

Université de Montréal

Assemblage moléculaire régi par la formation de bifluorènes : vers la formation de réseaux organiques covalents retenus par des liaisons carbone-carbone

par

Olivier Levasseur-Grenon

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

Août, 2014

© Olivier Levasseur-Grenon, 2014

Résumé

Les réseaux organiques covalents (COFs) sont des réseaux bidimensionnels et tridimensionnels assemblés seulement par des atomes légers, c'est-à-dire de la première et deuxième rangée du tableau périodique. Ceux-ci ont montré des propriétés de porosité pouvant être exploitées dans le stockage, dans la catalyse et dans la séparation moléculaire. La plupart de ces matériaux ont été obtenus par une réaction finale de condensation, ce qui nuit à leurs cristallisations, donc à l'homogénéité et à la caractérisation détaillée de ces matériaux.

Les *p*-xylylènes de Thiele et Tschitschibabin sont des molécules qui ont suscité l'intérêt pour leurs structures et leurs propriétés magnétiques. Subséquemment, Wittig a démontré que le remplacement des fragments diphenylméthylène par des fragments fluorénylidène sur le *p*-xylylène de Thiele donne des molécules pouvant s'oligomériser pour former un tétramère. Dans notre étude, nous avons examiné l'assemblage de dérivés fluorénylidène dans le but d'obtenir un COF. Tout d'abord, un dérivé linéaire similaire à ce que Wittig a obtenu a été synthétisé afin de vérifier l'assemblage à partir d'un cœur spirobifluorényle. Ces molécules se sont assemblées en tétramère, comme prévu, et en hexamère. Ces deux résultats ont pu être rationalisés par une étude à l'état solide par diffraction des rayons-X. L'empilement tridimensionnel a également été étudié pour ces deux molécules. Subséquemment, des dérivés tétraédriques ont été synthétisés afin d'étudier leurs assemblages. Un premier dérivé est resté sous sa forme quinoïdale et ne s'est pas assemblé, alors qu'un second dérivé a mené à un dimère partiellement assemblé. La structure de ce dernier suggère la formation d'un polymère linéaire pour ce composé dans le cas où il aurait été possible de l'assembler complètement.

Mots-clés : Réseau organique covalent, lien C–C réversible, assemblage supramoléculaire, bifluorène, diffraction des rayons-X, interactions faibles

Abstract

Covalent organic frameworks (COFs) are ordered two-dimensional and three-dimensional frameworks assembled only from light atoms in the first and second rows of the periodic table. These frameworks have shown properties that make them potentially useful in the storage of molecular guests, in catalysis and in separation. COFs are typically obtained by a final condensation reaction, which makes their crystallization difficult and leads to materials that are inhomogeneous and impossible to characterize in detail.

The *p*-xylylenes of Thiele and Tschitschibabin are molecules that have attracted interest because of their structures and magnetic properties. Subsequently, Wittig demonstrated that replacing diphenylmethylene fragments in these structures by fluorenylidene units allowed their oligomerisation to form tetrameric structures. In our study, we have investigated the assembly of fluorenylidene derivatives to obtain COFs. First, a linear derivative similar to that obtained by Wittig was prepared to verify the feasibility of assembly from a spirobifluorenyl core. These compounds were found to oligomerise to form a tetramer, as expected as well as a hexamer. Both results have been rationalized by a study of the crystal structures by X-ray diffraction. The three-dimensional packing has also been analyzed. Subsequently, tetrahedral derivatives were synthesized to study the possibility of analogous assembly leading to COFs. A first derivative was found to remain in its quinoidal form rather than oligomerise and a second derivative resulted in a partially assembled dimer. The structure of the latter suggests that a linear polymer could be formed by a further reaction.

Keywords : Covalent organic framework, C–C reversible bond, supramolecular assembly, bifluorene, X-ray diffraction, weak interactions

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
Table des matières.....	iii
Liste des figures.....	v
Liste des schémas.....	xii
Liste des abréviations.....	xiii
Remerciements.....	xvi
Chapitre 1.....	1
1 Introduction : les réseaux poreux.....	2
1.1 Réseaux polymériques monocristallins.....	2
1.1.1 Le carbone.....	3
1.2 Réseaux poreux.....	5
1.2.1 MOFs.....	6
1.2.2 Réseaux moléculaires poreux.....	8
1.2.3 Réseaux organiques covalents.....	11
1.2.3.1 Esters boroniques et boroxines.....	12
1.2.3.2 Azines, imines et sémicarbazones.....	17
1.2.3.3 Composés nitroso.....	18
1.3 Conclusions.....	20
Chapitre 2.....	22
2 Formation radicalaire des bifluorènes.....	23
2.1 L'hexaphényléthane.....	23
2.1.1 Formation d'hexaphényléthane pontant.....	26
2.2 <i>p</i> -Xylylène.....	29
2.2.1 Formation de <i>p</i> -xylylène.....	29
2.2.2 Les hydrocarbures de Thiele et de Tschitschibabin.....	31

2.2.3	Hydrocarbure de Wittig et dérivés	34
2.3	Conclusion.....	38
Chapitre 3	40
3	Assemblage d'oligomères par couplage fluorényle-fluorényle : en route vers la construction de réseaux organiques covalents monocristallins	41
3.1	Les oligomères.....	42
3.1.1	La synthèse du système spirobifluorényle modèle	42
3.1.2	Structure de <i>das Monster</i>	44
3.1.3	Synthèse de <i>das kleine Monster</i>	53
3.1.4	Structure de <i>das kleine Monster</i>	55
3.1.4.1	Structure de <i>das kleine Monster</i> cristallisé dans le CS ₂ / <i>p</i> -xylène .	55
3.1.4.2	Structure de <i>das kleine Monster</i> dans l' <i>o</i> -xylène	62
3.2	Réseau covalent monocristallin.....	68
3.2.1	Synthèse.....	68
3.2.2	Le monomère tétraphénylméthyle	69
3.2.3	La structure du dimère 34	71
3.2.4	Modélisation moléculaire	73
3.3	Conclusions	75
3.3.1	Perspectives	77
Annexe	i
Experimental Section	ii
Syntheses	iii

Liste des figures

Figure 1. Illustration de la structure du diamant.....	4
Figure 2. Illustration de la structure du graphite.	4
Figure 3. Illustration de la structure du réseau $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue d'une sous-unité adamantine. b) Vue des canaux selon l'axe b. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de cuivre en orange. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. ²⁸	8
Figure 4. Motifs de reconnaissance des diaminotriazines : a) motif tête-à-tête; b) motif tête-à-côté; c) motif côté-à-côté.	9
Figure 5. a) Illustration de la structure de HOF-1 telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'azote en bleu. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. b) Motif de reconnaissance tête-à-côté des unités diaminotriazinyles. Les liens hydrogène sont représentés par des lignes pointillées et les distances $\text{N}\cdots\text{N}$ sont indiquées (en Å). Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc.....	11
Figure 6. a) Formation de boroxine. b) Formation d'ester boronique cyclique.	12
Figure 7. Illustration des structures simulées pour COF-1 à partir de la diffraction des rayons-X sur une poudre. a) La structure décalée. ⁴⁴ b) La structure en dents de scie. c) La structure inclinée. ⁶⁵ Les atomes de carbone sont montrés en gris, les atomes de bore en jaune et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.....	14
Figure 8. Illustration de la structure simulée de COF-108 à partir de la diffraction des rayons-X sur une poudre. ⁴⁵ Les atomes de carbone sont dépeints en noir, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de silicium par un tétraèdre orangé et le cycle central de l'hexahydroxytriphénylène par un hexagone bleu.....	16

Figure 9. Photomicrographes obtenues par la microscopie électronique à balayage des cristaux de a) COF-1 et b) COF-108. ^{44, 45}	17
Figure 10. Formation a) d'imines, b) d'azines et c) de sémicarbazones.....	18
Figure 11. Illustration de la formation d'azodioxydes (Z) (vers la gauche) et (E) (vers la droite).	19
Figure 12. Illustration de la structure de NPN-1 telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue d'une sous-unité adamantine. b) Vue des canaux selon l'axe <i>c</i> . Les atomes de carbone sont montrés en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. ⁸⁹	19
Figure 13. Images des cristaux de NPN-1.....	20
Figure 14. a) Illustration de la structure de l'hexaphényléthane de Rieker et collaborateurs telle que déterminée par la diffraction des rayons-X. ⁹⁵ b) Dessin du composé.	25
Figure 15. a) Illustration de la structure de l'hexaphényléthane de Mislow et collaborateurs telle que déterminée par la diffraction des rayons-X. ⁹⁹ Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. b) Dessin du composé.	26
Figure 16. Illustrations de la structure du 9,9'-diméthylbifluorène telle que déterminée par diffraction des rayons-X. ¹⁰⁴ a) Conformation gauche qui est typiquement adoptée par les bifluorènes. b) Longueur typique d'un lien entre les deux atomes de carbone en position benzylique. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.	28
Figure 17. Dessin des deux structures électroniques possibles pour un composé de type <i>p</i> -xylylène : a) le diradical et b) le <i>p</i> -xylylène.	29
Figure 18. Illustration de la structure du 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane. ¹¹⁹	31
Figure 19. Dessin des structures des hydrocarbures de a) Thiele et b) Tschitschibabin.	31

- Figure 20. Illustration de la structure de l'hydrocarbure de Thiele (10) telle que déterminée par diffraction des rayons-X.¹¹⁰ La longueur des liaisons carbone-carbone du cœur *p*-xylylényle est montrée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. 32
- Figure 21. Illustration de la structure telle que déterminée par diffraction des rayons-X de l'hydrocarbure de Tschitschibabin (11).¹²² La longueur des liaisons carbone-carbone du cœur *p*-xylylényle est montrée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. 34
- Figure 22. a) Structure du monomère 3,6-bis(2,7-diméthylfluorenylidène)cyclohexadiène. b) Représentation de la structure du tétramère correspondant telle que résolue par une étude de diffraction des rayons-X. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.¹²⁶ 37
- Figure 23. Illustration des trois cœurs initialement envisagés pour la formation d'un réseau organique covalent monocristallin. a) Le spirobifluorène substitué en 2,2',7,7'. b) Le spirobifluorène substitué en 3,3',6,6'. c) Le tétraphénylméthane substitué en positions *para*. 42
- Figure 24. Données cristallographiques de *das Monster*. Le solvant (mésitylène) est représenté en gris pâle et *das Monster* en gris foncé. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Deux molécules (symétriquement non-équivalentes) sont dépeintes en vert et en orange pour les mettre en évidence. 46
- Figure 25. Illustration de la forme chaise de *das Monster* à l'état solide telle que résolue par une étude de diffraction des rayons-X. a) Structure complète de *das Monster*. Les atomes de carbone formant la chaise sont en vert et les autres atomes de carbone sont dépeints en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté. b) Les atomes de carbone en vert en a) ont été conservés et la distance entre deux atomes de carbone opposés est indiquée. 47
- Figure 26. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue du côté afin de montrer les positions axiales et

équatoriales des fluorènes liés par l'oligomérisation (en rouge et en vert) de façon similaire à l'orientation des atomes d'hydrogène dans le cyclohexane. b) Vue du dessus. Les atomes de carbone du macrocycle sont dépeints en gris, les atomes de carbone des fluorènes axiaux sont dépeints en vert et les atomes de carbone des fluorènes équatoriaux sont dépeints en rouge. Les atomes de carbone de la partie intérieure des unités spirobifluorényles et les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté. 48

Figure 27. Illustration des interactions $\text{CH}\cdots\pi$ dans la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les interactions $\text{CH}\cdots\pi$ entre les fluorènes axiaux et les spirobifluorènes sont montrées par des lignes pointillées et les distances $\text{CH}\cdots\text{C}$ sont indiquées. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. Les fluorènes équatoriaux ont été omis dans un souci de clarté. 49

Figure 28. Illustration du motif de reconnaissance hélicoïdal de *das Monster* tel que déterminé par diffraction des rayons-X. Les contacts $\text{CH}\cdots\pi$ entre deux spirobifluorènes adjacents sont montrés par des lignes pointillées et les distances $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}$ sont indiquées. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. Les unités fluorényles ont été omises dans un souci de clarté. 50

Figure 29. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue de l'axe *a*. b) Vue de l'axe *c*. Les deux molécules symétriquement non-équivalentes de la maille sont dépeintes en vert et en orange. Les molécules de solvants et les atomes d'hydrogène sont omis dans un souci de clarté. 51

Figure 30. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue perpendiculaire au plan (0,1,1). b) Vue dans le plan (0,1,1). Les deux types de molécules symétriquement non-équivalentes sont dépeints en vert et en orange. Les molécules de solvants et les atomes d'hydrogène sont omis dans un souci de clarté. 52

Figure 31. Illustration de l'empilement des molécules de *das Monster*. Seuls les atomes de carbone de deux molécules sont représentés pour montrer l'orientation respective

de celles-ci. La position et l'orientation des autres molécules sont décrites selon leurs centroïdes et la couleur du centroïde respectivement. 53

Figure 32. Données cristallographiques de *das kleine Monster* cristallisé dans un mélange de CS₂/*p*-xylène (JW1644). Le solvant (*p*-xylène) est représenté en gris pâle et *das kleine Monster* en gris foncé. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence. 56

Figure 33. Illustration de la structure d'une molécule de *das kleine Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Le diamètre du cycle est montré par la ligne pointillée et la distance entre les deux atomes de carbone les plus éloignés est indiquée. Seuls les atomes de carbone sont dépeints. Les spirobifluorènes pointant vers l'extérieur sont en bleu, les spirobifluorènes pointant vers le haut sont en rouge et les autres atomes de carbone sont en gris. 58

Figure 34. Illustration des interactions CH $\cdots\pi$ et des contacts CH \cdots HC entre le *p*-xylène central et *das kleine Monster* dans la structure déterminée par diffraction des rayons-X. Les deux types de contacts sont montrés par des lignes pointillées et les distances sont indiquées. Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé, les atomes de carbone du *p*-xylène en gris clair et les atomes d'hydrogène en blanc. Les unités fluorényles sont omises par souci de clarté. 59

Figure 35. Illustration des interactions CH $\cdots\pi$ entre le *p*-xylène et *das kleine Monster* dans la structure déterminée par diffraction des rayons-X. Les contacts sont montrés par des lignes pointillées et les distances sont indiquées. Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé, les atomes de carbone du *p*-xylène en gris clair et les atomes d'hydrogène en blanc. Seuls les atomes de carbone et d'hydrogène des fluorènes pertinents, du cycle central et des deux *p*-xylènes sont montrés dans un souci de clarté. ... 60

Figure 36. Illustration de la structure de *das kleine Monster* dans le cristal telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue de l'empilement dans l'axe *c*. b) Vue dans l'axe *b*. c) Vue d'une poche de solvants selon l'axe *c*. Les différentes couches de molécules dans le plan (1,0,0) sont dépeintes en vert, orange, bleu et rouge respectivement. Le solvant

est dépeint en gris foncé en c) et omis en a) et b) par souci de clarté. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. 61

Figure 37. Illustration de l'entourage d'une molécule de *das kleine Monster* dans JW1644 tel que déterminé par diffraction des rayons-X. Seuls les atomes de carbone de trois molécules sont montrés dans un souci de clarté. La position des autres molécules est indiquée par leurs centroïdes. Les centroïdes d'une même couleur sont dans le même plan *ac*. 62

Figure 38. Données cristallographiques de *das kleine Monster* cristallisé dans l'*o*-xylène (JW1674). Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé et les atomes de carbone de l'*o*-xylène sont dépeints en gris clair. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence. 64

Figure 39. Structure de *das kleine Monster* dans les cristaux formés dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Illustration en CPK de *das kleine Monster*. b) Illustration en bâtonnet du contact entre les deux hydrogènes aromatiques. Le contact est illustré par une ligne pointillée et la distance est indiquée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris (pour la Figure 39a seulement), en bleu (pour les deux spirobifluorènes qui pointent vers l'extérieur), en rouge et en orange (pour les spirobifluorènes qui pointent vers le haut et le bas respectivement); les atomes d'hydrogène sont illustrés en blanc. 65

Figure 40. Vue selon l'axe *a* de la structure des cristaux de *das kleine Monster* obtenus dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les contacts entre les deux atomes de carbone les plus proches sont indiqués par des lignes pointillées. La distance de séparation est de 3,268 Å. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. 66

Figure 41. Illustrations de la structure des cristaux de *das kleine Monster* obtenus dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue selon l'axe *b*. b) Vue selon l'axe *c*. c) Représentation de l'environnement immédiat d'une molécule. En c),

seule la molécule centrale est dépeinte, les autres molécules étant représentées par leurs centroïdes. Les atomes de carbone sont dépeints en gris. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté..... 67

Figure 42. Données cristallographiques pour le dimère **34** cristallisé dans le benzène. Les atomes de carbone du dimère **34** sont dépeints en gris foncé et les atomes de carbone du benzène en gris clair. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence. 71

Figure 43. Vue selon l'axe *b* de la structure du dimère **34**, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les interactions Br... π sont indiquées par des pointillés verts. Les atomes de carbone de la couche supérieure sont en gris foncé, les atomes de carbone de la couche inférieure en gris clair et les atomes de brome sont en brun. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté..... 72

Figure 44. Conformation obtenue lors de la simulation du dimère **34**. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes de brome sont en brun et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. 74

Figure 45. Conformation obtenue lors de la simulation pour un dimère hypothétique à base du *p*-xylylène **31** réduit partiellement. Vue en CPK de la molécule du dessus la montrant s'imbriquant presque parfaitement sans montrer aucun contact particulier. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes de brome en brun et les atomes d'hydrogène en blanc. 75

Liste des schémas

Schéma 1. Synthèse du tétrakis(4-cyanophényl)méthane.....	7
Schéma 2. Synthèse de HOF-1.....	10
Schéma 3. Synthèse de COF-1.....	13
Schéma 4. Synthèse de COF-108.....	15
Schéma 5. Synthèse de l'hydrocarbure de Gomberg (6) par couplage du radical triphénylméthyle.....	24
Schéma 6. Synthèse du 9,9'-diphénylbifluorène (9) par couplage du radical phénylfluorényle (7).....	27
Schéma 7. Synthèse du parylène à partir de la pyrolyse du <i>p</i> -cyclophane.....	30
Schéma 8. Synthèse de l'hydrocarbure de Thiele. Plusieurs métaux (M) ont été utilisés pour faire la réduction du dibromure intermédiaire, dont l'argent, le cuivre et le zinc. ^{110, 122}	32
Schéma 9. Synthèse de l'hydrocarbure de Tschitschibabin. a) Synthèse originale de Tschitschibabin. ¹¹¹ b) Synthèse de Montgomery et collaborateurs. ¹²²	33
Schéma 10. Synthèse de l'hydrocarbure de Wittig. ¹²⁵	35
Schéma 11. Synthèse du dendrimère d'Ipaktschi et collaborateurs. ¹²⁷	38
Schéma 12. Stratégie rétrosynthétique pour l'obtention du difluorénylidène 19	43
Schéma 13. Synthèse de l'hexamère 24	44
Schéma 14. Synthèse de la 2,7-di- <i>tert</i> -butylfluorénone (26).....	54
Schéma 15. Synthèse du tétramère 28	55
Schéma 16. Synthèse du <i>p</i> -xylylène 31	69
Schéma 17. Synthèse du dimère 34	70

Liste des abréviations

Å	Ångstrom
°C	degré Celsius
1D	monodimensionnel
2D	bidimensionnel
3D	tridimensionnel
Ac	acétyle
AIBN	azobisisobutyronitrile
ATR	réflectance totale atténuée (<i>attenuated total reflectance</i>)
Bu	butyle
calcd	calculé (<i>calculated</i>)
CPK	modèle moléculaire par Corey, Pauling et Koltun
dec	décompose (<i>decompose</i>)
DMSO	sulfoxyde de diméthyle (<i>dimethyl sulfoxide</i>)
ESI	ionisation par électronébuliseur (<i>electrospray ionization</i>)
Et	éthyle
g	gramme
h	heure(s) (<i>hour(s)</i>)
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution (<i>high-resolution mass spectrometry</i>)
IR	infrarouge
<i>J</i>	constante de couplage
M	mol/L
Me	méthyle
MHz	mégahertz
mL	millilitre
min	minute(s) (<i>minute(s)</i>)

mmol	millimole
mp	point de fusion (<i>melting point</i>)
m/z	ratio masse/charge
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	phényle
ppm	partie par millions
R_1	facteur d'accord sur les réflexions observées
R_f	facteur de rétention
RMN	résonance magnétique nucléaire
<i>t</i>	<i>tert</i>
THF	tétrahydrofurane
Z	nombre d'unités formulaires par maille
δ	déplacement chimique

*À mes parents,
Alain Grenon et Solange Levasseur*

Remerciements

Au cours de mes études à l'université de Montréal, j'ai eu le privilège de côtoyer plusieurs individus qui ont contribué à la création de ce mémoire. Tout d'abord, je tiens à remercier Pr James D. Wuest pour son appui et la confiance qu'il m'a accordée. Je tiens à remercier Dr Thierry Maris pour son travail en cristallographie. Je souhaite également aussi remercier le Pr Christian Reber pour le temps qu'il a investi dans ma formation avant l'accomplissement de ce travail de recherche.

Je veux également remercier les membres du groupe Wuest, anciens ou actuels, qui ont grandement contribué à rendre mes études agréables. Je souhaite notamment remercier Pierre-Marc Arsenault, Pierre-Louis Brunner, Huy Che-Quang, Marc-André Dubois, Fatima Helzy, Alice Heskia, Virginie Lachapelle, Dominic Laliberté et Sophie Langis-Barsetti. Je souhaite particulièrement remercier Daniel Beaudoin pour m'avoir grandement aidé en synthèse et sans qui ce projet n'aurait jamais pu voir le jour.

Je tiens également à remercier mes parents Alain et Solange qui m'ont encouragé tout au long de mon cheminement. Je veux également remercier ma conjointe Virginie Lachapelle pour son support indéfectible.

Chapitre 1

1 Introduction : les réseaux poreux

« What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? [...] I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do. »¹

Déjà en 1960, Richard Feynman se posait la question à savoir comment arranger les atomes à l'état solide d'une façon prédéterminée afin d'en moduler les propriétés. Les atomes peuvent être ordonnés en molécules par les différentes techniques mises au point en synthèse organique. Ces molécules peuvent ensuite être organisées à l'état solide par les principes de génie cristallin.² L'organisation à l'état cristallin obtenue peut entre autres faire varier la solubilité,³ le point de fusion,⁴ la densité⁵ et la couleur^{6, 7} d'un composé. Cependant, obtenir une forme cristalline prédéterminée pour une fonction précise est encore problématique.

1.1 Réseaux polymériques monocristallins

Dans certains cas, les molécules et les atomes qui constituent les réseaux peuvent être arrangés de façons prévisibles dans l'espace. Les matériaux ainsi construits sont composés de molécules retenues individuellement par des liens forts. Les molécules sont par la suite connectées entre elles par des interactions faibles. Cette discontinuité dans les liaisons (liens forts intramoléculaires et liens faibles intermoléculaires) limite l'intégrité structurelle des matériaux résultants et les empêche d'avoir certaines propriétés qui nécessitent des liens forts continus, comme une haute conductivité électrique. La préparation de matériaux ordonnés liés uniformément est un des grands défis de la science contemporaine et une percée dans ce domaine aura assurément plusieurs applications pratiques. Ces matériaux

peuvent être considérés comme des réseaux polymériques monocristallins. En principe, ces matériaux peuvent être ordonnés en une, deux ou trois dimensions (1D, 2D ou 3D). Bien entendu, les matériaux ordonnés en 1D et en 2D seraient toutefois retenus par des interactions faibles dans les autres dimensions. Cependant, il devrait être possible d'observer dans ces matériaux les propriétés propres aux liens forts dans certaines directions.⁸

1.1.1 Le carbone

La construction des réseaux atomiques ordonnés retenus par des liaisons fortes peut être illustrée par les allotropes du carbone.⁹ Le carbone en possède plusieurs, dont les fullerènes, les nanotubes de carbone, le graphite et le diamant. Parmi eux, le graphite et le diamant sont des réseaux polymériques monocristallins (en 2D et en 3D, respectivement). Malgré leurs compositions identiques, le diamant et le graphite possèdent des propriétés physiques extrêmement différentes à cause de leur structure.

La structure du diamant est l'une des premières à avoir été résolue en 1913 par Bragg.¹⁰ Le diamant possède une structure cubique dans laquelle chaque atome de carbone est relié à quatre autres atomes de carbone dans une géométrie tétraédrique (Figure 1). La structure 3D retenue par des liaisons fortes procure au diamant sa grande dureté. De plus, la structure rigide résulte en une faible diffusion des phonons, ce qui donne la très grande conductivité thermique ($21,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).¹¹ Cependant, la séparation des orbitales moléculaires occupées et vides est grande et la conductivité électrique est donc très faible. Ces propriétés font en sorte que le diamant est utilisé dans une multitude de procédés industriels, variant de l'abrasif aux dissipateurs thermiques dans les dispositifs électroniques.^{12, 13}

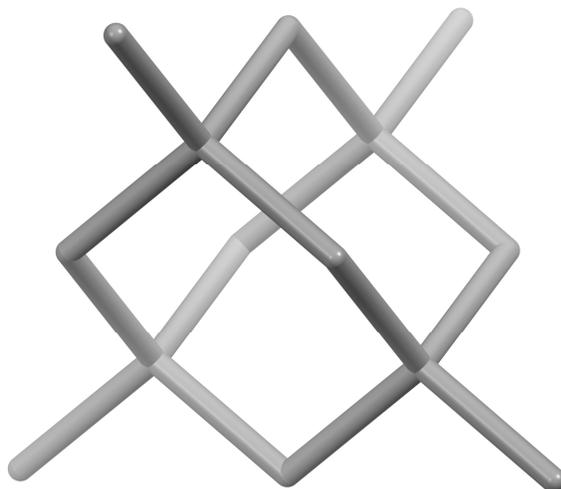


Figure 1. Illustration de la structure du diamant.

La structure du graphite a été résolue en 1924 par Bernal.¹⁴ Celle-ci se compose de feuillets intercalés de type ABA où chaque atome de carbone est relié à trois autres atomes de carbone dans une géométrie trigonale plane (Figure 2). Contrairement au diamant, le

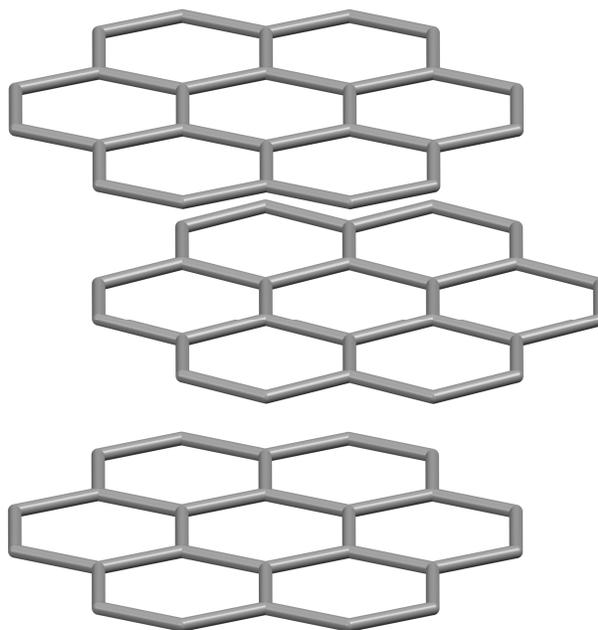


Figure 2. Illustration de la structure du graphite.

graphite ne possède aucune liaison covalente dans un axe (l'axe c), ce qui le rend friable. De plus, comme le graphite possède des orbitales π délocalisées à la grandeur des feuillets, il a une bonne conductivité électrique dans cette direction ($\sigma_a = 2260 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\sigma_c = 5,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).¹⁵ La structure plane, conductrice et friable est à l'origine des nombreuses applications du graphite, telles que ses applications comme lubrifiant et son utilisation comme substrat pour les études d'adsorption moléculaire en 2D pour la microscopie à balayage à effet tunnel (STM).

1.2 Réseaux poreux

Le carbone possède également des formes poreuses amorphes.¹⁶⁻¹⁸ De celles-ci, le charbon activé est l'un des matériaux les plus utilisés dans l'industrie, que ce soit comme adsorbant (pour le traitement de l'eau et la purification de gaz), catalyseur ou électrode. Cette grande utilité est due à sa grande surface accessible (entre 800 et $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)¹⁹ et à son inertie chimique et thermique. Cependant, le charbon activé possède des pores dont la distribution des tailles est large. Cela est autant un avantage (interactions avec diverses molécules) qu'un inconvénient (faible sélectivité).

Par contre, les matériaux ordonnés peuvent avoir des propriétés beaucoup plus spécifiques, permettant l'adsorption préférentielle de certaines molécules. Cette différence motive l'étude des réseaux poreux ordonnés. Les réseaux poreux forment une catégorie de matériaux très intéressante. Déjà, plusieurs réseaux poreux sont utilisés pour la catalyse,²⁰⁻²² pour la séparation de gaz^{23, 24} ou pour le stockage de diverses molécules.²⁵⁻²⁷ Les réseaux métal-organiques (« metal-organic frameworks » ou MOFs) ont émergé au début des années 90²⁸⁻³¹. Ce sont des réseaux dans lesquels des ligands organiques sont liés par coordination aux métaux ou aux agrégats métalliques. Ces matériaux sont extrêmement attirants, car il est possible de prédire leur organisation ainsi que leurs propriétés en choisissant le ligand organique et l'unité métallique avec soin. Le grand intérêt généré par

les premières études sur les MOFs a mené à une augmentation impressionnante d'études sur le sujet et les MOFs sont aujourd'hui un sujet majeur dans la science des matériaux.³²⁻⁴¹

Il y a également des réseaux ordonnés purement moléculaires qui sont retenus par des interactions non-covalentes, telles les ponts hydrogène. Ces réseaux moléculaires offrent l'avantage d'une construction plus aisée par auto-assemblage, utilisant la cristallisation ou la co-cristallisation des composantes, mais les structures résultantes sont moins robustes, compte tenu de la faiblesse des interactions intermoléculaires. Malgré le fait que l'étude des réseaux moléculaires soit moins développée que celle des MOFs, elle connaît une recrudescence et plusieurs réseaux moléculaires montrent des propriétés qui rendront ces matériaux incontournables dans la technologie future. Par exemple, ces structures ont une surface accessible jusqu'à $2796 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et une sélectivité dans la séparation des gaz.^{42, 43}

La découverte des réseaux organiques covalents (« covalent organic frameworks » ou COFs) est plus récente et le premier exemple fut publié en 2005.⁴⁴ Ils sont constitués uniquement d'atomes légers (première et deuxième période du tableau périodique), qui sont fortement liés entre eux par des liaisons covalentes. Les COFs sont extrêmement attractifs vu leur très grande surface disponible (jusqu'à $4210 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),⁴⁵ une densité très faible (aussi basse que $0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)⁴⁵ et une grande stabilité thermique. Pour cette raison, le sujet des COFs ouvre un nouveau chapitre important dans le domaine de la science des matériaux, avec un nombre de publications grandissant rapidement.⁴⁶⁻⁵³

Ces nouvelles familles de matériaux ordonnés poreux sont décrites avec davantage de détails ci-bas.

1.2.1 MOFs

L'intérêt pour les MOFs s'est développé après la publication de la structure du complexe $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ par Robson et Hoskins.²⁸ Tout d'abord, les chercheurs ont synthétisé le tétrakis(4-cyanophényl)méthane à partir de la réaction de Rosenmund-von

Braun (Schéma 1). Puis, le MOF est obtenue par cristallisation lors de la réduction du cuivre (II \rightarrow I) en présence du ligand.

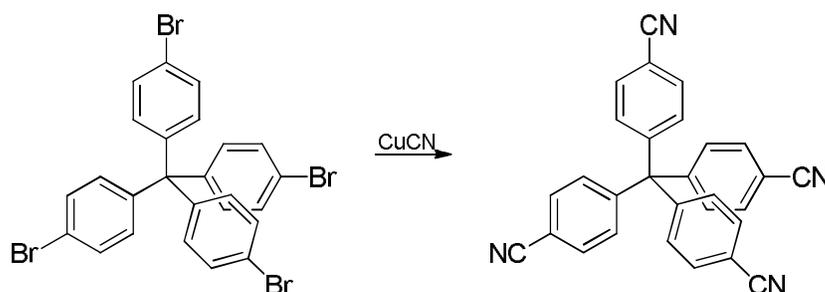


Schéma 1. Synthèse du tétrakis(4-cyanophényl)méthane.

Une étude cristallographique a démontré la formation d'une structure retenue par la coordination tétraédrique de Cu(I) par quatre groupes cyano contribués par quatre molécules du tétranitrile, générant ainsi un réseau adamantin (Figure 3). La distance Cu...Cu entre les centres métalliques adjacents est de 14,9 Å, ce qui ne permet pas l'interpénétration du réseau.⁵⁴ La structure définit des pores plus ou moins carrés de 11,5 Å de côté. Ces pores représentent 66 % du volume total du réseau (mesuré selon la partie du volume accessible aux molécules invitées) et contiennent les contre-ions BF_4^- et des molécules de solvant désordonnées. La masse volumique calculée pour le solide est passablement élevée à $1,20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, en raison de la porosité relativement faible (en comparaison, MOF-5 (qui est aujourd'hui la référence) a une porosité de 80 % et une masse volumique de $0,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).⁵⁵ La densité n'a pu être mesurée par flottaison, car le solvant invité échange rapidement avec le solvant de flottaison. La surface accessible (qui est désormais une valeur incontournable dans l'étude des réseaux MOFs) et la stabilité n'ont pas été élucidées dans cette première étude.

