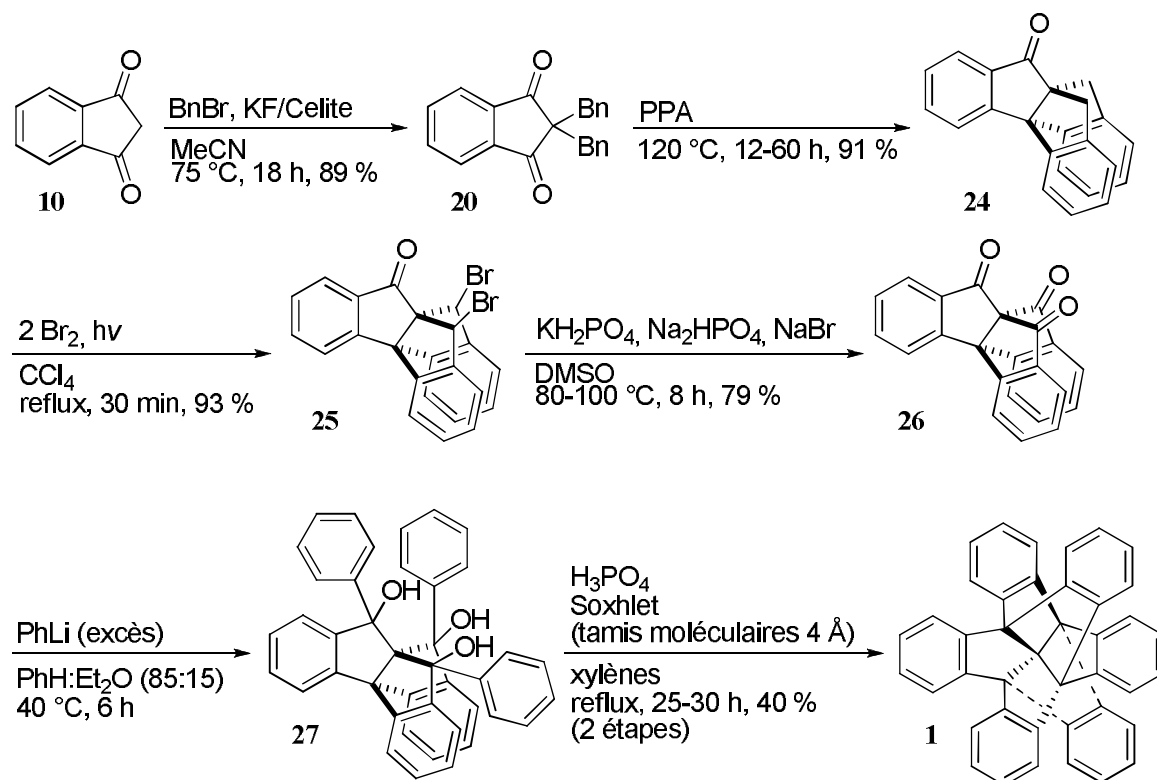


Figure 37. Synthèse du centrohexasindane via la *propellane route*.

pour la synthèse du triéther C<sub>3</sub>-trioxa-C<sub>17</sub>-hexaquinane<sup>96</sup>. La première étape de la synthèse est commune à la *broken-fenestrane route*. Il s'agit de la double benzylation de l'indane-1,3-dione (**10**) pour donner le 2,2-dibenzylindane-1,3-dione (**20**)<sup>125</sup>. Par la suite, au lieu de réduire d'abord les deux cétones comme c'est le cas dans la *broken-fenestrane route*, le dérivé **20** est directement traité à l'acide polyphosphorique pour générer plutôt un motif tribenzopropellane<sup>136</sup>. En effet, les deux réactions de cyclodéshydratation<sup>120-121</sup> successives se font à la même position, car l'alcool benzylique résultant de la première cyclisation est plus réactif que la cétone benzylique n'ayant pas réagi. Puis, le dérivé tribenzopropellane **24** est bromé via une réaction de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup> pour donner le dibromure **25**<sup>136</sup> qui par une oxydation de Kornblum<sup>137</sup> est converti en triptindane-9,10,11-trione (**26**)<sup>136</sup>. La triptindane-9,10,11-trione (**26**) est ensuite traitée avec un grand excès de phényllithium pour donner le triol **27** correspondant<sup>96</sup>. L'obtention du triol **27** est remarquable, du fait que l'addition de deux phényles sur la triptindane-9,10,11-trione (**26**) engendre un encombrement stérique important autour de la cétone restante<sup>96</sup>. En fait, Kuck et collaborateurs ont noté que la triple addition n'est possible que dans un milieu peu polaire

constitué d'un ratio 85 : 15 de benzène et d'éther<sup>110</sup>. En effet, les mélanges de solvants constitués principalement d'éther ou de tétrahydrofurane fournissent le produit de double addition seulement<sup>96</sup>. Enfin, la dernière étape consiste en trois réactions de cyclodéshydratation<sup>120-121</sup> aux trois positions benzyliques pour donner le centrohexaindane (**1**) avec un rendement global de 25 %<sup>96, 110</sup>.

La voie de synthèse la moins efficace présentée en 1995 a été nommée *triquinacene route* parce que l'un des intermédiaires possède une structure de type triquinacène (Figure 38). Cet intermédiaire est le dérivé tribenzotriquinacène *centro*-méthyle **31**, soit l'analogue du tribenzotriquinacène (**6**) (*trifuso*-centrotriindane)<sup>96, 110</sup>. Malgré son faible rendement, cette voie de synthèse ne comporte que six étapes et mérite d'être discutée. La synthèse débute à partir de la 2-méthylindane-1,3-dione (**28**), laquelle est obtenue à partir du phtalate de diméthyle et de 3-pentanone<sup>138</sup>. Par la suite, la 2-benzhydrylindanedione (**29**) est obtenue par condensation de la dicétone **28** avec le benzhydrol<sup>139</sup>. La réduction subséquente des groupements carbonyles donne le diol **30**<sup>139</sup> qui est converti via deux réactions de cyclodéshydratation<sup>116</sup> en tribenzotriquinacène *centro*-méthyle **31**<sup>139</sup>. L'intermédiaire **31** est ensuite bromé par une réaction de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup> pour donner le tribromure **32**<sup>96</sup>.

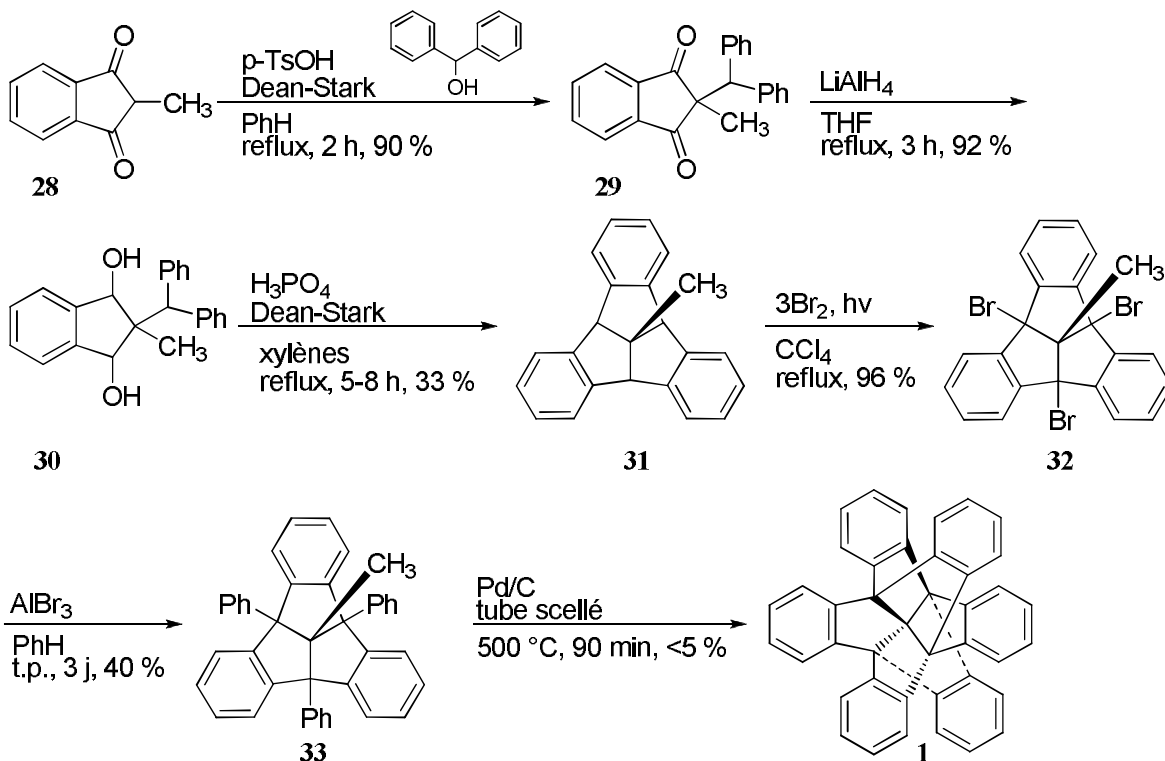


Figure 38. Synthèse du centrohexaindane via la *triquinacene route*.

Ceci permet d'introduire trois groupements phényles aux positions benzyliques par une alkylation de Friedel-Crafts<sup>119</sup> dans le benzène pour former le produit **33**<sup>96</sup>. L'étape finale génère les liaisons C-C manquantes du centrohexaindane (**1**) grâce à l'activation catalytique du groupe *centro*-méthyle à haute température avec du palladium sur charbon<sup>96</sup>. La grande stabilité des liaisons C-H du méthyle et les conditions rudes employées expliquent le rendement très bas obtenu pour cette étape. Bref, le rendement global en centrohexaindane est inférieur à 1 % en utilisant cette voie de synthèse<sup>96, 110</sup>. Toutefois, la *triquinacene route* trouve application dans l'obtention de dérivés fonctionnalisés du centrohexaindane, puisque les dérivés tribenzotriquinacène peuvent être facilement fonctionnalisés<sup>109-110</sup>.

#### 2.2.4 - Résultats obtenus pour la synthèse du centrohexaindane

Les voies de synthèse du centrohexaindane les plus prometteuses sont la *broken-fenestrane route* avec un rendement global de 40 % et la *propellane route* avec un rendement global de 25 %, comportant respectivement sept et six étapes. La *fenestrane route* ne constitue pas la meilleure option puisque cette voie est longue (onze étapes) et le rendement global est plutôt modeste (seulement de 10 %). Pour ce qui est de la *triquinacene route* comportant six étapes, le rendement global est inférieur à 1 %, alors cette avenue ne rivalise pas avec les autres. Pour les travaux présentés dans ce mémoire, nous avons choisi d'exploiter la *propellane route* pour la synthèse du centrohexaindane. Le désavantage de cette voie par rapport à la *broken-fenestrane route* est le rendement rapporté qui est moins élevé. Toutefois, la *propellane route* comporte une étape synthétique en moins par rapport à la *broken-fenestrane route*. En outre, dans la *propellane route* il n'y a pas deux étapes peu pratiques nécessitant des temps de réaction particulièrement longs allant jusqu'à cinq ou sept jours comme c'est le cas pour la *broken-fenestrane route*. Ceci soutient que l'obtention du centrohexaindane est sans doute plus rapide en employant la *propellane route* plutôt que la *broken-fenestrane route*. Enfin, la *propellane route* ne présente pas d'intermédiaires particulièrement instables. En fait, tel que discuté plus haut, la *broken-fenestrane route* comporte deux produits intermédiaires particulièrement sensibles, les dérivés tétrabromure **22** et dibromure **23** qui comportent des atomes de brome doublement benzyliques et typiquement labiles. Ces produits ne pouvant être purifiés ni

caractérisés aisément à cause de leur instabilité, cette synthèse devient davantage précaire. Bref, ces considérations font en sorte que nous estimons la *propellane route* comme étant la plus pratique pour nos besoins.

Nous avons donc suivi les procédures rapportées par Kuck et collaborateurs pour la synthèse du centrohexaindane via la *propellane route*. Quelques modifications ont été apportées. Notamment, un changement a été fait pour l'étape de la bromation du dérivé tribenzopropellane **24** que Kuck et collaborateurs ont effectué avec du brome dans le tétrachlorure de carbone sous irradiation. Nous avons plutôt employé les conditions de bromation de Wohl-Ziegler<sup>117-118</sup> classiques avec le *N*-bromosuccinimide (NBS) comme source de brome en présence d'activateur radicalaire azobisisobutyronitrile (AIBN) à reflux dans le tétrachlorure de carbone<sup>140-141</sup>. Ces conditions permettent de suivre la réaction plus facilement. En effet, le *N*-bromosuccinimide, étant peu soluble dans le tétrachlorure de carbone et plus dense, il coule au fond du ballon, alors que le succinimide formé durant la réaction est aussi très peu soluble, mais il est moins dense que le tétrachlorure de carbone et flotte à la surface. Il suffit ensuite de filtrer et de rinser avec du tétrachlorure de carbone pour enlever le succinimide formé du filtrat. Nous avons utilisé le dibromure **25** sans autre purification pour l'oxydation subséquente. Une modification supplémentaire a été apportée pour la conversion de la triptindane-9,10,11-trione **26** au triol **27** correspondant. Dans ce cas, la solution commerciale de phényllithium est une solution dans le dibutyl éther et non pas dans le diéthyl éther. Nous avons simplement dilué la solution commerciale de phényllithium avec du diéthyl éther de façon à obtenir la concentration requise pour l'addition. Le mélange de solvants résultant pour la réaction est donc un mélange benzène : diéthyl éther : dibutyl éther dans un ratio 5 : 3 : 2 au lieu d'un mélange benzène : diéthyl éther dans un ratio 85 : 15. Ce changement ne semble pas avoir eu d'impact négatif sur la réaction. Contrairement à ce qui est rapporté, nous avons par la suite purifié le triptindane-9,10,11-triol **27** en le triturant dans le toluène. Il s'est avéré que le triol **27** *C*<sub>3</sub>-symétrique est le seul produit que nous avons obtenu sous forme d'un mélange racémique avec un rendement de 41 %. En 1995, Kuck et collaborateurs n'ont pas purifié le triol **27** et ils ont alors rapporté la présence de deux diastéréoisomères, tel que soutenu par chromatographie liquide sous pression moyenne (MPLC, *medium pressure liquid chromatography*) et par spectrométrie de masse<sup>96</sup>. Dans une revue portant entre autres sur ses propres travaux publiée en 2006, Kuck mentionne que le produit majeur obtenu après cette réaction est en

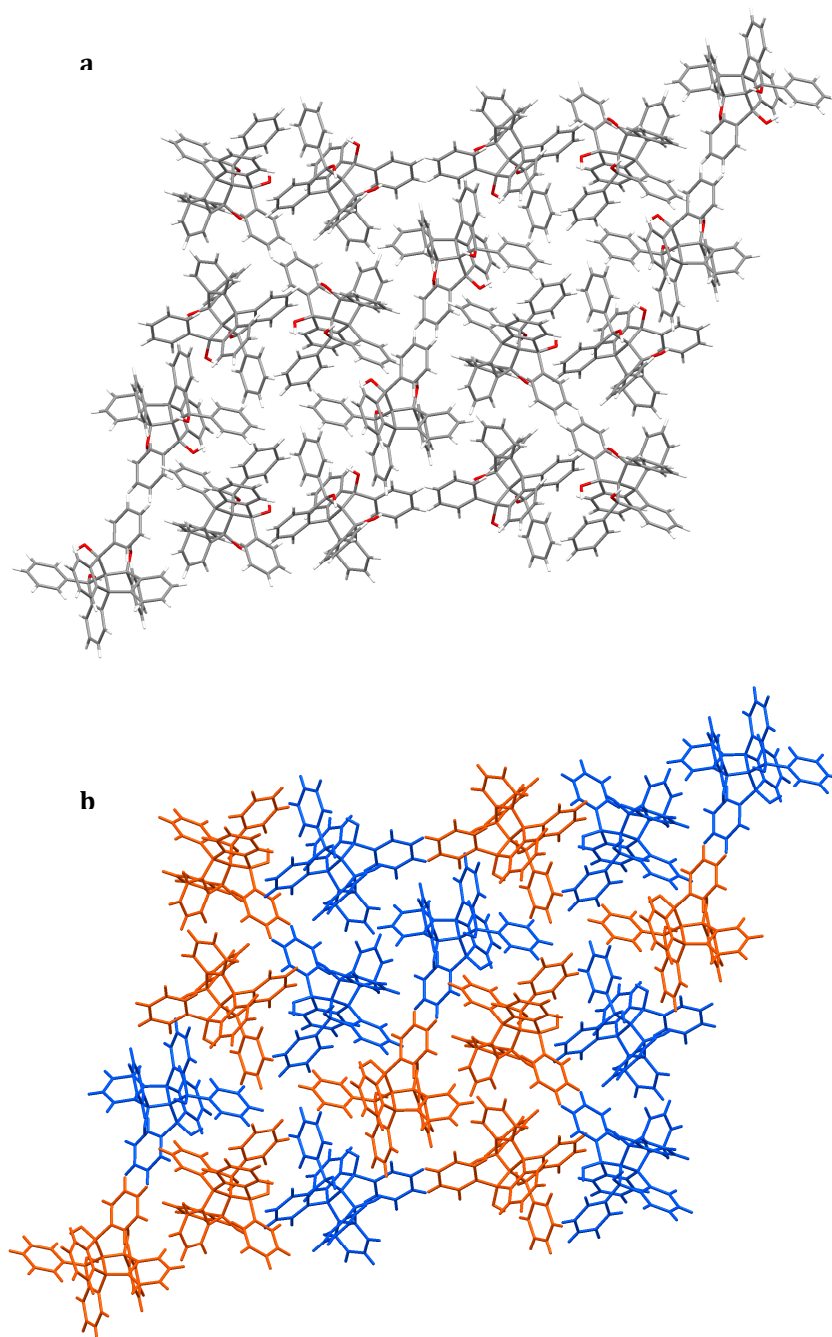


fait le produit d'addition  $C_3$ -symétrique<sup>110</sup>. La raison pour laquelle nous avons obtenu exclusivement le produit triptindane-9,10,11-triol **27** symétrique par trituration est sans doute sa très faible solubilité dû à sa grande symétrie et sa rigidité. D'ailleurs, la simplicité du spectre RMN  $^1\text{H}$  du dérivé triptindane-9,10,11-triol **27** obtenu après trituration est en accord avec la présence d'un produit hautement symétrique. Des cristaux du triptindane-9,10,11-triol **27**  $C_3$ -symétrique sont obtenus en dissolvant à chaud dans le toluène le triol obtenu après trituration et en laissant la solution retourner à la température ambiante. Nous avons ensuite déterminé la structure d'un monocristal du triol **27**  $C_3$ -symétrique obtenu dans le toluène.

**Tableau 1. Données cristallographiques du cristal de triptindane-9,10,11-triol  $C_3$ -symétrique (JW1721)**

<b>Formule</b>	$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_3$
<b>Système cristallin</b>	Trigonal
<b>Groupe d'espace</b>	$R\bar{3}$
<b>Dimensions (Å)</b>	$a$ 38.5268(7) $b$ 38.5268(7) $c$ 10.0004(2)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 90 $\gamma$ 120
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	12855.0(4)
<b>Z</b>	18
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.327
<b>R<sub>1</sub></b>	0.0399
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.1060
T = 100 K ; Bruker APEX II	

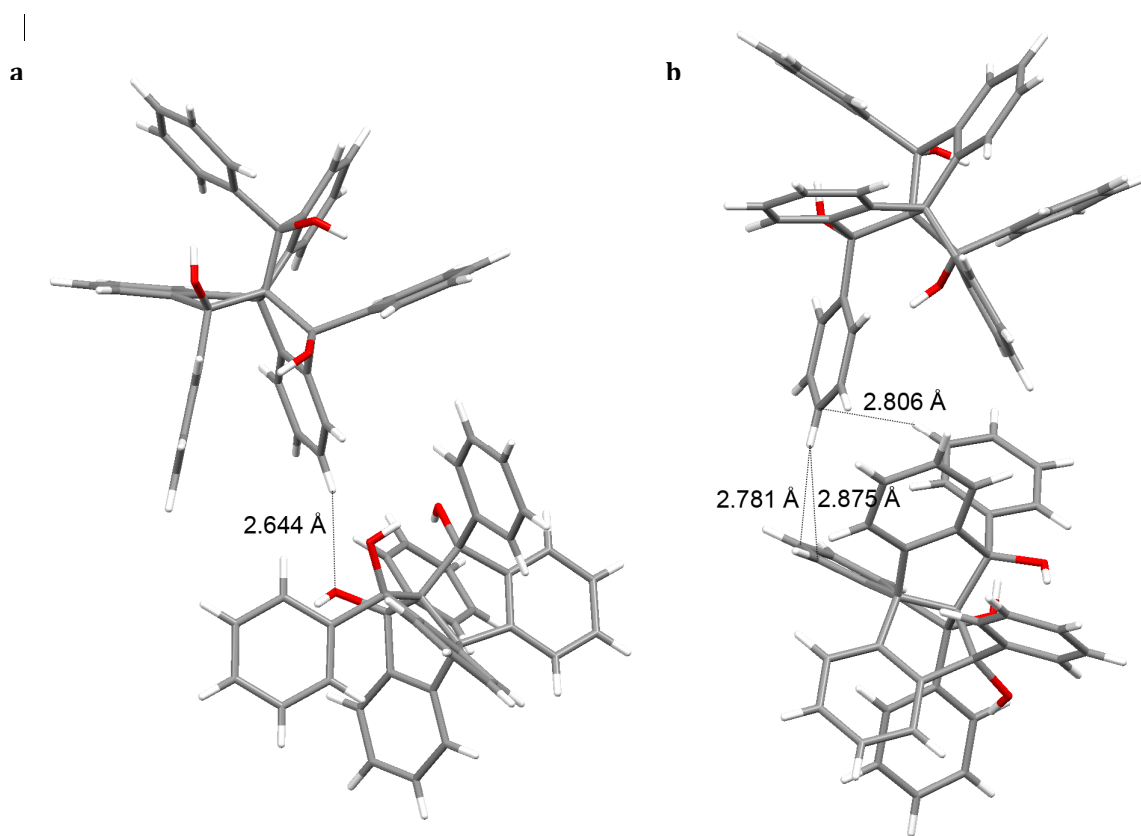
L'analyse du monocristal JW1721 (Tableau 1) issu d'un échantillon de cristaux de triptindane-9,10,11-triol **27** obtenus dans le toluène correspond au produit racémique  $C_3$ -symétrique. Le cristal JW1721 ne comporte pas de toluène inclus dans la structure. L'analyse de la structure cristalline montre la présence des deux énantiomères  $C_3$ -symétriques dans un ratio 1 : 1 (Figure 39). En effet, la maille du réseau cristallin compte 18 molécules dont neuf de chacun des énantiomères. Bien que plusieurs molécules de triptindane-9,10,11-triol  $C_3$ -symétrique soient en contact entre elles, l'arrangement montre peu d'interactions particulières. Néanmoins, il y a présence de contacts qui impliquent un atome d'hydrogène porté par un carbone aromatique et un atome d'oxygène sur un



**Figure 39.** Représentations de la structure des cristaux du triptindane-9,10,11-triol  $C_3$ -symétrique obtenus dans le toluène. (a) Vue de la maille selon l'axe  $c$ , montrant les molécules du triol avec les couleurs propres à chacun des éléments. (b) Image de la maille avec les deux énantiomères représentés chacun dans une couleur distincte, ici en bleu et en orange.

hydroxyle ( $C-H \cdots O$ ), de même que quelques contacts  $C-H \cdots \pi$  (Figure 40). Il est à noter que les contacts de type  $C-H \cdots \pi$  interviennent entre deux unités triptindane-9,10,11-triol

$C_3$ -symétrique de même configuration. Pour leur part, les contacts de type C-H $\cdots$ O ont plutôt lieu entre deux énantiomères différents. Pour l'évaluation des contacts intermoléculaires, la distance séparant les atomes impliqués doit être inférieure à la somme de leurs rayons de van der Waals. Les valeurs des rayons de van der Waals de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone sont de 1.20 Å, 1.52 Å et 1.70 Å, respectivement<sup>142</sup>. La valeur limite retenue pour évaluer la présence des contacts C-H $\cdots$  $\pi$  est donc de 2.90 Å, alors que cette valeur est de 2.72 Å dans le cas des contacts C-H $\cdots$ O.



**Figure 40.** Exemples de contacts intermoléculaires présents dans la structure des cristaux du triptindane-9,10,11-triol  $C_3$ -symétrique obtenus dans le toluène. Les distances entre les atomes impliqués sont illustrées à côté de la ligne correspondante. (a) Illustration d'un contact C-H $\cdots$ O entre deux molécules énantiomères. (b) Illustration de trois contacts C-H $\cdots$  $\pi$  intervenant entre deux molécules de même configuration.

## 2.3 - Association à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes

Le centrohexaindane (Figure 29) est un candidat de choix pour une association à l'état solide avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . D'abord, la topologie de cet hydrocarbure aromatique donne lieu à la possibilité d'une reconnaissance concave-convexe avec les fullerènes. Ensuite, le centrohexaindane est un composé rigide avec une topologie tridimensionnelle complexe défavorisant son empilement efficace dans une structure périodique cristalline et donc favorisant le phénomène de cocrystallisation avec d'autres espèces par une association intermoléculaire à l'état solide. De plus, notre confiance de pouvoir favoriser une telle cocrystallisation se base sur l'observation de certaines structures modèles formées par l'association des fullerènes avec des molécules intégrant quelques-uns des éléments caractéristiques du centrohexaindane. Ces analogies seront présentées dans les pages qui suivent. Toute l'évidence porte donc à croire que l'obtention de cocristaux de centrohexaindane et de fullerène soit plausible, permettant ainsi l'analyse des interactions intermoléculaires présentes à l'état solide entre ces deux composés.

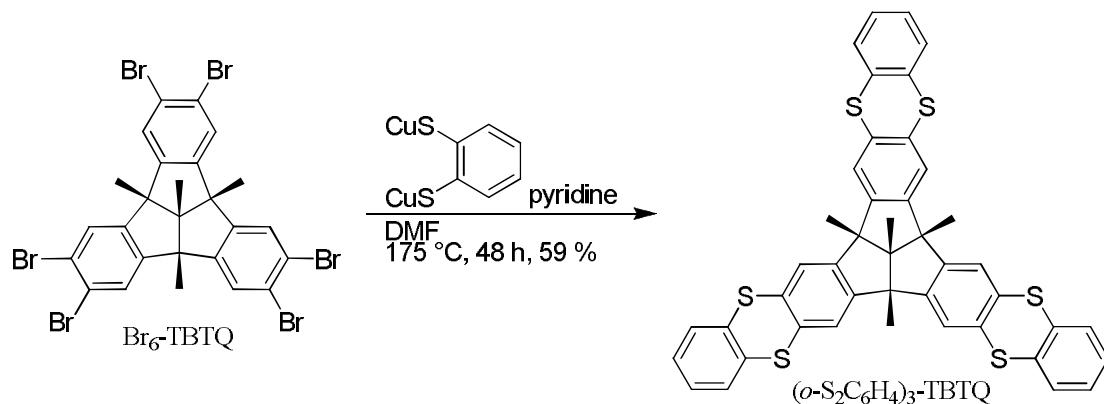
### 2.3.1 - Exemples analogues d'association

Notre hypothèse que le centrohexaindane soit un excellent partenaire pour la cocrystallisation des fullerènes se base en partie sur des analogies avec d'autres molécules qui incorporent certaines caractéristiques similaires. Sur le centrohexaindane, chaque face concave possède trois unités benzène disponibles pour une association avec un fullerène convexe. Les molécules de dianthracène et de triptycène contiennent chacune deux unités benzène par face concave. Au chapitre 1, nous avons vu que ces deux hydrocarbures rigides s'associent avec le fullerène  $C_{60}$  de façon à former des complexes d'inclusion à l'état solide. Avec ses quatre faces concaves comportant chacune trois unités benzène, le centrohexaindane peut également s'associer à l'état solide avec le fullerène  $C_{60}$ , de même qu'avec le fullerène  $C_{70}$ .

Les quatre surfaces concaves du centrohexaindane s'apparentent étroitement à celle du tribenzotriquinacène. Ainsi, chaque cavité tribenzotriquinacène incorporée dans le centrohexaindane peut interagir avec un fullerène via une multitude de contacts  $\pi$  concave-

convexe, plus spécifiquement de type  $\pi_{\text{centrohexaindane}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Typiquement, ces contacts sont favorables puisqu'ils sont complémentaires d'un point de vue topologique. Or, plusieurs dérivés tribenzotriquinacène s'associent à l'état solide ou en solution avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . Par exemple, Kuck et collaborateurs ont travaillé entre autres à l'élaboration d'une variété de dérivés tribenzotriquinacène fonctionnalisés<sup>110, 143-150</sup>. Ci-dessous, nous présenterons quelques exemples d'association en solution ou à l'état solide entre les fullerènes  $C_{60}$  ou  $C_{70}$  et certains dérivés de type tribenzotriquinacène.

En 2008, Kuck, Georghiou et leurs coauteurs ont étudié la complexation entre le fullerène  $C_{60}$  et deux dérivés tribenzotriquinacène comportant six groupes fonctionnels à leur périphérie (Figure 41). Les composés étudiés lors de ces travaux sont un dérivé hexabromotribenzotriquinacène ( $Br_6$ -TBTQ) et un dérivé tris(2,3-thianthreno)triquinacène ( $(o\text{-}S_2C_6H_4)_3$ -TBTQ). Le  $(o\text{-}S_2C_6H_4)_3$ -TBTQ a été obtenu par la condensation du composé  $Br_6$ -TBTQ avec le benzène-1,2-dithiolate dicuivreux (Figure 41)<sup>151</sup>. Le dérivé  $Br_6$ -TBTQ a



**Figure 41.** Réaction de condensation entre le dérivé  $Br_6$ -TBTQ et le benzène-1,2-dithiolate dicuivreux pour former le  $(o\text{-}S_2C_6H_4)_3$ -TBTQ.

été cocrystallisé avec le fullerène  $C_{60}$  dans le toluène pour donner des cocristaux de couleur rouge foncé. Le monocristal analysé par diffraction des rayons X a révélé un complexe dont la composition est  $Br_6$ -TBTQ  $\cdot$   $C_{60}$   $\cdot$   $C_7H_8$ . La maille du système cristallin est monoclinique avec un groupe d'espace  $P2_1/m$  (Figure 42). Il est à noter que les molécules de toluène sont complètement désordonnées dans le cristal<sup>151</sup>. L'analyse de la structure indique que les molécules sont arrangées en colonnes antiparallèles. Dans cette structure, les auteurs rapportent qu'il y a présence de plusieurs contacts de type C-Br $\cdots\pi$  entre les dérivés

tribenzotriquinacène et les fullerènes qui se trouvent dans leur cavité<sup>151</sup>. Par la suite, des cocristaux rouges d'un complexe entre le  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$  et le  $\text{C}_{60}$  ont été obtenus dans

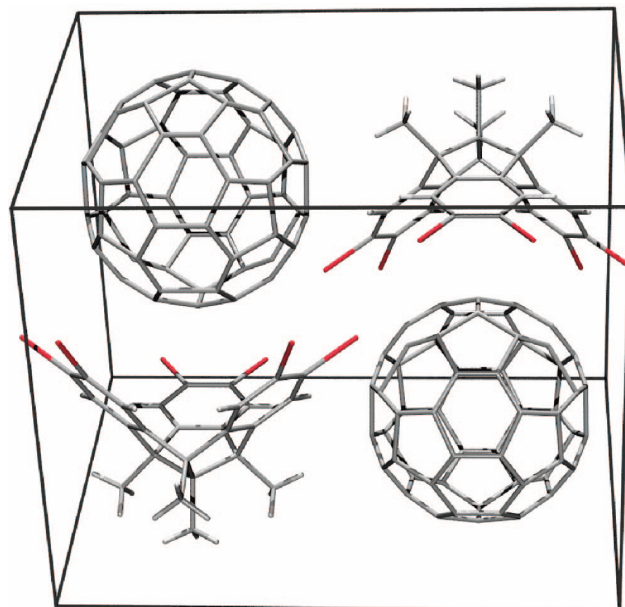
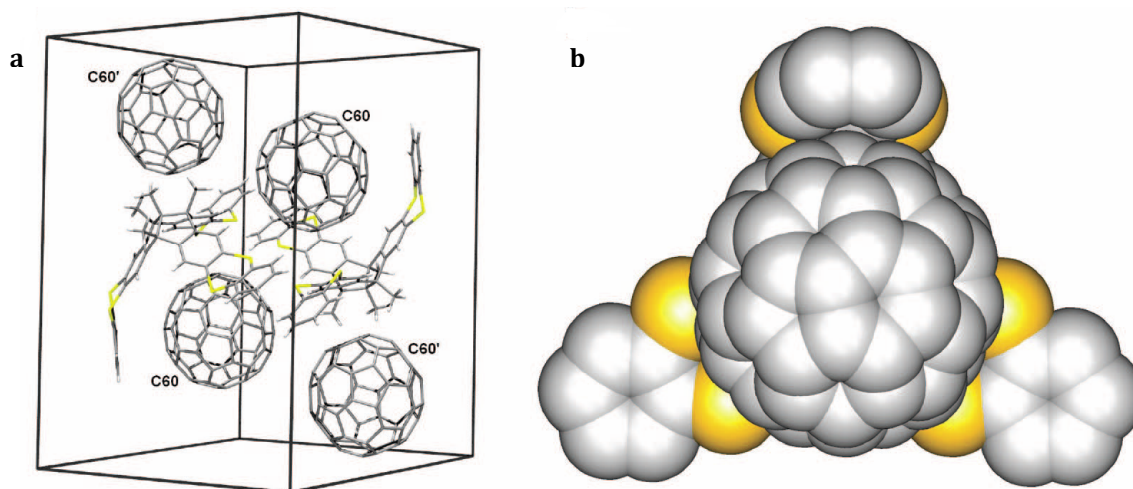


Figure 42. Maille de la structure du complexe solide  $\text{Br}_6\text{-TBTQ} \cdot \text{C}_{60} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  telle que déterminée par diffraction des rayons X. Les molécules de toluène désordonnées ont été enlevées pour alléger la représentation. Cette figure est tirée de la référence 151.

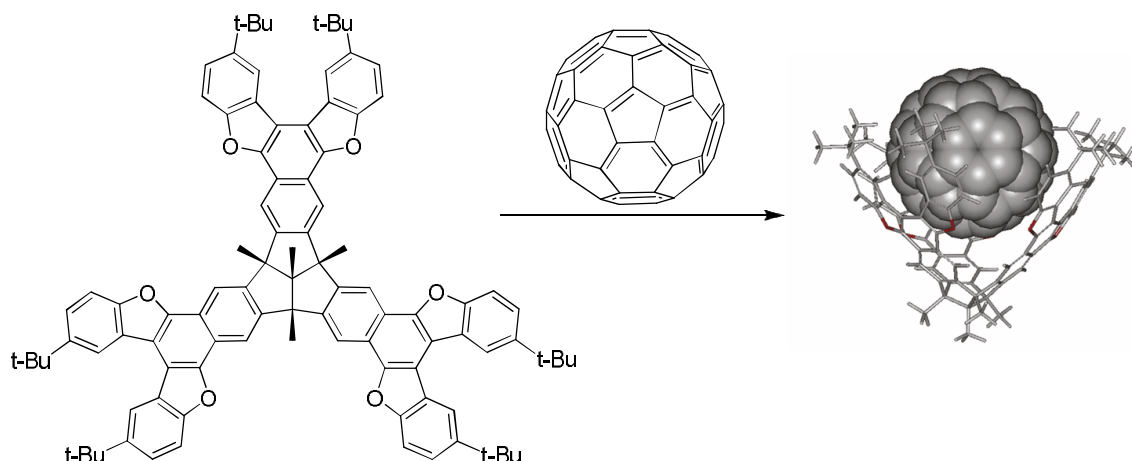
le chlorobenzène<sup>151</sup>. L'analyse d'un monocristal par diffraction des rayons X a révélé un complexe de composition  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ} \cdot 2\text{C}_{60} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  où les molécules de solvant chlorobenzène sont désordonnées. La maille présente un système cristallin de symétrie monoclinique primitive avec pour groupe d'espace  $P2_1/n$  (Figure 43). Dans cette structure, il n'y a que la moitié des unités  $\text{C}_{60}$  qui se trouvent au sein des cavités formées par le  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$ <sup>151</sup>. À la Figure 43, les molécules de  $\text{C}_{60}$  insérées au sein des cavités sont étiquetées «  $\text{C}_{60}$  », alors que celles qui ne le sont pas sont plutôt identifiées «  $\text{C}_{60}'$  ». Il est aussi à noter que deux des trois bras benzodithiino du  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$  sont repliés vers l'extérieur au lieu d'enrober le fullerène dans cette structure à l'état solide. Ensuite, les auteurs notent la présence de plusieurs contacts avec les molécules de  $\text{C}_{60}$  impliquant tant les atomes de soufre ou de carbone que les groupements méthyles du dérivé tribenzotriquinacène. Ainsi, chaque unité  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$  est en contact avec jusqu'à sept molécules de  $\text{C}_{60}$ <sup>151</sup>.



**Figure 43. (a) Maille cristalline de la structure du complexe  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ} \cdot 2\text{C}_{60} \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  telle que déterminée par diffraction des rayons X. Les molécules de chlorobenzène désordonnées ont été enlevées pour alléger la représentation. (b) Illustration de l'association entre le tris(2,3-thianthreno)triquinacène et le  $\text{C}_{60}$  où le fullerène est inséré au sein de la cavité. Les images de cette figure sont issues de la référence 151.**

Enfin, le  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$  a en outre démontré la capacité à former des complexes en solution dans le benzène et dans le toluène avec le fullerène  $\text{C}_{60}$ , de même qu'avec le fullerène  $\text{C}_{70}$ <sup>151</sup>. La formation de ces complexes est soutenue par titrage suivi via spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  pour mesurer les changements des déplacements chimiques subis par les protons du dérivé tribenzotriquinacène en fonction de l'ajout de fullerène. La stœchiométrie des complexes entre le  $(o\text{-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{-TBTQ}$  et le fullerène a pour sa part été déterminée par la méthode de Job<sup>152</sup>. Cette stœchiométrie est de 1 : 1 pour les deux fullerènes ( $\text{C}_{60}$  et  $\text{C}_{70}$ ) dans les deux solvants étudiés<sup>151</sup>.

En 2011, Kuck, Cao et coauteurs ont rapporté la formation d'un complexe en solution entre le fullerène  $\text{C}_{60}$  et un dérivé tribenzotriquinacène portant six fonctionnalisations benzofurane en périphérie (Figure 44)<sup>153</sup>. Les chercheurs ont procédé à des expériences de titrage suivies par RMN  $^1\text{H}$ . Les observations expérimentales soutiennent la formation d'un complexe entre le  $\text{C}_{60}$  et le dérivé tribenzotriquinacène où le fullerène se trouve intégré au sein de la cavité. Les auteurs n'ont toutefois pas pu obtenir de cristaux convenables pour une analyse par rayons X afin de confirmer la structure<sup>153</sup>.



**Figure 44.** Schématisation de la complexation entre le fullerène  $C_{60}$  un dérivé tribenzotriquinacène portant six fonctionnalisations benzofurane en périphérie. L'illustration de l'association entre le fullerène  $C_{60}$  et le dérivé tribenzotriquinacène obtenue via modélisation provient de la référence 153.

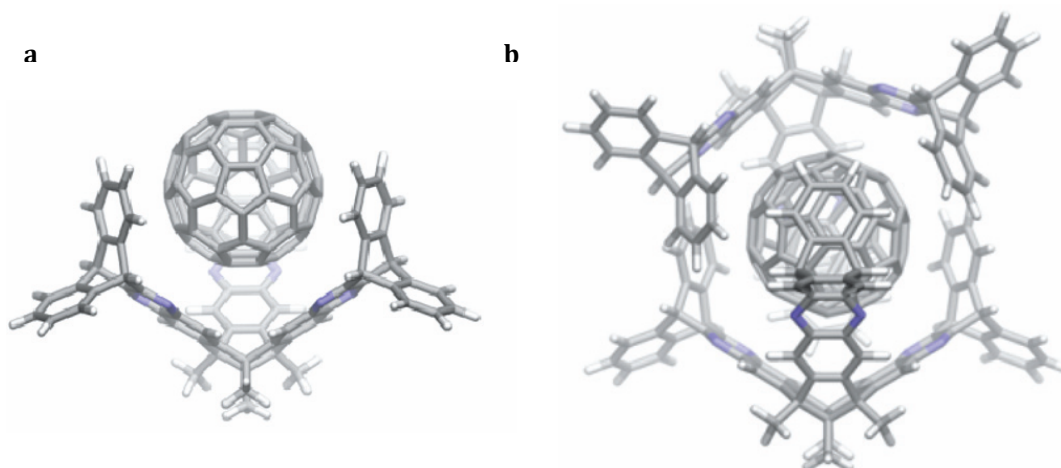
Volkmer et collaborateurs se sont intéressés à quelques récepteurs dérivés du tribenzotriquinacène particulièrement adaptés pour une association avec le fullerène  $C_{60}$ . Leur stratégie se base sur les travaux de Kuck et collaborateurs et sur la formation de liaisons imine entre un hexaaminotribenzotriquinacène et un dérivé aromatique concave rigide portant deux groupement carbonylés pour former un tribenzotriquinacène à trois bras ayant la capacité d'envelopper un fullerène. Ainsi, en 2007 ils ont rapporté un dérivé tribenzotriquinacène portant trois bras de type triptycène<sup>154</sup>, alors qu'en 2012 ils ont étudié le produit tribenzotriquinacène arborant trois bras de type centrohexaindane<sup>155</sup> (Figure 45).



**Figure 45.** Structure des dérivés tribenzotriquinacène portant trois bras de type triptycène (à gauche) et trois bras de type centrohexaindane (à droite).

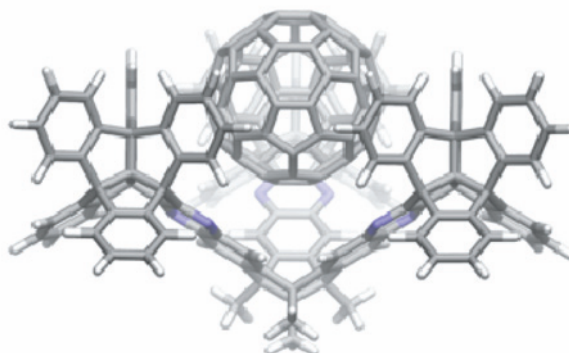


Le produit portant les bras triptycène n'a pas donné de cocristaux avec le  $C_{60}$  dont la qualité soit suffisante pour analyse par rayons X. Toutefois, les collaborateurs sur ces travaux ont remarqué la formation de complexes de stœchiométrie 1 : 1 et 2 : 1 en solution entre le dérivé tribenzotriquinacène et le fullerène (Figure 46)<sup>154</sup>. Les études sur ces complexes ont été faites dans un mélange ayant un ratio 1 : 1 de chloroforme et de disulfure de carbone. Pour déterminer la stœchiométrie des complexes présents en solution, les auteurs ont utilisé la spectroscopie UV-vis et la méthode des ratios molaires<sup>156</sup> permettant l'identification des différentes espèces présentes en solution<sup>154</sup>. Dans le cas du tribenzotriquinacène portant les trois bras centrohexaindane, les études de complexation en solution ont aussi été faites dans un mélange 1 : 1 de chloroforme et de disulfure de carbone pour des fins de comparaison.



**Figure 46. Illustrations des complexes hypothétiques formés entre le dérivé tribenzotriquinacène à trois bras triptycène et le fullerène  $C_{60}$ . (a) Complexe de stœchiométrie 1 : 1. (b) Complexe de stœchiométrie 2 : 1. Les images des deux structures obtenues par modélisation sont issues de la référence 155.**

Les auteurs ont constaté la formation d'un complexe 1 : 1 en solution entre le tribenzotriquinacène fonctionnalisé à trois bras centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  (Figure 47)<sup>155</sup>. Ils ont identifié la stœchiométrie du complexe par la méthode de Job<sup>152</sup>. La stœchiométrie 1 : 1 a aussi été observée par spectrométrie de masse à ionisation douce. Le signal de  $m/z$  observé à 2528.7 correspond bien au complexe 1 : 1 formé:  $[(C_{137}H_{78}N_6 \cdot C_{60}) + H]^+$ . De plus, aucun signal de  $m/z$  correspondant à un complexe de stœchiométrie différente n'a été observé<sup>155</sup>.



