

Université de Montréal

**Développement de nouvelles unités de reconnaissance et  
d'unités centrales flexibles en tectonique moléculaire.**

par

Dominic Laliberté

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Philosophiae Doctor (Ph.D.)  
en chimie

Octobre 2003



© Dominic Laliberté, 2003

QD

3

U54

2004

V.002

**Direction des bibliothèques**

**AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

**NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Développement de nouvelles unités de reconnaissance et d'unités centrales flexibles en  
tectonique moléculaire.**

présentée par :

Dominic Laliberté

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur André B. Charette	président-rapporteur
Professeur James D. Wuest	directeur de recherche
Professeur Shawn Collins	membre du jury
Professeur Neil R. Brenda	examineur externe
Professeur Patrice Hildgen	représentant du doyen de la FES

## Sommaire

Un des aspects fascinants de la chimie supramoléculaire est la possibilité de la création de nouveaux matériaux ordonnés qu'elle laisse entrevoir. La stratégie de la *tectonique moléculaire* est une approche innovatrice basée sur cette idée. Elle repose sur l'utilisation de molécules, nommées tectons, sur lesquelles sont greffés des sites d'interactions intermoléculaires. Ces sites sont responsables de la capacité des tectons à s'auto-associer par le biais de forces intermoléculaires non-covalentes. Les matériaux générés par cette approche peuvent alors présenter d'intéressantes propriétés. Ainsi, en choisissant avec soin la forme moléculaire du tecton, de même que la nature des sites d'interactions intermoléculaires, il est possible d'accomplir la création de nouveaux matériaux poreux organiques, analogues aux zéolites.

Les études menées dans le cadre de nos travaux se sont concentrées autour de deux axes principaux soit l'étude de nouveaux squelettes moléculaires flexibles pouvant servir de blocs de construction pour l'élaboration de tectons de même que l'exploration du potentiel de certaines fonctions comme sites d'interaction intermoléculaire.

De nombreux tectons étant basés sur l'utilisation des squelettes rigides comme le tétraphénylméthane, nous avons cherché dans un premier temps à étudier l'utilisation de squelette structurellement flexible. Les synthèses faciles de multiples dérivés du pentaérythrile tétraphényle éther nous ont permis d'obtenir ces unités de construction flexibles. Ces synthèses permettent d'obtenir de nombreux dérivés inaccessibles avec le tétraphénylméthane dans d'excellents rendements en utilisant de simples processus de recristallisation comme méthode de purification. Des groupements de reconnaissance utilisant des ponts hydrogène ont été employés sur ces unités centrales et la cristallisation de ces tectons démontre qu'il est possible d'obtenir des réseaux poreux malgré la flexibilité des tectons qui favorise l'empilement compact.

Les synthèses développées sur l'unité pentaérythrityle tétraphényle éther s'appliquent très bien aussi sur la plupart des polyols. Ainsi, le dipentaérythritol produit des tectons à l'aspect dendritique qui peuvent également donner des réseaux poreux dans lesquels près de 66% du volume est disponible pour l'inclusion de molécules invitées. On dénote dans ces études une certaine récurrence dans la conformation moléculaire des tectons obtenus malgré le très grand nombre de degrés de liberté que possède ceux-ci.

Le potentiel des interactions faibles comme éléments d'association intermoléculaire a également été examiné. Les résultats obtenus démontrent que, de manière générale, les interactions faibles ne sont pas très efficaces pour assembler de façon prévisible les tectons synthétisés et encore moins pour obtenir des structures relativement poreuses.

Des études furent également entreprises afin d'examiner le potentiel des urées et des uréthanes comme unités liantes sur le tétraphénylméthane. Ces études ont permis de démontrer que ces unités orientent la cristallisation vers l'obtention de structures poreuses et qu'il est possible d'induire des éléments de chiralité dans les tectons. Par contre, les tectons chiraux ont seulement généré des réseaux supramoléculaires poreux dans lesquels moins de 20% du volume est disponible pour l'inclusion de molécules invitées et que celles-ci ne peuvent être échangées. Cependant, l'utilisation d'urée non-substituée permet de former un réseau avec plus de 66% de porosité.

**Mots clés :** Chimie organique supramoléculaire, pont hydrogène, interactions faibles, pentaérythritol, pentaérythrityle tétraphényle éther, cristallisation, flexibilité, dendrimères, urées et uréthanes chirales

## Summary

Molecular tectonics is a strategy for the design of new ordered materials, which relies on the use of compounds with strong predispositions to associate in well-defined ways. Such molecules, called tectons, can be considered to have peripheral sticky sites directing molecular association, which are linked to a core holding the sticky sites in specific orientations. The directed intermolecular interactions disfavor close molecular packing, thus leading to the formation of open molecular networks with significant space for the inclusion of guests. The potential of molecular tectonics for the creation of new porous ordered materials is significant because both sticky sites and cores can be widely varied, allowing the creation of many different architectures.

The studies in this thesis involve mainly the addition of an element of flexibility in the central core of the tectons and the exploration for the use of new sticky sites.

Usually, molecular tectonics uses a rigid central core like tetraphenylmethane to maintain the sticky site in a defined position and then give rise to a predictable network. We're interested to see what will be the difference in the networks by using flexible tectons. Easy syntheses of many useful derivatives of pentaerythryl tetraphenyl ether were performed and those units represent good flexible building blocks for molecular construction. These syntheses gave high yields of product and the purification was easily accomplished by simple recrystallization. Sticky sites have been added to these flexible cores and the corresponding tectons gave porous networks despite their flexibility that may favor close packing.

The syntheses applied on pentaerythryl tetraphenyl ether units can be also used efficiently with other polyols. As an example, dipentaerythritol gives tectons with a dendritic feature, which produced network with porosity up to 66%. In those studies, a periodic molecular conformation is seen despite the high degree of liberty of the tectons.

Weak interactions have also been investigated as sticky sites. The results show that in general, those interactions are not as efficient in associating tectons in specific ways to give porous networks. Despite this, interesting crystalline architectures were obtained with unusual properties.

Urea and urethane represent good sticky sites. In order to explore their potentials, tectons based on tetraphenylmethane were made using these sticky sites. Result show that porous network can be obtained and interesting properties like chirality can be added to the tectons. However, chiral tectons gave only networks with low porosity and the guest cannot be exchanged. On the other hand, use of non-substituted urea gave networks with 66% of porosity.

**Keywords:** Organic supramolecular chemistry, hydrogen bond, weak interactions, pentaerythritol, pentaerythrityl tetraphenyl ether, crystallization, flexibility, dendrimer, chiral urea and urethane



## Table des matières

Sommaire .....	I
Summary .....	III
Table des matières.....	V
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des schémas.....	X
Liste des équations.....	X
Liste des figures .....	XI
Listes des abréviations .....	XVII
Remerciements.....	XX
Notes .....	XXIV

### Chapitre 1 : Introduction

1.2 La chimie supramoléculaire.....	2
1.3 La tectonique moléculaire.....	3
1.4 Objectifs de cette thèse .....	8

### Chapitre 2 : Utilisation du pentaérythrityle tétraphényle éther en tectonique moléculaire

2.1 Introduction.....	11
2.2 Article 1 : 1,3-Diphenoxy-2,2-bis(phenoxyethyl)propane .....	14
2.3 Article 2 : Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of Pentaerythrityl .....	21
2.4 Structure cristallographique de la tétramine <b>42</b> .....	65
2.5 Structure cristallographique du tétra-acide boronique <b>48</b> .....	68
2.6 Utilisation d'un espaceur phényle.....	70
2.7 Conclusion .....	75

### Chapitre 3 : Utilisation du dipentaérythrityle hexaphényle éther en tectonique moléculaire

3.1 Introduction.....	77
3.2 Structure cristallographique du hexatosylate dipentaérythrityl ( <b>73</b> ).....	80

3.3 Article 3 : Molecular Tectonics. Dendritic Construction of Porous Hydrogen-Bonded Networks.....	81
3.3 Structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-aminophénoxy)-2,2-bis[(4-aminophénoxy)méthyl]]propane ( <b>86</b> ) .....	99
3.4 Structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)-2,2-bis[(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)méthyl]]propane ( <b>87</b> ).....	100
3.6 Conclusion .....	102

## Chapitre 4 : Utilisation d'interactions faibles dans la formation de réseaux poreux

4.1 Introduction.....	104
4.2 Les interactions faibles .....	107
4.2.1 Les interactions aryle $\cdots$ aryle .....	107
4.2.2 Les interactions CH $\cdots$ $\pi$ .....	110
4.2.3 Les interactions halogène $\cdots$ $\pi$ .....	112
4.2.4 Les interactions halogène $\cdots$ halogène .....	114
4.2.5 Les interactions CH $\cdots$ X <sub>(O, N, halogènes)</sub> .....	115
4.2.6 Les interactions avec le groupement NO <sub>2</sub> .....	117
4.2.7 Autres types d'interactions faibles.....	118
4.3 Formation de réseaux poreux retenus par des liaisons faibles de type CH $\cdots$ O... 119	
4.3.1 Article 4 : Porosity of molecular networks built from weakly interacting nitro-substituted pentaerythryl tetraaryl ethers.....	119
4.3.2 Structures cristallographiques du tétra-nitro ( <b>22</b> ) .....	128
4.4 Utilisation de liaisons faibles de type CH $\cdots$ N. Structure cristallographique du tétra-nitrile <b>30</b> .....	134
4.5 Utilisation des liaisons faibles de type CH $\cdots$ $\pi$ .....	137
4.6 Interactions des halogénures dans le système pentaérythryl tétraphényle éther.....	148
4.6.1 Position para.....	148
4.6.2 Position méta.....	161
4.6.3 Autres substitutions.....	166
4.7 Comparaison structurale des interactions CH $\cdots$ F et CH $\cdots$ N avec l'utilisation de tétra-pyridines dérivées du pentaérythritol .....	172
4.8 Conclusion .....	180

## **Chapitre 5 : Utilisation d'urées et d'uréthanes comme groupements de reconnaissance**

5.1 Introduction.....	185
5.2 Article 5 : Molecular tectonics. Use of urethanes and ureas derived from tetraphenylmethane and tetraphenylsilane to build porous chiral hydrogen-bonded networks .....	188
5.3 Conclusion .....	216

## **Chapitre 6 : Conclusions et perspectives**

6.1 Conclusions.....	218
6.2 Perspectives et voies futures .....	220
6.2.1 Unités de reconnaissance fortement liantes .....	220
6.2.2 Pentaérythrile tétraphényle thioéther .....	222
6.2.3 Création de réseaux poreux par des complexes de coordination .....	224
6.2.4 Tectons tétraédriques encore plus flexibles .....	225

<b>Annexe 1 : Partie expérimentale supplémentaire</b> .....	A1-1
---	------

<b>Annexe 2 : Rapports des analyses cristallographiques</b> .....	A2-2
---	------

## Liste des tableaux

Table 2.1	Experimental parameters .....	18
Table 2.2	Selected geometric parameters ( $\text{\AA}$ , $^\circ$ ).....	19
Table 2.3	One-step syntheses of tetrasubstituted pentaerythrityl tetraphenyl ethers from pentaerythrityl tetratosylate .....	26
Table 2.4	One-step syntheses of tetrakis(3,5-disubstituted) pentaerythrityl tetraphenyl ethers from pentaerythrityl tetratosylate .....	27
Table 2.5	One-step syntheses of pentaerythrityl tetrakis(biphenyl) ethers from pentaerythrityl tetratosylate .....	28
Table 2.6	Further transformations of pentaerythrityl tetraphenyl ethers. ....	29
Table 3.1	Reactions of dipentaerythrityl hexatosylate ( <b>73</b> ) with phenols .....	84
Table 3.2	Further reactions of hexasubstituted derivatives of dipentaerythrityl tetraphenyl ether ( <b>74</b> ).....	85
Tableau 4.1	Mesures des principales interactions faibles du tecton <b>22</b> -DMF .....	130
Tableau 4.2	Mesures des principales interactions faibles du composé <b>22</b> -DMSO.....	132
Tableau 4.3	Mesures des principales interactions faibles du tétra-nitrile <b>30</b> .....	135
Tableau 4.4	Mesures des principales interactions faibles du composé tétra-éthynyle <b>53</b> .....	138
Tableau 4.5	Mesures des principales interactions faibles du tétra-éthynyle <b>54</b> .....	141
Tableau 4.6	Mesures des interactions intramoléculaires du tétra-alcyne <b>118</b> .....	144
Tableau 4.7	Données cristallographiques pour les composés <b>19</b> , <b>23</b> , <b>25</b> et <b>28</b> .....	150
Tableau 4.8	Mesures des principales interactions faibles du composé <b>28</b> .....	151
Tableau 4.9	Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>25</b> -benzène .....	153
Tableau 4.10	Catalogue des principales interactions présentes du composé <b>25</b> -THF.....	155
Tableau 4.11	Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>23</b> .....	158

Tableau 4.12 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>19</b> .....	160
Tableau 4.13 Données cristallographiques pour les composés <b>20, 24, 26 et 29</b> .....	161
Tableau 4.14 Mesures des principales interactions présentes dans les composés <b>24, 26 et 29</b> .....	163
Tableau 4.15 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>20</b> .....	165
Tableau 4.16 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>33</b> .....	167
Tableau 4.17 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>47</b> .....	170
Tableau 4.18 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>129</b> .....	175
Tableau 4.19 Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé <b>130</b> .....	177
Table 5.1 Crystallographic data for compounds <b>149, 153 • 2 THF, and 158 • 2 dioxane</b> .....	194
Table 5.2 Crystallographic data for compounds <b>154 • 2 pentane, 155 • 2 HCO<sub>2</sub>H, 157 • 2 DMSO • 5 dioxane, and 157 after replacement of dioxane by THF</b> .....	200

## Liste des Schémas

Schéma 2.1 Synthèses des premiers dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther.....	12
Schéma 2.2 Synthèse et utilisation du pentaérythrityle tétratosylate (17).....	12
Schéma 2.3.....	27
Schéma 2.4 Synthèses des tectons 61-64.....	71
Schéma 3.1 Mécanisme de formation du dipentaérythritol postulé par Wawzonek et Rees.....	77
Schéma 3.2 Mécanisme de formation du dipentaérythritol postulé par Trevoy et Myers .....	78
Schéma 4.1 Cristallisation dirigée par l'interaction aryle ... pentafluoroaryle du composé 97 suivie d'une réaction de photo-dimérisation [2+2] topo-chimique.....	109
Schéma 4.2 Synthèse du composé tétra-éthynyle 118.....	143
Schéma 4.3 Synthèses des tétra-pyridyles 129 et 130 .....	174
Schéma 4.4 Synthèse des tétra-pyridyles 135 et 136.....	179