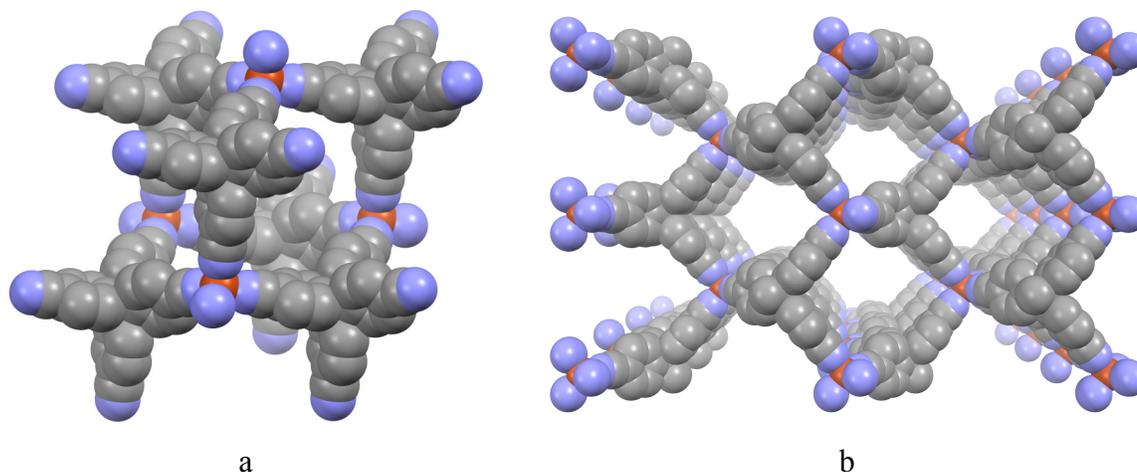


Figure 3. Illustration de la structure du réseau $\text{Cu}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\text{BF}_4$ telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue d'une sous-unité adamantine. b) Vue des canaux selon l'axe b. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de cuivre en orange. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.²⁸

1.2.2 Réseaux moléculaires poreux

Dans le développement de nouveaux solides ordonnés poreux, des matériaux composés de molécules individuelles ont certains avantages et désavantages intrinsèques. Par exemple, ces matériaux ne sont pas très robustes parce que les unités sont retenues ensemble par des interactions intermoléculaires faibles. Cette caractéristique peut être avantageuse (si l'objectif est de faciliter la destruction du réseau et le recyclage des composants) ou désavantageuse (si l'objectif est la construction d'un matériau permanent). Cependant, les composants peuvent être conçus pour être retenus par de multiples interactions faibles, ce qui augmente l'intégrité structurelle. D'autre part, la flexibilité inhérente aux interactions intermoléculaires faibles assure que les solides moléculaires poreux peuvent se déformer et s'adapter aux différents invités, ce qui mène un haut degré d'affinité. Un autre avantage potentiel est la facilité de cristalliser les solides moléculaires. En outre, comme les interactions qui retiennent les solides moléculaires sont faibles et

réversiblement formées en solution lors de l'assemblage, une mauvaise connexion peut se corriger pour mener à la forme cristalline la plus stable.

Le pont hydrogène est une interaction non-covalente attractive entre X-H et Y, où X et Y sont fortement électroattracteurs.⁵⁶ Parmi les interactions non-covalentes, les ponts hydrogène sont particulièrement forts, ce qui en fait des candidats de choix pour former des réseaux. De plus, ces interactions sont directionnelles, ce qui rend le motif de reconnaissance partiellement prévisible.^{56, 57} Les ponts hydrogène ont donc été utilisés de façon exhaustive afin d'assembler des réseaux moléculaires poreux.^{8, 58}

Dans l'assemblage de réseaux moléculaires, plusieurs groupes fonctionnels s'engagent de manière prévisible dans la formation de ponts hydrogène. Le comportement du groupe diaminotriazinyle illustre bien ce phénomène et montre comment les motifs caractéristiques de ponts hydrogène peuvent être employés pour diriger l'organisation moléculaire.⁵⁹ Le groupe diaminotriazinyle agit comme site de reconnaissance contenant trois accepteurs de ponts hydrogène et deux donneurs. Ceux-ci sont alternés, ce qui mène à trois motifs classiques d'interaction (Figure 4). Compte tenu du nombre de sites de reconnaissance par unité diaminotriazinyle, il est commun que celle-ci participe à de nombreux ponts hydrogène avec lui-même.

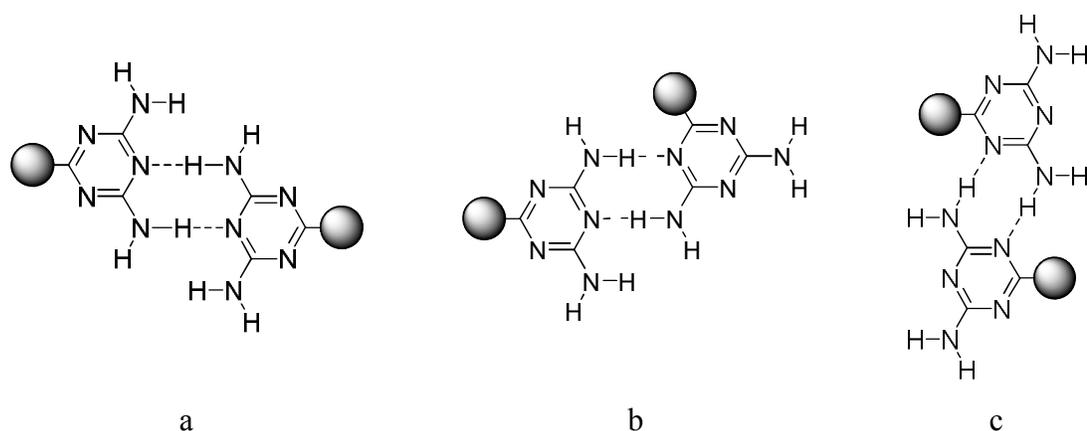


Figure 4. Motifs de reconnaissance des diaminotriazines : a) motif tête-à-tête; b) motif tête-à-côté; c) motif côté-à-côté.

Précédemment, dans notre groupe de recherche, le tétrakis[4-(4,6-diamino-2-triazinyl)phényl]méthane (HOF-1) a été synthétisé à partir du tétrakis(4-cyanophényl)méthane (Schéma 2).⁶⁰ Le produit fut cristallisé pour générer un réseau retenu par des ponts hydrogène entre les unités diaminotriazinyles, tel que prévu. Dans le réseau, chaque unité diaminotriazinyle forme deux contacts tête-à-côté (Figure 5) pour produire un réseau ouvert avec des canaux ayant un diamètre d'environ 8,2 Å et avec un volume accessible de 42 %, qui contient des molécules de solvant incluses. De plus, dans l'étude d'origine, les chercheurs ont montré que le réseau pouvait échanger rapidement le solvant invité ainsi qu'être vidé de tout solvant sans s'écrouler.

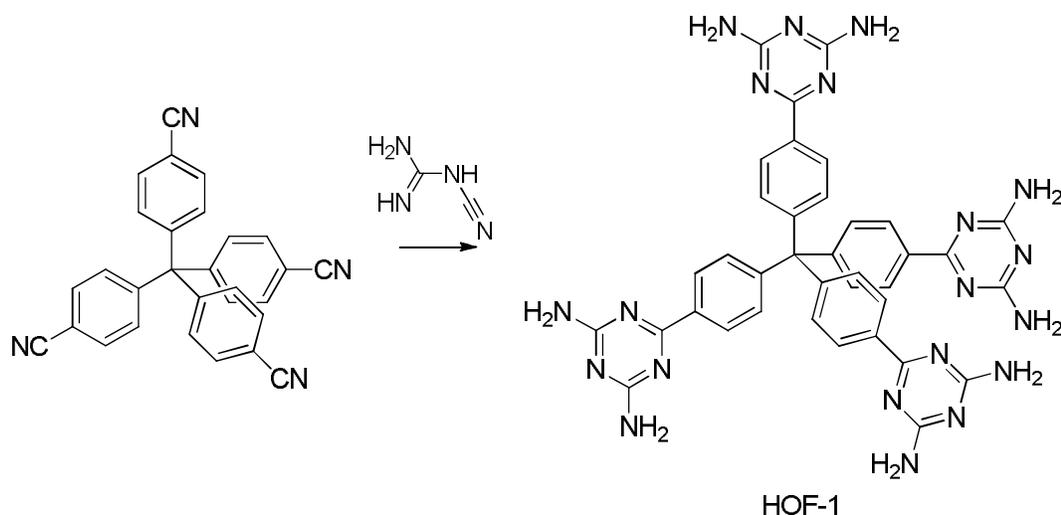


Schéma 2. Synthèse de HOF-1.

Subséquentement, cette dernière propriété de porosité a été utilisée afin d'absorber des gaz et ainsi mesurer la surface apparente.⁴³ Celle-ci, de $359,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, est considérée comme modérée par les spécialistes dans le domaine des matériaux poreux. D'autres matériaux moléculaires ont été étudiés subséquentement et la plus grande surface apparente pour un réseau moléculaire est maintenant de $2796 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.⁴² Ces études ont confirmé que la

sélectivité d'absorption par des matériaux purement moléculaires peut être très élevée. Par exemple, HOF-1 a montré une nette préférence dans son absorption pour l'acétylène par rapport à l'éthylène, et ce même à température de la pièce. Cette particularité de HOF-1 en fait un candidat de premier choix pour la séparation de l'acétylène de l'éthylène.

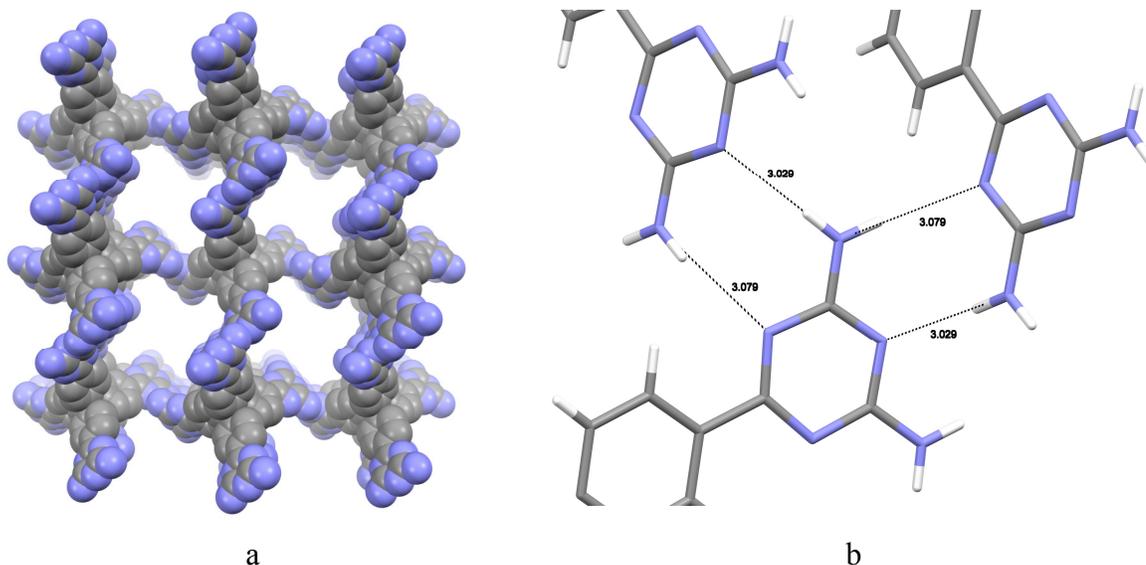


Figure 5. a) Illustration de la structure de HOF-1 telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'azote en bleu. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. b) Motif de reconnaissance tête-à-côté des unités diaminotriazinyles. Les liens hydrogène sont représentés par des lignes pointillées et les distances N...N sont indiquées (en Å). Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc.

1.2.3 Réseaux organiques covalents

Pour éviter les problèmes reliés à la faiblesse des liaisons qui retiennent les réseaux purement moléculaires et à la grande réactivité des liens présents dans les MOFs, les chercheurs se sont tournés vers des structures ordonnées par la formation de liens plus forts, tels que les liens carbone-carbone dans le diamant ou le graphite. Cette idée a mené à la

construction des réseaux poreux retenus par des liens covalents, plutôt que les liens de coordination ou des interactions intermoléculaires comme les liens hydrogène.

1.2.3.1 Esters boroniques et boroxines

Côté et al.⁴⁴ sont les premiers à avoir démontré l'assemblage de réseaux organiques covalents (COFs). Ces chercheurs, se basant sur les principes de liens dynamiques,⁶¹ ont utilisé la formation de boroxine ou d'esters boroniques cycliques (Figure 6) afin de former leurs réseaux lors d'une étape de polymérisation par condensation finale. Les boroxines et les esters boroniques étant connus pour former des cycles plats, ils étaient donc de parfaits candidats pour la construction d'un réseau en 2D par polymérisation.

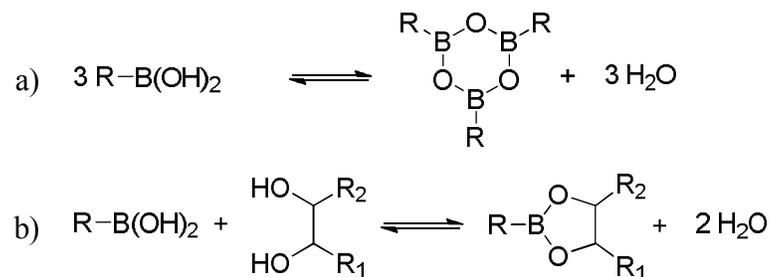


Figure 6. a) Formation de boroxine. b) Formation d'ester boronique cyclique.

Les chercheurs ont donc fait la déshydratation de l'acide benzène-1,4-diboronique afin d'obtenir le boroxine correspondant (COF-1) (Schéma 3). En optimisant les conditions de la réaction (système de solvant, dimension du tube en Pyrex, pression et température), les chercheurs ont réussi à partiellement résoudre le problème de la cristallisation. Cependant, malgré ces efforts titanesques, ils n'ont pu obtenir davantage qu'une poudre microcristalline. Cette poudre, lorsque chauffée, a montré une porosité permanente, ce qui a fait de COF-1 un bon candidat pour l'absorption de gaz. De cette expérience, les chercheurs ont pu déterminer la surface apparente ($711 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon le modèle de Brunauer–Emmett–Teller (BET)) ainsi que le volume libre ($0,34 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces valeurs sont similaires à celles

de MCM-41 (surface apparente de $680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et volume libre de $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),⁶² mais nettement inférieures à celles de MOF-5 (surface apparente de $2296 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et volume libre de $1,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).^{55, 63}

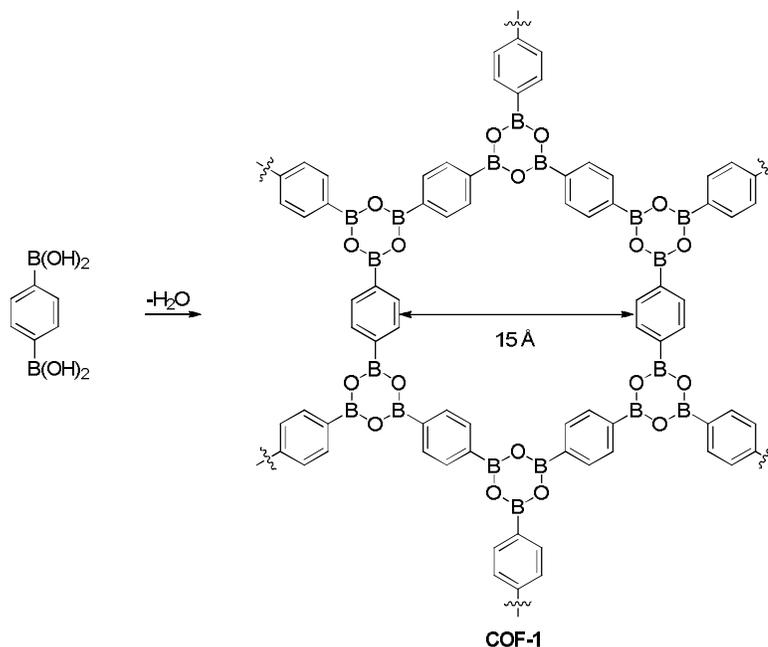


Schéma 3. Synthèse de COF-1.

La caractérisation de COF-1 s'est montrée ardue. En effet, le réseau étant insoluble et peu stable à l'humidité,⁶⁴ les techniques de caractérisation habituelle outre la spectroscopie infrarouge n'ont pu être utilisées. En effet, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour sonder la formation et la disparition de certaines fonctions ayant des signatures caractéristiques (boroxine et acide boronique). Cependant, le spectre de masse n'a pu être enregistré (produit insoluble et non-volatile) et l'analyse élémentaire ne concorde pas avec la structure postulée, possiblement à cause de la formation de carbure de bore lors de la combustion (51,26 % a été analysé alors que 55,56 % étaient attendus pour le pourcentage du carbone). Enfin, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire à l'état solide du

bore a été utilisée, mais a peu aidé pour la résolution de la structure, un composé type (le triphénylboroxine dans le cas de COF-1) ayant un spectre extrêmement similaire.

Pour déterminer la structure, les chercheurs ont utilisé le spectre de poudre de COF-1 et ont comparé ce dernier à des spectres simulés. Or, d'après les calculs effectués, COF-1 forme des feuillets décalés à la façon du graphite. Cette structure ne semble pas correspondre au fait que COF-1 soit capable d'absorber les gaz, y compris les plus gros comme le dioxyde de carbone et le méthane.

Subséquentement, d'autres chercheurs ont démontré à l'aide de spectre de diffraction des rayons-X de poudre simulé que la structure de COF-1 pouvait tout aussi bien être de type en dents de scie ou incliné (Figure 7).⁶⁵ Ces structures correspondent davantage à l'observation que COF-1 a une large surface apparente et un grand volume disponible. Cependant, pour trancher définitivement, il faudrait une étude de la structure par diffraction

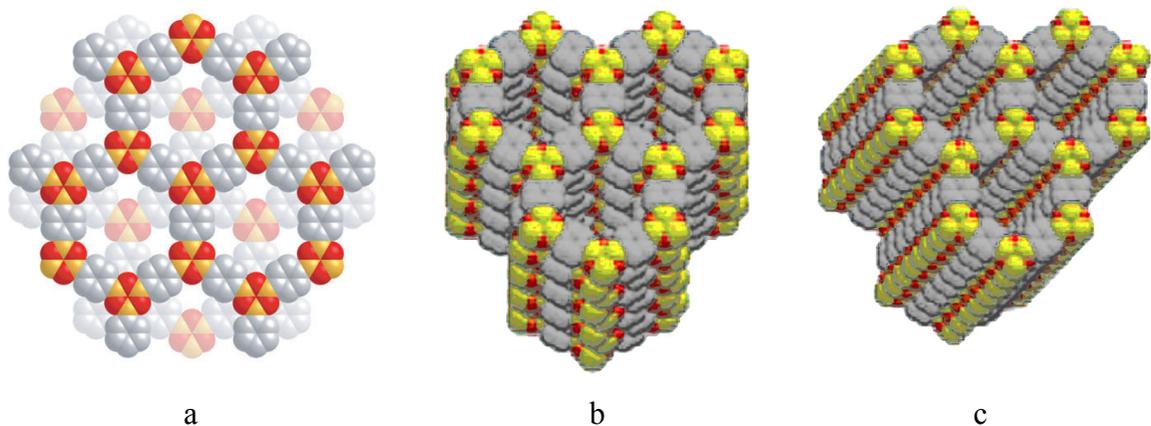


Figure 7. Illustration des structures simulées pour COF-1 à partir de la diffraction des rayons-X sur une poudre. a) La structure décalée.⁴⁴ b) La structure en dents de scie. c) La structure inclinée.⁶⁵ Les atomes de carbone sont montrés en gris, les atomes de bore en jaune et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

de rayons-X sur définitivement, il faudrait une étude de la structure par diffraction de rayons-X sur un monocristal. Par conséquent, il existe une incertitude persistante à propos de la structure de plusieurs COFs, même les mieux caractérisés.

Subséquentement, El-Kaderi *et al*⁴⁵ ont fait le même type de réaction avec un cœur tétraédrique au lieu d'un cœur trigonal. Ils ont observé plusieurs réseaux tridimensionnels, dont COF-108, qui est le fruit de la condensation de l'acide tétraboronique **1** avec 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylène (**2**) pour donner l'ester boronique cyclique correspondant (Schéma 4).

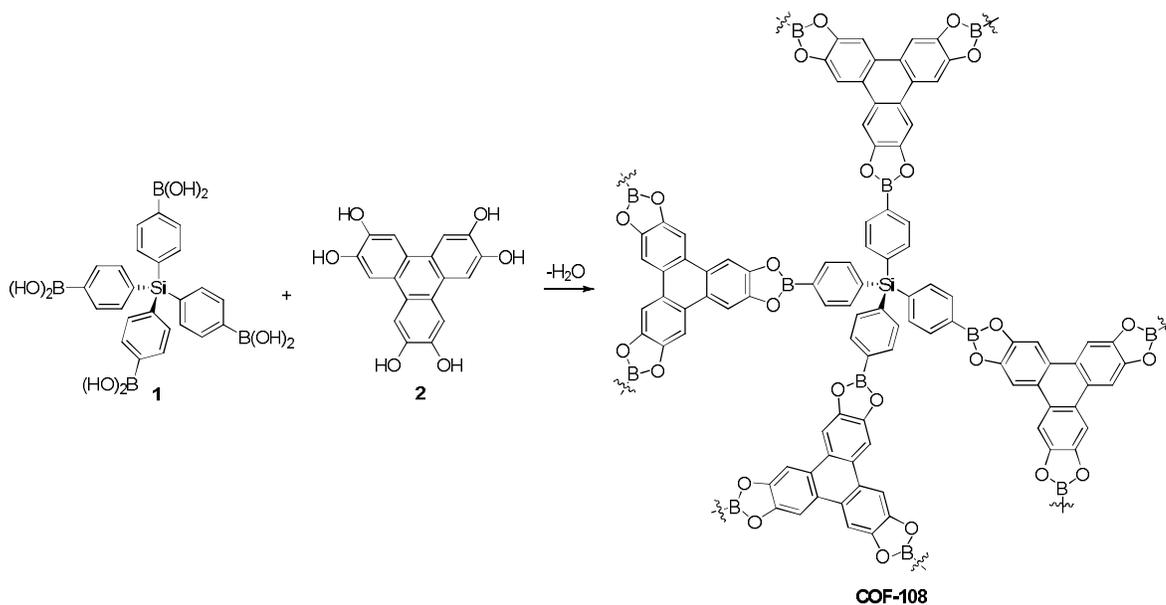


Schéma 4. Synthèse de COF-108.

D'après le spectre de diffraction des rayons-X sur une poudre, COF-108 a une structure cubique avec des canaux le long des trois axes principaux (Figure 8). Ces canaux ont une dimension de 18,8 Å et peuvent accommoder une sphère d'un diamètre maximal de 29,6 Å. Cette structure essentiellement vide (volume libre de 5,59 cm³•g⁻¹ et porosité de 95 %) fait en sorte que COF-108 a une très faible densité (0,17 g•cm⁻³), ce qui en fait le solide cristallin ayant la plus faible densité connu.

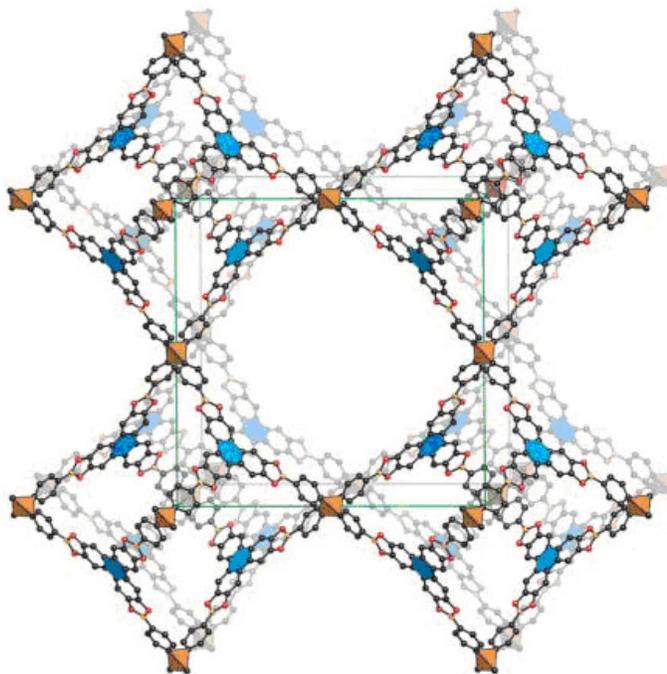


Figure 8. Illustration de la structure simulée de COF-108 à partir de la diffraction des rayons-X sur une poudre.⁴⁵ Les atomes de carbone sont dépeints en noir, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de silicium par un tétraèdre orangé et le cycle central de l'hexahydroxytriphénylène par un hexagone bleu.

Par contre, le problème de la cristallisation n'a pas complètement été résolu. En effet, lorsqu'une réaction de condensation est utilisée pour la formation du réseau, la concentration d'eau joue un rôle prépondérant dans la poursuite de la réaction. C'est pourquoi la réaction est faite à environ 150 mTorr dans un tube en Pyrex au volume précis. Une pression supérieure (ou un volume trop petit) semble pouvoir empêcher l'eau de passer dans la phase vapeur et mène vers le produit de départ alors qu'une pression plus basse (ou un trop grand volume) accélère la réaction et empêche la cristallisation. Malgré ces conditions optimisées, les cristaux obtenus sont de formes irrégulières et inaptés à la diffraction d'un monocristal par rayons-X (Figure 9).

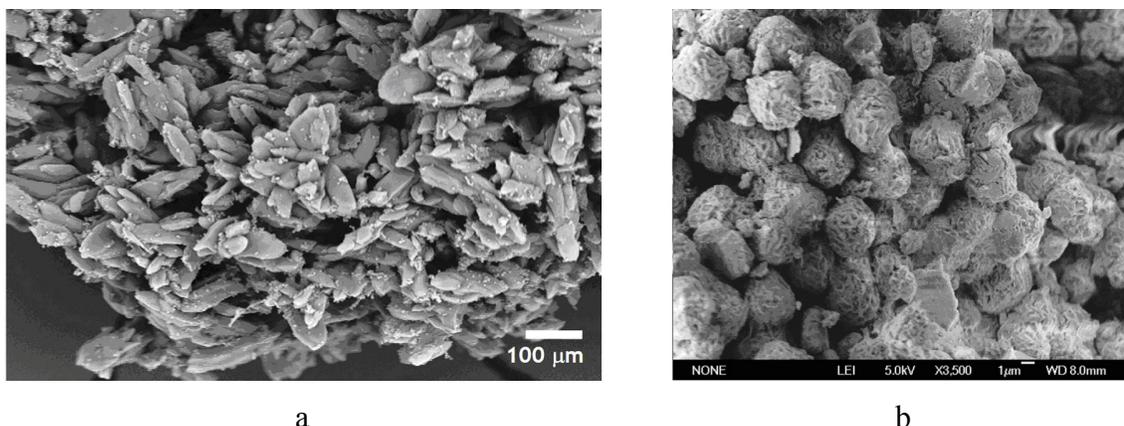


Figure 9. Photomicrographes obtenues par la microscopie électronique à balayage des cristaux de a) COF-1 et b) COF-108.^{44,45}

Depuis cette première synthèse, plusieurs autres réseaux organiques covalents ont été faits en exploitant les esters boroniques et les boroxines.^{45, 46, 48, 51, 66-77} Cependant, la cristallisation du réseau demeure problématique, comme dans le cas de COF-1 et COF-108. De plus, la stabilité des réseaux continue d'être problématique, l'hydrolyse en milieu basique étant même une méthode pour confirmer la stœchiométrie lorsque deux monomères sont utilisés.^{49, 71}

1.2.3.2 Azines, imines et sémicarbazones

Compte tenu de la faible stabilité chimique des boroxines et des esters boroniques, plusieurs alternatives ont été étudiées dans le but d'obtenir des COFs plus robustes. Certains chercheurs ont tenté de stabiliser les liaisons en utilisant d'autres dérivés de bore,^{64, 71, 78} tandis que d'autres ont tenté de suivre une route légèrement différente en substituant le bore. C'est ainsi que les azines,⁷⁹ les imines^{21, 25, 50, 80-83} et les sémicarbazones^{52, 84} ont été utilisées à la place des dérivés de bore pour l'assemblage moléculaire (Figure 10).

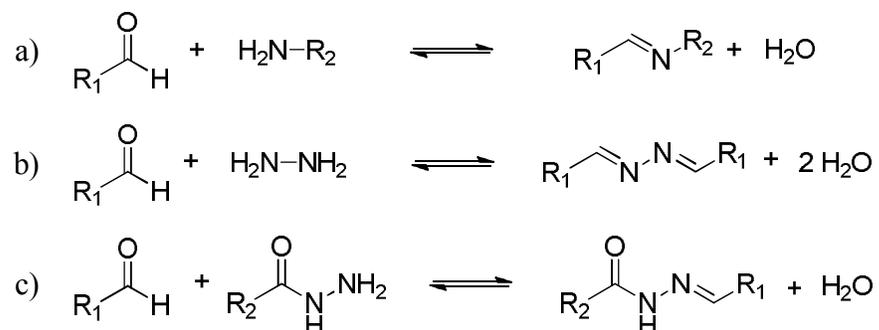


Figure 10. Formation a) d'imines, b) d'azines et c) de sémicarbazones.

À l'inverse des acides boroniques qui peuvent condenser avec eux-mêmes, ce type de réseaux nécessite une partie aldéhyde et une partie amine. Bien que théoriquement ces deux parties puissent être sur le même cœur, tous les réseaux qui ont été construits de cette façon l'ont été par condensation entre un plurialdéhyde et une pluriamine.

Contrairement aux réseaux à base de boroxines et d'esters boroniques, les réseaux à base de liens imine sont plus résistants à la présence d'eau.⁸³ Cependant, la réaction de condensation finale rend la cristallisation difficile, comme dans le cas des dérivés du bore.

1.2.3.3 Composés nitroso

Pour régler le problème de la cristallisation qui survient lors des réactions de condensation, un autre type de réaction doit être utilisé. Cette réaction doit être en mesure d'être réversible, afin que lors de la polymérisation, une mauvaise connexion puisse être corrigée. La réaction idéale devrait également éviter de relâcher des petites molécules, comme de l'eau, afin faciliter la formation du réseau. Dans cette optique, une polymérisation par addition a semblé idéale.

Les composés nitroso sont des composés qui sont connus pour dimériser en azodioxyde.⁸⁵⁻⁸⁸ Cette réaction de dimérisation peut produire deux types de produit,

l'azodioxyde (Z) ou (E) (Figure 11). Le rapport des azodioxydes obtenus dépend du substrat et des conditions dans lesquelles la réaction est faite.

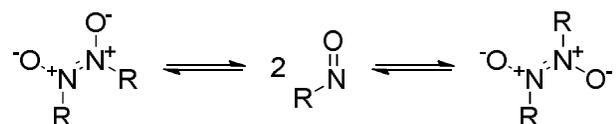


Figure 11. Illustration de la formation d'azodioxydes (Z) (vers la gauche) et (E) (vers la droite).

C'est dans notre groupe que cette réaction d'addition fut utilisée pour la première fois dans l'optique d'assembler un réseau organique covalent.⁸⁹ Pour la formation du réseau NPN-1, le tétrakis(4-nitrosophényl)méthane est formé par l'oxydation de l'hydroxylamine correspondante par le réactif de Fétizon. Le réseau final s'assemble par la formation de l'azodioxyde (E), ce qui mène au réseau adamantin (Figure 12). Le réseau ainsi formé a des canaux de $7.3 \times 3.3 \text{ \AA}$ selon l'axe c , ce qui lui donne 36 % de porosité.

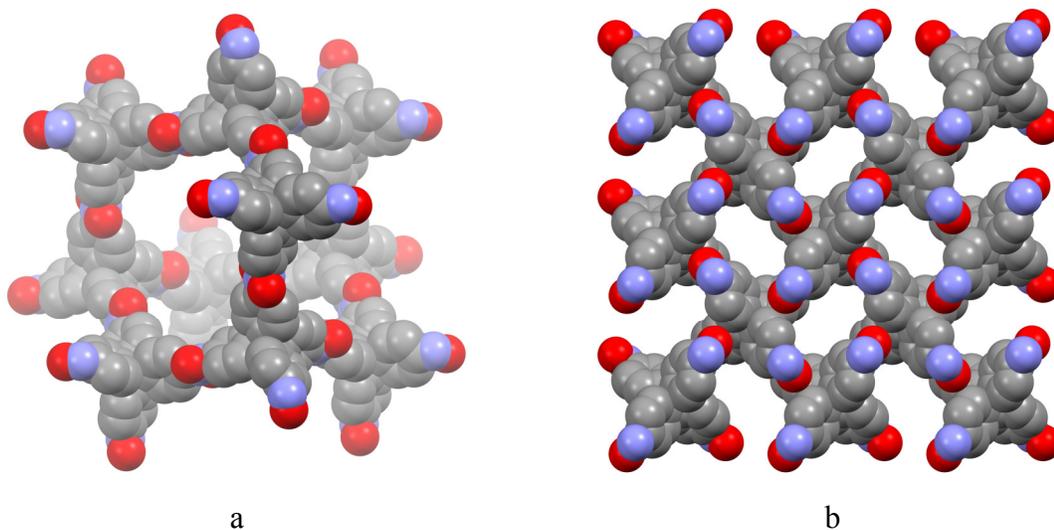


Figure 12. Illustration de la structure de NPN-1 telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue d'une sous-unité adamantine. b) Vue des canaux selon l'axe c . Les atomes de carbone sont montrés en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.⁸⁹

Contrairement aux autres COFs, NPN-1 forme des cristaux réguliers, de grande taille et qui peuvent être analysés par diffraction des rayons-X sur un monocristal (Figure 13). Cela donne une grande certitude quant à la confirmation de la structure. Cependant, lorsque le réseau est séché afin de le préparer à l'absorption des gaz, les cristaux s'effondrent, perdent leur cristallinité et ne montrent pas de porosité permanente, possiblement à cause de la fragilité des liaisons azodioxy et leurs interconversions E-Z.