**Figure 47. Illustration du complexe hypothétique de stœchiométrie 1 : 1 formé entre le dérivé tribenzotriquinacène à trois bras centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$ . L'image obtenue par modélisation est tirée de la référence 155.**

À la lumière de ces exemples, la reconnaissance concave-convexe entre le fullerène  $C_{60}$  et le centrohexaindane via ses cavités de type tribenzotriquinacène est plausible. Bien qu'il s'agisse de dérivés tribenzotriquinacène fonctionnalisés, les quelques exemples présentés ci-dessus soutiennent néanmoins que le motif tribenzotriquinacène constitue une surface concave susceptible d'accueillir un fullerène à l'état solide. Le dernier exemple présenté portant sur l'association en solution entre le dérivé tribenzotriquinacène portant trois bras de type centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  dénote en outre de la complémentarité entre les faces tribenzotriquinacène du centrohexaindane et le  $C_{60}$ . Enfin, les aspects traités ci-dessus soutiennent la plausibilité du succès de l'étude de l'association supramoléculaire à l'état solide du centrohexaindane avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

La rigidité du centrohexaindane, de même que sa topologie non plane, favorisent une association étendue à l'état solide avec les fullerènes plutôt qu'une simple association. Plus précisément, l'association à l'état solide du centrohexaindane avec le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  promet de générer des architectures tridimensionnelles particulières. Notamment, la symétrie  $T_d$  du centrohexainde oriente ses quatre faces concaves dans une géométrie tétraédrique. Dans les deux prochains chapitres, nous allons étudier les interactions à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  via l'analyse par diffraction des rayons X des structures cristallines. Les échantillons de cocristaux obtenus dans les différents solvants analysés seront également caractérisés en utilisant la diffraction de poudre des rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

### **3 - Association du centrohexaindane avec le fullerène C<sub>60</sub>**

### 3.1 - Évaluation des contacts rapprochés impliquant le C<sub>60</sub>

Au chapitre 1, nous avons vu qu'au sein des structures cristallines les molécules de fullerène ont tendance à présenter du désordre. Dans le cas du fullerène C<sub>60</sub>, la position du centroïde n'est pas modifiée en présence de désordre rotationnel<sup>157</sup>. Le désordre rotationnel affecte uniquement la position des atomes de carbone à la surface du fullerène et la surface du C<sub>60</sub> est de type sphérique. Le désordre observé peut être dynamique, c'est-à-dire résultant d'une faible mobilité des molécules de C<sub>60</sub> autour de leur centroïde en fonction de la température<sup>158</sup>. Le désordre dynamique peut être diminué en abaissant la température puisque cela diminue la mobilité des molécules. Toutefois, le désordre observé peut aussi être statique, où l'orientation des molécules de fullerène dans la structure cristalline présente une distribution statistique d'orientations discrètes<sup>157-158</sup>. Par conséquent, au sein de la structure cristalline, les unités de C<sub>60</sub> se trouvent positionnées de diverses manières les unes par rapport aux autres dû à une faible rotation autour de leur centroïde. Ainsi, le fullerène C<sub>60</sub> peut raisonnablement être approximé à une sphère, même s'il s'agit plus exactement d'un polyèdre<sup>159</sup>.

#### 3.1.1 - Simplification de l'analyse des contacts intermoléculaires impliquant le C<sub>60</sub>

En conséquence des aspects présentés ci-dessus, plusieurs auteurs traitent le fullerène C<sub>60</sub> comme une sphère pour l'analyse des interactions intermoléculaires à l'état solide<sup>160-163</sup>. Dans ce cas, l'évaluation des contacts se fait en mesurant la distance entre le centroïde du C<sub>60</sub> et les atomes appartenant à des molécules voisines, qui sont possiblement impliquées dans des interactions intermoléculaires. Cette approche s'avère en effet plus commode lorsqu'il y a présence de désordre parmi les fullerènes dans la structure cristalline. Le centroïde défini par les 60 atomes de carbone composant le C<sub>60</sub> se trouve au centre géométrique et coïncide avec le centre de la sphère correspondante. Le rayon de la sphère permet de mesurer la distance du centroïde à la surface, alors le rayon du fullerène constitue la valeur à prendre en compte dans l'analyse des interactions intermoléculaires impliquant le C<sub>60</sub>. Tel que vu au chapitre 1, le diamètre externe du fullerène C<sub>60</sub> est de 10.42 Å en tenant compte de la contribution électronique autour de la sphère aromatique.

Alors, dans ce travail la valeur du rayon de van der Waals du  $C_{60}$  qui sera considérée pour l'analyse des contacts intermoléculaires est de 5.21 Å.

### 3.1.2 - Valeurs limites des interactions intermoléculaires analysées

Dans les structures qui seront analysées plus loin dans ce chapitre, les interactions intermoléculaires impliquant le fullerène  $C_{60}$  comprennent les contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où l'arène est le plus souvent issu du centrohexaindane et, parfois, du solvant aromatique inclus dans la structure. Il y a aussi présence d'interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et le fullerène, de même que de contacts  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le solvant chlorobenzène et le  $C_{60}$  dans le cas de la structure des cristaux obtenus dans le chlorobenzène. Enfin, les structures présentent aussi des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Les valeurs des rayons de van der Waals de l'hydrogène, du carbone et du chlore sont évalués à 1.20 Å, 1.70 Å et 1.75 Å, respectivement<sup>142</sup>. En considérant le rayon externe du fullerène  $C_{60}$  égal à 5.21 Å, la valeur limite pour la présence des interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  est de 6.41 Å, alors que cette valeur est de 6.91 Å dans le cas des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et de 6.96 Å en ce qui a trait aux interactions  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . La valeur limite retenue pour les contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  est de 10.42 Å.

Plus loin dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus pour l'association à l'état solide entre le fullerène  $C_{60}$  et le centrohexaindane. Des cocristaux ont été obtenus dans trois solvants pour ce système: le chlorobenzène, le benzène et le toluène. Nous allons analyser les interactions intermoléculaires au sein des structures obtenues dans chaque solvant. Ces structures ont été résolues par diffraction des rayons X sur un monocristal. Enfin, nous caractériserons les cocristaux obtenus par diffraction de poudre des rayons X, de même que par analyse thermogravimétrique. La diffraction de poudre des rayons X permet d'évaluer l'homogénéité de la cristallinité de l'échantillon de cocristaux. Dans cette technique, le diagramme expérimental généré par une poudre dérivée de tous les cristaux dans un échantillon est comparé avec un diagramme théorique calculé à partir de la structure d'un seul monocristal sélectionné de l'échantillon et puis analysé par diffraction des rayons X. L'analyse thermogravimétrique mesure la perte de masse en fonction de la température lorsqu'un échantillon est chauffé. Les solvants inclus dans une structure s'évaporent normalement avant la décomposition ou la sublimation des autres

constituants, qui sont des solides à température ambiante. Ceci permet donc d'évaluer le pourcentage de solvant dans un échantillon et de le comparer avec le pourcentage calculé à partir de la formule moléculaire du monocristal résolu par diffraction des rayons X. Ces deux dernières techniques vont ainsi permettre d'évaluer l'homogénéité des échantillons de cocristaux obtenus dans les divers solvants.

### **3.2 - Arrangement du C<sub>60</sub> en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le chlorobenzène**

Nous avons réussi à cocrystalliser le centrohexaindane (C<sub>41</sub>H<sub>24</sub>) et le C<sub>60</sub> dans le solvant chlorobenzène. Les cocristaux ont été obtenus en mélangeant une solution de fullerène avec une solution de centrohexaindane à la température de la pièce, afin d'obtenir une solution dans un ratio molaire 1 : 2 de fullerène et de centrohexaindane. L'assemblage s'effectue rapidement et après une nuit les cocristaux sont formés. Il est à noter que dans les solvants apolaires, le C<sub>60</sub> donne une solution violette intense<sup>164</sup>. Le fait d'employer un excès de centrohexaindane, qui est incolore, aide à obtenir une solution quasi incolore après cocrystallisation, ce qui facilite l'observation des cristaux. Le monocristal que nous avons analysé par diffraction des rayons X possède une composition de C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl. Nous présenterons la structure de ce monocristal, de même que les caractérisations complémentaires que nous avons effectuées sur des échantillons de cocristaux obtenus dans le chlorobenzène.

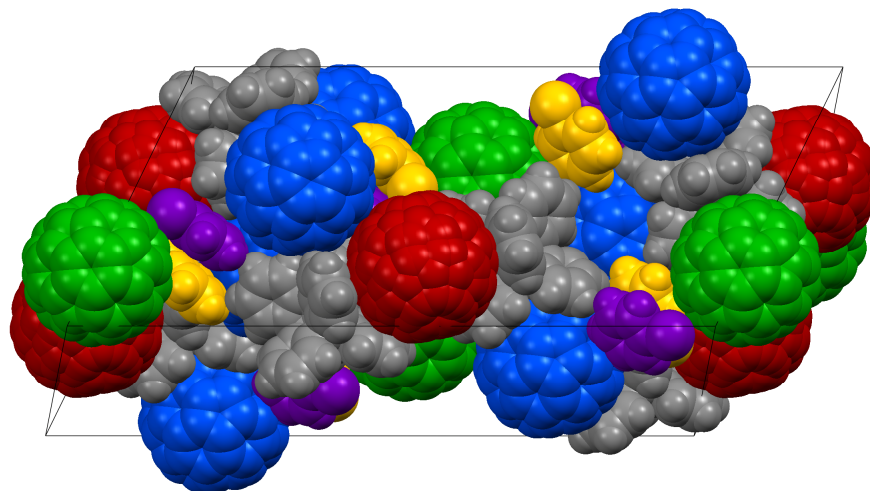
#### **3.2.1 - Structure du cocrystal JW1640, C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl**

Les paramètres de maille du cocrystal JW1640 sont présentés au Tableau 2. La maille du système cristallin (Figure 48) est monoclinique avec pour groupe d'espace *C2/c* et contient un total de huit molécules. Le centrohexaindane et le solvant chlorobenzène sont ordonnés dans cette structure, mais il y a du désordre parmi les molécules de fullerène. D'un point de vue de symétrie, dans le cristal il y a trois fullerènes distincts, illustrés en

**Tableau 2. Données cristallographiques du complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène  $C_{60}$  formé dans le solvant chlorobenzène (JW1640)**

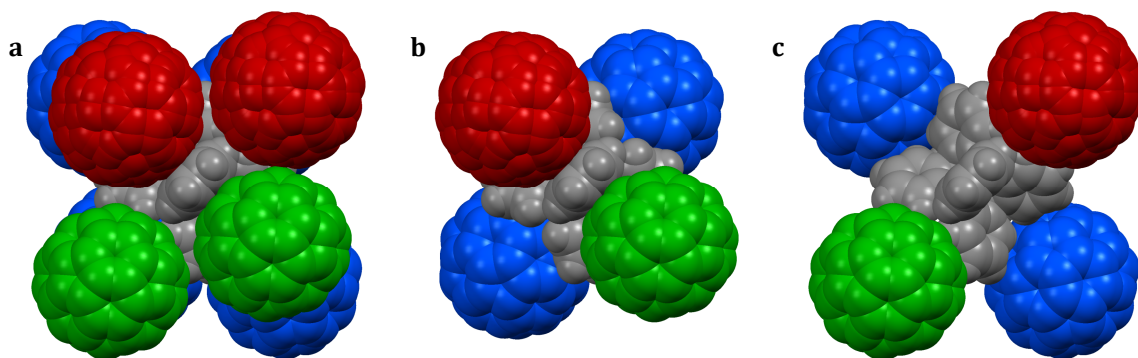
<b>Formule</b>	$C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_5Cl$
<b>Système cristallin</b>	Monoclinique
<b>Groupe d'espace</b>	$C2/c$
<b>Dimensions (Å)</b>	$a$ 44.0447(15) $b$ 21.6499(7) $c$ 20.8161(8)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 115.976(2) $\gamma$ 90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	17844.2(11)
<b>Z</b>	8
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.625
<b>R<sub>1</sub></b>	0.0808
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.1886
T = 150 K ; Bruker Microstar	

bleu, en vert et en rouge. Les fullerènes bleu et vert sont ordonnés dans le cristal, alors que le fullerène rouge présente du désordre statique. Le fullerène de couleur rouge est donc représenté par la superposition de plusieurs orientations ayant un centroïde commun. Dans la résolution de la structure cristallographique, ceci permet d'améliorer le facteur d'accord sur les réflexions observées ( $R_1$ ). Il y a aussi deux molécules de chlorobenzène symétriquement non équivalentes, montrées en jaune et en violet. Toutes les unités



**Figure 48. Illustration de la maille du cristal JW1640. Les molécules sont montrées en format de type occupation de l'espace. Les molécules de centrohexaïndane sont toutes équivalentes et sont illustrées en gris. Dans le cristal, il y a trois types de molécules de fullerène  $C_{60}$  différentes au niveau de leur symétrie qui sont illustrées dans des couleurs distinctes, ici en bleu, en vert et en rouge. Les deux types de molécules de solvant chlorobenzène distinctes par symétrie sont montrées en jaune et en violet.**

centrohexaïndane sont équivalentes dans cette structure et elles sont représentées en gris. Une analyse de l'environnement autour de chaque unité centrohexaïndane dans la structure révèle des contacts avec un total de huit molécules de  $C_{60}$  (Figure 49). Parmi les fullerènes, quatre sont situés dans les cavités du centrohexaïndane et interagissent via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Les quatre autres fullerènes sont situés à la périphérie du centrohexaïndane et interagissent par des contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Le centrohexaïndane possède quatre axes de symétrie  $C_3$  passant par les quatre liaisons C-C issues du centre quaternaire. Ces axes  $C_3$  passent au travers des unités triptindane d'un côté et des unités tribenzotriquinacène de l'autre côté. Les molécules de  $C_{60}$  logées dans les cavités tribenzotriquinacène sont ainsi sur le même axe que les fullerènes situés en périphérie du



**Figure 49.** Association des fullerènes autour du centrohexaïndane dans le cristal JW1640. Illustration de type occupation de l'espace. (a) Chaque molécule de centrohexaïndane interagit avec huit molécules de  $C_{60}$ , dont quatre sont logées au sein des cavités de type tribenzotriquinacène et quatre se trouvent en périphérie près des motifs triptindane. (b) Illustration des quatre fullerènes logés au sein des cavités du centrohexaïndane et interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (c) Illustration des quatre fullerènes situés en périphérie du centrohexaïndane et interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

centrohexaïndane près des extrémités de type triptindane correspondantes. Par la suite, les trois types de fullerène s'associent tous de façon analogue avec le centrohexaïndane, même s'ils sont différents d'un point de vue de symétrie. En effet, chaque unité  $C_{60}$  est entourée de quatre molécules de centrohexaïndane avec lesquelles il y a des contacts intermoléculaires (Figure 50). Deux centrohexaïndanes, illustrés en gris pâle à la Figure 50, interagissent via des interactions de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène logé dans l'une des quatre cavités tribenzotriquinacène. Les deux autres, montrés en gris foncé, interagissent par des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  à l'une des quatre extrémités triptindane.



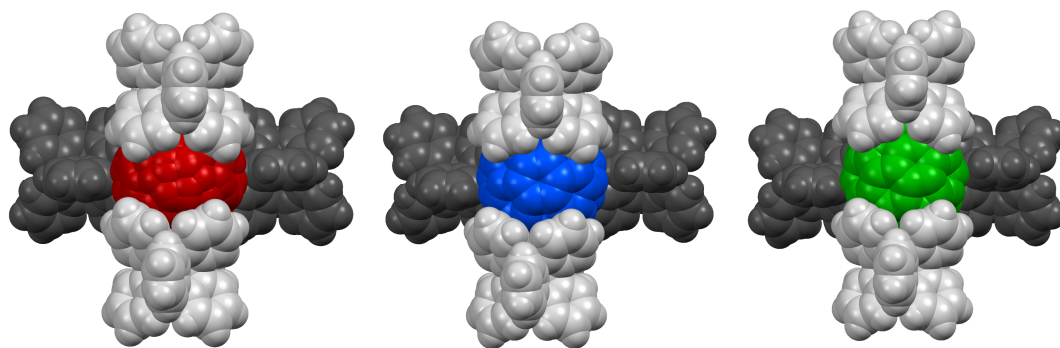


Figure 50. Association du centrohexasindane autour de chaque unité fullerène dans le cristal JW1640. Illustration de type occupation de l'espace. Les couleurs rouge, bleu et vert identifient les trois fullerènes de symétrie distincte. Chaque  $C_{60}$  interagit avec quatre centrohexasindanes. Deux molécules de centrohexasindane sont en contact avec le fullerène via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris pâle), alors que les deux autres font des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris foncé).

Cette description de l'organisation est appuyée par une analyse détaillée de la grandeur des interactions intermoléculaires entre le centrohexasindane et le fullerène  $C_{60}$ . D'abord, les contacts de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  peuvent être évalués en examinant la distance

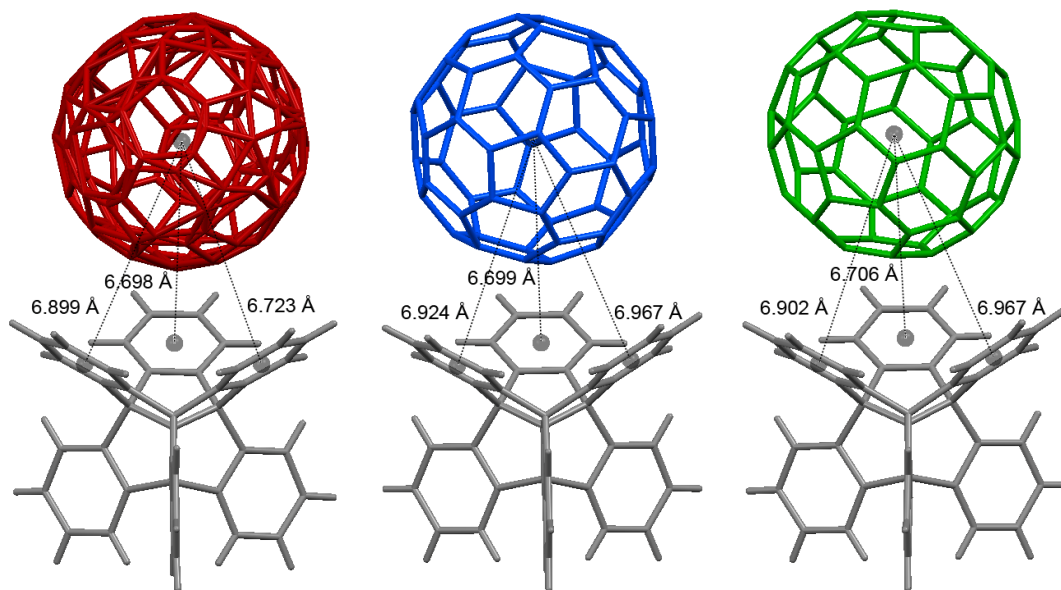
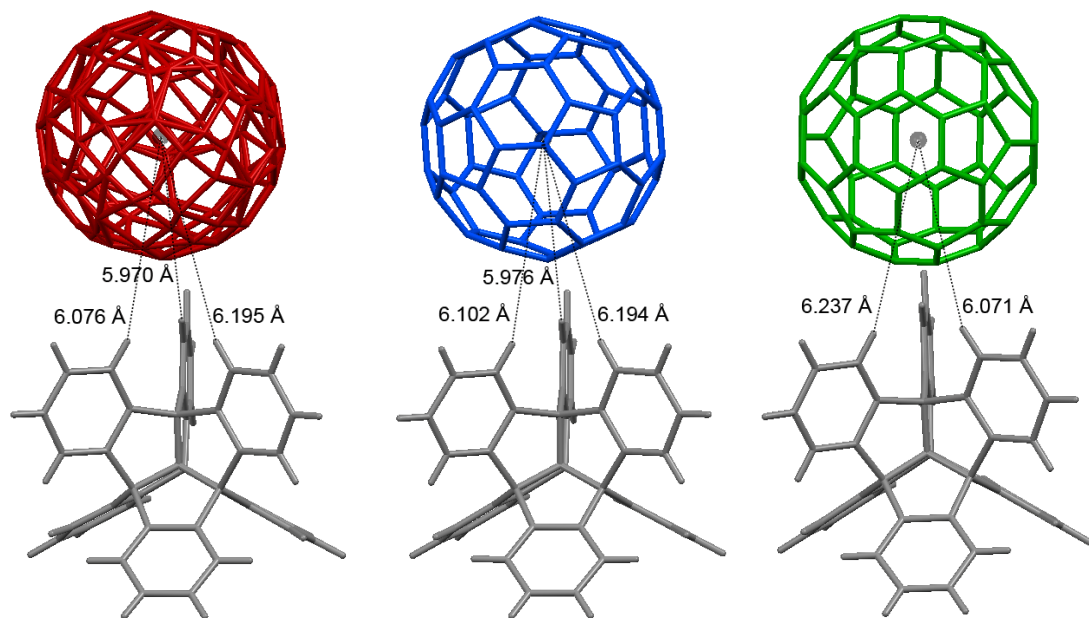


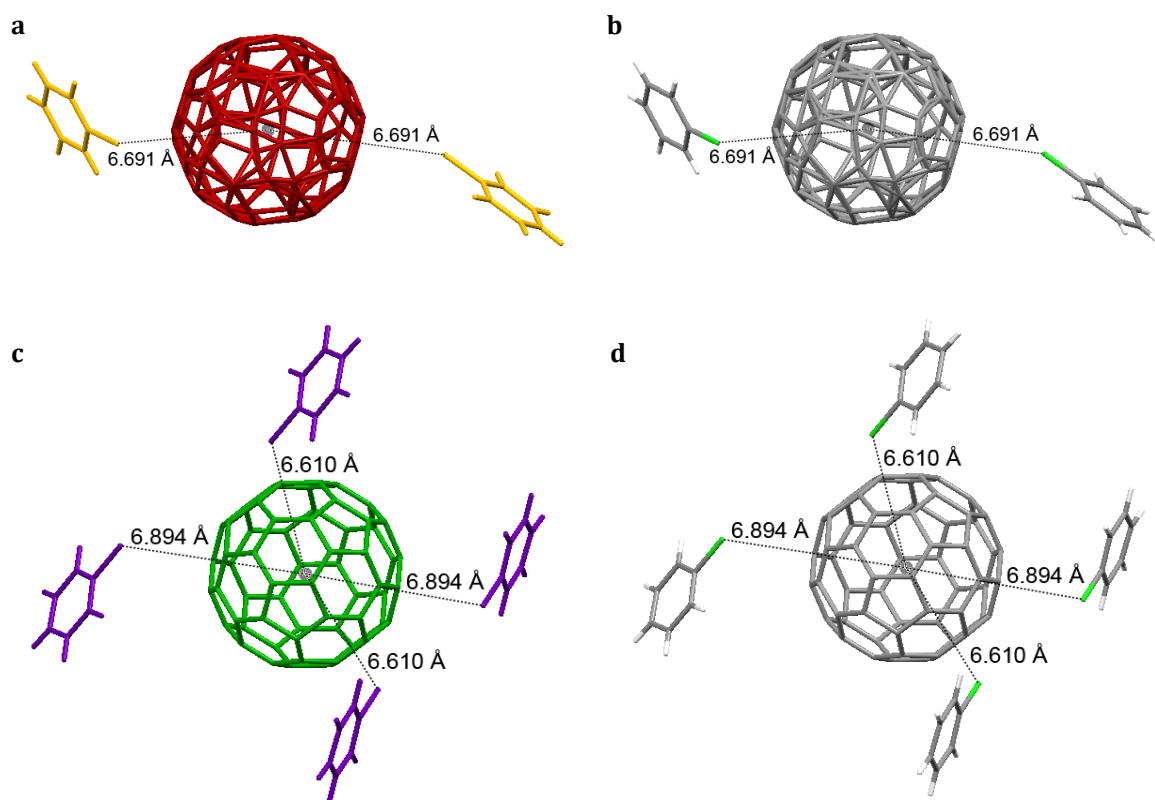
Figure 51. Grandeur des contacts intermoléculaires  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexasindane et les fullerènes dans la structure JW1640. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les trois fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en rouge, en bleu et en vert.

entre le centroïde du  $C_{60}$  et le centroïde de chacune des trois unités benzène formant la face tribenzotriquinacène du centrohexaindane. Lorsque la distance entre les deux centroïdes dépasse la valeur limite de  $6.91 \text{ \AA}$ , l'importance du contact peut plutôt être évaluée en mesurant la distance entre le centroïde du  $C_{60}$  et les atomes de carbone d'une unité benzène sur le centrohexaindane qui sont les plus près. Il arrive qu'un fullerène ne soit pas parfaitement incorporé dans la face tribenzotriquinacène du centrohexaindane et qu'il y ait des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  plus faibles sur certaines unités indane. C'est le cas des fullerènes illustrés en bleu et en vert, par opposition au fullerène montré en rouge (Figure 51). Ensuite, les contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  se mesurent par la distance entre le centroïde du  $C_{60}$  et l'atome d'hydrogène de l'unité aromatique impliquée dans le contact. Dans ce cas, la valeur limite est de  $6.41 \text{ \AA}$ . Il arrive que le fullerène n'interagisse pas de façon symétrique avec l'extrémité triptindane du centrohexaindane. Cela se traduit par des contacts plus faibles ou par l'absence de contacts avec certains hydrogènes. Le fullerène illustré en vert présente deux contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  sur une possibilité de trois, alors que les fullerènes montrés en rouge et en bleu prennent part à trois contacts de ce type avec le centrohexaindane (Figure 52).



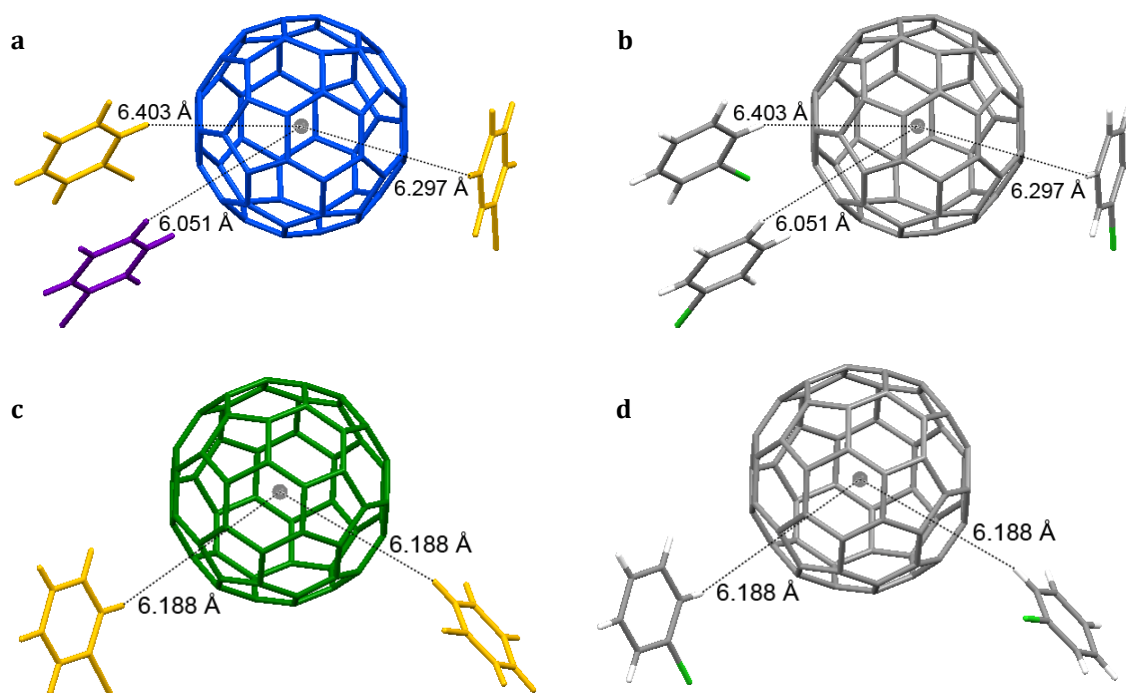
**Figure 52. Grandeur des contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1640. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les trois fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en rouge, en bleu et en vert.**

Dans la structure JW1640, le solvant chlorobenzène comble les espaces libres découlant du motif d'association entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$ . Les molécules de chlorobenzène participent notamment dans certains contacts intermoléculaires. À la Figure 49, nous voyons que les fullerènes occupent les huit extrémités des quatre axes  $C_3$  du centrohexaindane, mais qu'il reste des espaces inoccupés près des six extrémités formées par les trois unités 2,2'-spirobiindane le long des trois axes  $C_2$ . En fait, ces espaces sont comblés par les molécules de solvant chlorobenzène qui sont en contact avec les fullerènes avoisinants. Tel que mentionné plus haut, la structure possède deux chlorobenzènes différents d'un point de vue de symétrie et ils sont illustrés en jaune et en violet. Dans la structure JW1640, le solvant chlorobenzène prend part aux contacts de type  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec les fullerènes montrés en rouge et en vert (Figure 53). La distance



**Figure 53. Contacts intermoléculaires  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le  $C_{60}$  et le chlorobenzène dans la structure JW1640. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. (a) et (b) Interactions  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le fullerène montré en rouge et le chlorobenzène. (c) et (d) Interactions  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le fullerène montré en vert et le chlorobenzène. (a) et (c) Les molécules sont colorées en fonction des couleurs de la Figure 48. (b) et (d) Les molécules sont illustrées avec les couleurs propres à chacun des éléments.**

entre l'atome de chlore et le centroïde doit être inférieure à la valeur limite de 6.96 Å. Le fullerène montré en rouge participe à deux contacts  $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , alors que le fullerène montré en vert participe à quatre contacts. De plus, le solvant chlorobenzène participe dans des contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec les fullerènes montrés en bleu et en vert (Figure 54). Dans ce cas, la distance entre le centroïde du fullerène et l'atome d'hydrogène impliqué doit être inférieure à la limite de 6.41 Å. Le fullerène illustré en bleu prend part à trois contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , alors que le fullerène montré en vert est impliqué dans deux. Il est possible de noter que le fullerène le plus impliqué dans des contacts avec le solvant

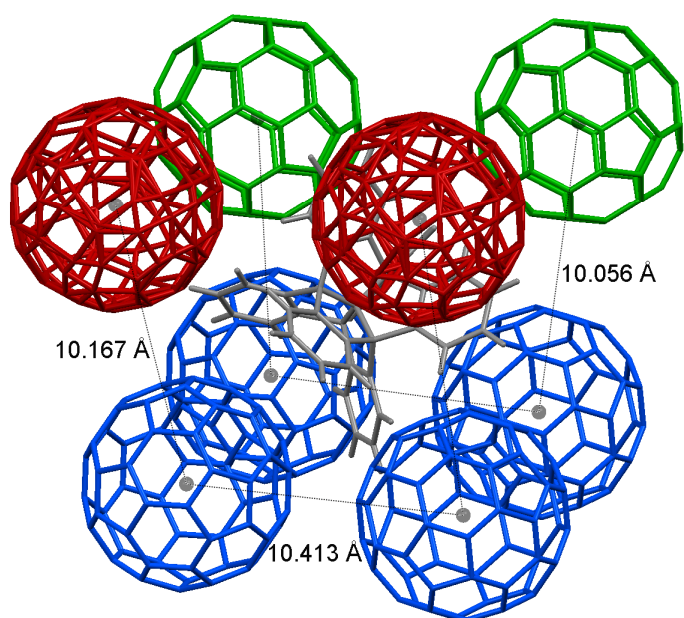


**Figure 54.** Contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le  $C_{60}$  et le chlorobenzène dans la structure JW1640. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. (a) et (b) Interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le fullerène montré en bleu et le chlorobenzène. (c) et (d) Interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le fullerène montré en vert et le chlorobenzène. (a) et (c) Les molécules sont colorées en fonction des couleurs de la Figure 48. (b) et (d) Les molécules sont illustrées avec les couleurs propres à chacun des éléments.

chlorobenzène, le fullerène montré en vert, est aussi celui qui présente moins de contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le centrohéxaïndane. En effet, seuls deux des trois hydrogènes

du centrohexaindane prennent part aux contacts avec ce fullerène, tel que l'on peut voir à la Figure 52 plus haut.

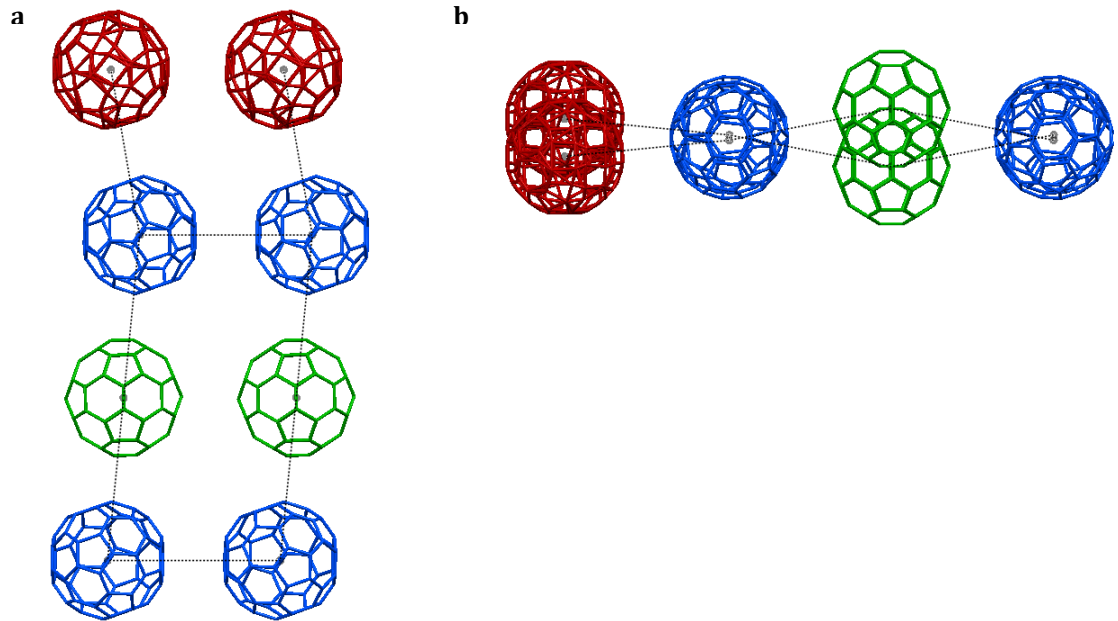
Dans la structure JW1640, il y a présence de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  via des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . La connexion imaginaire des centroïdes des huit  $C_{60}$  autour d'une même unité centrohexaindane définit un cube déformé. Il y a donc une possibilité de douze contacts. Certaines des distances centroïde-centroïde entre deux fullerènes adjacents sont inférieures à 10.42 Å et les fullerènes sont en contact. Dans ce cas, l'un des fullerènes est près d'une extrémité triptindane et l'autre se trouve au sein de la cavité tribenzotriquinacène



**Figure 55. Contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  autour d'une unité centrohexaindane dans la structure JW1640. Les molécules sont représentées en format bâtonnets. Il y a trois paires différentes de fullerènes en interaction. Les distances entre les centroïdes des unités  $C_{60}$  en contact sont illustrées à côté de la ligne correspondante. Les distances pour les paires équivalentes ne sont illustrées qu'une seule fois afin d'alléger la représentation.**

adjacente. Il y a au total six contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$ , sur une possibilité de douze, autour d'un centrohexaindane commun (Figure 55). Les contacts entre fullerènes ont également lieu à plus grande échelle dans la structure JW1640. En effet, les fullerènes forment des chaînes au motif répétitif (Figure 56). Dans le plan  $ac$ , il est possible de voir que ces chaînes sont reliées entre elles grâce aux contacts faibles qui interviennent entre les unités  $C_{60}$  illustrées en bleu (Figure 56a). Effectivement, la distance séparant les centroïdes des fullerènes bleus

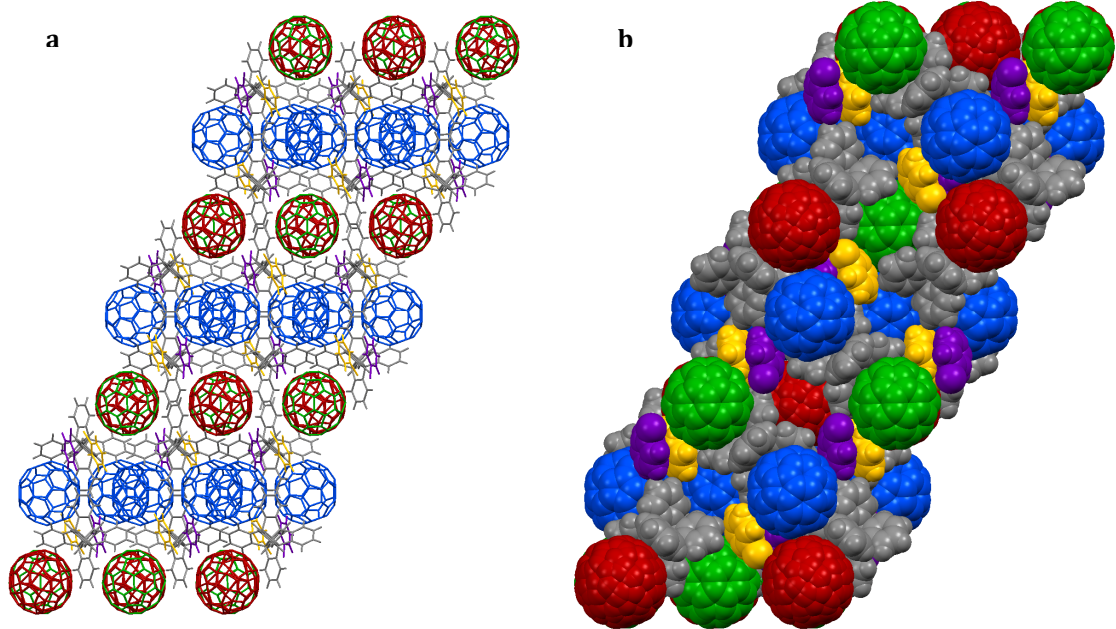
est de 10.41 Å, ce qui est près de la valeur limite pour un contact  $C_{60}$ - $C_{60}$  (10.42 Å). Les molécules de fullerène montrées en rouge et en vert sont trop éloignées les unes des autres, alors elles ne présentent pas ces contacts faibles reliant une chaîne à l'autre. De plus, il est à noter que les fullerènes rouges ne sont pas bien alignés en colonnes le long de l'axe  $c$ . Il en est de même pour les fullerènes verts. Par opposition, les fullerènes montrés en bleu présentent un alignement en colonnes le long de l'axe  $c$  (Figure 56b).



**Figure 56.** Motif répétitif d'association entre les molécules de  $C_{60}$  dans la structure JW1640. Les molécules sont représentées en format bâtonnets. Les fullerènes qui sont en contact sont identifiés en reliant leurs centroïdes par une ligne pointillée. Les valeurs des différents contacts intermoléculaires sont présentées à la Figure 55. (a) Vue d'une couche de fullerènes dans le plan  $ac$ . (b) Vue de la même couche de fullerènes le long de l'axe  $c$ .

Enfin, l'arrangement moléculaire dans la structure tridimensionnelle peut être examiné d'un point de vue plus global. L'organisation des molécules dans le plan  $ac$  montre que les fullerènes n'interagissent pas le long de l'axe  $b$  (Figure 57). En effet, à la Figure 55 il est possible de noter qu'il n'y a pas d'interaction entre les fullerènes montrés en rouge et en vert. De plus, tel que montré à la Figure 57, il y a des colonnes parallèles à l'axe  $b$  formées par l'alternance de fullerènes rouges et verts. Il est à noter que les fullerènes illustrés en bleu n'interagissent pas le long de l'axe  $b$ , mais seulement le long de l'axe  $c$  tel





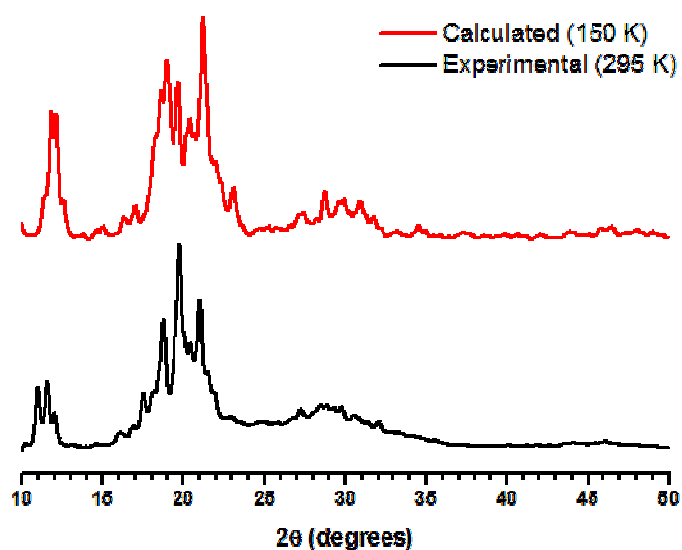
**Figure 57. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1640 avec vue dans le plan  $ac$ . (a) Représentation en format bâtonnets. (b) Représentation en format de type occupation de l'espace.**

que montré à la Figure 56b. Il n'y a donc pas de réseau tridimensionnel formé par l'interaction entre les fullerènes, car ils interagissent seulement dans le plan  $ac$ . Pour cette raison, on peut conclure que la structure tridimensionnelle du cristal JW1640 est maintenue principalement par le biais des interactions intermoléculaires entre les fullerènes et le centrohexaindane. Le solvant chlorobenzène vient compléter les espaces libres générés par cette association en interagissant avec les fullerènes via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et des interactions  $C-Cl_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

### 3.2.2 - Caractérisations complémentaires

Dans l'optique de faire une caractérisation plus poussée du solide obtenu par la cocrystallisation de centrohexaindane et de  $C_{60}$  dans le chlorobenzène, nous avons d'abord employé la diffraction de poudre pour analyser un échantillon étendu des cristaux. Il est à noter que les pics du diffractogramme calculé à partir de la structure JW1640 sont élargis artificiellement afin de mieux les comparer aux pics du diagramme expérimental. Le

diffractogramme de poudre expérimental possède plusieurs similitudes avec celui calculé à partir de la structure JW1640 (Figure 58). Ceci permet de conclure que la plupart des cristaux obtenus dans le chlorobenzène ont la même structure que celle du cristal JW1640. Toutefois, les pics observés pour le diagramme expérimental sont plutôt larges, ce qui peut être la conséquence de défauts parmi les cristaux ou de la présence de plusieurs formes



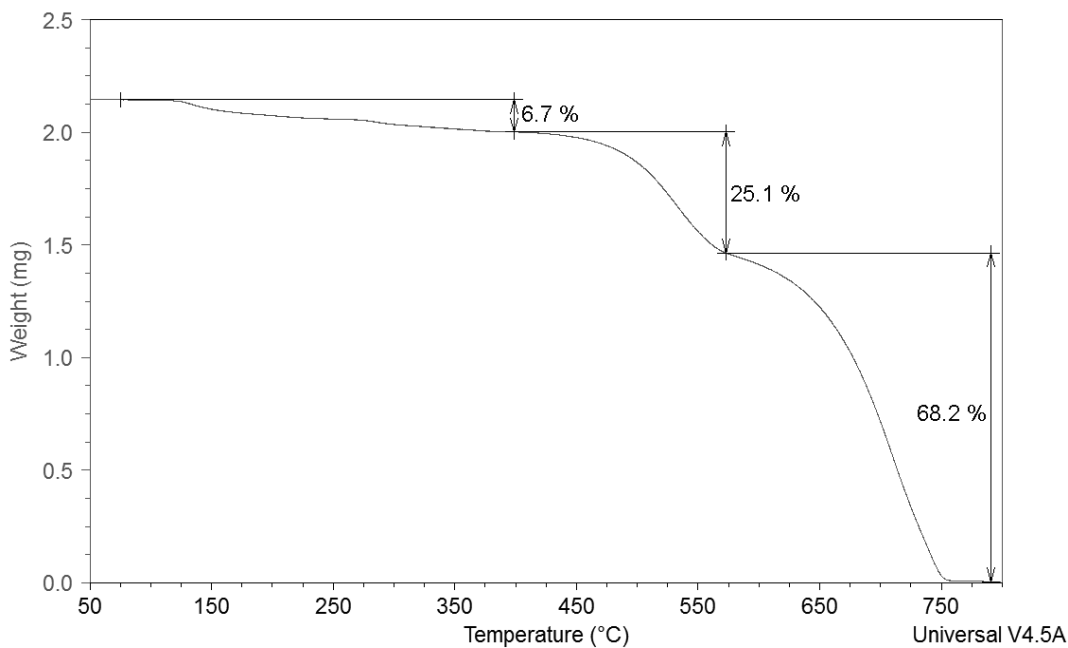
**Figure 58.** Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le chlorobenzène. Le diagramme calculé à partir des données issues du monocristal JW1640 résolu à 150 K est montré en rouge. Le diagramme expérimental obtenu à 295 K est montré en noir.

cristallines. Les différences observées entre les deux diagrammes peuvent aussi être attribuables à la différence marquée dans les températures d'acquisition. En effet, une température élevée favorise le désordre et aura pour effet de modifier l'allure du spectre de poudre. Bien qu'il n'y ait pas concordance entre les deux diagrammes de poudre, il est raisonnable d'affirmer que la phase cristalline JW1640 est présente dans l'échantillon de cocristaux entre le centrohexaindane et le  $C_{60}$  obtenu dans le chlorobenzène.