## Liste des équations

Éq. 1.1 .....	7
Éq. 2.1 .....	11
Éq. 2.2 .....	29
Éq. 6.1 .....	220
Éq. 6.2 .....	221

## Liste des figures

Figure 1.1	Formation d'un réseau diamantoïde supramoléculaire par la stratégie de la tectonique moléculaire .....	4
Figure 1.2	Vue en rayons de van der Waals des réseaux formés par la cristallisation des tectons 1 et 2 .....	5
Figure 1.3	Schéma démontrant le principe d'une réaction topotactique par diffusion de réactifs externes .....	6
Figure 2.1	The structure of the title compound, with the atom-numbering scheme of the asymmetric unit .....	16
Figure 2.2	Packing diagram of the title compound.....	16
Figure 2.3	View of the chain parallel to the <i>c</i> axis (vertical) generated by phenyl-phenyl interactions.....	17
Figure 2.4	a) Partial view of the structure of crystals of tecton <b>18</b> grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (light gray) surrounded by four hydrogen-bonded neighbors (dark gray). b) Representation of the corrugated 4-connected network defined by joining the central carbon atom of each tecton with the centers of the set of four neighbors shown in Figure 2.4a.....	32
Figure 2.5	a) Partial view of the structure of crystals of tecton <b>18</b> grown from DMSO/dioxane, showing how two of the diaminotriazine groups of each tecton (the group not engaged in hydrogen bonding according to the motif shown in Figure 2.4a, as well as one other group) each form two additional hydrogen bonds with a neighboring tecton and a molecule of DMSO. b) Representation of the three-dimensional 6-connected network that results when the corrugated 4-connected sheets defined in Figure 2.4a (dark gray) are joined by the additional interactions shown in Figure 2.5a (light gray).....	33
Figure 2.6	a) View along the <i>c</i> axis of the network constructed from tecton <b>18</b> showing a $3 \times 2 \times 4$ array of unit cells. b) Enlarged view of the cross section of the larger channels along <i>c</i> .....	34
Figure 2.7	Stereoscopic representation of interconnected channels within the network constructed from tecton <b>18</b> .....	35

Figure 2.8	View of the structure of crystals of tecton <b>19</b> grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (light gray) surrounded by four hydrogen-bonded neighbors (dark gray).....	37
Figure 2.9	View along the <i>c</i> axis of the network constructed from tecton <b>19</b> showing a $2 \times 2 \times 2$ array of unit cells.....	38
Figure 2.10	Stereoscopic representation of interconnected channels within the network constructed from tecton <b>19</b> .....	39
Figure 2.11	Représentation des ponts hydrogène dans la structure du tecton <b>58</b> .....	66
Figure 2.12	Structure cristallographique de la tétramine <b>42</b> .....	67
Figure 2.13	Structure cristallographique de l'acide boronique <b>48</b> .....	70
Figure 2.14	Structure cristalline du tecton <b>62</b> .....	72
Figure 2.15	Association des acides carboxyliques par ponts hydrogène.....	73
Figure 2.16	Interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du tecton <b>62</b> ....	74
Figure 3.1	Dessin ORTEP de la structure cristalline du hexatosylate de dipentaérythryle ( <b>73</b> ) .....	80
Figure 3.2	View of the structure of crystals of tecton <b>78</b> grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (red) and its 6 symmetry-equivalent hydrogen-bonded neighbors (colored blue, green, and yellow according to their interaction with the central tecton). .....	87
Figure 3.3	Hydrogen bonding in the network constructed from tecton <b>78</b> .....	87
Figure 3.4	Views along the <i>b</i> axis of the network constructed from tecton <b>78</b> , showing a $4 \times 4 \times 2$ array of unit cells (left) and an enlarged view of the cross section of a single channel (right).....	88
Figure 3.5	Représentation de la structure cristallographique du composé <b>86</b> .....	99
Figure 3.6	Structure cristallographique du tecton <b>87</b> .....	101
Figure 3.7	Représentation ORTEP de la structure cristallographique du hexanicotinate <b>89</b> .....	102
Figure 4.1	Vers un système tétraédrique plus complexe pour l'étude des interactions faibles. ....	105
Figure 4.2	Représentation des principales interactions de type $\text{CH} \cdots \pi$ .....	110



Figure 4.3	Représentation des longueurs en fonction des angles de liaison pour les interactions aromatiques CH $\cdots$ $\pi$ d'après une recherche dans la base de données structurales de Cambridge.....	111
Figure 4.4	Structure cristalline du complexe tétraphénylméthane : tétrabromométhane .....	113
Figure 4.5	Représentation des principales configurations possibles pour les interactions entre les hydrogènes/halogènes et la fonction nitro .....	117
Figure 4.6	Représentation des différentes interactions et des différents cœurs moléculaires utilisés avec la reconnaissance des groupes nitro et halogène/alcyne.....	118
Figure 4.7	a) Interaction of adjacent molecules of compound <b>21</b> by $\pi$ -stacking and C-H $\cdots$ O hydrogen bonding (broken lines). b) The 2-2 phenyl embrace of interpenetrating diamondoid networks.....	122
Figure 4.8	a) Weak C-H $\cdots$ O hydrogen bonding and edge-to-face phenyl-phenyl interactions (broken lines) observed in the structure of compound <b>41</b> . b) View of $\pi$ -stacking and repulsion involving ortho hydrogens. c) View of the structure of compound <b>41</b> showing a $3 \times 3 \times 3$ array of unit cells. d) Enlarged view of the cross section of a single channel.....	124
Figure 4.9	Diagrammes ORTEP des structures cristallines du composé tétra-nitro <b>22</b> obtenues dans le DMSO ( <b>a</b> ) et le DMF ( <b>b</b> ).....	129
Figure 4.10	Structure cristallographique du tecton <b>22</b> cristallisé dans le DMF.....	131
Figure 4.11	Structure cristallographique du tecton <b>22</b> cristallisé dans le DMSO.....	133
Figure 4.12	Représentation de la structure cristallographique du composé <b>30</b> .....	136
Figure 4.13	Représentation de la structure cristallographique du composé tétra-éthynyle <b>53</b> .....	139
Figure 4.14	Représentation de la structure cristallographique du tecton <b>54</b> .....	142
Figure 4.15	Vue de la maille de la structure cristallographique du tétra-alcyne <b>118</b> ..	144
Figure 4.16	Représentation de la structure cristallographique du tecton tétra-éthynyle <b>118</b> .....	145
Figure 4.17	Structure cristallographique des cristaux de la seconde forme du tétra-éthynyle <b>118</b> .....	147

Figure 4.18 Synthons surmoléculaires observés dans les structures cristallographiques des dérivés <b>120</b> et <b>121</b> du tétraphénylméthane.....	148
Figure 4.19 Comparaison des mailles du <b>a)</b> tétraphénylméthane ( <b>119</b> ) et <b>b)</b> tétrakis(4-bromophényl)méthane ( <b>120</b> ) .....	149
Figure 4.20 Structure cristallographique du composé <b>28</b> .....	152
Figure 4.21 Structure cristallographique du composé <b>25</b> .....	154
Figure 4.22 Structure cristallographique du composé <b>25</b> cristallisé dans THF/hexane.....	156
Figure 4.23 Structure cristallographique du composé <b>25</b> cristallisé dans THF/hexane.....	157
Figure 4.24 Structure cristallographique du composé <b>23</b> .....	159
Figure 4.25 Structure cristallographique du composé <b>19</b> .....	160
Figure 4.26 Vues des cristaux en lumière polarisée des composés <b>a)</b> tétrakis[(3-chlorophénoxy)méthyl]méthane ( <b>24</b> ), <b>b)</b> tétrakis[(3-bromophénoxy)méthyl]méthane ( <b>26</b> ) et <b>c)</b> tétrakis[(3-iodophénoxy)méthyl]méthane ( <b>29</b> ).....	162
Figure 4.27 Vues des mailles des composés <b>a)</b> tétra-fluoro <b>20</b> , <b>b)</b> tétra-chloro <b>24</b> , <b>c)</b> tétra-bromo <b>26</b> et <b>d)</b> tétra-iodo <b>29</b> .....	162
Figure 4.28 Structure cristallographique du composé <b>26</b> .....	164
Figure 4.29 Structure cristalline du composé <b>20</b> .....	166
Figure 4.30 Structure cristallographique du composé <b>33</b> .....	168
Figure 4.31 Vue de la maille du composé <b>27</b> .....	170
Figure 4.32 Structure cristallographique du composé <b>47</b> .....	171
Figure 4.33 Représentations des similitudes entre les ponts hydrogènes faibles de certains composés à l'état cristallin .....	173
Figure 4.34 Structure cristalline de la tétra-pyridine <b>129</b> .....	176
Figure 4.35 Structure cristallographique de la tétra-pyridine <b>130</b> .....	178

- Figure 4.36 **a)** Interaction  $\pi \cdots \pi$  observée lorsqu'il y a présence de stabilisations supplémentaires. **b)** Aucune interaction  $\pi \cdots \pi$  n'est dénotée si le groupement fonctionnel en position para est trop encombré ou s'il ne participe pas dans des interactions stabilisantes supplémentaires ..... 181
- Figure 4.37 Représentation de la possibilité d'interchanger les fonctions nitro et les atomes d'hydrogène dans le synthon supramoléculaire CH  $\cdots$  O..... 182
- Figure 5.1 Représentation des principaux motifs de reconnaissance utilisés en tectonique moléculaire ..... 185
- Figure 5.2 Motifs de reconnaissance observés avec les uréthanes et les urées..... 186
- Figure 5.3 Représentation des ponts hydrogène présents entre les uréthanes dans la structure cristallographique de composé **146**..... 187
- Figure 5.4 ORTEP drawing of the crystal structure of tetrakis(4-isothiocyanatophenyl)methane (**149**)..... 195
- Figure 5.5 Representation of the structure of crystals of tetraurethane **153** grown from THF/pentane, showing a central tecton (dark gray) that donates single hydrogen bonds to four neighboring tectons (light gray)..... 195
- Figure 5.6 View along the *c* axis of the network constructed from tetraurethane **153** showing a  $2 \times 2 \times 4$  array of unit cells..... 197
- Figure 5.7 Stereoscopic representation of the parallel helical channels defined by the network constructed from tetraurethane **153** ..... 197
- Figure 5.8 View of part of the structure of crystals of tetraurethane **158** grown from dioxane/pentane, showing two tectons linked by hydrogen bonds donated to an intervening molecule of dioxane. .... 198
- Figure 5.9 Representation of the 6-fold interpenetrated diamondoid networks generated by association of tetraurethane **158** with dioxane ..... 198
- Figure 5.10 Representation of the structure of crystals of tetraurethane **154** grown from THF/pentane, showing a tecton (dark gray) hydrogen-bonded to one of four neighbors (light gray)..... 201
- Figure 5.11 Representation of the structure of crystals of tetraurea **155** grown from HCOOH/dioxane, showing a tecton (dark gray) hydrogen-bonded to one of four neighbors (light gray)..... 202

- Figure 5.12 (a) View of the structure of crystals of tetraurea **157** grown from DMSO/dioxane showing a central tecton (dark gray) and its six hydrogen-bonded neighbors. (b) Hydrogen bonding between the central tecton (dark gray) and the set of two symmetry-equivalent neighbors (gray). (c) Hydrogen bonding between the central tecton (dark gray) and the set of four symmetry-equivalent neighbors (light gray). (d) Representation of the 6-connected network defined by joining the central carbon atom of each tecton with the centres of the set of six neighbors shown in Figure 5.11a.....204
- Figure 5.13 View along the *ab* diagonal of the network constructed from tetraurea **157** showing a  $2 \times 2 \times 2$  array of unit cells.....205
- Figure 5.14 Stereoscopic representation of interconnected channels within the network constructed from tetraurea **157** .....205
- Figure 6.1 Réactions topotactiques hypothétiquement possibles sur les cristaux du tecton **166**.....222
- Figure 6.2 Vues des mailles pour les composés (a) **169**, (b) **170**, (c) **171** et (d) **172**.....223
- Figure 6.3 Structure cristallographique du complexe **173** .....224
- Figure 6.4 Vue de la maille du composé tétra-bromo **176**.....226

## Liste des abréviations

Å	: Ångström
$\alpha$ -	: alpha
$\alpha_D$	: pouvoir rotatoire
Ac	: acétyle
AcOEt	: acétate d'éthyle
Anal.	: analyse
Ar	: aryl
Bu	: butyle
bs	: <i>broad signal</i> (en IR et en RMN)
°C	: degré Celsius
c	: concentration
calcd	: <i>calculated</i>
calc	: calculé
C <sub>c</sub>	: carbone central
cm	: centimètre
C <sub>p</sub>	: carbone en para
$\Delta$	: reflux
$\delta$	: déplacement chimique
°	: degree
d	: distance ou doublet (en RMN)
dd	: doublet de doublets (en RMN)
ddd	: doublet de doublets de doublets (en RMN)
DAT	: 2,4-diamino-1,3,5-triazine
DMF	: N,N-diméthylformamide
DMSO	: diméthylsulfoxyde
DSC	: <i>differential scanning calorimetry</i>
dt	: doublet de triplets (en RMN)
<i>E</i>	: énergie
Éq	: équation
Equiv	: équivalent
Et	: éthyle
EtOH	: éthanol
FAB	: <i>fast atom bombardment</i>

Fig	: figure
Figs	: figures
g	: gramme
GoF	: Goodness-of-fit
h	: heure
HRMS	: <i>high resolution mass spectrometry</i>
Hz	: hertz
<i>i</i> -Pr	: iso-propyle
IR	: infrarouge
J	: constante de couplage
K	: Kelvin
kcal	: kilocalorie
lit.	: littérature
M	: molaire
<i>m</i> -	: méta
m	: multiplet (en RMN)
Me	: méthyle
mg	: milligramme
MHz	: mégahertz
min	: minute
mL	: millilitre
mm	: millimètre
mmHg	: millimètre de mercure
mmol	: millimole
mol	: mole
mp	: <i>melting point</i>
MS	: <i>mass spectrometry</i>
$\eta$	: hepta
N	: normal
NMR	: nuclear magnetic resonance
<i>o</i> -	: ortho
ORTEP	: <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
$\pi$	: électron $\pi$
PETN	: pentaérythrityle tétranitrate
pf	: point de fusion
Ph	: phényle

psi	: <i>pounds per square inch</i>
pyr	: pyridine
$R_f$	: Facteur d'accord sur les réflexions observées
$R_w$	: Facteur d'accord pondéré
$R_f$	: facteur de rétention
RMN	: résonance magnétique nucléaire
s	: singulet (en RMN)
SM	: spectre de masse
SMRS	: spectre de masse haute résolution
t	: triplet (en RMN)
TBAB	: <i>tetrabutylammonium bromide</i>
TBAF	: <i>tetrabutylammonium fluoride</i>
<i>t</i> -butyl	: tert-butyle
td	: triplet de doublet (en RMN)
$T_g$	: transition vitreuse
TGA	: <i>thermogravimetric analysis</i>
THF	: tétrahydrofurane
TMS	: triméthylsilyle
TNT	: 2,4,6-trinitrotoluène
Ts	: tosyle
$h\nu$	: sous irradiation
$V$	: volume
w	: <i>weight</i>
Z	: nombre d'unités formulaires par maille

## Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest, de m'avoir accueilli dans son groupe de recherche. Sa passion et son enthousiasme pour la chimie en général furent pour moi une source d'inspiration et de motivation incessante. Je le remercie grandement pour m'avoir laissé la liberté de diriger ce projet de recherche qui me tient à cœur. Je garderais toujours une grande admiration pour son professionnalisme et sa culture scientifique très vaste.