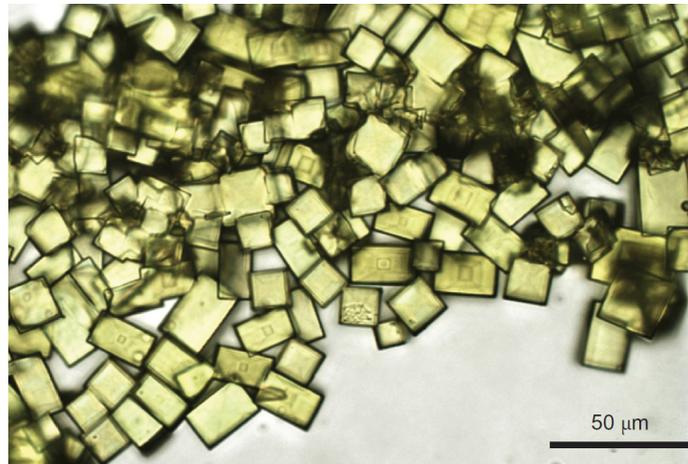


Figure 13. Images des cristaux de NPN-1.

1.3 Conclusions

Comme il a été vu dans ce chapitre, la synthèse de réseaux monocristallins est un champ de recherche en ébullition. Les applications possibles de ce type de matériau sont très vastes, que ce soit en électronique,⁹⁰ en catalyse²¹ ou pour emmagasiner l'hydrogène.²⁵ Plusieurs méthodes d'assemblage ont été tentées à présent, avec des résultats mitigés. Dans le cas des MOFs, leur faible résistance à l'humidité les rendent moins efficaces pour une utilisation à plus grande échelle. Pour les réseaux purement moléculaires, la faiblesse des interactions peut rendre les cristaux instables lorsqu'ils sont vidés de leurs solvants.

Cependant, ce champ de recherche connaît une recrudescence grâce au fait que ce type de composé peut demeurer cristallin même en l'absence de solvant lorsque de multiples interactions sont présentes. Dans le cas des COFs, ceux obtenus à partir d'une polymérisation par condensation donnent actuellement une poudre microcristalline dans le meilleur des cas. Celles-ci ne permettent pas la diffraction des rayons-X sur un monocristal, ce qui rend la détermination de la structure laborieuse et incertaine. Ces poudres montrent un bon potentiel pour l'absorption des gaz, mais les surfaces calculées sont surévaluées par la portion amorphe de l'échantillon.⁹¹ Par conséquent, la méthode d'assemblage la plus prometteuse est la polymérisation par addition. Dans ce créneau, seule la dimérisation des composés nitoso a été faite, qui a malheureusement donné des réseaux qui n'ont pu être vidés de leur solvant.

Par conséquent, nous nous attarderons dans ce mémoire à un assemblage par des liens covalents plus robustes mais quand même formés réversiblement. Pour ce faire, nous étudierons la dimérisation radicalaire. En effet, lorsqu'un radical est suffisamment stabilisé, il peut permettre la formation réversible d'un lien carbone-carbone, ce qui pourrait permettre construction d'un réseau monocristallin.

Chapitre 2

2 Formation radicalaire des bifluorènes

Un radical libre est une molécule possédant un électron non-pairé. Ces espèces sont typiquement instables et existent souvent comme intermédiaires réactionnels ayant des temps de vie courts. Les radicaux libres peuvent être créés par divers processus, dont l'irradiation, les transferts d'électrons ou thermiquement. Par exemple, un initiateur radicalaire classique, le peroxyde de *tert*-butyle, a sa liaison peroxyde brisée par irradiation à 350 nm ($\Delta H_{\text{dissociation}} = 47 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).⁹² Le radical généré peut par la suite partir une polymérisation

L'énergie pour provoquer la rupture homolytique d'une liaison carbone-carbone est normalement beaucoup plus élevée. Par exemple, l'éthane a une énergie de dissociation en deux radicaux méthyles de $90,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,⁹² ce qui fait que la dissociation a lieu seulement à très haute température.⁹³ Cependant, il est possible de diminuer l'énergie nécessaire à la formation d'un radical en stabilisant ce dernier avec des groupements riches en densité électronique, en favorisant une délocalisation de l'électron non-pairé ou en utilisant l'encombrement stérique ou d'autres facteurs pour déstabiliser le dimère formé par la combinaison des radicaux, tel qu'illustré par la formation du radical triphénylméthyle, qui est le sujet de la prochaine section.

2.1 *L'hexaphényléthane*

L'étude des radicaux stabilisés par des groupements aryles ainsi que leur dimérisation réversible est un sujet avec une longue et fascinante histoire.^{91,92} L'histoire commence avec les efforts initiaux de Gomberg à synthétiser l'hexaphényléthane (**3**) (Schéma 5).⁹⁴ Gomberg voulait préparer le composé **3** afin de faire un comparatif avec le tétraphénylméthane, dans le but de valider un test de couleur. Le test en question consistait en la nitration du composé, puis la dissolution du produit dans une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium. Dans ce test, le triphénylméthane donnait une couleur violette

similaire à celle de la pararosanine (causé par la déprotonation de la position benzylique d'un dérivé nitré du triphénylméthane), mais lorsque le tétraphénylméthane est exposé au test, le produit est incolore. Pour soumettre ce test à de plus amples études, Gomberg tenta de synthétiser l'hexaphénylthane (**3**) par le couplage réductif du chlorure de trityle (**4**). Cependant, lors du couplage, le radical triphénylméthyle (**5**) est resté en solution plutôt que de dimériser entre les deux atomes de carbone benzyliques. Lorsque la solution fut concentrée, la dimérisation s'est effectuée en *para* de l'un des groupes phényles pour donner le 1-diphénylméthylène-4-trityl-2,5-cyclohexadiène (**6**) plutôt que le composé attendu (**3**). La dimérisation que Gomberg attendait est probablement défavorisée par des effets stériques résultant des interactions entre les substituants phényles dans le produit **3** stériquement congestionné.

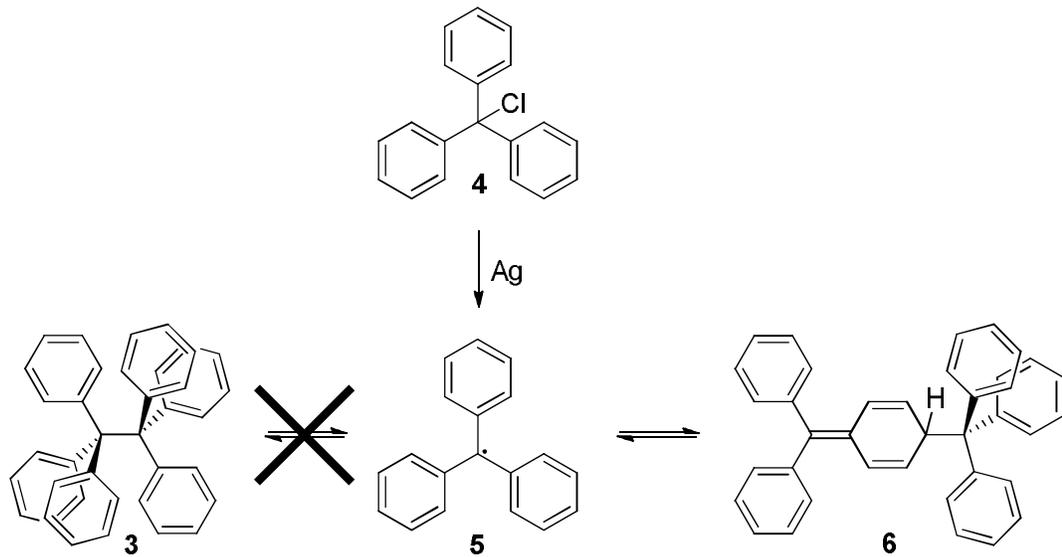


Schéma 5. Synthèse de l'hydrocarbure de Gomberg (**6**) par couplage du radical triphénylméthyle.

Le premier hexaphénylthane véritable a été finalement synthétisé en 1978 par Rieker et collaborateurs (Figure 14).⁹⁵ Ce composé fut préparé par une réaction de type Wurtz également et a cristallisé dans des conditions isothermales durant sept mois. Les auteurs ont

analysé la structure par diffraction des rayons-X sur un monocristal mais ils avouent que la faible qualité des cristaux rend toutes les longueurs de liaisons suspectes, dont la liaison entre les deux carbones benzyliques qu'ils mesuraient à 1,47 Å, plus court qu'un lien entre deux carbones sp^3 (1,53 Å)⁹⁶ et nettement plus court que ce qui avait au préalable été simulé (1,64 Å).^{97, 98} Le succès de cette étude, quoique seulement partiel, s'attribue vraisemblablement à la substitution de toutes les positions *para* du radical trityle intermédiaire, ce qui rend impossible une dimérisation analogue à celle observée par Gomberg.

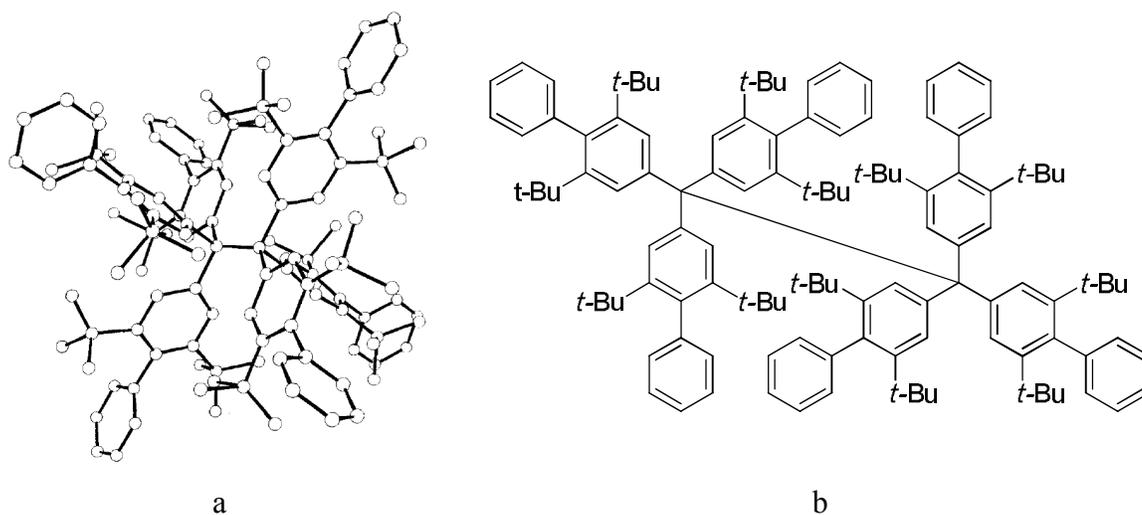


Figure 14. a) Illustration de la structure de l'hexaphényléthane de Rieker et collaborateurs telle que déterminée par la diffraction des rayons-X.⁹⁵ b) Dessin du composé.

Un second hexaphényléthane fut obtenu et cristallisé quelques années plus tard (Figure 15) et la longueur du lien central, à 1,67 Å, est davantage en accord avec la théorie.⁹⁹ Ce lien, bien que peu désordonné, a une probabilité égale d'exister selon n'importe lequel des 4 axes C_3 de la maille cubique, ce qui donne le cube central dans la représentation de la Figure 15. Dans ce produit, l'encombrement des positions méta est suffisant pour empêcher la dimérisation en *para* observée par Gomberg. Les deux

composés extrêmement encombrés des Figures 14 et 15 sont les seuls exemples d'hexaphénylthane à ce jour, ce qui prouve la grande difficulté à synthétiser ce genre de composé.

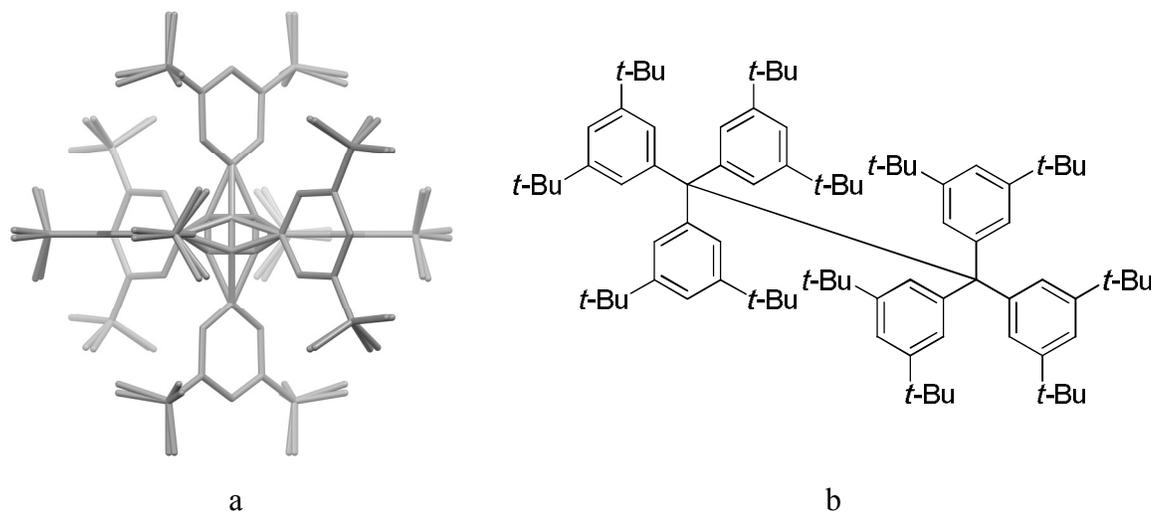


Figure 15. a) Illustration de la structure de l'hexaphénylthane de Mislow et collaborateurs telle que déterminée par la diffraction des rayons-X.⁹⁹ Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. b) Dessin du composé.

2.1.1 Formation d'hexaphénylthane pontant

Les dimères hexaphénylthyles des radicaux triphénylméthyles sont normalement difficilement accessibles, mais d'autres composés analogues ont été synthétisés en faisant des modifications simples afin de réduire les interactions aryles-aryles qui sont à l'origine de l'instabilité notable des hexaphénylthanes simples. Un exemple classique de ce phénomène est le dimère du radical 9-phénylfluorényle (7). Celui-ci peut être obtenu par une réaction de type Wurtz à partir du 9-chloro-9-phénylfluorène (8) (Schéma 6).¹⁰⁰ Le comportement d'une solution du produit montre certaines similitudes avec une solution analogue dérivée de la réduction du chlorure de trityle: coloration (brune) à haute température (caractéristique du radical libre délocalisé) et un retour à une solution incolore

à température de la pièce (association des radicaux pour former un dimère non-conjugué), ainsi que la formation de peroxyde en présence d'oxygène. Ces observations sont compatibles avec la présence d'un équilibre dynamique entre un radical monomère coloré (haute température ou solution diluée) et un dimère incolore (basse température ou solution concentrée). Cependant, contrairement au radical triphénylméthyle, le radical phénylfluorényle dimérise effectivement par la formation d'un lien carbone-carbone entre les deux centres benzyliques. De plus, le bifluorène **9** est stable dans les conditions ambiantes, contrairement à son homologue à qui il manque les deux liens additionnels. Le dimère fluorényle doit son existence et sa stabilité à une structure plus compacte résultante de la connexion de deux groupes phényles pour créer un cycle fluorényle.⁹⁵

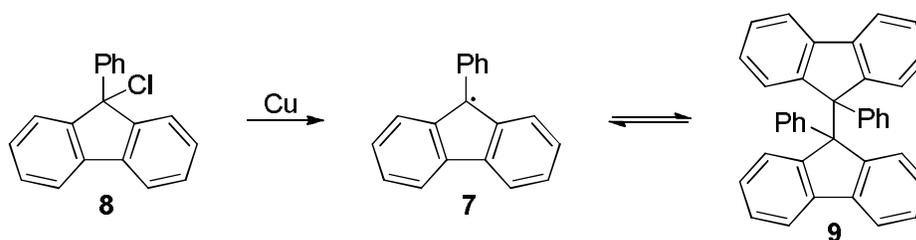


Schéma 6. Synthèse du 9,9'-diphénylbifluorène (**9**) par couplage du radical phénylfluorényle (**7**).

Bien que le 9,9'-diphénylbifluorène (**9**) lui-même ne fût jamais cristallisé, plusieurs autres bifluorènes l'ont été. Ceux-ci montrent un lien particulièrement long entre les deux carbones benzyliques (environ 1,60 Å),¹⁰¹⁻¹⁰⁴ ce qui est similaire au lien trouvé dans l'hexaphénylthane de la Figure 15. En outre, les bifluorènes adoptent préférentiellement une conformation avec les deux substituants à la position 9 dans une orientation gauche, autant à l'état solide qu'en solution, ce qui rend cette structure prévisible (Figure 16).^{105, 106}

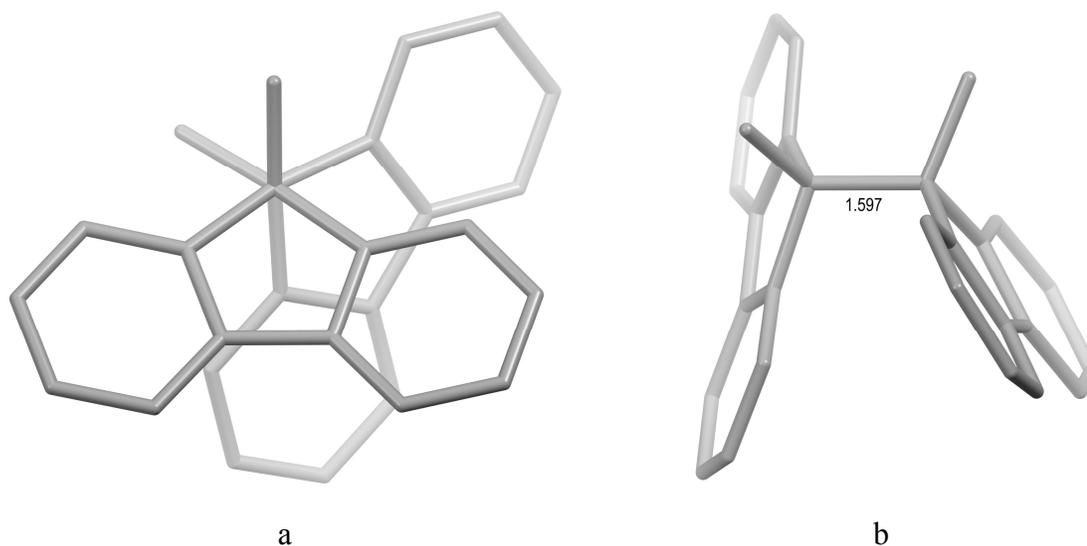


Figure 16. Illustrations de la structure du 9,9'-diméthylbifluorène telle que déterminée par diffraction des rayons-X.¹⁰⁴ a) Conformation gauche qui est typiquement adoptée par les bifluorènes. b) Longueur typique d'un lien entre les deux atomes de carbone en position benzylique. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

La force du lien entre les deux carbones benzyliques du dimère **9** a également été étudiée.¹⁰⁷ Selon les chercheurs, l'énergie de dissociation du dimère **9** en monomère radical **7** est de $15,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour un lien carbone-carbone, cette énergie de dissociation est très faible, l'énergie pour dissocier un lien σ typique (comme le lien carbone-carbone de l'éthane) étant de $90,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.⁹² Cette énergie de dissociation est également inférieure à celle de AIBN (énergie d'activation de $31,3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$),¹⁰⁸ un initiateur radicalaire classique. D'autres études ont montré la faible réactivité du radical phénylfluorényle (**7**) envers l'oxygène,¹⁰⁹ ce qui fait que la réaction favorisée par le radical est sa recombinaison. Par conséquent, la stabilité du bifluorène **9** s'attribue en partie à des facteurs cinétiques et en partie à la stabilisation liée à la résonance.

2.2 *p*-Xylylène

La découverte du radical triphénylméthyle a grandement stimulé l'intérêt dans l'étude des radicaux benzyliques similaires. C'est ainsi que plusieurs composés contenant dans leur structure une sous-unité triphénylméthyle ont vu le jour. De ceux-ci, les hydrocarbures de Thiele¹¹⁰ et de Tschitschibabin¹¹¹ sont les plus connus. Dans ces deux composés, la présence de deux centre triphénylméthyle est à l'origine de deux options pour décrire la structure électronique : un diradical ou bien un *p*-xylylène avec un lien carbone-carbone de plus, mais avec moins de cycles aromatiques (Figure 17).



Figure 17. Dessin des deux structures électroniques possibles pour un composé de type *p*-xylylène : a) le diradical et b) le *p*-xylylène.

2.2.1 Formation de *p*-xylylène

Le *p*-xylylène est l'analogue carboné de la benzoquinone. Cependant, contrairement à la benzoquinone, le *p*-xylylène est une molécule évasive, ayant tendance à s'oxyder facilement (à cause de sa grande densité électronique π) ou à polymériser (afin de retrouver la stabilisation aromatique). La première méthode pour former le *p*-xylylène a été la pyrolyse du *p*-xylène à 900 °C.¹¹² Cette pyrolyse a entre autres donné le poly-*p*-xylylène (ou parylène) dans un faible rendement (10 à 15 %). Puis, Gorham¹¹³ a trouvé une méthode « douce » de former le *p*-xylylène en phase gazeuse : la pyrolyse à 600 °C du *p*-cyclophane (Schéma 7). Le *p*-xylylène ainsi formé se condense pour donner le parylène dans des rendements quantitatifs.

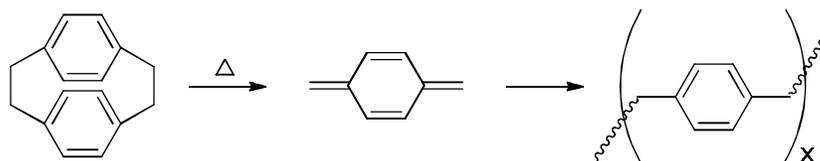


Schéma 7. Synthèse du parylène à partir de la pyrolyse du *p*-cyclophane.

La structure électronique du *p*-xylylène peut être dessinée de façon quinoïdale ou diradicalaire. En principe, le diradical peut être singulet ou triplet. Pour les distinguer, l'analyse du composé par résonance paramagnétique électronique (RPE) et d'autres techniques est nécessaire. Un triplet dans le spectre RPE dénoterait la présence d'un diradical triplet (spin parallèles), un singulet dans le spectre RPE signifierait un diradical singulet (spin antiparallèles) et le manque d'un signal dans le spectre correspondrait à la structure quinoïdale. Une telle analyse peut être compliquée par l'existence simultanée de diverses formes électroniques dans un équilibre thermique. Une analyse de la structure par diffraction électronique ou par diffraction des rayons X peut également s'avérer utile dans la détermination de la nature diradicalaire ou quinoïdale, les distances interatomiques donnant l'ordre des liaisons. Malgré la réactivité du *p*-xylylène, qui s'apparente à celle d'un radical lors de sa polymérisation, les études de ce composé montrent qu'il a un état fondamental singulet par résonance paramagnétique nucléaire (ce qui pointe vers la forme quinoïdale ou diradicalaire singulet).¹¹⁴⁻¹¹⁷ De plus, une étude de diffraction électronique a démontré sa forme quinoïdale en phase gazeuse.¹¹⁸

Le premier *p*-xylylène stable à température ambiante à avoir été synthétisé est le tétracyanoquinodiméthane.¹¹⁹ Dans sa structure cristalline, il est possible de remarquer l'alternance de liens simples (d'une longueur environ 1,45 Å) et de liens doubles (environ 1,36 Å) de sa forme quinoïdale (Figure 18).

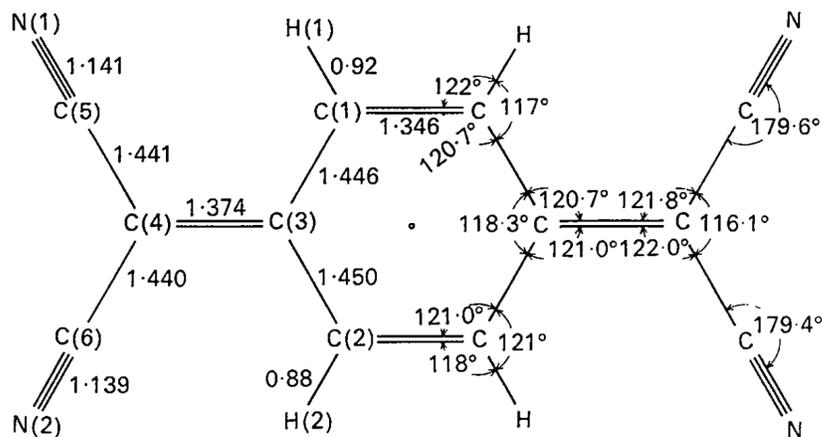


Figure 18. Illustration de la structure du 7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane.¹¹⁹

2.2.2 Les hydrocarbures de Thiele et de Tschitschibabin

Les hydrocarbures de Thiele¹¹⁰ (**10**) et Tschitschibabin¹¹¹ (**11**) (Figure 19) ont été synthétisés au début du 20^e siècle. Ceux-ci étaient particulièrement intéressants à l'époque compte tenu de la découverte récente du radical triphénylméthyle par Gomberg. Puis, leurs caractères électroniques ont été largement étudiés^{120, 121} et ont prouvé par résonance paramagnétique électronique une préférence pour un état fondamental singulet dans le cas de l'hydrocarbure **10**, mais une grande incertitude dans le cas de l'hydrocarbure **11**, les observations étant contradictoires.

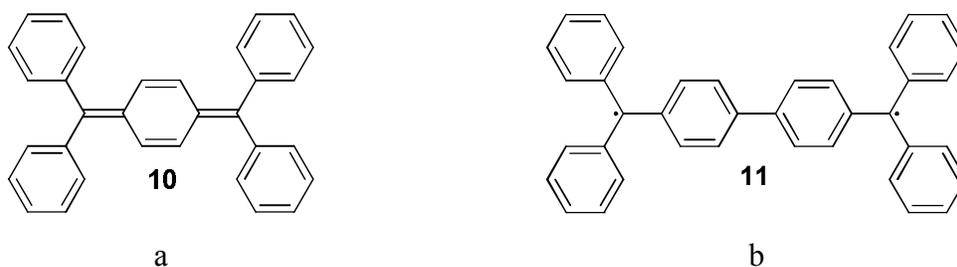


Figure 19. Dessin des structures des hydrocarbures de a) Thiele et b) Tschitschibabin.

Une étude cristallographique fut menée sur ces deux composés afin d'en apprendre davantage.¹²² L'hydrocarbure **10** a tout d'abord été obtenu en suivant une synthèse similaire à l'originale (Schéma 8), puis cristallisé dans l'hexane pour donner des cristaux jaune-orange. L'analyse de la structure conclut que l'hydrocarbure de Thiele (**10**) est clairement

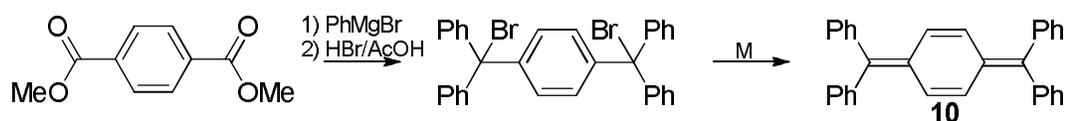


Schéma 8. Synthèse de l'hydrocarbure de Thiele. Plusieurs métaux (M) ont été utilisés pour faire la réduction du dibromure intermédiaire, dont l'argent, le cuivre et le zinc.^{110, 122}

un *p*-xylylène, la longueur des liaisons montrant l'alternance entre des liens simples (1,449 Å) et doubles (1,346 et 1,381 Å) (Figure 20). La longueur attendue pour ces deux

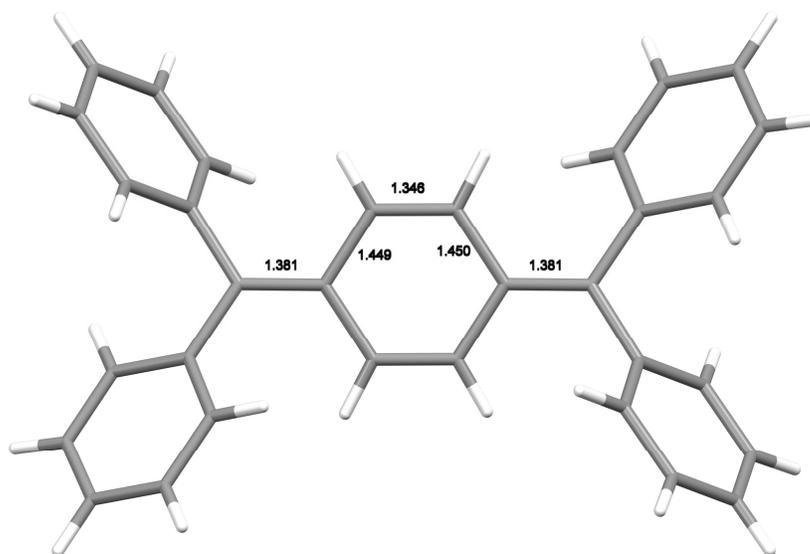


Figure 20. Illustration de la structure de l'hydrocarbure de Thiele (**10**) telle que déterminée par diffraction des rayons-X.¹¹⁰ La longueur des liaisons carbone-carbone du cœur *p*-xylylényle est montrée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.

liens est de 1,460 Å et 1,322 Å respectivement.⁹⁶ Le manque de signal dans le spectre résonance paramagnétique électronique confirme que l'hydrocarbure adopte la forme quinoïdale.

Dans la préparation de l'hydrocarbure de Tschitschibabin (**11**) pour effectuer l'étude cristallographique, la synthèse originale (Schéma 9a) ne fonctionna pas comme prévu et par conséquent une méthode alternative fut utilisée. En effet, la réduction au zinc de l'intermédiaire dichloré **12** n'a pas donné les résultats escomptés, car bien que le zinc réduise le produit initial, il détruit également le produit final. Par conséquent, la réduction se fit au mercure,¹²³ ce qui donna l'hydrocarbure de Tschitschibabin (**11**) sous la forme de cristaux verts métalliques.

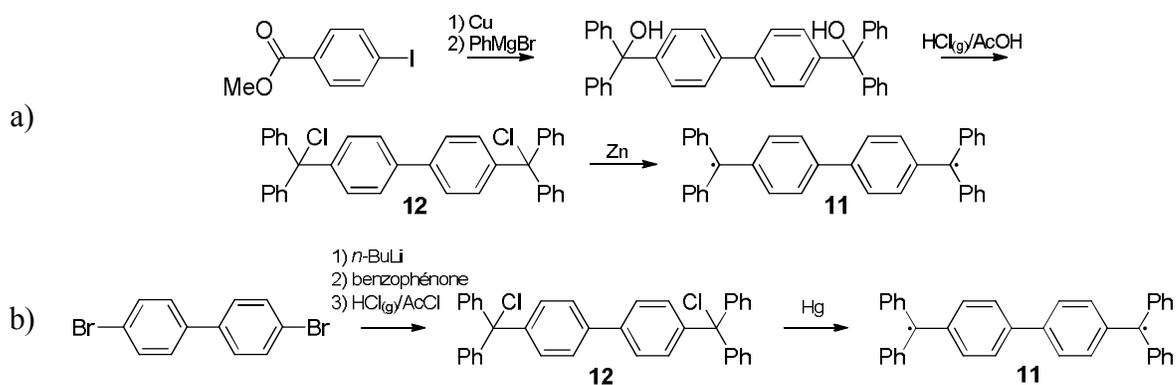


Schéma 9. Synthèse de l'hydrocarbure de Tschitschibabin. a) Synthèse originale de Tschitschibabin.¹¹¹ b) Synthèse de Montgomery et collaborateurs.¹²²

L'analyse de la structure n'est pas aussi explicite dans le cas de l'hydrocarbure de Tschitschibabin (**11**) que dans celui de l'hydrocarbure de Thiele (**10**). En effet, les liens dans les cycles sont plus courts pour les liens simples (1,420 et 1,429 Å, soit 0,02 à 0,03 Å plus court que dans le composé **10**) et plus longs pour les liens doubles (1,371 et 1,372 Å, soit 0,025 Å plus long que dans le composé **10**), ce qui rapproche les valeurs d'un cycle aromatique (Figure 21). Le lien double à l'extrémité est également allongé (0,03 Å plus long que dans le composé **10**) et l'angle de torsion γ est plus grand (22,7° vs 13,9°), ce qui

semble indiquer un caractère π moindre. Finalement, le lien entre les deux cycles centraux est le plus surprenant, à 1,448 Å, soit plus long que les liens aromatiques dans les phényles terminaux. Par la suite, les auteurs ont fait une expérience de résonance paramagnétique électronique sur l'hydrocarbure de Tschitschibabin, qui a montré un état fondamental singulet. Par conséquent, compte tenu des longueurs de liaisons ainsi que de la réactivité (interconversion de l'ortho-hydrogène en parahydrogène)¹²⁴ de l'hydrocarbure de Tschitschibabin, la structure la plus probable dans le cas de l'hydrocarbure **11** est un état diradicalaire singulet.

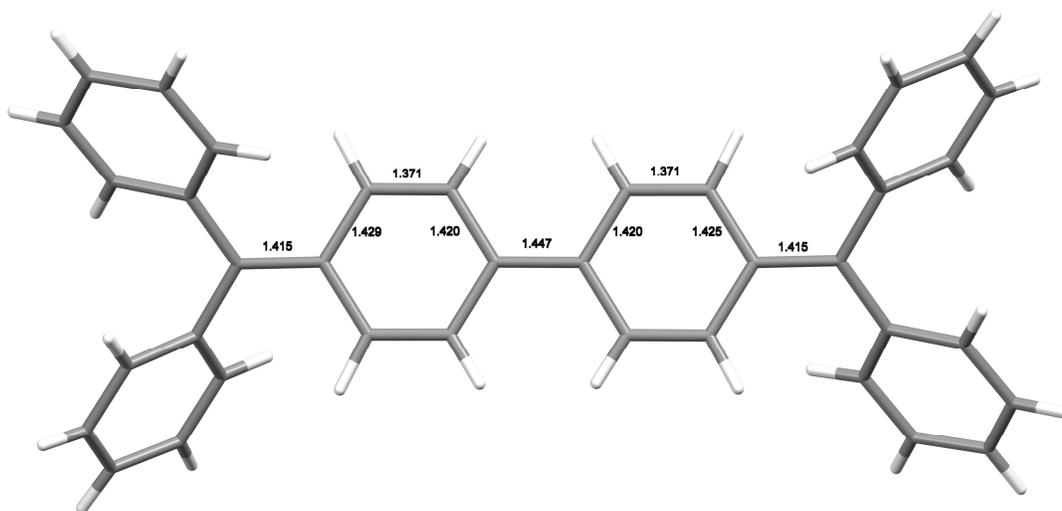


Figure 21. Illustration de la structure telle que déterminée par diffraction des rayons-X de l'hydrocarbure de Tschitschibabin (**11**).¹²² La longueur des liaisons carbone-carbone du cœur *p*-xylylényle est montrée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.