Ensuite, nous avons employé l'analyse thermogravimétrique pour caractériser les cocristaux obtenus dans le chlorobenzène. D'après la formule moléculaire du monocristal JW1640,  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_5Cl$ , le pourcentage massique de chlorobenzène attendu est de 10.3 %. Or, à partir d'environ 145 °C l'analyse thermogravimétrique révèle une perte de masse de seulement 6.7 % précédant une perte de masse plus importante de 25.1 % après



400 °C (Figure 59). À partir de 145 °C, la perte de masse correspond probablement au départ du solvant chlorobenzène contenu dans la structure. Le point d'ébullition du chlorobenzène est de 132 °C<sup>165</sup>. Malgré que le taux de chauffage ait été diminué à 1 °C/min de 120 °C à 380 °C, la perte de masse qui survient entre 145 °C et 400 °C est peu



**Figure 59.** Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> obtenus dans le chlorobenzène.

prononcée. Ceci suppose qu'à mesure que le solvant sort de la structure, la perte de solvant devient de plus en plus difficile. Ainsi, nous ne sommes pas certains que tout le solvant soit sorti à 400 °C et il se peut qu'il reste encore du chlorobenzène au moment de la perte de masse supplémentaire. Il est aussi possible qu'une partie du solvant à la surface des cristaux se soit évaporée avant l'expérience. Après 425 °C, la perte d'environ 25.1 % en masse correspond vraisemblablement à la sublimation du centrohexaindane. En effet, un article publié par Kuck rapporte une température de sublimation de 420 °C pour le centrohexaindane<sup>109</sup>. De plus, la quantité de masse perdue s'approche du pourcentage massique de centrohexaindane qui est de 23.7 %, tel que calculé pour le monocristal JW1640. À partir d'environ 575 °C, la perte de la masse restante de l'échantillon (68.2 %) est en accord avec la sublimation du fullerène C<sub>60</sub> qui représente 66.0 % de la masse du monocristal JW1640. La sublimation du C<sub>60</sub> est rapportée à ~434 °C (707 K)<sup>166</sup>. Toutefois,

dans un complexe formé de triptycène et de  $C_{60}$  présenté au chapitre 1 ( $C_{60} \cdot C_{20}H_{14}$ ), la sublimation du fullerène survient à  $\sim 600$  °C, tel que rapporté par Konarev et collaborateurs<sup>66</sup>. Les quantités des composants chlorobenzène, centrohexaindane et  $C_{60}$  déterminées par analyse thermogravimétrique sur un échantillon de cocristaux sont donc généralement en bon accord avec leurs pourcentages massiques dans le cristal JW1640.

En somme, les caractérisations complémentaires des cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le chlorobenzène montrent un certain niveau d'homogénéité. Il n'y a pas correspondance évidente entre le diagramme de poudre expérimental et celui calculé pour JW1640. L'analyse thermogravimétrique s'accorde toutefois avec la formation d'un échantillon assez homogène au niveau de la composition. Les petites différences notées dans le pourcentage de solvant inclus dans la structure pourraient s'attribuer à une partie du solvant perdue avant l'analyse ou qui est trappée dans le solide résiduel ou même à la présence d'un pseudopolymorphe mineur qui contient moins de chlorobenzène.

### **3.3 - Arrangement du $C_{60}$ en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le benzène**

Nous avons aussi obtenu des cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  dans le solvant benzène. Ces cocristaux ont été obtenus de la même façon que les cocristaux dans le chlorobenzène, en utilisant une solution avec un ratio molaire 1 : 2 de fullerène et de centrohexaindane. Les cocristaux se forment rapidement dans ce cas aussi. Le monocristal analysé par diffraction des rayons X possède une composition de  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_6$ . Ci-dessous, nous allons présenter la structure de ce monocristal. Puis, nous examinerons les caractérisations complémentaires que nous avons effectuées sur des échantillons de cocristaux obtenus dans le benzène.

#### **3.3.1 - Structure du cocrystal JW1646, $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_6$**

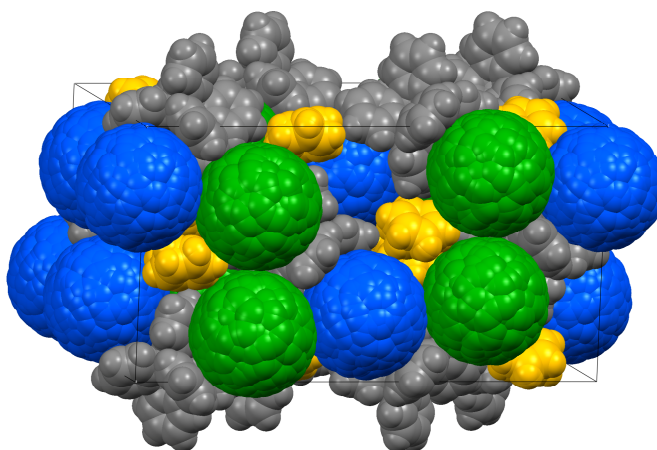
Les paramètres de maille du cocrystal JW1747 sont présentés au Tableau 3. La maille du système cristallin (Figure 60) est de symétrie orthorhombique avec pour groupe d'espace *Ibca*. Elle comporte un total de huit molécules et le solvant benzène présente du

désordre dans la structure. En conséquence, les interactions impliquant les molécules de benzène ne seront pas analysées ci-dessous. Les différentes couleurs illustrent chaque

**Tableau 3. Données cristallographiques du complexe cristallin entre le centrohexasindane et le fullerène  $C_{60}$  formé dans le solvant benzène (JW1747)**

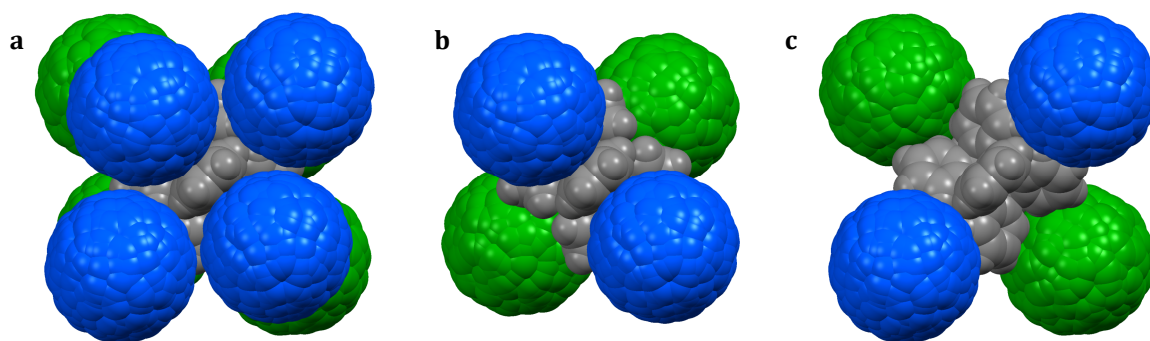
<b>Formule</b>	$C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_6$
<b>Système cristallin</b>	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	<i>Ibca</i>
<b>Dimensions (Å)</b>	<i>a</i> 20.9243(15) <i>b</i> 21.5419(14) <i>c</i> 39.265(2)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 90 $\gamma$ 90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	17699(2)
<b>Z</b>	8
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.587
<b>R<sub>1</sub></b>	0.1061
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.2550
T = 150 K ; Bruker Microstar	

molécule symétriquement unique dans la structure. Le centrohexasindane et le benzène sont illustrés respectivement en gris et en jaune. Il y a deux fullerènes distincts d'un point de vue de symétrie et ils sont montrés en bleu et en vert. Dans cette structure, tous les fullerènes



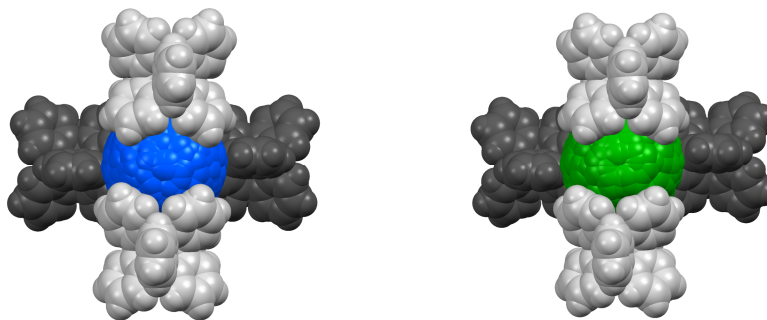
**Figure 60. Illustration de la maille du cristal JW1747. Les molécules sont montrées en format de type occupation de l'espace. Les molécules de centrohexasindane sont toutes équivalentes et sont illustrées en gris. Dans le cristal, il y a deux types de molécules de fullerène  $C_{60}$  différentes au niveau de leur symétrie qui sont illustrées dans des couleurs distinctes, ici en bleu et en vert. Les molécules de solvant benzène désordonnées sont montrées en jaune.**

présentent du désordre rotationnel de type statique. Les images présentées pour chaque fullerène montrent donc une superposition de plusieurs orientations discrètes autour du centroïde du fullerène. L'agencement présent entre le centrohexaindane et le  $C_{60}$  est très similaire à celui qui est observé dans la structure JW1640. L'environnement autour d'une unité centrohexaindane révèle qu'elles sont toutes entourées de huit molécules de fullerène (Figure 61). Parmi ces huit  $C_{60}$ , quatre interagissent via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et se trouvent logés au sein des cavités tribenzotriquinacène du centrohexaindane. Les quatre autres molécules de  $C_{60}$  sont situées près des extrémités triptindane du centrohexaindane et



**Figure 61.** Association des fullerènes autour du centrohexaindane dans le cristal JW1747. Illustration de type occupation de l'espace. (a) Chaque molécule de centrohexaindane interagit avec huit molécules de  $C_{60}$ , dont quatre sont logées au sein des cavités de type tribenzotriquinacène et quatre se trouvent en périphérie près des motifs triptindane. (b) Illustration des quatre fullerènes logés au sein des cavités du centrohexaindane et interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (c) Illustration des quatre fullerènes situés en périphérie du centrohexaindane et interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

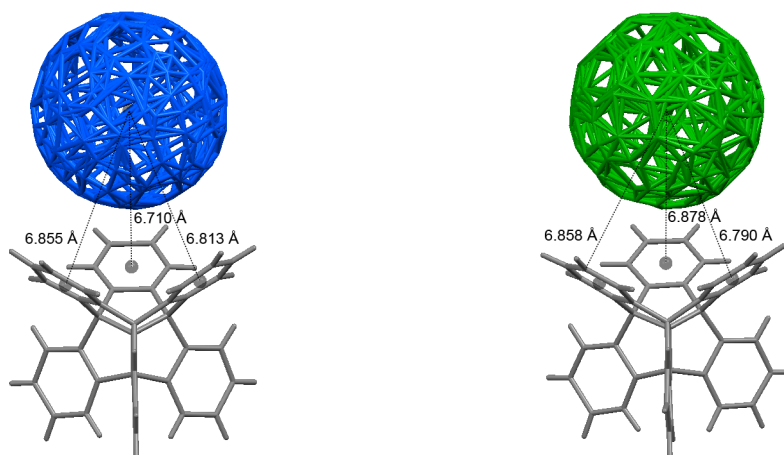
prennent part dans des contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Découlant de la symétrie  $T_d$  du centrohexaindane, tout comme dans la structure JW1640, les fullerènes situés dans les cavités tribenzotriquinacène sont sur le même axe  $C_3$  que les fullerènes qui se trouvent en périphérie près des extrémités triptindane opposées. L'environnement autour de chaque unité  $C_{60}$  montre qu'elles sont entourées de quatre centrohexaindanes (Figure 62). Deux centrohexaindanes ont le fullerène logé dans l'une des quatre cavités tribenzotriquinacène. Ces unités centrohexaindane prennent part dans des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et sont montrées en gris pâle. Les deux autres centrohexaindanes ont le fullerène situé à l'une des



**Figure 62.** Association des centrohexaindanes autour de chaque unité fullerène dans le cristal JW1747. Illustration de type occupation de l'espace. Les couleurs bleu et vert identifient les deux fullerènes de symétrie distincte. Chaque  $C_{60}$  interagit avec quatre centrohexaindanes. Deux molécules de centrohexaindane sont en contact avec le fullerène via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris pâle), alors que les deux autres molécules font des contacts  $C\text{-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris foncé).

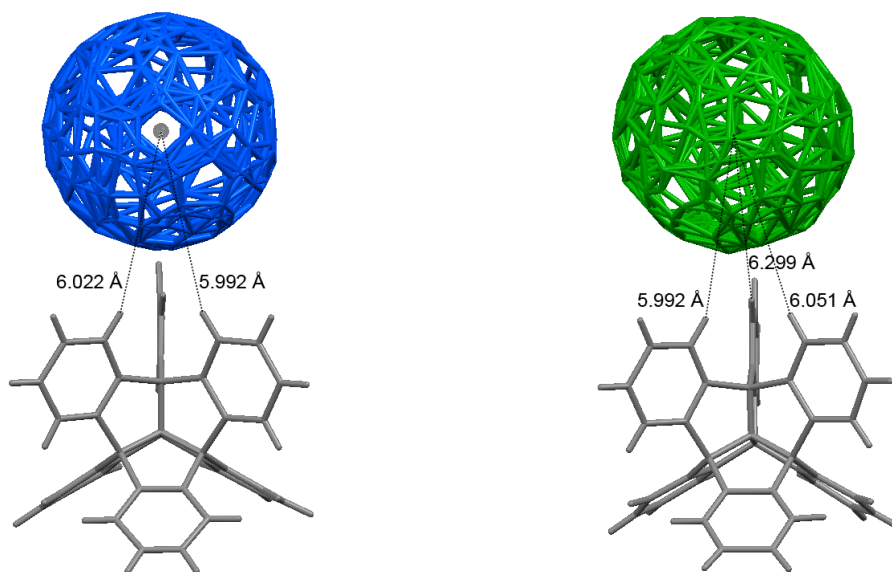
quatre extrémités triptindane et les molécules participent à des contacts  $C\text{-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Dans ce cas, le centrohexaindane est illustré en gris foncé. En somme, l'environnement autour de chaque fullerène dans la structure JW1747 est analogue à ce qui est observé dans la structure JW1640.

Afin de confirmer la présence des contacts identifiés dans cette description qualitative de la structure, la grandeur des interactions intermoléculaires entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  doit être analysée en détail. D'abord, les contacts de



**Figure 63.** Grandeur des contacts intermoléculaires  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1747. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les deux fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en bleu et en vert.

type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre ces deux composés sont présents lorsqu'un fullerène est inclus dans l'une des cavités tribenzotriquinacène du centrohexaindane (Figure 63) et lorsque la séparation centroïde  $\cdots$  centroïde est plus courte que 6.91 Å. Les deux fullerènes symétriquement distincts montrés en bleu et en vert participent aux interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Ensuite, les contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  interviennent entre le centrohexaindane et les fullerènes situés près de ses extrémités triptindane (Figure 64) lorsque la distance  $\text{H}_{\text{aryle}} \cdots$  centroïde est plus courte que 6.41 Å. Les fullerènes montrés en bleu et en vert participent tous deux aux contacts de type  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Bref, l'association entre le centrohexaindane et le  $\text{C}_{60}$  dans la structure du cocrystal JW1747 obtenu dans le benzène est similaire à ce qui a été observé dans la structure du cocrystal JW1640 obtenu dans le chlorobenzène.

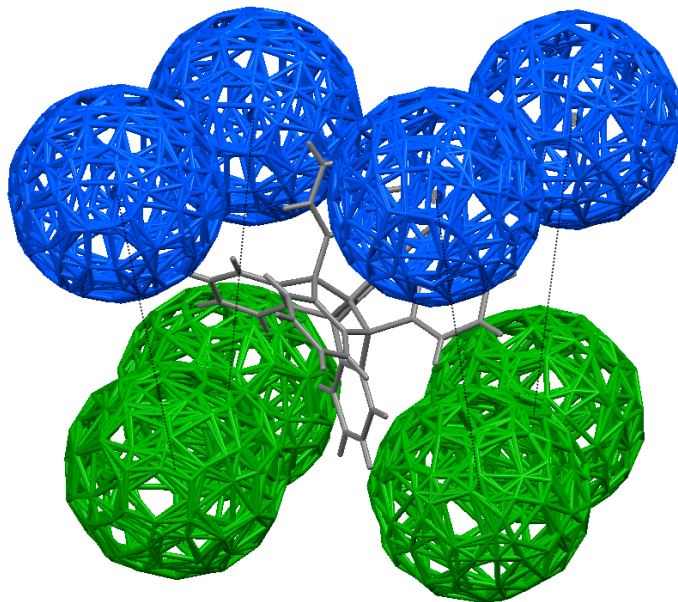


**Figure 64.** Grandeur des contacts intermoléculaires  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et les fullerènes dans la structure JW1747. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les deux fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en bleu et en vert.

Le solvant benzène vient remplir les espaces libres générés par l'association entre le centrohexaindane et le  $\text{C}_{60}$  dans laquelle les fullerènes garnissent les huit extrémités des quatre axes  $\text{C}_3$  du centrohexaindane. À la Figure 61, il est en effet possible de voir qu'il reste des espaces vacants près des six extrémités des unités 2,2'-spirobiindane alignées le

long des trois axes  $C_2$ . Ces espaces sont comblés par les molécules de benzène qui sont incluses dans la structure, mais qui sont désordonnées. Les interactions intermoléculaires impliquant le benzène ne seront donc pas analysées.

Dans la structure, il est possible d'observer la présence de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  via des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Notamment, certains fullerènes  $C_{60}$  se trouvant autour d'une même unité centrohexaïdane sont en contact. Dans la structure JW1747, il y a quatre



**Figure 65.** Contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  autour d'une unité centrohexaïdane dans la structure JW1747. Les molécules sont représentées en format bâtonnets. Il y a quatre paires différentes de fullerènes en interaction. Les fullerènes qui sont en contact sont identifiés en reliant leurs centroïdes par une ligne pointillée. Les distances entre les centroïdes des unités  $C_{60}$  en contact sont égales à 10.009 Å.

contacts de type  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  parmi les huit fullerènes autour d'un centrohexaïdane (Figure 65). Ces contacts interviennent entre un fullerène près d'une extrémité triptindane et un autre au sein de la cavité tribenzotriquinacène adjacente. Il y a moins de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  par rapport à la structure JW1640 présentée plus haut où six paires de fullerènes se trouvent en contact autour d'un centrohexaïdane commun. D'un point de vue plus global, dans la structure JW1747, les interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  forment des chaînes parallèles à l'axe  $c$  (Figure 66). Ces chaînes de fullerènes en contact sont formées par l'alternance des



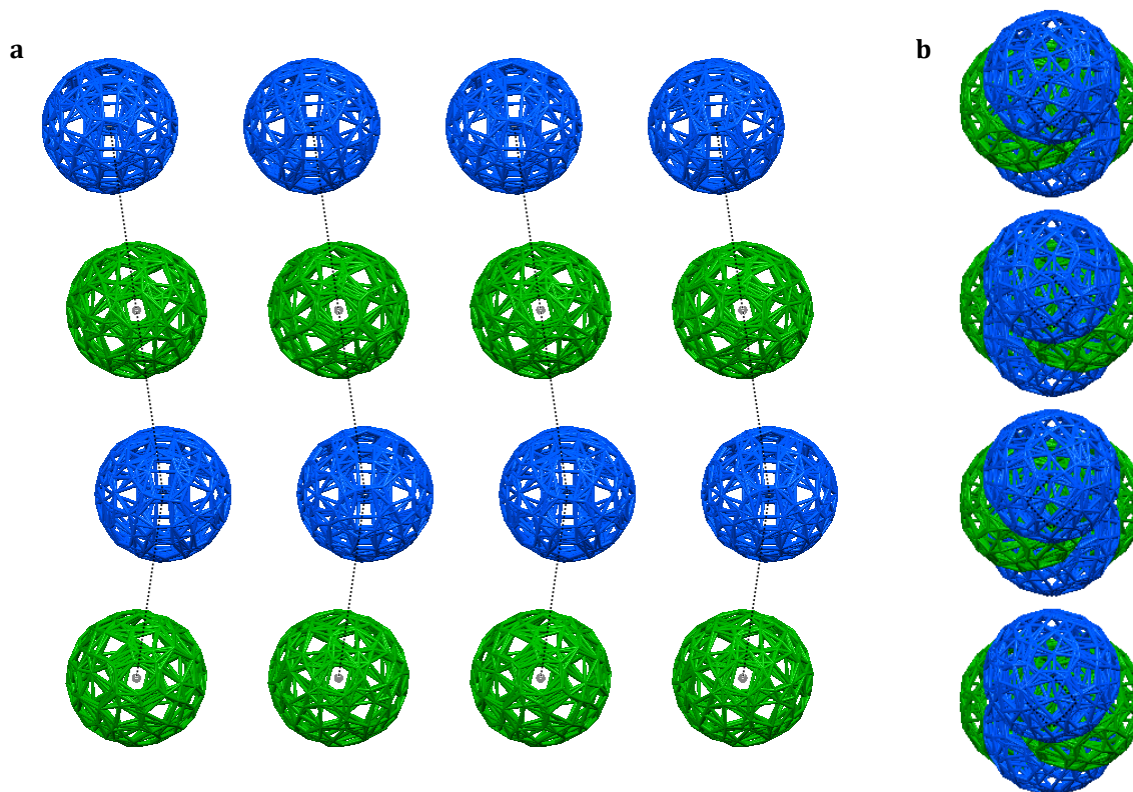


Figure 66. Motif d'association à grande échelle entre les molécules de  $C_{60}$  dans la structure JW1747. Les molécules sont représentées en format bâtonnets. (a) Vue d'une couche de fullerènes dans le plan  $bc$ . Les fullerènes qui sont en contact sont identifiés en reliant leurs centroïdes par une ligne pointillée. La distance séparant les fullerènes en contact est de 10.009 Å. (b) Vue de la même couche de fullerènes le long de l'axe  $c$ .

fullerènes montrés en bleu et en vert. Il n'y a donc pas d'interaction entre deux fullerènes de même symétrie dans cette structure et les chaînes ne sont pas reliées entre elles. Ceci fait opposition à la structure JW1640 où les chaînes de  $C_{60}$  en interaction sont reliées entre elles via des contacts entre certains fullerènes (Figure 56).

Une analyse de la structure JW1747 d'un point de vue davantage global ne révèle aucun réseau tridimensionnel formé par des interactions de type  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . La structure JW1747 est donc analogue à la structure JW1640 présentée ci-dessus. En effet, dans le cristal JW1747 les fullerènes interagissent entre eux seulement le long de l'axe  $c$ , tel que montré à la Figure 66. La structure tridimensionnelle du cristal est donc retenue via les interactions intermoléculaires qui ont lieu entre le fullerène  $C_{60}$  et le centrohéxaindane. Enfin, dans cette structure, le solvant benzène comble les espaces vacants ainsi produits.



L'organisation tridimensionnelle à grande échelle des molécules présentes dans le cristal JW1747 est illustrée à la Figure 67.

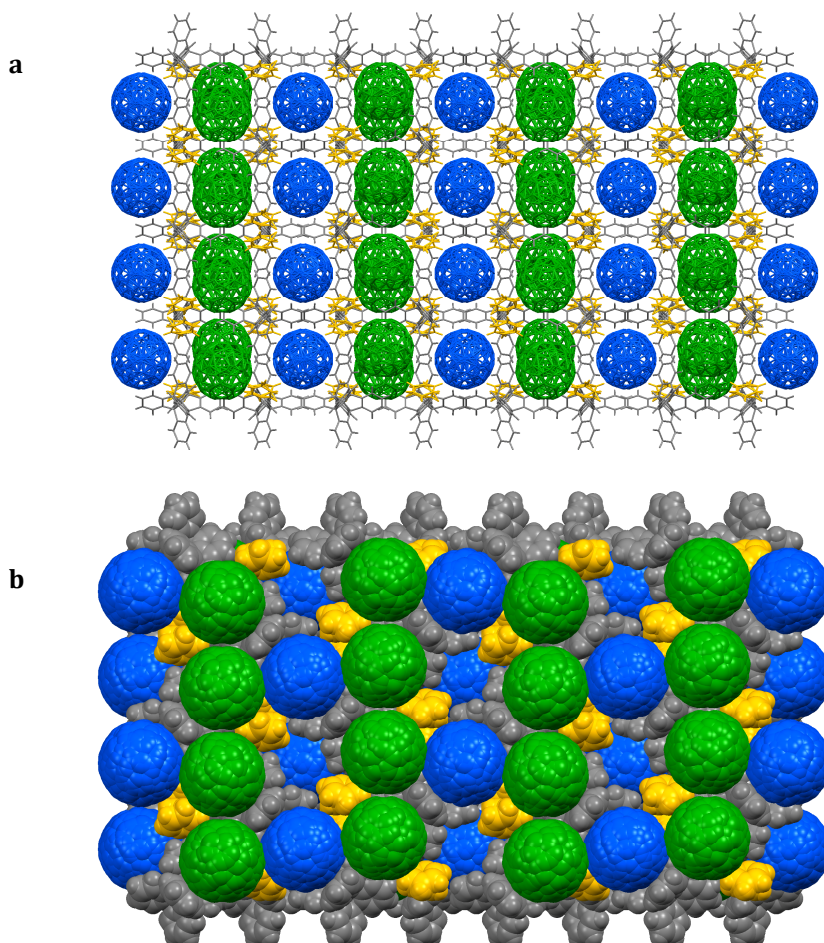


Figure 67. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1747 avec vue dans le plan *ac*. (a) Représentation en format bâtonnets. (b) Représentation en format de type occupation de l'espace.

### 3.3.2 - Caractérisations complémentaires

Comme pour les cocristaux obtenus dans le chlorobenzène, nous avons effectué une caractérisation de l'échantillon par diffraction de poudre. Dans ce cas-ci, les pics du diagramme calculé à partir de la structure JW1747 sont aussi élargis artificiellement pour faire une comparaison plus facile aux pics présents dans le diagramme expérimental. Il est

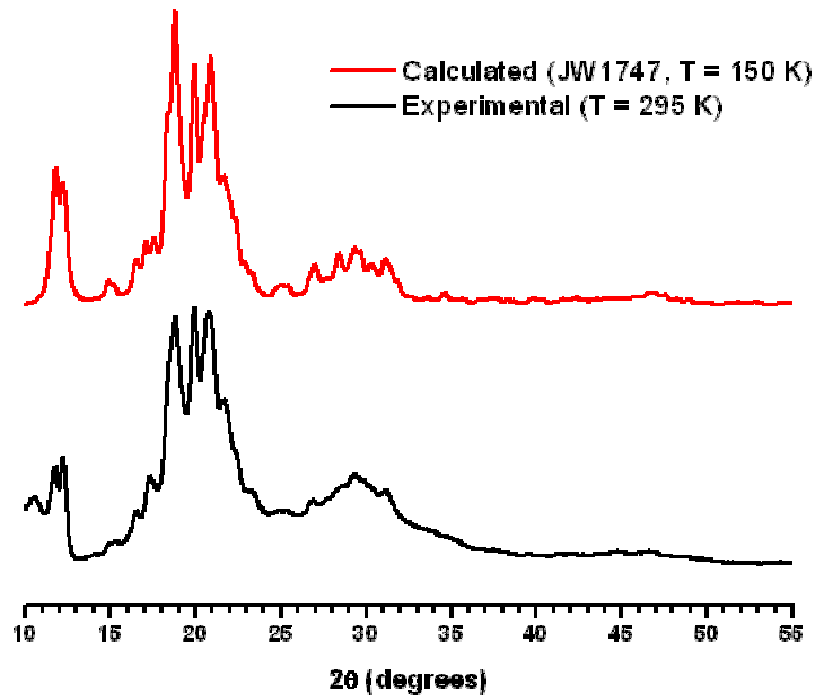
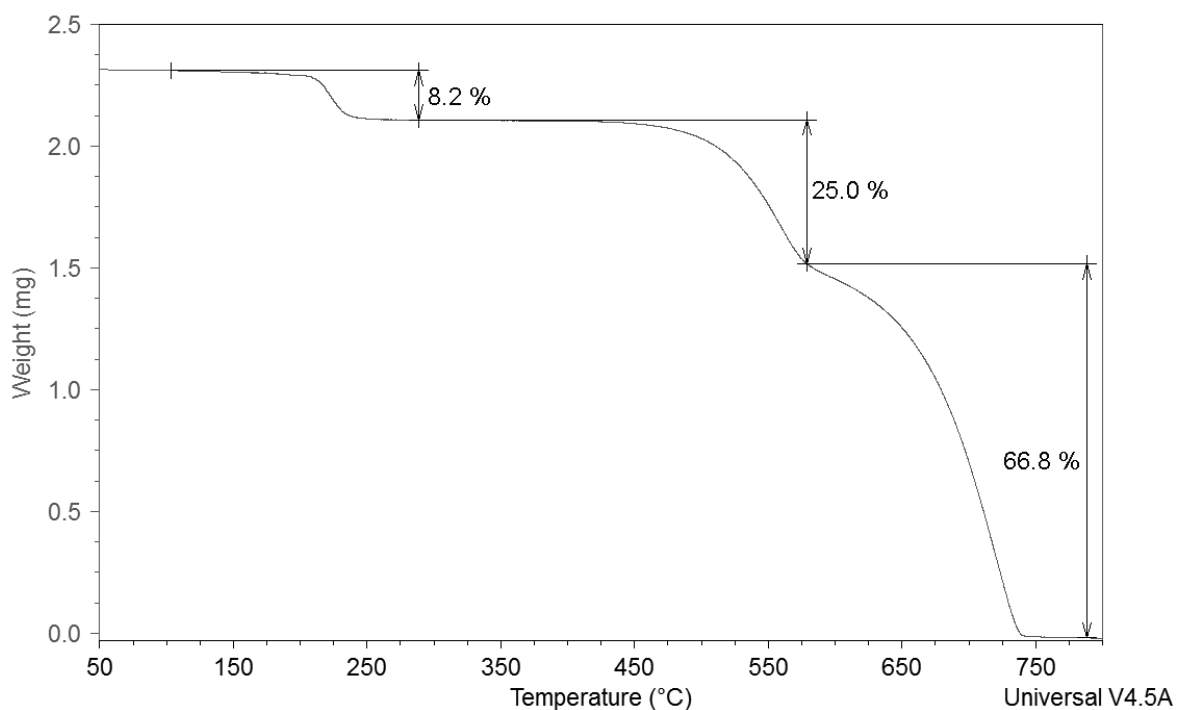


Figure 68. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaïndane et de  $C_{60}$  obtenus dans le benzène. Le diagramme calculé à partir des données issues du monocristal JW1747 résolu à 150 K est montré en rouge. Le diagramme expérimental obtenu à 295 K est montré en noir.

possible de noter que le diagramme de poudre expérimental correspond bien à celui calculé à partir de la structure JW1747 (Figure 68). Les pics expérimentaux sont aussi plutôt larges dans ce cas. Il y a peu de différences entre le diffractogramme expérimental et celui calculé, malgré des températures d'acquisition différentes. Bref, la concordance entre les deux diagrammes nous paraît satisfaisante pour confirmer l'homogénéité de l'échantillon de cocristaux de centrohexaïndane et de  $C_{60}$  obtenus dans le benzène.

Nous avons ensuite employé l'analyse thermogravimétrique pour caractériser les cocristaux. La formule moléculaire du monocristal JW1747 est  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60} \cdot 2C_6H_6$ , alors le pourcentage massique de benzène attendu est de 7.4 %. À partir d'environ 210 °C, l'analyse thermogravimétrique révèle une perte de masse de 8.2 %. Cette perte est associée au solvant présent dans la structure. Le fait que la perte de benzène survienne à une température aussi élevée soutient qu'il est difficile de sortir ce solvant de la structure. En effet, le point d'ébullition du benzène est de 80.1 °C<sup>165</sup>, alors la structure cristalline

influence son comportement pour qu'il soit évacué à 210 °C. Il est ainsi peu probable qu'un mauvais séchage des cristaux ait contribué au pourcentage de 8.2 % perdu vers 210 °C. Des cristaux humides auraient donné lieu à une perte de masse à plus basse température. Par la suite, une perte de masse plus importante de 25.0 % survient peu après 400 °C. Celle-ci peut être attribuée au centrohexaindane qui sublime à une température de 420 °C<sup>109</sup>. Le centrohexaindane représente en effet 24.4 % en masse d'après la composition du cocrystal



**Figure 69.** Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> obtenus dans le benzène.

JW1747. Après 575 °C, il convient d'attribuer la perte de 66.8 % au fullerène C<sub>60</sub> qui représente 68.2 % de la masse du monocristal JW1747. Tel que discuté plus haut, ceci est cohérent avec la sublimation du C<sub>60</sub> qui peut survenir à ~434 °C<sup>166</sup> pour un échantillon pur ou à ~600 °C<sup>66</sup> dans un complexe rapporté par Konarev. Les quantités des composants benzène, centrohexaindane et C<sub>60</sub> déterminés par analyse thermogravimétrique sur un échantillon de cocristaux s'accordent bien avec leurs pourcentages massiques dans le cristal JW1747 dont la composition est C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Enfin, les caractérisations complémentaires soutiennent que les cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le benzène présentent une bonne homogénéité. La correspondance du diagramme de diffraction de poudre des rayons X calculé pour JW1747 avec le diagramme expérimental est satisfaisante. En outre, l'analyse thermogravimétrique est en bon accord avec la composition du monocristal JW1747.

### **3.4 - Arrangement du $C_{60}$ en présence de centrohexaindane lorsque les deux composants sont cocrystallisés dans le toluène**

Nous avons aussi obtenu des cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  dans le solvant toluène. Ces cocristaux dont la formation est rapide ont aussi été obtenus en préparant une solution dans un ratio molaire 1 : 2 de fullerène et de centrohexaindane. Lors de nos analyses, nous avons noté la formation simultanée d'au moins deux polymorphes et un monocristal de chaque polymorphe identifié a été analysé par diffraction des rayons X. Les polymorphes analysés possèdent tous deux une composition de  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60}$  sans solvant inclus. Ci-dessous, nous allons présenter les structures de ces deux polymorphes. Par la suite, nous examinerons les caractérisations complémentaires que nous avons effectuées sur des échantillons de cocristaux. Nous déterminerons notamment si des pseudopolymorphes avec du solvant inclus sont présents. Nous verrons aussi s'il est possible de déterminer lequel des deux polymorphes est majoritaire dans un échantillon de cocristaux.

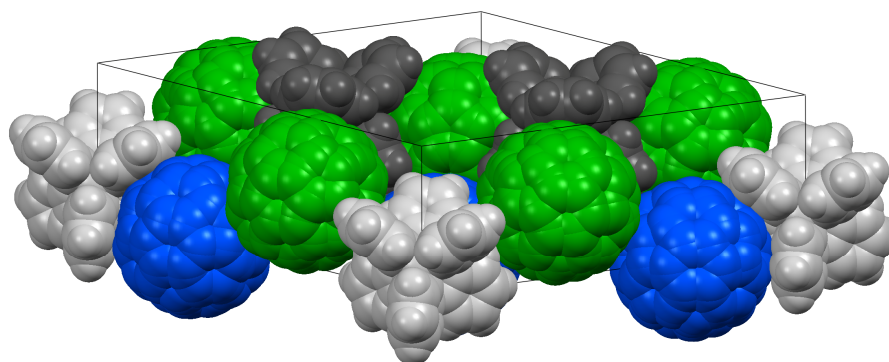
#### **3.4.1 - Structure du cocrystal JW1648, $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60}$**

Les paramètres de maille du cocrystal JW1648 sont présentés au Tableau 4. Le système cristallin (Figure 70) est trigonal avec un groupe d'espace  $P31m$ . La maille du cristal possède un total de trois molécules. Cette structure ne possède pas de solvant toluène inclus. Chaque couleur ou teinte vise à illustrer une molécule unique d'un point de vue de symétrie. Ainsi, les deux centrohexaindanes distincts sont illustrés en gris foncé et en gris pâle, alors que les deux  $C_{60}$  différents sont montrés en bleu et en vert. Les fullerènes

**Tableau 4. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaïndane et le fullerène C<sub>60</sub> formé dans le solvant toluène (JW1648)**

<b>Formule</b>	C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>60</sub>
<b>Système cristallin</b>	Trigonal
<b>Groupe d'espace</b>	<i>P31m</i>
<b>Dimensions (Å)</b>	<i>a</i> 26.1330(17) <i>b</i> 26.1330(17) <i>c</i> 10.0381(10)
<b>Angles (°)</b>	<i>α</i> 90 <i>β</i> 90 <i>γ</i> 120
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	5936.9(7)
<b>Z</b>	3
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.643
<b>R<sub>1</sub></b>	0.0984
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.2338
T = 150 K ; Bruker Microstar	

présentent tous du désordre statique dû à une rotation autour de leur centroïdes dans la structure. Ce désordre est représenté dans les images des unités C<sub>60</sub> par la superposition de plusieurs orientations de centroïde commun. L'association entre le centrohexaïndane et le fullerène C<sub>60</sub> diffère dans cette structure par rapport à ce qui est observé dans les deux structures précédentes où il y a inclusion du solvant. Dans la structure JW1648, chaque



**Figure 70. Illustration de la maille du cristal JW1648. Les molécules sont montrées en format de type occupation de l'espace. Dans le cristal, il y a deux types de molécules de centrohexaïndane qui sont montrées en gris foncé et en gris pâle. Les deux fullerènes C<sub>60</sub> distincts sont illustrés en bleu et en vert.**

unité centrohexaïndane est entourée par un total de douze molécules de C<sub>60</sub> (Figure 71). Parmi ces fullerènes, trois sont logés au sein des cavités de type tribenzotriquinacène et participent dans des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Les neuf autres fullerènes se trouvent en périphérie du centrohexaïndane et interagissent via des contacts de type  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

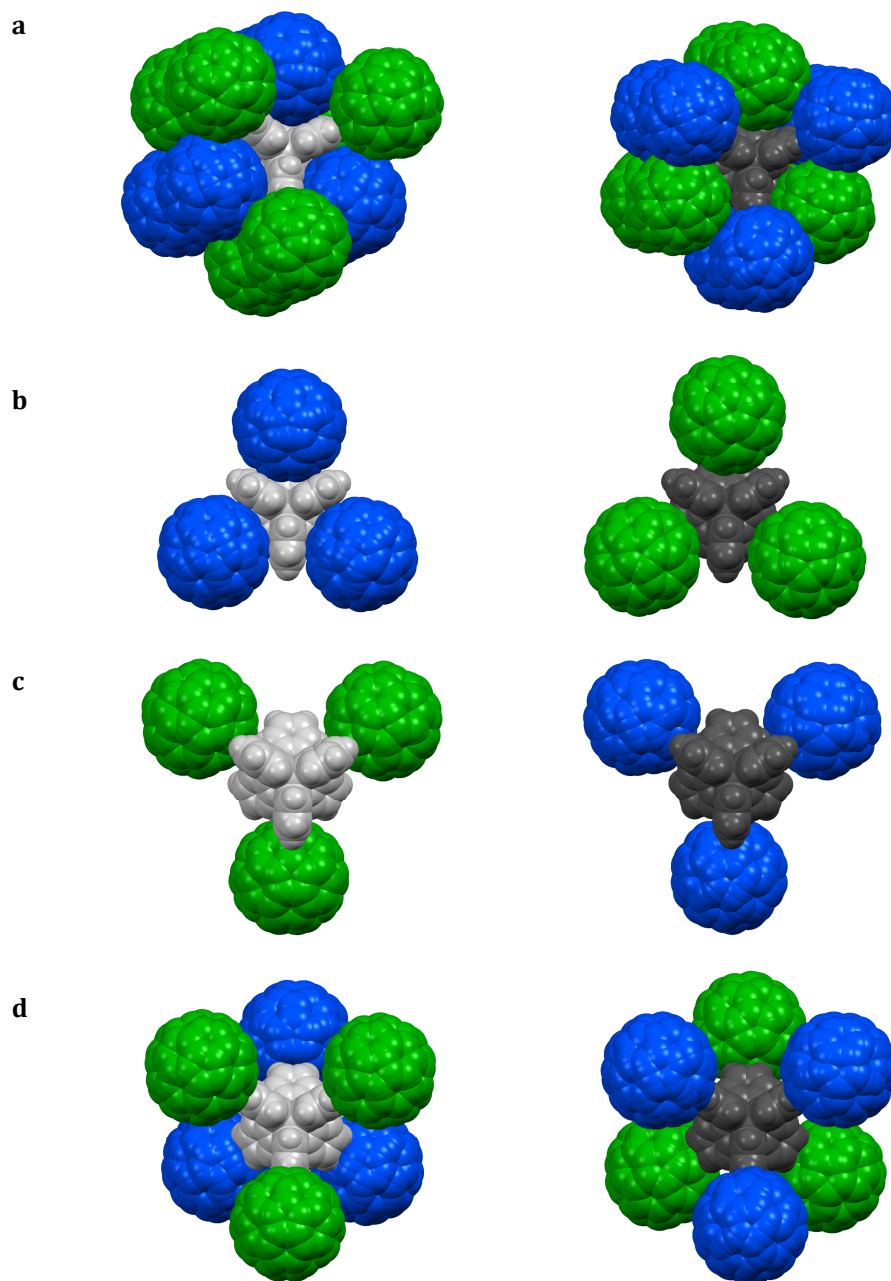
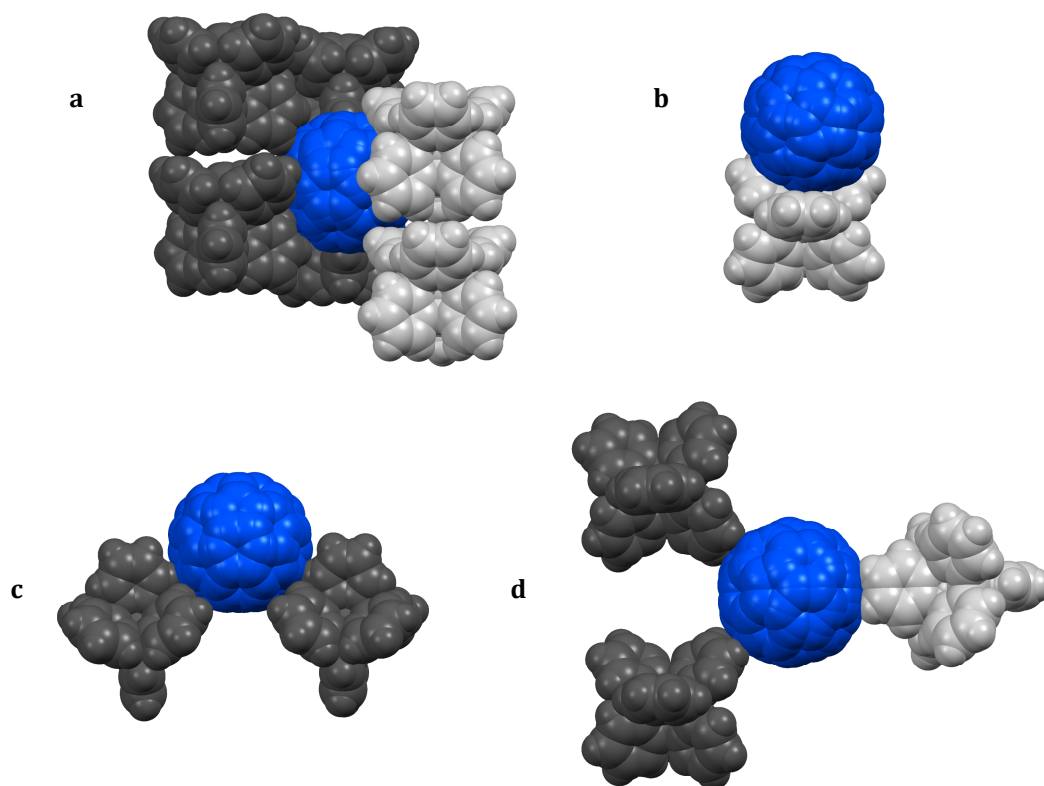


Figure 71. Association des fullerènes autour du centrohexaïndane dans le cristal JW1648. Les fullerènes montrés en gris pâle (à gauche) et en gris foncé (à droite) ont des arrangements analogues. Illustration de type occupation de l'espace. (a) Chaque centrohexaïndane interagit avec douze  $C_{60}$ , dont trois sont logés au sein des cavités et neuf se trouvent en périphérie. (b) Illustration des trois fullerènes dans les cavités tribenzotriquinacène du centrohexaïndane et interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (c) Illustration des trois fullerènes aux extrémités triptindane du centrohexaïndane et interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (d) Illustration des six fullerènes aux extrémités 2,2'-spirobiindane du centrohexaïndane et interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

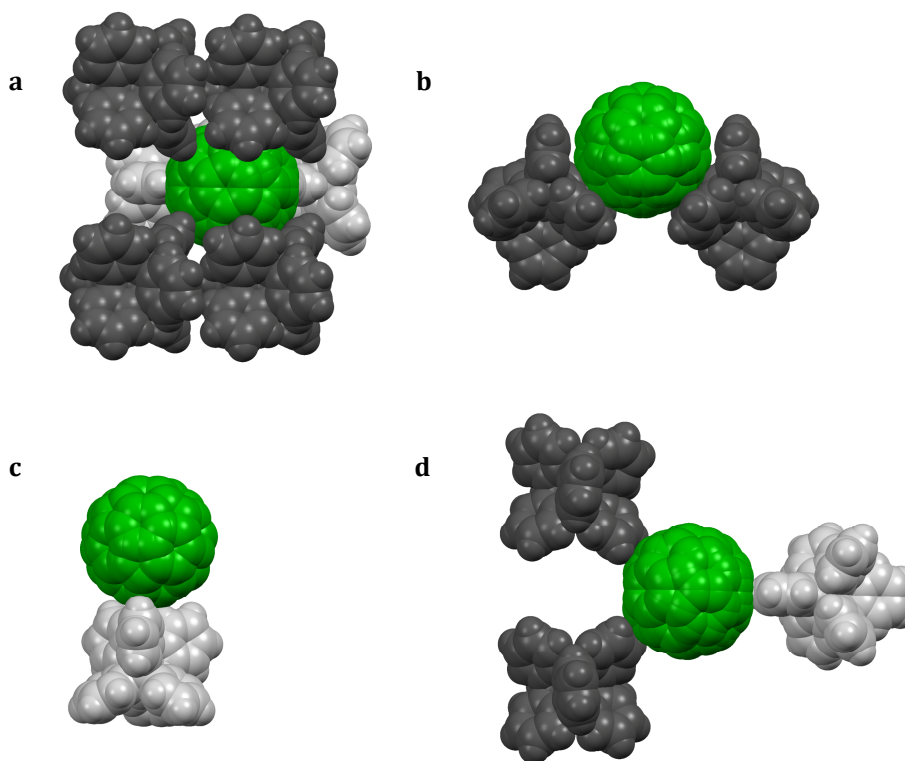
Cependant, il y a deux types de contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Trois des neufs fullerènes en périphérie se situent normalement près de l'extrémité triptindane d'un axe  $C_3$ . Six fullerènes se trouvent plutôt près de l'extrémité 2,2'-spirobiindane d'un axe  $C_2$ . Chacun des trois  $C_{60}$  près des unités triptindane peut interagir avec un maximum de trois hydrogènes aromatiques, alors que chacun des six  $C_{60}$  à proximité des extrémités 2,2'-spirobiindane a la possibilité d'entrer en interaction avec un maximum de deux hydrogènes aromatiques. Les deux centrohexaïndanes de symétrie distincte possèdent des arrangements analogues avec le fullerène  $C_{60}$ . L'environnement autour de chaque fullerène symétriquement distinct montre toutefois quelques différences. Un fullerène (celui montré en bleu à la Figure 71)



**Figure 72.** Association des molécules de centrohexaïndane autour de chaque unité fullerène montrée en bleu dans le cristal JW1648. Illustration de type occupation de l'espace. Le gris foncé et le gris pâle illustrent les deux types de centrohexaïndane de symétrie distincte. (a) Le fullerène montré en bleu interagit avec un total de six centrohexaïndanes. (b) Illustration du centrohexaïndane interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène logé dans la cavité tribenzotriquinacène. (c) Illustration des unités centrohexaïndane participant aux contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène situé aux extrémités triptindane. (d) Illustration des unités centrohexaïndane impliquées dans les contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène aux extrémités 2,2'-spirobiindane.



est entouré de six unités centrohexaindane (Figure 72), dont une participe dans un contact  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , alors que les cinq autres prennent part dans des contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Parmi les cinq centrohexaindanes qui participent aux interactions  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène illustré en bleu, deux sont en contact via une extrémité triptindane, alors que les trois autres sont en contact par le biais d'une extrémité 2,2'-spirobiindane. Le deuxième fullerène symétriquement distinct (celui montré en vert à la Figure 71) est entouré lui aussi de six unités centrohexaindane (Figure 73). Cependant, deux participent dans des



**Figure 73.** Association du centrohexaindane autour de chaque unité fullerène montrée en vert dans le cristal JW1648. Illustration de type occupation de l'espace. Le gris foncé et le gris pâle illustrent les deux centrohexaindanes de symétrie distincte. (a) Le fullerène montré en vert interagit avec six centrohexaindanes. (b) Illustration des unités centrohexaindane interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène logé dans la cavité tribenzotriquinacène. (c) Illustration des unités centrohexaindane participant aux contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène situé aux extrémités triptindane. (d) Illustration des unités centrohexaindane impliquées dans les contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène aux extrémités 2,2'-spirobiindane.