Je voudrais remercier du fond du cœur mon ami et collègue de travail Thierry Maris. Thierry est la personne que tout le monde rêve d'avoir pour collaborer, il est une des personnes les plus brillantes que j'ai rarement rencontré ainsi qu'un travailleur prodigieux. Thierry, merci beaucoup pour ces millions de structures que tu as résolus pour moi ainsi que pour toutes les heures abominables que tu as passé à corriger cette thèse, je t'en suis grandement reconnaissant. Ta gentillesse et ta sagesse font de toi une personne extraordinaire. Je me demanderais toujours comment tu as fait pour ne pas devenir fou lorsque j'étais à côté de toi à écrire.... Merci pour tout Thierry!

Je tiens également à remercier tous les membres du groupe passés et présents pour les conseils et les échanges scientifiques qui ont contribué à l'enrichissement de mes connaissances dont Philippe Brunet, Joël Desharnais, l'hypothétique Jean Baril et Marie-Éve Perron. J'aimerais remercier particulièrement mes "ptits" étudiants d'été avec qui j'ai eu beaucoup de plaisirs à les entendre jacasser (Jean-Seb, Patrick, Ariane, Nathalie et Maxime) et qui m'ont appris un peu la patience. Je ne pourrais passer sous silence mes vieux compagnons de galère du début, Erwan, Gerson, Jean-Hugues, Lionel et Fred. Ces années de débauche sont gravées dans ma mémoire. Il y a également les autres compagnons de galères plus récentes que je veux remercier dont Éric, Greg, Ken, Hugues et Christophe.

Je remercie aussi le Dr Than Phan-Viet, Sylvie Bilodeau et Robert Mayer du laboratoire de résonance magnétique nucléaire qui sont toujours prêts à nous aider lorsque



nécessaire. Je remercie également les professeurs de l'université de Montréal, les gens qui travaillent au laboratoire d'analyse élémentaire, à la bibliothèque, au Centre de spectrométrie de masse ainsi qu'à l'atelier mécanique. Il serait criminel d'oublier tous les gens du secrétariat qui ont su simplifier mes dédales administratifs et tout particulièrement Lyne Laurin. Lyne, sans toi, mon séjour à l'université de Montréal n'aurait pas été aussi pareil...

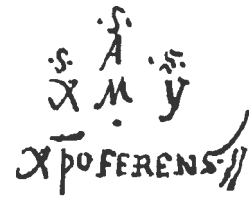
Je veux surtout remercier ma famille ainsi que mes amis Boud, Picard, Maiden, Miteux, Vortez, Frenette, Germain et Compagnie pour leurs encouragements et leurs incompréhensions.

Finalement, je remercie ma petite puce Mélanie pour son énorme patience, son écoute, ses conseils et ses encouragements dans les moments difficiles. Sans elle, je serais sûrement mécanicien, joueur de hockey ou plus probablement motard....

Merci à tous.

*À mes parents*

On ne va jamais aussi loin que  
lorsqu'on ne sait pas où on va.



Christophe Colomb  
(1451-1506)

## Notes

Pour simplifier l'insertion des articles et ainsi faciliter la lecture de cette thèse, l'auteur a fait les modifications suivantes:

- La numérotation des molécules dans les articles a été modifiée afin de suivre une numérotation générale simple pour toute la thèse.
- Toutes les informations des articles sont préservées dans la même section pour garder une certaine cohérence sauf pour les rapports des structures cristallographiques. Ceux-ci, jugés non-nécessaires à la compréhension immédiate du texte, sont disponibles dans l'Annexe 2.
- Les références dans les articles sont placées à la fin de chaque article et demeurent indépendantes du chapitre dans lequel l'article est inséré.
- Les parties expérimentales supplémentaires invoquées sont localisées dans l'Annexe 1.

La liste suivante démontre la contribution personnelle de Dominic Laliberté dans les articles présentés dans cette thèse:

- Toutes les synthèses ainsi que les cristallisations des molécules dans les articles 1 à 5 furent effectuées par Dominic Laliberté. Ariane Sirois a participé dans la synthèse des molécules de l'article 3 lors de son stage scolaire durant l'été 2002.
- Toutes les structures cristallographiques des articles 1 à 5 ont été résolues par le Dr Thierry Maris.
- L'article 1 fut écrit par Dominic Laliberté et le Dr Thierry Maris, et corrigé par le professeur James D. Wuest.
- Les articles 2, 3, 4 et 5 ont été écrit par Dominic Laliberté et corrigés par les co-auteurs respectifs.

# **Chapitre 1**

## ***Introduction***

## 1.1 La chimie supramoléculaire

Inspirée par la nature et motivée par le désir de comprendre et de concevoir des structures moléculaires complexes, la chimie supramoléculaire est devenue une science des plus fascinantes et des plus diversifiées.<sup>1</sup> La chimie supramoléculaire est généralement décrite comme étant la chimie au-delà de la liaison covalente. Elle fait intervenir l'organisation de molécules en de nouvelles structures plus grandes par le biais d'associations spontanées, qui sont gouvernées par des interactions non-covalentes entre les molécules. Jean-Marie Lehn, co-récipiendaire avec Donald J. Cram et Charles J. Pedersen du prix Nobel de chimie en 1987, donna cette définition de la chimie supramoléculaire :

*“Supramolecular chemistry is the chemistry of the intermolecular bond, covering the structures and functions of the entities formed by association of two or more chemical species.”*<sup>2</sup>

Comparées avec l'inertie relative des liaisons covalentes ou ioniques, les interactions non-covalentes sont relativement faibles, et par conséquent, réversibles. Les principales interactions non-covalentes sont les ponts hydrogène, les interactions  $\pi \cdots \pi$ , les interactions dipôle-dipôle, les interactions de van der Waals et les interactions hydrophobiques. Cependant, en dépit de la faiblesse des interactions non-covalentes, des complexes thermodynamiquement stables peuvent être obtenus par l'action coopérative de plusieurs de ces interactions. Il existe dans les systèmes naturels un équilibre délicat entre les liaisons covalentes et les différentes interactions non-covalentes possibles, ce qui résulte dans la formation de structures complexes mais bien définies. L'organisation spontanée, gouvernée par les interactions faibles et leurs réversibilités, permet de contrôler la construction de structures complexes mais offre aussi la possibilité de réparer les erreurs. Comme conséquence, dans presque chaque processus de vie, l'association de deux molécules ou plus est invoquée, en passant de l'échelle moléculaire à l'échelle cellulaire.

---

<sup>1</sup> Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH Publishers : Weinheim, 1995.

<sup>2</sup> Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.

Un exemple de l'effet causé par les assemblages au niveau de systèmes biologiques est le repliement des polypeptides dans leurs structures tertiaires. Celui-ci est gouverné par un mélange délicat des contraintes stériques, des multiples interactions non-covalentes et de la solvation due au milieu aqueux. L'activité spécifique des enzymes, qui catalysent la majorité des processus métaboliques, résulte de ces structures tertiaires qui complexent des substrats sur leurs sites actifs. La très forte résistance de la cellulose, la principale partie des plantes, tout comme la chitine qui est contenue dans le squelette extérieur des insectes et des crustacés, apparaît d'une grande part par la stabilisation des longues chaînes de polymères par des ponts hydrogène. Le collagène, qui est le principal élément fibreux de la peau, des os, des tendons, des cartilages et des vaisseaux sanguins, consiste en trois chaînes polypeptidiques dans une conformation hélicoïdale entourées entre elles et retenues par des ponts hydrogène pour former un câble d'une force remarquable.

Subséquentement, plusieurs domaines de recherche s'inspirent de la nature et utilisent le concept d'interactions non-covalentes. Les récepteurs artificiels, les auto-assemblages programmés, le génie cristallin, la tectonique moléculaire, l'assemblage de couches, de membranes ou de fibres, la synthèse de polymères assemblés par des ponts hydrogène et d'autres phénomènes similaires, définissent ainsi la chimie supramoléculaire.<sup>1,3</sup>

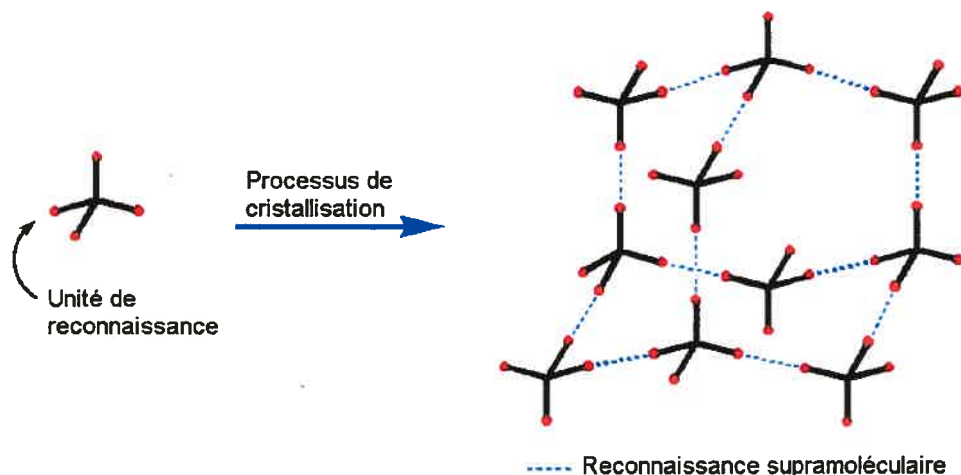
## 1.2 La tectonique moléculaire

La tectonique moléculaire utilise et étudie des petites molécules, appelées "tecton" provenant du mot grec pour constructeur, qui sont conçues pour s'assembler fortement dans un arrangement spécifique et réversible. L'association des molécules en une espèce supramoléculaire souhaitée permet dès lors l'obtention de propriétés physiques inexistantes

---

<sup>3</sup> Pour des revues récentes sur la chimie supramoléculaire, le lecteur est invité à consulter : a) Menger, F.M. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4818. b) Nguyen, S.T.; Gin, D.L.; Hupp, J.T.; Zhang, X. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2001**, *98*, 11849.

à l'échelle moléculaire mais présentes dans la structure supramoléculaire. L'état cristallin est particulièrement intéressant pour la possibilité d'étudier par diffraction des rayons-X les cristaux ainsi obtenus par "design". L'application d'unités liantes, basées sur des interactions spécifiques, sur un substrat de géométrie définie permet ainsi d'orienter les molécules lors du processus de cristallisation vers une architecture cristalline désirée telle qu'illustré à la Figure 1.1. Une des propriétés intéressantes recherchées en tectonique moléculaire est la formation de cavités à l'intérieur de cristaux, permettant ainsi l'incorporation et l'échange de molécules invitées. Des applications telles que la chromatographie d'exclusion, l'absorption ou la catalyse hétérogène peuvent alors découler de ces cristaux poreux. Ces nouveaux matériaux procurent une complémentarité aux actuelles zéolithes inorganiques qui sont beaucoup plus résistantes mais moins versatiles.



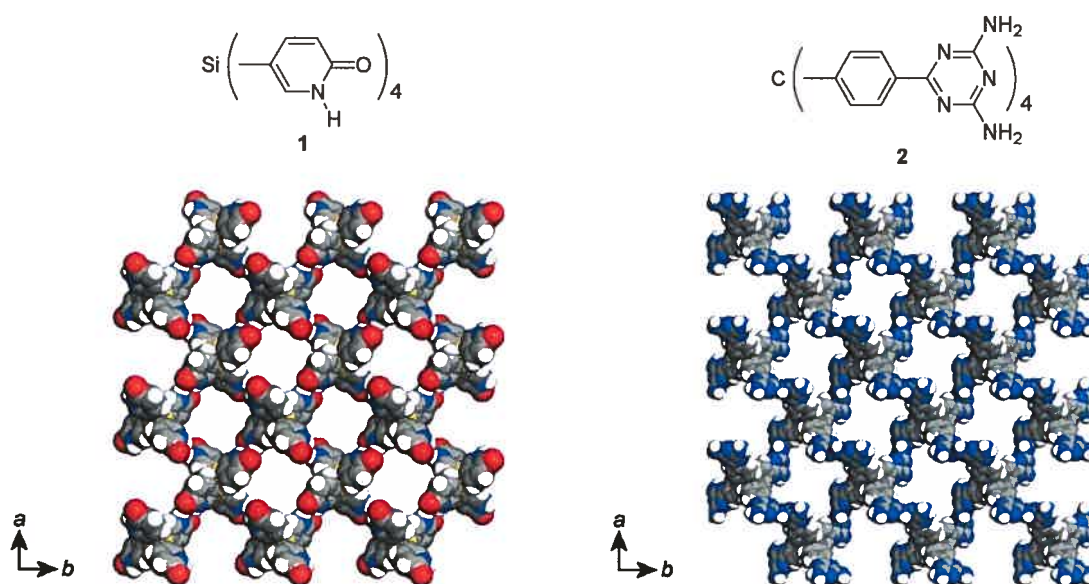
**Figure 1.1** Formation d'un réseau diamantoïde supramoléculaire par la stratégie de la tectonique moléculaire.