2.2.3 Hydrocarbure de Wittig et dérivés

Wittig et collaborateurs voulaient étudier les dérivés du *p*-xylylène similaires aux hydrocarbures de Thiele (**10**) et de Tschitschibabin (**11**). Leur raisonnement se basait sur le fait suivant : le dimère du radical phénylfluorényle n'est pas aussi prompt à participer à la

dissociation comparativement au dimère du radical triphénylméthyle. Wittig et son groupe reconnaissent donc que de remplacer le diphenylméthylène par un résidu fluorénylidène au sein de ces hydrocarbures devrait favoriser la forme quinoïdale.¹²⁵

La synthèse de l'hydrocarbure de Wittig (**13**) a commencé par la formation du Grignard sur le 1,4-dibromobenzène (**14**), et son ajout sur la fluorénone (Schéma 10). Le diol obtenu (**15**) est ensuite bromé avec l'acide bromhydrique, puis le dibromure (**16**) est réduit au zinc. La solution devient alors bleu-violette foncée, ce qui indique la présence de la forme quinoïdale. Après évaporation du solvant, le composé est cristallisé pour donner un solide incolore, à la grande surprise des auteurs.

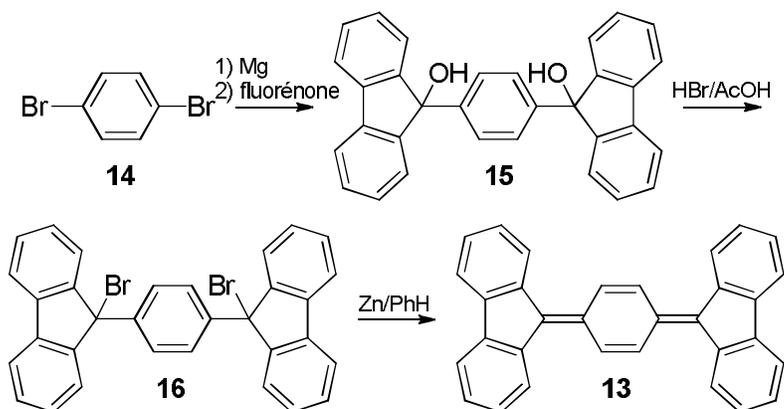


Schéma 10. Synthèse de l'hydrocarbure de Wittig.¹²⁵

Le solide en question, lorsque chauffé redevient d'ailleurs violet et son analyse élémentaire ainsi que son spectre de masse confirment la formule moléculaire $C_{32}H_{20}$ correspondant à la forme quinoïdale. Cependant, par osmométrie dans différents solvants, les chercheurs découvrent que le solide incolore est un tétramère, et que même à 80 °C dans le benzène, c'est essentiellement cette forme tétramérique qui est présente. Le spectre RMN, constitué de quatre triplets, quatre doublets et deux singulets, est également en accord avec le tétramère. D'autres éléments, comme l'observation des réactions des deux composés avec le Br_2 (le solide violet réagit pour donner le dibromure **16**, alors que le

composé incolore ne réagit pas) et le spectre de résonance paramagnétique électronique (le solide coloré donne un signal faible alors que le solide incolore n'en donne pas) démontrent que le composé incolore est un tétramère et que le produit coloré est la forme monomérique. Par contre, même dans le cas du solide coloré, seulement 0,4% du produit donne un signal en résonance paramagnétique électronique, ce qui semble favoriser l'hypothèse que le solide coloré est la forme quinoïdale attendue.

Subséquentement, la réaction de dimérisation des fluorènes est tombée dans l'oubli (l'article de Wittig et collaborateurs ayant été cité seulement neuf fois depuis sa publication), jusqu'à ce que Ipaktschi et collaborateurs la réutilisent une trentaine d'années plus tard.¹²⁶⁻¹²⁸ Ces chercheurs ont tenté de résoudre la structure de l'hydrocarbure de Wittig, mais sans succès. Ils ont donc fait quelques modifications de la structure et ils ont réussi à cristalliser deux structures tétramériques incolores. Par exemple, un de ces composés a été généré à partir du 3,6-bis(2,7-diméthylfluorénylidène)cyclohexadiène (**17**) (Figure 22), produit initialement par réduction de façon similaire à l'hydrocarbure de Wittig. La structure de tétramère montre plusieurs traits fascinants. Tout d'abord, lors de l'assemblage du tétramère, Ipaktschi et collaborateurs ont noté qu'ils ont obtenu un seul oligomère macrocyclique. Ils ont attribué cette préférence pour le tétramère à la réversibilité de la formation du lien bifluorényle, ce qui mène donc à l'oligomère le plus stable. D'autre part, ils ont noté que le tétramère, un solide incolore, devient mauve lorsqu'il est broyé mécaniquement. Dans l'analyse de la structure, il est possible d'observer la conformation gauche entre deux fluorènes. De plus, la longueur du lien entre les deux fluorènes est typique de ce qui a été observé chez d'autres bifluorènes, avec des valeurs variant de 1,608 jusqu'à 1,629 Å. Le second composé de cette étude, analogue à **17** mais dont les chaînes méthyles ont été remplacées par des chaînes éthyles, a montré une structure similaire, ainsi que la même propriété à se colorer sous une contrainte mécanique.

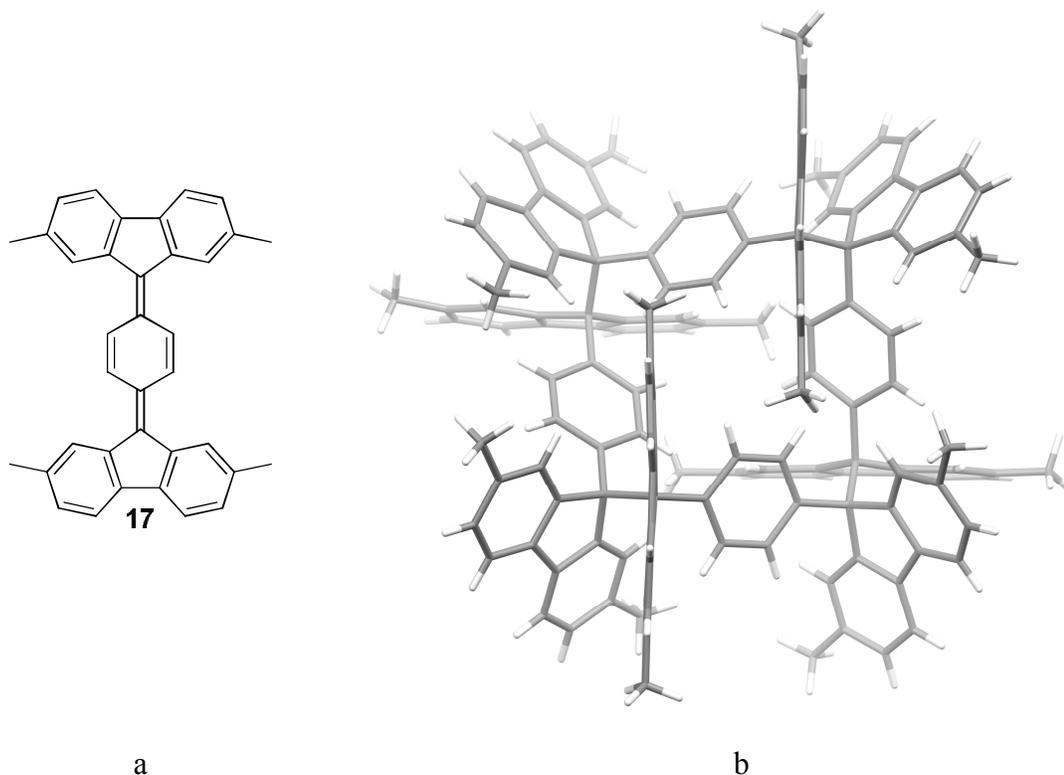


Figure 22. a) Structure du monomère 3,6-bis(2,7-diméthylfluorenylidène)cyclohexadiène. b) Représentation de la structure du tétramère correspondant telle que résolue par une étude de diffraction des rayons-X. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.¹²⁶

Subséquentement, Ipaktschi et collaborateurs ont de nouveau utilisé la dimérisation des fluorènes afin de former un dendrimère (Schéma 11).¹²⁷ Les auteurs estiment que ce nouveau tétramère **18** est intéressant compte tenu qu'il a été fabriqué par une méthode convergente, donnant également la preuve de l'universalité de la méthode précédemment développée. Le dendrimère **18** montre également le même type de changement de couleur que le tétramère **17**.

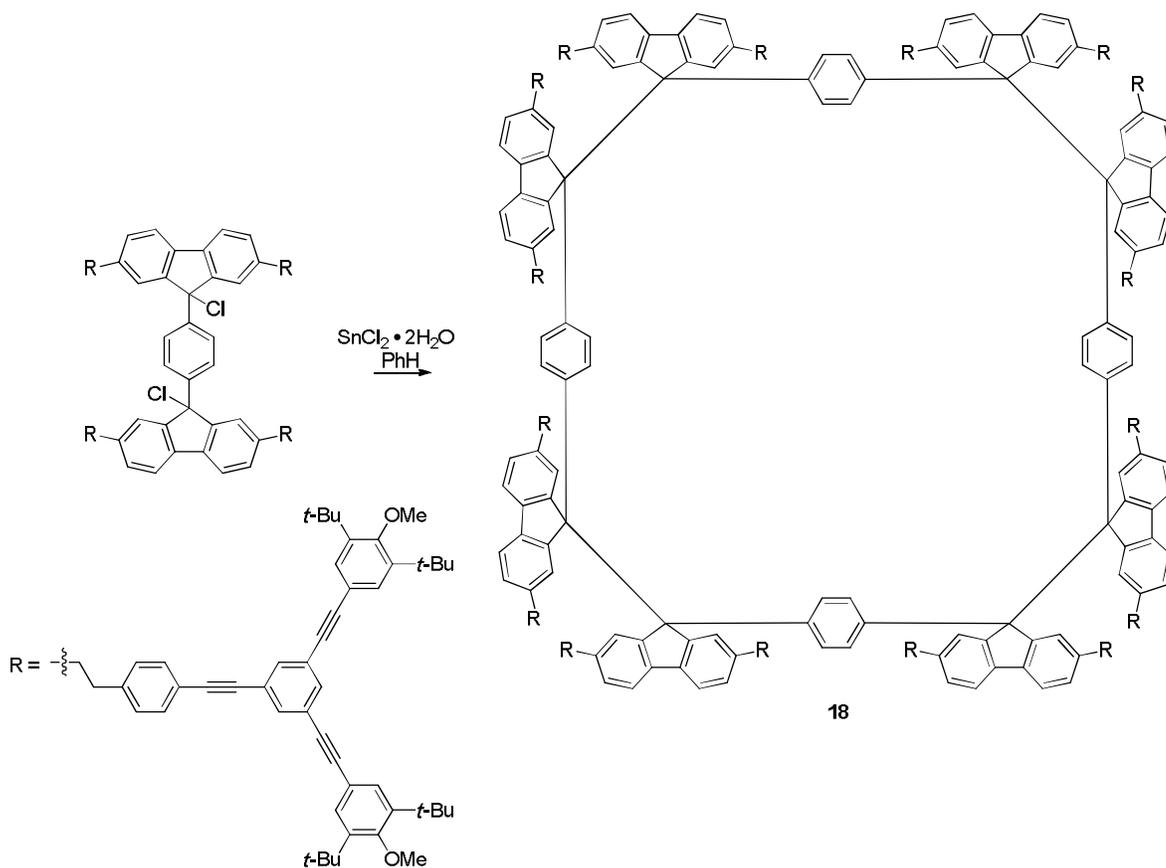


Schéma 11. Synthèse du dendrimère d'Ipaktschi et collaborateurs.¹²⁷

2.3 Conclusion

Les études de la recombinaison des radicaux du triarylméthyles ont une longue et intéressante histoire. Celle-ci a débuté avec les premières analyses du comportement du radical triphénylméthyle (**5**), puis elle a continué avec des études des analogues phénylfluorényles. En particulier, le radical 9-phénylfluorényle (**7**) se recombine en solution pour donner le bifluorène **9** et montre une faible réactivité envers l'oxygène. D'autre part, des diradicaux comme les hydrocarbures de Thiele (**10**) et de Tschitschibabin (**11**) incluent dans leurs structures deux fragments triphénylméthyles qui ont la possibilité d'interagir électroniquement. Contrairement au radical triphénylméthyle simple (**5**), les

hydrocarbures de Thiele et de Tschitschibabin semblent montrer une préférence pour des structures *p*-xylylényles sans électrons non-pairés, tout en gardant une réactivité similaire à celle d'un diradical. Enfin, lorsque Wittig et collaborateurs ont créé une structure analogue réunissant un cœur *p*-xylylène et deux fragments fluorénylidènes (**17**), le produit a montré une réactivité similaire à celle d'un radical phénylfluorényle et sa recombinaison a formé un tétramère macrocyclique. De plus, la formation de bifluorènes a déjà été utilisée avec succès afin de former des macrocycles et un dendrimère dans une optique d'approche convergente. Par conséquent, la formation de bifluorènes a tous les atouts pour être utilisée dans l'assemblage de COFs par polymérisation par addition, en considérant son motif de reconnaissance prévisible et la réversibilité thermique de sa formation.

Chapitre 3

3 Assemblage d'oligomères par couplage fluorényle-fluorényle : en route vers la construction de réseaux organiques covalents monocristallins

En se basant sur les résultats d'Ipaktschi et de Wittig, on peut voir qu'une structure comportant des centres radicalaires orientés de façon tétraédrique ou octaédrique pourrait mener à la formation d'un réseau de type diamantoïde ou cubique respectivement. Pour profiter de la stabilité particulière liée au radical phénylfluorényle et à sa dimérisation caractéristique, la formation d'un cœur tétraédrique avec quatre unités phényles où chacune d'entre elles est liée à une unité fluorényle est donc d'un intérêt évident. De ce constat, trois cœurs nous semblaient particulièrement prometteurs : le spirobifluorène substitué en positions 2,2',7,7' ou en positions 3,3',6,6' ainsi que le tétraphénylméthane substitué en positions *para* (Figure 23). De ces trois cœurs, le spirobifluorène substitué en positions 2,2',7,7' montre également la possibilité de former un diradical conjugué (Kékulé)¹²⁹ de la même façon que les hydrocarbures de Thiele, Tschitschibabin, Wittig et Ipaktschi. Pour cette raison, nous avons identifié ce cœur comme étant privilégié. Le cœur spirobifluorényle substitué en positions 3,3',6,6' ainsi que le cœur tétraphénylméthyle ne montrent pas cette particularité, mais la formation du 9,9'-diphénylbifluorène (**9**) par couplage du radical phénylfluorényle montre que la conjugaison étendue n'est peut-être pas nécessaire. Pour cette raison, des dérivés du tétraphénylméthane seront également étudiés dans ce travail.

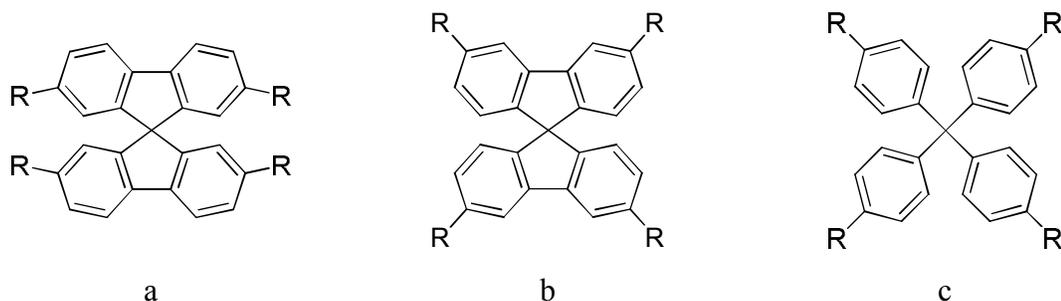


Figure 23. Illustration des trois cœurs initialement envisagés pour la formation d'un réseau organique covalent monocristallin. a) Le spirobifluorène substitué en 2,2',7,7'. b) Le spirobifluorène substitué en 3,3',6,6'. c) Le tétraphénylméthane substitué en positions *para*.

Cependant, certains résultats montrent également la stabilité de diradicaux dans leur forme délocalisée lors de la formation de ce type de dérivé.¹³⁰ Par conséquent, en premier lieu, un système modèle avec un spirobifluorène disubstitué seulement en positions 2,7 a été synthétisé afin de vérifier si ce cœur montre une stabilité suffisante pour que le *p*-xylylène reste tel quel ou si ce dernier s'assemble de la même manière que les hydrocarbures de Wittig et Ipaktschi pour mener à un oligomère.

3.1 Les oligomères

3.1.1 La synthèse du système spirobifluorényle modèle

Le plan synthétique (Schéma 12) pour la formation du difluorénylidène-2'',7''-dihydrospirobi(fluorène) (**19**) a été inspiré par la synthèse de l'hydrocarbure de Tschitschibabin fait par Montgomery (Schéma 9b).¹²² À partir du dibromospirobifluorène (**20**), qui est connu,^{131,132} deux fluorénonnes seront additionnées pour former le diol **21**. Puis, il faudra substituer les deux groupes hydroxyles par des halogènes, et finalement réduire l'intermédiaire. Le mercure a été choisi comme réducteur afin d'éviter les problèmes de dégradation qui ont été observés dans la synthèse de l'hydrocarbure de Tschitschibabin avec des métaux plus réactifs comme le zinc.

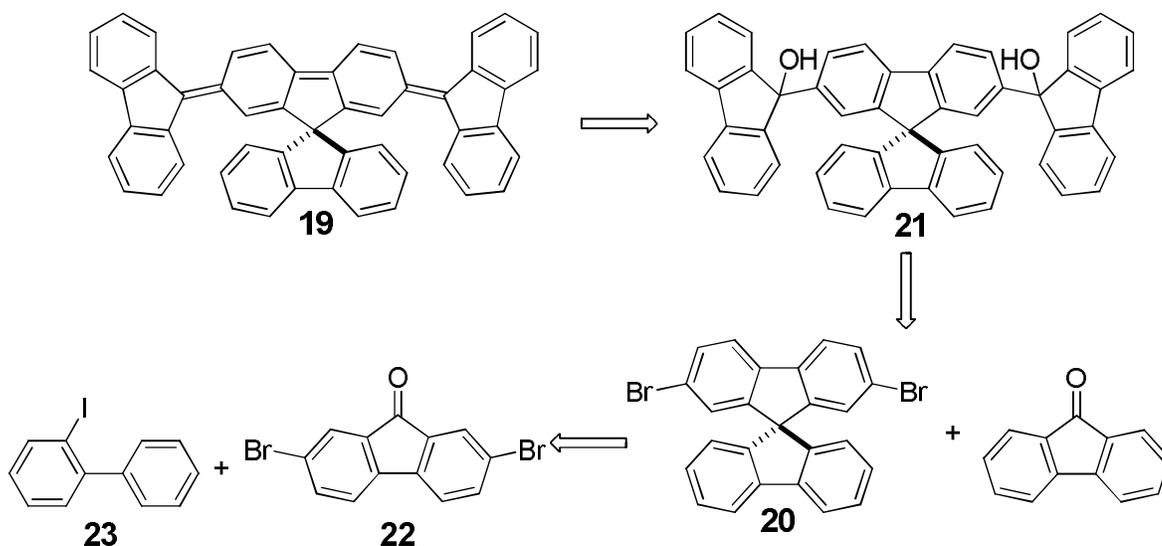
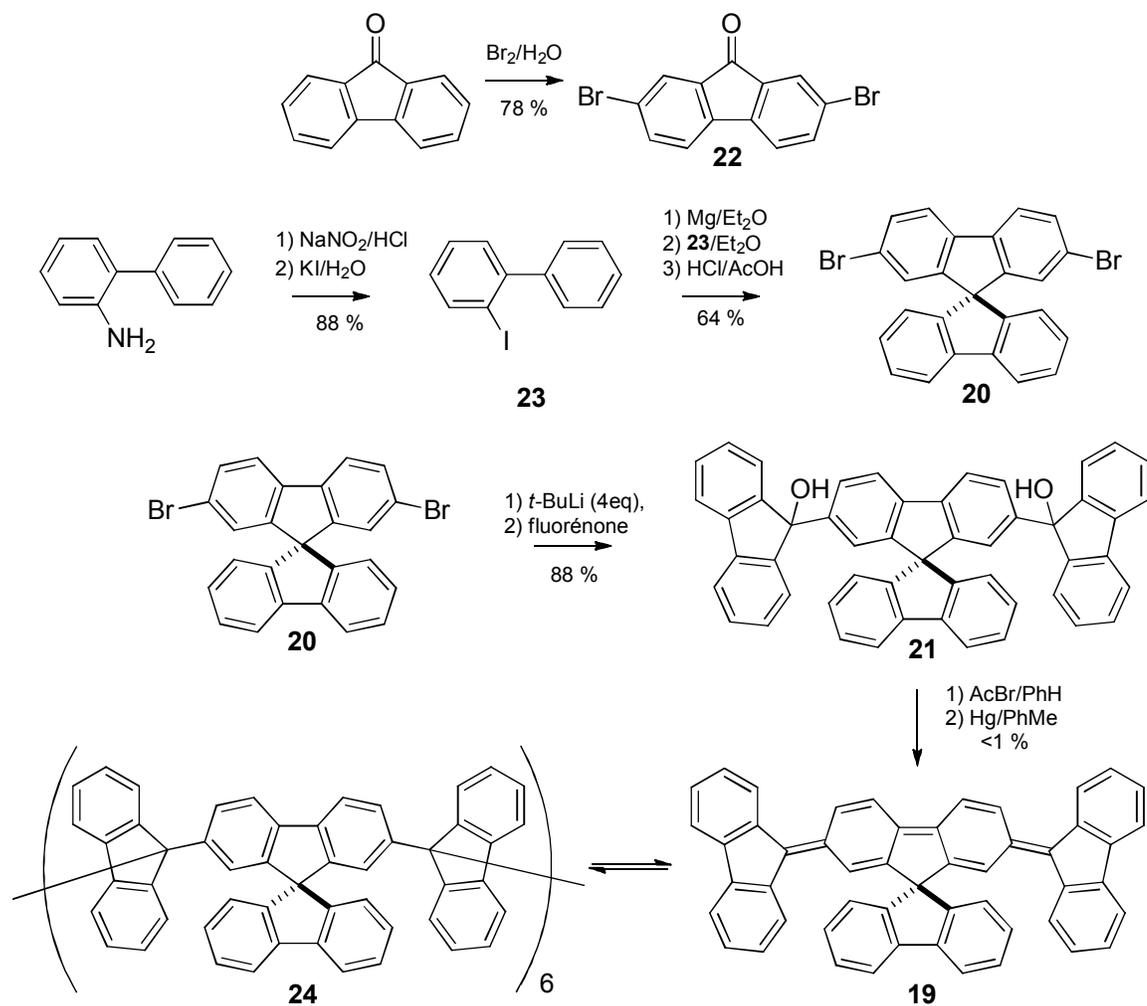


Schéma 12. Stratégie rétrosynthétique pour l'obtention du difluorénylidène **19**.

La synthèse du difluorénylidène **19** (Schéma 13) commence par quelques étapes connues en littérature. Tout d'abord, la fluorénone **22** est synthétisée à partir de la fluorénone en une étape en utilisant le protocole développé par Zhang et collaborateurs.¹³³ Puis, le 2-iodobiphényle (**23**) est synthétisé par une réaction de Sandmeyer à partir du 2-aminobiphényle.¹³⁴ Ensuite, le réactif Grignard est formé sur le biphenyle **23** et ajouté sur la fluorénone **22**. Le produit d'addition brut est ensuite cyclisé par une réaction de Friedel-Crafts afin de donner le spirobifluorène **20** dans des rendements similaires à ce que la littérature a rapporté.¹³¹ Le produit subit ensuite une dilithiation par *tert*-butyllithium et l'intermédiaire dilithié s'ajoute sur la fluorénone pour former le diol **21** avec un excellent rendement (88 %). Le diol est ensuite bromé par le bromure d'acétyle. Le produit dibromé n'étant pas très stable, il est utilisé tel quel pour la réduction finale au mercure. Le résultat de la réduction est une poudre grise très peu soluble, contenant du mercure (relâché si le solide est chauffé à 160 °C pour cristallisation à cette étape) et le produit oligomérisé. Le produit est alors trituré à chaud dans un mélange toluène : eau (rapport 1 : 1). Le mercure est alors relâché du produit et séparé par décantation. Subséquemment, le produit solide est

chauffé à 160 °C dans le mésitylène jusqu'à l'obtention d'une solution verte. Cette solution (revenue incolore lorsque refroidie) est laissée à température de la pièce pour cristalliser durant trois mois.



3.1.2 Structure de *das Monster*

Nos observations (notamment, la transformation d'un solide incolore en solution verte lorsque chauffé dans le mésitylène) s'accordent avec l'hypothèse de la formation d'un

oligomère non-conjugué qui est en équilibre à plus haute température avec le difluorénylidène **19**. Contrairement à ce qui était attendu, la formation du dérivé difluorénylidène **19** n'a pas mené à la génération d'un tétramère comme pour les hydrocarbures de Wittig et d'Ipaktschi, mais plutôt à l'hexamère **24**. L'hexamère **24** a une composition de $C_{306}H_{180}$, ce qui en fait le plus gros hydrocarbure discret à avoir été cristallisé, ce qui lui a valu le nom de *das Monster* (le Monstre). *Das Monster* a cristallisé dans le système cristallin triclinique (groupe d'espace $P-1$) et contient deux molécules symétriquement non-équivalentes ainsi que 24 molécules de mésitylène ordonnées (Figure 24). Les cristaux de *das Monster* ont une masse volumique de $1,156 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ce qui est davantage que le naphthalène ($1,0253 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)¹³⁵ mais moins que l'anthracène ($1,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).¹³⁵ Le volume de la maille est assez grand (15227 \AA^3), dont 43 % est occupé par le mésitylène. Enfin, le facteur R_1 est de 10,1 %, ce qui est acceptable considérant la taille de la molécule.

La structure de *das Monster* possède plusieurs particularités. Tout d'abord, les liens formés par l'oligomérisation (les liens entre les unités phénylfluorényles) varient de 1,619 à 1,649 Å (moyenne de 1,629 Å), ce qui est similaire aux distances mesurées pour d'autres bifluorènes précédemment cristallisés. Cet allongement important par rapport à la distance normale pour une liaison $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ ($1,588 \text{ \AA}$)⁹⁶ est très caractéristique. Puis, le plus petit cycle formé dans *das Monster* contient soixante atomes de carbone. Ce cycle a un diamètre d'un peu plus de 18 Å entre deux carbones opposés (Figure 25). En comparaison,

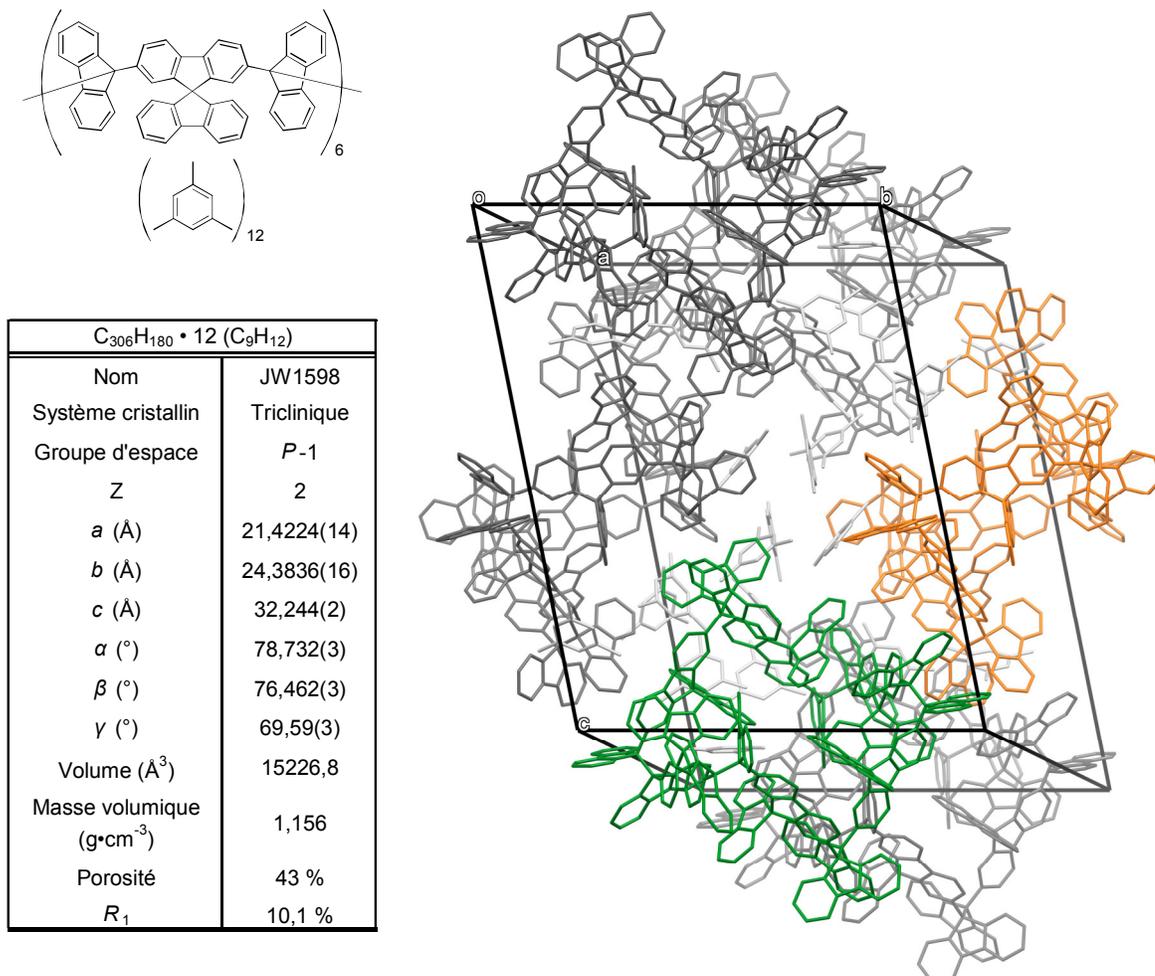


Figure 24. Données cristallographiques de *das Monster*. Le solvant (mésitylène) est représenté en gris pâle et *das Monster* en gris foncé. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Deux molécules (symétriquement non-équivalentes) sont dépeintes en vert et en orange pour les mettre en évidence.

le tétramère d'Ipaktschi de la Figure 22 forme un plus petit cycle de 24 atomes de carbone et fait un peu plus de 9,2 Å entre les deux atomes de carbone les plus éloignés. Ce grand écart entre les deux diamètres est dû à la différence entre la forme hexamère de *das Monster* et la forme tétramère du produit d'Ipaktschi, ainsi qu'au fait que les centres réagissant dans l'oligomérisation sont séparés par des unités fluorényles dans le cas de *das*

Monster, contrairement à la présence des espaceurs phényles simples dans le tétramère d'Ipaktschi.

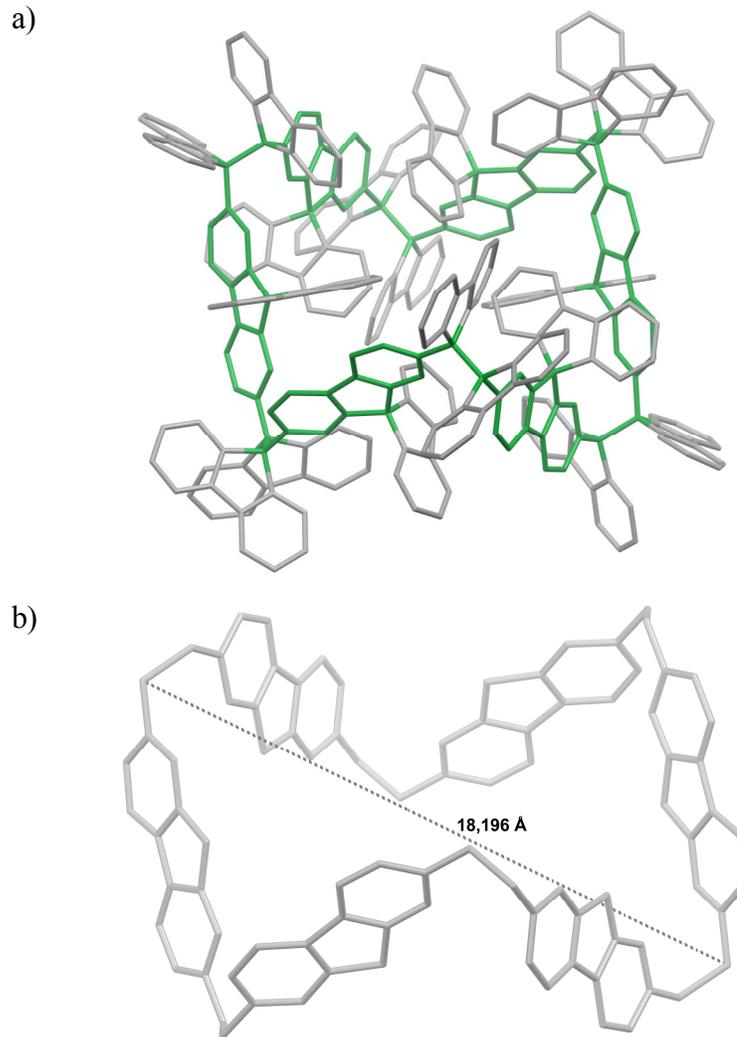


Figure 25. Illustration de la forme chaise de *das Monster* à l'état solide telle que résolue par une étude de diffraction des rayons-X. a) Structure complète de *das Monster*. Les atomes de carbone formant la chaise sont en vert et les autres atomes de carbone sont dépeints en gris. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté. b) Les atomes de carbone en vert en a) ont été conservés et la distance entre deux atomes de carbone opposés est indiquée.