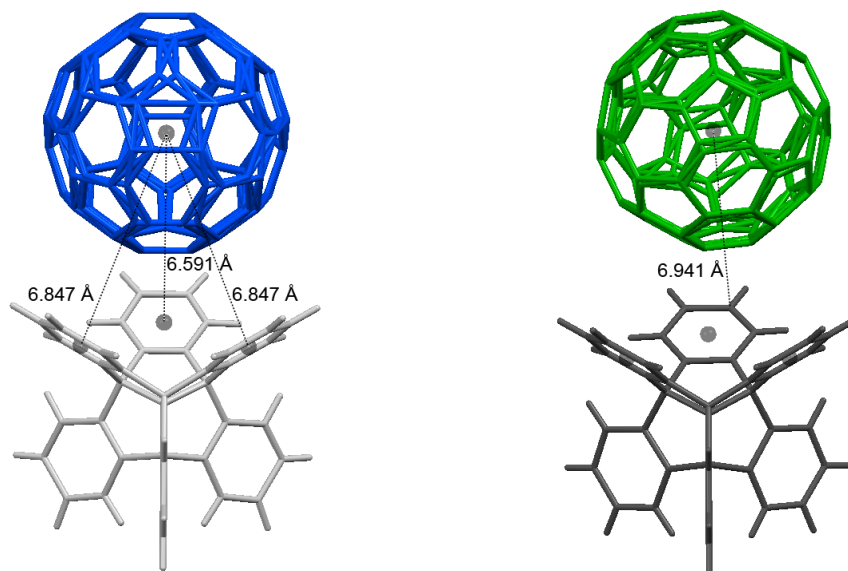
interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et quatre autres prennent part à des contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Parmi les centrohexaindanes participant aux contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec ce fullerène,



un seul est en contact avec une extrémité triptindane et les trois autres le sont via une extrémité de type 2,2'-spirobiindane. L'arrangement des molécules de centrohexaindane autour des fullerènes dans la structure JW1648 est différent de ce qui a été observé plus tôt dans les deux structures solvatées JW1640 et JW1747. De plus, cette organisation est davantage complexe et moins prévisible.

Les interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  impliquant les hydrogènes situés près des extrémités des unités 2,2'-spirobiindane du centrohexaindane n'ont pas été observées dans les deux structures vues précédemment (JW1640 et JW1747). En effet, dans les deux structures présentées plus tôt il y a inclusion du solvant. Le centrohexaindane est alors entouré de huit fullerènes, dont quatre logés au sein des cavités tribenzotriquinacène et quatre situés aux périphéries triptindane. Ainsi, seules les huit extrémités des quatre axes  $C_3$  du centrohexaindane sont occupées par des fullerènes. Dans ces deux structures, les six extrémités des trois axes  $C_2$ , composés des unités 2,2'-spirobiindane, sont alors occupées par les molécules de solvant aromatique afin d'obtenir une structure compacte. Dans la structure JW1648 il n'y a pas de solvant inclus. Alors, pour obtenir un empilement adéquat des molécules il apparaît logique que certaines extrémités 2,2'-spirobiindane soient plutôt occupées par des molécules de  $C_{60}$ . En outre, le fullerène  $C_{60}$  est nettement plus volumineux que le benzène ou le chlorobenzène. Donc, l'arrangement observé diffère et douze fullerènes entourent les unités centrohexaindane dans la structure JW1648 au lieu de huit dans les structures JW1640 et JW1747. En conséquence, l'une des quatre cavités de type tribenzotriquinacène, de même que l'une des quatre extrémités triptindane, ne sont pas occupées par des fullerènes en interaction avec le centrohexaindane dans cette structure.

Une analyse quantitative permet d'évaluer l'importance des interactions intermoléculaires entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  dans la structure JW1648. Un contact de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  est présent si la séparation des centroïdes est plus petite que 6.91 Å. Le fullerène montré en bleu à la Figure 74 participe dans des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec les trois aryles d'une cavité tribenzotriquinacène sur le centrohexaindane illustré en gris pâle. De son côté, le fullerène illustré en vert et le centrohexaindane sont à proximité, mais il n'y a pas de contact concave-convexe normal. En effet, les distances du centroïde du fullerène à chacun des atomes de carbone de la cavité du centrohexaindane dépassent la limite de 6.91 Å. La mesure des contacts



**Figure 74.** Grandeur des contacts intermoléculaires  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  dans la structure JW1648. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en bleu et en vert, alors que les centrohexaindanes sont montrés en gris pâle et en gris foncé. Il est à noter que dans le cas du fullerène montré en vert, il n'y a pas de contact concave-convexe. Dans ce cas, seule la distance du centroïde du  $C_{60}$  à l'atome de carbone situé le plus près est montrée.

$C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  qui ont lieu près des extrémités triptindane est présentée à la Figure 75. Un tel contact est jugé important si la distance  $H_{\text{aryle}} \cdots$  centroïde est plus courte que 6.41 Å. La figure montre que chaque fullerène interagit normalement avec les trois hydrogènes situés près de l'extrémité triptindane adjacente. La grandeur des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  qui surviennent près des extrémités 2,2'-spirobiindane est présentée à la Figure 76. Dans ce cas particulier, les contacts impliquent les deux hydrogènes ou un seul des deux hydrogènes périphériques chez les fullerènes montrés en bleu et en vert. Les contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  qui ont lieu près des extrémités 2,2'-spirobiindane sont comparables en termes de grandeur par rapport à ceux qui surviennent près des extrémités triptindane. En effet, les distances séparant le centroïde du  $C_{60}$  et l'atome d'hydrogène varient entre 5.9 Å et 6.2 Å pour les deux différents types de contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

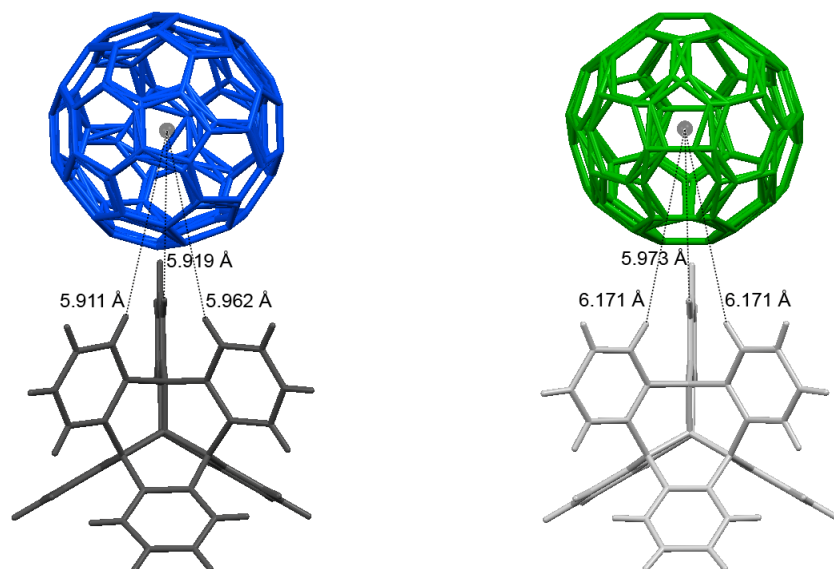


Figure 75. Grandeur des contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène  $C_{60}$  ayant lieu près des extrémités triptindane du centrohexaindane dans la structure JW1648. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en bleu et en vert, alors que les centrohexaindanes sont montrés en gris pâle et en gris foncé.

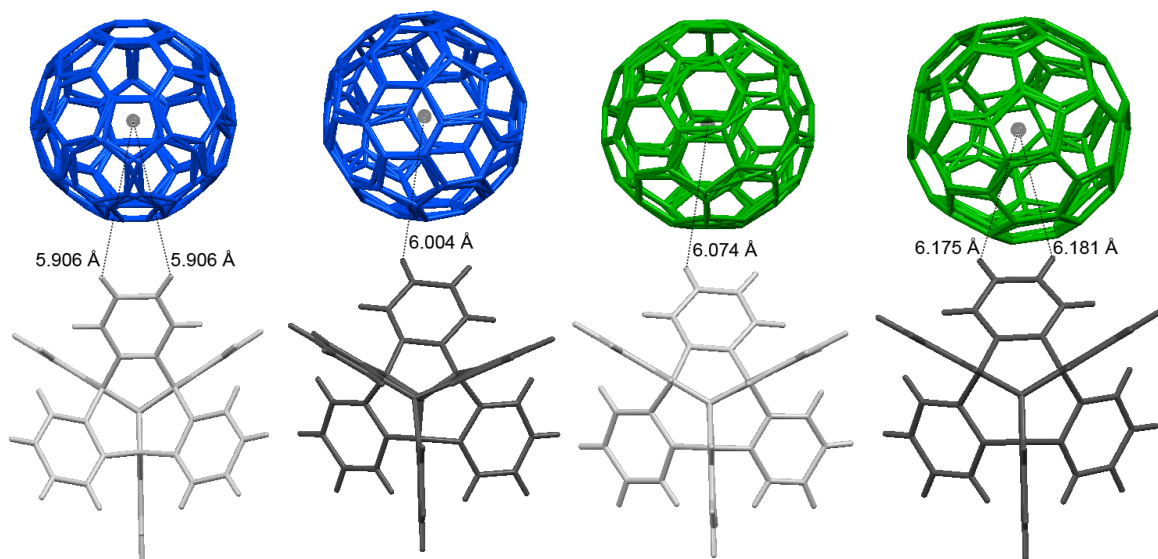
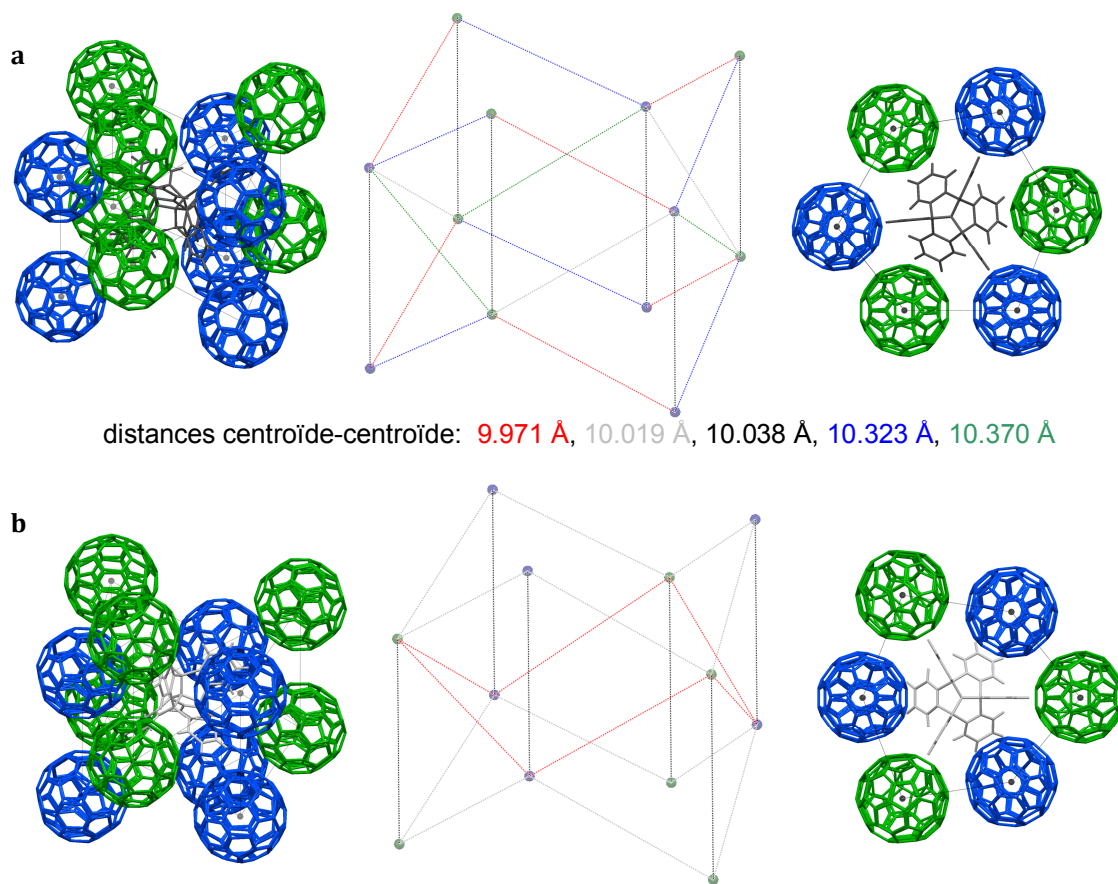


Figure 76. Grandeur des contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène  $C_{60}$  ayant lieu près des extrémités 2,2'-spirobiindane du centrohexaindane dans la structure JW1648. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. Les fullerènes symétriquement distincts sont illustrés en bleu et en vert, alors que les centrohexaindanes sont montrés en gris pâle et en gris foncé.

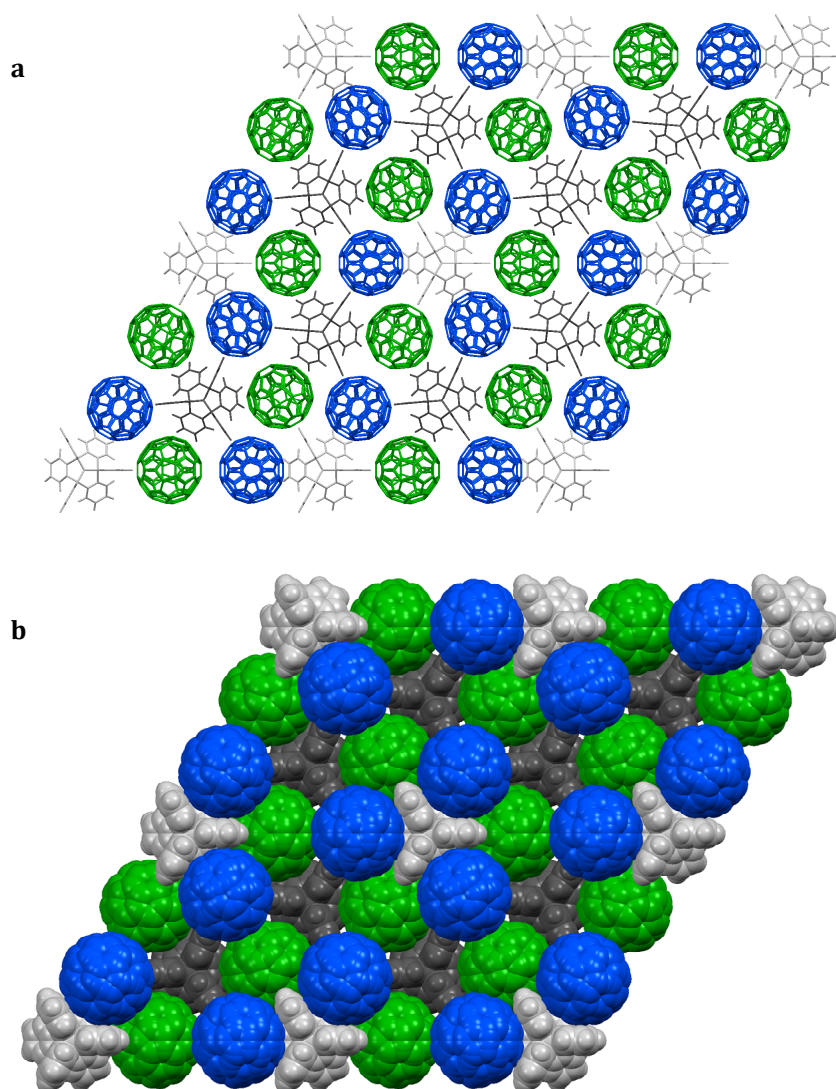
La structure JW1648 présente une multitude d'interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Cet état de fait n'est pas surprenant, puisque la structure ne contient pas de solvant. Tel que discuté plus haut, dans cette structure les fullerènes ont tendance à s'étendre sur les zones qui sont occupées par les molécules de solvant dans les structures solvatées JW1640 et JW1747. Ceci a pour effet d'augmenter le nombre de molécules de fullerènes à proximité les unes des autres. Ainsi, autour d'une unité centrohexaïdane commune, beaucoup de fullerènes adjacents sont en contact, pour un total de 24 interactions (Figure 77). En



**Figure 77.** Contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  autour de chacun des deux types de centrohexaïdane dans la structure JW1648. Dans les deux cas, il y a au total 24 contacts entre fullerènes adjacents. Les fullerènes qui sont en contact sont identifiés en reliant leurs centroïdes par une ligne pointillée. À gauche et à droite, les molécules sont représentées en format bâtonnets, alors qu'au centre seuls les centroïdes des unités  $C_{60}$  sont illustrés. Les centroïdes des fullerènes en contact sont reliés par des lignes. Au centre, les lignes colorées se rapportent à la distance séparant les centroïdes qui sont indiquées dans la même couleur sur la figure. À droite, le motif d'association est montré avec vue dans le plan  $ab$ . (a) Contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  autour du centrohexaïdane montré en gris foncé. (b) Contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  autour du centrohexaïdane montré en gris pâle.

comparaison aux deux structures solvatées présentées plus tôt, le nombre de contacts entre les fullerènes est beaucoup plus grand. En effet, dans la structure JW1640 obtenue dans le chlorobenzène, autour d'une unité centrohexaïdane le nombre de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  est de six, alors que ce nombre est de quatre pour la structure JW1747 obtenue dans le benzène.

Enfin, la structure JW1648 peut être analysée d'un point de vue davantage global. Dans cette structure, contrairement aux structures solvatées JW1640 et JW1747 présentées plus haut, il y a un réseau tridimensionnel formé par les interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Dans le cristal JW1648, l'absence de solvant augmente en effet le nombre de contacts entre les molécules de fullerène. La structure tridimensionnelle du cristal comprend ainsi une



**Figure 78. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1648 avec vue dans le plan  $ab$ . (a) Représentation en format bâtonnets. (b) Représentation en format de type occupation de l'espace.**

multitude de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  en plus des interactions entre le  $C_{60}$  et le centrohexaindane. Les fullerènes interagissent entre eux en formant entre autres des colonnes parallèles à l'axe  $c$  (Figure 78). En outre, les molécules de centrohexaindane ont un de leur quatre axes  $C_3$  aligné le long de l'axe  $c$  dans le cristal. Évidemment, cet axe  $C_3$  est aussi celui dont la face concave tribenzotriquinacène et l'extrémité triptindane opposée ne sont pas occupées par un fullerène. Ainsi, les unités centrohexaindane sont alignées de façon continue le long de l'axe  $c$ . Toutefois, il n'y a pas d'interaction entre les unités centrohexaindane dans la structure. Dans la représentation de type occupation de l'espace de la Figure 78, il est possible d'apercevoir des espaces vides résultant d'un empilement des molécules qui n'est pas parfaitement compact.

### 3.4.2 - Structure du cocrystal JW1707, $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60}$

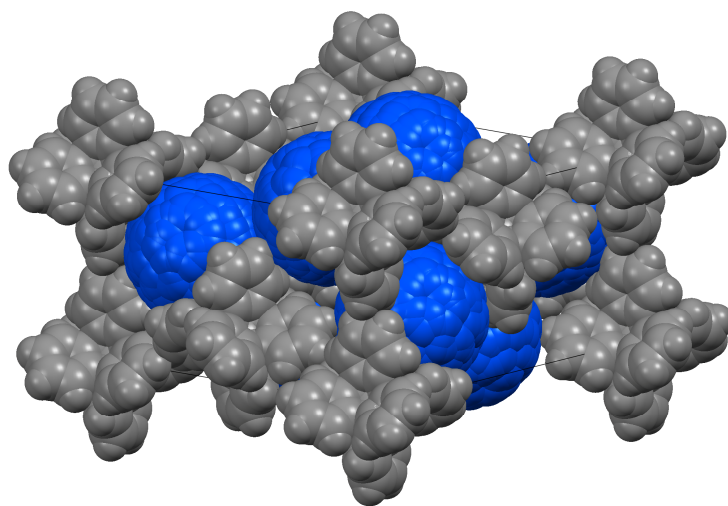
L'analyse du cocrystal JW1707, la deuxième forme produite par la cocrystallisation du centrohexaindane et du  $C_{60}$  dans le toluène, donne les paramètres de maille présentés au Tableau 5. Le système cristallin est tétragonal avec un groupe d'espace  $I\bar{4}2d$ . La maille du cristal (Figure 79) possède un total de quatre molécules. Cette structure ne contient pas de solvant toluène inclus et possède la même formule que la structure JW1648. Il est donc question ici de deux polymorphes. Le cristal JW1707 ne possède que deux molécules

**Tableau 5. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  formé dans le solvant toluène (JW1707)**

<b>Formule</b>	$C_{41}H_{24} \cdot 2C_{60}$
<b>Système cristallin</b>	Tétragonal
<b>Groupe d'espace</b>	$I\bar{4}2d$
<b>Dimensions (Å)</b>	$a$ 24.891(2) $b$ 24.891(2) $c$ 12.8878(11)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 90 $\gamma$ 90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	7985.0(11)
<b>Z</b>	4
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.629
<b>R<sub>1</sub></b>	0.0780
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.2247
T = 150 K ; Bruker Microstar	



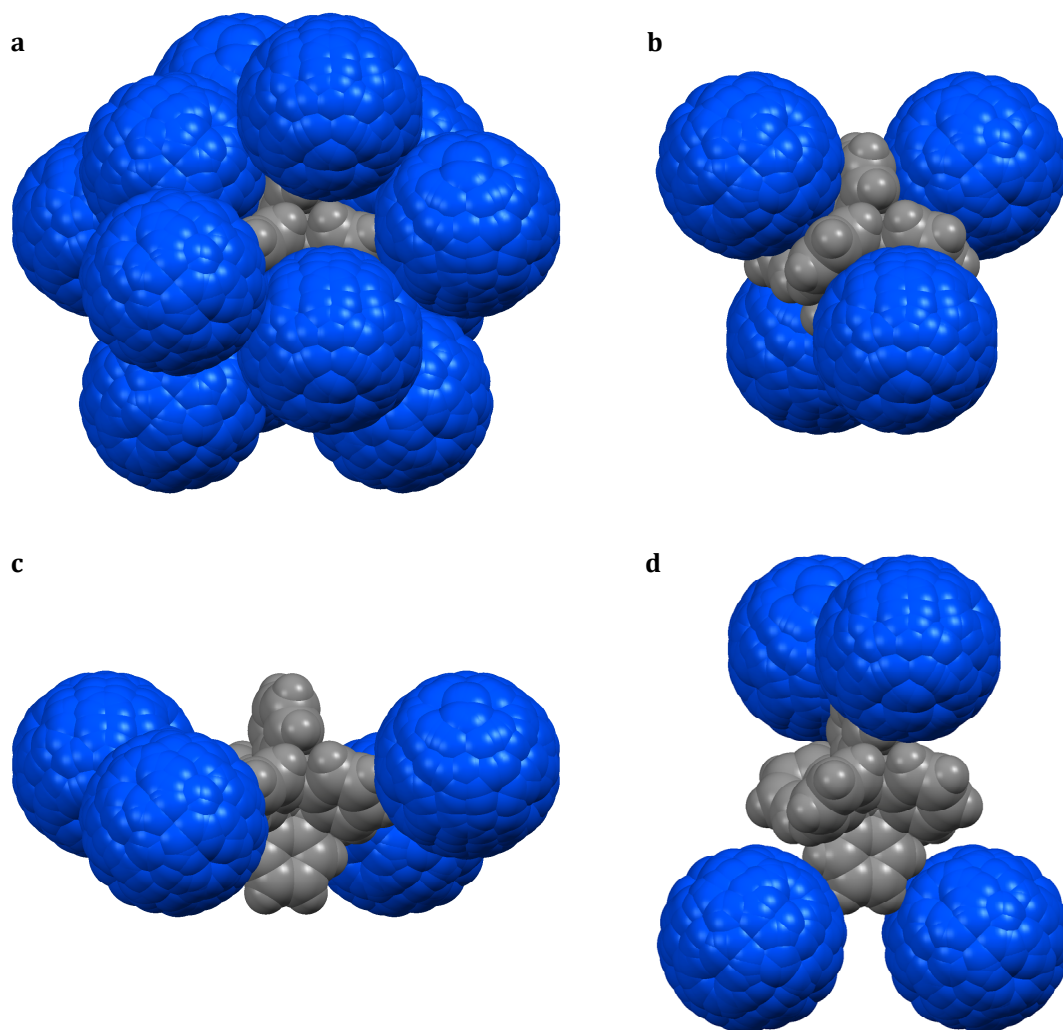
symétriquement distinctes, le centrohexaïndane et le fullerène  $C_{60}$ , qui sont respectivement représentées en gris et en bleu. Dans cette structure, les molécules de  $C_{60}$  présentent aussi du désordre rotationnel de type statique. Les représentations faites des unités  $C_{60}$  illustrent donc ce désordre via la superposition de plusieurs orientations discrètes de  $C_{60}$  ayant un



**Figure 79. Illustration de la maille du cristal JW1707. Les molécules sont montrées en format de type occupation de l'espace. Dans le cristal, le centrohexaïndane est illustré en gris, alors que le fullerène  $C_{60}$  est montré en bleu.**

centroïde commun. D'une façon analogue au polymorphe JW1648, chaque centrohexaïndane est entouré d'un total de douze molécules de fullerène dans le cristal JW1707 (Figure 80). Contrairement à la structure JW1648 où seulement trois cavités tribenzotriquinacène sur quatre sont occupées par des molécules de  $C_{60}$ , dans le cristal JW1707 les quatre faces concaves du centrohexaïndane sont occupées par des fullerènes qui interagissent via des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Par contre, dans la structure JW1707 seules quatre des six extrémités 2,2'-spirobiindane sont garnies par des fullerènes alors que ces six extrémités sont occupées dans la structure JW1648. Tel que vu plus haut, ces fullerènes situés en périphérie près des unités 2,2'-spirobiindane prennent part dans des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . En outre, aucune des extrémités triptindane n'est couverte par des fullerènes dans la structure JW1707, par opposition au cristal JW1648 où il y en a trois sur quatre qui sont occupées. Il est à noter que les deux extrémités 2,2'-spirobiindane qui ne sont pas occupées par des fullerènes font partie d'une même unité. Dans la structure

JW1707, les quatre  $C_{60}$  restants sont alors situés entre les extrémités de type triptindane et celles de l'unité 2,2'-spirobiindane qui sont inoccupées. Ces fullerènes participent donc dans

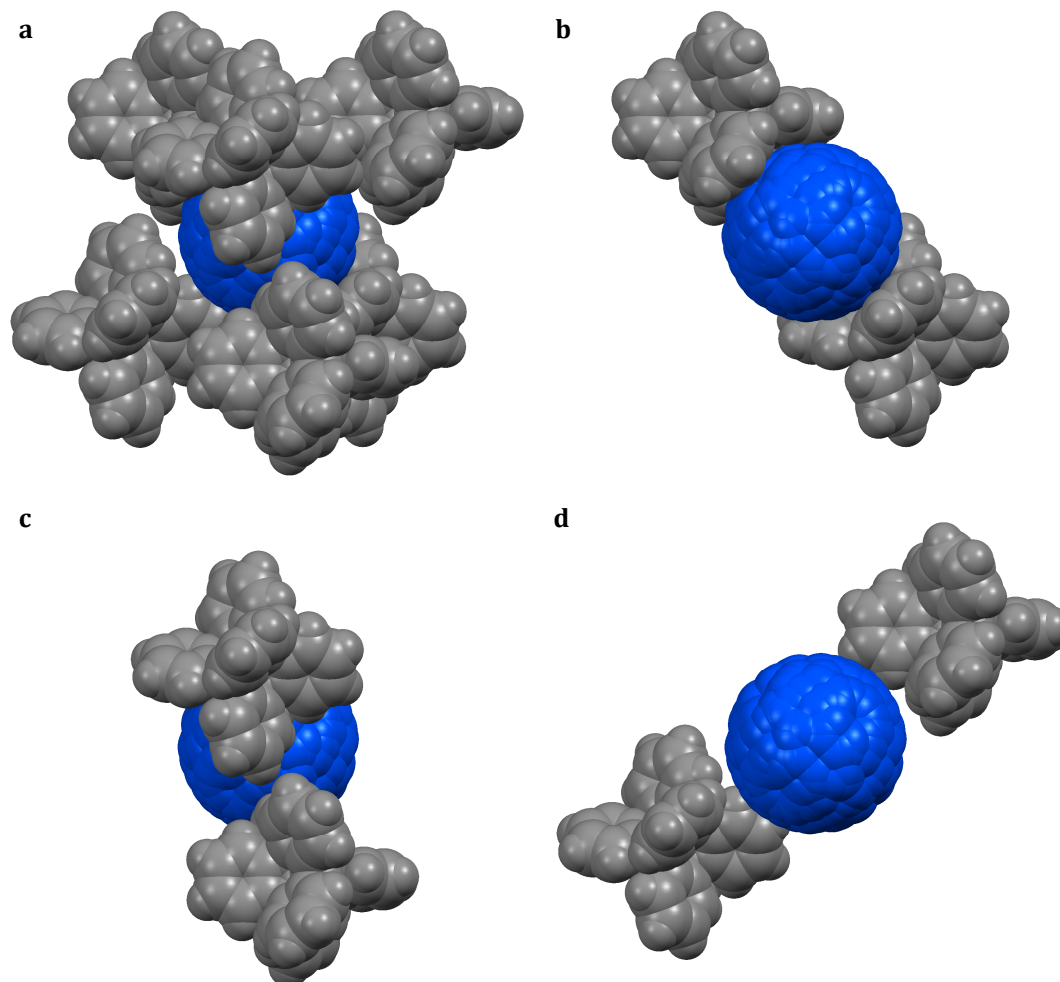


**Figure 80.** Association des fullerènes autour du centrohexaïndane dans le cristal JW1707 vue dans le plan *bc*. (a) Chaque centrohexaïndane interagit avec douze  $C_{60}$ , dont quatre sont logés au sein des cavités et huit se trouvent en périphérie. (b) Illustration des quatre fullerènes se trouvant dans les cavités tribenzotriquinacène du centrohexaïndane prenant part aux interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (c) Illustration des quatre fullerènes aux extrémités 2,2'-spirobiindane du centrohexaïndane interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (d) Illustration des quatre fullerènes situés entre les extrémités 2,2'-spirobiindane et triptindane du centrohexaïndane participant à des contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

une autre catégorie de contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le centrohexaïndane. Par la suite, l'environnement autour du  $C_{60}$  dans le cristal JW1707 révèle que chaque fullerène est entouré par six unités centrohexaïndane avec lesquelles il prend part dans des interactions



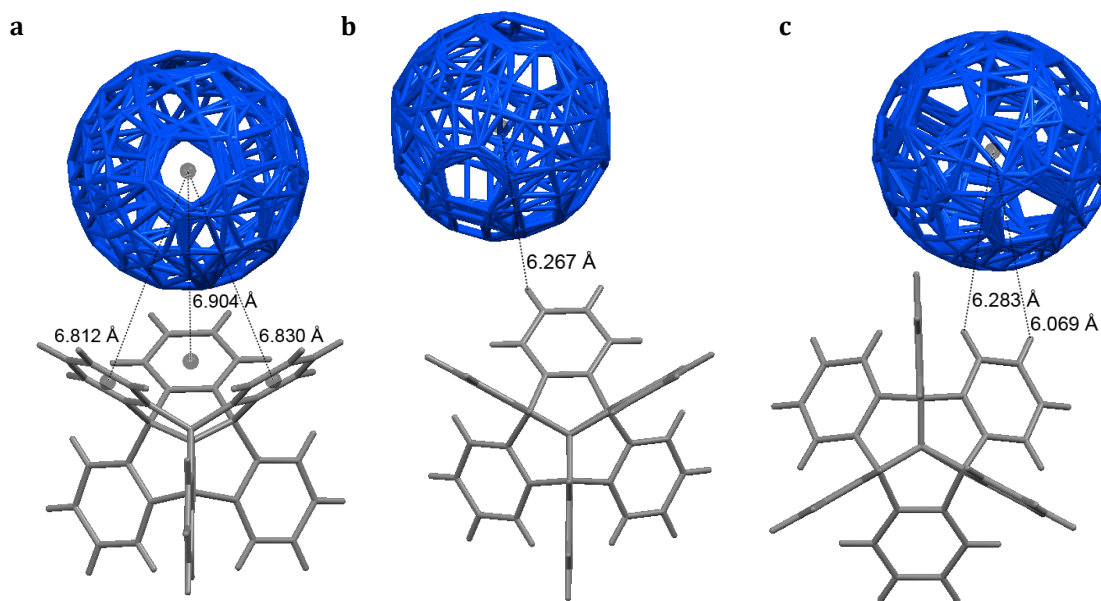
intermoléculaires (Figure 81). De ces six molécules de centrohexaindane, deux interagissent via des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et quatre participent dans des contacts de type  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Parmi ces quatre centrohexaindanes, deux ont le fullerène orienté près



**Figure 81.** Association du centrohexaindane autour de chaque fullerène dans le cristal JW1707. Illustration de type occupation de l'espace. (a) Le fullerène interagit avec six centrohexaindanes. (b) Illustration des unités centrohexaindane interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène logé dans les cavités tribenzotriquinacène. (c) Illustration des unités centrohexaindane participant aux contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène situé aux extrémités 2,2'-spirobiindane. (d) Illustration des unités centrohexaindane impliquées dans les contacts  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le fullerène situé entre les extrémités 2,2'-spirobiindane et les extrémités triptindane.

d'une extrémité 2,2'-spirobiindane, alors que les deux autres ont le fullerène situé entre cette extrémité et l'extrémité triptindane adjacente.

Une analyse quantitative des distances intermoléculaires permet d'évaluer l'importance des diverses interactions entre le fullerène C<sub>60</sub> et le centrohexaindane au sein du cristal JW1707. Dans la structure JW1707, plusieurs contacts de type  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  sont présents, avec une séparation centroïde  $\cdots$  centroïde plus courte que 6.91 Å (Figure 82a). Le fullerène prend ainsi part aux interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec les trois groupes aryles de

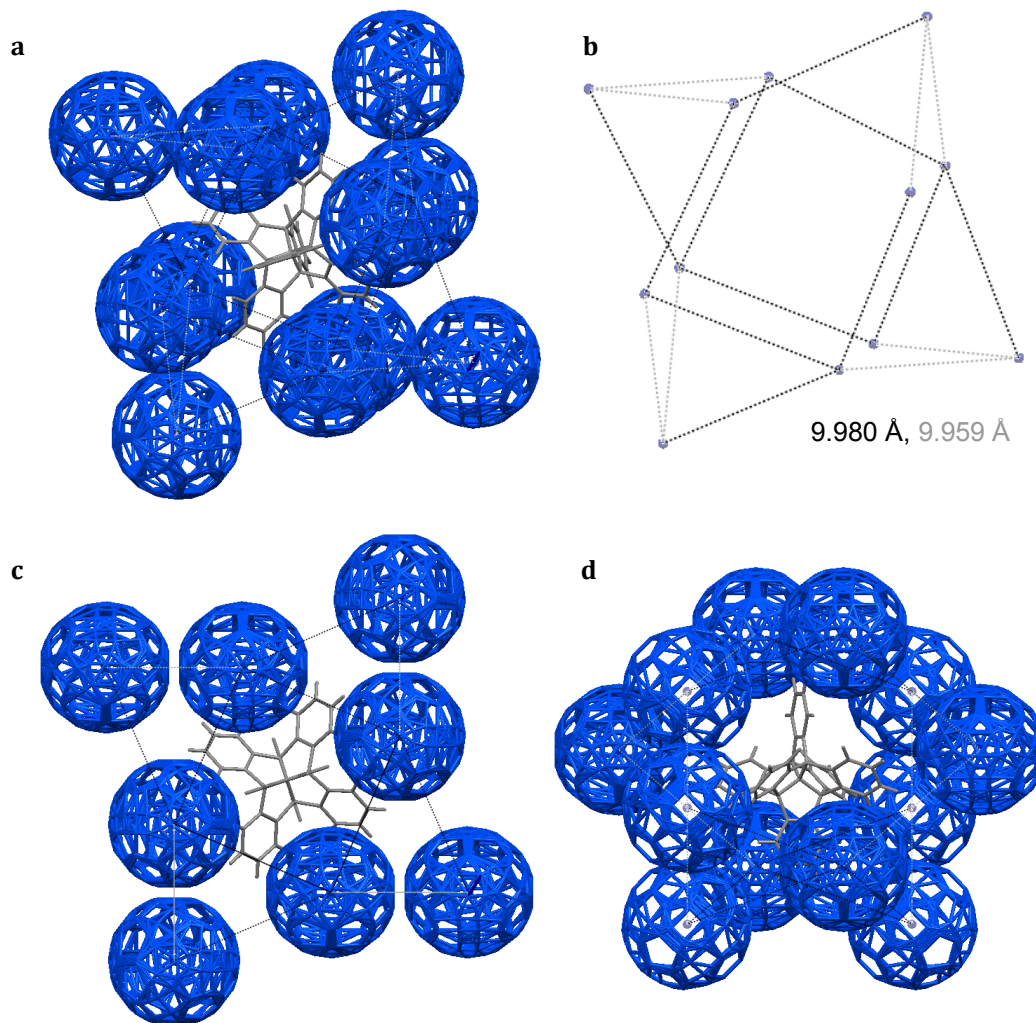


**Figure 82.** Grandeur des contacts intermoléculaires  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et le fullerène C<sub>60</sub> dans la structure JW1707. Représentation en format bâtonnets. Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. (a) Contact  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où le fullerène se trouve au sein de la cavité tribenzotriquinacène du centrohexaindane. (b) Contact  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où le fullerène est situé près d'une extrémité 2,2'-spirobiindane du centrohexaindane. (c) Contact  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où le fullerène se trouve entre une extrémité triptindane et l'extrémité 2,2'-spirobiindane adjacente sur le centrohexaindane.

l'unité tribenzotriquinacène au sein de laquelle il se trouve. La grandeur de ces interactions varie de 6.8 Å à 6.9 Å. La structure JW1707 comporte également des interactions de type  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  impliquant le C<sub>60</sub> où la distance  $\text{H}_{\text{aryle}} \cdots$  centroïde est inférieure à 6.41 Å. Tel que présenté plus tôt, la structure JW1707 comporte des interactions  $\text{C-H}_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  impliquant le C<sub>60</sub>. Ces contacts font intervenir des hydrogènes à proximité des extrémités 2,2'-spirobiindane (Figure 82b), de même que des atomes d'hydrogène se trouvant entre ces extrémités et les extrémités triptindane adjacentes (Figure 82c). Dans le cristal JW1707, la grandeur de ces contacts varie de 6.1 Å à 6.3 Å et les valeurs sont similaires. Ainsi, la

grandeur des interactions intermoléculaires est comparable pour les deux types de contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

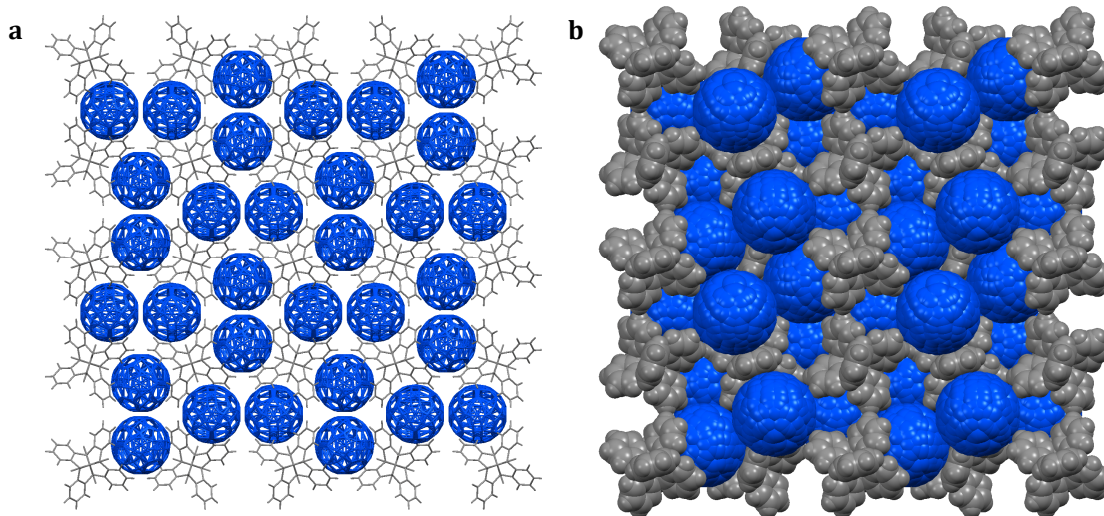
La structure JW1707 présente tout comme la structure JW1648 une multitude de contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . L'absence de solvant dans la structure a pour effet d'augmenter le nombre de fullerènes adjacents, ce qui augmente le nombre de contacts entre ceux-ci.