Les premières recherches dans le domaine ont été effectuées sur des molécules tétraédriques simples telles le tétraphénylméthane et le tétraphénylsilane ayant des pyridones<sup>4</sup> et des acides carboxyliques<sup>5</sup> comme groupements de reconnaissance. Un

<sup>4</sup> Simard, M.; Su, D.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.



exemple simple est l'utilisation de la tétrapyridone **1** qui cristallise dans plusieurs acides carboxyliques différents pour former un réseau diamantoïde contenant des molécules de solvant invitées qui occupent jusqu'à 53% du volume total du cristal.<sup>6</sup> Les molécules de solvant définissent la formation de cavités qui se propagent selon l'axe *c* dans l'édifice cristallin et sont représentées à la Figure 1.2. Le tecton **2**, qui est basé sur un motif de reconnaissance utilisant le dérivé versatile 2,4-diamino-1,3,5-triazine, cristallise pour former un réseau poreux qui peut perdre jusqu'à 66% de ses molécules invitées lorsque les cristaux sont soumis à un vide continu tout en gardant l'intégralité de la structure du réseau hôte (Figure 1.2).<sup>7</sup> Dans les cas des deux tectons **1** et **2**, les réseaux générés résultent d'une association intermoléculaire régie par de multiples ponts hydrogène impliquant les groupements de reconnaissance.



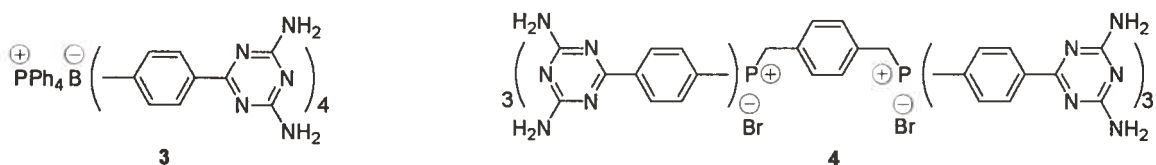
**Figure 1.2** Vue en rayons de van der Waals des réseaux formés par la cristallisation des tectons **1** et **2**. Les cavités forment des canaux parallèles à l'axe *c*. Les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté.

<sup>5</sup> Ermer, O. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *110*, 3747.

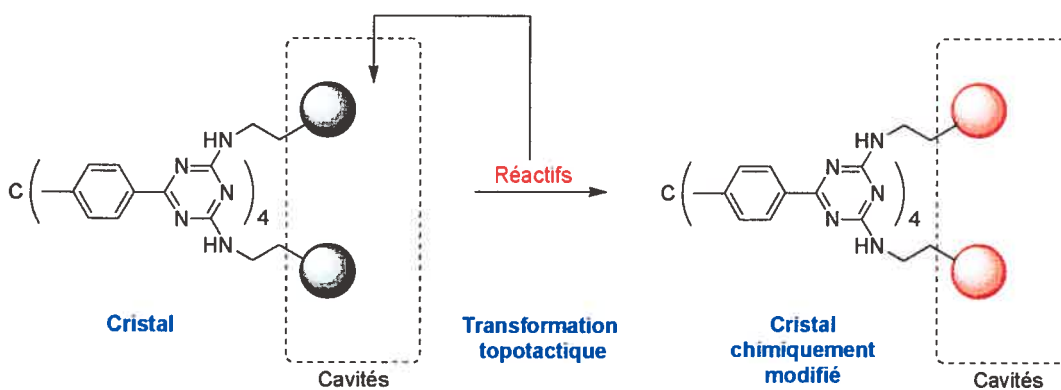
<sup>6</sup> Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119.

<sup>7</sup> Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.

Des réseaux poreux cationiques et anioniques peuvent être également créés en utilisant des unités centrales appropriées. Par exemple, le tecton **3** cristallise dans le mélange DMSO/toluène pour former un réseau anionique où plus de 74% du volume est occupé par le solvant et les contre-ions. D'ailleurs, les contre-ions sont amovibles et peuvent être échangés, ce qui en fait un matériau prometteur pour la chromatographie d'échange d'ions.<sup>8</sup> Un réseau cationique basé sur le tecton **4** fut également cristallisé et constitue un composé complémentaire à celui obtenu précédemment.<sup>9</sup>



Des recherches plus récentes ont permis de démontrer qu'il est possible de procéder à des modifications au sein mêmes des cristaux en effectuant des réactions topotactiques<sup>10</sup> à l'intérieur des cavités par une diffusion de réactifs tel qu'illustré à la Figure 1.3.



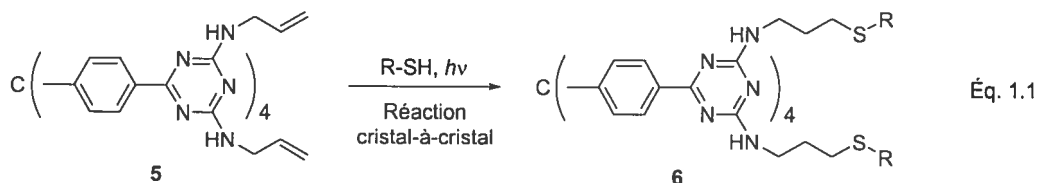
**Figure 1.3** Schéma démontrant le principe d'une réaction topotactique par diffusion de réactifs externes.

<sup>8</sup> Malek, N. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 2001.

<sup>9</sup> Gonzalez Gonzalez, G. *Mémoire de maîtrise*, Université de Montréal, 2002.

<sup>10</sup> Thomas, J.M. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1974**, 277, 251.

Par exemple, l'addition de divers thiols sur des cristaux du tecton **5**, qui possède des fonctions allyles accessibles dans les cavités, produit de nouveaux cristaux (**6**) avec une nouvelle composition chimique (Éq. 1.1). De même, l'addition d'un dithiol a permis la réticulation de l'édifice supramoléculaire en un polymère, qui demeure cristallin et très robuste.<sup>11</sup>



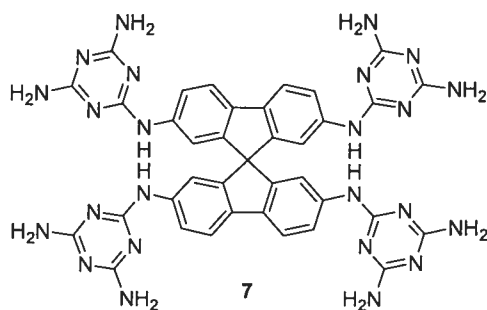
La compréhension des mécanismes d'association supramoléculaire, l'étude de la mobilité des molécules incluses dans des réseaux poreux et l'obtention de nouvelles architectures cristallines demeurent des sujets de grande importance fondamentale. En même temps, plusieurs applications très captivantes de cette nouvelle famille de matériaux méritent d'être explorées. En particulier, l'étude de la géométrie du squelette central fait partie des voies de recherche prioritaires pour trouver des nouveaux modes d'empilement.

Par exemple, il est possible d'obtenir la formation de couches en utilisant une géométrie trigonale basée sur les triarylamines.<sup>12</sup> Des modifications mineures peuvent parfois aussi engendrer des changements importants. Par exemple, le tecton **7**, basé sur un cœur spirobifluorène (analogue contraint du tétraphénylméthane) le démontre bien avec l'obtention d'un réseau où plus de 75% du volume du cristal est occupé par des molécules de solvant invitées. Cette porosité n'a jamais encore été observée pour le tétraphénylméthane.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Brunet, P.; Demers, E.; Maris, T.; Enright, G.D.; Wuest, J.D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5303.

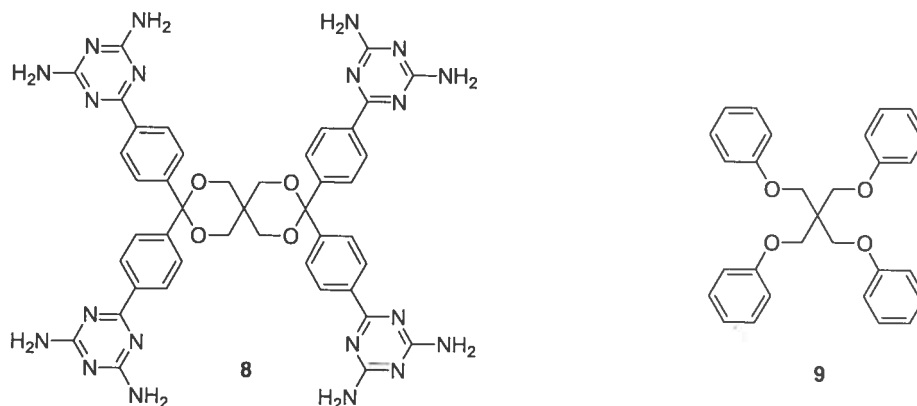
<sup>12</sup> Lautman, M. *Mémoire de maîtrise*, Université de Montréal, 2002.

<sup>13</sup> Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **2004**, Sous presse.



### 1.3 Objectif de cette thèse

La majorité des squelettes utilisés en tectonique moléculaire et en génie cristallin sont rigides pour faciliter la prédiction des architectures cristallines. Cependant, l'utilisation de squelette flexible pour l'obtention d'un réseau poreux est également réalisable. Comme preuve, le tecton **8**, qui utilise un cœur flexible basé sur un bis(acétal) du pentaérythritol, permet la formation d'un complexe d'inclusion avec une porosité de 60%.<sup>14</sup> L'utilisation d'un noyau moléculaire flexible complique la prévision de la structure obtenue parce que plusieurs conformations sont possibles lors du processus de cristallisation. Ceci ouvre la porte vers l'obtention de nouvelles architectures cristallines différentes utilisant le même tecton.



<sup>14</sup> Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240.

L'objet de cette présente thèse est donc d'étudier la flexibilité au sein des tectons incorporant une unité centrale flexible mais simple. Le motif tétraédrique du pentaérythryle tétraphényle éther (9) semble être un choix idéal dans cette optique de par sa simplicité et sa symétrie. Ainsi, la compréhension de l'empilement supramoléculaire sera plus aisée à définir. De plus, la synthèse est facile et donne accès à une substitution à toutes les positions sur les cycles aromatiques pour l'incorporation de diverses fonctions.

Les recherches effectuées dans le cadre de cette thèse sont séparées en plusieurs chapitres. Les premiers chapitres se concentreront sur l'étude de nouveaux noyaux moléculaires utilisables en tectonique moléculaire. Ainsi, le chapitre 2 présente la synthèse de différents dérivés du pentaérythryle tétraphényle éther, ainsi que les premières études sur l'utilisation de ce noyau flexible dans la construction de réseaux cristallins retenus par l'utilisation de ponts hydrogène standards. Le chapitre 3 est consacré au développement de l'unité centrale dipentaérythryle hexasphényle éther en soulignant particulièrement son aspect dendritique.

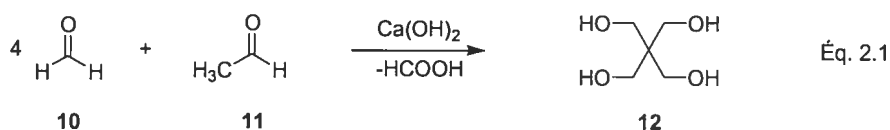
Les chapitres suivants traitent des diverses types d'interactions utilisables pour faire associer ces tectons afin de générer des réseaux supramoléculaires. La formation de réseaux poreux utilisant seulement des interactions faibles de types  $\text{CH} \cdots \pi$ ,  $\text{CH} \cdots \text{X}_{(\text{N}, \text{O}, \text{halogènes})}$  et  $\text{X}_{(\text{halogène})} \cdots \text{X}_{(\text{halogène})}$ , ainsi que de leurs utilisations en génie cristallin, sont discutées dans le chapitre 4. Le chapitre 5 présente l'utilisation de motifs de reconnaissance basée sur les urées et les uréthanes qui permettent une propagation oligomérique des ponts hydrogène. Finalement, le chapitre 6 traite de la conclusion de ces recherches et des perspectives futures engendrées par les résultats de ces travaux.

## Chapitre 2

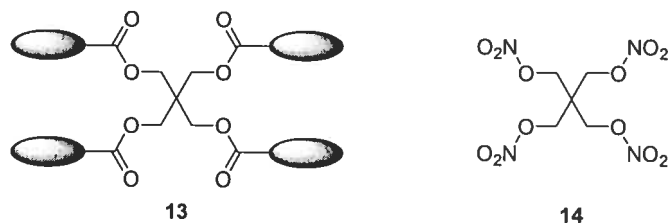
***Utilisation du pentaérythrityle  
tétraphényle éther en  
tectonique moléculaire***

## 2.1 Introduction

Le 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol (**12**), mieux connu sous le nom de pentaérythritol, est une molécule produite industriellement avec une production annuelle de plus de 260 000 tonnes.<sup>1</sup> Sa synthèse est effectuée par une triple condensation aldolique de l'acétaldéhyde (**10**) sur le formaldéhyde (**11**) suivi d'une réaction de Cannizzaro<sup>2</sup> avec des rendements de 91% (Éq. 2.1).



Son bas poids moléculaire combiné à la possibilité de greffer facilement quatre fonctions, différentes ou non, sur les alcools en font un choix privilégié pour les synthèses moléculaires industrielles. Le pentaérythritol trouve application principalement dans l'industrie des enduits de surfaces. Les résines basées sur les esters de pentaérythritol (**13**) sont utilisées dans une grande variété de produits incluant les peintures, les vernis, les laques, les encres d'imprimerie, les revêtements de sol, les lubrifiants et les adhésifs. Le pentaérythrityle tétranitrate (**14**) est utilisé dans la fabrication d'explosifs<sup>3</sup> et trouve également application dans la chimie médicinale comme vasodilatateur.<sup>4</sup>



<sup>1</sup> Weissemel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*. Second edition, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.