Das Monster adopte à l'état solide une conformation chaise (Figure 25). De surcroît, les douze fluorènes liés par l'oligomérisation adoptent une orientation similaire à celle des hydrogènes dans le cyclohexane. Ils peuvent donc être différenciés selon leur orientation axiale et équatoriale (Figure 26). Les six fluorènes équatoriaux sont orientés à l'extérieur du macrocycle et les six fluorènes axiaux se trouvent plutôt à l'intérieur.

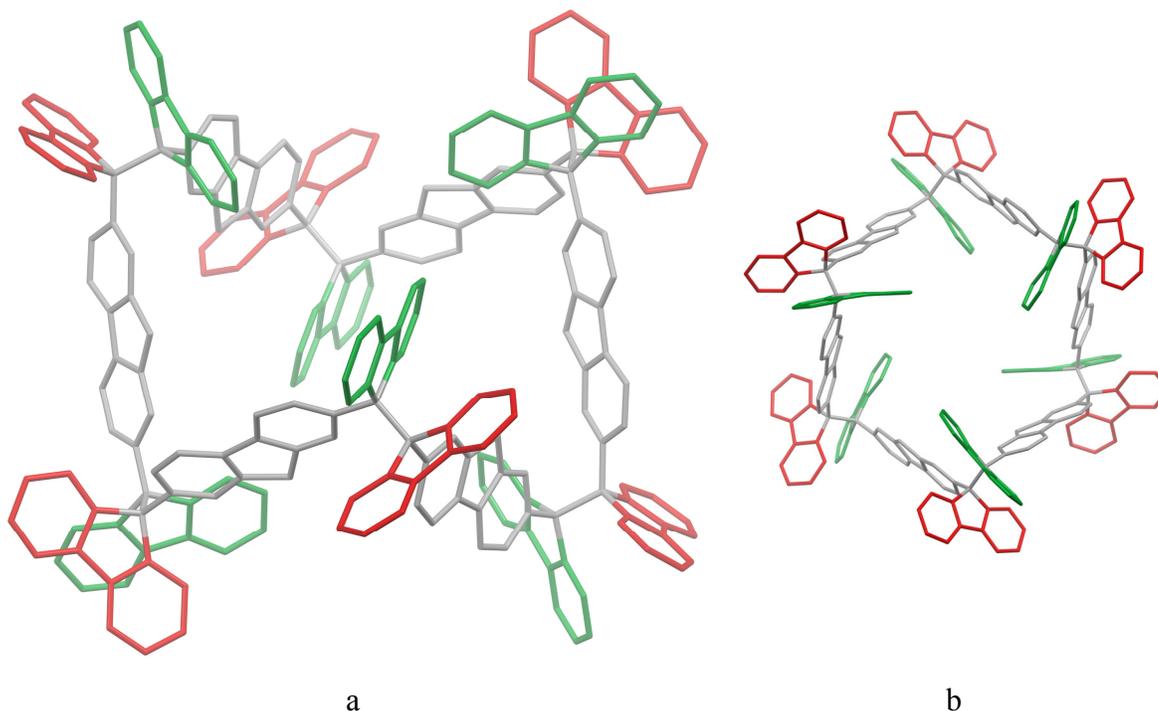


Figure 26. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue du côté afin de montrer les positions axiales et équatoriales des fluorènes liés par l'oligomérisation (en rouge et en vert) de façon similaire à l'orientation des atomes d'hydrogène dans le cyclohexane. b) Vue du dessus. Les atomes de carbone du macrocycle sont dépeints en gris, les atomes de carbone des fluorènes axiaux sont dépeints en vert et les atomes de carbone des fluorènes équatoriaux sont dépeints en rouge. Les atomes de carbone de la partie intérieure des unités spirobifluorényles et les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

Les fluorènes équatoriaux ne forment pas d'interaction intramoléculaire spécifique. En contrepartie, les fluorènes axiaux forment des interactions $\text{CH}\cdots\pi$ avec les cœurs

spirobifluorényles (distances de 2,727 et de 2,793 Å) (Figure 27). De plus, un atome d'hydrogène en position 1' de chaque cœur spirobifluorényle forme une interaction $\text{CH}\cdots\pi$ avec le spirobifluorène adjacent dans un motif hélicoïdal (distances variant de

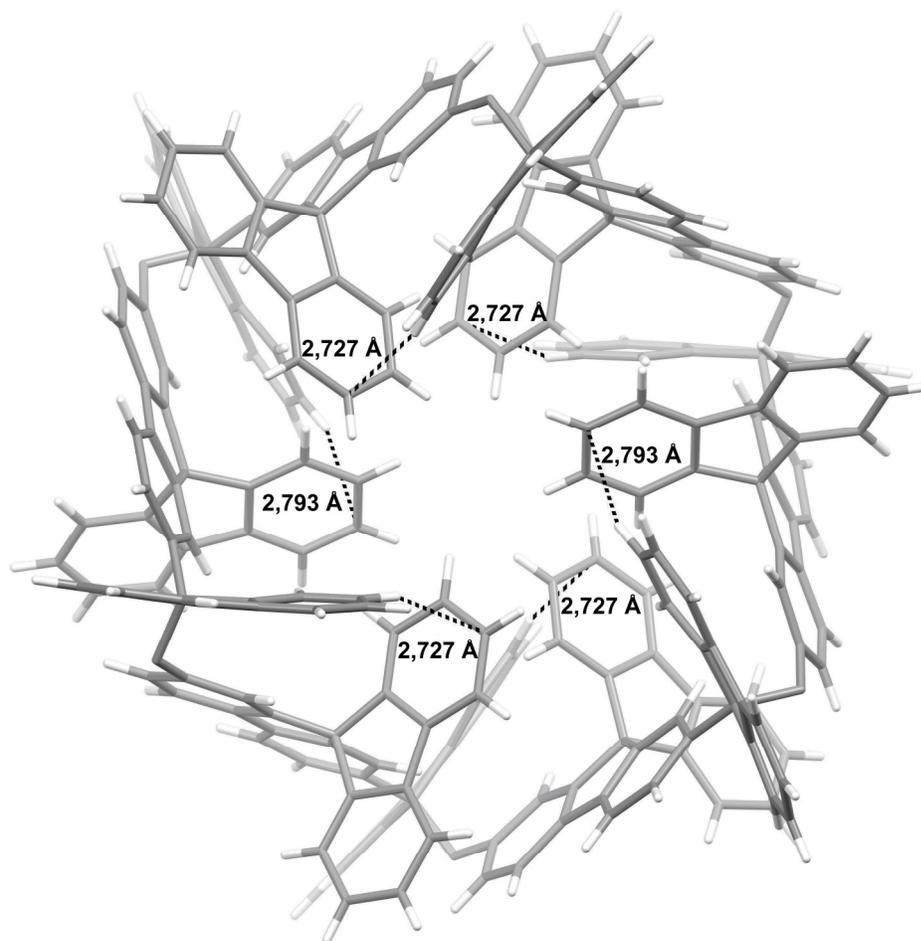


Figure 27. Illustration des interactions $\text{CH}\cdots\pi$ dans la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les interactions $\text{CH}\cdots\pi$ entre les fluorènes axiaux et les spirobifluorènes sont montrées par des lignes pointillées et les distances $\text{CH}\cdots\text{C}$ sont indiquées. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. Les fluorènes équatoriaux ont été omis dans un souci de clarté.

2,726 à 2,748 Å) (Figure 28). Ce motif hélicoïdal cyclique d'interactions $\text{CH}\cdots\pi$ est très caractéristique de la structure de *das Monster* et est retrouvé dans la structure de plusieurs autres composés aromatiques.¹³⁶⁻¹³⁸ Par conséquent, il y a un total de douze interactions intramoléculaires de type $\text{CH}\cdots\pi$ favorisant la formation de l'hexamère par rapport à la formation d'un tétramère ou d'autres oligomères cycliques qui auraient des interactions intramoléculaires plus limitées. La formation du motif hélicoïdal contribue donc à rationaliser l'obtention de l'hexamère plutôt que d'autres structures macrocycliques.

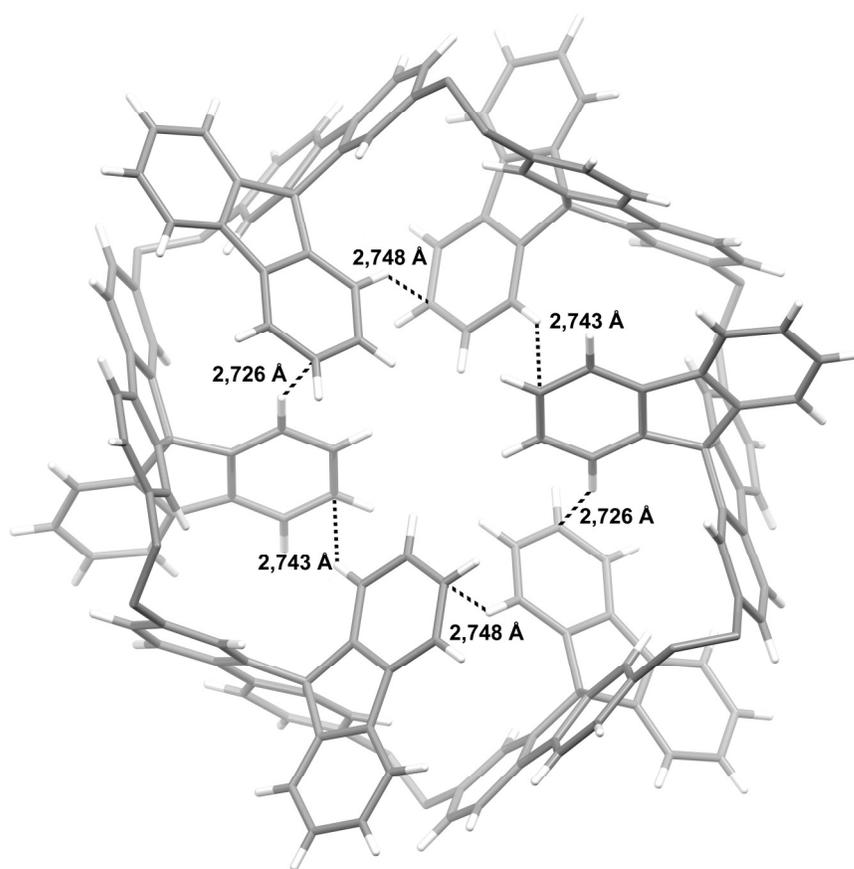


Figure 28. Illustration du motif de reconnaissance hélicoïdal de *das Monster* tel que déterminé par diffraction des rayons-X. Les contacts $\text{CH}\cdots\pi$ entre deux spirobifluorènes adjacents sont montrés par des lignes pointillées et les distances $\text{C-H}\cdots\text{C}$ sont indiquées. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène en blanc. Les unités fluorényles ont été omises dans un souci de clarté.

Dans la structure de *das Monster*, les molécules sont généralement isolées les unes des autres par des molécules de mésitylène sans contact significatif. Bien que les molécules de *das Monster* soient relativement isolées, les deux types de molécules symétriquement non-équivalentes forment un empilement de feuillets parallèle à l'axe *c* (Figure 29).

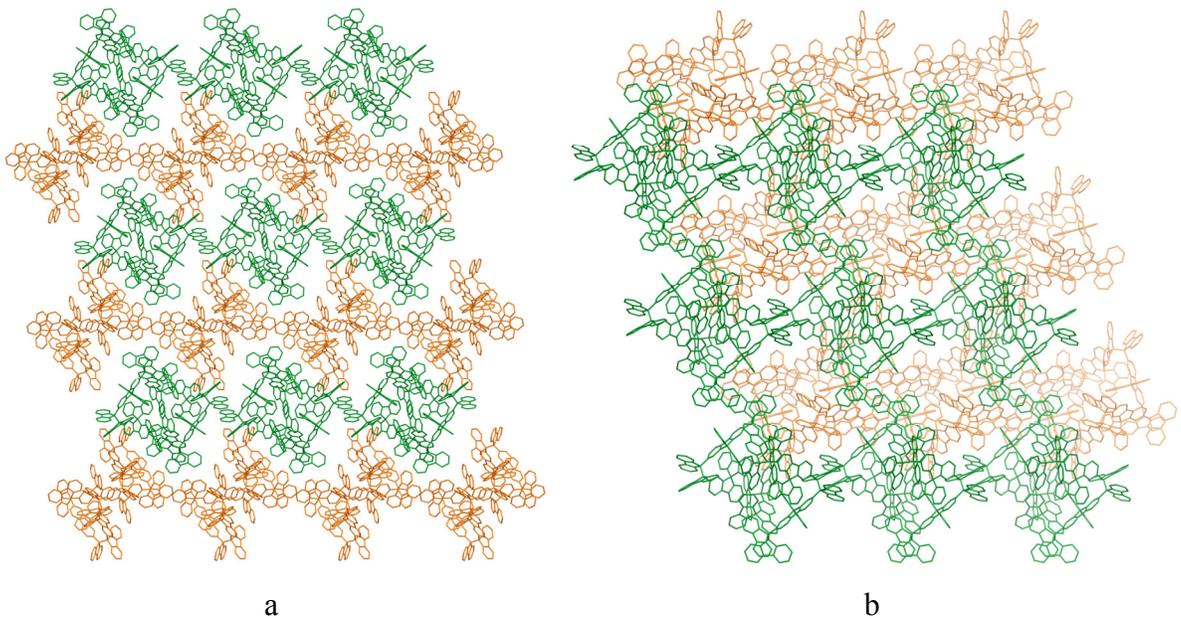


Figure 29. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue de l'axe *a*. b) Vue de l'axe *c*. Les deux molécules symétriquement non-équivalentes de la maille sont peintes en vert et en orange. Les molécules de solvants et les atomes d'hydrogène sont omis dans un souci de clarté.

Un autre plan dans lequel il y a une organisation caractéristique dans la structure tridimensionnelle de *das Monster* est (0.1.1) (Figure 30). Dans ce plan, les molécules forment une succession de rubans où dans un même ruban, les molécules adoptent la même orientation. Chaque ruban est entouré de quatre rubans aux molécules à l'orientation perpendiculaire (Figure 30). Par conséquent, lorsqu'une molécule est vue dans ce plan, elle

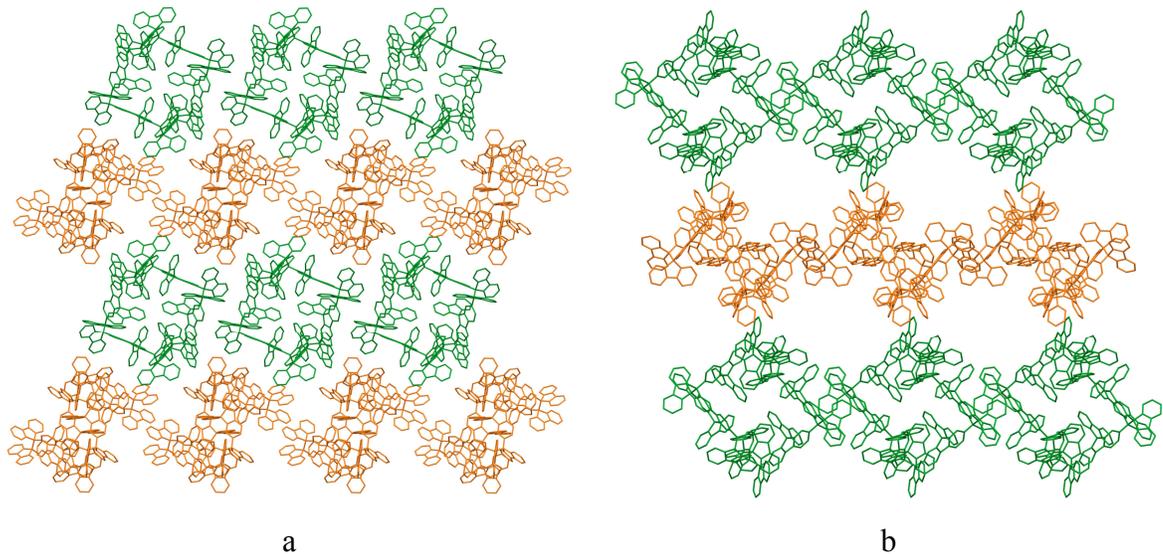


Figure 30. Illustration de la structure de *das Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue perpendiculaire au plan (0,1,1). b) Vue dans le plan (0,1,1). Les deux types de molécules symétriquement non-équivalentes sont dépeints en vert et en orange. Les molécules de solvants et les atomes d'hydrogène sont omis dans un souci de clarté.

a six voisins dans le plan (quatre symétriquement non-équivalentes et deux équivalentes) ainsi que deux molécules voisines au-dessus et en dessous (également non-équivalentes). Ce motif d'empilement est représenté à la Figure 31. Dans cette image, deux molécules symétriquement non-équivalentes sont montrées avec leurs centres de masse représentés par des sphères vertes et orangées. Les molécules avoisinantes sont représentées par leur centroïdes seulement. Il peut être vu que la molécule centrale (centroïde orange) est en contact avec un total de huit voisins, dont six sont dans le plan basal et deux apicaux. Malgré le grand nombre de molécules voisines, l'empilement est peu efficace, et un volume significatif est occupé par des molécules de mésitylène.

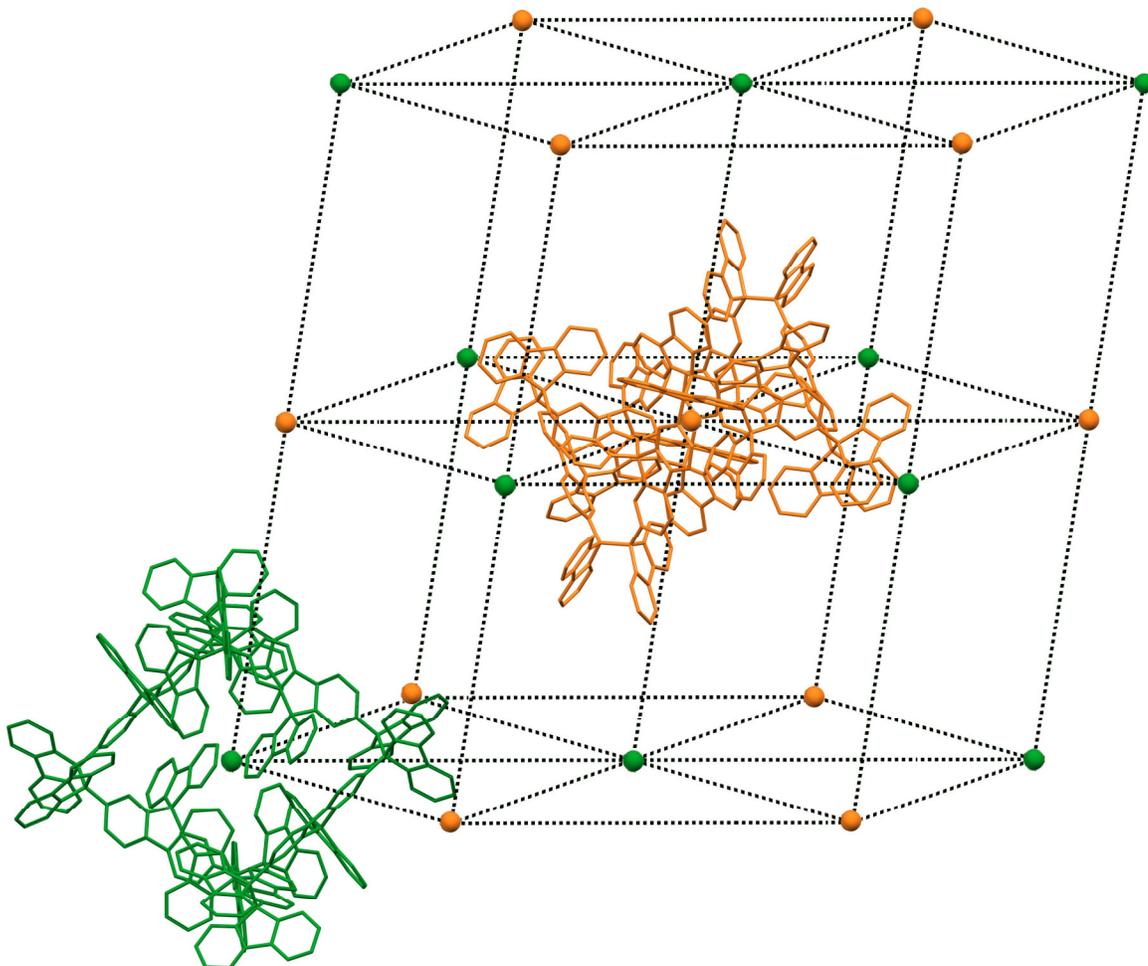


Figure 31. Illustration de l'empilement des molécules de *das Monster*. Seuls les atomes de carbone de deux molécules sont représentés pour montrer l'orientation respective de celles-ci. La position et l'orientation des autres molécules sont décrites selon leurs centroïdes et la couleur du centroïde respectivement.

3.1.3 Synthèse de *das kleine Monster*

Considérant le très faible rendement de *das Monster* obtenu suite à sa synthèse et cristallisation, ainsi que la très faible solubilité du produit, une alternative davantage soluble a été envisagée. Pour accroître la solubilité des oligomères générés, des chaînes

tert-butyles ont été greffées aux unités fluorényles en suivant une procédure connue qui a mené au fluorène **25**¹³⁹. Son oxydation avec l'oxyde de chrome, par une procédure similaire à celle publiée par Jiang et collaborateurs,¹⁴⁰ a donné un rendement acceptable de la fluorénone **26** (Schéma 14).

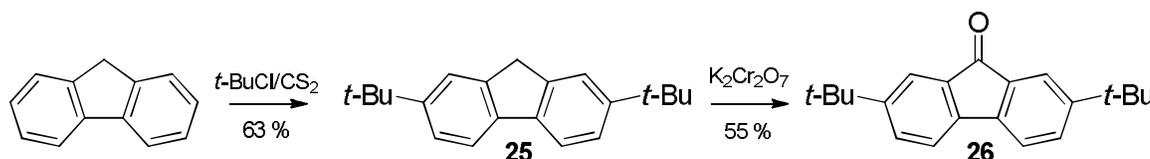


Schéma 14. Synthèse de la 2,7-di-*tert*-butylfluorénone (**26**).

L'addition subséquente du cœur spirobifluorényle **20** dilithié sur la fluorénone **26**, suivie d'un traitement aqueux, a mené au diol **27** avec un bon rendement pour ce type d'addition (Schéma 15). Cependant, contrairement au cas de *das Monster*, la réduction du dibromure correspondant a pu être faite avec succès. Le produit obtenu, tout comme dans le cas de *das Monster*, se présente sous la forme d'une poudre grise à sa sortie du tube scellé. Cependant, contrairement à *das Monster*, le produit de la réduction montre une solubilité importante dans le disulfure de carbone. Par conséquent, le résidu de la réaction peut être extrait du disulfure de carbone, purifié par chromatographie flash (90 : 10 CS₂ : CH₂Cl₂) et cristallisé. Pour se faire, le solide obtenu de la chromatographie flash est dissous dans un grand volume de disulfure de carbone, puis une petite portion de *p*-xylène ou d'*o*-xylène est ajoutée et le tout est laissé à évaporer. Par ce procédé, il est possible d'obtenir des cristaux de grande qualité pour la diffraction des rayons-X sur monocristal, avec un bon rendement combiné (57 % sur les deux étapes). Le succès de cette procédure suggère que le rendement très modeste de *das Monster* s'attribue aux problèmes de solubilité.

En outre, le tétramère **28** a montré deux paires de signaux en spectroscopie par résonance magnétique nucléaire. Cette particularité a été attribuée à la géométrie S₄ du macrocycle et a également été remarquée dans le tétramère de la Figure 22 ainsi que

d'autres tétramères synthétisés par Ipaktschi^{127, 128} où les fluorènes étaient substitués en positions 2,7.

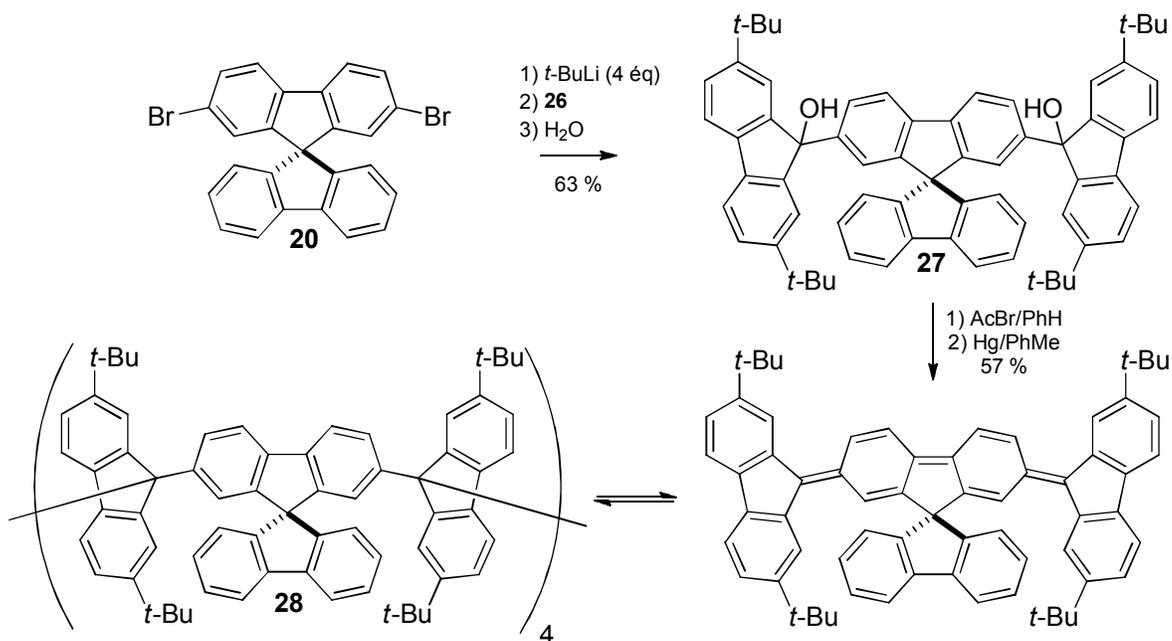


Schéma 15. Synthèse du tétramère **28**.

3.1.4 Structure de *das kleine Monster*

Le produit a été obtenu sous forme cristalline dans deux systèmes de solvant, soit le CS₂/*o*-xylène ou le CS₂/*p*-xylène. Le CS₂ permet la dissolution initiale et l'ajout d'*o*-xylène ou de *p*-xylène à la solution et la lente évaporation (essentiellement du CS₂) donne les deux formes cristallines présentées dans cette étude. Dans les deux cas, seul le solvant aromatique a été inclus dans la structure.

3.1.4.1 Structure de *das kleine Monster* cristallisé dans le CS₂/*p*-xylène

Contrairement à *das Monster*, mais similairement à ce qui a été observé par Wittig et Ipaktschi, l'oligomérisation du difluorénylidène a formé un tétramère (composé **28**). Le

tétramère **28** a une composition de $C_{268}H_{248}$ et a une masse légèrement inférieure à celle de *das Monster* ($3466 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le tétramère **28** versus $3853 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour *das Monster*). Dans ces conditions, le tétramère **28** a cristallisé dans le système cristallin monoclinique (groupe d'espace $C2/c$) (Figure 32). La maille contient quatre molécules du tétramère **28**

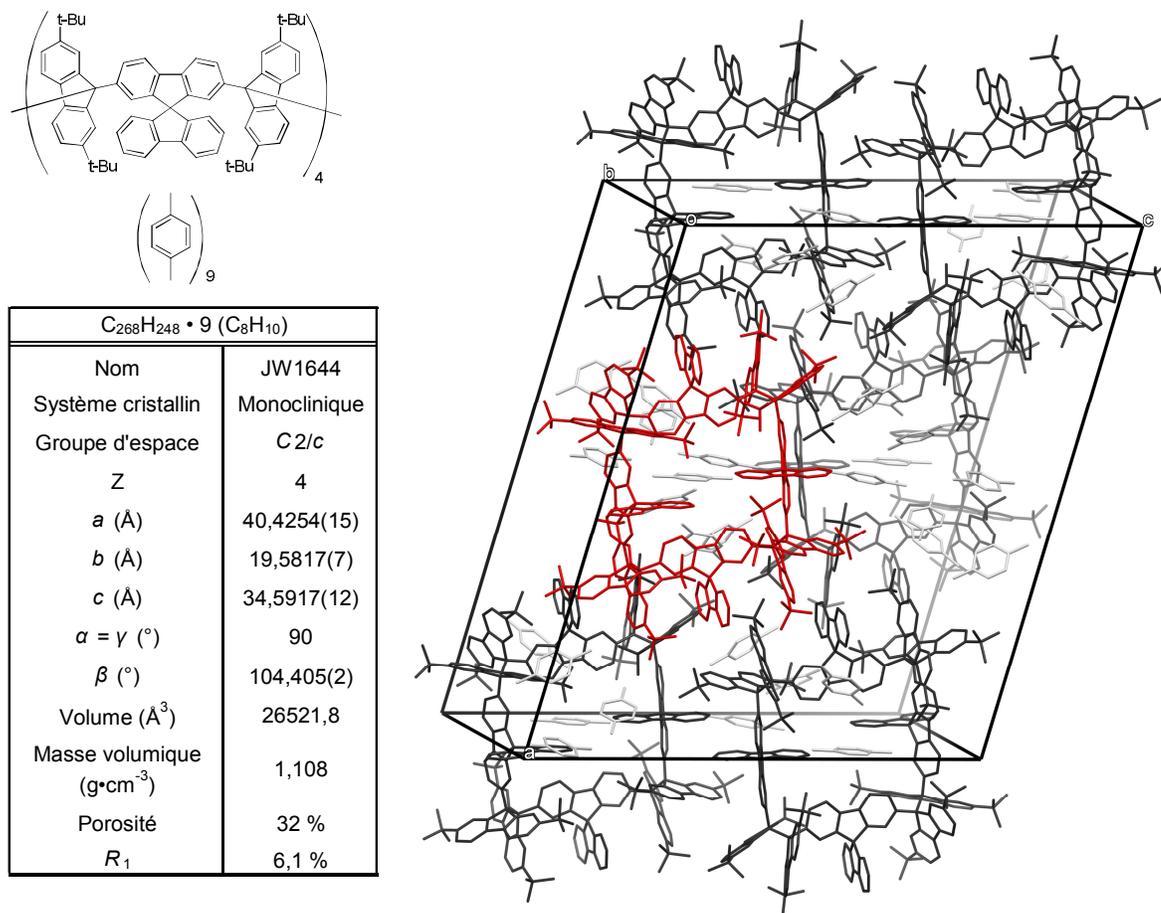


Figure 32. Données cristallographiques de *das kleine Monster* cristallisé dans un mélange de CS_2/p -xylène (JW1644). Le solvant (*p*-xylène) est représenté en gris pâle et *das kleine Monster* en gris foncé. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence.

(un seul type de molécule par symétrie) et 36 molécules de *p*-xylène ordonnées. Le volume de la maille est imposant (26522 \AA^3) et la fraction accessible aux molécules incluses est de 32 %. Le cristal a une masse volumique de $1,108 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ce qui est similaire à la masse volumique de *das Monster* et d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques. Le facteur R_1 est excellent pour ce type de molécule, considérant qu'il y a un peu de désordre dans les chaînes *t*-butyles de *das kleine Monster*.

La structure de *das kleine Monster* montre certaines ressemblances à celle de *das Monster*. En effet, tout comme *das Monster* et les autres bifluorènes ayant été cristallisés, la longueur des liaisons entre les deux atomes de carbone en position benzylique est très longue (1,634 et 1,618 Å, avec une moyenne de 1,626 Å). En outre, bien que *das kleine Monster* soit un tétramère, la distance entre les deux atomes de carbone les plus éloignés du cycle est de 16,1 Å, soit à peine plus petite que dans l'hexamère *das Monster* (18,2 Å) (Figure 33).

Dans la structure de *das kleine Monster*, les spirobifluorènes adoptent une conformation où deux spirobifluorènes pointent vers l'extérieur du cycle et deux autres spirobifluorènes pointent du même côté. Cela laisse une cavité pour qu'une molécule de *p*-xylène vienne se lover pour interagir en formant deux interactions $\text{CH} \cdots \pi$ et deux interactions $\text{CH} \cdots \text{HC}$ aromatiques avec *das kleine Monster* (Figure 34). Ces interactions montrent une bonne complémentarité entre la structure du solvant et celle de *das kleine Monster* lorsque la molécule adopte cette conformation, ce qui explique possiblement pourquoi elle est favorisée dans la cristallisation.

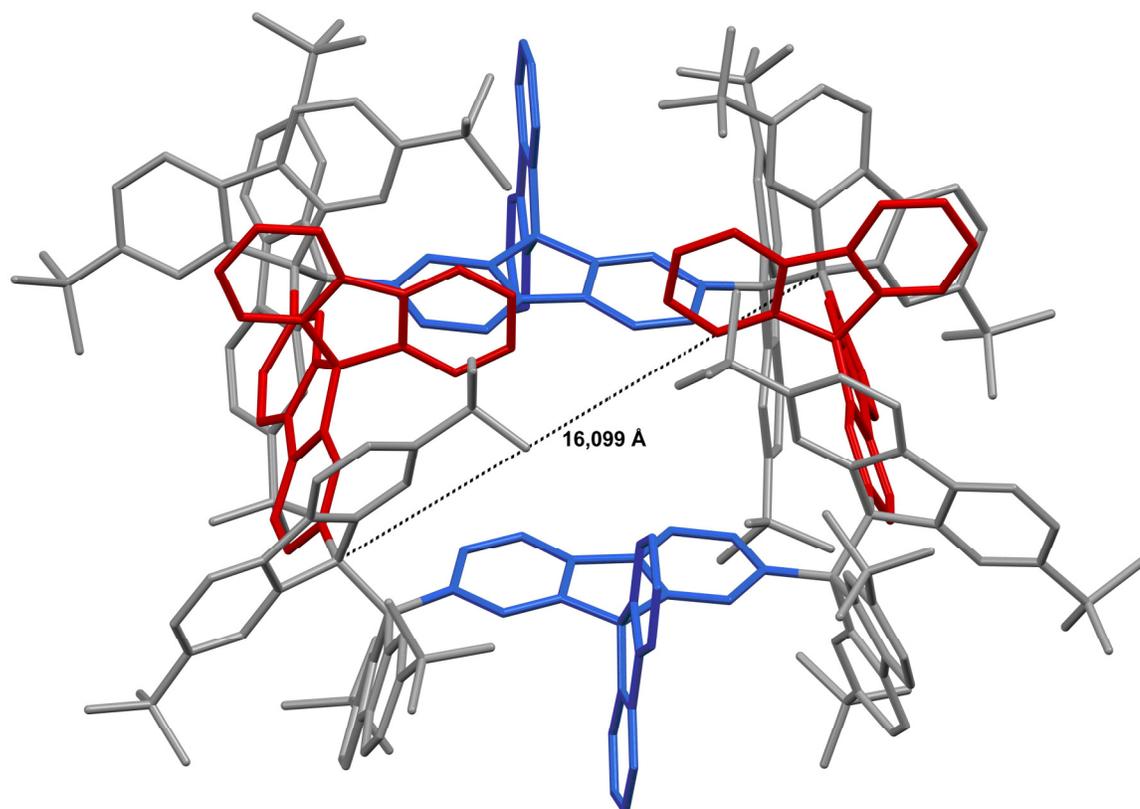


Figure 33. Illustration de la structure d'une molécule de *das kleine Monster* telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Le diamètre du cycle est montré par la ligne pointillée et la distance entre les deux atomes de carbone les plus éloignés est indiquée. Seuls les atomes de carbone sont dépeints. Les spirobifluorènes pointant vers l'extérieur sont en bleu, les spirobifluorènes pointant vers le haut sont en rouge et les autres atomes de carbone sont en gris.