**Figure 83.** Contacts  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  autour d'une unité centrohexaïdane dans la structure JW1707. Il y a au total 19 contacts entre fullerènes adjacents. Les fullerènes qui sont en contact sont identifiés en reliant leurs centroïdes par une ligne. Les molécules sont représentées en format bâtonnets. (a) Motif d'association des douze unités  $C_{60}$  autour du centrohexaïdane. (b) Même motif, mais seuls les centroïdes des unités  $C_{60}$  sont illustrés. Les lignes pointillées grises et en noires se rapportent aux distances séparant les centroïdes, qui sont indiquées sous l'image. (c) Le motif d'association est montré avec vue dans le plan  $ab$ . (d) Le motif d'association est montré avec vue dans le plan  $bc$ .

Autour d'une même molécule de centrohexaindane, il y a douze fullerènes tout comme dans la structure JW1648. Par contre, le nombre de contacts entre ces fullerènes est de 19 dans le cristal JW1707 (Figure 83), alors qu'il y en a 24 dans le cristal JW1648.

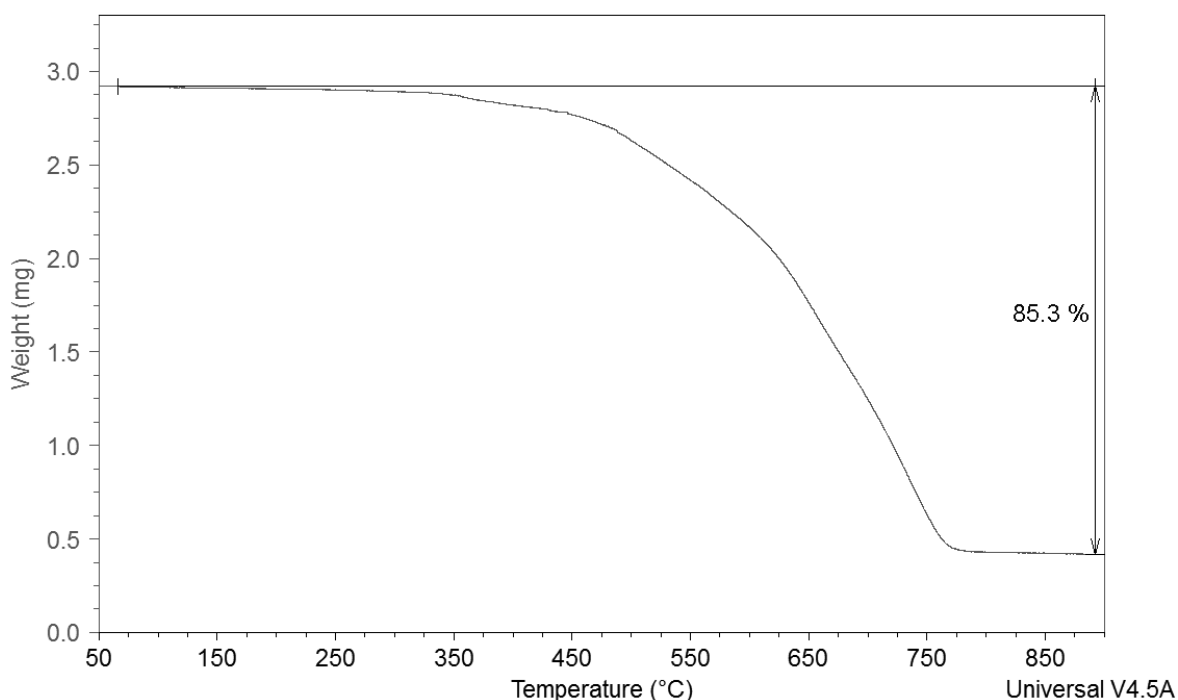
Lorsque la structure JW1707 est examinée d'un point de vue plus global, on voit qu'il y a une abondance de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  qui forment un réseau tridimensionnel complexe. Comme pour le cristal JW1648, l'absence de solvant a pour effet d'augmenter le nombre de molécules de fullerène adjacentes. Ainsi, la structure tridimensionnelle du cristal comprend beaucoup de contacts  $C_{60}$ - $C_{60}$  en plus des interactions entre le centrohexaindane et le  $C_{60}$ . L'organisation dans le cristal montre que les fullerènes sont alignés en colonnes le long de l'axe  $c$  (Figure 84). Toutefois, il n'y a pas d'interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  parfaitement alignées sur l'axe  $c$ , bien que les fullerènes interagissent entre eux d'une manière tridimensionnelle. À la Figure 84, il est aussi possible de constater que les molécules de centrohexaindane sont alignées le long de l'axe  $c$ , mais elles n'interagissent pas entre elles. Dans le cristal JW1707, les centrohexaindanes sont alignés le long de l'un de leurs axes  $C_2$  plutôt que le long de l'un de leurs axes  $C_3$ , à la différence de la structure JW1648. En effet, tel que montré à la Figure 80, dans le cristal JW1707 les deux extrémités de l'un des trois axes  $C_2$  ne sont pas comblées par des molécules de  $C_{60}$ . Dans la structure JW1648, nous avons vu que ce sont plutôt les deux extrémités de l'un des quatre axes  $C_3$  qui sont libres. C'est ce qui explique les différences observées entre les structures des deux polymorphes obtenus par cocrystallisation dans le toluène.



**Figure 84. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1707 avec vue dans le plan  $ab$ .**  
**(a) Représentation en format bâtonnets. (b) Représentation en format de type occupation de l'espace.**

### 3.4.3 - Caractérisations complémentaires

Nous avons d'abord effectué une analyse thermogravimétrique sur un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le toluène. Cet échantillon contient vraisemblablement chacun des deux polymorphes caractérisés et peut-être même d'autres structures qui n'ont pas été identifiées. Le but de cette analyse était simplement de confirmer l'absence de solvant dans les cocristaux caractérisés. En effet, si une perte de solvant survient cela soutient la présence de pseudopolymorphes solvatés parmi les cocristaux obtenus dans le toluène. L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux récoltés dans le toluène ne montre aucune perte de masse avant environ 350 °C (Figure 85). Ce résultat montre que des pseudopolymorphes solvatés sont donc absents. À

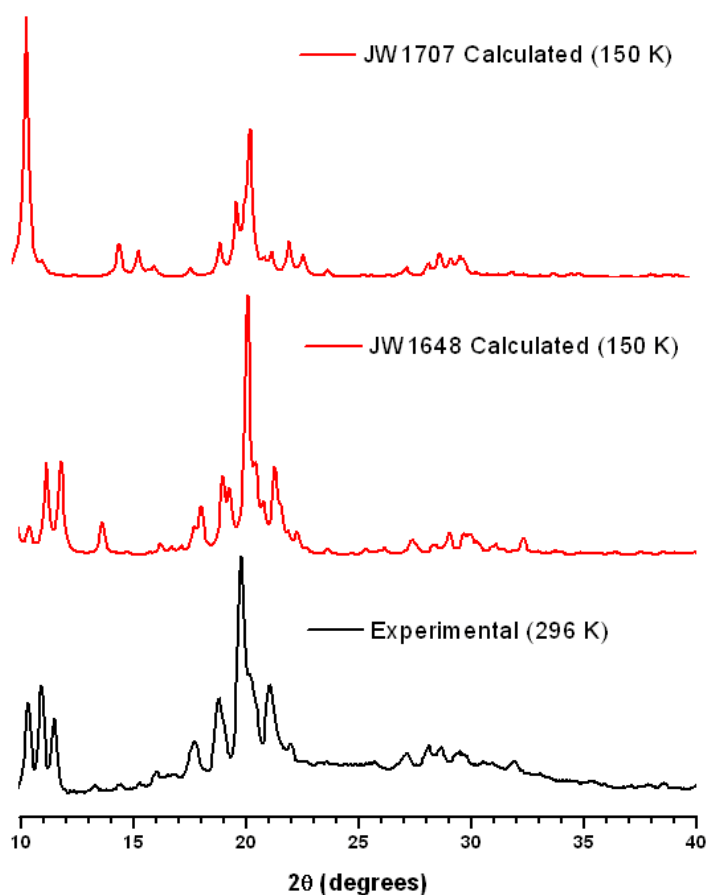


**Figure 85. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le toluène.**

la Figure 85, la perte de masse débute après 350 °C. Celle-ci est attribuable à la sublimation du centrohexaindane et du fullerène  $C_{60}$  qui se superposent. De plus, seuls 85.3 % de la masse de l'échantillon ont été perdus. Il est possible qu'une partie de l'échantillon ait décomposé plutôt que de sublimer. Il est à noter que l'absence de solvant modifie l'association entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$ . L'arrangement cristallin est

susceptible d'influencer le comportement d'une molécule, par exemple son ébullition ou sa sublimation. En outre, dans les structures solvatées la perte du solvant est susceptible de fragiliser l'assemblage et ainsi favoriser la sublimation séparée des composants restants du cristal. Dans le mélange de cristaux non solvatés obtenus dans le toluène, il n'est pas possible de distinguer la sublimation du centrohexaindane de celle du fullerène  $C_{60}$  parce qu'il y a chevauchement. Ce comportement peut résulter d'une interaction entre le centrohexaindane et le fullerène, mais aussi à la présence de deux polymorphes distincts dont les constituants sont susceptibles de se comporter différemment.

Par la suite, nous avons enregistré un diagramme de poudre sur un échantillon de cocristaux obtenus dans le toluène afin de déterminer si l'un des deux polymorphes est



**Figure 86.** Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le toluène. Les diagrammes calculés à partir des données issues des monocristaux JW1648 et JW1707 résolus à 150 K sont montrés en rouge. Le diagramme expérimental obtenu à 295 K est montré en noir.



majoritaire. Nous avons comparé le diagramme de poudre expérimental aux diagrammes calculés pour le monocristal JW1648 et le monocristal JW1707. D'après l'allure du diagramme de poudre des cocristaux obtenus dans le toluène, il s'agit bien d'un mélange des deux polymorphes puisque l'on retrouve les pics caractéristiques des diagrammes calculés pour les monocristaux JW1648 et JW1707 (Figure 86). De plus, le polymorphe majeur semble être celui correspondant au monocristal JW1648. En effet, l'allure du diagramme calculé pour JW1648 comporte davantage de similitudes avec le diagramme expérimental montré en noir par rapport à celui calculé pour JW1707. Cette observation est compatible avec l'hypothèse que le polymorphe JW1648 est plus stable que le polymorphe JW1707, basée sur l'observation que la phase JW1648 est légèrement plus dense ( $1.643 \text{ g/cm}^3$ , Tableau 4) que la phase JW1707 ( $1.629 \text{ g/cm}^3$ , Tableau 5). À ce propos, en 1961 Kitaigorodskii a énoncé la règle de densité (*density rule*, en anglais) affirmant que la forme polymorphique la plus dense est la plus stable<sup>167</sup>. De plus, pour la plupart des structures présentant du polymorphisme, cette règle est valide<sup>168</sup>.

Enfin, les caractérisations complémentaires effectuées sur des échantillons de cocristaux issus du solvant toluène soutiennent la présence des deux polymorphes JW1648 et JW1707, dont les structures ont été résolues par diffraction des rayons X. L'analyse thermogravimétrique est en accord avec l'absence de pseudopolymorphes solvatés, car aucune perte de solvant n'a été notée avant environ  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Malheureusement, l'allure de la courbe d'analyse thermogravimétrique ne permet pas d'évaluer la composition de centrohexaindane et de fullerène dans les cocristaux parce que la sublimation des deux composés présente un chevauchement. L'analyse par diffraction de poudre des rayons X faite sur un échantillon des cocristaux soutient que le cristal JW1648 est majoritaire sur le cristal JW1707 et qu'il s'agit probablement de la forme la plus stable.

### 3.5 - Analyse d'un échantillon de cocristaux désolvatés

Après avoir observé que le centrohexaindane cocristallise avec le  $\text{C}_{60}$  en formant des solvates dans le chlorobenzène et le benzène, il est surprenant de constater que la cocristallisation dans le toluène donne une phase cristalline sans solvant inclus. Ce résultat

est plutôt inattendu puisque le toluène et le chlorobenzène possèdent essentiellement le même volume moléculaire<sup>169</sup>. En outre, les substituants chlore et méthyle ont longtemps été considérés comme ayant des capacités d'empilement comparables. D'ailleurs, plusieurs exemples de molécules possédant des groupes chloro ou méthyle ont donné lieu à la formation de structures analogues<sup>169</sup>. Nous pensons que la cocrystallisation du centrohexaindane et du C<sub>60</sub> donnant lieu à une phase non solvatée est essentiellement défavorable du fait que les molécules ne peuvent alors pas s'empiler de façon efficace sans entraîner plusieurs interactions peu optimales. Lorsque les composants centrohexaindane et C<sub>60</sub> prennent part aux interactions les plus favorables, notamment les contacts concave-convexe créés lorsque quatre fullerènes occupent les faces tribenzotriquinacène du centrohexaindane, l'inclusion des molécules de benzène est bénéfique, car ces dernières occupent le volume restant. Il semble que ce volume résiduel puisse difficilement accommoder une molécule plus volumineuse, telle qu'un dérivé substitué. Le chlorobenzène est sans doute toléré parce que celui-ci peut participer dans des interactions stabilisantes du type C-Cl<sub>aryle</sub>... $\pi$ <sub>fullerène</sub>. Le toluène n'est pas inclus dans l'arrangement cristallin parce qu'il n'a pas la capacité de faire d'interactions stabilisantes pour compenser son volume moléculaire trop grand.

La découverte imprévue des formes cristallines non solvatées dans les cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> nous a poussés à approfondir l'analyse de la désolvatation thermique des phases cristallines solvatées. Nous avons voulu vérifier si après perte de leur solvant les cocristaux formés entre le centrohexaindane et le fullerène C<sub>60</sub> sont toujours cristallins. Dans ce cas, nous voulions aussi voir si la structure désolvatée s'apparente à la structure de l'un des polymorphes non solvatés obtenus dans le toluène. Ainsi, il suffit de chauffer l'échantillon pour faire sortir le solvant de la structure et de prendre un diagramme de poudre pour vérifier la cristallinité. Ensuite, il est possible de comparer le diffractogramme de poudre obtenu avec ceux calculés pour les monocristaux sans solvant.

Les cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> obtenus dans le benzène (JW1747) subissent la perte du solvant à partir de 210 °C, alors que les autres constituants de ces cristaux subliment après 400 °C. De plus, pour ces cristaux la perte de solvant est nette et le pourcentage de masse est en bon accord avec la quantité de solvant inclus d'après la formule moléculaire du monocristal JW1747. Il nous apparaît donc qu'il sera possible de faire sortir tout le solvant de la structure sans perte des autres constituants formant les



cocristaux. Dans le cas des cocristaux issus du chlorobenzène (JW1640), la désolvatation débute à une température inférieure (145 °C), mais la perte de masse est très lente et s'étend jusqu'à très haute température. De plus, le pourcentage de masse perdue avant sublimation du centrohexaindane est inférieur à la quantité de solvant contenu dans la structure d'après la formule moléculaire du monocristal JW1640. Pour ces raisons, nous avons choisi de désolvater seulement les cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> obtenus dans le benzène.

Nous avons donc chauffé un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> obtenu dans le benzène jusqu'à une température de 300 °C pour enlever tout le solvant de la structure. Après refroidissement à température ambiante, nous avons constaté que l'échantillon a une allure toujours cristalline. En fait, le solide obtenu diffracte et les paramètres de maille d'un monocristal issu de cet échantillon (JW1760) sont présentés au Tableau 6. Malheureusement, la qualité des cristaux désolvatés n'est pas suffisante pour la

**Tableau 6. Paramètres de maille d'un monocristal de centrohexaindane et de fullerène C<sub>60</sub> obtenu dans le benzène après désolvatation à 300 °C (JW1760)**

<b>Système cristallin</b>	Hexagonal P
<b>Dimensions (Å)</b>	<i>a</i> 26.3573(40) <i>b</i> 26.3573(40) <i>c</i> 10.0772(20)
<b>Angles (°)</b>	<i>α</i> 90 <i>β</i> 90 <i>γ</i> 120
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	6062(6)
T = 150 K ; Bruker Microstar	

détermination de la structure d'un monocristal. Néanmoins, il est possible de constater que les paramètres de maille du monocristal JW1760 s'apparentent étroitement aux paramètres de maille du monocristal non solvato JW1648 obtenu dans le toluène (Tableau 4). Nous avons donc effectué une analyse par diffraction de poudre des rayons X. Puis, nous avons constaté que le diagramme expérimental présente une ressemblance avec le diagramme théorique du polymorphe JW1648 (Figure 87). Ces observations soutiennent que le monocristal sans solvant JW1648 est davantage stable que son polymorphe JW1707. En effet, après désolvatation à haute température ce dernier se révèle comme étant favorisé. Il apparaît donc confirmé que la formation des cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> dans le toluène favorise le polymorphe thermodynamique.

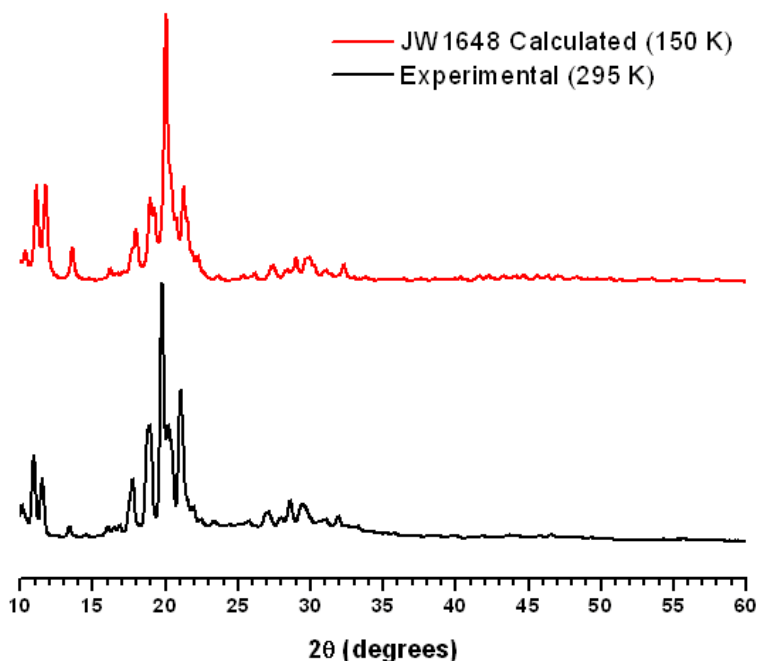


Figure 87. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  obtenus dans le benzène après désolvatation à 300 °C. Le diagramme calculé à partir des données issues du monocristal JW1648 résolu à 150 K est montré en rouge. Le diagramme expérimental obtenu à 295 K est montré en noir.

### 3.6 - Conclusion sur l'association du centrohexaindane avec le fullerène $C_{60}$ à l'état cristallin

D'abord, les quatre structures cristallines formées par le centrohexaindane et le fullerène  $C_{60}$  ont montré une affinité pour une association concave-convexe via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , tel que prévu. Par exemple, dans les structures solvatées JW1640 et JW1747 présentées, les quatre cavités tribenzotriquinacène du centrohexaindane prennent part aux contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . En même temps, toutes les structures obtenues présentent une multitude de contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où le fullerène est situé en périphérie du centrohexaindane. Au sein des deux structures solvatées JW1640 et JW1747, les molécules de  $C_{60}$  occupent les quatre extrémités triptindane du centrohexaindane et participent dans des contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , alors que les molécules de solvant remplissent les espaces libres aux extrémités 2,2'-spirobiindane. Le

centrohexaindane est alors entouré de huit fullerènes qui occupent les extrémités de ses quatre axes  $C_3$  et les molécules de solvant garnissent les six extrémités de ses trois axes  $C_2$ .

Ensuite, dans les deux structures non solvatées JW1648 et JW1707, l'absence de solvant fait en sorte que les unités  $C_{60}$  ont tendance à occuper davantage la périphérie du centrohexaindane. Chaque unité centrohexaindane est alors entourée de douze molécules de  $C_{60}$ . Dans le monocristal JW1648, seules six des huit extrémités des quatre axes  $C_3$  sont occupées par des unités  $C_{60}$ . L'une des quatre cavités tribenzotriquinacène est alors inoccupée, de même que l'extrémité triptindane qui lui est opposée. Ainsi, les molécules de centrohexaindane sont alignées entre elles le long de l'un de leurs axes  $C_3$ . De plus, dans cette structure les six extrémités des trois axes  $C_2$  sont occupées par des fullerènes qui interagissent via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Dans le cas du polymorphe JW1707, aucune des quatre extrémités triptindane n'est couverte par des fullerènes et seules quatre des six extrémités des trois unités 2,2'-spirobiindane sont occupées par des  $C_{60}$ . Par contre, les quatre cavités tribenzotriquinacène sont remplies par des molécules de  $C_{60}$ . Pour compléter, quatre fullerènes se situent entre une extrémité triptindane et l'extrémité de type 2,2'-spirobiindane adjacente. Les interactions intermoléculaires impliquées dans ce cas sont aussi des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Dans cette structure, puisque les deux extrémités d'un des trois axes  $C_2$  ne sont pas occupées par des  $C_{60}$ , les unités centrohexaindane sont donc alignées entre elles le long de leur unité 2,2'-spirobiindane libre.

Toutes les structures vues dans ce chapitre présentent également des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Toutefois, les structures sans solvant inclus montrent davantage de contacts entre les fullerènes. Les deux structures solvatées JW1640 et JW1747 ne présentent pas de réseau tridimensionnel formé par les interactions  $C_{60}-C_{60}$ , contrairement aux structures sans solvant inclus JW1648 et JW1707. Il est à noter qu'aucune structure n'a montré la présence de contacts entre deux unités centrohexaindane.

## **4 - Association du centrohexaindane avec le fullerène C<sub>70</sub>**

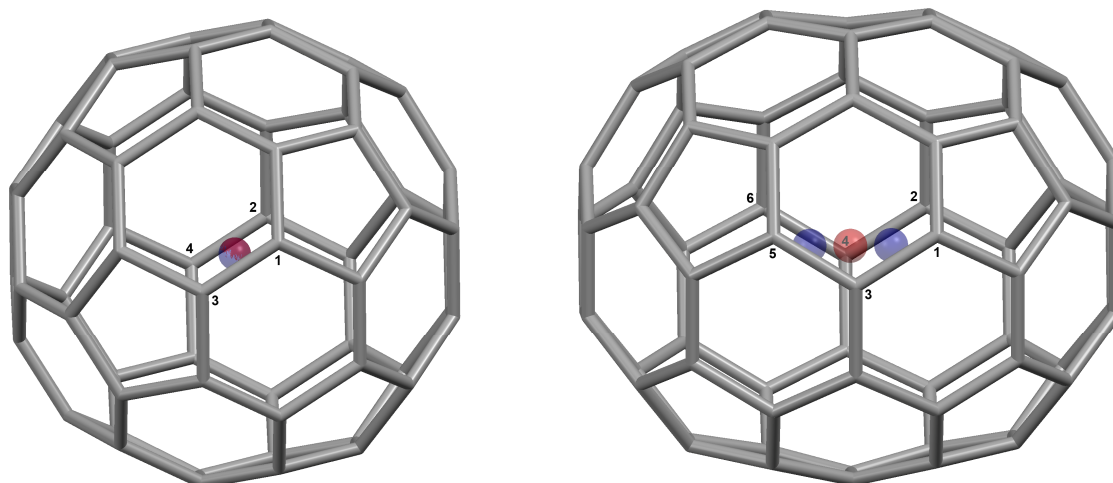
## 4.1 - Évaluation des contacts rapprochés impliquant le $C_{70}$

Tel que discuté au chapitre 1, le fullerène  $C_{70}$  étant de type ellipsoïde, le désordre rotationnel est prédominant autour de son axe le plus long. En effet, au sein d'un cristal la molécule peut tourner plus facilement autour de cet axe qu'autour de ses autres axes. À moins d'une présence importante de désordre rotationnel autour de tous ses axes, le  $C_{70}$  ne s'apparente pas à une sphère, mais bien à un ellipsoïde. Dans ce chapitre, afin d'évaluer les contacts intermoléculaires, nous allons donc traiter le  $C_{70}$  comme un ellipsoïde.

### 4.4.1 - Simplification de l'analyse des contacts intermoléculaires impliquant le $C_{70}$

Contrairement au centroïde du fullerène  $C_{60}$ , celui du  $C_{70}$  ne peut être employé pour la mesure des interactions intermoléculaires à l'état solide. En effet, la forme ellipsoïde du  $C_{70}$  implique que la courbure varie à la surface du fullerène. Ainsi, la distance du centroïde du  $C_{70}$  à sa surface externe varie en fonction de la position à la surface, celle-ci étant notamment plus grande aux pôles qu'à l'équateur. Pour utiliser la valeur du rayon équatorial ou du rayon aux pôles dans l'analyse des interactions intermoléculaires, il faudrait que la molécule participant dans un contact avec le  $C_{70}$  soit située très près de la ceinture équatoriale ou de l'un des deux pôles du fullerène. Évidemment, les molécules sont libres d'interagir sur toute la surface du  $C_{70}$ , alors la position du centroïde de ce fullerène de type ellipsoïde ne convient pas pour l'analyse des contacts intermoléculaires.

Néanmoins, nous avons vu au chapitre 1 que le fullerène  $C_{70}$  peut être vu comme deux demies de  $C_{60}$  qui sont reliées via une ceinture équatoriale comportant dix atomes de carbone. L'idée ici est de définir la position de deux centroïdes fictifs que constitueraient chacune des deux demies de  $C_{60}$  si ces dernières étaient complètes (Figure 88). Ainsi, lorsqu'une molécule interagit avec le  $C_{70}$  près d'une des demies  $C_{60}$ , il suffit de mesurer la distance à partir du centroïde fictif de la demie sphère correspondante. Pour l'évaluation de la valeur limite du contact intermoléculaire, il faut alors employer le rayon du fullerène  $C_{60}$  tenant compte de la contribution électronique qui est de 5.21 Å. Advenant les cas où une molécule est située sur la ceinture équatoriale du fullerène  $C_{70}$ , il est plus approprié d'employer la valeur du rayon équatorial externe qui est de 5.23 Å dans l'analyse des contacts intermoléculaires et de mesurer la distance à partir du centroïde réel du  $C_{70}$ .



**Figure 88.** Modèles des fullerènes  $C_{60}$  (à gauche) et  $C_{70}$  (à droite) utilisés dans la résolution des structures cristallographiques. Les points rouges définissent les centroïdes de chaque fullerène, soit chacun des centres géométriques formés par tous leurs atomes. Dans le cas du  $C_{60}$ , le point bleu est le centroïde défini en sélectionnant les atomes de carbone identifiés 1, 2, 3 et 4. Les deux couleurs se superposent, alors la position des deux centroïdes concorde parfaitement. Dans le cas du  $C_{70}$ , les points bleus définissent donc la position des centroïdes que formeraient chacune des deux demies de  $C_{60}$  si celles-ci étaient complètes. Le point bleu à droite constitue le centroïde défini par les atomes de carbone identifiés 1, 2, 3 et 4, alors il correspond au centre fictif de la demie sphère de droite. Le point bleu à gauche correspond au centroïde formé par les atomes de carbone 3, 4, 5 et 6, alors il correspond au centre fictif de la demie sphère de gauche.

#### 4.1.2 - Valeurs limites des interactions intermoléculaires analysées

Dans ce chapitre, la structure analysée comporte des interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  où l'arène est issu du centrohexaindane. De plus, les contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  interviennent entre le centrohexaindane et le  $C_{70}$ . Enfin, la structure présente des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Rappelons que les rayons de van der Waals de l'hydrogène et du carbone sont de 1.20 Å et 1.70 Å, respectivement<sup>142</sup>. Le rayon équatorial du fullerène  $C_{70}$  est de 5.23 Å et le rayon de chacune de ses demies sphères est de 5.21 Å. Ainsi, lorsque les molécules impliquées ne se trouvent pas sur l'équateur du  $C_{70}$ , les contacts se mesurent à partir du centroïde que formerait la demie sphère correspondante si cette dernière était complète. Dans ce cas, la valeur limite des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  est de 6.41 Å, alors que la limite est fixée à 6.91 Å pour les interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Quand une molécule en contact se situe à la ceinture équatoriale du  $C_{70}$ , les contacts se mesurent à partir du

centroïde du fullerène. Dans ces cas, les limites des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  et  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  sont alors de 6.44 Å et de 6.94 Å, respectivement. Enfin, dans le cas des interactions intermoléculaires  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  la valeur limite pour l'évaluation d'un contact intermoléculaire varie selon l'orientation entre les deux fullerènes. Cette valeur est de 10.42 Å pour deux molécules de  $C_{70}$  en interaction via leurs demies  $C_{60}$ . Au contraire, si les fullerènes sont en contact à l'équateur, la limite est de 10.47 Å. Enfin, le cas hybride possède une valeur limite de 10.45 Å.

#### 4.1.3 - Orientation des unités $C_{70}$ par rapport au centrohexaindane

L'orientation de l'axe du fullerène  $C_{60}$  par rapport au centrohexaindane ne pose pas problème, puisque ce fullerène est de type sphérique et que tous ses axes sont équivalents. Le  $C_{70}$  est ellipsoïde, alors l'axe long caractéristique passant par les pôles de ce fullerène peut être orienté de diverses façons par rapport au centrohexaindane dans une structure. L'angle formé entre l'axe défini par les centroïdes des deux molécules et l'axe passant par les pôles du  $C_{70}$  permet donc d'évaluer l'orientation du fullerène par rapport au composé hôte. Dans le cas où le centre du centrohexaindane est parfaitement aligné avec l'axe long du  $C_{70}$ , la valeur de l'angle est de  $0^\circ$ . À l'opposé, si le centre du centrohexaindane est aligné exactement à l'équateur du  $C_{70}$ , la valeur de l'angle est de  $90^\circ$ . Ainsi, la mesure de cet angle complète l'analyse d'une structure constituée de centrohexaindane et de  $C_{70}$  en tenant compte de la nature ellipsoïde du fullerène  $C_{70}$ .

Dans ce chapitre, nous allons analyser une seule structure formée de  $C_{70}$  et de centrohexaindane qui a été obtenue dans le solvant *o*-xylène. Il s'agit en effet du seul solvant parmi ceux que nous avons tenté dans lequel nous avons obtenu des cocristaux. Les autres solvants essayés n'ont pas donné lieu à la formation de monocristaux pouvant être analysés par diffraction des rayons X. Nous allons donc analyser les interactions intermoléculaires présentes dans cette structure. Nous évaluerons aussi l'orientation du  $C_{70}$  par rapport au centrohexaindane grâce à la mesure de l'angle formé l'axe passant par les pôles du  $C_{70}$  et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du centrohexaindane. La structure obtenue a été résolue par diffraction des rayons X sur un monocristal. Comme au chapitre précédent, nous caractériserons un échantillon de cocristaux par diffraction de poudre des rayons X afin de le comparer au diagramme de poudre calculé pour le

monocristal résolu. Nous allons aussi faire une caractérisation par analyse thermogravimétrique dans le but d'évaluer le pourcentage de solvant contenu dans un échantillon de cocristaux. Ces deux dernières techniques permettront d'évaluer l'homogénéité au sein des échantillons de cocristaux formés de centrohexaïndane et de  $C_{70}$  obtenus dans l'*o*-xylène. Enfin, nous allons procéder à la désolvatation d'un échantillon de ces cocristaux afin de voir si l'échantillon désolvaté est toujours cristallin.

## 4.2 - Arrangement du $C_{70}$ en présence de centrohexaïndane dans le solvant *o*-xylène

Les cocristaux constitués de centrohexaïndane et de  $C_{70}$  ont été obtenus dans le solvant *o*-xylène. Le complexe solide a été formé en mélangeant, à la température de la pièce, une solution de fullerène à une solution de centrohexaïndane pour obtenir une solution finale dans un ratio molaire de 1 : 2. Alors que les solutions apolaires de  $C_{60}$  sont violettes, les solutions de  $C_{70}$  sont plutôt d'un rouge-orangé profond<sup>170</sup>. L'emploi d'un excès de centrohexaïndane, qui est incolore, vise ici aussi à faciliter l'observation des cocristaux après cristallisation. Le monocristal possède une composition de  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{70} \cdot 2C_8H_{10}$ . Ci-dessous, nous présenterons la structure de ce monocristal, de même que les caractérisations complémentaires qui ont été faites sur des échantillons de cocristaux de centrohexaïndane et de fullerène  $C_{70}$  obtenus dans l'*o*-xylène.

### 4.2.1 - Structure du cocrystal JW1661, $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{70} \cdot 2C_8H_{10}$

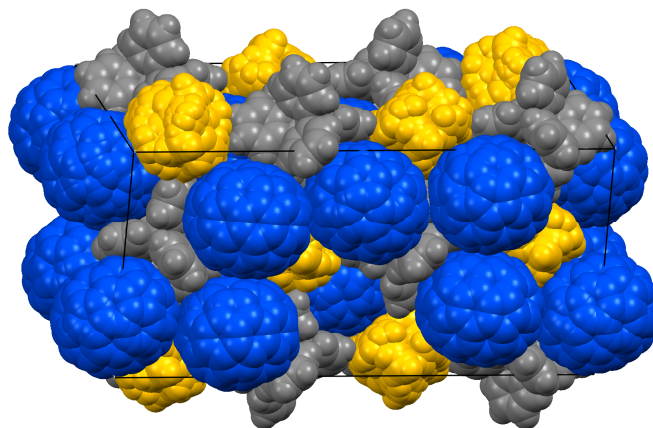
Les paramètres de maille du cocrystal JW1661 sont montrés au Tableau 7. La maille cristalline (Figure 89) est tétragonale avec un groupe d'espace  $I4_1/acd$ . Celle-ci compte un total de huit molécules. Le centrohexaïndane, montré en gris, est ordonné dans le cristal. Le fullerène  $C_{70}$ , montré en bleu, présente du désordre rotationnel le long de son axe aux pôles. Le fullerène  $C_{70}$  est donc représenté par une superposition d'orientations discrètes suivant une rotation autour de son axe aux pôles afin d'illustrer le désordre statique. Les molécules de solvant *o*-xylène, illustrées en jaune, sont très désordonnées, alors les



**Tableau 7. Données cristallographiques d'un complexe cristallin entre le centrohexaindane et le fullerène C<sub>70</sub> formé dans le solvant *o*-xylène (JW1661)**

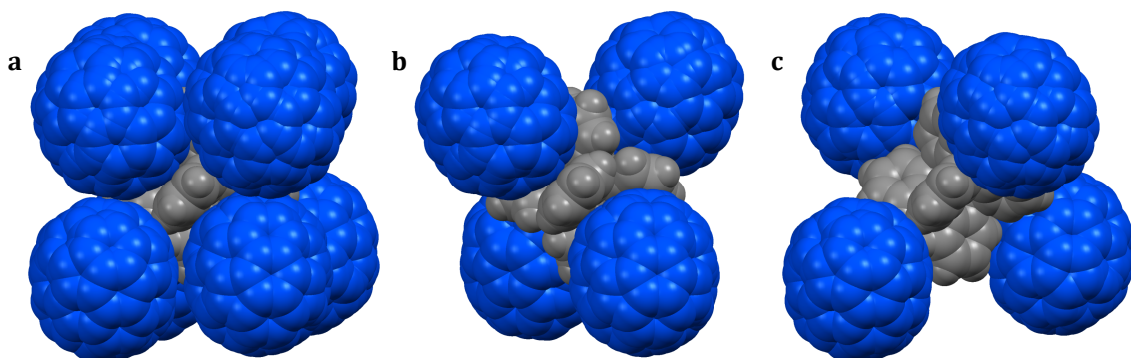
<b>Formule</b>	C <sub>41</sub> H <sub>24</sub> • 2C <sub>70</sub> • 2C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
<b>Système cristallin</b>	Tétragonal
<b>Groupe d'espace</b>	I4 <sub>1</sub> / acd
<b>Dimensions (Å)</b>	<i>a</i> 21.206(2) <i>b</i> 21.206(2) <i>c</i> 43.649(4)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 90 $\gamma$ 90
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	19628(3)
<b>Z</b>	8
<b>Densité calculée (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.631
<b>R<sub>1</sub></b>	0.1107
<b>wR<sub>2</sub></b>	0.2558
T = 100 K ; Bruker APEX II	

interactions impliquant le solvant ne seront pas analysées dans cette structure. Dans le cristal JW1661, toutes les unités centrohexaindane sont équivalentes, de même que toutes les molécules de fullerène. L'environnement autour de chaque unité centrohexaindane



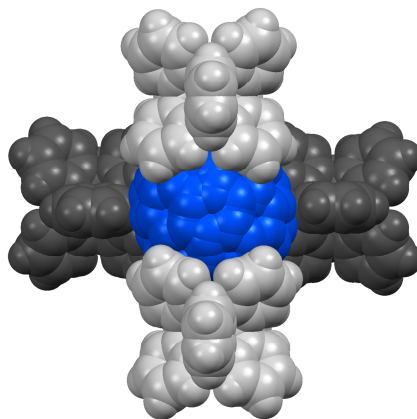
**Figure 89. Illustration de la maille du cristal JW1661. Les molécules sont montrées en format de type occupation de l'espace. Dans le cristal, le centrohexaindane est illustré en gris, alors que le fullerène C<sub>70</sub> est montré en bleu. Le solvant *o*-xylène présentant un désordre important est illustré en jaune.**

montre qu'elles sont toutes entourées de huit fullerènes avec lesquels elles sont en contact (Figure 90). Parmi ces huit fullerènes, quatre sont logés dans les cavités tribenzotriquinacène et participent dans des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , alors que les quatre autres se trouvent en périphérie près des extrémités triptindane et prennent part à des



**Figure 90.** Association des fullerènes autour du centrohexaïndane dans le cristal JW1661. Illustration de type occupation de l'espace. (a) Chaque molécule de centrohexaïndane interagit avec huit molécules de  $C_{70}$ , dont quatre sont logées au sein des cavités de type tribenzotriquinacène et quatre se trouvent en périphérie près des motifs triptindane. (b) Illustration des quatre fullerènes logés au sein des cavités du centrohexaïndane et interagissant via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . (c) Illustration des quatre fullerènes situés en périphérie du centrohexaïndane et interagissant via des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

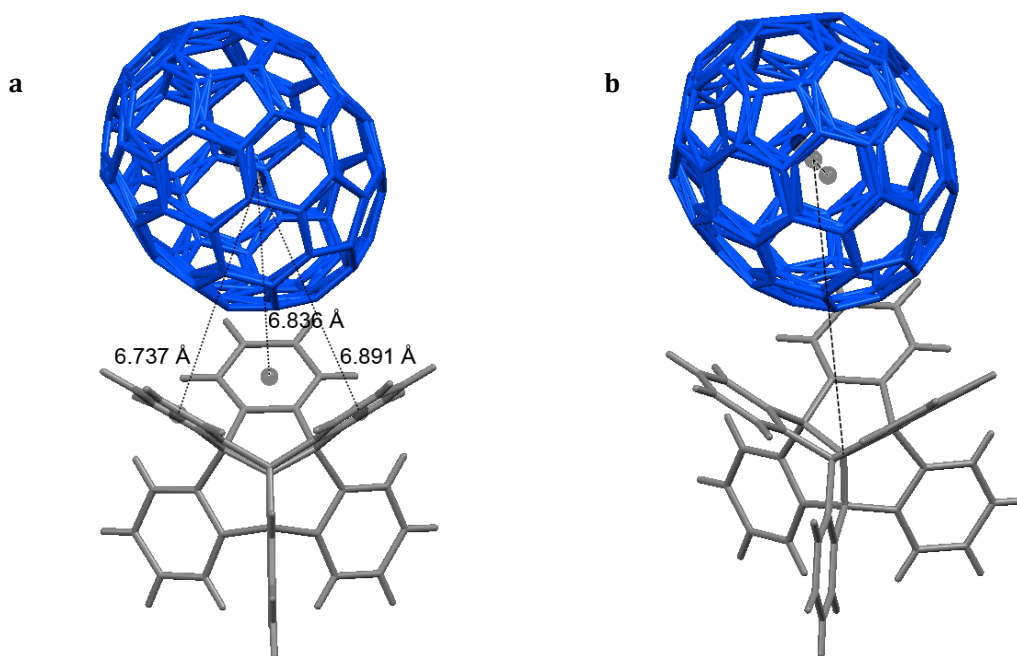
contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . L'environnement autour des unités  $C_{70}$  montre qu'elles interagissent avec quatre molécules de centrohexaïndane (Figure 91). Parmi ces quatre unités centrohexaïndane, deux participent dans des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  via une cavité tribenzotriquinacène, alors que les deux autres prennent part via leurs extrémités triptindane



**Figure 91.** Association du centrohexaïndane autour du fullerène  $C_{70}$  dans le cristal JW1661. Illustration de type occupation de l'espace. Chaque  $C_{70}$  interagit avec quatre centrohexaïndanes. Deux molécules de centrohexaïndane sont en contact avec le fullerène via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris pâle), alors que les deux autres font des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  (illustrées en gris foncé).

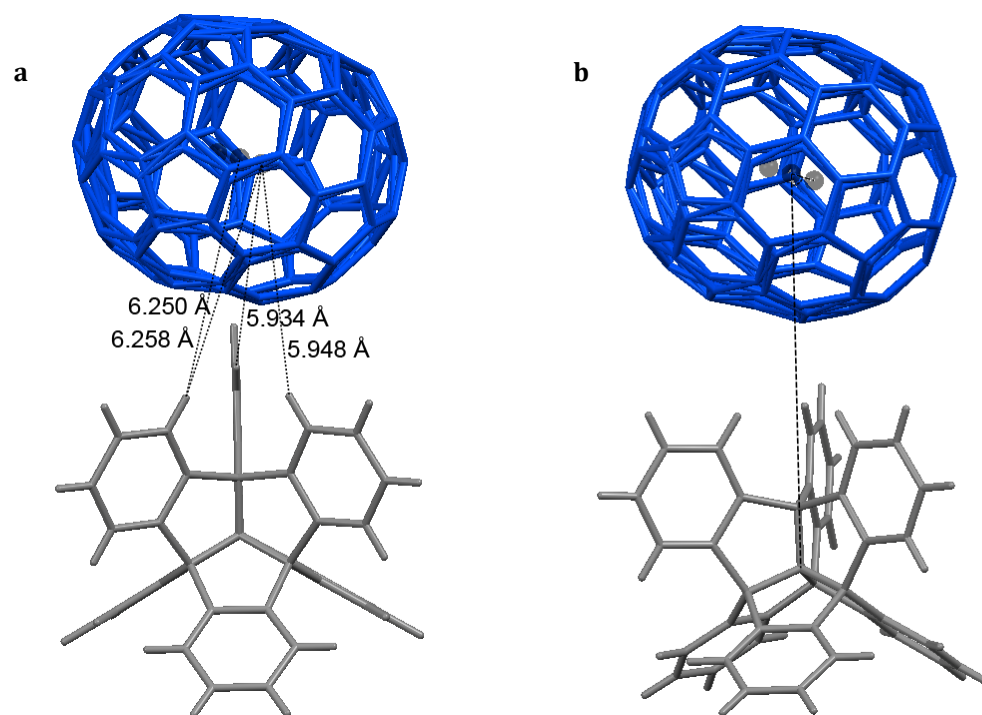
dans des contacts  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Nous pouvons donc conclure que le motif d'association entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{70}$  dans la structure solvatée JW1661 est analogue à ce que nous avons vu au chapitre précédant dans les cocristaux solvatés de centrohexaindane et de  $C_{60}$  (JW1640 et JW1747).