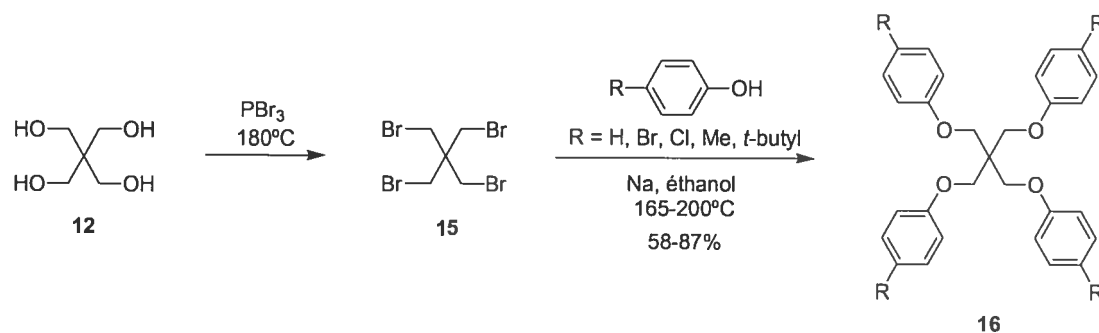
<sup>2</sup> a) Cannizzaro, S. *Ann.* **1853**, *88*, 129. b) Geissman, T.A. *Org. React.* **1944**, *2*, 94.

<sup>3</sup> Le pentaérythrityle tétranitrate (PETN) est plus sensible au choc que le TNT.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> The Merck Index, 13<sup>th</sup> edition, Merck & Co., Inc. 2001.

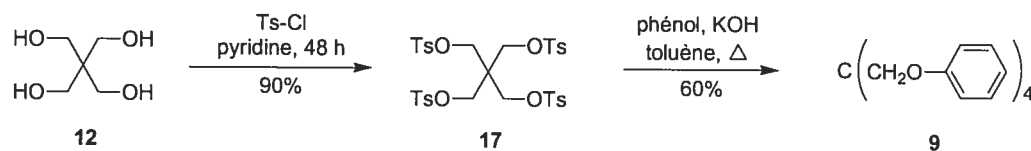
La transformation du pentaérythritol (**12**) en tétrabromure de pentaérythritol (**15**) par l'action de  $\text{PBr}_3$  donne une espèce pouvant subir quatre substitutions par des nucléophiles.<sup>5</sup> En 1936, Backer et Dijken ont démontré que les alcoolates et les phénolates peuvent réagir avec le tétrabromure **15** pour donner les dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther (**16**) correspondants (Schéma 2.1).<sup>6</sup> Les réactions se font dans l'éthanol à des températures comprises entre 165 et 200°C, avec des durées de réaction qui varient de 48 à 72 h selon le phénol utilisé. Des études plus récentes ont permis de trouver des conditions de réaction plus douces en utilisant du DMF à reflux.<sup>7</sup>

**Schéma 2.1** Synthèses des premiers dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther.<sup>6</sup>



Le pentaérythrityle tétratosylate (**17**), plus facile d'accès synthétiquement, peut aussi être utilisé pour la formation du pentaérythrityle tétraphényle éther (**9**) (Schéma 2.2).<sup>8</sup>

**Schéma 2.2** Synthèse et utilisation du pentaérythrityle tétratosylate (**17**).<sup>8</sup>



<sup>5</sup> Blatt, A.H. *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1963; Coll. Vol. III, 476.

<sup>6</sup> Backer, H.J.; Dijken, V. *Rec. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 22

<sup>7</sup> Ferroni, R.; Menegatti, E.; Guarneri, M.; Taddeo, U.; Bolognesi, M.; Ascenzi, P.; Amiconi, G. *Il Farmaco Ed. Sci.* **1984**, *49*, 901.

<sup>8</sup> Shostakovskii, M.F.; Atavin, A.S.; Mirskova, A.N. *Zhurnal Obshchei Khimii* **1965**, *35*, 804.



Le pentaérythrityle tétraphényle éther comme squelette moléculaire semble être très prometteur pour la tectonique moléculaire. En comparant ce cœur moléculaire avec le tétraphénylméthane, on remarque que les fonctions  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  apportent une certaine flexibilité à la molécule et agissent également comme espaceur. L'utilisation d'unités de reconnaissance employant des ponts hydrogène greffées à ce cœur moléculaire est donc l'objectif de ce chapitre. Le chapitre est séparé en plusieurs sections décrites comme suit :

- La Section 2.2 discute de la structure cristallographique du pentaérythrityle tétraphényle éther (9). Cette structure pourra servir de référence pour étudier les effets apportés par l'incorporation d'unités liantes basées sur des ponts hydrogène. Cette section est présentée sous la forme d'un article.
- La Section 2.3 discute de la synthèse de plusieurs dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther à partir du pentaérythrityle tétratosylate (17). La formation de réseaux poreux basés sur le groupement de reconnaissance 2,4-diamino-1,3,5-triazine est également présentée. Cette section est présentée sous la forme d'un article.
- La Section 2.4 discute de la structure cristallographique du composé tétrakis[(4-aminophénoxy)méthyl]méthane (42).
- La Section 2.5 discute de la structure cristallographique du composé tétra-acide boronique 48.
- La Section 2.6 discute des efforts employés pour incorporer un espaceur phényle supplémentaire aux tectons préalablement créés.
- La Section 2.7 est la conclusion de l'utilisation du pentaérythrityle tétraphényle éther en tectonique moléculaire.

## 2.2. Article 1

### *1,3-Diphenoxy-2,2-bis(phenoxyethyl)propane*

Dominic Laliberté, Thierry Maris and James D. Wuest

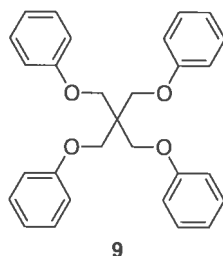
*Acta Crystallographica Section E*, 2003, E59, o799-o801

### 1,3-Diphenoxy-2,2-bis(phenoxy)methylpropane

The title compound,  $C_{29}H_{28}O_4$ , was synthesized by a new method. It was crystallized from benzene/hexane, and its crystal structure was determined. The molecule adopts a distorted tetrahedral geometry, and each phenyl group forms four edge-to-face phenyl-phenyl interactions with three different neighboring molecules.

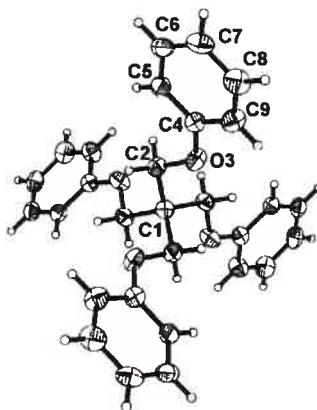
#### Comment

Derivatives of tetraphenylmethane have been widely used as tetrahedral building blocks for molecular construction, leading to supramolecular networks, dendrimers, polymers, nanoscale structures, optoelectronic materials, liquid crystals, and other materials (Fournier, Maris *et al.*, 2003; Fournier, Wang *et al.*, 2003). The title compound, (9), provides a related subunit that is easier to make and more flexible. In the course of studying its use as a building block in supramolecular assembly, we investigated its structure to identify the preferred conformation, analyse the principal intermolecular interactions, and obtain detailed geometric information.

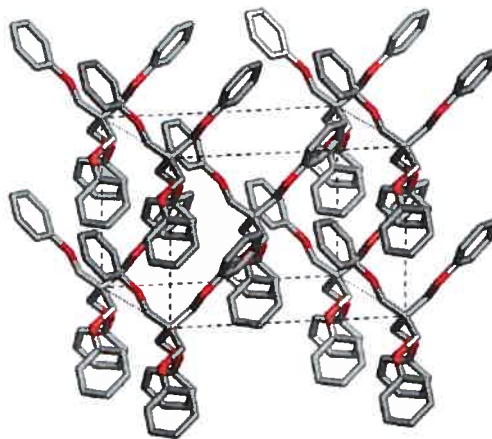


The title compound has been previously synthesized by the reaction of alkali salts of phenol with pentaerythrityl tetrabromide (Backer & Dijken, 1936) or with pentaerythrityl tetratosylate (Shostakovskii *et al.*, 1965). We made the compound by a modification of the second route, obtained crystals from benzene/hexane, and determined the crystal structure (Figs. 2.1-2.3). Our data confirm and significantly refine the major features of a very early

structural approximation, using crystals grown from benzene/petroleum ether (Beintema *et al.*, 1935).



**Figure 2.1** The structure of the title compound, with the atom-numbering scheme of the asymmetric unit. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are represented by spheres of arbitrary radius.

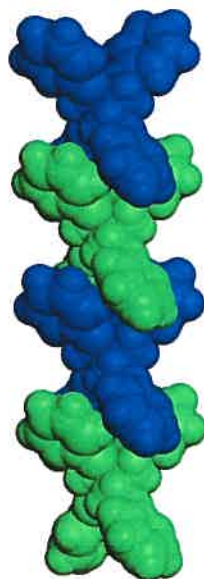


**Figure 2.2** Packing diagram of the title compound. H atoms are omitted for clarity.

The two independent C2-C1-C2' angles at the central atom C1,  $108.58(9)^\circ$  and  $111.27(19)^\circ$ , are somewhat closer to the ideal tetrahedral value than those of tetraphenylmethane, which are approximately  $107^\circ$  and  $111^\circ$  (Robbins *et al.*, 1975). In

addition, the arms connecting the central C atom to the phenyl groups are nearly fully extended, as shown by the torsion angle C1-C2-O3-C4 [175.05(17)°]. However, the two independent C7-C1-C7' angles defined by the central C atom and the *para* positions of the phenyl groups have the values 87.77(5)° and 121.30(3)°, showing that, overall, the molecule deviates significantly from tetrahedral geometry.

Cohesion in the crystal arises from van der Waals contacts and multiple edge-to-face phenyl-phenyl interactions. Each phenyl group participates in four of these interactions involving three neighboring molecules. Two of the four phenyl-phenyl interactions define part of a twofold embrace (Dance & Scudder, 1995), giving rise to chains along the *c* axis (Fig. 2.3). In these embraces, the shortest H...C distances (2.79 Å, with C-H...C angles of 150°) are between the H atom attached to C9 of one phenyl group and C6 of the other. The remaining two edge-to-face phenyl-phenyl interactions of each phenyl group involve neighbors in adjacent chains. In these interactions, the shortest H...C distances (3.16 Å, with C-H...C angles of 133°) are between the H atom attached to C6 of one phenyl group and C5 of the other.



**Figure 2.3** View of the chain parallel to the *c* axis (vertical) generated by phenyl-phenyl interactions.

## Experimental

Phenol (2.50 g, 26.6 mmol) and pentaerythrityl tetratosylate (4.00 g, 5.31 mmol) were added to Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.33 g, 13.3 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (20 ml), and the mixture was heated at 413 K for 24 h. Water was then added, the resulting mixture was extracted with diethyl ether, and the organic phase was washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. Evaporation of solvent under reduced pressure left a residue which was filtered over silica gel, using chloroform as eluant, and then crystallized from benzene/hexane to give crystals of the title compound (1.25 g, 2.84 mmol, 53%).

**Table 2.1** Experimental parameters.

Crystal data	Data collection	Refinement
C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub>	Bruker AXS SMART 2K/Platform	Refinement on $F^2$
$M_r = 440.51$	diffractometer	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.050$
Tetragonal, I4	$\omega$ scans	$wR(F^2) = 0.141$
$a = 12.2242(3) \text{ \AA}$	Absorption correction: multi-scan	$S = 1.08$
$c = 8.4655(3) \text{ \AA}$	( <i>SADABS</i> ; Sheldrick, 1996)	643 reflections
$V = 1265.01(6) \text{ \AA}^3$	$T_{\min} = 0.896$ , $T_{\max} = 0.913$	76 parameters
$Z = 2$	3443 measured reflections	H-atom parameters
$D_x = 1.156 \text{ mg/mm}^3$	643 independent reflections	constrained
Cu $K\alpha$ radiation	613 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1128P)^2$
Cell parameters from 2339	$R_{\text{int}} = 0.059$	$+ 0.0245P]$ where
reflections	$\theta_{\max} = 70.0^\circ$	$P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\theta = 5.1\text{-}69.7^\circ$	$h = -14 \rightarrow 14$	$(\Delta\sigma)_{\max} < 0.001$
$\mu = 0.61 \text{ mm}^{-1}$	$k = -14 \rightarrow 14$	$\Delta\rho_{\max} = 0.15 \text{ e \AA}^{-3}$
$T = 220(2) \text{ K}$	$l = -10 \rightarrow 10$	$\Delta\rho_{\min} = -0.20 \text{ e \AA}^{-3}$
Block, colorless		
$0.20 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$		

As no elements heavier than oxygen are present, the Friedel pairs were merged and the absolute structure could not be determined. H atoms were placed in idealized positions with their isotropic displacement parameters fixed to  $1.2U_{\text{eq}}$  of the atoms to which they are bonded.

Data collection: *SMART* (Bruker, 1999); cell refinement: *SMART*; data reduction: *SAINT* (Bruker, 1999); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *XP* in *SHELXTL* (Bruker, 1997); software used to prepare material for publication: *SHELXTL*.

**Table 2.2** Selected geometric parameters (Å, °).

C1-C2	1.527 (2)	C5-C6	1.382 (4)
C2-O3	1.419 (3)	C6-C7	1.373 (4)
O3-C4	1.362 (3)	C7-C8	1.392 (5)
C4-C5	1.386 (3)	C8-C9	1.371 (4)
C4-C9	1.386 (3)		
C2 <sup>i</sup> -C1-C2	108.58 (9)	C5-C4-C9	119.9 (2)
C2-C1-C2 <sup>ii</sup>	111.27 (19)	C6-C5-C4	119.2 (2)
O3-C2-C1	108.23 (15)	C7-C6-C5	121.4 (2)
C4-O3-C2	117.91 (16)	C6-C7-C8	119.0 (3)
O3-C4-C5	124.6 (2)	C9-C8-C7	120.4 (3)
O3-C4-C9	115.50 (19)	C8-C9-C4	120.2 (2)
C2 <sup>i</sup> -C1-C2-O3	61.53 (10)	C9-C4-C5-C6	1.6 (4)
C2 <sup>ii</sup> -C1-C2-O3	-57.91 (13)	C4-C5-C6-C7	-0.5 (4)
C2 <sup>iii</sup> -C1-C2-O3	-177.36 (18)	C5-C6-C7-C8	-0.6 (4)
C1-C2-O3-C4	175.05 (17)	C6-C7-C8-C9	0.6 (5)
C2-O3-C4-C5	11.9 (3)	C7-C8-C9-C4	0.5 (5)
C2-O3-C4-C9	-169.3 (2)	O3-C4-C9-C8	179.6 (3)
O3-C4-C5-C6	-179.7 (2)	C5-C4-C9-C8	-1.6 (4)

Symmetry codes: (i)  $1+y, -1-x, -z$ ; (ii)  $-x, -2-y, z$ ; (iii)  $-1-y, x-1, -z$ .