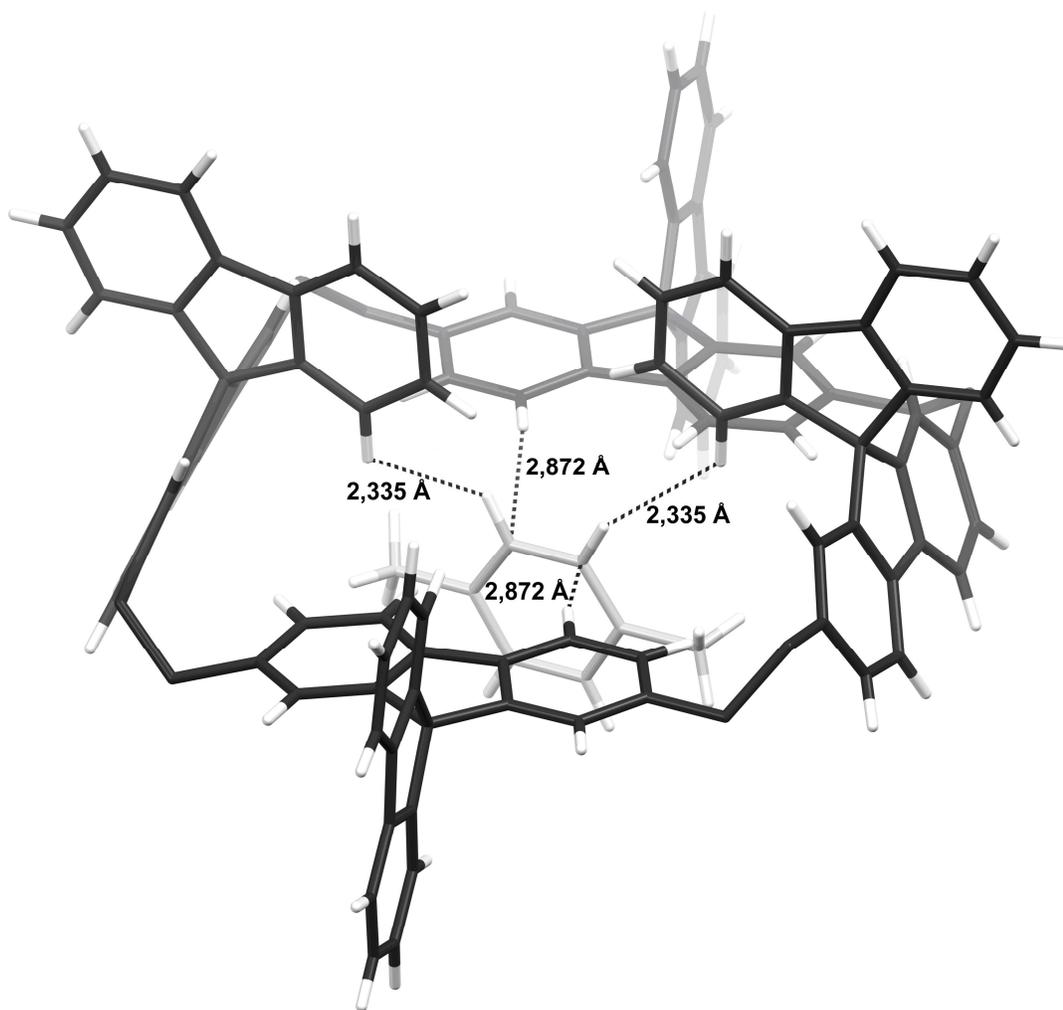


Figure 34. Illustration des interactions $\text{CH}\cdots\pi$ et des contacts $\text{CH}\cdots\text{HC}$ entre le *p*-xylène central et *das kleine Monster* dans la structure déterminée par diffraction des rayons-X. Les deux types de contacts sont montrés par des lignes pointillées et les distances sont indiquées. Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé, les atomes de carbone du *p*-xylène en gris clair et les atomes d'hydrogène en blanc. Les unités fluorényles sont omises par souci de clarté.

Il y a également deux interactions de type $\text{CH}\cdots\pi$ entre deux autres molécules de *p*-xylène et *das kleine Monster* (Figure 35). Ces deux molécules de solvant recouvrent deux fluorènes de *das kleine Monster* et font partie de la pochette de solvant visible entre deux couches de *das kleine Monster* dans le plan *ac* (Figure 36c).

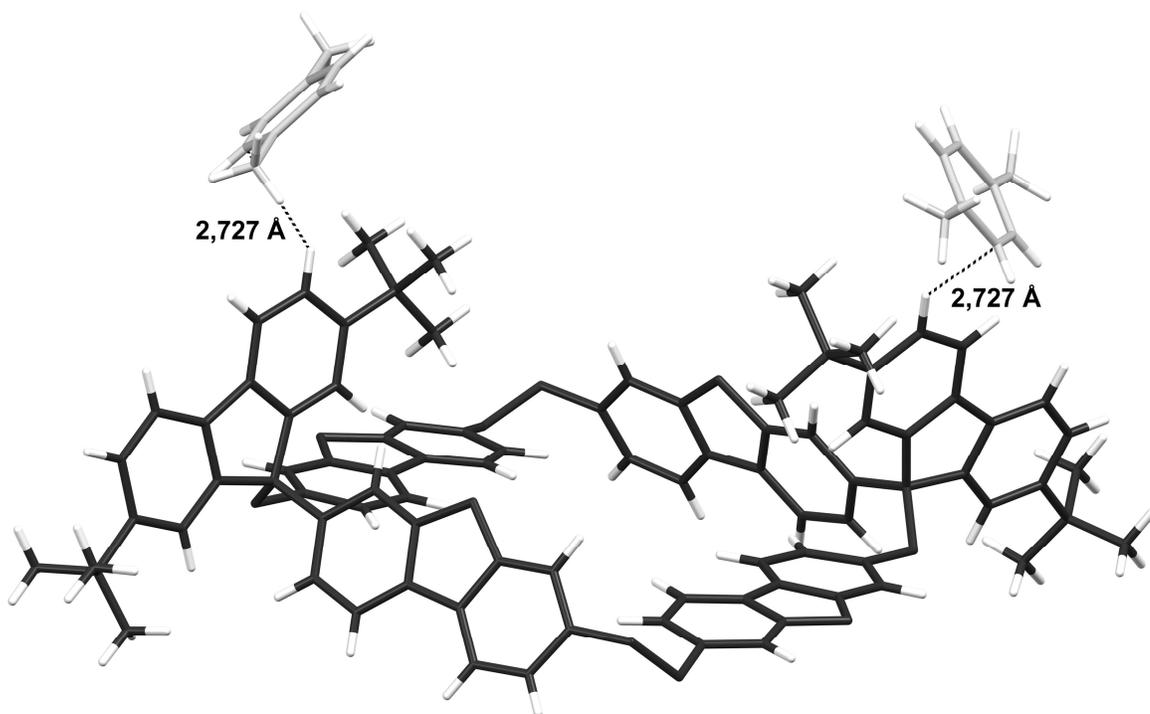


Figure 35. Illustration des interactions $\text{CH}\cdots\pi$ entre le *p*-xylène et *das kleine Monster* dans la structure déterminée par diffraction des rayons-X. Les contacts sont montrés par des lignes pointillées et les distances sont indiquées. Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé, les atomes de carbone du *p*-xylène en gris clair et les atomes d'hydrogène en blanc. Seuls les atomes de carbone et d'hydrogène des fluorènes pertinents, du cycle central et des deux *p*-xylènes sont montrés dans un souci de clarté.

Entre les différentes molécules de *das kleine Monster*, il n'y a pas de contacts significatifs dans le cristal. Cependant, l'arrangement tridimensionnel de *das kleine Monster* demeure très intéressant. En effet, il est possible d'observer une succession de chaînes dans le plan (1,0,-1) (Figure 36). Ces chaînes ondulent légèrement, ce qui crée des espaces qui sont comblés par le solvant (Figure 36c).

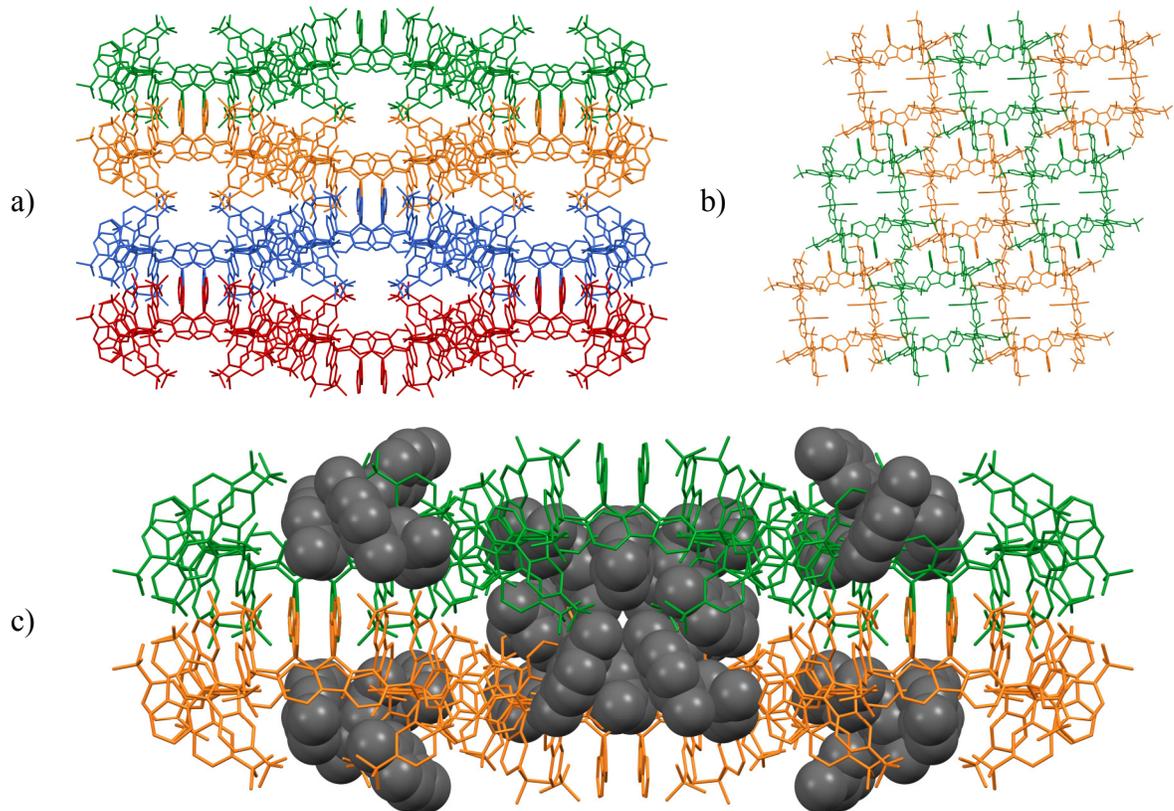


Figure 36. Illustration de la structure de *das kleine Monster* dans le cristal telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue de l'empilement dans l'axe *c*. b) Vue dans l'axe *b*. c) Vue d'une poche de solvants selon l'axe *c*. Les différentes couches de molécules dans le plan (1,0,0) sont dépeintes en vert, orange, bleu et rouge respectivement. Le solvant est dépeint en gris foncé en c) et omis en a) et b) par souci de clarté. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Cet arrangement tridimensionnel fait en sorte que chaque molécule est entourée de dix molécules, deux dans le même plan *ac*, quatre au-dessus et quatre en-dessous. Ce motif est montré à la Figure 37.

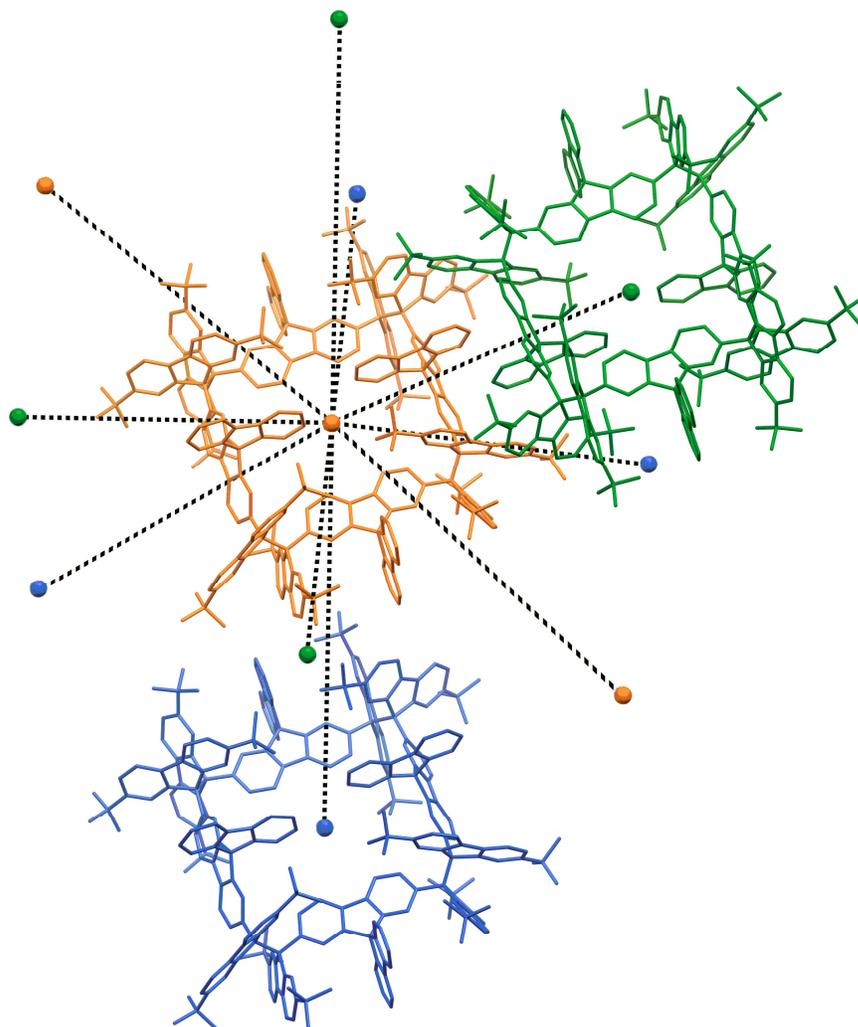


Figure 37. Illustration de l'entourage d'une molécule de *das kleine Monster* dans JW1644 tel que déterminé par diffraction des rayons-X. Seuls les atomes de carbone de trois molécules sont montrés dans un souci de clarté. La position des autres molécules est indiquée par leurs centroïdes. Les centroïdes d'une même couleur sont dans le même plan *ac*.

3.1.4.2 Structure de *das kleine Monster* dans l'*o*-xylène

Bien que le tétramère **28** ait été obtenu en premier lieu dans le *p*-xylène, l'*o*-xylène a donné de meilleur rendement de cristaux comme co-solvant (avec le disulfure de carbone)

pour la cristallisation de *das kleine Monster*. Les cristaux (JW1674) obtenus dans ce système de solvants font partie du système cristallin triclinique (groupe d'espace $P-1$). La maille contient une seule molécule de *das kleine Monster* et douze molécules d'*o*-xylène, dont onze sont ordonnées. La maille n'est pas particulièrement volumineuse (7691 \AA^3), dont 43 % est accessible aux molécules invitées. La masse volumique des cristaux ($1,024 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est plus faible que celle observée dans la structure obtenue par cristallisation dans le *p*-xylène ($1,108 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ce qui confirme la plus grande porosité de la structure obtenue dans l'*o*-xylène. Le facteur R_1 pour ces cristaux (12,9 %) est plus élevé que ceux pour les deux précédentes structures, ce qui s'explique par le désordre d'une molécule de solvant et de plusieurs groupes *t*-butyles du tétramère **28**, mais le paramètre demeure acceptable considérant la grosseur de *das kleine Monster*.

La structure qu'adopte *das kleine Monster* dans le cristal montre plusieurs similitudes à celle adoptée dans les cristaux obtenus dans le *p*-xylène. En effet, la longueur des liaisons entre les deux atomes de carbone en position benzylique est de 1,621 et de 1,623 Å (moyenne de 1,622 Å), ce qui est similaire à la valeur observée pour les cristaux obtenus dans le *p*-xylène (moyenne de 1,626 Å) et dans le cas de *das Monster* (moyenne de 1,629 Å).

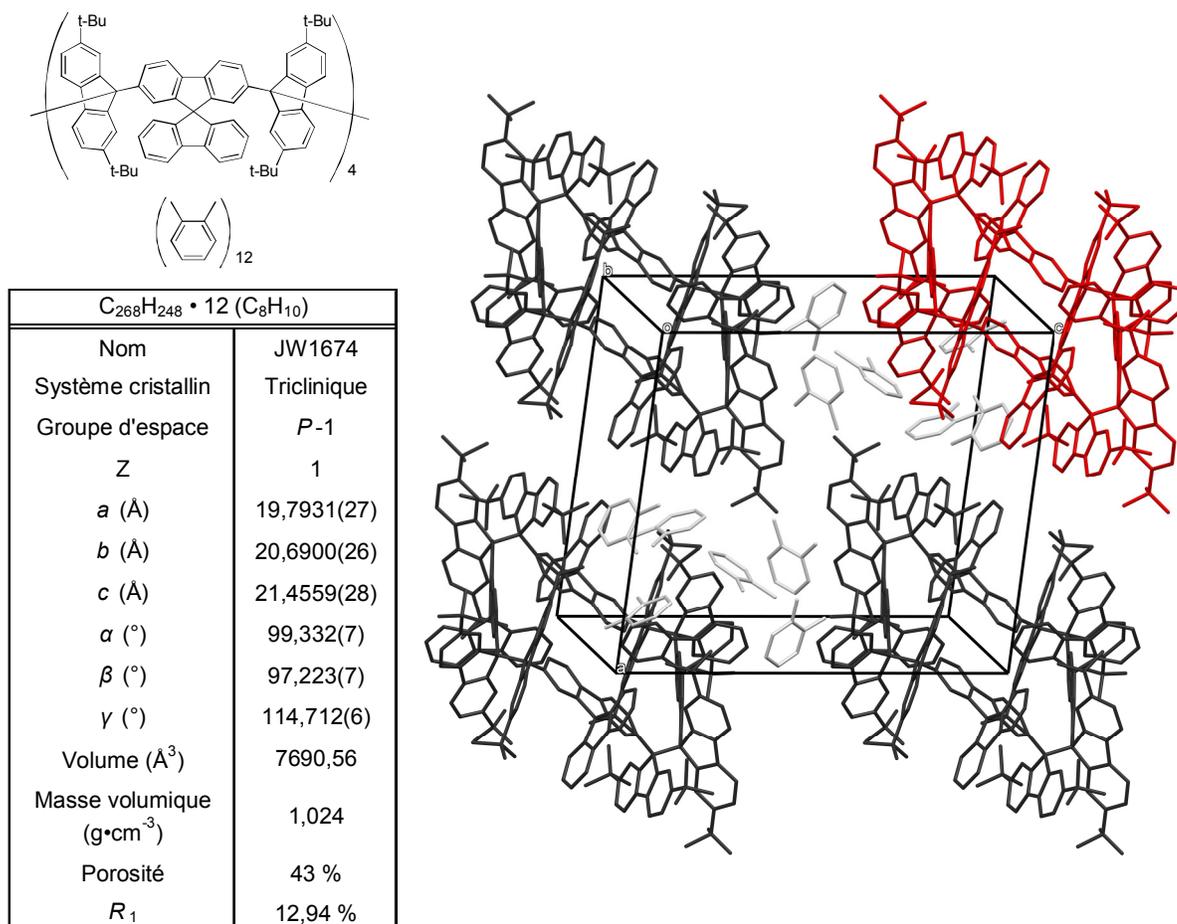


Figure 38. Données cristallographiques de *das kleine Monster* cristallisé dans l'*o*-xylène (JW1674). Les atomes de carbone de *das kleine Monster* sont dépeints en gris foncé et les atomes de carbone de l'*o*-xylène sont dépeints en gris clair. Les hydrogènes ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence.

Contrairement à la structure obtenue dans le *p*-xylène où *das kleine Monster* adopte une conformation avec deux paires de spirobifluorènes pointant vers le haut et vers l'extérieur, la structure des cristaux formés dans l'*o*-xylène a une conformation plus symétrique où deux spirobifluorènes pointent vers l'extérieur, l'un vers le haut et l'autre vers le bas. De cette façon, les deux spirobifluorènes occupent le volume au centre du tétramère **28**, ce qui empêche le solvant de venir s'y lover comme dans le cas des cristaux

obtenus dans le *p*-xylène. De plus, les deux atomes d'hydrogène en position 2 de chacun de ces spirobifluorènes interagissent ($\text{CH}\cdots\text{HC}$ aromatique), ce qui est le seul contact intramoléculaire significatif dans la conformation de *das kleine Monster* adoptée dans les cristaux formés dans l'*o*-xylène. Cette observation suggère que la formation d'un tétramère dans les deux conditions reflète une préférence fondamentale pour l'oligomérisation, plutôt qu'un effet contrôlé par les interactions avec les molécules de solvant incluses dans les structure.

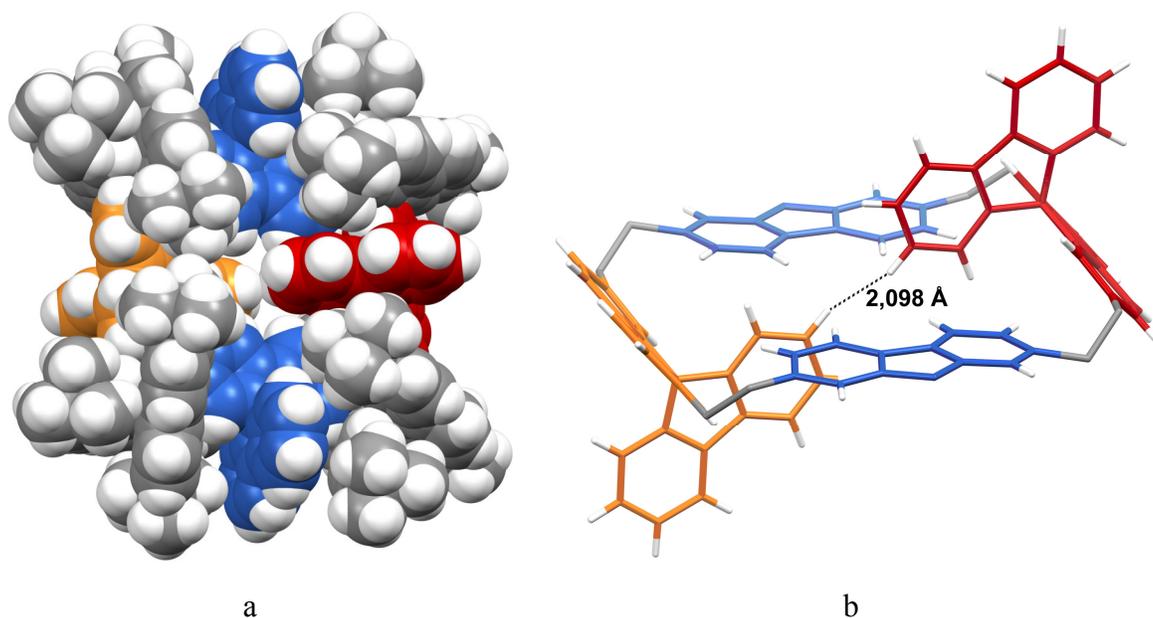


Figure 39. Structure de *das kleine Monster* dans les cristaux formés dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Illustration en CPK de *das kleine Monster*. b) Illustration en bâtonnet du contact entre les deux hydrogènes aromatiques. Le contact est illustré par une ligne pointillée et la distance est indiquée. Les atomes de carbone sont dépeints en gris (pour la Figure 39a seulement), en bleu (pour les deux spirobifluorènes qui pointent vers l'extérieur), en rouge et en orange (pour les spirobifluorènes qui pointent vers le haut et le bas respectivement); les atomes d'hydrogène sont illustrés en blanc.

Les molécules de *das kleine Monster* n'ont pas d'interactions notables avec le solvant, l'*o*-xylène se contentant de combler le vide de la structure. Cependant, les molécules de *das kleine Monster* forment deux paires d'interactions $\pi \cdots \pi$ (distance 3,26 Å) qui sont visibles lorsque la structure est observée dans l'axe *a* (Figure 40). Dans cet axe,

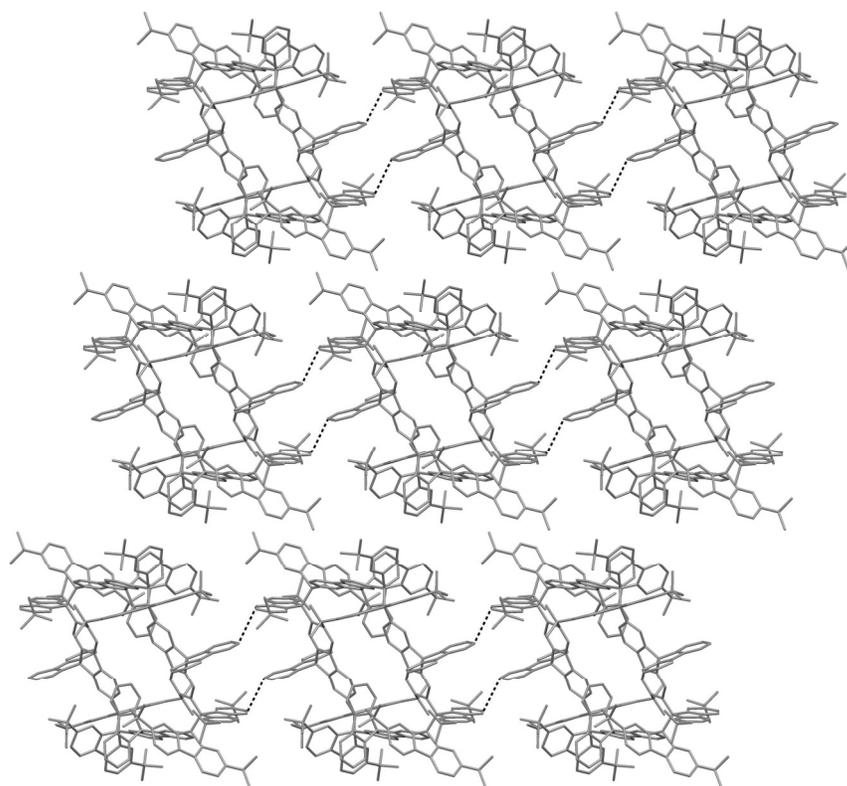


Figure 40. Vue selon l'axe *a* de la structure des cristaux de *das kleine Monster* obtenus dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les contacts entre les deux atomes de carbone les plus proches sont indiqués par des lignes pointillées. La distance de séparation est de 3,268 Å. Les atomes de carbone sont dépeints en gris et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

chaque molécule est entourée de six molécules voisines dans un motif hexagonal. Dans les axes *b* et *c*, chaque molécule est entourée de quatre molécules voisines (Figure 41). Cet

arrangement tridimensionnel fait en sorte que chaque molécule est entourée d'un total de huit molécules voisines, tel que représenté à la Figure 41c.

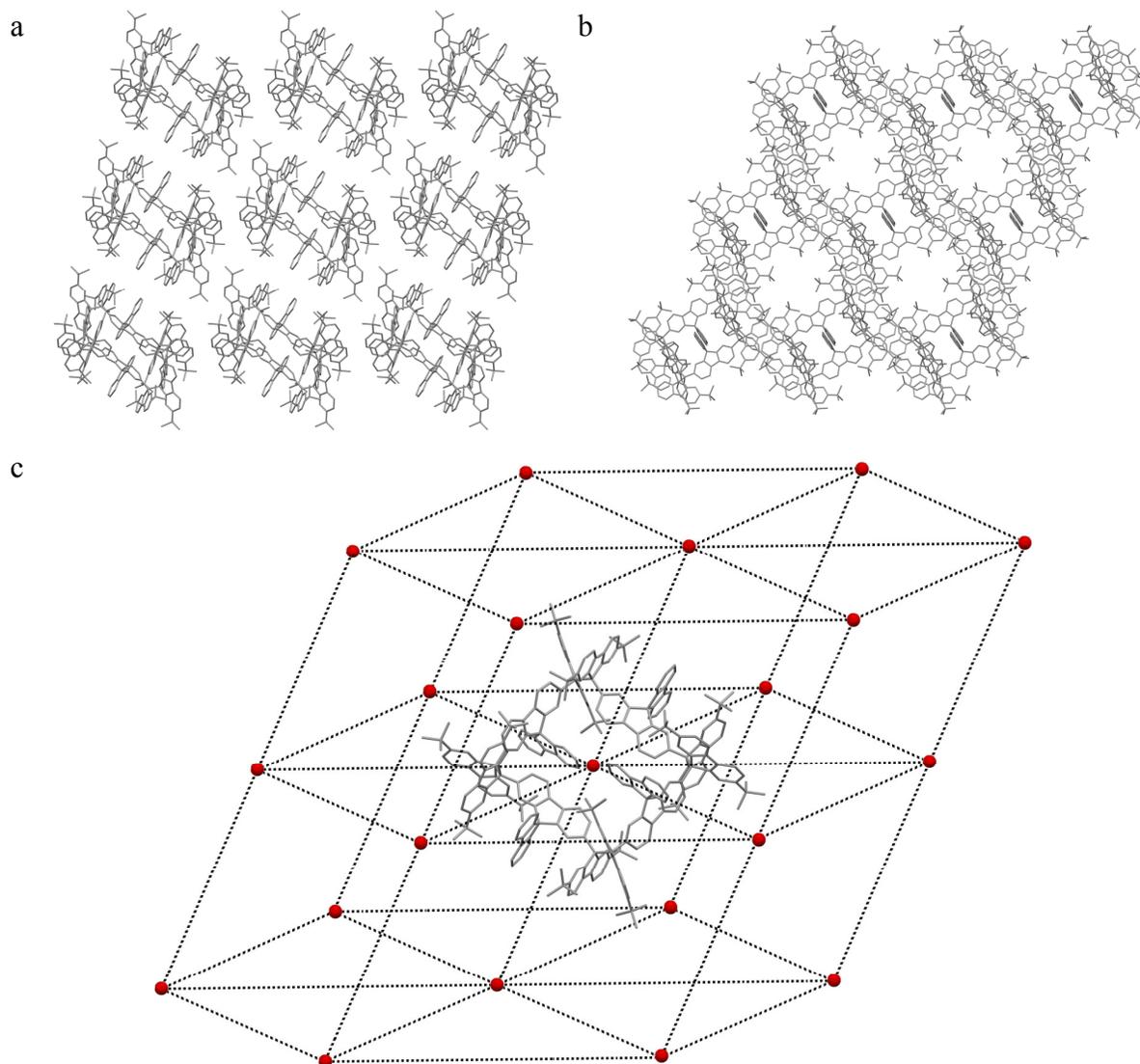


Figure 41. Illustrations de la structure des cristaux de *das kleine Monster* obtenus dans l'*o*-xylène, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. a) Vue selon l'axe *b*. b) Vue selon l'axe *c*. c) Représentation de l'environnement immédiat d'une molécule. En c), seule la molécule centrale est dépeinte, les autres molécules étant représentées par leurs centroïdes. Les atomes de carbone sont dépeints en gris. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

3.2 Réseau covalent monocristallin

Compte tenu des résultats encourageants dans la formation d'oligomères cycliques, la même stratégie a été utilisée avec un cœur tétraédrique afin de potentiellement former un réseau organique covalent monocristallin.

3.2.1 Synthèse

Considérant la très faible solubilité de *das Monster* et les propriétés plus convenables de *das kleine Monster*, attribuable en partie à sa substitution par des groupes *t*-butyles, seuls des monomères tétrasubstitués avec des chaînes *t*-butyles ont été ciblés. La synthèse d'un exemple (Schéma 16) a commencé par la formation du tétrabromospirobifluorène **29** selon la méthode développée par Tour et collaborateurs.¹⁴¹ Puis, la séquence de quadruple lithiation et de l'addition de la fluorénone (**26**) a été tentée sans succès. Par conséquent, différentes alternatives ont été examinées. Finalement, la formation du tétralithien, puis sa transformation au réactif de Grignard correspondant (par l'ajout du bromure de magnésium diéthyl étheré), suivie de l'addition sur la fluorénone (**26**), a mené à un rendement de 36 % tout même décent pour une quadruple métallation/addition (77 % par étape). La suite de la synthèse est la même que pour les cas précédents : tout d'abord formation du dérivé bromé, puis réduction au mercure.