Ce portrait de l'organisation entre le centrohexaindane et le  $C_{70}$  est basé sur l'analyse de la grandeur des interactions intermoléculaires entre ces deux composés dans le cristal JW1661. Tout d'abord, les contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  sont présents quand la distance entre le centroïde du fullerène logé dans la cavité du centrohexaindane et le centroïde du cycle aromatique impliqué est inférieure à la limite considérée (Figure 92a). Dans la structure JW1661, le centrohexaindane se trouve près de l'une des demies  $C_{60}$  du fullerène  $C_{70}$ , alors la limite pour les contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  est fixée à 6.91 Å. Il est possible de constater que tous les aryles de la cavité tribenzotriquinacène impliquée dans l'association concave-convexe participent aux interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  avec le  $C_{70}$ . De plus, l'angle formé entre l'axe passant par les pôles du fullerène et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du



**Figure 92.** Analyse des contacts intermoléculaires  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{70}$  dans la structure JW1661. Représentation en format bâtonnets. (a) Grandeur des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. (b) Angle entre l'axe passant par les pôles du fullerène et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du centrohexaindane. L'angle mesuré est illustré par les lignes pointillées et sa valeur est de 35.7°.

centrohexaindane est de  $35.7^\circ$  (Figure 92b). Ce résultat confirme que la face tribenzotriquinacène du centrohexaindane est située plus près de l'un des pôles que de la ceinture équatoriale du fullerène  $C_{70}$ . Par la suite, dans le cristal JW1661 les contacts de type  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  ont lieu lorsque le  $C_{70}$  est situé à une extrémité triptindane et que la distance  $H_{\text{aryle}} \cdots \text{centroïde}$  est inférieure à  $6.41 \text{ \AA}$  si le contact a lieu sur l'une des demies  $C_{60}$  du fullerène (Figure 93a). Pour tous les hydrogènes de l'extrémité triptindane impliquée, les distances mesurées sont plus courtes que  $6.41 \text{ \AA}$ . Par contre, à la Figure 93a, on constate que l'hydrogène le plus à gauche se trouve à seulement  $6.26 \text{ \AA}$  du centroïde réel du  $C_{70}$ , alors que la limite fixée pour un contact  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  à l'équateur est de  $6.44 \text{ \AA}$ . Compte tenu de cette observation, on peut conclure que cet hydrogène interagit davantage à la ceinture équatoriale du  $C_{70}$ . Ceci est cohérent avec l'angle mesuré entre l'axe passant par les pôles du fullerène  $C_{70}$  et l'axe défini par les centroïdes des deux molécules qui est de

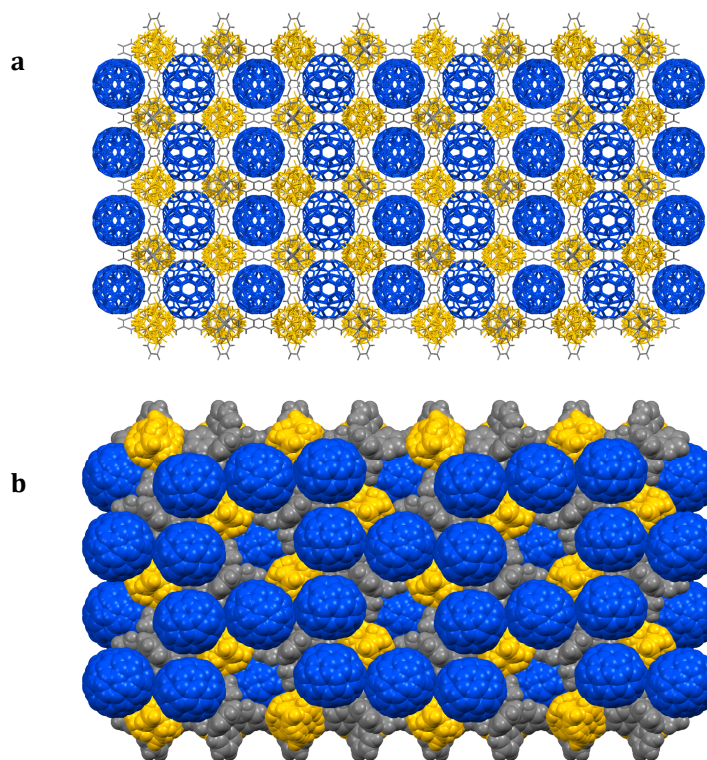


**Figure 93.** Analyse des contacts intermoléculaires  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{70}$  dans la structure JW1661. Représentation en format bâtonnets. (a) Grandeur des interactions  $C-H_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Les distances mesurées sont inscrites à côté de la ligne pointillée correspondante. (b) Angle entre l'axe passant par les pôles du fullerène et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du centrohexaindane. L'angle mesuré est illustré par les lignes pointillées et sa valeur est de  $72.3^\circ$ .

72.3° (Figure 93b). L'extrémité triptindane du centrohexaindane est donc plus près de la ceinture équatoriale que de l'un des pôles du  $C_{70}$ .

Dans le cristal JW1661, le solvant *o*-xylène est très désordonné, alors ses interactions intermoléculaires ne seront pas analysées. Néanmoins, il est possible de constater dans la Figure 89 que le solvant remplit les espaces libres aux extrémités de type 2,2'-spirobiindane. En effet, les fullerènes  $C_{70}$  garnissent les huit extrémités des quatre axes  $C_3$  constituées des unités tribenzotriquinacène d'un côté et triptindane de l'autre côté, laissant libres les six extrémités des trois axes  $C_2$  formées des unités 2,2'-spirobiindane. Ce comportement s'apparente beaucoup à ce qui a été observé au chapitre 3 pour les deux structures solvatées des cocristaux composés de centrohexaindane et de  $C_{60}$  (JW1640 et JW1747).

Une analyse plus globale du cristal JW1661 révèle qu'il n'y a pas présence de contacts  $C_{70}$ - $C_{70}$ . La structure est maintenue via l'association entre le centrohexaindane et le fullerène  $C_{70}$ , où le solvant vient remplir les espaces libres afin de donner une structure compacte. L'organisation tridimensionnelle de la structure est montrée à la Figure 94.



**Figure 94. Organisation tridimensionnelle présente dans la structure JW1661 avec vue dans le plan *ac*. (a) Représentation en format bâtonnets. (b) Représentation en format de type occupation de l'espace.**

L'absence de contacts entre les molécules de  $C_{70}$  dans le cristal JW1661 constitue une différence par rapport aux structures composées de  $C_{60}$ . Effectivement, les cocristaux présentés au chapitre 3 comportent tous des interactions  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  entre les molécules de  $C_{60}$ , qu'ils soient des solvates ou non. De plus, le fait que le fullerène  $C_{70}$  soit de type ellipsoïde induit une contrainte supplémentaire pour l'association avec le centrohexaïdane. En effet, l'angle formé entre l'axe passant par les pôles du fullerène et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du centrohexaïdane est un paramètre susceptible de varier dans les structures cristallines des cocristaux composés de  $C_{70}$ .

#### 4.1.4 - Caractérisations complémentaires

Les cocristaux formés de centrohexaïdane et de  $C_{70}$  ont d'abord été caractérisés par diffraction de poudre. Les pics du diffractogramme calculé à partir de la structure JW1661 ont été élargis artificiellement dans le but de les comparer plus facilement aux pics du diagramme expérimental. Le diffractogramme de poudre expérimental possède plusieurs ressemblances avec celui calculé à partir de la structure JW1661 (Figure 95). Il y a donc

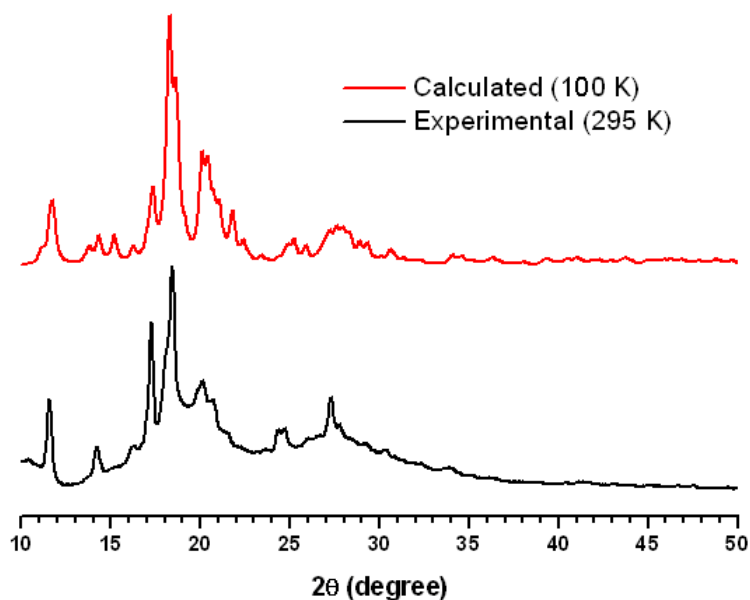
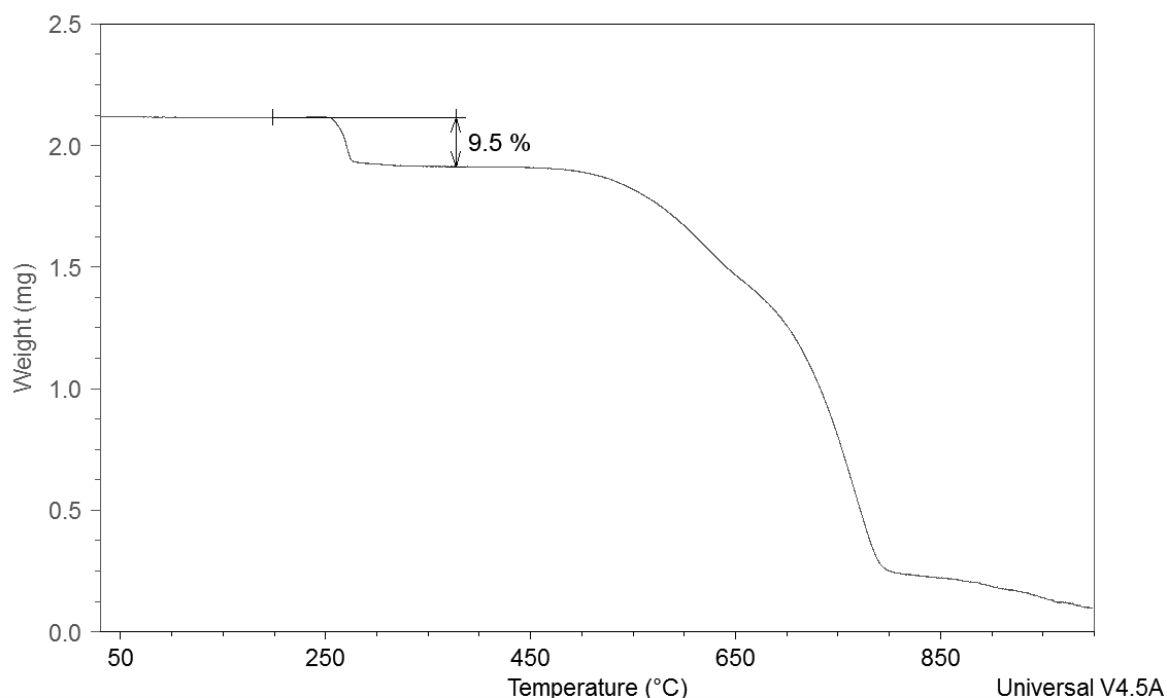


Figure 95. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaïdane et de  $C_{70}$  obtenus dans l'*o*-xylène. Le diagramme calculé à partir des données issues du monocristal JW1661 résolu à 100 K est montré en rouge. Le diagramme expérimental obtenu à 295 K est montré en noir.

lieu de penser que la forme cristalline majoritaire de l'échantillon correspond au cristal JW1661. Il y a toutefois quelques différences entre les deux diffractogrammes et les pics du diagramme expérimental sont larges. Ces défauts peuvent être attribués à la présence de plusieurs formes cristallines ou à la grande différence dans les températures d'acquisition. Malgré tout, il y a une certaine correspondance entre les diagrammes de poudre pour les cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{70}$  obtenus dans le solvant *o*-xylène.

Par la suite, nous avons employé l'analyse thermogravimétrique pour caractériser les cocristaux obtenus dans le solvant *o*-xylène. Selon la formule moléculaire du monocristal JW1661,  $C_{41}H_{24} \cdot 2C_{70} \cdot 2C_8H_{10}$ , le pourcentage massique de solvant attendu est de 8.8 %. Il est possible de voir qu'à partir d'environ 250 °C, un pourcentage de masse de 9.5 % est perdu. Cette perte de masse est en très bon accord avec la quantité de solvant *o*-xylène dans le cristal. Le solvant *o*-xylène possède une température d'ébullition de 144.4 °C<sup>165</sup>. Son comportement est donc influencé par le cristal parce qu'il sort de la structure à une température nettement supérieure. Bien que le solvant soit très désordonné dans le cristal, il interagit avec les molécules voisines de façon favorable dans la structure cristalline. À la



**Figure 96.** Analyse thermogravimétrique d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{70}$  obtenus dans le solvant *o*-xylène.



Figure 96, une perte de masse supplémentaire survient à partir d'une température de 450 °C. Cette perte de masse est attribuable à la sublimation du centrohexaindane suivie de celle du fullerène C<sub>70</sub> qui la chevauche. Rappelons que la sublimation du centrohexaindane pur survient à 420 °C d'après un article publié par Kuck<sup>109</sup>. La sublimation du fullerène C<sub>70</sub> est rapportée à une température de ~466 °C (739 K)<sup>166</sup>. Il est à noter qu'à partir de 800 °C, la perte de masse devient moins abrupte, comme si la perte du fullerène devenait plus difficile. À des températures aussi élevées, il devient toutefois difficile d'évaluer le comportement des molécules parce que la décomposition entre en jeu.

Globalement, les caractérisations complémentaires effectuées sur les cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>70</sub> soutiennent un niveau d'homogénéité satisfaisant. Il y a correspondance du diagramme de poudre expérimental avec celui calculé pour JW1661. D'après l'analyse thermogravimétrique, le pourcentage de solvant *o*-xylène perdu lors du chauffage des cocristaux est en bon accord avec la quantité de solvant contenue dans le monocristal JW1661.

## 4.2 - Analyse d'un échantillon de cocristaux désolvatés

Nous n'avons pas obtenu de cocristaux de centrohexindane et de C<sub>70</sub> sans solvant inclus. Par contre, nous avons avec succès désolvaté les cocristaux de centrohexindane et de C<sub>60</sub> obtenus dans le benzène (JW1747). Ceci nous a poussés à faire la même expérience avec les cocristaux de centrohexaindane et de C<sub>70</sub> issus de l'*o*-xylène (JW1661). Nous avons donc désolvaté un échantillon de cocristaux de façon thermique en chauffant jusqu'à 350 °C. Les cocristaux de centrohexaindane subissent la perte du solvant vers une température de 250 °C, alors que les autres composés subliment après 400 °C. Après refroidissement à température ambiante, nous avons observé que l'échantillon semble toujours cristallin. Le solide désolvaté diffracte en fait faiblement. Les paramètres de maille d'un monocristal issu de cet échantillon (JW1766) sont présentés au Tableau 8. Malheureusement, la qualité des cristaux après désolvatation n'est pas assez bonne pour permettre la détermination de la structure d'un monocristal. Par contre, il est très intéressant de constater que les paramètres de maille du cocrystal de C<sub>70</sub> désolvaté JW1766 sont très similaires aux paramètres de maille du cocrystal de C<sub>60</sub> désolvaté (JW1760, Tableau 6). En

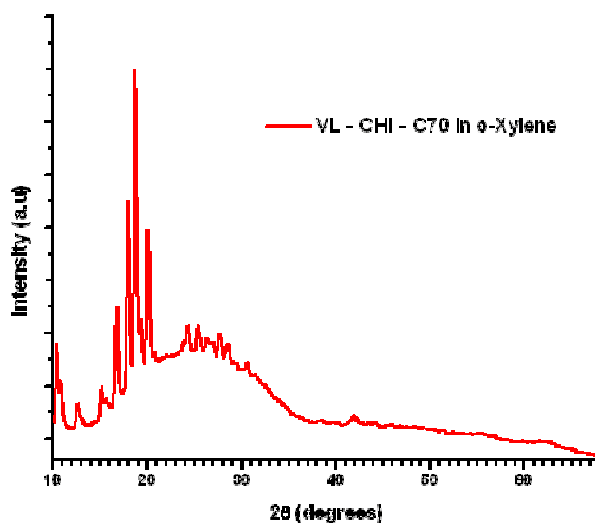


effet, le système cristallin est Hexagonal P dans les deux cas et les paramètres de maille  $a$  et  $b$ , de même que le volume, sont un peu plus grands dans le cas de la structure désolvatée

**Tableau 8. Paramètres de maille d'un monocristal de centrohexaindane et de fullerène  $C_{70}$  obtenu dans le solvant  $o$ -xylène après désolvatation à 350 °C (JW1766)**

<b>Système cristallin</b>	Hexagonal P
<b>Dimensions (Å)</b>	$a$ 27.1387(27) $b$ 27.1387(27) $c$ 10.2669(11)
<b>Angles (°)</b>	$\alpha$ 90 $\beta$ 90 $\gamma$ 120
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	6548(20)
T = 150 K ; Bruker Microstar	

contenant le  $C_{70}$ . Ces observations soutiennent que la phase désolvatée avec le  $C_{70}$  est peut-être analogue à la phase désolvatée avec le  $C_{60}$ . Pour avoir une confirmation, il faudrait résoudre la structure d'un monocristal, ce qui n'est actuellement pas possible parce que les cristaux désolvatés diffractent trop faiblement. Nous avons donc procédé à une analyse par diffraction de poudre des rayons X (Figure 97). Le diagramme de poudre confirme que l'échantillon désolvaté diffracte. Par contre, la présence d'une bosse sous les pics du diagramme illustre la présence de solide amorphe dans l'échantillon. Malgré tout, il a été possible de désolvater les cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{70}$  issus de l' $o$ -xylène et l'échantillon désolvaté présente toujours de la cristallinité.



**Figure 97. Diffractogramme de poudre d'un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{70}$  obtenus dans le solvant  $o$ -xylène, après désolvatation à 350 °C.**

### 4.3 - Conclusion sur l'association du centrohexaindane avec le fullerène C<sub>70</sub> à l'état cristallin

Dans ce chapitre, nous avons présenté une seule structure, celle de cocristaux constitués de centrohexaindane et de C<sub>70</sub> qui ont été obtenus dans le solvant *o*-xylène (JW1661). Il s'agit d'un solvate dont l'arrangement moléculaire est très similaire à ce qui a été observé dans les deux structures de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> solvatées présentées au chapitre 3 (JW1640 et JW1747). Dans le cristal JW1661, le centrohexaindane interagit avec huit unités C<sub>70</sub>, dont quatre sont logées dans les cavités de type tribenzotriquinacène et quatre se trouvent en périphérie près des extrémités de type triptindane. Dans le premier cas, les interactions intermoléculaires impliquées sont des contacts  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  via une association de type concave-convexe prévisible. Dans le second cas, ce sont des interactions C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$  qui interviennent entre les deux composés. Cet arrangement comble ainsi les huit extrémités des quatre axes C<sub>3</sub> du centrohexaindane, laissant libres les six extrémités de ses trois axes C<sub>2</sub>. Ce sont donc les molécules de solvant qui garnissent les six extrémités des trois unités 2,2'-spirobiindane pour donner une structure compacte. Comme pour toutes les structures des cocristaux composés de C<sub>60</sub>, la structure JW1661 ne comporte pas d'interactions entre deux unités centrohexaindane.

Le fullerène C<sub>70</sub> possède une forme ellipsoïde moins symétrique que le C<sub>60</sub> qui est de type sphérique. La mesure de l'angle entre l'axe passant par les pôles du C<sub>70</sub> et l'axe défini par les centroïdes du fullerène et du centrohexaindane permet de tenir compte de la nature ellipsoïde du fullerène dans l'analyse de la structure JW1661. Contrairement à toutes les structures formées de centrohexaindane et de C<sub>60</sub> présentées au chapitre 3, la structure constituée de C<sub>70</sub> présentée plus haut ne comporte pas de contacts de type  $\pi_{\text{fullerène}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ .

## **5 - Conclusions et perspectives**

## 5.1 - Conclusions sur l'association du centrohexaindane avec les fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> à l'état solide

Les fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> font partie d'une famille fascinante de composés récents qui trouvent déjà application dans la technologie de pointe, grâce à leur forme sphéroïde, leur réseau  $\pi$ -conjugué étendu, leur abilité à servir d'accepteur d'électrons, ainsi que d'autres propriétés. Leur utilisation de façon efficace en tant que composants dans des matériaux complexes requiert une capacité à contrôler leur inclusion et leur positionnement par rapport aux autres composants. Dans l'optique d'apprendre davantage sur les motifs d'association favorisés par les fullerènes, nous avons commencé à examiner leurs interactions avec des molécules conçues pour avoir des propriétés topologiques et électroniques complémentaires. En particulier, ces composés doivent posséder des surfaces aromatiques concaves s'harmonisant à la forme sphéroïde convexe des fullerènes. La reconnaissance moléculaire à l'état solide entre un composé de ce type, le centrohexaindane, et les fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> a été étudiée dans les deux chapitres précédents.

Notre hypothèse initiale, voulant que les faces de type tribenzotriquinacène du centrohexaindane puissent prendre part à des interactions favorables  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  de type concave-convexe, a été confirmée. En effet, ce motif d'association a été retrouvé dans tous les cristaux constitués de centrohexaindane et de fullerène, soit les quatre structures avec le fullerène C<sub>60</sub> et la structure avec le fullerène C<sub>70</sub>. En outre, il a été découvert que les fullerènes ont aussi la possibilité d'interagir avec le centrohexaindane via des contacts de type C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . En effet, la périphérie moléculaire du centrohexaindane présente plusieurs liaisons C-H disponibles pour ce type d'interaction. Il apparaît donc logique que les interactions C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$  puissent prendre part dans l'association à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes d'une façon complémentaire aux interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  de type concave-convexe. Nous avons d'ailleurs noté trois sites distincts où les hydrogènes aromatiques du centrohexaindane peuvent prendre part à des contacts de type C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ . Ces interactions peuvent avoir lieu près des quatre extrémités triptindane, près des six extrémités de type 2,2'-spirobiindane ou encore près des douze sites situés entre ces deux extrémités.

L'association à l'état solide du centrohexaindane avec le  $C_{60}$  et le  $C_{70}$  a généré des architectures tridimensionnelles particulières. Notamment, le centrohexaindane est un hydrocarbure non planaire rigide dont la symétrie  $T_d$  oriente les quatre faces concaves dans une géométrie tétraédrique. En ce qui a trait aux liaisons C-H situées à la périphérie du centrohexaindane, il y a celles situées près des quatre sites se trouvant à proximité des motifs triptindane s'opposant aux faces tribenzotriquinacène, qui sont aussi orientés dans une géométrie tétraédrique. D'un autre côté, il y a les liaisons C-H au voisinage des six sites se trouvant aux extrémités des motifs 2,2'-spirobiindane, lesquels sont pour leur part orientés dans l'une des six directions des trois axes cartésiens. En conséquence de cette topologie particulière, les assemblages moléculaires à l'état solide entre le centrohexaindane et les fullerènes via des interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  concave-convexe, de même que par le biais des contacts C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ , ont donné lieu à la formation de structures fascinantes. Typiquement, les interactions  $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$  impliquant les quatre faces concaves du centrohexaindane retiennent quatre fullerènes voisins dans une géométrie tétraédrique, alors que les contacts C-H<sub>aryle</sub>  $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$  auquel participent les quatre unités triptindane positionnent quatre fullerènes supplémentaires de manière tétraédrique, ainsi donnant lieu au motif caractéristique dans lequel le centrohexaindane est au centre d'un réseau de fullerènes à peu près cubique. Enfin, le centrohexaindane est une molécule aromatique rigide possédant plusieurs sites de reconnaissance aptes à reconnaître la surface aromatique courbée des fullerènes. Le centrohexaindane constitue donc un candidat de choix pour une association à l'état solide avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ .

## 5.2 - Perspectives

Notre compréhension dorénavant plus approfondie du comportement associatif des fullerènes avec des molécules possédant des motifs concaves complémentaires soulève de nouvelles questions et nous donne l'opportunité d'étendre notre travail, tant dans des directions simples et évidentes que vers d'autres avenues plus aventureuses. Par exemple, un simple prolongement de notre étude consisterait à examiner un échantillon de cocristaux de centrohexaindane et de  $C_{60}$  non solvatés obtenus dans le toluène. Il serait intéressant de vérifier via diffraction de poudre des rayons X si le chauffage de ces cristaux à 350 °C

conduit à la conversion de la phase minoritaire (JW1707) à la phase majeure que nous croyons plus stable (JW1648). Une telle étude viserait à illustrer en quoi certains changements structuraux mineurs peuvent donner lieu à une stabilisation accrue de l'état cristallin, tout en montrant plus clairement comment les mouvements moléculaires ont lieu dans les solides composés en partie de fullerènes. Un autre objectif immédiat étroitement relié à notre travail consisterait à faire une analyse par rayons X sur monocristal pour les cocristaux désolvatés contenant le  $C_{60}$  (JW1760) et ceux contenant le  $C_{70}$  (JW1766). Cette expérience serait particulièrement souhaitable dans le cas des cocristaux désolvatés de  $C_{70}$ , pour lesquels nous n'avons pas pu faire la comparaison du diffractogramme de poudre avec un diagramme calculé. En effet, dans le cas des cocristaux avec le  $C_{60}$ , nous avons eu la chance d'obtenir deux polymorphes non solvatés (JW1648 et JW1707) lors de la cocrystallisation dans le toluène. Nous avons donc pu conclure que le diffractogramme expérimental des cocristaux désolvatés ressemble davantage à celui calculé pour la phase désolvatée JW1648. Pour obtenir des monocristaux désolvatés analysables par rayons X, il faudra modifier les conditions de désolvatation thermique de façon à préserver la cristallinité des cocristaux. Cet objectif pourrait être atteint en diminuant le nombre de manipulations effectuées sur les cocristaux préalablement à la désolvatation ou en enlevant le solvant à une température inférieure sous pression réduite.

Nous savons maintenant que la topologie non planaire du centrohexaindane est propice à une association à l'état solide avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$ . Cette confirmation ouvre la voie à la conception de dérivés fonctionnalisés du centrohexaindane en vue d'étudier leur association à l'état solide avec les fullerènes. Les dérivés dodécahalogénés du centrohexaindane, où des halogènes (chlore, brome ou iode) substitueraient les douze hydrogènes situés aux extrémités 2,2'-spirobiindane, seraient des cibles intéressantes. Tel que mentionné au chapitre 1, la cocrystallisation des dérivés triptycényles hexahalogénés avec les fullerènes  $C_{60}$  et  $C_{70}$  a été effectuée précédemment avec succès dans notre groupe de recherche par le doctorant François Raymond. Des études de ce type sont d'un intérêt certain, car la fonctionnalisation de l'hôte permet d'envisager le contrôle de la position des molécules hôtes à l'état cristallin, pas seulement l'organisation des fullerènes par rapport aux molécules hôtes prises individuellement. Dans le cas des substituants halogénés, les interactions directionnelles halogène-halogène sont susceptibles de contribuer à guider le

positionnement des molécules hôtes. Cette nouvelle aptitude risque de permettre un niveau de contrôle plus élevé sur l'organisation collective des molécules hôtes et invitées.

Malheureusement, pour parvenir à la formation de dérivés dodécahalogénés du centrohexaindane, il faudra peut-être introduire la fonctionnalisation durant la synthèse ou même employer une autre voie de synthèse. En effet, la substitution de douze hydrogènes pour douze halogènes sur le centrohexaindane risque d'être problématique. Par exemple, Kuck et collaborateurs rapportent que les réactions fonctionnant bien sur un congénère plus court de la famille centropolyindane ne s'étendent pas nécessairement aux plus hauts membres de la famille<sup>109</sup>. Ils n'ont donc pas été en mesure de fonctionnaliser directement le centrohexaindane. En fait, le seul dérivé dodécafonctionnalisé du centrohexaindane obtenu par Kuck et collaborateurs est le dérivé comportant douze groupements méthoxy répartis aux six extrémités 2,2'-spirobiindane. Ce composé a été synthétisé via la voie propellane<sup>110, 123</sup>. La cocristallisation d'un dérivé centrohexaindane substitué par douze groupes méthoxys donneurs pourrait s'avérer intéressante, car les fullerènes ont un caractère accepteur- $\pi$ . Kuck et son groupe ont en outre réussi à faire l'hexabromation et l'hexaiodation d'un dérivé tribenzotriquinacène (1,4,7,10-tétraméthyltribenzotriquinacène), alors que ces réactions ont échoué sur le centrohexaindane<sup>109</sup>. Bref, la fonctionnalisation du centrohexaindane est une avenue attirante, mais celle-ci n'est pas triviale.

La compréhension du comportement des fullerènes à l'égard de molécules organiques aptes à en reconnaître la surface aromatique courbée est essentielle en vue d'améliorer la conception des matériaux optoélectroniques à base de fullerènes. Les cellules solaires organiques emploient souvent des dérivés de fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> tels que le PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle)<sup>94</sup> ou le PC<sub>71</sub>BM ([6,6]-phényl-C<sub>71</sub>-butanoate de méthyle) (Figure 98)<sup>171</sup>. Ces dérivés possèdent une solubilité accrue dans les

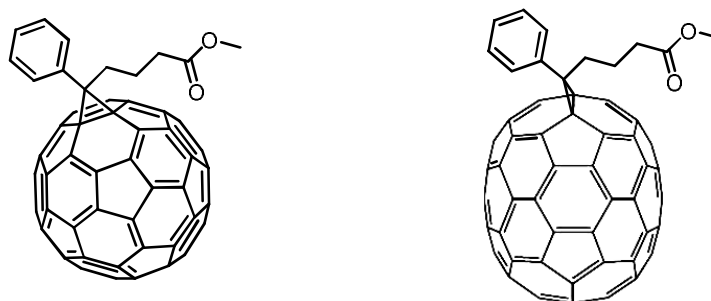


Figure 98. Structures du [6,6]-phényl-C<sub>61</sub>-butanoate de méthyle (PC<sub>61</sub>BM) (à gauche) et du [6,6]-phényl-C<sub>71</sub>-butanoate de méthyle (PC<sub>71</sub>BM) (à droite).

solvants organiques<sup>171</sup>. La solubilité des dérivés fullerène employés doit en effet être suffisante afin d'obtenir un bon rendement dans les cellules solaires photovoltaïques à base de polymère. Entre autres, il a été démontré que la solubilité du dérivé fullerène accepteur influence la nanomorphologie du mélange formé avec le donneur typique P3HT (poly-3-hexylthiophène-2,5-diyl)<sup>172</sup>. C'est pourquoi les dérivés des fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> surpassent leurs analogues non fonctionnalisés dans la conception des cellules solaires organiques. Étant donné l'aptitude du centrohexaindane à former des cocristaux avec les fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub>, il serait utile d'étudier sa cocrystallisation avec certains dérivés de fullerène typiquement employés dans les dispositifs photovoltaïques afin d'en examiner l'influence sur l'organisation à l'état solide. L'ajout du centrohexaindane ou de ses dérivés aux couches actives des dispositifs moléculaires sera également une idée à explorer dans le but de modifier l'organisation des fullerènes par rapport aux autres composants des couches actives.



# Annexe : Experimental Section

## General information

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification unless otherwise indicated. Anhydrous and oxygen-free diethyl ether was obtained by passing it through a column packed with activated alumina and supported copper catalyst (Glass Contour, Irvine, CA). Benzene was dried prior to use using 4 Å activated molecular sieves. Reactions requiring anhydrous conditions were carried out under prepurified nitrogen, which was further dried by passing it through a column containing anhydrous CaSO<sub>4</sub>.

Melting points were measured with a capillary melting-point apparatus (MEL-TEMP<sup>®</sup>) and are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific FTIR apparatus (Nicolet 6700) equipped with an ATR module (Thermo Scientific, Smart Orbit). Proton (<sup>1</sup>H) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400 instrument at 400 MHz, on a Bruker AV-500 at 500 MHz or on a Bruker AV-700 at 700 MHz. Carbon (<sup>13</sup>C) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-500 at 125 MHz or on a Bruker AV-700 at 175 MHz. Chemical shifts ( $\delta$ ) were measured with reference to an internal standard, which was dichloromethane (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\delta$ H 5.32,  $\delta$ C 53.84) or dimethyl sulfoxide ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO,  $\delta$ H 2.50,  $\delta$ C 39.52). Coupling constants ( $J$ ) are expressed in Hz. The abbreviations used for the description of peak multiplicities are s = singlet, d = doublet, t = triplet, m = multiplet, td = triplet of doublets and tt = triplet of triplets. High-resolution mass spectra (HRMS) were measured at the Centre régional de spectrométrie de masse du Département de chimie de l'Université de Montréal. Elemental analyses were measured at the Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. NMR spectra using Bruker AV-500 and Bruker AV-700 instruments were recorded at the Centre régional de résonance magnétique nucléaire du Département de chimie de l'Université de Montréal.

## **X-ray crystallographic analyses**

X-ray crystallographic analyses were carried out by crystallographer Dr. Thierry Maris using Cu K $\alpha$  radiation either at 100 K using a Smart APEX II diffractometer equipped with an Incoatec high-brilliance microsource or at 150 K using a Bruker AXS X8/Proteum Microstar diffractometer equipped with an FR591 rotating-anode generator and multilayer HELIOS optics. The collection of data and determination of lattice parameters were performed with the APEX2 suite of software<sup>173</sup>. Data were integrated using SAINT software<sup>174</sup>, and a multi-scan absorption correction was applied using SADABS<sup>175</sup>. The structures were solved with SHELXS-97, and refinement was performed using SHELXL<sup>176-177</sup>. Crystal structure analyses and high-resolution images were generated using Mercury 3.0 software<sup>178</sup>.

## **Powder X-ray diffraction analyses**

Powder X-ray diffraction analyses were carried out by crystallographer Dr. Thierry Maris. Assessments of the homogeneity of bulk crystalline samples were accomplished by comparing calculated diffraction patterns (generated using Mercury software)<sup>179</sup> with experimental patterns measured using copper radiation (Cu K $\alpha$ ;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) on a Bruker D8 diffractometer equipped with a 2D HI-STAR multiwire detector.

## **Thermogravimetry**

Thermogravimetric analyses were carried out on a high-resolution TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments) consisting of a precision balance, a platinum pan to load the sample, and a programmable furnace. The atmosphere in the sample chamber was purged with nitrogen gas during all experiments. Data were acquired using Thermal Advantage software<sup>180</sup>, and final data analyses were done using Universal

Analysis software<sup>181</sup>. Background thermal analyses with empty platinum pan were also recorded to take the expansion of nitrogen into account.

## Cocrystallizations

**C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (JW1640):** C<sub>60</sub> (10.0 mg, 0.0139 mmol) was dissolved in chlorobenzene (1.5 mL), and centrohexaindane (14.3 mg, 0.0277 mmol) was dissolved separately in chlorobenzene (1.5 mL). Both solutions were passed through 0.45 μm filters before being combined. The combined filtered solution was allowed to stand at 25 °C, and cocrystals appeared within 18 h. Unit cell parameters for JW1640 (T = 150 K): Monoclinic *C2/c*;  $a = 44.0447(15)$  Å,  $b = 21.6499(7)$  Å,  $c = 20.8161(8)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 115.976(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 17844.2(11)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho = 1.625$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0.0808$ ;  $wR_2 = 0.1886$ . Homogeneity of the bulk crystalline sample was verified using powder X-ray diffraction. The composition determined by crystallographic analysis was consistent with the results of thermogravimetry.

**C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (JW1747):** C<sub>60</sub> (10.0 mg, 0.0139 mmol) was dissolved in benzene (6.0 mL), and centrohexaindane (14.3 mg, 0.0277 mmol) was dissolved separately in benzene (6.0 mL). Both solutions were passed through 0.45 μm filters before being combined. The combined filtered solution was allowed to stand at 25 °C, and cocrystals appeared within 18 h. Unit cell parameters for JW1747 (T = 150 K): Orthorhombic *Ibca*;  $a = 20.9243(15)$  Å,  $b = 21.5419(14)$  Å,  $c = 39.265(2)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 17699(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho = 1.587$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0.1061$ ;  $wR_2 = 0.2550$ . Homogeneity of the bulk crystalline sample was verified using powder X-ray diffraction. The composition determined by crystallographic analysis was in good agreement with the results of thermogravimetry.

**C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> (JW1648 and JW1707):** C<sub>60</sub> (10.0 mg, 0.0139 mmol) was dissolved in toluene (4.0 mL), and centrohexaindane (14.3 mg, 0.0277 mmol) was dissolved separately in toluene (4.0 mL). Both solutions were passed through 0.45 μm filters before being

combined. The combined filtered solution was allowed to stand at 25 °C, and cocrystals appeared within 18 h. Unit cell parameters for JW1648 (T = 150 K): Trigonal  $P31m$ ;  $a = 26.1330(17)$  Å,  $b = 26.1330(17)$  Å,  $c = 10.0381(10)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $v = 5936.9(7)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 3$ ;  $\rho = 1.643$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0.0984$ ;  $wR_2 = 0.2338$ . Unit cell parameters for JW1707 (T = 150 K): Tetragonal  $I\bar{4}2d$ ;  $a = 24.891(2)$  Å,  $b = 24.891(2)$  Å,  $c = 12.8878(11)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 7985.0(11)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho = 1.629$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0.0780$ ;  $wR_2 = 0.2247$ . Determination of the major crystalline phase in the bulk crystalline sample was achieved using powder X-ray diffraction. Thermogravimetric analysis was performed to exclude the presence of solvated pseudopolymorphs.

**C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>70</sub> • 2C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (JW1661):** C<sub>70</sub> (10.0 mg, 0.0119 mmol) was dissolved in *o*-xylene (8.0 mL), and centrohexaindane (12.3 mg, 0.0238 mmol) was dissolved separately in *o*-xylene (8.0 mL). Both solutions were passed through 0.45 µm filters before being combined. The combined filtered solution was allowed to stand at 25 °C, and after 18 h cocrystals appeared. Unit cell parameters for JW1661 (T = 100 K): Tetragonal  $I4_1/acd$ ;  $a = 21.206(2)$  Å,  $b = 21.206(2)$  Å,  $c = 43.649(4)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 19628(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $\rho = 1.631$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_1 = 0.1107$ ;  $wR_2 = 0.2558$ . The *o*-xylene molecules are highly disordered in the lattice, and so the amount of *o*-xylene in the structure was verified using thermogravimetric analysis to confirm the molecular composition of the single crystal analyzed. Homogeneity of the bulk crystalline sample was also verified using powder X-ray diffraction.

## Thermogravimetric analyses

**Cocrystals of centrohexaindane and C<sub>60</sub> obtained in chlorobenzene:** The bulk sample was heated from 25 °C to 120 °C at a rate of 10 °C/min, then heated from 120 °C to 380 °C at a rate of 1 °C/min, and finally heated from 380 °C to 800 °C at a rate of 5 °C/min.

**Cocrystals of centrohexaindane and C<sub>60</sub> obtained in benzene:** The bulk sample was heated from 25 °C to 140 °C at a rate of 10 °C/min, then heated from 140 °C to 260 °C at a rate of 2 °C/min, and finally heated from 260 °C to 850 °C at a rate of 5 °C/min.

**Cocrystals of centrohexaindane and C<sub>60</sub> obtained in toluene:** The bulk sample was heated from 25 °C to 900 °C at a rate of 5 °C/min.

**Cocrystals of centrohexaindane and C<sub>70</sub> obtained in *o*-xylene:** The bulk sample was heated from 25 °C to 220 °C at a rate of 10 °C/min, then heated from 220 °C to 290 °C at a rate of 2 °C/min, and finally heated from 290 °C to 1000 °C at a rate of 5 °C/min.

## Desolvation experiments

**Desolvation of C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>60</sub> • 2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:** A sample of cocrystals of centrohexaindane and C<sub>60</sub> obtained in benzene was heated to 300 °C at a rate of 10 °C/min, kept at 300 °C for 30 min, and then cooled to 25 °C to give sample JW1760. The quality of the resulting desolvated cocrystals was not high enough to allow single-crystal structure determination. Unit cell parameters for JW1760 (T = 150 K): Hexagonal *P*;  $a = 26.3573(40)$  Å,  $b = 26.3573(40)$  Å,  $c = 10.0772(20)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 6062(6)$  Å<sup>3</sup>. Crystallinity of the bulk desolvated sample was assessed using powder X-ray diffraction.

**Desolvation of C<sub>41</sub>H<sub>24</sub> • 2C<sub>70</sub> • 2C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>:** A sample of cocrystals of centrohexaindane and C<sub>70</sub> obtained in *o*-xylene was heated to 350 °C at a rate of 10 °C/min, kept at 350 °C for 30 min, and then cooled to 25 °C to give sample JW1766. The quality of the resulting desolvated cocrystals was not high enough to allow single-crystal structure determination. Unit cell parameters for JW1766 (T = 150 K): Hexagonal *P*;  $a = 27.1387(27)$  Å,  $b = 27.1387(27)$  Å,  $c = 10.2669(11)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 6548(20)$  Å<sup>3</sup>. Crystallinity of the bulk desolvated sample was assessed using powder X-ray diffraction.

## Synthesis of centrohexaindane

Centrohexaindane was synthesized using the *propellane route* (Figure 99) according to procedures reported by Kuck and collaborators<sup>96, 110, 125, 136</sup>. Modifications were made to the original procedures reported in the literature, and these modifications are indicated below when applicable.

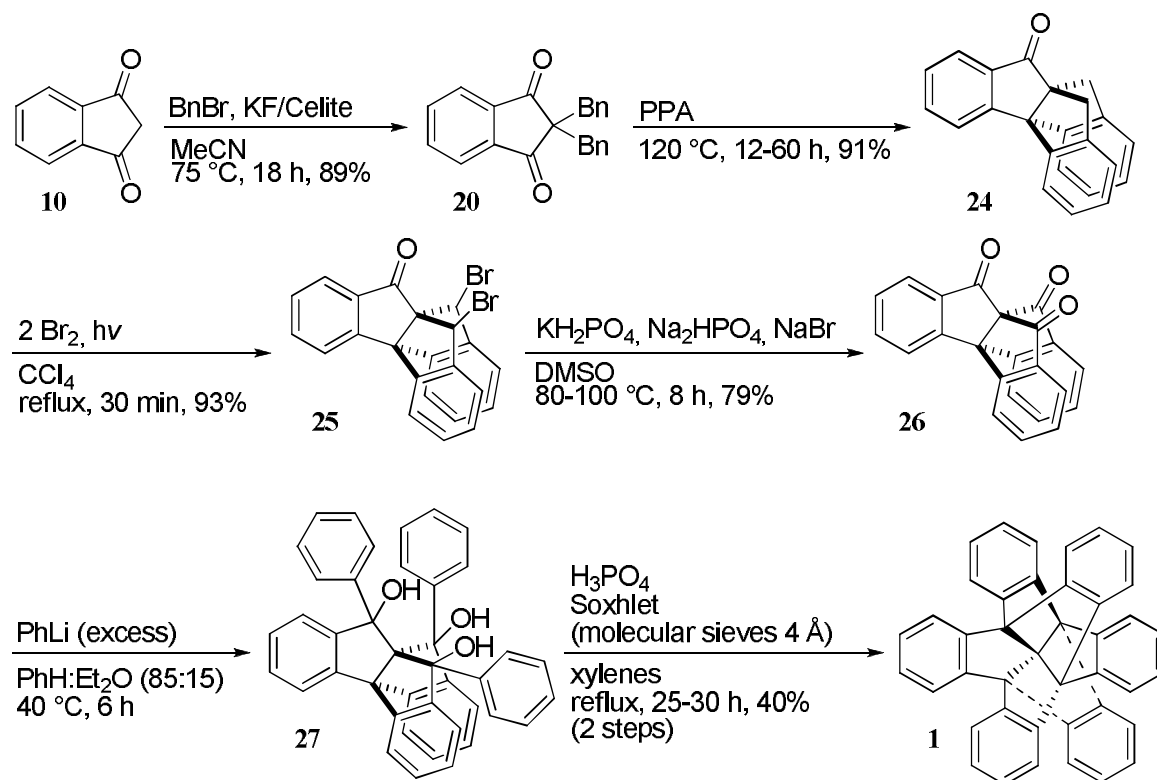


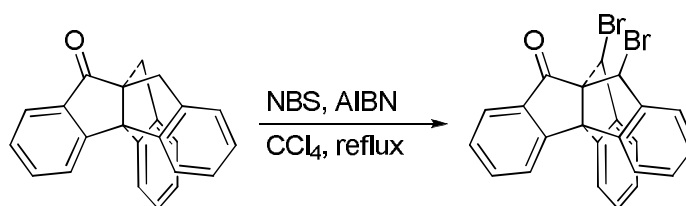
Figure 99. Synthesis of centrohexaindane following the *propellane route* reported by Kuck *et al.*

**2,2-Dibenzylindane-1,3-dione (20).** Compound 20 was synthesized as described previously by Kuck and coworkers<sup>125</sup>.