### Acknowledgments

We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation du Québec, the Canada Foundation for Innovation, the Canada Research Chairs Program, and Merck Frosst for financial support. In addition, acknowledgement is made to the donors of the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society, for support of this research.

## References

- Backer, H. J. & Dijken, G. (1936). *Rec. Trav. Chim.* **55**, 22-32.
- Beintema, J., Terpstra, P. & Van Weerden, W. J. (1935). *Rec. Trav. Chim.* **54**, 627-630.
- Bruker (1997). *SHELXTL*. Release 5.10. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Bruker (1999). *SMART* (Release 5.059) and *SAINT* (Release 6.06). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Dance, I. & Scudder, M. (1995). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 1039-1040.
- Fournier, J.-H., Maris, T., Wuest, J. D., Guo, W. & Galoppini, E. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1002-1006.
- Fournier, J.-H., Wang, X. & Wuest, J. D. (2003) *Can. J. Chem.* **81**, 376.
- Robbins, A., Jeffrey, G. A., Chesick, J. P., Donohue, J., Cotton, F. A., Frenz, B. A. & Murillo, C. A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2395-2399.
- Sheldrick, G. M. (1996). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Shostakovskii, M. F., Atavin, A. S. & Mirskova, A. N. (1965). *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 804-807.



## 2.3. Article 2

*Molecular Tectonics. Porous  
Hydrogen-Bonded Networks Built  
from Derivatives of Pentaerythrityl  
Tetraphenyl Ether*

Dominic Laliberté<sup>1</sup>, Thierry Maris, and James D. Wuest  
*Journal of Organic Chemistry*, Sous presse

## Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether

### Abstract

The symmetric four-armed geometry of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**) makes it a valuable starting point for building complex molecular and supramolecular structures. In particular, it provides a core to which multiple sites of attractive intermolecular interaction can be attached, thereby creating compounds predisposed to form complex networks by association. To facilitate exploitation of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core in such ways, we have prepared more than 20 new derivatives by efficient methods. Of special interest are compounds **18** and **19**, which incorporate four diaminotriazine groups attached to the meta and para positions of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core. Crystallization of compounds **18** and **19** from DMSO/dioxane is directed by hydrogen bonding of the diaminotriazine groups according to well-established motifs, thereby producing three-dimensional networks. In forming these networks, each molecule of compound **18** forms a total of twelve hydrogen bonds with six others, whereas each molecule of compound **19** forms a total of sixteen hydrogen bonds with four others. Both networks are highly porous and define significant interconnected channels for the inclusion of guests. In crystals of compounds **18** and **19**, the fraction of the volume accessible to guests is 66% and 57%, respectively. In both cases, the pentaerythrityl tetraphenyl ether cores adopt conformations that deviate substantially from tetrahedral geometry. It is noteworthy that the inherent flexibility of the core does not favor the formation of close-packed guest-free structures.

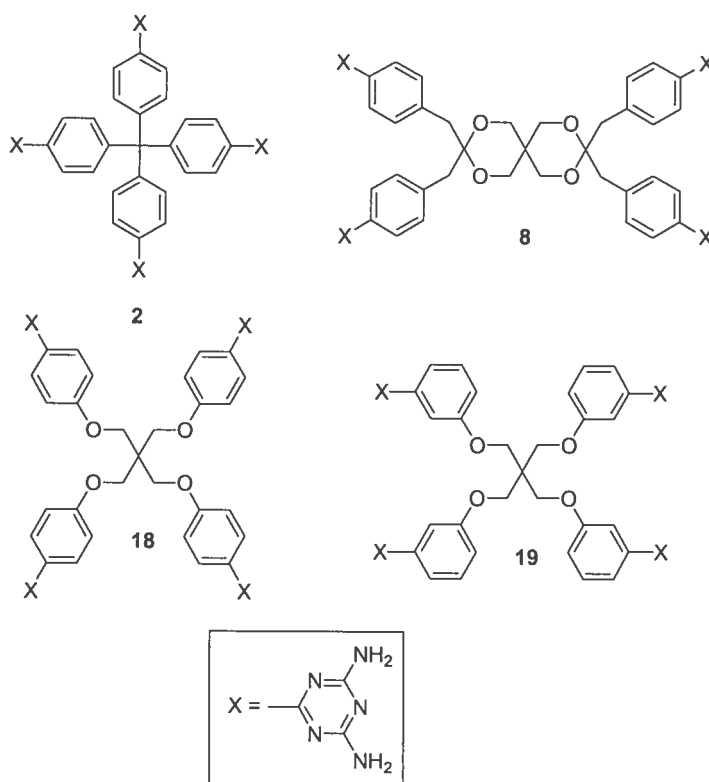
### Introduction

Detailed structures of molecular crystals cannot yet be predicted reliably.<sup>2</sup> As a result, crystal engineers continue to rely heavily on qualitative guidelines. Among the most

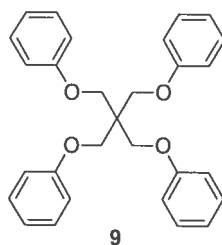
effective guidelines is the principle that certain sticky sites in molecules can form attractive intermolecular interactions according to well-established motifs, which have been called supramolecular synthons.<sup>3</sup> In favorable cases, the resulting association can lead to foreseeable three-dimensional structures. Purposefully-built molecules with arrays of sticky sites have been called tectons from the Greek word for builder,<sup>4</sup> and the term molecular tectonics has been used to refer to the art and science of constructing ordered molecular materials from tectonic subunits.<sup>5,6</sup>

Tectons can be considered to consist of multiple peripheral sticky sites linked to a core that holds them in a suitable orientation. Previous research has emphasized sticky sites that use hydrogen bonding to direct association, joined to rigid cores that establish a well-defined geometry.<sup>7-13</sup> A representative example is tecton **2**,<sup>8</sup> in which four sticky diaminotriazine groups are grafted to the para positions of a nominally tetrahedral tetraphenylmethyl core. Crystallization of tecton **2** is directed by hydrogen bonding of the diaminotriazine groups to produce an open three-dimensional network. Approximately 42% of the volume is accessible for the inclusion of guests, which occupy prominent parallel channels that are nearly 12 Å across in the largest dimension. As illustrated by the behavior of compound **2**, tectons cannot usually form normal close-packed structures and simultaneously obey the strong directional interactions they are designed to form with adjacent molecules;<sup>14</sup> instead, open networks are favored, and significant voids are filled with guests.

Remarkably, even analogues that are more flexible are apparently unable to find periodic three-dimensional structures in which the dictates of close packing and hydrogen bonding are satisfied at the same time. For example, crystallization of tecton **8**, in which four diaminotriazine groups are attached flexibly to a core derived from pentaerythritol, yields an interpenetrated diamondoid network in which 60% of the volume is accessible to guests.<sup>9</sup> The guests occupy parallel helical channels with cross sections that measure approximately  $11 \times 12 \text{ \AA}^2$ .



The unexpectedly high porosity of the network constructed from tecton **8** encouraged us to examine the behavior of related tectons with even more flexible cores. High symmetry and structural simplicity made tectons **18** and **19** particularly attractive targets. In this paper, we show that they can be prepared conveniently from pentaerythritol and crystallized to produce highly porous hydrogen-bonded networks. In addition, we report effective syntheses of more than 20 new derivatives of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**), which promise to be useful building blocks for the construction of molecular materials.



## Results and Discussion

**Synthesis of Simple Derivatives of Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether.** The first synthesis of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**) and various substituted derivatives was reported in 1936 by Backer and Dijken,<sup>15</sup> who made them by heating salts of phenols with pentaerythrityl tetrabromide. Surprisingly, the pentaerythrityl tetraphenyl ether core remained little used until recently, when promising applications in macromolecular chemistry,<sup>16</sup> medicinal chemistry,<sup>17</sup> the construction of dendrimers,<sup>18</sup> and other areas<sup>19-20</sup> have been uncovered. However, the potential of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core in supramolecular chemistry is still underdeveloped, and no use of the core in crystal engineering has been reported. The pioneering X-ray crystallographic studies of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**) reported by Beintema and coworkers in 1935,<sup>21</sup> as well as our recent refinement,<sup>22</sup> are the only previous structural analyses of compounds of this type.<sup>23</sup>

To facilitate exploitation of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core in crystal engineering and other areas of science, we created a library of selected derivatives by efficient methods. Many of the compounds were obtained as crystalline solids that needed no chromatographic purification. Our syntheses used the method originally reported by Backer and Dijken,<sup>15</sup> except that salts of phenols were heated not with pentaerythrityl tetrabromide but with pentaerythrityl tetratosylate,<sup>24</sup> which can be prepared simply and inexpensively on a large scale. Symmetrically tetrasubstituted pentaerythrityl tetraphenyl ethers **19-32** were made directly by this route and are listed in Table 2.3, along with the methods of synthesis and the yields obtained. Of these compounds, only **21**,<sup>25</sup> **23**,<sup>15</sup> **25**,<sup>15</sup> **30**,<sup>26</sup> and **32**<sup>20</sup> have been previously reported. It is noteworthy that this route provides in one step a wide variety of four-armed cores that can be used for further molecular construction; in contrast, similar derivatives of tetraphenylmethane, tetraphenylsilane, spirobifluorene,<sup>10</sup> and other cores that have already found wide use in chemistry typically require multi-step syntheses.<sup>27</sup>

Most of the reactions summarized in Table 2.3 are straightforward, and only several require commentary. Our preferred conditions (NaOH, DMF, reflux) failed to provide tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (**21**)<sup>25</sup> in good yield, so the reaction was carried out by a less convenient method involving the use of absolute ethanol at 170 °C (Table 2.3, Entry 4).<sup>25</sup> Improved yields of tetrakis[(4-fluorophenoxy)methyl]methane (**19**) were also obtained in this way (Table 2.3, Entries 1 and 2). Halogenated pentaerythrityl tetraphenyl ethers **23-29** (Table 2.3, Entries 6-12) represent valuable starting materials for making more elaborate molecules by standard C-C or C-heteroatom coupling reactions.

**Table 2.3** One-step syntheses of tetrasubstituted pentaerythrityl tetraphenyl ethers from pentaerythrityl tetratosylate.

Entry	Phenol	Product	Yield (%)
1	X = 4-F	<b>19</b>	50
2	X = 4-F <sup>a</sup>	<b>19</b>	78
3	X = 3-F	<b>20</b>	88
4	X = 4-NO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<b>21</b> <sup>25</sup>	71
5	X = 3-NO <sub>2</sub>	<b>22</b>	83
6	X = 4-Cl	<b>23</b> <sup>15</sup>	83
7	X = 3-Cl	<b>24</b>	81
8	X = 4-Br	<b>25</b> <sup>15</sup>	82
9	X = 3-Br	<b>26</b>	87
10	X = 2-Br	<b>27</b>	76
11	X = 4-I	<b>28</b>	80
12	X = 3-I	<b>29</b>	89
13	X = 4-CN	<b>30</b> <sup>26</sup>	90
14	X = 3-CN	<b>31</b>	92
15	X = 4-CHO	<b>32</b> <sup>20</sup>	70

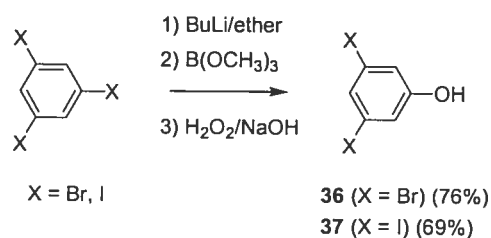
<sup>a</sup> Reaction performed in absolute ethanol at 170 °C

Similar reactions provided the tetrakis(3,5-disubstituted) derivatives **33-35** shown in Table 2.4. In the course of this work, we devised new syntheses of 3,5-dibromophenol (**36**)<sup>28</sup> and 3,5-diiodophenol (**37**)<sup>29</sup> by the routes summarized in Scheme 2.3. Derivatives of 4-hydroxybiphenyl could also be used to make pentaerythrityl tetrakis(biphenyl) ethers **38-41** (Table 2.5). Side reactions occurring in the reaction with 4-hydroxy-4'-iodobiphenyl under our standard conditions could be avoided by using  $K_2CO_3$  in the presence of tetrabutylammonium bromide (Table 2.5, Entry 2).

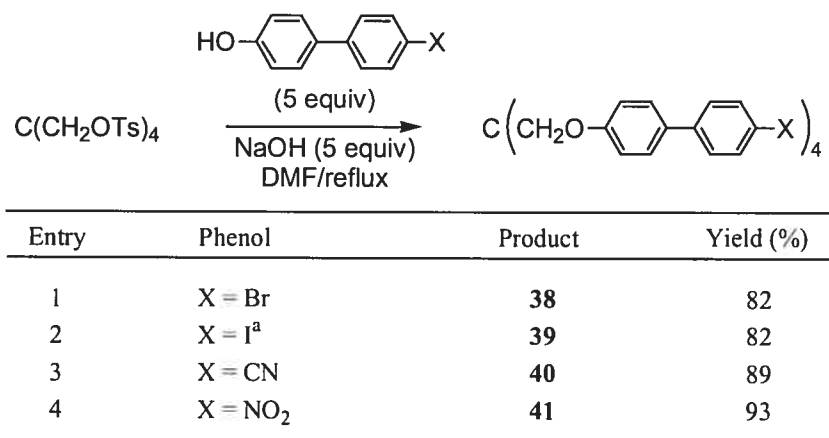
**Table 2.4** One-step syntheses of tetrakis(3,5-disubstituted) pentaerythrityl tetraphenyl ethers from pentaerythrityl tetratosylate.