Lors de la réduction au mercure, la solution devient verte immédiatement, indiquant la formation du *p*-xylylène **31** même à température de la pièce, ce qui n'était pas le cas lors de la formation pour les deux oligomères cycliques précédemment formés, leur couleur verte étant observée seulement à des températures beaucoup plus élevées (à partir de 135 °C). Ce nouveau *p*-xylylène est très soluble dans les solvants aromatiques (plus de 10 mg/mL dans le mésitylène) et insoluble dans le méthanol. Différentes conditions afin de cristalliser le produit ont été tentées (évaporation lente du solvant aromatique ainsi que

diffusion du méthanol ou d'éthanol dans une solution à base de solvant aromatique), menant à une poudre verte dans le meilleur des cas. La solution peut être conservée indéfiniment dans une boîte à gants, mais devient brun ou noir rapidement lorsqu'exposée à l'air, ce qui rappelle la stabilité de l'hydrocarbure de Tschitschibabin. Afin de favoriser la formation d'un réseau organique covalent, la solution verte a été placée dans des conditions favorisant l'atteinte de l'équilibre thermodynamique (80 °C pour 72 heures), menant seulement à une huile rouge, stable dans des conditions ambiantes. Les spectres RMN et IR du produit n'ont donné aucuns signaux diagnostiques, ce qui suggère que le produit s'est décomposé. Donc, malgré la formation probable du *p*-xylylène **31**, ce dernier n'a pas réagi pour générer une forme oligomère cristalline. Nous postulons que la forme quinoïdale soit favorisée à basse température et lorsque le *p*-xylylène **31** est chauffé, il y a une dégradation (probablement) ou une polymérisation (peu probable).

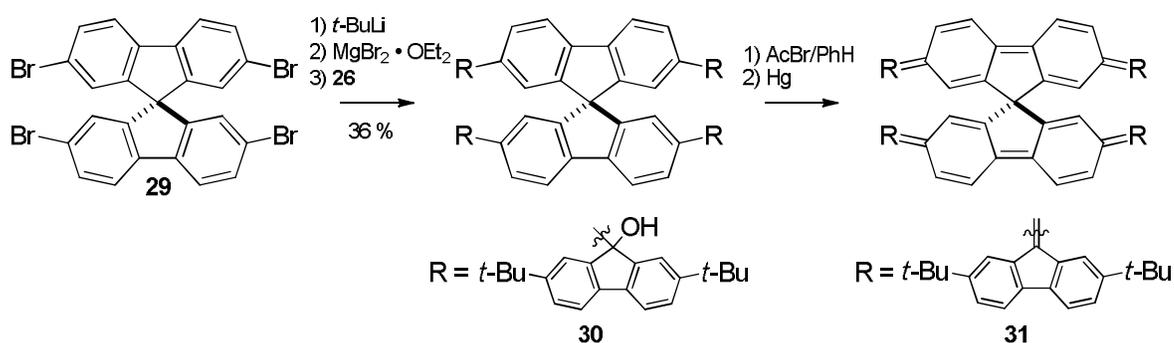


Schéma 16. Synthèse du *p*-xylylène **31**.

3.2.2 Le monomère tétraphénylméthyle

Constatant l'échec de la synthèse d'un réseau covalent à partir du cœur spirobifluorénylène, une alternative dérivée du cœur tétraphénylméthyle a été envisagée (Schéma 17). Le tétrakis(*p*-bromophényl)méthane (**32**) a été synthétisé selon le protocole utilisé dans le groupe Wuest¹⁴² et développé par différents chercheurs.^{143, 144} Puis, la même méthode que celle utilisée pour obtenir l'alcool **30** a été appliquée. La tétramétallation,

suivie de l'addition de quatre équivalents de la fluorénone **26**, a donné l'alcool **33** dans un rendement de 24 % (70 % par étape). Bien que le rendement soit modeste, il s'est avéré suffisant pour compléter la synthèse. La bromation avec le bromure d'acétyle fut faite sans problème et la réduction au mercure a pu être tentée. Les mêmes conditions réactionnelles utilisées pour obtenir les oligomères cycliques ont été employées. Ces conditions semblent avoir mené à un diradical, contrairement au tétraradical qui était anticipé. Le diradical s'est assemblé en un dimère, en désaccord avec ce qui était attendu pour un diradical qui aurait dû se comporter de façon similaire aux intermédiaires formés au cours de la génération des oligomères *das Monster* et *das kleine Monster*.

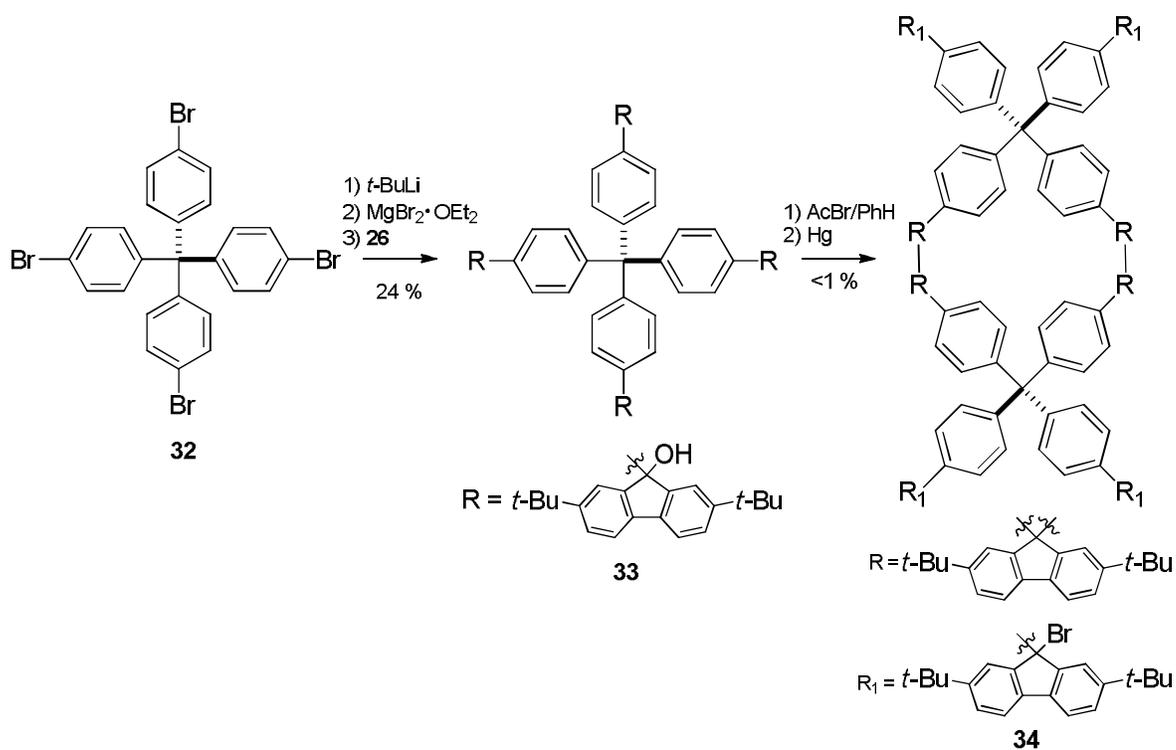
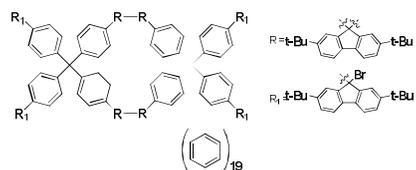


Schéma 17. Synthèse du dimère **34**.

3.2.3 La structure du dimère 34

Le dimère **34** a cristallisé dans le benzène et fait partie du système cristallin orthorhombique (groupe d'espace *Pnna*). La maille contient quatre molécules du dimère **34** et 19 molécules de solvant (benzène). La maille est imposante (27554 \AA^3), dont 48 % est accessible aux molécules invitées. La masse volumique ($1,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est similaire à ce qui a été observée pour les autres oligomères cycliques obtenus précédemment. Le facteur R_1 est excellent (6,1 %) en considérant la grosseur de la molécule et le désordre du solvant des chaînes *t*-butyles.



C ₂₁₈ H ₂₂₂₄ • 19 (C ₆ H ₆)	
Nom	JW1765
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Pnna</i>
Z	4
<i>a</i> (Å)	30,1578(14)
<i>b</i> (Å)	32,0536(16)
<i>c</i> (Å)	28,5046(15)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90
Volume (Å ³)	27554,4
Masse volumique (g•cm ⁻³)	1,12
Porosité	48 %
R_1	6,1 %

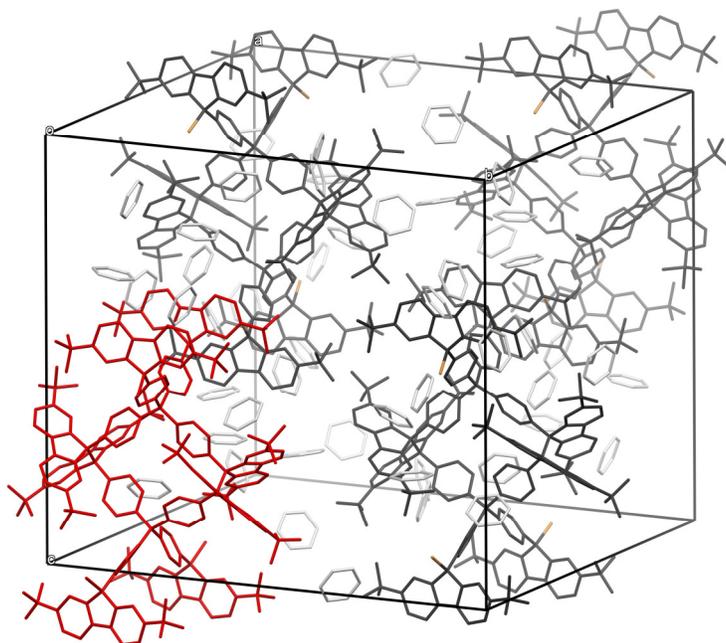


Figure 42. Données cristallographiques pour le dimère **34** cristallisé dans le benzène. Les atomes de carbone du dimère **34** sont dépeints en gris foncé et les atomes de carbone du benzène en gris clair. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté. Une molécule a été dépeinte en rouge afin de la mettre en évidence.

Dans la structure du dimère **34**, la longueur des liaisons benzyliques (1,625 Å) est conforme à ce qui a été observé précédemment. La molécule ne forme pas d'interactions intramoléculaires notables comparables à celles de *das Monster*. Cependant, les unités bromofluorényles aux quatre extrémités forment des interactions intermoléculaires Br \cdots π avec quatre molécules voisines. Les distances Br \cdots C les plus courtes sont de 3,456 et 3,482 Å. Ces interactions font en sorte qu'un feuillet est formé lorsque la structure est regardée à travers l'axe *b* (Figure 43).

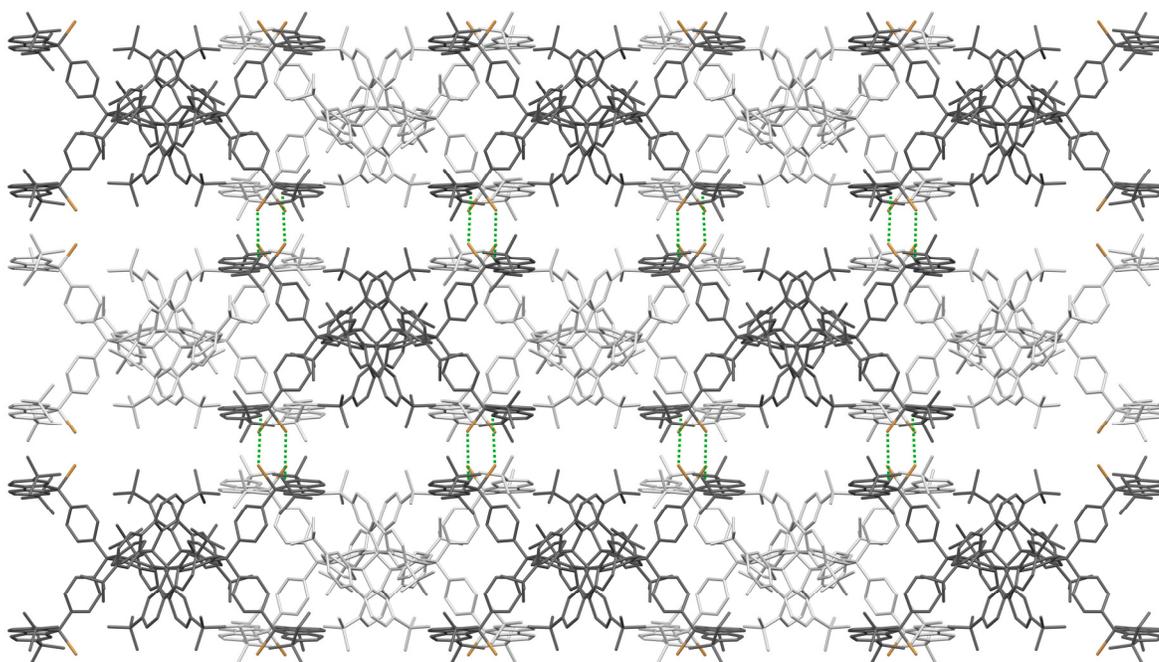


Figure 43. Vue selon l'axe *b* de la structure du dimère **34**, telle que déterminée par diffraction des rayons-X. Les interactions Br \cdots π sont indiquées par des pointillés verts. Les atomes de carbone de la couche supérieure sont en gris foncé, les atomes de carbone de la couche inférieure en gris clair et les atomes de brome sont en brun. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

3.2.4 Modélisation moléculaire

Étant donné qu'il a été impossible d'obtenir une structure tridimensionnelle du composé **31**, une simple modélisation a été faite afin de vérifier s'il est possible pour le composé **31** de dimériser de la même façon que le composé **34**. La modélisation et l'optimisation de la géométrie ont été faites avec ChemBio3D. L'énergie du dimère **34** fut tout d'abord minimisée avec MM2, puis une dynamique moléculaire de 20 picosecondes fut faite par MM2 (chaque étape dure 2 femtosecondes, 10000 étapes, taux de chauffe de 1 kcal • atome⁻¹ • ps⁻¹ avec une température cible de 300 K). La structure obtenue est ensuite optimisée avec l'algorithme MMFF94 pour la minimisation de l'énergie jusqu'à un gradient RMS de 0.01. La configuration optimisée du composé **34** a été utilisée comme point de départ pour le dimère hypothétique formé à partir du *p*-xylylène **31** qui aurait été réduit partiellement (afin de simplifier le calcul), les modifications structurelles ayant été apportées dans ChemBio3D. Le dimère fait à partir du composé **31** a subi les mêmes étapes de minimisation avec MM2, puis dynamique moléculaire par MM2 et puis minimisation avec MMFF94.

Tout d'abord, le dimère a été modélisé afin de vérifier si la méthode donnait une conformation raisonnable pour le dimère **34** dont la conformation à l'état solide est connue. La conformation obtenue (Figure 44) lors de la simulation est similaire, les bromofluorènes aux extrémités ayant des angles un peu différents et les longueurs de liaisons pour les liens entre les atomes de carbone benzyliques sont allongés par rapport à la réalité (1,71 et 1,68 Å dans la simulation alors que les données cristallographiques sont de 1,625 Å). Cependant, la conformation obtenue est raisonnable et confirme que la méthode est suffisamment précise pour vérifier s'il est possible de former un dimère similaire avec le composé **31**.

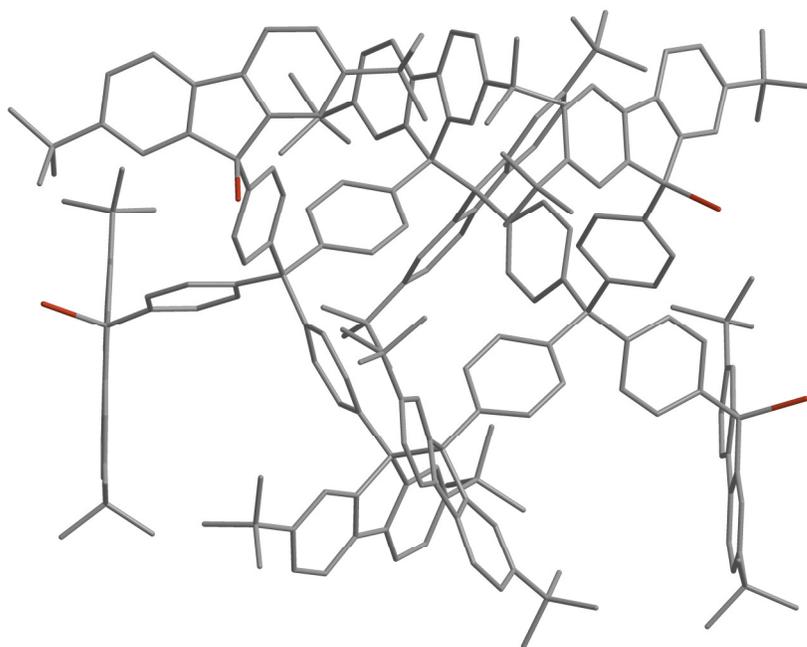


Figure 44. Conformation obtenue lors de la simulation du dimère **34**. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes de brome sont en brun et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Pour le dimère formé à partir du *p*-xylylène **31**, la simulation montre une conformation davantage encombrée, ce qui était prévisible compte tenu de l'angle plus faible avec le cœur spirobifluorényle (90°) par rapport au cœur tétraphénylméthyle (109°). Cependant, il y a peu de distorsion aux niveaux des cycles aromatiques et pas de contact particulièrement proche lorsque la molécule est observée en CPK. Par conséquent, il semble plausible que la dimérisation ait lieu à plus haute température, menant à la formation d'un polymère 1D.

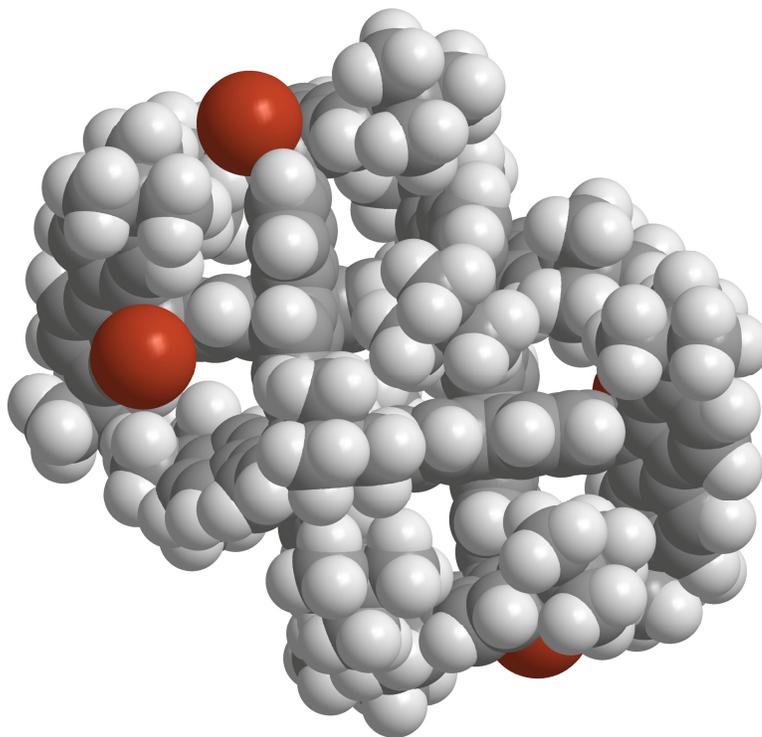


Figure 45. Conformation obtenue lors de la simulation pour un dimère hypothétique à base du *p*-xylylène **31** réduit partiellement. Vue en CPK de la molécule du dessus la montrant s’imbriquant presque parfaitement sans montrer aucun contact particulier. Les atomes de carbone sont dépeints en gris, les atomes de brome en brun et les atomes d’hydrogène en blanc.

3.3 Conclusions

En conclusion, la formation d’oligomères par le couplage des unités fluorényles a fonctionné de façon similaire à ce qui a été rapporté par Ipaktschi¹²⁶⁻¹²⁸ et Wittig.¹²⁵ Le premier exemple, *das Monster* (**24**), s’est assemblé en un hexamère à cause des nombreuses interactions de type CH $\cdots\pi$ stabilisant cette structure par rapport au tétramère ou à d’autres oligomères cycliques qui contiennent peu d’interactions de ce type. Cependant, la faible solubilité de *das Monster*, et possiblement de son précurseur monomère, a fait craindre une solubilité inadéquate pour la génération d’un réseau covalent tridimensionnel dérivé d’un analogue tétrafluorényle. Pour cette raison, une alternative a été recherchée. Pour

augmenter la solubilité, des chaînes *t*-butyles ont été ajoutées aux unités fluorényles. Ces chaînes semblent empêcher la formation d'interactions stabilisantes de type $\text{CH}\cdots\pi$ présente chez l'hexamère, ce qui fait que le tétramère **28** a été obtenu, comme dans les cas de Wittig et Ipaktschi. Le tétramère **28**, *das kleine Monster*, a montré une solubilité limitée dans les solvants organiques communs, mais une grande solubilité dans le disulfure de carbone, ce qui a permis une étude plus complète de ce produit. En effet, il a été possible de cristalliser *das kleine Monster* dans deux systèmes de solvants différents, ce qui a permis de constater que la molécule, malgré son encombrement stérique, est peu rigide en solution et peut adopter plusieurs conformations.

Fort de ces résultats encourageants, la synthèse d'un réseau organique covalent a été tentée par la préparation et polymérisation du *p*-xylylène **31**. Ce composé a montré une stabilité surprenante à température de la pièce. Malgré un grand nombre de conditions tentées, ce tétraradical est resté dans sa forme conjugué et ne s'est pas assemblé. Il semble plausible que ce résultat découle de l'important encombrement stérique, ce qui rend difficile l'assemblage. Le composé **31** est en quelque sorte trappé dans sa forme quinoïdale. Enfin, lorsque le *p*-xylylène **31** est chauffé afin de lui fournir l'énergie nécessaire pour s'extirper de cette forme, le composé **31** semble décomposer. Subséquemment, le cœur tétraphénylméthyle a été utilisé. Ce système n'a pas répondu de la même façon à la réduction au mercure que les différentes molécules à base d'un cœur spirobifluorényle parce que les centres radicalaires ne sont pas conjugués. Par conséquent, le composé s'est réduit seulement deux fois. Cela a mené à la formation d'un diradical qui a dimérisé pour former le produit **34**. La structure à l'état solide de **34** montre la probable formation d'un polymère 1D si la réaction est poussée davantage. Par conséquent, un dimère hypothétique à base du *p*-xylylène **31** a été modélisé pour voir s'il est possible d'infirmer sa polymérisation 1D. La modélisation a montré qu'il est plausible que le *p*-xylylène **31** s'assemble en un polymère 1D, ce qui tend à suggérer que le composé **31** possède une stabilisation particulière dans sa forme quinoïdale. Cependant, il est plus probable que le produit se soit dégradé dans ces conditions, les spectres RMN et IR ne

montrant pas d'évidence d'une possible polymérisation. Par conséquent, le *p*-xylylène **31** et le dérivé de tétraphénylméthane **34** ont montré qu'ils ne s'assembleront pas pour former un réseau organique covalent monocristallin.

3.3.1 Perspectives

Les oligomères cycliques qui ont été observés montrent plusieurs propriétés intéressantes et la méthodologie utilisée pourrait être employée entre autres dans la recherche sur les dendrimères et les rotaxanes.¹²⁷ De plus, ces molécules forment un monomère coloré à haute température et pourraient s'avérer intéressant dans l'étude de dispositifs opto-électroniques. De plus, l'association avec le graphite de ces grosses molécules aromatiques pourrait également être intéressante dans une étude de l'organisation en 2D par microscopie de balayage à effet tunnel.

Le composé **31** montre une formation aisée du *p*-xylylène et une bonne stabilité en absence d'oxygène. La protection des positions adjacentes aux centres sensibles à l'oxygène pourraient grandement stabiliser le composé et en faciliter l'étude. Ce type de composés est intéressant dans divers champs d'expertise, comme les mémoires tridimensionnels et les chromophores non-linéaires.¹³⁰ D'autre part, il pourrait être intéressant de co-assembler le composé **31** avec un composé linéaire afin de vérifier s'il est possible qu'il forme un réseau organique covalent.

Le dimère montre qu'il est possible d'utiliser ce type de dimérisation sans la formation d'un *p*-xylylène. Il serait donc intéressant d'investiguer un cœur tétraédrique plus petit, ce qui empêcherait la dimérisation qui a été observée avec le cœur tétraphénylméthyle, comme le bimésityle. La formation d'un cœur triangulaire, comme le triphénylbenzène, pourrait également mener à une structure intéressante.

Annexe

Experimental Section

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification unless otherwise indicated. All anhydrous and oxygen-free solvents were obtained by passage through a column packed with activated alumina and supported copper catalyst (Glass Contour, Irvine, CA). Reactions requiring anhydrous conditions were carried out under prepurified nitrogen, which was further dried by passing it through a column containing anhydrous CaSO₄.

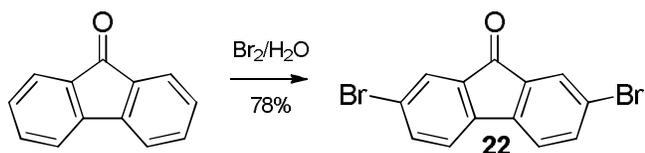
Melting points were measured with a capillary melting-point apparatus (MEL-TEMP) and are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific FTIR apparatus (Nicolet 6700) equipped with an ATR module (Thermo Scientific, Smart Orbit). Proton (¹H) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400 instrument at 400 MHz. Carbon (¹³C) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400 instrument at 100 MHz. Chemical shifts (δ) were measured with reference to an internal standard, which was chloroform (δ H 7.26, δ C 77.16), dioxane (δ H 3.33, δ C 66.66) or dimethyl sulfoxide (δ H 2.50, δ 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, dd = doublet of doublets and td = triplet of doublets. 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 carried out at the Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal.

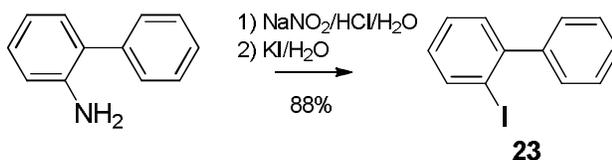
X-ray crystallographic analyses were performed by crystallographer Dr. Thierry Maris using Cu K α radiation either at 100 K or 150 K using a Bruker AXS X8/Proteum Microstar diffractometer equipped with an FR591 rotating-anode generator and multilayer HELIOS optics. The collection of data and determination of lattice parameters were performed with the APEX2 suite of software.¹⁴⁵ Data were integrated using SAINT software,¹⁴⁶ and a multi-scan absorption correction was applied using SADABS.¹⁴⁷ The structures were solved with SHELXS-97, and refinement was performed using

SHELXL.^{148, 149} Mercury software version 3.3 was used to analyze crystal structures and generate high-resolution images.¹⁵⁰

Syntheses

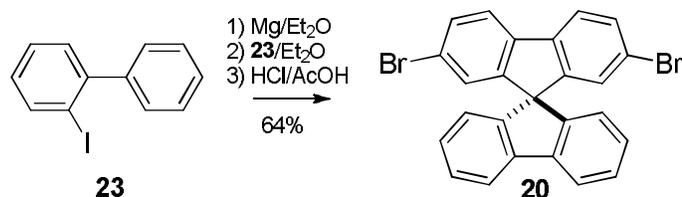


2,7-Dibromofluoren-9-one (22): Compound **22** was synthesized as described previously by Zhang and collaborators.¹³³ The product was then crystallized from hexane/dioxane and dried *in vacuo* to give 15.8 g of compound **22** (starting from 10.8 g of fluoren-9-one) as a yellow solid (78%). ^1H NMR chemical shifts for purified compound **24** matched those reported in literature by Zhang and collaborators.

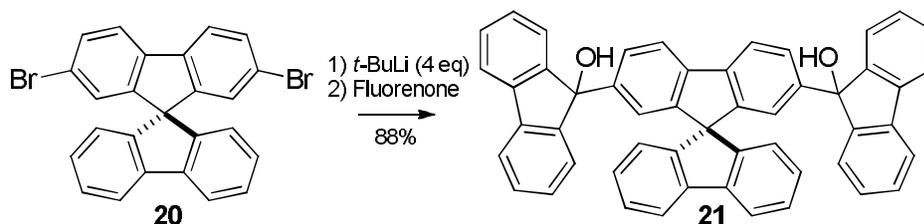


2-Iodobiphenyl (23): To a suspension of 2-aminobiphenyl (25.0 g, 148 mmol) in a mixture of water (240 mL) and concentrated hydrochloric acid (36%, 75 mL), a solution of sodium nitrite (10.7 g, 155 mmol) in water (105 mL) was added dropwise and the resulting mixture was stirred for 20 min. A solution of potassium iodide (25.8 g, 155 mmol) in water (210 mL) was then added dropwise at room temperature and the mixture was stirred overnight. The mixture was then extracted with diethyl ether (3x150 mL and 1x75 mL). The combined organic phases were washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate and dried with magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The resulting dark oil was purified by flash chromatography

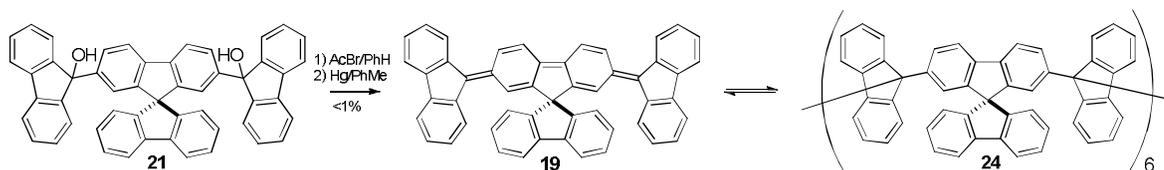
(100% hexane) and dried *in vacuo*, yielding compound **23** (36.4 g, 88%) as a pinkish oil. ^1H NMR chemical shifts for purified compound **23** matched those reported in the literature.¹³⁴



2,7-Dibromo-9,9'-spirobi[fluorene] (20): Magnesium (0.919 g, 37.8 mmol) was charged in a dry three-neck flask under an atmosphere of nitrogen. A solution of compound **23** (10.1 g, 36.0 mmol) in dry diethyl ether (30 mL) was added dropwise at room temperature, and the mixture started to reflux by itself. Once the solution was completely added, the mixture was heated to reflux for 1 h. The resulting Grignard reagent mixture was cannulated into a separate solution of 2,7-dibromofluoren-9-one (**22**, 12.2 g, 36.0 mmol) in anhydrous diethyl ether (75 mL) in a second dry flask at room temperature under an atmosphere of nitrogen. The mixture was heated to reflux and stirred overnight. The mixture was cooled to room temperature, treated with a saturated aqueous solution of ammonium chloride and extracted with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, and the volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The obtained yellow solid was suspended in acetic acid (110 mL) and heated at reflux. Concentrated aqueous hydrochloric acid (2 mL) was added to the dark solution, and the mixture was heated to reflux and stirred for 2 h. At this stage, a precipitate appeared. The mixture was allowed to cool to room temperature, and the precipitate was filtered. The yellow powder obtained was washed with THF until it had become an off-white solid. The solid was crystallized from dioxane to give the desired compound **20** as off-white crystals (10.5 g, 64%). ^1H NMR chemical shifts and melting point for purified compound **20** matched those reported in the literature.¹³¹



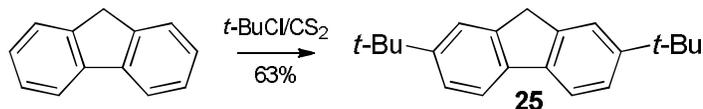
9,9'-(9,9'-Spiro[bi]fluorene)-2,7-diylbis(fluoren-9-ol) (22): To a solution of compound **21** (2.37 g, 5.00 mmol) in anhydrous THF (100 mL), *t*-butyllithium (1.7 M, 12 mL, 20 mmol) dropwise was added at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ under an atmosphere of nitrogen in a dry flask. The mixture was stirred for 2 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solution of fluoren-9-one (1.80 g, 10.0 mmol) in anhydrous THF (25 mL) was then added dropwise at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The mixture was stirred at room temperature overnight. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (25 mL) and diethyl ether (25 mL) were added to the mixture. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL), and the combined organic phases were dried over magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was crystallized from THF/hexane, and the product was recrystallized using the same conditions. The resulting colorless crystals were dried *in vacuo* overnight, yielding compound **22** (2.96 g, 88%) as a colorless powder. Mp: $248\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec); R_f 0.29 (75:25 hexane:AcOEt); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.07 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2H), 7.74 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4H), 7.59 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H), 7.47 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H), 7.30 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H), 7.23 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2H), 7.15 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 4H), 7.07 (s, 2H), 6.97 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 4H), 6.66 (m, 4H), 6.18 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ 150.92, 148.58, 148.48, 144.69, 141.29, 139.77, 139.05, 128.45, 128.10, 127.96 (2C), 124.99, 124.37, 123.52, 120.55, 120.24, 120.09, 119.70, 82.48, 65.70; FTIR (neat) 3546, 3058, 3037, 3016, 1605, 1464, 1447, 1411, 1331, 1285, 1262, 1175, 1113, 1105, 1032, 921, 897, 816, 771, 733, 647 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_2 + \text{Na}]^+$ m/z 699.22945, found 699.2295. Anal. calcd for $\text{C}_{51}\text{H}_{32}\text{O}_2$: C, 90.51%; H, 4.77%. Found C, 90.35%; H, 4.73%.



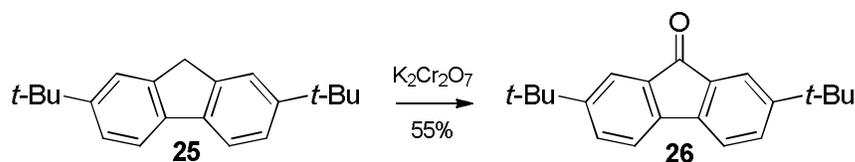
Das Monster (24): To a suspension of compound **21** (0.100 g, 0.148 mmol) in benzene (30 mL) was added acetyl bromide (0.22 mL, 3.0 mmol). The mixture was stirred for 30 min at 60 °C. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The resulting solid was dissolved in toluene (10 mL) and the product precipitated when hexane (40 mL) was added. This yielded the crude dibromide (0.115 g, 97%), which was used without further purification in the next step.