**Triptindan-9-one (24).** Compound 24 was synthesized as described previously by Kuck and coworkers<sup>136</sup>. However, we found it useful to finely powder 2,2-dibenzylindane-1,3-dione using a mortar and pestle prior to reaction in order to increase the surface area and

reactivity. Otherwise, the time required for the reaction to proceed was much longer than what was reported.

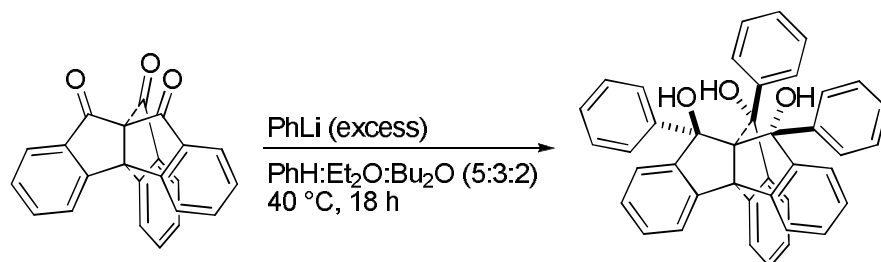
**10,11-Dibromotriptindane-9-one (25).** The synthesis of compound **25** was reported by Kuck and collaborators<sup>136</sup>. Nevertheless, we found it more convenient to perform the two-fold bromination using *N*-bromosuccinimide and azobisisobutyronitrile under reflux in carbon tetrachloride, instead of employing liquid bromine in carbon tetrachloride under irradiation. The modified conditions make the reaction easier to follow through the disappearance of *N*-bromosuccinimide and the appearance of succinimide, which are both very poorly soluble in carbon tetrachloride. *N*-Bromosuccinimide is denser than the solvent and sinks to the bottom, whereas succinimide is less dense and floats on the surface. Prior to use, *N*-bromosuccinimide was purified by crystallization from water. Our modified procedure is summarized below:



At room temperature under nitrogen, triptindane-9-one (**24**; 2.000 g, 6.486 mmol), azobisisobutyronitrile (0.117 g, 0.713 mmol) and *N*-bromosuccinimide (2.309 g, 12.97 mmol) were combined in a flask, and carbon tetrachloride (35 mL) was added. The mixture was heated to reflux and stirred under nitrogen, and the reaction was followed by thin-layer chromatography. After the reaction was complete, the resulting suspension was filtered under vacuum. The filtered solid was rinsed with small volumes of carbon tetrachloride, in which succinimide formed during the reaction is essentially insoluble. Volatiles were removed from the combined filtrate and washings by evaporation under reduced pressure. This yielded the product as an orange solid residue, which was used in the subsequent reaction without any further purification.

**Triptindane-9,10,11-trione (26).** Compound **26** was synthesized as described previously by Kuck and coworkers<sup>136</sup>.

**9,10,11-Triphenyltriptindane-9,10,11-triol (27).** The synthesis of compound **27** was reported by Kuck and collaborators<sup>96</sup>. We noted that the major product obtained in this reaction is the racemic  $C_3$ -symmetric triol, and we found it more convenient to modify the procedure so that this compound can be obtained as a single pure product.

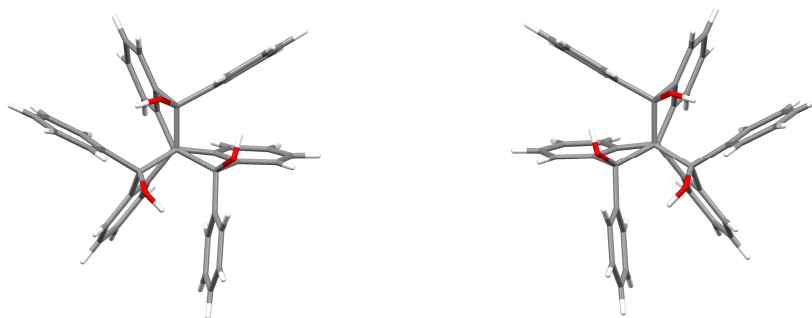


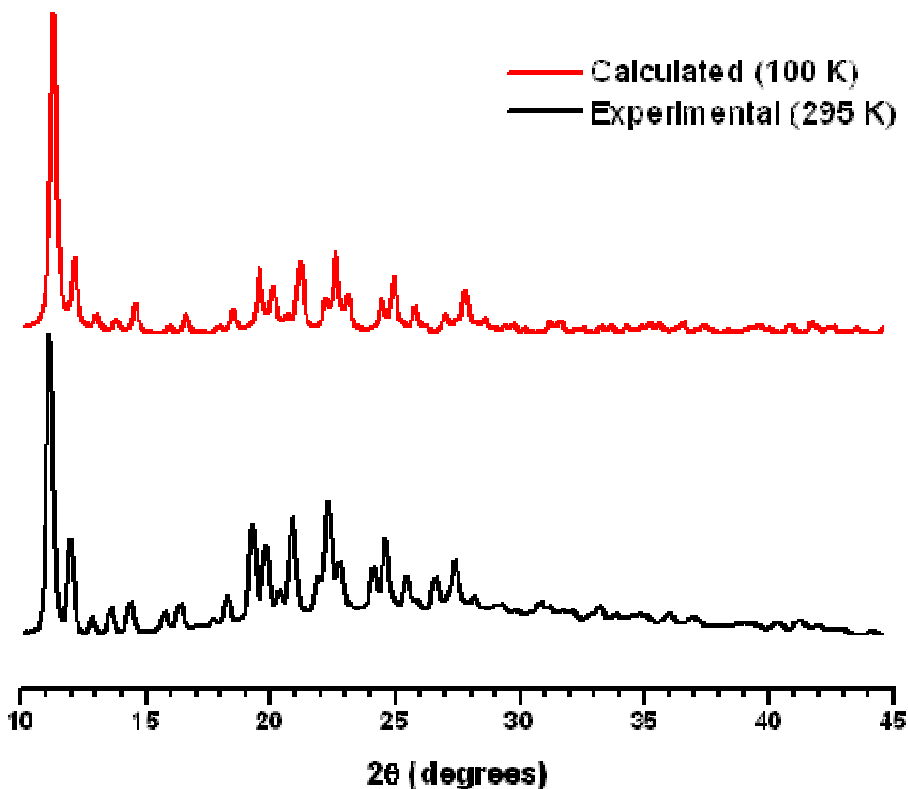
At 0 °C under nitrogen, a solution of phenyllithium in dibutyl ether (1.8 M, 17.5 mL, 31.5 mmol) was diluted with anhydrous diethyl ether (26 mL). By means of a cannula, the diluted solution was added dropwise under nitrogen to a stirred suspension of triptindane-9,10,11-trione (**26**; 500 mg, 1.49 mmol) in anhydrous benzene (48 mL). After addition, the mixture was heated to 40 °C and stirred under nitrogen for 18 h. The solution was cooled to room temperature, diluted with diethyl ether (50 mL) and then treated with water (50 mL). The organic layer was separated, and the aqueous layer was extracted three times with diethyl ether. The combined organic layers were washed with brine, dried with anhydrous magnesium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the residue was triturated with a small volume of toluene. The solid in suspension was then separated by filtration and washed with toluene. The colorless solid obtained was dried under vacuum (297 mg, 0.521 mmol, 35%). The product proved to be a pure sample of racemic  $C_3$ -symmetric triol with  $R_f = 0.38$  in 100% dichloromethane. An analytically pure sample was prepared by flash chromatography in 100% dichloromethane followed by crystallization from toluene: mp 280 °C (dec); FTIR (ATR) 3551, 3541, 3070, 3030, 1595, 1515, 1485, 1473, 1444, 1326, 1298, 1229, 1187, 1166, 1141, 1058, 1033, 927, 884, 856, 758, 741, 703, 615, 562, 521, 454, 429  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , recorded immediately after dissolution) **Single conformer**:  $\delta$  8.17 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz), 7.81 (d, 3H,  $J = 7.7$  Hz), 7.38 (td, 3H,  $J_1 = 1.0$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz), 7.32-7.30 (m, 3H), 7.03 (td, 3H,  $J_1 = 1.0$  Hz,  $J_2 = 7.4$  Hz), 6.92 (tt, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.2$  Hz), 6.35-6.33 (m, 3H), 6.29 (d, 3H,  $J = 7.6$  Hz), 5.23 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz), 3.72 (s, 3 H);  $^1\text{H NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , recorded 48 h after dissolution) **Two conformers (2:1)**: major conformer  $\delta$  8.17 (d, 3H,  $J =$



7.2 Hz), 7.81 (d, 3H,  $J = 7.7$  Hz), 7.38 (td, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz), 7.32-7.30 (m, 3H), 7.03 (td, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.4$  Hz), 6.92 (tt, 3H,  $J_1 = 1.2$  Hz,  $J_2 = 7.2$  Hz), 6.35-6.33 (m, 3H), 6.29 (d, 3H,  $J = 7.6$  Hz), 5.23 (d, 3H,  $J = 7.2$  Hz), 3.73 (s, 3 H); minor conformer  $\delta$  7.86 (d, 3H,  $J = 7.6$  Hz), 7.42 (td, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz), 7.31 (td, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.5$  Hz), 7.25 (tt, 3H,  $J_1 = 1.1$  Hz,  $J_2 = 7.4$  Hz), 7.19 (d, 3H,  $J = 7.6$  Hz), 1.61 (s, 3 H);  $^{13}\text{C}$  NMR (175 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , recorded 48 h after dissolution) **Two conformers (2:1):**  $\delta$  150.99, 149.49, 147.00, 146.27, 143.57, 141.58, 130.85 (2C), 129.37, 129.26, 128.80, 127.98 (2C), 127.95, 127.33, 126.94 (2C), 126.89, 126.57 (2C), 125.40, 123.74, 123.69, 123.41, 94.31, 91.80, 89.22, 88.58, 74.49, 69.52; HRMS (ESI) calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{34}\text{NO}_3$  ( $\text{M} + \text{NH}_4$ ) $^+$   $m/z$  588.25332, found 588.25373; HRMS (ESI) calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{NaO}_3$  ( $\text{M} + \text{Na}$ ) $^+$   $m/z$  593.20872, found 593.2091. Anal. calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_3$ : C, 86.29; H, 5.30. Found: C, 86.22; H, 5.23.

A sample of  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol prepared as described above (16.0 mg) was dissolved in hot toluene (3 mL). The solution was allowed to cool to room temperature, and colorless crystals appeared within 48 h. An X-ray diffraction analysis was performed on a single crystal taken from the sample. The solved crystal structure (JW1721) contains a 1:1 ratio of  $C_3$ -symmetric enantiomers. Unit cell parameters for JW1721 (T = 100 K):  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{O}_3$ ; Trigonal  $R\bar{3}$ ;  $a = 38.5268(7)$  Å,  $b = 38.5268(7)$  Å,  $c = 10.0004(2)$  Å;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 12855(4)$  Å $^3$ ;  $Z = 18$ ;  $\rho = 1.327$  g/cm $^3$ ;  $R_1 = 0.0399$ ;  $wR_2 = 0.1060$ . Homogeneity of the bulk crystalline sample was verified using powder X-ray diffraction (Figure 100).





**Figure 100.** Powder X-ray diffraction pattern for a sample of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol crystallized from toluene. The calculated pattern using data from the single crystal JW1721 solved at 100 K is shown in red. The experimental pattern obtained at 295 K is shown in black.

The synthesis of the triol described above was modified from the original procedure published by Kuck and coworkers<sup>96</sup>. In the work of Kuck's group, the reported crude mixture of isomeric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triols was not purified. In our work, the product was purified by trituration with toluene. This purification yields only the  $C_3$ -symmetric triol as a racemic mixture, possibly because it is less soluble than the less symmetric isomer. In the publication of Kuck's group, the presence of diastereoisomers was supported by MPLC and MS. In our work, no evidence for the presence of diastereoisomers in the purified solid obtained by trituration was observed. Indeed, the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the purified 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol supports the presence of a  $C_3$ -symmetric product, because there are only nine different multiplets in the aromatic region. A mixture of diastereoisomers would give a more complex  $^1\text{H}$  NMR spectrum. In the spectrum of the triol recorded immediately after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), all NMR multiplets are well separated. It is interesting to note that nine multiplets are observed rather than

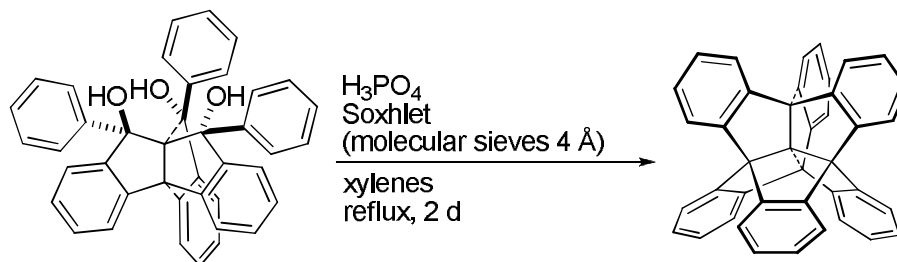
seven. Owing to the hindered structure of  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol, the three phenyl rings are not able to rotate freely in solution. As a result of the slow rate of rotation, each of the five protons gives its own signal when the  $^1\text{H}$  NMR is recorded in solution at room temperature. Together with the four different protons of the triptindane moiety, this results in nine different aromatic multiplets because of the  $C_3$  symmetry of the triol. Moreover, four multiplets are broad in this spectrum because of the three hindered phenyl rings. Indeed, the four broad signals correspond to the phenyl protons oriented *ortho* or *meta* with respect to the substituted position.

All  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded for  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol contained more than the expected number of signals because of the presence of multiple slowly-interconverting conformers in solution. When this compound, as initially isolated, is dissolved in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , it first appears to exist as a single conformer, but with time an equilibrium with another conformer is established. In particular, this is revealed by the appearance of new multiplets in  $^1\text{H}$  NMR spectra of the triol recorded after 24 h in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (see spectra included below). The hypothesis of the formation of another conformer when solutions of the triol are left standing, rather than alternative explanations such as aggregation phenomena or decomposition, is also supported by a DOSY NMR experiment in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Indeed, the observed diffusion constants were found to be similar for both species observed in the NMR spectrum (see data below). Therefore,  $^1\text{H}$  NMR spectra of the triol needed to be recorded immediately after dissolution of the triol to avoid the complicating presence of more than one conformer in solution. Because of the poor solubility of  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol and the presence of quaternary carbons, recording of  $^{13}\text{C}$  NMR spectra required a large number of scans, which increased the acquisition time and allowed the dissolved molecules to undergo conformational changes. This is why we finally recorded a  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of a solution containing significant amounts of both conformers, 48 h after dissolution of the triol in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Presence of both conformers was supported by an  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the same sample, also recorded 48 h after dissolution. However, in this  $^1\text{H}$  NMR spectrum, four aromatic multiplets are missing for the second conformer (minor). Obviously, these correspond to the four broad signals observed in the spectrum of the first conformer

(major). We believe that these multiplets are masked in the NMR spectrum because they are so broad that they are lost in the baseline, as was also observed when  $^1\text{H}$  NMR spectra of the triol were recorded in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  at room temperature (see spectra below).

We recorded  $^1\text{H}$  NMR spectra of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  at room temperature. As in the case of  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , new NMR multiplets appeared with time when freshly isolated samples of the triol were dissolved in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ . Heating was found to accelerate this phenomenon (see spectra below). We reasoned that recording NMR spectra at high temperature could average signals or favor the most stable conformer, thus allowing us to get  $^{13}\text{C}$  NMR spectra with the expected number of signals (15). However,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra recorded at 125 °C were even more complex than those recorded at room temperature. It seems that heating gives access to more conformations in solution. In fact, heating the  $C_3$ -symmetric triol at 125 °C in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  is not enough to allow complete and free rotations of its three hindered phenyl rings. We could not heat the NMR probe at temperatures higher than 125 °C, and further heating is likely to cause degradation of the triol in solution.

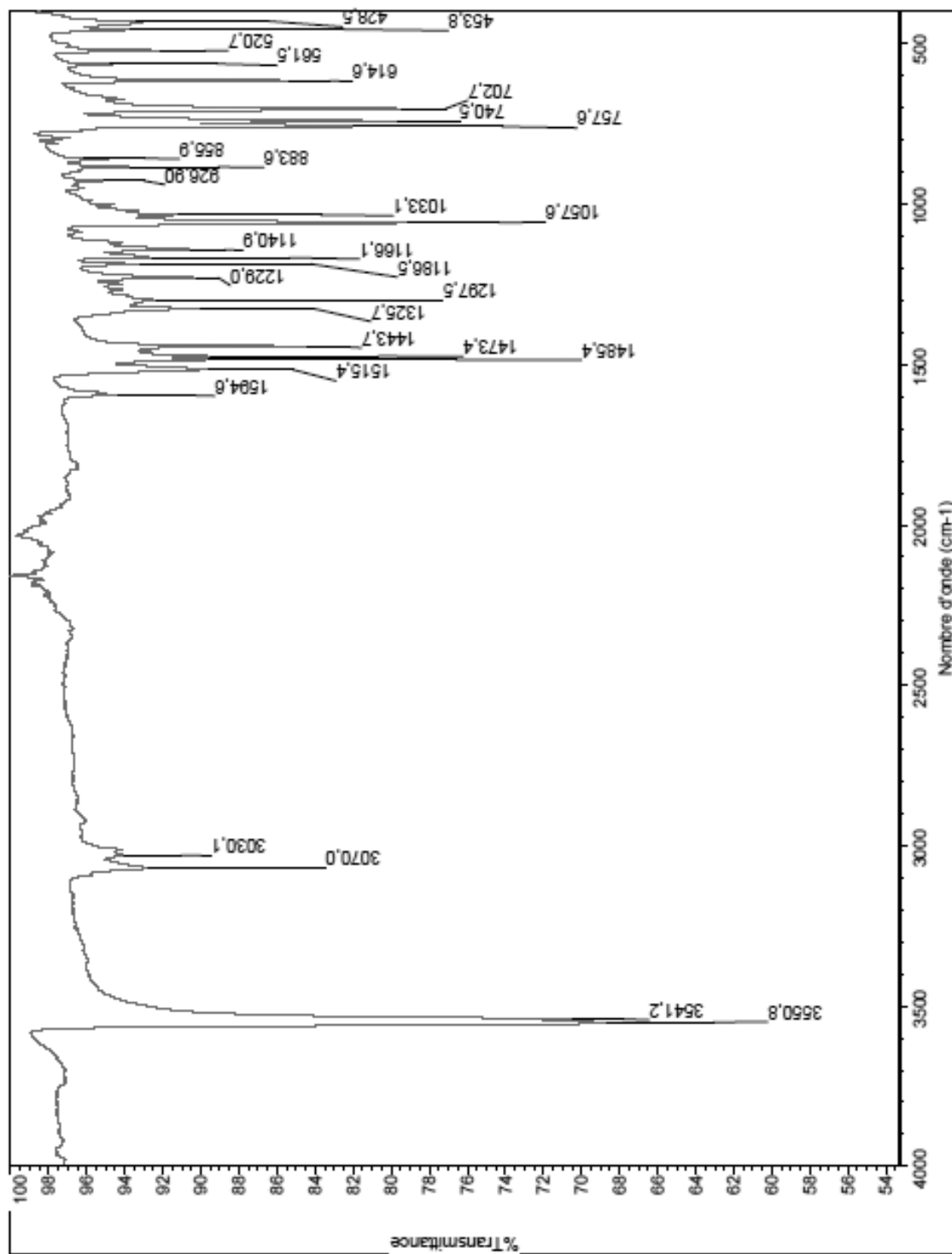
**Centrohexaindane (1).** The synthesis of compound **1** was reported by Kuck and coworkers<sup>96</sup>. However, we worked on a significantly smaller scale, so we needed to adapt the conditions for the reaction by diluting the reaction mixture. We also used the purified  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol as starting material for the reaction.



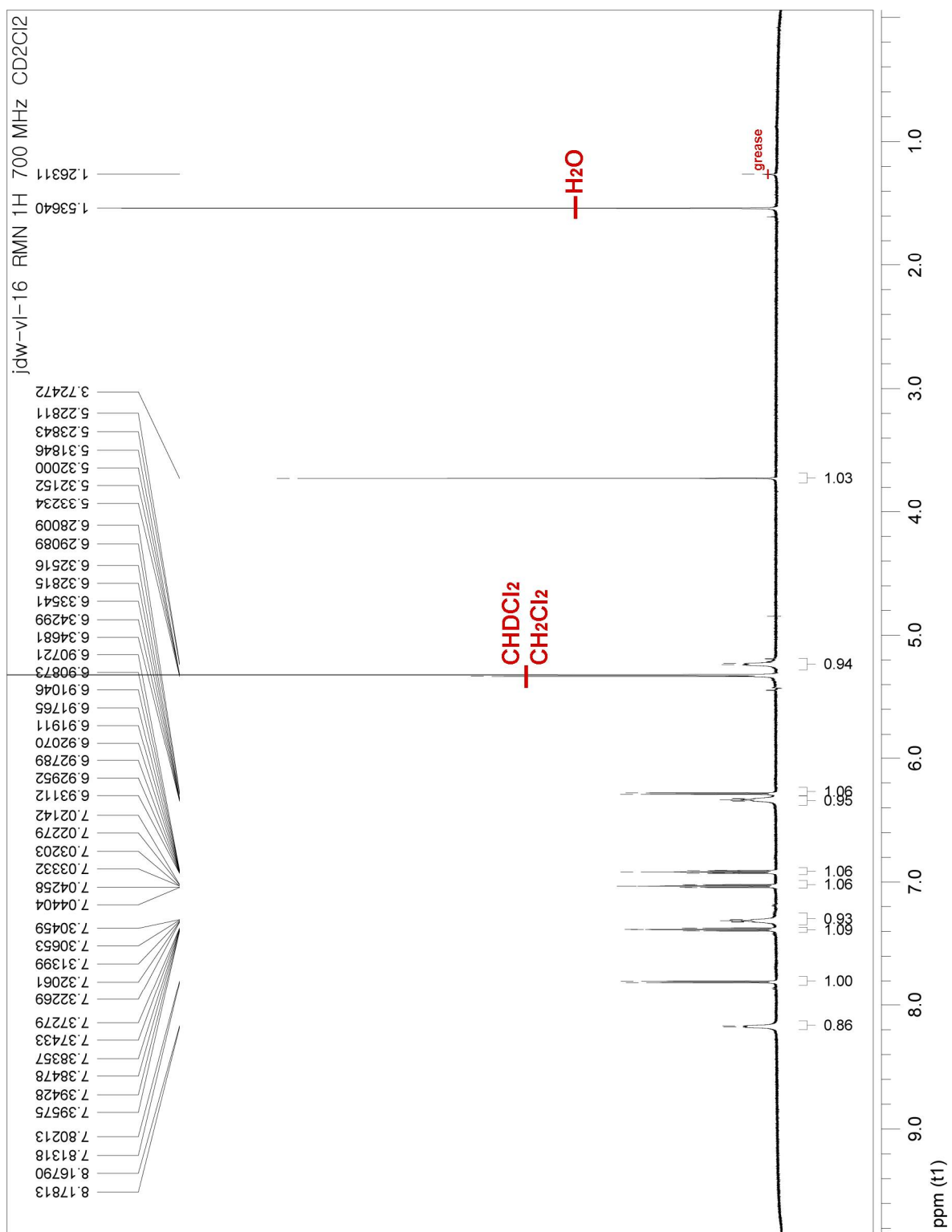
Pure  $C_3$ -symmetric 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol (**27**; 83 mg, 0.15 mmol) was suspended in xylenes (8 mL), and phosphoric acid (0.15 mL, 1.685 g/mL, 2.6 mmol) was added. The reaction flask was connected to a condenser using an adapter containing cotton wool covered with activated 4 Å molecular sieves to allow the vapours to pass through, so

that it would act as a small-scale Soxhlet filled with molecular sieves. The reaction apparatus was thermally isolated to allow the vapours to reach the condenser, pass through the molecular sieves, then condense in the flask. The biphasic mixture was heated to reflux and stirred, which caused the starting material to dissolve. After two days, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature and was then treated with water (20 mL) and toluene (20 mL). The phases were separated, and the aqueous layer was extracted three times with toluene. The combined organic phases were washed once with brine, dried with anhydrous magnesium sulfate, and filtered. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. Purification by flash chromatography (10% toluene/carbon disulfide) afforded a colorless solid (53 mg, 0.10 mmol, 70%) with  $R_f = 0.42$  in 10% toluene/carbon disulfide.  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts for purified centrohexaindane matched those reported in the literature<sup>96</sup>.

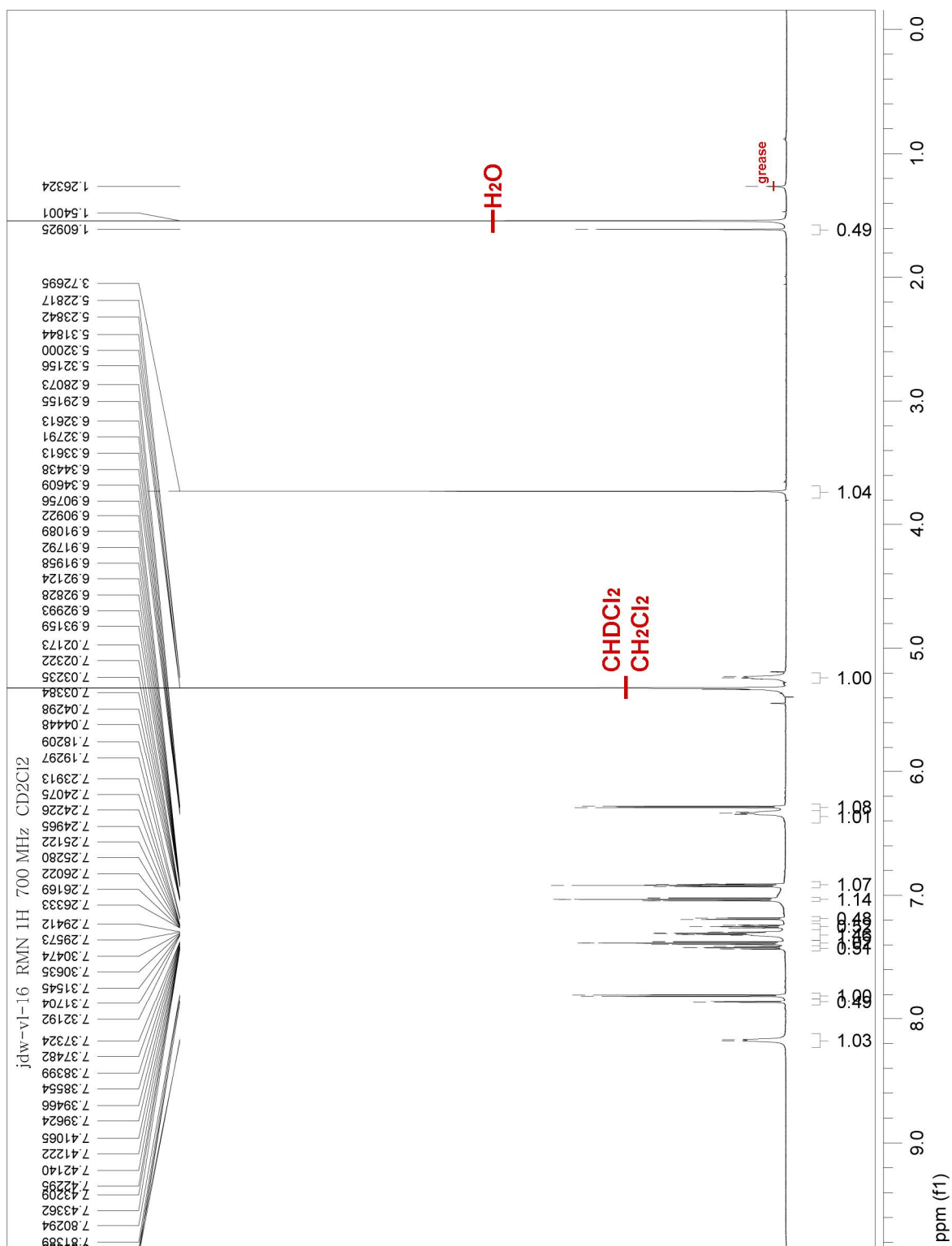
## FTIR (ATR) spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol



$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded immediately after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 700 MHz)

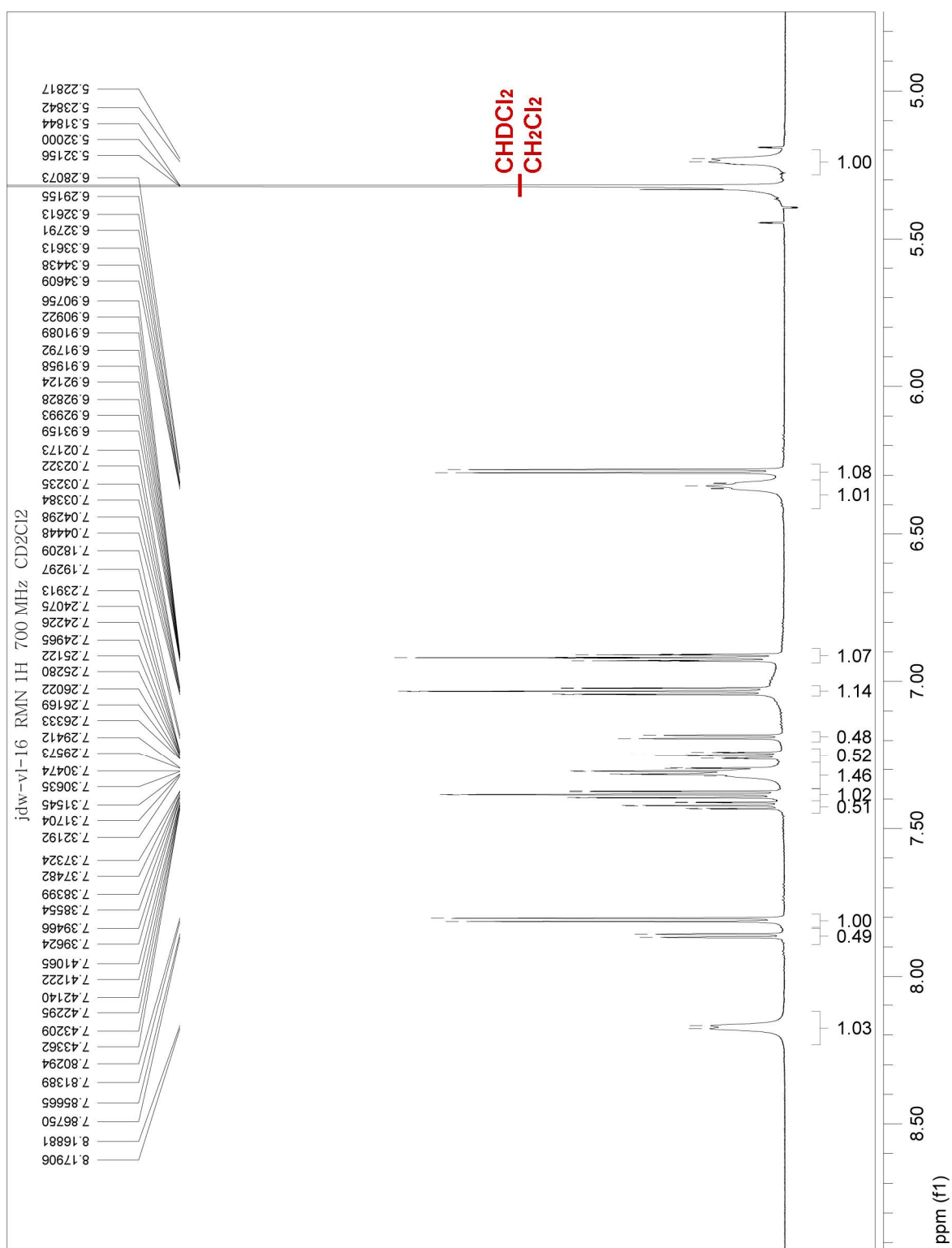


**$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 48 h after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 700 MHz)**

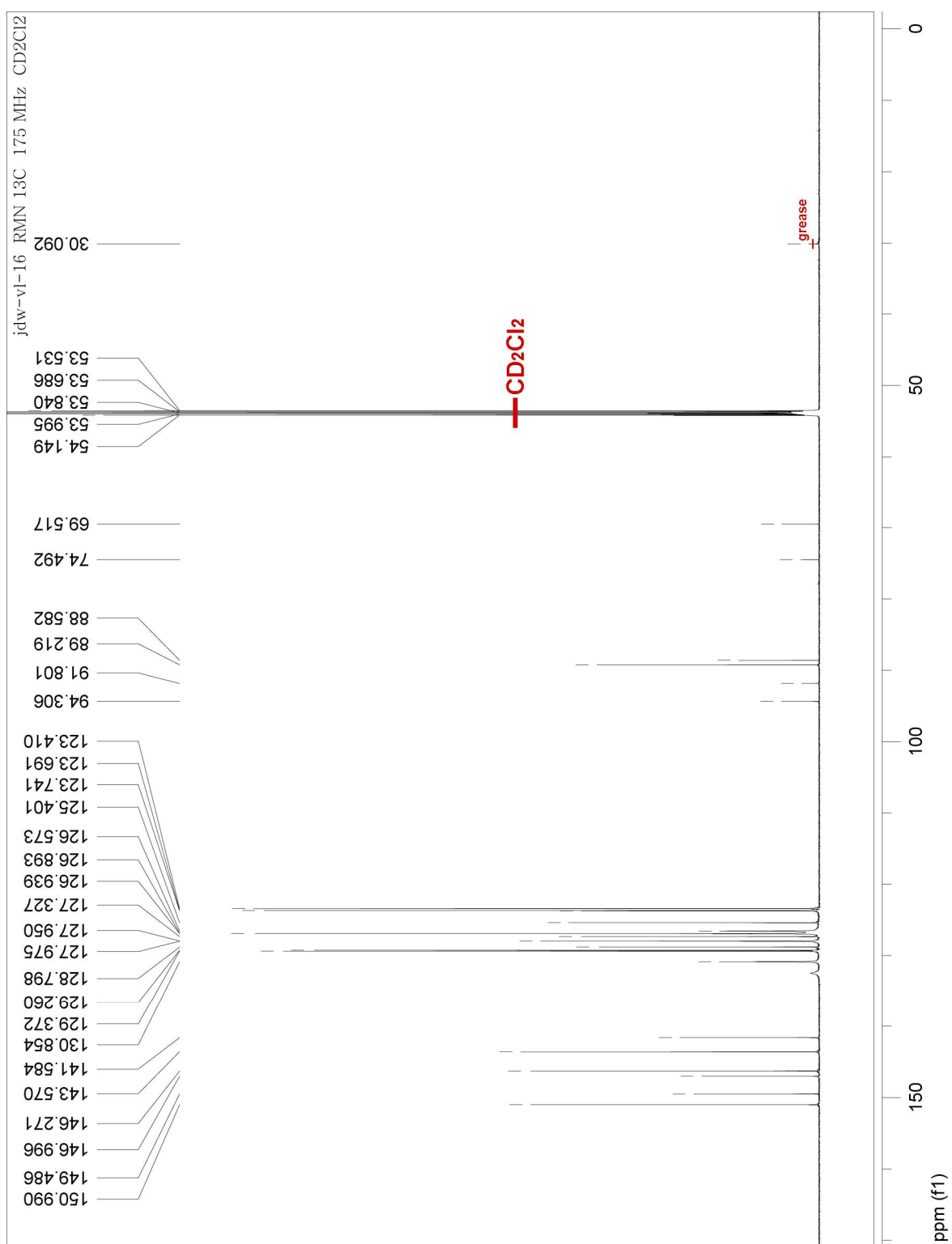




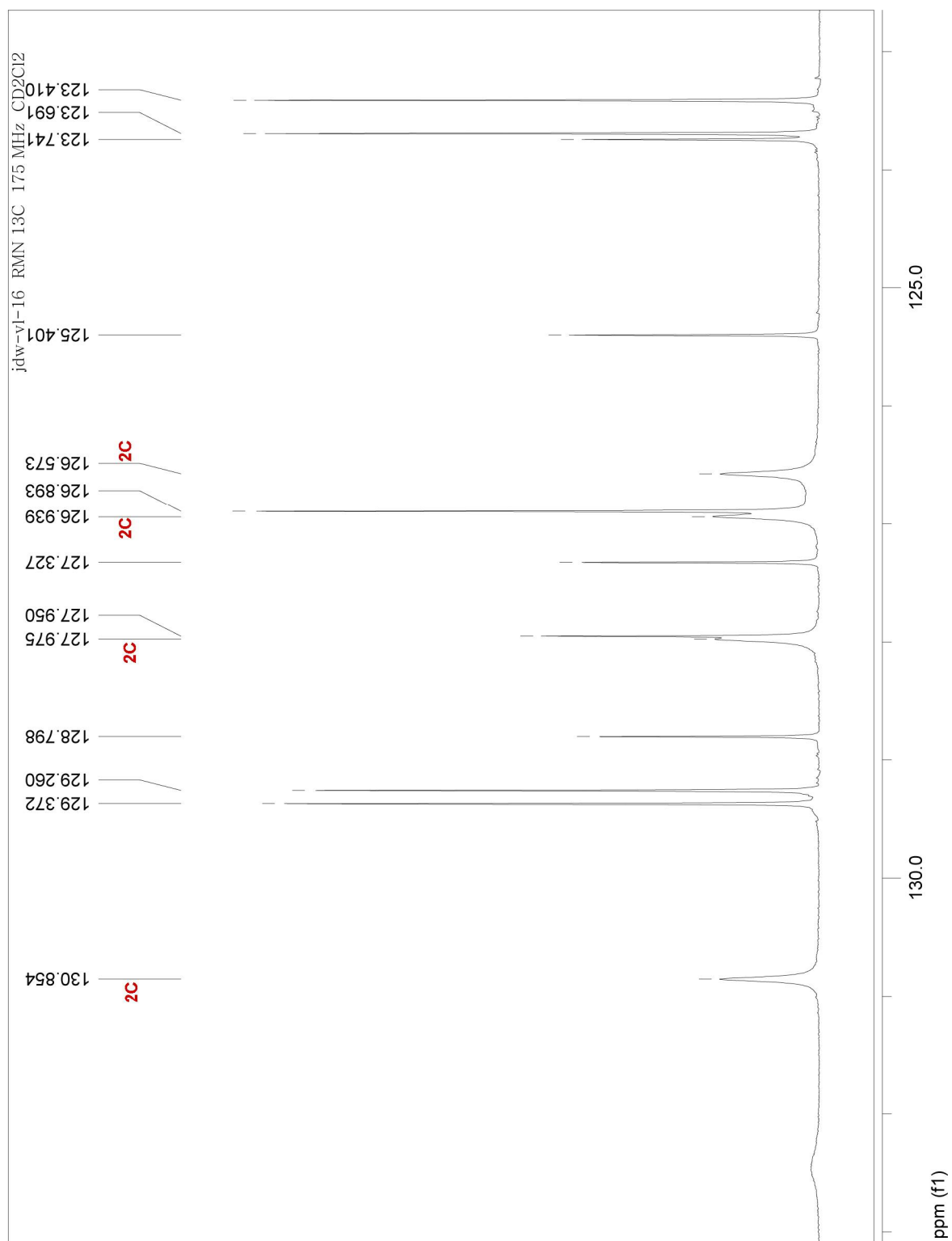
**Enlargement (aromatic region) of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 48 h after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 700 MHz)**



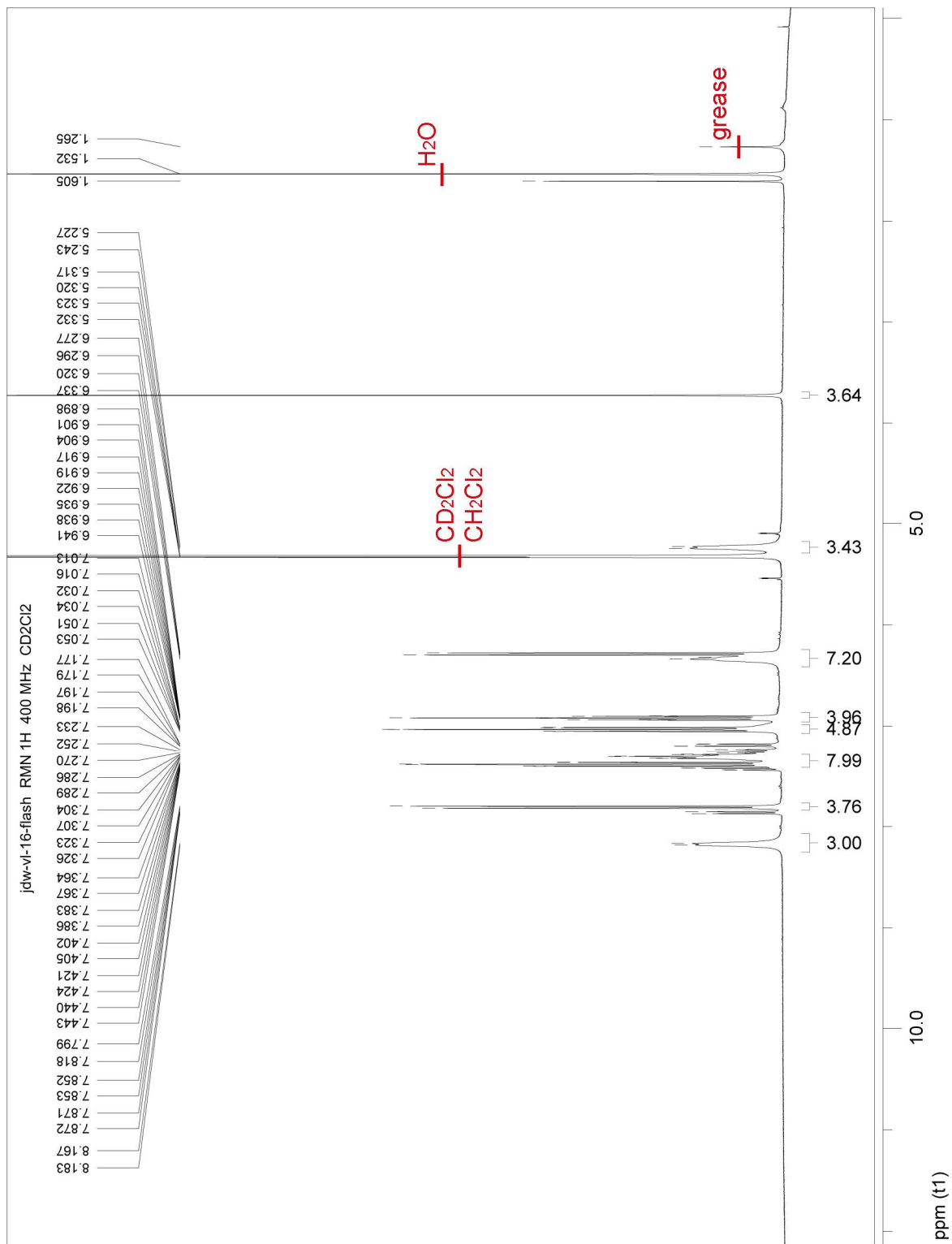
**$^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 48 h after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 175 MHz, ns = 8000)**