Entry	Phenol	Product	Yield (%)
1	X = Br ( <b>36</b> )	<b>33</b>	63
2	X = I ( <b>37</b> )	<b>34</b>	80
3	X = OCH <sub>3</sub>	<b>35</b>	70

**Scheme 2.3**



**Table 2.5** One-step syntheses of pentaerythrityl tetrakis(biphenyl) ethers from pentaerythrityl tetratosylate.



<sup>a</sup> Reaction performed with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and tetrabutylammonium bromide

As summarized in Table 2.6, pentaerythrityl tetraphenyl ethers made directly in one step from pentaerythrityl tetratosylate (Table 2.3) can be subjected to further reactions to give an even broader range of nominally tetrahedral four-armed cores **42-54** for molecular construction. In particular, reduction of tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (**21**)<sup>25</sup> and its 3-substituted isomer **22** provided the corresponding tetraamines **42**<sup>25</sup> and **43** (Table 2.6, Entries 1 and 2). The 4-substituted tetraamine **42**<sup>25</sup> was then converted into tetraisocyanate **44** and tetraisothiocyanate **45** (Table 2.6, Entries 3 and 4), which are attractive monomers for the synthesis of polyureas and polyurethanes. In addition, lithiation of tetrakis[(4-bromophenoxy)methyl]methane (**25**)<sup>15</sup>, followed by addition of B(*i*-PrO)<sub>3</sub> and then HCl, gave a high yield of tetraboronic acid **48** (Table 2.6, Entry 7). Previous research in molecular tectonics has established that such compounds can self-associate to form open hydrogen-bonded networks.<sup>7,30</sup> Moreover, tetraboronic acid **48** is a valuable intermediate for making more complex derivatives of pentaerythrityl tetraphenyl ether by Suzuki coupling, as confirmed by its reaction with 4-bromobenzonitrile to give a good yield of tetranitrile **40** (eq. 2.3), also made by the route shown in Table 2.5.

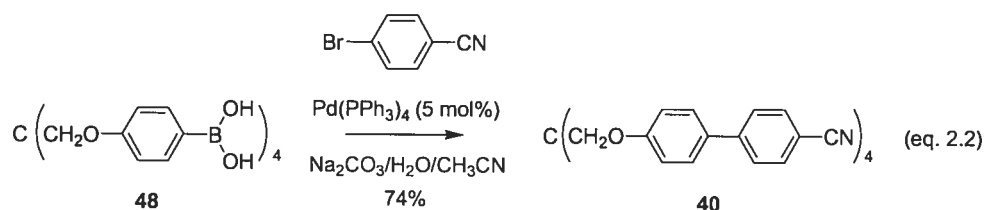


**Table 2.6** Further transformations of pentaerythrityl tetraphenyl ethers.

Entry	Starting compound (X)	Conditions	Product (Y)	Yield (%)
1	<b>21</b> (4-NO <sub>2</sub> ) <sup>25</sup>	a	<b>42</b> (4-NH <sub>2</sub> ) <sup>25</sup>	99
2	<b>22</b> (3-NO <sub>2</sub> )	a	<b>43</b> (3-NH <sub>2</sub> )	99
3	<b>42</b> (4-NH <sub>2</sub> ) <sup>25</sup>	b	<b>44</b> (4-NCO)	94
4	<b>42</b> (4-NH <sub>2</sub> ) <sup>25</sup>	c	<b>45</b> (4-NCS)	80
5	<b>32</b> (4-CHO) <sup>18</sup>	d	<b>46</b> (4-CH <sub>2</sub> OH)	81
6	<b>46</b> (4-CH <sub>2</sub> OH)	e	<b>47</b> (4-CH <sub>2</sub> Cl)	81
7	<b>25</b> (4-Br) <sup>15</sup>	f	<b>48</b> (4-B(OH) <sub>2</sub> )	98
8	<b>30</b> (4-CN) <sup>26</sup>	g	<b>49</b> (4-COOH) <sup>31</sup>	97
9	<b>31</b> (3-CN)	g	<b>50</b> (3-COOH)	96
10	<b>28</b> (4-I)	h	<b>51</b> (4-C≡CTMS)	92
11	<b>29</b> (3-I)	h	<b>52</b> (3-C≡CTMS)	96
12	<b>51</b> (4-C≡CTMS)	i	<b>53</b> (4-C≡CH)	95
13	<b>52</b> (3-C≡CTMS)	i	<b>54</b> (3-C≡CH)	94
14	<b>30</b> (4-CN) <sup>26</sup>	j	Tecton <b>18</b> (4-DAT) <sup>a</sup>	95
15	<b>31</b> (3-CN)	j	Tecton <b>19</b> (3-DAT) <sup>a</sup>	73

<sup>a</sup>DAT = (4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)

(a) H<sub>2</sub>/Pd/C; (b) triphosgene, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; (c) thiophosgene, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; (d) NaBH<sub>4</sub>; (e) SOCl<sub>2</sub>; (f) 1) BuLi, 2) B(O-*i*Pr)<sub>3</sub>, 3) HCl; (g) 1) KOH, 2) HCl; (h) HC≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuI, N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; (i) tetrabutylammonium fluoride; (j) dicyandiamide, KOH.



Basic hydrolysis of tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (**30**)<sup>26</sup> and its 3-substituted isomer **31** provided the corresponding tetraacids **49**<sup>31</sup> and **50** in high yields (Table 2.6, Entries 8 and 9). Sonogashira coupling of tetrakis[(4-iodophenoxy)methyl]methane (**28**) and its 3-substituted isomer **29** with (trimethylsilyl)acetylene gave the expected products **51** and **52**, respectively

(Table 2.6, Entries 10 and 11), which could be converted into tetraacetylenes **53** and **54** in excellent overall yield by treatment with tetrabutylammonium fluoride (Table 2.6, Entries 12 and 13).

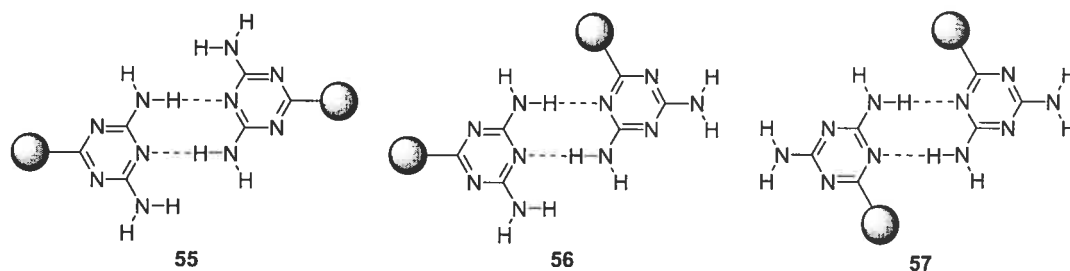
#### **Synthesis of Tectons 18 and 19 with Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether Cores.**

Although tectons can be created from the pentaerythrityl tetraphenyl ether core in many different ways, we elected to attach diaminotriazine groups as the sticky sites for the following reasons: 1) These groups are easily made by the reaction of nitriles with dicyandiamide;<sup>32</sup> 2) they self-associate according to established motifs to form robust networks held together by multiple hydrogen bonds;<sup>8-10</sup> and 3) the structures of other tectons with diaminotriazine groups are known,<sup>8-10</sup> including close relatives **2** and **18**, and informative comparisons can therefore be made. Tectons **18** and **19** were synthesized in 95% and 73% yields, respectively, by the reactions of tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (**30**)<sup>26</sup> and its 3-substituted isomer **31** with dicyandiamide under standard conditions (Table 2.6, Entries 14 and 15).<sup>32</sup> In both cases, colorless single crystals suitable for X-ray diffraction could be grown from DMSO/dioxane.

**Porous Hydrogen-Bonded Network Constructed from Tecton 18.** Tecton **18** crystallized in the orthorhombic space group  $P2_12_12$  as an inclusion compound of approximate composition  $18 \bullet 5 \text{ DMSO} \bullet 6 \text{ dioxane}$ .<sup>33</sup> Views of the structure are shown in Figures 2.4-2.7. Like more rigid analogues **2** and **8**, tecton **18** self-associates by hydrogen bonding of its diaminotriazine groups to form an open three-dimensional network with significant volume for the inclusion of guests. Each tecton forms a total of fourteen hydrogen bonds with six neighboring tectons and two molecules of DMSO that form an integral part of the network.

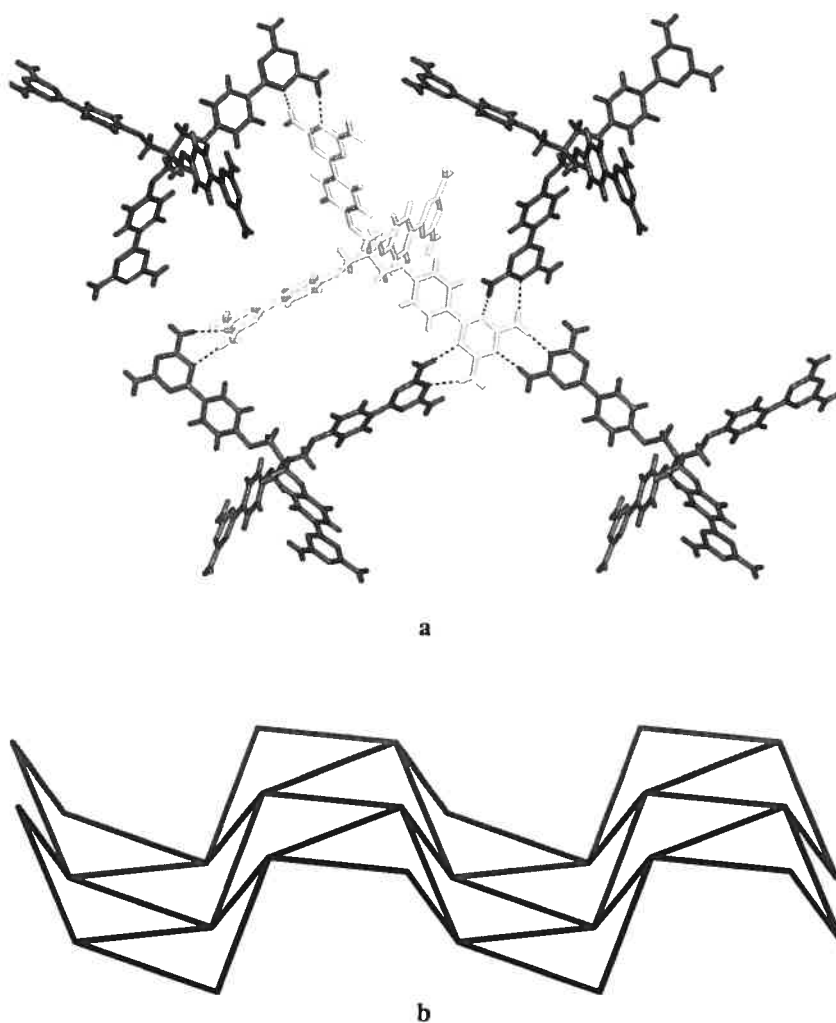
As shown in Figure 2.4a, three diaminotriazine groups of each tecton interact with five diaminotriazine groups provided by four neighboring tectons according to the normal motifs **55** and **56**.<sup>8-10</sup> A third alternative, motif **57**, is not observed, possibly because it would place both cores of adjacent tectons in close proximity to substituents on the triazine

rings. Lines joining the central carbon atom of each tecton with the centers of the set of neighbors shown in Figure 2.4a define a corrugated 4-connected network that lies perpendicular to the  $c$  axis (Figure 2.4b).

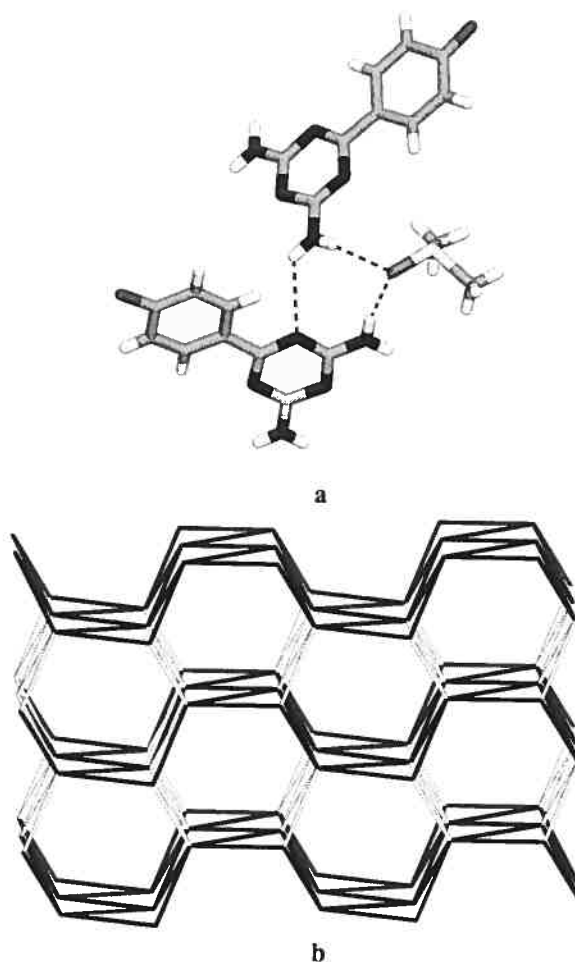


Each tecton forms four more hydrogen bonds with two neighboring tectons and two molecules of DMSO according to the novel motif shown in Figure 2.5a. These additional interactions cause the corrugated 4-connected sheets to become stacked along  $c$  to form a three-dimensional 6-connected network (Figure 2.5b). The ultimate structure of tecton **18** can be considered to result from two-fold interpenetration of this network along  $c$ , with the corrugated sheets of one network interleaved between those of the other.<sup>34,35</sup>

In forming this structure, the four sticky arms of tecton **18** extend in directions that define a highly distorted tetrahedron. A measure of the distortion of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core is provided by the six C-C-C angles formed by connecting the central carbon atom with the para positions of pairs of phenyl groups. In the structure of tecton **18**, these C-C-C angles range from 91.3° to 121.9°. Values similarly far from the tetrahedral ideal have also been observed in the crystal structure of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**).<sup>22</sup>

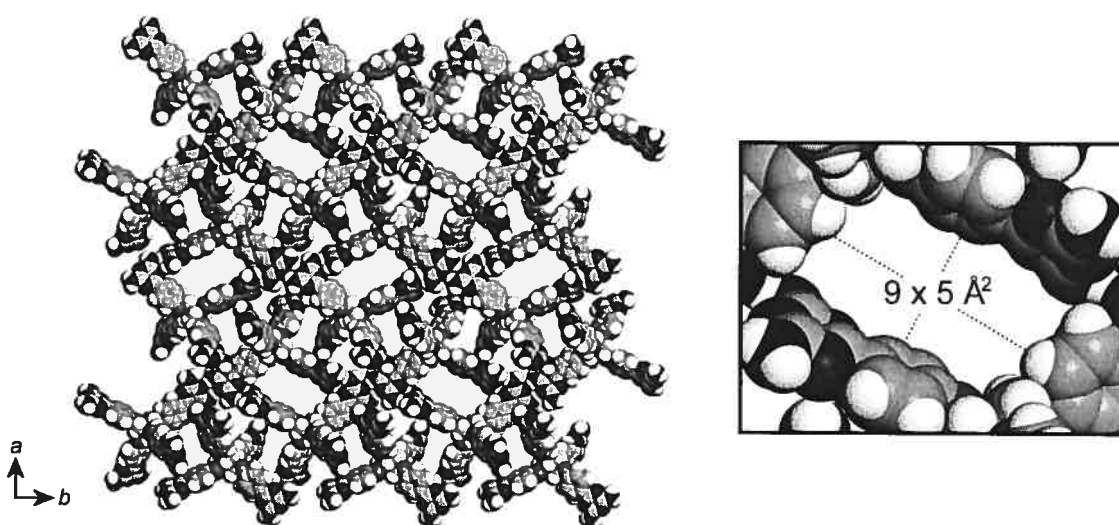


**Figure 2.4** **a)** Partial view of the structure of crystals of tecton **18** grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (light gray) surrounded by four hydrogen-bonded neighbors (dark gray). Hydrogen bonds appear as broken lines, and all guests are omitted for clarity. As shown in this view, three of the four diaminotriazine groups of the central tecton form a total of ten hydrogen bonds according to standard motifs **55** and **56**. The fourth diaminotriazine and one of the other three form a total of four additional hydrogen bonds according to the motif shown in Figure 2.5a. **b)** Representation of the corrugated 4-connected network defined by joining the central carbon atom of each tecton with the centers of the set of four neighbors shown in Figure 2.4a.