Nitrogen was bubbled through a solution of the crude dibromide (0.093 g, 0.12 mmol) in anhydrous toluene (40 mL) for 20 min in a dry sealable tube. Mercury (0.5 mL, 30 mmol) was added to the solution and the tube was closed. The mixture was heated for 90 min at 80 °C and for 30 min at 175 °C. The mixture was cooled to room temperature. The resulting suspension was transferred, the sealable tube was rinsed with toluene two times and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The resulting grey solid residue was suspended in a mixture of toluene and water (100 mL of each) and was stirred at the boiling point for 10 min. The organic phase, which contained product **24** as a suspension, was separated and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was suspended in mesitylene and the mixture was stirred and subsequently centrifuged. The supernatant was removed and the remaining solid residue was dried *in vacuo* to yield the final product in the form of a crude powder that was used for characterization. For crystallisation, a sample of the powder (10 mg) was suspended in mesitylene (20 mL) that had been sparged with nitrogen. The mixture was heated to boiling, giving a green solution. The solution was cooled to room temperature. Colorless crystals appeared during three months. Mp: 210 °C (dec); no value of R_f or NMR spectra could be obtained because of the very low solubility of the compound. FTIR (neat) 3060, 3033, 1606, 1580, 1469, 1446, 1416, 1283, 1257, 1156, 1031, 943, 813, 764, 748,

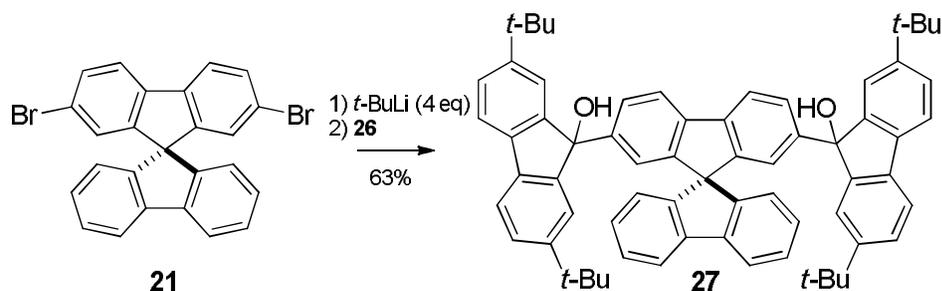
732, 673, 640, 625, 415 cm^{-1} . Anal calcd for das Monster in the form of a tetrahydrate ($\text{C}_{306}\text{H}_{180} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) $\text{C}_{306}\text{H}_{188}\text{O}_4$: C, 93.55%; H, 4.82%. Found C, 93.58%; H, 4.79%.



2,7-Di-tert-butylfluorene (25): Compound **25** was synthesized as described previously by Nowick and collaborators.¹³⁹ The product was crystallized from ethanol and dried *in vacuo*, yielding compound **25** (13.2 g, 63%) as a colorless solid. ^1H NMR chemical shifts for purified compound **25** matched those reported by Nowick and collaborators.

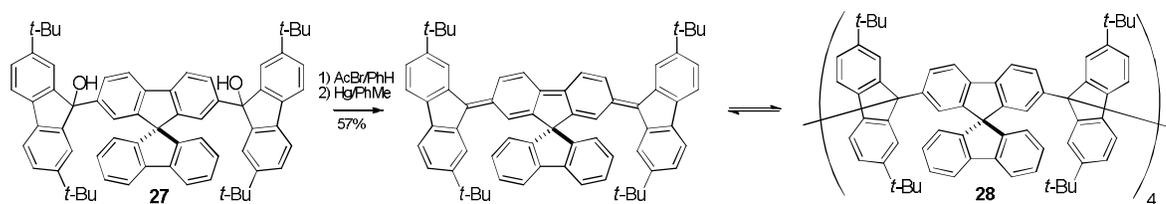


2,7-Di-tert-butylfluoren-9-one (26): To a solution of fluorene **25** (13.0 g, 46.7 mmol) in acetic acid (190 mL) was added potassium dichromate (13.7 g, 46.7 mmol). The mixture was heated at reflux for 3 h. Isopropanol (10 mL) was then added dropwise. The mixture was cooled to room temperature and water (500 mL) and diethyl ether (100 mL) were added. The aqueous phase was separated and washed with diethyl ether (5 x 100 mL). The organic phases were combined and washed with water (2x100 mL). Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was purified by flash chromatography (10% CH_2Cl_2 in petroleum ether) and dried *in vacuo*, yielding compound **26** (7.50 g, 55%) as a yellow solid. ^1H NMR chemical shifts and melting point for purified compound **26** matched those reported in the literature.¹⁵¹



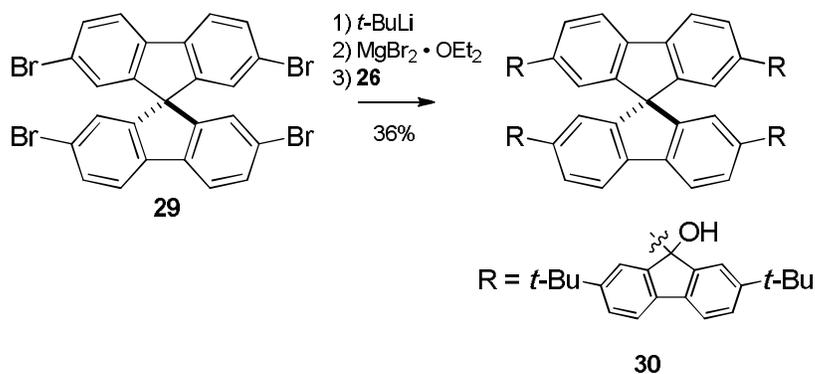
9,9'-(9,9'-Spirobi[fluorene]-2,7-diyl)bis(2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ol) (27): To a solution of compound **21** (1.90 g, 4.00 mmol) in anhydrous THF (80 mL) was added *t*-butyllithium (1.7 M, 9.4 mL, 16 mmol) dropwise at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a dry flask under an atmosphere of nitrogen. The mixture was stirred for 1 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solution of compound **26** (2.34 g, 8.00 mmol) in anhydrous THF (20 mL) was then added dropwise and the resulting mixture was stirred at room temperature overnight. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (25 mL) and diethyl ether (25 mL) were added to the initial black solution. Shortly after the addition, it became a two-phase mixture consisting of a yellow organic phase and colorless aqueous phase. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate (3 x 20 mL), and the combined organic phases were dried over magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was purified by flash chromatography (elution gradient, from 10% EtOAc in hexane to 20% EtOAc in hexane), and the purified product was crystallized from toluene/hexane and dried *in vacuo* to yield compound **27** (2.25 g, 63%) as a colorless powder. Mp: $243\text{ }^{\circ}\text{C}$ (dec); R_f 0.43 (85:15 hexane:AcOEt); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.86 (d, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 7.51 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.47 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 4H), 7.37 (td, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.0\text{ Hz}$, 2H), 7.31 (m, 6H), 7.17 (d, $^3J = 1.5\text{ Hz}$, 4H), 7.11 (td, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.0\text{ Hz}$, 2H), 6.89 (dd, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.6\text{ Hz}$, 2H), 6.77 (d, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2H), 2.27 (s, 2H), 1.20 (s, 36H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 151.28, 149.68, 149.50, 148.98, 143.29, 141.98, 140.81, 136.88, 127.91, 127.56, 125.93, 125.17, 124.05, 121.67, 121.43, 120.08, 119.44, 119.29, 83.96, 66.25, 34.90, 31.39; FTIR (neat) 3553, 3060, 3036, 2962, 2903, 2866, 1604, 1475, 1465, 1447, 1410, 1361, 1252, 1190, 1175, 1136, 1113, 1097, 1042, 1020, 1007, 973, 923,

892, 886, 850, 829, 819, 781, 761, 741, 671, 640, 520, 420 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{O}_2+\text{Na}]^+$ m/z 923.4799, found 923.4816. Anal. calcd for $\text{C}_{67}\text{H}_{64}\text{O}_2$: C, 89.29%; H, 7.16%. Found C, 89.24%; H, 7.19%.



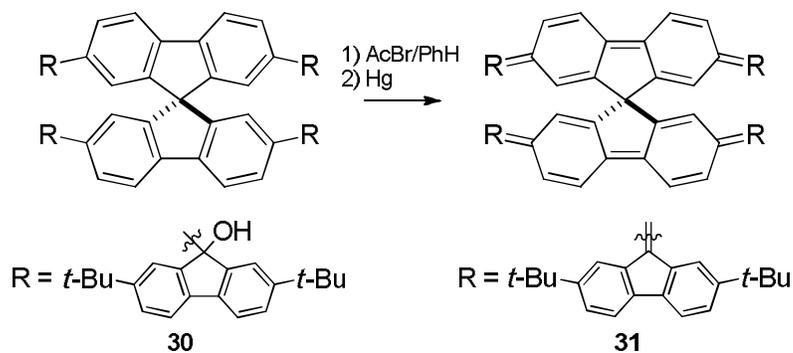
Das kleine Monster (28): To a solution of compound **27** (0.100 g, 0.111 mmol) in benzene (20 mL) was added acetyl bromide (1.00 mL, 13.5 mmol). The solution was stirred at 60 °C for 30 min and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The resulting solid was dissolved in anhydrous toluene (35 mL), and the resulting solution was transferred to a dry sealable tube under an atmosphere of nitrogen. Nitrogen was bubbled through the solution for 20 min. Mercury (0.5 ml, 30 mmol) was added to the sealable tube, which was then closed. The mixture was stirred for 90 min at 80 °C (giving a greyish suspension), kept for 30 min at 160 °C (green solution), and finally cooled to room temperature. Water (15 mL) was added, the aqueous phase was washed with CS_2 , and the combined washings were dried over magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was purified by flash chromatography (10% CH_2Cl_2 in CS_2). All fractions containing tetramer **28** were combined, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was dissolved in CS_2 and distilled *o*-xylene (20 mL) was added. The mixture was left to crystallize under nitrogen. The resulting colorless crystals were dried *in vacuo*, yielding compound **28** (0.0541 g, 57% over 2 steps) as a colorless solid. Crystals for structural analysis by X-ray diffraction were grown in a similar fashion on a smaller scale (5 mg) using crude compound **28**, with *p*-xylene in place of *o*-xylene. Mp: 199 °C (dec); R_f 0.22 (90:10 CS_2 : CH_2Cl_2); ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 : CS_2 5:1) δ 8.28 (m, 2H), 8.14 (m, 4H), 7.83 (m, 6H), 7.79 (s, 8H), 7.64 (d, $^3J = 7.70$ Hz, 2H), 7.55 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.5$

Hz, 4H), 7.46 (m, 8H), 7.39 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 4H), 7.25 (s, 4H), 7.18 (m, 8H), 7.06 (m, 6H), 6.98 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4H), 6.89 (m, 8H), 6.81 (m, 8H), 6.65 (m, 10H), 6.33 (d, $^3J = 1.1$ Hz, 4H), 6.25 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H), 6.19 (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2H), 5.77 (d, $^3J = 1.6$ Hz, 4H), 5.28 (d, $^3J = 1.4$ Hz, 4H), 1.66 (s, 36H), 1.02 (s, 36H), 0.80 (s, 36H), 0.39 (s, 36H); ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2:\text{CS}_2$ 5:1) δ 150.37, 149.26, 148.89, 148.70, 148.46, 148.30, 148.22, 148.18, 147.96, 147.05, 146.36, 143.72, 141.20, 140.91, 140.41, 140.03, 139.95, 139.12, 138.40, 136.86, 133.79, 129.20, 128.44, 128.37, 128.27, 128.01, 127.94, 127.77, 127.60, 127.25, 125.68, 125.34, 125.26, 124.30, 124.26, 123.92, 123.83, 123.69, 123.01, 122.66, 120.18, 119.65, 119.49, 119.42, 119.31, 118.68, 118.29, 117.99, 66.87, 66.22, 65.38, 35.48, 34.65 (2C), 34.07, 31.97, 31.52, 31.31, 30.83; FTIR (neat) 3065, 3039, 2960, 2901, 2866, 1606, 1468, 1447, 1408, 1393, 1362, 1256, 1201, 1167, 1114, 1006, 960, 868, 816, 780, 756, 735, 708, 642, 621, 576, 498, 456, 439, 422 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{268}\text{H}_{248}$: C, 92.79%; H, 7.21%; S, 0.00. Found: C, 92.42%; H, 7.37%; S, 0.16%.



9,9',9'',9'''-(9,9'-Spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetrayl)tetrakis(2,7-di-*tert*-butylfluorene-9-ol) (30): To a suspension of the tetrabromide $\mathbf{29}$ ¹⁴¹ (3.16 g, 5.00 mmol) in anhydrous diethyl ether (650 mL) was added dropwise *t*-butyllithium (1.7 M, 23.5 mL, 40.0 mmol) under an atmosphere of nitrogen at -78 °C. The mixture was stirred for 30 min at -78 °C, for 30 min at 0 °C and for 1 h at room temperature to give a grey pinkish suspension. The mixture was cooled to -78 °C and magnesium bromide diethyl etherate (5.42 g, 21.0 mmol) was added. The mixture was warmed to 0 °C for 30 min. A solution of

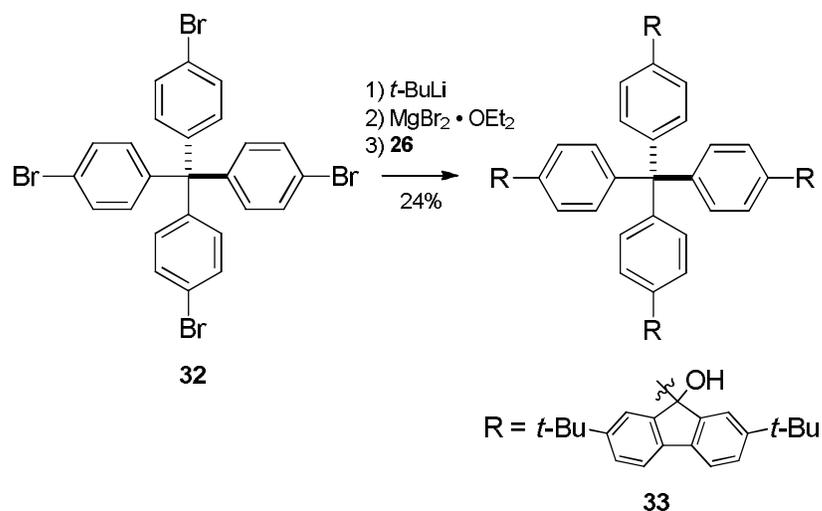
26 (6.13 g, 21.0 mmol) in anhydrous diethyl ether (100 mL) was added at 0 °C and the mixture was stirred for 30 min at 0 °C. The mixture was then stirred overnight at room temperature. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (100 mL) was added. The aqueous phase was extracted with EtOAc and the combined organic phases were dried over magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The product was purified by flash chromatography (25% hexane in CH₂Cl₂) and dried *in vacuo*, yielding compound **30** (2.71 g, 36%) as a colorless powder. Mp: >300 °C; R_f 0.40 (85:15 hexane:AcOEt); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H), 7.47 (d, ³J = 7.9 Hz, 8H), 7.35 (s, 4H), 7.29 (d, ³J = 7.9 Hz, 8H), 7.21 (s, 8H), 7.01 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H), 2.20 (s, 4H), 1.11 (s, 72H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 151.20, 149.95, 149.50, 143.17, 140.85, 136.96, 125.89 (2C), 121.67, 121.25, 119.47, 119.21, 83.95, 65.84, 34.80, 31.37; FTIR (neat) 3603, 3581, 2959, 2903, 2868, 1477, 1463, 1412, 1364, 1326, 1253, 1202, 1177, 1132, 1113, 1020, 919, 897, 825, 818, 747, 652, 510 cm⁻¹; HRMS (ESI) calcd for [C₁₀₉H₁₁₂O₄+Na]⁺ m/z 1507.84528, found 1507.84342; HRMS (ESI calcd for [C₁₀₉H₁₁₂O₄]⁺ m/z 1484.8555, found 1484.8526. Anal. calcd for C₁₀₉H₁₁₂O₄: C, 88.10%; H, 7.60%. Found C, 88.24%; H, 7.80%.



2',2'',7',7''-Tetrakis(2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ylidene)-2',2'',7',7''-tetrahydro-9',9''-spirobi[fluorene] (31): To a solution of fluorene **30** (0.40 g, 0.27 mmol) in benzene (35 mL) was added acetyl bromide (0.80 mL, 11 mmol). The solution was stirred 30 min at

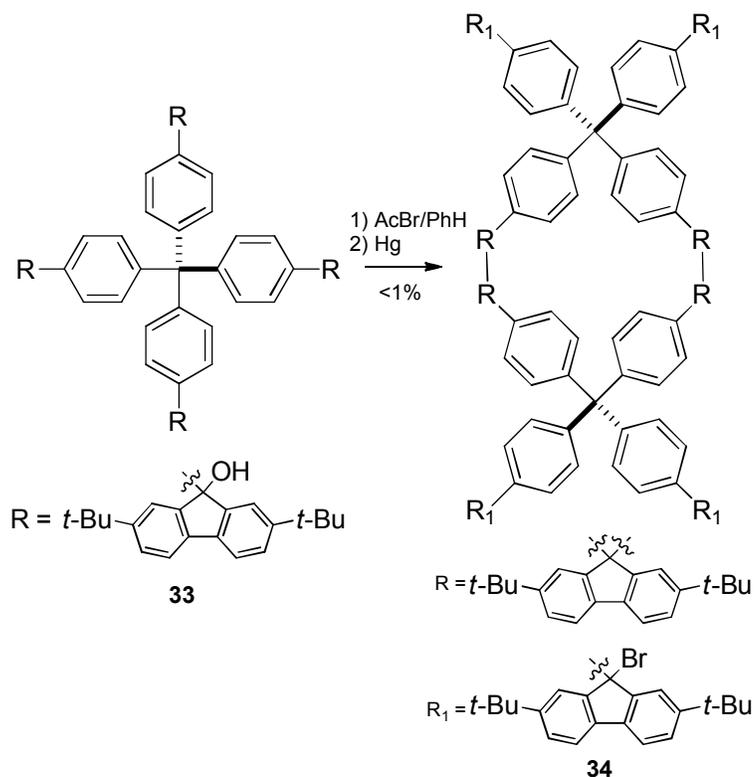
room temperature and then volatiles were removed by evaporation under reduced pressure to give the corresponding tetrabromide, which was used without further purification.

In a dry box, the crude tetrabromide (0.040 g, 0.023 mmol) was dissolved in *o*-xylene (10 mL) that had been distilled and sparged with nitrogen. Mercury (0.5 mL, 30 mmol) was added to the solution, and the mixture was heated at 80 °C for 2 h. The resulting green mixture was cooled to room temperature and passed through a 0.45 μm filter. The filtered solution remained green indefinitely in the glove box, and a solid product could be precipitated by addition of methanol that had been sparged with nitrogen. No detailed characterization was carried out on the solution or the solid because of their high reactivity toward oxygen.



9,9',9'',9'''-(Methanetetrayltetrakis(benzene-4,1-diyl))tetrakis(2,7-di-*tert*-butylfluoren-9-ol) (33): To a solution of compound $\mathbf{32}^{142}$ (1.00 g, 1.57 mmol) in anhydrous THF (32 mL) was added *t*-butyllithium (1.7 M, 7.6 mL, 13 mmol) dropwise at -78 °C under nitrogen. The mixture was stirred for 2 h at -78 °C, giving an off-white suspension. Magnesium bromide diethyl etherate (1.71 g, 6.60 mmol) was then added, giving a grey-purple suspension, and the mixture was stirred for 5 min at -78 °C. The cooling bath was removed, and the mixture was kept at room temperature for 30 min. A

solution of fluorenone **26** (1.93 g, 6.60 mmol) in anhydrous THF (8 mL) was added, and the mixture was stirred overnight at room temperature. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (35 mL) and diethyl ether (10 mL) were added to the mixture. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate, and the combined organic phases were dried over magnesium sulfate. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The product was purified by flash chromatography (25% THF in hexane with higher pressure than normally used for flash chromatography). The solid product was triturated with methanol (10 mL) and dried *in vacuo*, yielding compound **33** (562 mg, 24%) as a colorless powder. Mp: 227 °C (dec); R_f 0.23 (85:15 hexane:AcOEt); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 8H), 7.34 (m, 16H), 7.17 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 8H), 6.92 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 8H), 2.36 (s, 4H), 1.25 (s, 72H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 151.32, 150.16, 145.40, 141.44, 136.91, 131.19, 125.92, 124.13, 121.70, 119.24, 83.73, 77.21, 34.96, 31.45; FTIR (neat) 3552, 2959, 2903, 2868, 1502, 1477, 1363, 1253, 1176, 1094, 1020, 890, 817, 745, 647, 520 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $[\text{C}_{109}\text{H}_{116}\text{O}_4+\text{Na}]^+$ m/z 1511.8766, found 1511.8737. Anal. calcd for $\text{C}_{109}\text{H}_{116}\text{O}_4$: C, 87.86%; H, 7.85%. Found C, 88.05%; H, 7.94%.



Dimer 34: To a solution of compound **33** (0.149 g, 0.100 mmol) in benzene (10 mL) was added acetyl bromide (0.30 mL, 4.0 mmol). The solution was stirred for 30 min at room temperature, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The resulting crude tetrabromide was used without further purification. In a glove box, the crude tetrabromide (32 mg, 0.018 mmol) was treated with benzene (8 mL) that had been sparged with nitrogen. Mercury (0.5 mL, 30 mmol) was added to the solution, and the mixture was heated to 80 °C for 2 h. The resulting colorless mixture was passed through a 0.45 μm filter. The filtered solution was kept under nitrogen in glove box until the appearance of colorless crystals. No characterization of the crystals other than analysis by X-ray diffraction was carried out because of the very low yield (<1%).

1. Feynman, R. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22-36.
2. Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647-678.
3. Bauer, J.; Spanton, S.; Henry, R.; Quick, J.; Dziki, W.; Porter, W.; Morris, J. *Pharm. Res.* **2001**, *18*, 859-866.
4. Giron, D. *Thermochim. Acta* **1995**, *248*, 1-59.
5. Gavezzotti, A.; Filippini, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12299-12305.
6. Yu, L. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1257-1266.
7. Atkinson, M. B. J.; Bwambok, D. K.; Chen, J.; Chopade, P. D.; Thuo, M. M.; Mace, C. R.; Mirica, K. A.; Kumar, A. A.; Myerson, A. S.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10208-10211.
8. Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658.
9. Falcao, E. H. L.; Wudl, F. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524-531.
10. Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1913**, *89*, 277-291.
11. Anthony, T. R.; Banholzer, W. F.; Fleischer, J. F.; Wei, L.; Kuo, P. K.; Thomas, R. L.; Pryor, R. W. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 1104-1111.
12. Sakamoto, M.; Endriz, J. G.; Scifres, D. R. *Electron. Lett* **1992**, *28*, 197-199.
13. Coelho, R. T.; Yamada, S.; Aspinwall, D. K.; Wise, M. L. H. *Int. J. Mach. Tool Manu.* **1995**, *35*, 761-774.
14. Bernal, J. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1924**, *106*, 749-773.
15. Chung, D. D. L. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475-1489.
16. Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696-3717.
17. Vohler, O.; Reiser, P.-L.; Martina, R.; Overhoff, D. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1970**, *9*, 414-425.
18. Romanos, J.; Beckner, M.; Rash, T.; Firlej, L.; Kuchta, B.; Yu, P.; Suppes, G.; Wexler, C.; Pfeifer, P. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 015401.
19. Hu, Z.; Srinivasan, M. P.; Ni, Y. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 62-65.
20. Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
21. Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.
22. Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256.
23. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
24. Li, J.-R.; Sculley, J.; Zhou, H.-C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869-932.
25. Mendoza-Cortes, J. L.; Goddard, W. A.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2671-2675.
26. Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
27. Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7761-7779.
28. Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
29. Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 762-763.

30. Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 60-61.
31. Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Liu, J.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3045-3051.
32. Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353-1379.
33. Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Muller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
34. Cohen, S. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 970-1000.
35. Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1034-1054.
36. Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232-1268.
37. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105-1125.
38. Sumida, K.; Rogow, D. L.; Mason, J. A.; McDonald, T. M.; Bloch, E. D.; Herm, Z. R.; Bae, T.-H.; Long, J. R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724-781.
39. Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.
40. Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1228-1236.
41. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
42. Mastalerz, M.; Oppel, I. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5252-5255.
43. He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
44. Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O'Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
45. El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2007**, *316*, 268-272.
46. Dogru, M.; Handloser, M.; Auras, F.; Kunz, T.; Medina, D.; Hartschuh, A.; Knochel, P.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2920-2924.
47. Tilford, R. W.; Mugavero, S. J.; Pellechia, P. J.; Lavigne, J. J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741-2746.
48. Dogru, M.; Sonnauer, A.; Gavryushin, A.; Knochel, P.; Bein, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1707-1709.
49. Tilford, R. W.; Gemmill, W. R.; zur Loye, H.-C.; Lavigne, J. J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296-5301.
50. Zhang, Y.-B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16336-16339.
51. Neti, V. S. P. K.; Wu, X.; Deng, S.; Echegoyen, L. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6892-6895.
52. Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14952-14955.
53. Feng, X.; Ding, X.; Jiang, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6010-6022.
54. Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460-1494.
55. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

56. Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Scheiner, S.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Dannenberg, J. J.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C.; Mennucci, B.; Nesbitt, D. J. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1637-1641.
57. Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 5830-5837.
58. Aakeroy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397-407.
59. Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762-1775.
60. Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737-2738.
61. Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898-952.
62. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 583-589.
63. Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
64. Du, Y.; Mao, K.; Kamakoti, P.; Ravikovitch, P.; Paur, C.; Cundy, S.; Li, Q.; Calabro, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4606-4608.
65. Lukose, B.; Kuc, A.; Heine, T. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 2388-2392.
66. Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826-8830.
67. Wan, S.; Guo, J.; Kim, J.; Ihee, H.; Jiang, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439-5442.
68. Doonan, C. J.; Tranchemontagne, D. J.; Glover, T. G.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235-238.
69. Spitler, E. L.; Dichtel, W. R. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672-677.
70. Ding, X.; Chen, L.; Honsho, Y.; Feng, X.; Saengsawang, O.; Guo, J.; Saeki, A.; Seki, S.; Irle, S.; Nagase, S.; Parasuk, V.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14510-14513.
71. Lanni, L. M.; Tilford, R. W.; Bharathy, M.; Lavigne, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13975-13983.
72. Spitler, E. L.; Koo, B. T.; Novotney, J. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Gutierrez, G. D.; Clancy, P.; Dichtel, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19416-19421.
73. Feng, X.; Chen, L.; Honsho, Y.; Saengsawang, O.; Liu, L.; Wang, L.; Saeki, A.; Irle, S.; Seki, S.; Dong, Y.; Jiang, D. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3026-3031.
74. Spitler, E. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Woll, A. R.; Giovino, M. R.; Saldivar, A.; Dichtel, W. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2623-2627.
75. Kahveci, Z.; Islamoglu, T.; Shar, G. A.; Ding, R.; El-Kaderi, H. M. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1524-1527.
76. Ma, H.; Ren, H.; Meng, S.; Yan, Z.; Zhao, H.; Sun, F.; Zhu, G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9773-9775.
77. Neti, V. S. P. K.; Wu, X.; Hosseini, M.; Bernal, R. A.; Deng, S.; Echegoyen, L. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 7157-7160.
78. Bunck, D. N.; Dichtel, W. R. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2457-2459.

79. Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310-17313.
80. Rabbani, M. G.; Sekizkardes, A. K.; Kahveci, Z.; Reich, T. E.; Ding, R.; El-Kaderi, H. M. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 3324-3328.
81. Wan, S.; Gándara, F.; Asano, A.; Furukawa, H.; Saeki, A.; Dey, S. K.; Liao, L.; Ambrogio, M. W.; Botros, Y. Y.; Duan, X.; Seki, S.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4094-4097.
82. Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.
83. Song, J.-R.; Sun, J.; Liu, J.; Huang, Z.-T.; Zheng, Q.-Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 788-791.
84. Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11478-11481.
85. Hoffmann, R.; Gleiter, R.; Mallory, F. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1460-1466.
86. A. Fletcher, D.; G. Gowenlock, B.; G. Orrell, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2201-2206.
87. A. Fletcher, D.; G. Gowenlock, B.; G. Orrell, K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 797-804.
88. A. Fletcher, D.; G. Gowenlock, B.; G. Orrell, K.; C. Apperley, D.; B. Hursthouse, M.; M. Abdul Malik, K. *J. Chem. Res. (S)*. **1999**, 202-203.
89. Beaudoin, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 830-834.
90. Jin, S.; Furukawa, K.; Addicoat, M.; Chen, L.; Takahashi, S.; Irle, S.; Nakamura, T.; Jiang, D. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4505-4511.
91. Hasell, T.; Chong, S. Y.; Jelfs, K. E.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 588-598.
92. Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255-263.
93. Skinner, G. B.; Rogers, D.; Patel, K. B. *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, *13*, 481-495.
94. Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1898**, *20*, 773-780.
95. Stein, M.; Winter, W.; Rieker, A. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1978**, *17*, 692-694.
96. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
97. Hounshell, W. D.; Dougherty, D. A.; Hummel, J. P.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1916-1924.
98. Osawa, E.; Onuki, Y.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7475-7479.
99. Kahr, B.; Van Engen, D.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305-8307.
100. Schlenk, W.; Herzenstein, A.; Weickel, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1910**, *43*, 1753-1758.
101. Al-Afyouni, M. H.; Huang, T. A.; Hung-Low, F.; Bradley, C. A. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3261-3265.
102. Kemp, R. A.; Chen, L.; Guzei, I.; Rheingold, A. L. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 70-76.

103. Lam, Y.-L.; Koh, L.-L.; Huang, H.-H.; Wang, L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1137-1142.
104. Liu, Y.; Ballweg, D.; Müller, T.; Guzei, I. A.; Clark, R. W.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12174-12181.
105. Olah, G. A.; Field, L. D.; Watkins, M.; Malhotra, R. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1761-1764.
106. Huang, H. *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 2415-2422.
107. Frenette, M.; Aliaga, C.; Font-Sanchis, E.; Scaiano, J. C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2579-2582.
108. Lewis, F. M.; Matheson, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 747-748.
109. Font-Sanchis, E.; Aliaga, C.; Bejan, E. V.; Cornejo, R.; Scaiano, J. C. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3199-3204.
110. Thiele, J.; Balhorn, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1904**, *37*, 1463-1470.
111. Tschitschibabin, A. E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1907**, *40*, 1810-1819.
112. Szwarc, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1947**, *2*, 46-49.
113. Gorham, W. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 3027-3039.
114. Errede, L. A.; Hoyt, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 436-439.
115. Williams, D. J.; Pearson, J. M.; Levy, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1436-1438.
116. Pearson, J. M.; Six, H. A.; Williams, D. J.; Levy, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5034-5036.
117. Koenig, T.; Wielesek, R.; Snell, W.; Balle, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3225-3226.
118. Mahaffy, P. G.; Wieser, J. D.; Montgomery, L. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4514-4515.
119. Acker, D. S.; Hertler, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3370-3374.
120. Jarrett, H. S.; Sloan, G. J.; Vaughan, W. R. *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 697-701.
121. Müller, E.; Rieker, A.; Scheffler, K.; Moosmayer, A. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1966**, *5*, 6-15.
122. Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004-6011.
123. Schlenk, W.; Brauns, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1915**, *48*, 716-728.
124. Schwab, G.-M.; Agliardi, N. *Ber. Dtsch. Chem. Ges* **1940**, *73*, 95-98.
125. Wittig, G.; Dreher, E.; Reuther, W.; Weidinge, H.; Steinmet, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *726*, 188-&.
126. Ipaktschi, J.; Hosseinzadeh, R.; Schlaf, P.; Dreiseidler, E.; Goddard, R. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1821-1834.
127. Ipaktschi, J.; Hosseinzadeh, R.; Schlaf, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1658-1660.
128. Ipaktschi, J.; Hosseinzadeh, R.; Schlaf, P.; Eckert, T. *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1224-1238.
129. Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011-7088.

130. Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513-14525.
131. Yu, W. L.; Pei, J.; Huang, W.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 828-831.
132. Huang, W. Y.; Chang, M. Y.; Han, Y. K.; Huang, P. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 5872-5884.
133. Zhang, X.; Han, J.-B.; Li, P.-F.; Ji, X.; Zhang, Z. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 3804-3815.
134. Poriel, C.; Ferrand, Y.; Juillard, S.; Le Maux, P.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145-158.
135. "Physical constants of organic compounds" dans *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. Lide, D. R., ed., 85th edition; CRC Press: Boca Raton, FL, 2005.
136. De Feyter, S.; De Schryver, F. C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139-150.
137. Sun, K.; Shao, T.-N.; Xie, J.-L.; Lan, M.; Yuan, H.-K.; Xiong, Z.-H.; Wang, J.-Z.; Liu, Y.; Xue, Q.-K. *Small* **2012**, *8*, 2078-2082.
138. Smerdon, J. A.; Rankin, R. B.; Greeley, J. P.; Guisinger, N. P.; Guest, J. R. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3086-3094.
139. Stigers, K. D.; Koutroulis, M. R.; Chung, D. M.; Nowick, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3858-3860.
140. Jiang, W.-F.; Wang, H.-L.; Wang, A.-G.; Li, Z.-Q. *Synth. Commun.* **2008**, *38*, 1888-1895.
141. Tour, J. M.; Wu, R.; Schumm, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5662-5663.
142. Beaudoin, D.; Wuest, J. D. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2221-2223.
143. Rathore, R.; Burns, C. L.; Guzei, I. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1524-1530.
144. Grimm, M.; Kirste, B.; Kurreck, H. *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1986**, *25*, 1097-1098.
145. APEX2, Version 7,68A; Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, USA, 2009.
146. SAINT, Version 7,68A; Integration Software for Single-Crystal Data, Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, USA, 2009.
147. Sheldrick, G. M., SADABS, Version 2008/1; Bruker AXS Inc., Madison, WI 537191173, USA, 2008.
148. Sheldrick, G. M., SHELX, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures and SHELXL, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Germany, 1997.
149. Sheldrick, G. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
150. Mercury, Version 3,3; CCDC, (© 2001-2013).
151. Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 373-376.