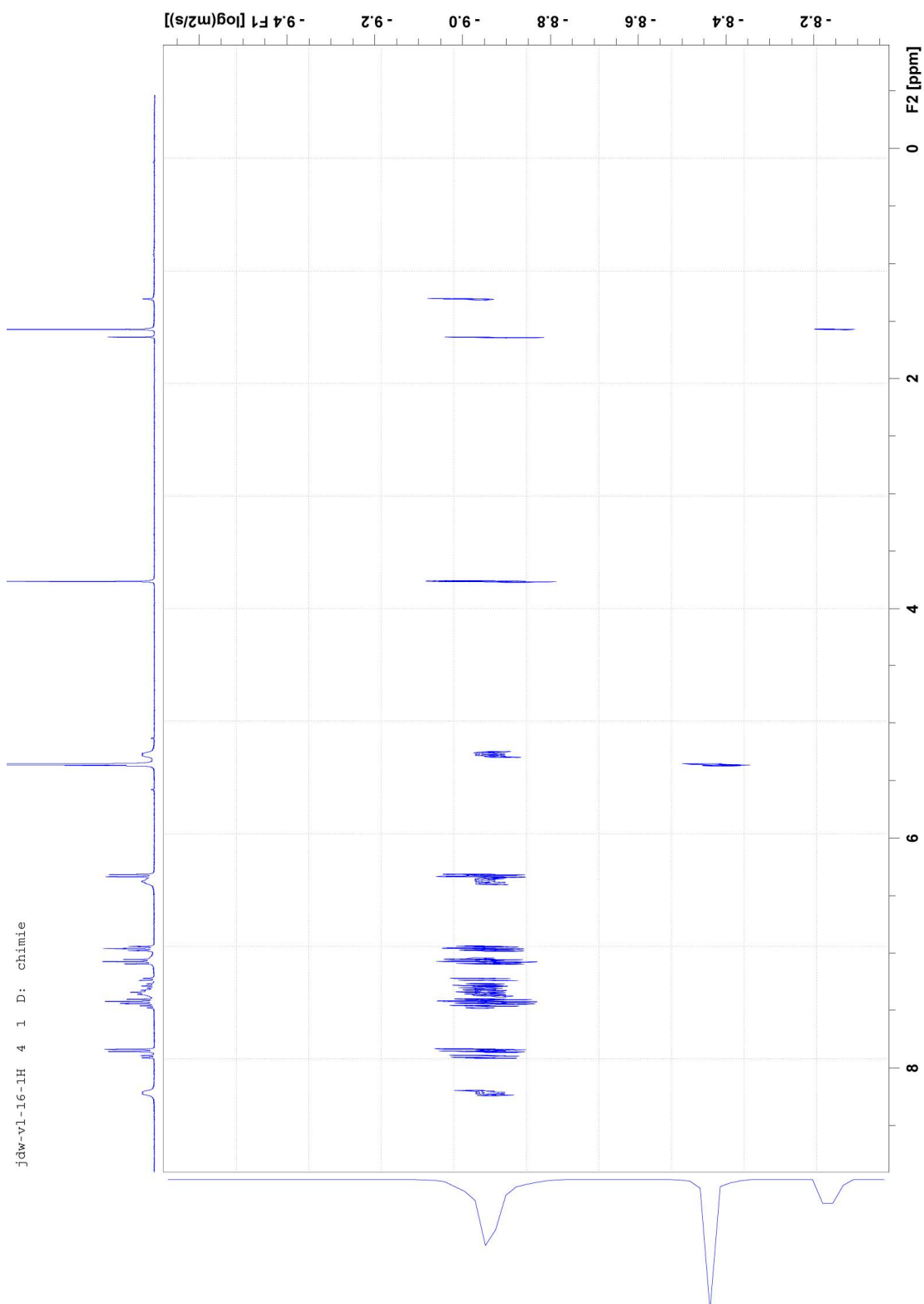
**Enlargement of  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 48 h after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 175 MHz, ns = 8000)**



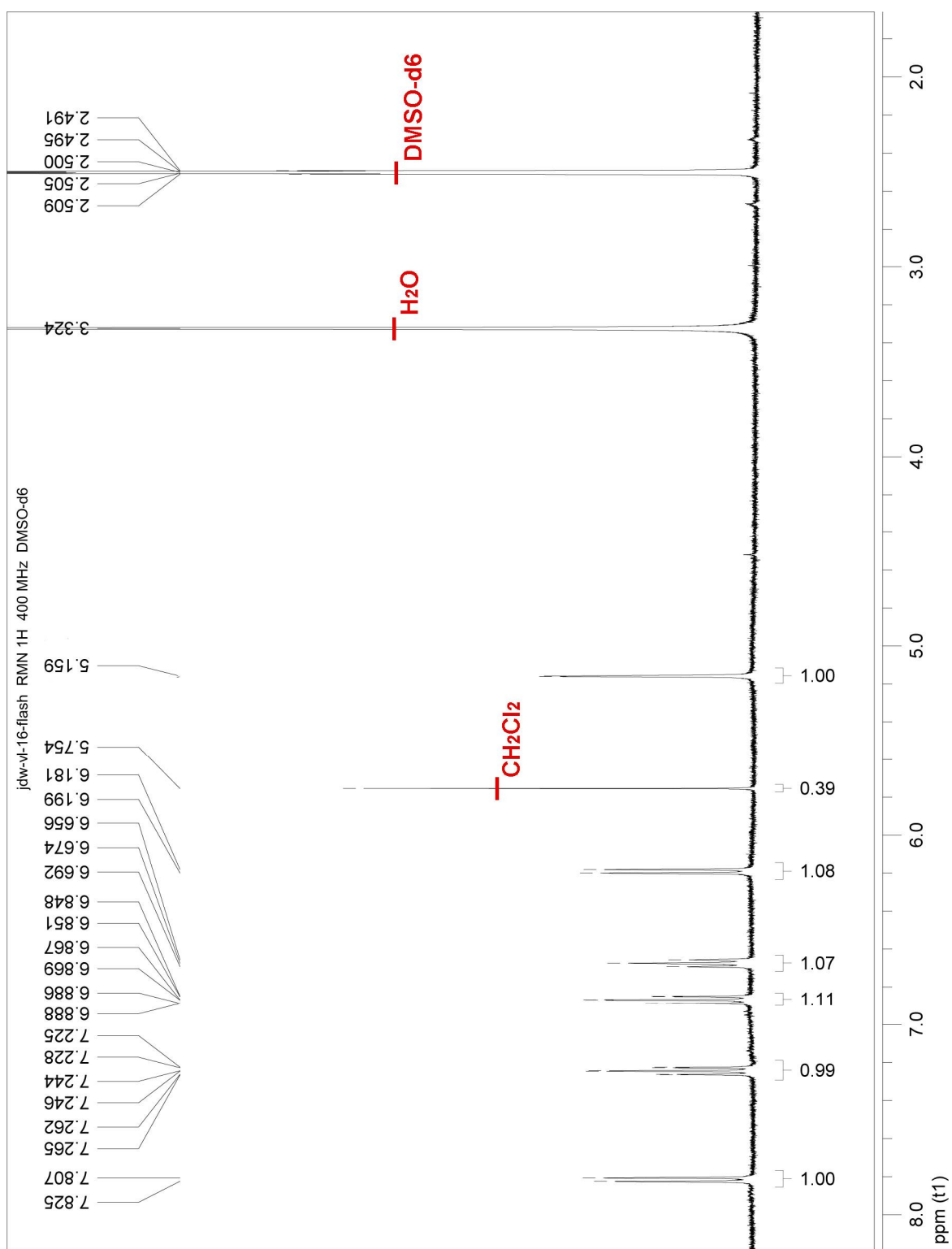
**$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 24 h after dissolution ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz)**



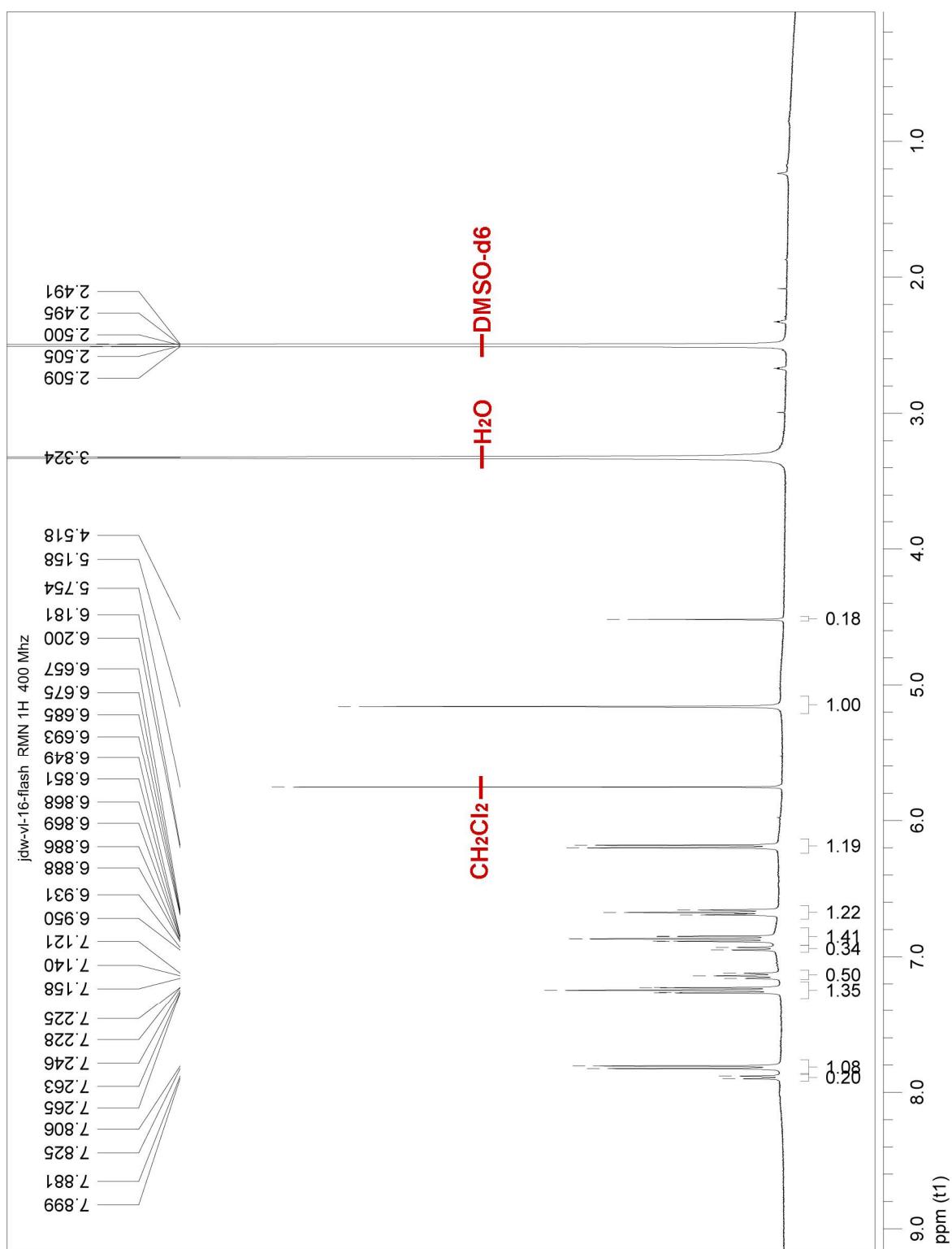
**DOSY NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 24 h after dissolution (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)**



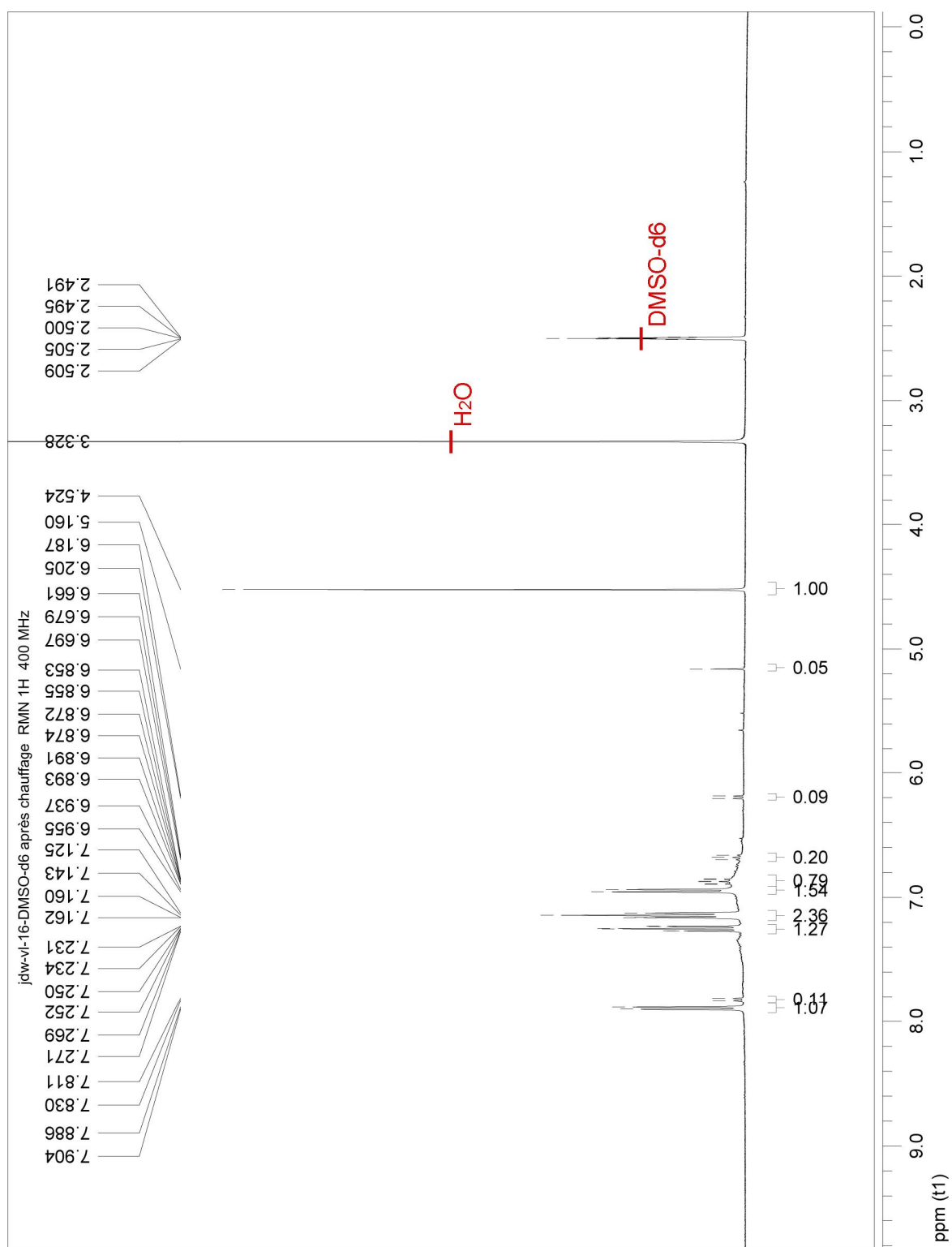
$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded immediately after dissolution ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz)



**$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded 24 h after dissolution ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz)**

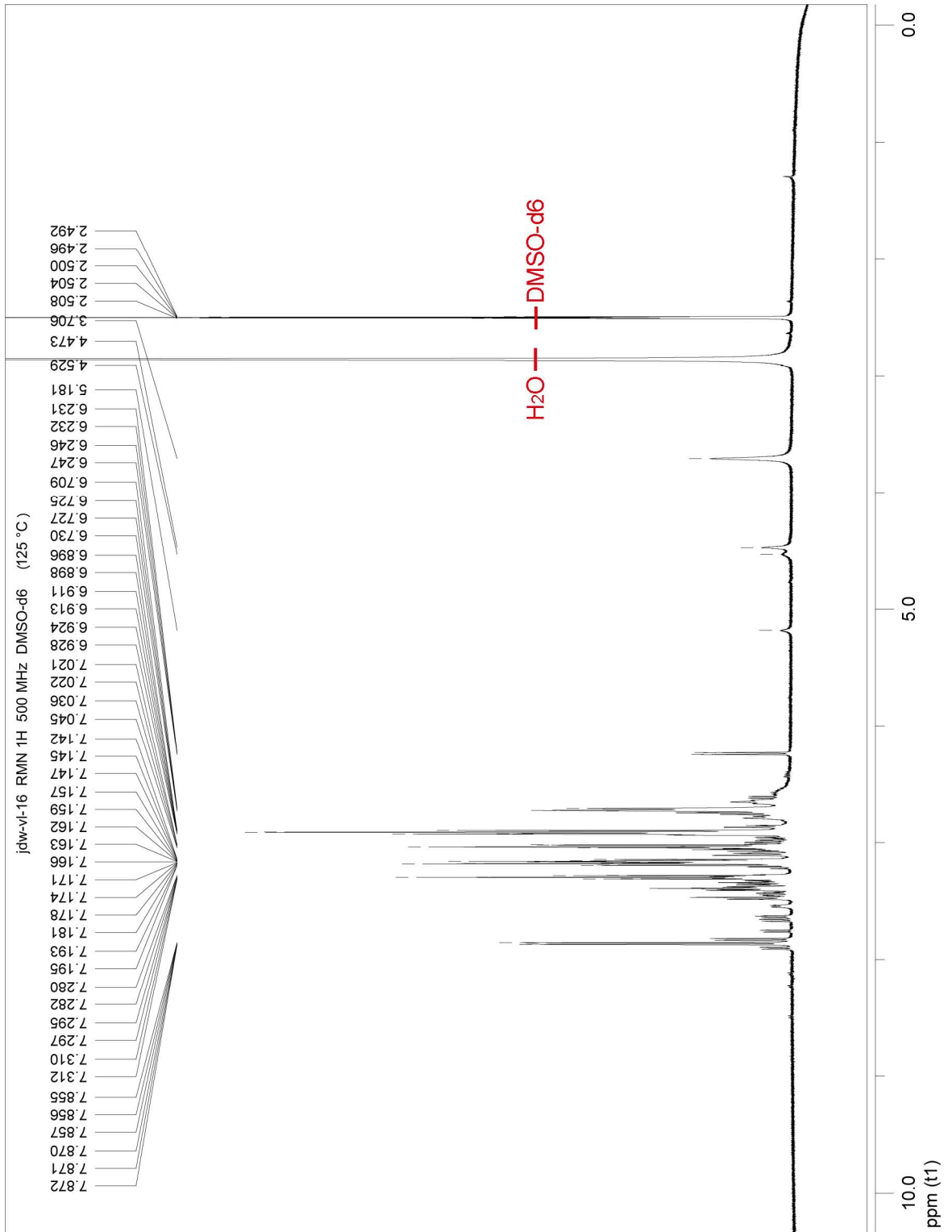


$^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded at 25 °C after dissolution and heating in  $\text{DMSO-}d_6$  for 30 minutes ( $\text{DMSO-}d_6$ , 400 MHz)

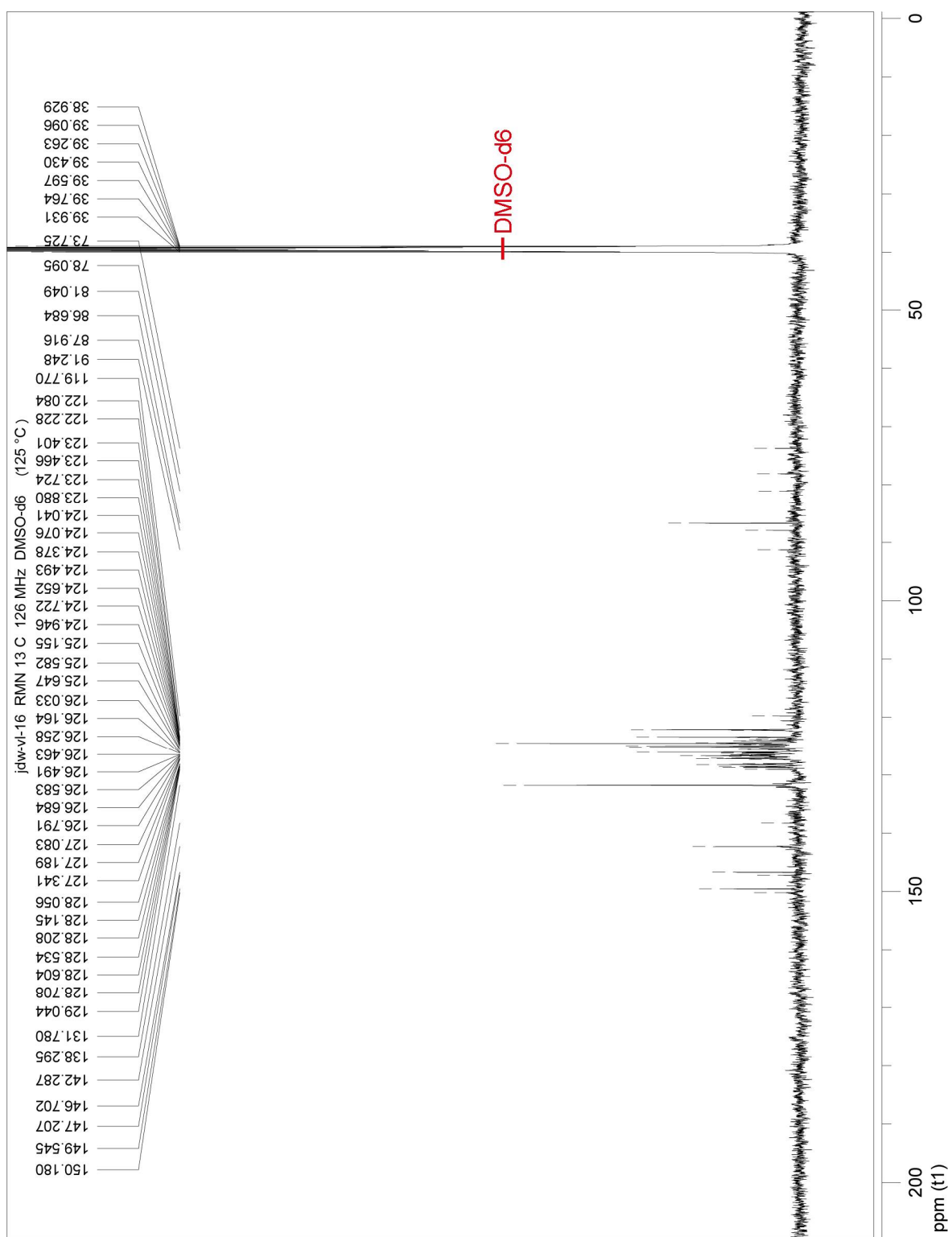




**<sup>1</sup>H NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded at 125 °C  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz)**



$^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol recorded at 125 °C  
(DMSO- $d_6$ , 125 MHz)

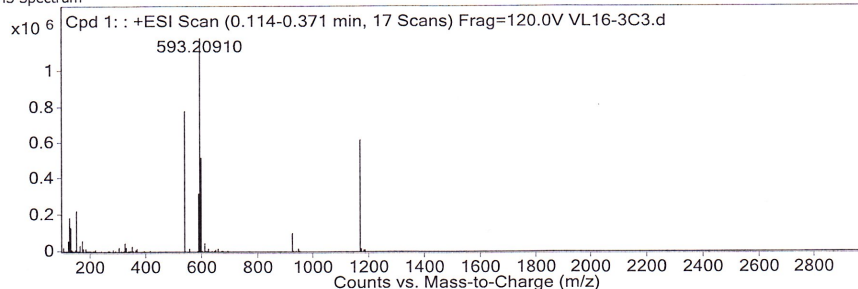


## HRMS (ESI) data for 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol

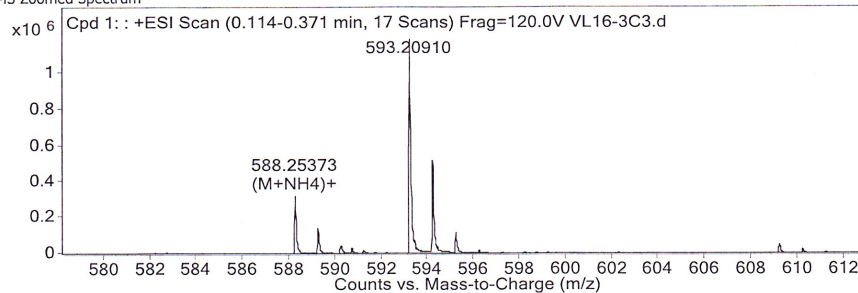
### Rapport d'analyse

<b>Data File</b>	VL16-3C3.d	<b>Sample Name</b>	VL16-3C3
<b>Sample Type</b>	Sample	<b>Position</b>	P1-F5
<b>Analysis Date</b>	8/28/2012 3:42:48 PM	<b>User Name</b>	Marie-Christine
<b>Acq Method</b>	ESI_POS_DI.m	<b>DA Method</b>	ESI_POS_DI.m
<b>Comment</b>			

MS Spectrum



MS Zoomed Spectrum



MS Spectrum Peak List

Ion	Ion Formula	Abund	Expe. m/z	Calc. m/z	Diff(ppm)
(M+NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>41</sub> H <sub>34</sub> NO <sub>3</sub>	325096.4	588.25373	588.25332	0.7
(M+Na) <sup>+</sup>	C <sub>41</sub> H <sub>30</sub> NaO <sub>3</sub>	1187095.3	593.2091	593.20872	0.65



## Elemental analysis for 9,10,11-triphenyltriptindane-9,10,11-triol



### Laboratoire d'Analyse Élémentaire de l'Université de Montréal

Université de Montréal, Dépt. Chimie, Pavillon Roger-Gaudry, local A637 ou A634  
2900 Edouard-Montpetit, Montréal (Qc), H3T 3J4

Tél. (514) 343-6111 ext. 3274 ou 3937

Dr. James Wuest,

12 août 2013

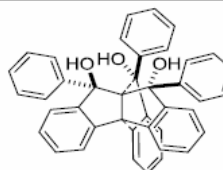
Voici les résultats d'analyses (C,H,N,S) pour l'échantillon soumis par  
Virginie Lachapelle (WUE400).

Dossier: WUE400  
 Identification de l'échantillon: VL-16-AE  
 Formule moléculaire: C<sub>41</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>  
 Nom de chimiste: Virginie Lachapelle  
 Nom de responsable: James Wuest

Sample Name	% Nitrogen	% Carbon	% Hydrogen	% Sulphur
WUE400-1	0.00	86.25	5.25	0.00
WUE400-2	0.00	86.18	5.21	0.00

	% Nitrogen	% Carbon	% Hydrogen	% Sulphur
<b>Moyenne</b>	0.00	86.22	5.23	0.00
<b>Théorie:</b>	0.00	86.29	5.30	0.00

Technicienne: Elena Nadezhina  
 Chimiste: Francine Bélanger-Gariépy  
 Méthode utilisée: 130808E; Fisons  
 Date d'analyse: Le 8 août 2013  
 Remarque: Échantillon solide



# Références

1. Homann, K.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2434-2451.
2. Bürgi, H. B. *On Molecular Recognition in Fullerene Chemistry*. In *Crystallography of Supramolecular Compounds*, Springer, 1996, Vol. 480, p. 31-44.
3. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press Elsevier Science, 1996, p. 60-79.
4. King, R. B. *J. Math. Chem.* **1998**, *23*, 197-227.
5. Osawa, E. *Kagaku* **1970**, *25*, 854-863.
6. Yoshida, Z.; Osawa, E. *Aromaticity*. Kagakudojin, Kyoto, 1971, p. 174-178.
7. Osawa, E.; Kroto, H. W.; Fowler, P. W.; Wasserman, E. *Philos. Trans. R. Soc. London, A* **1993**, *343*, 1-8.
8. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
9. *The Nobel Prize in Chemistry 1996: Robert F. Curl Jr., Sir Harold Kroto, Richard E. Smalley*. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1996/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/) (19 juin 2012).
10. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, *347*, 354-358.
11. Taylor, R.; Hare, J. P.; Abdul-Sada, A. K.; Kroto, H. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1423-1425.
12. *About Bucky*. <http://www.bfi.org/about-bucky> (19 juin 2012).
13. Kroto, H. *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 407-415.
14. *Richard Buckminster Fuller: Un architecte visionnaire*. <http://www.ec.gc.ca/biosphere/default.asp?lang=Fr&n=30956246-1> (19 juin 2012).
15. *Le pavillon américain à l'Expo 67*. <http://www.ec.gc.ca/biosphere/default.asp?lang=Fr&n=17BEA3C8-1> (19 juin 2012).
16. *Renseignements généraux*. <http://www.ec.gc.ca/biosphere/default.asp?lang=Fr&n=E1C6BC4A-1> (24 octobre 2012).
17. Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213-1235.
18. Powell, W. H.; Cozzi, F.; Moss, G. P.; Thilgen, C.; Hwu, R. J.-R.; Yerin, A. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 629-695.
19. Bühl, M.; Hirsch, A. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153-1184.
20. Parasuk, V.; Almlöf, J. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 187-190.
21. Grünbaum, B.; Motzkin, T. S. *Canad. J. Math.* **1963**, *15*, 744-751.
22. Kroto, H. W. *Nature* **1987**, *329*, 529-531.
23. Schmalz, T. G.; Seitz, W. A.; Klein, D. J.; Hite, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113-1127.
24. Prinzbach, H.; Weiler, A.; Landenberger, P.; Wahl, F.; Wörth, J.; Scott, L. T.; Gelmont, M.; Olevano, D.; von Issendorff, B. *Nature* **2000**, *407*, 60-63.
25. Chen, Z.; King, R. B. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613-3642.
26. Aihara, J.-i.; Hosoya, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2657-2659.
27. Neretin, I. S.; Slovokhotov, Y. L. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 455-486.
28. Johnson, R. D.; Meijer, G.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8983-8984.

29. Fleming, R. M.; Hessen, B.; Siegrist, T.; Kortan, A. R.; Marsh, P.; Tycko, R.; Dabbagh, G.; Haddon, R. C. *Crystalline Fullerenes - Round Pegs in Square Holes*. In *Fullerenes*, American Chemical Society, 1992, Vol. 481, p. 25-39.
30. Wouters, J.; Quéré, L.; Martinez, A. *Pharmaceutical Salts and Co-Crystals*. Royal Society of Chemistry, 2011, p. 9-28.
31. Fleming, R. M.; Siegrist, T.; Marsh, P. M.; Hessen, B.; Kortan, A. R.; Murphy, D. W.; Haddon, R. C.; Tycko, R.; Dabbagh, G.; Mujsce, A. M.; Kaplan, M. L.; Zahurak, S. M. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *206*, 691-696.
32. Makha, M.; Purich, A.; Raston, C. L.; Sobolev, A. N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 507-517.
33. David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Matthewman, J. C.; Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *Nature* **1991**, *353*, 147-149.
34. David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Prassides, K. *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 219-225.
35. Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstein, A. M.; McCauley Jr., J. P.; Smith III, A. B.; Cox, D. E. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2911-2914.
36. Liu, S.; Lu, Y.-j.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. *Science* **1991**, *254*, 408-410.
37. Johnson, R. D.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169-175.
38. Baskin, Y.; Meyer, L. *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 544-544.
39. Chung, D. D. L. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475-1489.
40. Bernal, J. D. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**, *106*, 749-773.
41. Baker, J.; Fowler, P. W.; Lazzeretti, P.; Malagoli, M.; Zanasi, R. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182-186.
42. Johnson, R. D.; Meijer, G.; Salem, J. R.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3619-3621.
43. McGhie, A. R.; Fischer, J. E.; Heiney, P. A.; Stephens, P. W.; Cappelletti, R. L.; Neumann, D. A.; Mueller, W. H.; Mohn, H.; ter Meer, H.-U. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 12614-12618.
44. Vaughan, G. B. M.; Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; Luzzi, D. E.; Ricketts-Foot, D. A.; McGhie, A. R.; Hui, Y.-W.; Smith, A. L.; Cox, D. E.; Romanow, W. J.; Allen, B. H.; Coustel, N.; McCauley, J. P.; Smith III, A. B. *Science* **1991**, *254*, 1350-1353.
45. Christides, C.; Thomas, I. M.; Dennis, T. J. S.; Prassides, K. *Europhys. Lett.* **1993**, *22*, 611-618.
46. Dennis, T. J.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M.; Hendra, P. J. *Spectrochim. Acta, Part A* **1991**, *47*, 1289-1292.
47. Prassides, K.; Dennis, T. J. S.; Christides, C.; Roduner, E.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10600-10602.
48. Nikolaev, A. V.; Dennis, T. J. S.; Prassides, K.; Soper, A. K. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 143-148.
49. Valsakumar, M. C.; Subramanian, N.; Yousuf, M.; Sahu, P. C.; Hariharan, Y.; Bharathi, A.; Sastry, V. S.; Janaki, J.; Rao, G. V. N.; Radhakrishnan, T. S.; Sundar, C. S. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 9080-9085.
50. Krygowski, T. M.; Ciesielski, A. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *27*, 1001-1003.
51. Haddon, R. C. *Science* **1993**, *261*, 1545-1550.
52. Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127-133.
53. Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 243-249.
54. Kawase, T.; Kurata, H. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5250-5273.

55. Haufler, R. E.; Conceicao, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C.; Xiao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634-8636.
56. Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050-1051.
57. Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P. F.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364-4366.
58. Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773-7774.
59. Xie, Q.; Pérez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.
60. Korobov, M. V.; Stukalin, E. B.; Mirakyan, A. L.; Neretin, I. S.; Slovokhotov, Y. L.; Dzyabchenko, A. V.; Ancharov, A. I.; Tolochko, B. P. *Carbon* **2003**, *41*, 2743-2755.
61. Parkin, A.; Gilmore, C. J.; Wilson, C. C. *Z. Kristallogr.* **2008**, *223*, 430-430.
62. Aakeröy, C. B.; Salmon, D. J. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 439-448.
63. Konarev, D. V.; Valeev, E. F.; Slovokhotov, Y. L.; Shul'ga, Y. M.; Lyubovskaya, R. N. *J. Chem. Res., Synop.* **1997**, 442-443.
64. Konarev, D. V.; Zubavichus, Y. V.; Valeev, E. F.; Slovokhotov, Y. L.; Shul'ga, Y. M.; Lyubovskaya, R. N. *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2364-2365.
65. Veen, M. E.; Postma, P. M.; Jonkman, H. T.; Spek, A. L.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **1999**, 1709-1710.
66. Konarev, D. V.; Drichko, N. V.; Lyubovskaya, R. N.; Shul'ga, Y. M.; Litvinov, A. L.; Semkin, V. N.; Dubitsky, Y. A.; Zaopo, A. *J. Mol. Struct.* **2000**, *526*, 25-29.
67. Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
68. Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
69. Fan, M.-F.; Lin, Z.; McGrady, J. E.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 563-568.
70. Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665-8701.
71. Prasanna, M. D.; Guru Row, T. N. *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 135-154.
72. Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459-464.
73. Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
74. Balch, A. L.; Olmstead, M. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 601-617.
75. Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Honda, K.; Uzawa, J.; Nishio, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1207-1213.
76. Burley, S. K.; Petsko, G. A. *Science* **1985**, *229*, 23-28.
77. Suezawa, H.; Yoshida, T.; Ishihara, S.; Umezawa, Y.; Nishio, M. *CrystEngComm* **2003**, *5*, 514-518.
78. Hosseini, A.; Hodgson, M. C.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *6*, 397-403.
79. Olmstead, M. M.; Nurco, D. J. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *6*, 109-113.
80. Pham, D.; Cerón Bertran, J.; Olmstead, M. M.; Mascal, M.; Balch, A. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2805-2808.
81. Pham, D.; Cerón Bertran, J.; Olmstead, M. M.; Mascal, M.; Balch, A. L. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *7*, 75-82.
82. Korobov, M. V.; Mirakian, A. L.; Avramenko, N. V.; Valeev, E. F.; Neretin, I. S.; Slovokhotov, Y. L.; Smith, A. L.; Olofsson, G.; Ruoff, R. S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3712-3717.

83. Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **1998**, 1901-1902.
84. Collins, C.; Foulkes, J.; Bond, A. D.; Klinowski, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5323-5326.
85. Tanaka, K.; Caira, M. R. *J. Chem. Res., Synop.* **2002**, 642-643.
86. Geiser, U.; Kumar, S. K.; Savall, B. M.; Harried, S. S.; Carlson, K. D.; Mobley, P. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Botto, R. E. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1077-1082.
87. Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L. *Chem. Commun.* **1997**, 1439-1440.
88. Atwood, J. L.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L. *Nature* **1994**, *368*, 229-231.
89. Suzuki, T.; Nakashima, K.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 699-702.
90. Komatsu, N. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 204-209.
91. Steed, J. W.; Junk, P. C.; Atwood, J. L.; Barnes, M. J.; Raston, C. L.; Burkhalter, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10346-10347.
92. Raymond, F. Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C<sub>60</sub> et C<sub>70</sub> avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés. Université de Montréal, Montréal, 2010.
93. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789-1791.
94. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
95. Kronholm, D.; Hummelen, J. C. *Material Matters* **2007**, *2*, 16-19.
96. Kuck, D.; Schuster, A.; Paisdor, B.; Gestmann, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 721-732.
97. Gund, P.; Gund, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4458-4465.
98. Simmons, H. E.; Maggio, J. E. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 287-290.
99. Maggio, J. E.; Simmons III, H. E.; Kouba, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1579-1581.
100. Benner, S. A.; Maggio, J. E.; Simmons III, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1581-1582.
101. Paquette, L. A.; Vazeux, M. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 291-294.
102. Conia, J. M.; Le Perche, P. *Synthesis* **1975**, *1*, 1-19.
103. Wittig, G.; Schöllkopf, U. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318-1330.
104. Drouin, J.; Leyendecker, F.; Conia, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4053-4056.
105. Drouin, J.; Leyendecker, F.; Conia, J. M. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1203-1208.
106. Liebman, J. F.; Greenberg, A. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 311-365.
107. Kuck, D.; Schuster, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1192-1194.
108. Kuck, D. *Molecules with Nonstandard Topological Properties: Centrohexasindane, Kuratowski's Cyclophane and Other Graph-Theoretically Nonplanar Molecules*. In *Strained Hydrocarbons: Beyond the van't Hoff and Le Bel Hypothesis*, Dodziuk, H., Ed. WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2009, p. 425-447.
109. Kuck, D. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 749-775.
110. Kuck, D. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4885-4925.
111. Kuck, D.; Bögge, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8107-8109.
112. Kuck, D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508-509.
113. Kuck, D. *The Centropolyindanes and Related Centro-Fused Polycyclic Organic Compounds*. In *Carbon Rich Compounds I*, Springer Berlin Heidelberg, 1998, Vol. 196, p. 167-220.
114. Thompson, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 6489-6494.
115. Thompson, H. W. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 621-625.



116. Kuck, D. *Synlett* **1996**, *10*, 949-965.
117. Wohl, A. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1919**, *52*, 51-63.
118. Ziegler, K.; Schenck, G.; Krockow, E. W.; Siebert, A.; Wenz, A.; Weber, H. *Liebigs Ann.* **1942**, *551*, 1-79.
119. Friedel, C.; Crafts, J. M. *Compt. Rend.* **1877**, *84*, 1392-1395.
120. Ullmann, F.; von Wurstemberger, R. *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1905**, *38*, 4105-4110.
121. Hart, H.; Sedor, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2342-2347.
122. Tellenbröcker, J.; Barth, D.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Kuck, D. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 570-571.
123. Harig, M.; Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 1647-1655.
124. Michael, A. *J. Prakt. Chem.* **1887**, *35*, 349-356.
125. Kuck, D. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 409-425.
126. Shternberga, I. Y.; Freimanis, Y. F. *Russ. J. Org. Chem.* **1968**, *4*, 1044-1048.
127. Popelis, Y. Y.; Pestunovich, V. A.; Shternberga, I. Y.; Freimanis, Y. F. *Russ. J. Org. Chem.* **1972**, 1907-1910.
128. ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1508-1514.
129. Bowden, K.; Heilbron, I. M.; Jones, E. R. H.; Weedon, B. C. L. *J. Chem. Soc.* **1946**, 39-45.
130. Faworsky, A. *J. Prakt. Chem.* **1913**, *88*, 641-698.
131. Kende, A. S. *Org. React.* **1960**.
132. Raasch, M. S. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 856-867.
133. Diels, O.; Alder, K. *Liebigs Ann.* **1928**, *460*, 98-122.
134. Gassman, P. G.; Marshall, J. L.; Dauben, W. G.; Chitwood, J. L. *Org. Synth.* **1968**, *48*, 68-72.
135. Kuck, D.; Schuster, A.; Gestmann, D.; Posteher, F.; Pritzkow, H. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 58-67.
136. Paisdor, B.; Kuck, D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4753-4759.
137. Kornblum, N.; Powers, J. W.; Anderson, G. J.; Jones, W. J.; Larson, H. O.; Levand, O.; Weaver, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6562-6562.
138. Mosher, W. A.; Soeder, R. W. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1561-1563.
139. Kuck, D.; Lindenthal, T.; Schuster, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1449-1460.
140. Koten, I. A.; Sauer, R. *J. Org. Synth.* **1962**, *42*, 26.
141. Koten, I. A.; Sauer, R. *J. Org. Synth.* **1973**, *5*, 145.
142. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
143. Cao, X.-P.; Barth, D.; Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 3482-3488.
144. Zhou, L.; Zhang, T.-X.; Li, B.-R.; Cao, X.-P.; Kuck, D. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6382-6389.
145. Strübe, J.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Kuck, D. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2256-2260.
146. Mughal, E. U.; Kuck, D. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5383-5389.
147. Tellenbröcker, J.; Kuck, D. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 329-337.
148. Mughal, E. U.; Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 3416-3423.
149. Niu, W.-X.; Yang, E.-Q.; Shi, Z.-F.; Cao, X.-P.; Kuck, D. *J. Org. Chem.* **2011**, *77*, 1422-1434.
150. Mughal, E. U.; Kuck, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8880-8882.
151. Georghiou, P. E.; Dawe, L. N.; Tran, H.-A.; Strübe, J.; Neumann, B.; Stammler, H.-G.; Kuck, D. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9040-9047.

152. Job, P. *Ann. Chim. Appl.* **1928**, *9*, 113-203.
153. Wang, T.; Li, Z.-Y.; Xie, A.-L.; Yao, X.-J.; Cao, X.-P.; Kuck, D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3231-3238.
154. Bredenkötter, B.; Henne, S.; Volkmer, D. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9931-9938.
155. Henne, S.; Bredenkötter, B.; Dehghan Baghi, A. A.; Schmid, R.; Volkmer, D. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5995-6002.
156. Meyer, A. S.; Ayres, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 49-53.
157. Ramm, M.; Luger, P.; Zobel, D.; Duczek, W.; Boeyens, J. C. A. *Cryst. Res. Technol.* **1996**, *31*, 43-53.
158. Strzhemechny, M. A.; Katz, E. A. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **2005**, *12*, 281-286.
159. Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1797-1798.
160. Hochmuth, D. H.; Michel, S. L. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 593-596.
161. Gil-Ramírez, G.; Karlen, S. D.; Shundo, A.; Porfyrakis, K.; Ito, Y.; Briggs, G. A. D.; Morton, J. J. L.; Anderson, H. L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3544-3547.
162. King, B. T.; Olmstead, M. M.; Baldrige, K. K.; Kumar, B.; Balch, A. L.; Gharamaleki, J. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9882-9884.
163. Petrukhina, M. A.; Scott, L. T. *Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, p. 22-30.
164. Metzger, R. M. *The Physical Chemist's Toolbox*. John Wiley & Sons, 2012, p. 800-803.
165. *Handbook of Chemistry and Physics 53<sup>rd</sup> Edition 1972-1973*. CRC Press (The Chemical Rubber Co.), Cleveland (Ohio, USA), 1972.
166. Pan, C.; Sampson, M. P.; Chai, Y.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2944-2946.
167. Bernstein, J. *Polymorphism in Molecular Crystals*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications (IUCr), New York, 2007, p. 40-41.
168. Nelyubina, Y. V.; Glukhov, I. V.; Antipin, M. Y.; Lyssenko, K. A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3469-3471.
169. Aakeröy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 22-43.
170. Diederich, F.; Whetten, R. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 119-126.
171. Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3371-3375.
172. Troshin, P. A.; Hoppe, H.; Renz, J.; Egginger, M.; Mayorova, J. Y.; Goryachev, A. E.; Peregudov, A. S.; Lyubovskaya, R. N.; Gobsch, G.; Sariciftci, N. S.; Razumov, V. F. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779-788.
173. APEX2, Version 7.68A, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, USA, (2009).
174. SAINT, Version 7.68A, Integration Software for Single-Crystal Data, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, USA, (2009).
175. Sheldrick, G. M., SADABS, Version 2008/1, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, USA, (2008).
176. Sheldrick, G. M., SHELX-97, SHELX-97, Program for the Solution of Crystal Structures and SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Germany, 1997, (1997).
177. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
178. Mercury, Version 3.0, CCDC, (© 2001-2011).

179. Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.
180. Thermal Advantage™, TA Instruments Inc., 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, USA, (© 1999).
181. Universal Analysis, Version 4.5A, TA Instruments - Waters LLC, (© 1998-2007).