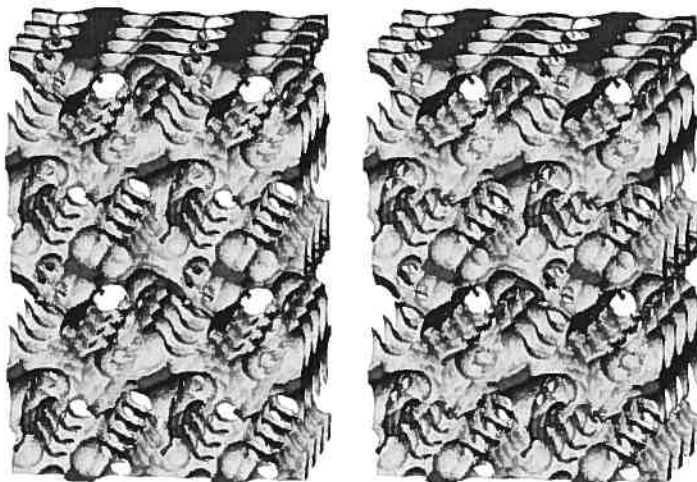


**Figure 2.5** a) Partial view of the structure of crystals of tecton **18** grown from DMSO/dioxane, showing how two of the diaminotriazine groups of each tecton (the group not engaged in hydrogen bonding according to the motif shown in Figure 2.4a, as well as one other group) each form two additional hydrogen bonds with a neighboring tecton and a molecule of DMSO. Hydrogen bonds appear as broken lines. For clarity, molecules not forming an integral part of the network are omitted, and only one of the four arms of each tecton is shown. b) Representation of the three-dimensional 6-connected network that results when the corrugated 4-connected sheets defined in Figure 2.4a (dark gray) are joined by the additional interactions shown in Figure 2.5a (light gray).

Despite the complex connectivity, interpenetration, and structural deformation observed in crystals of tecton **18**, 66% of the volume remains accessible to guests.<sup>36-38</sup> It is noteworthy that a tecton with such a high degree of flexibility appears unable to crystallize as a guest-free structure that is both close-packed and fully hydrogen-bonded. Molecules of DMSO and dioxane that do not form an integral part of the network itself occupy interconnected channels. The most significant channels are aligned with the *c* axis and have cross sections measuring approximately  $9 \times 5 \text{ \AA}^2$  at the narrowest points (Figure 2.6).<sup>39</sup> The connectivity of the channels is complex, as represented by the surface shown in Figure 2.7.<sup>40</sup>



**Figure 2.6** a) View along the *c* axis of the network constructed from tecton **18** showing a  $3 \times 2 \times 4$  array of unit cells. Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii to reveal the cross sections of the channels. Atoms of hydrogen appear in light gray, atoms of carbon in dark gray, and atoms of nitrogen in black. b) Enlarged view of the cross section of the larger channels along *c*.



**Figure 2.7** Stereoscopic representation of interconnected channels within the network constructed from tecton **18**. The image shows a  $2 \times 2 \times 4$  array of unit cells viewed along the  $c$  axis. The outsides of the channels appear in light gray, and dark gray is used to show where the channels are cut by the boundaries of the array. The surface of the channels is defined by the possible loci of the center of a sphere of diameter  $4 \text{ \AA}$  as it rolls over the surface of the ordered network.<sup>40</sup>

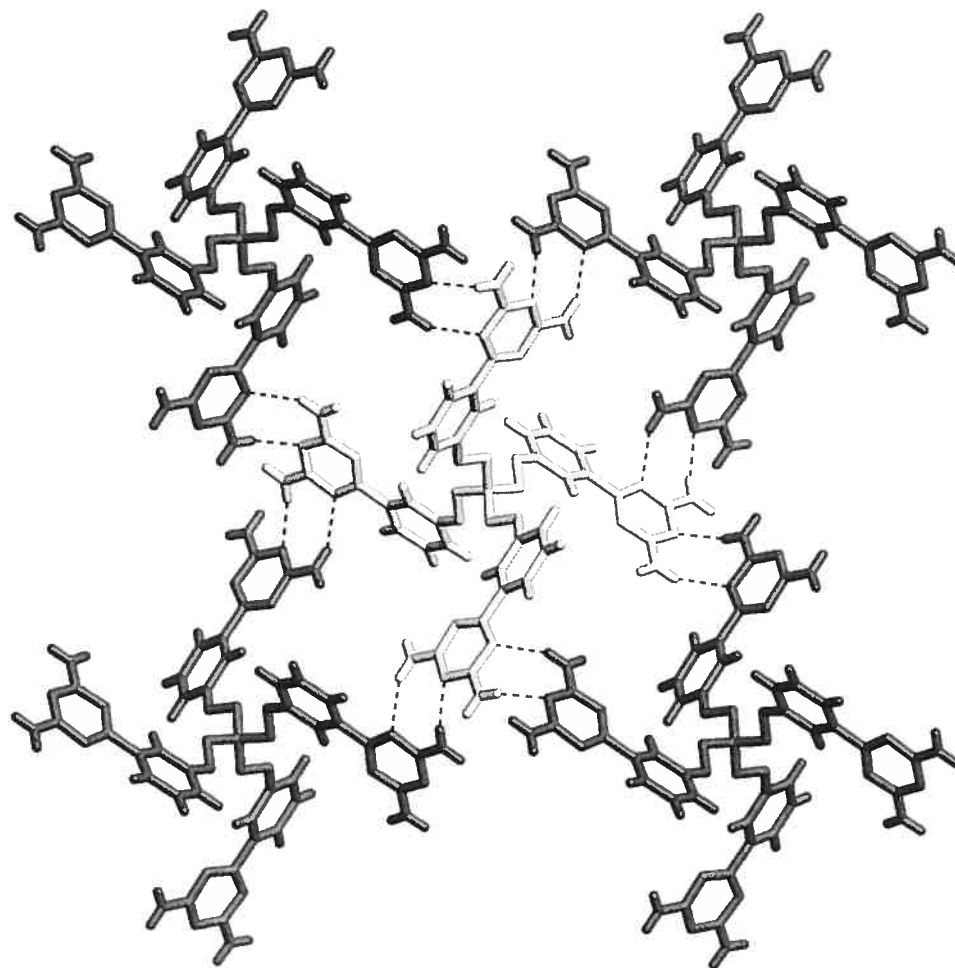
In this structure, some of the molecules of DMSO and all of the molecules of dioxane are disordered, potentially mobile, and located in interconnected channels that in principle provide redundant paths of escape from the crystals. Moreover, the crystals are held together by robust networks of hydrogen bonds. As a result, guests can be exchanged in single crystals without loss of crystallinity. For example, single crystals of estimated composition  $\mathbf{18} \bullet 5 \text{ DMSO} \bullet 6 \text{ dioxane}$ <sup>33</sup> and approximate dimensions  $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$  were suspended in tetrahydrofuran (THF) at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h. The recovered solid remained transparent and morphologically unchanged, and it continued to diffract and to exhibit uniform extinction between crossed polarizers. Single-crystal X-ray diffraction

established that the space group remained unchanged, but the unit cell parameters varied in a modest but significant way; in particular,  $V$  decreased by 13% from 9660(2) Å<sup>3</sup> to 8435(45) Å<sup>3</sup>. Analysis of the product by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in solution established that included dioxane had been replaced by THF but that only part of the included DMSO had been exchanged. These results suggest that exchange involves disordered molecules of DMSO and dioxane included as guests in crystals of tecton **18**; in contrast, there is little or no exchange of molecules of DMSO that are ordered because they are an integral part of the hydrogen-bonded network or because they form extraneous hydrogen bonds with the network. The observed contraction of the unit cell is presumably a consequence of replacing a larger guest (dioxane) by a smaller guest (THF), and it allows the inner surface of the network to optimize its interactions with the new guest.

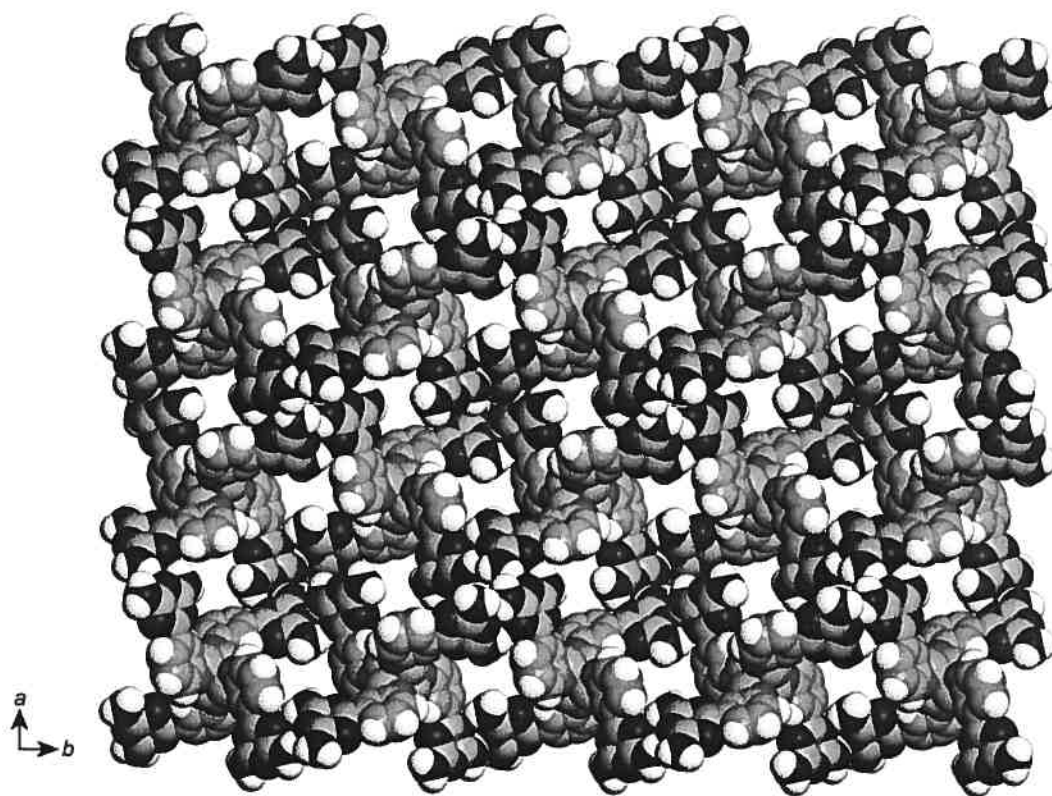
#### **Porous Hydrogen-Bonded Network Constructed from Isomeric Tecton 19.**

Tecton **19** crystallized from DMSO/dioxane in the tetragonal space group  $I4_1/a$  as an inclusion compound of well-defined composition **19** • 8 dioxane,<sup>41</sup> and its structure is shown in Figures 2.8-2.10. As expected, tecton **19** behaves like analogues **2**, **8** and **18** and self-associates by hydrogen bonding of its diaminotriazine groups to form an open three-dimensional network with significant volume for the inclusion of guests. In this case, each tecton forms a total of sixteen hydrogen bonds with four neighboring tectons to create the simple and symmetric pattern shown in Figure 2.8, and a non-interpenetrated diamondoid network is formed.<sup>42</sup> The diaminotriazine groups of each tecton interact according to the normal motif **56**.<sup>8-10</sup> Like tecton **18** and pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**), tecton **19** has a conformation that deviates significantly from tetrahedral geometry, and the C-C-C angles defined by the central carbon atom and the para phenyl carbon atoms of the core have the values 74.6° and 129.2°.

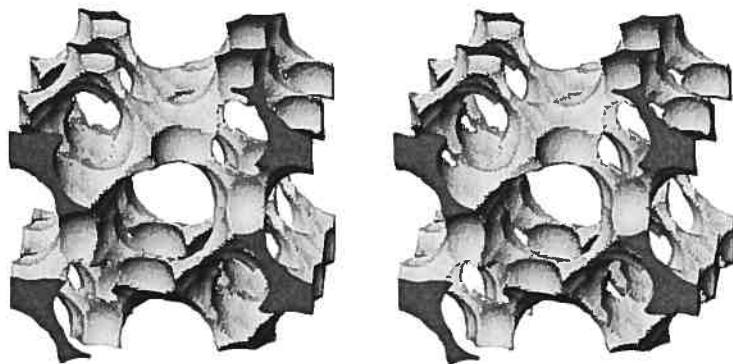




**Figure 2.8** View of the structure of crystals of tecton 19 grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (light gray) surrounded by four hydrogen-bonded neighbors (dark gray). Hydrogen bonds appear as broken lines, and all guests and some atoms of hydrogen have been omitted for clarity.



**Figure 2.9** View along the  $c$  axis of the network constructed from tecton 19 showing a  $2 \times 2 \times 2$  array of unit cells. Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii to reveal the cross sections of the channels. Atoms of hydrogen appear in light gray, atoms of carbon in dark gray, and atoms of nitrogen in black.



**Figure 2.10** Stereoscopic representation of interconnected channels within the network constructed from tecton **19**. The image shows a  $1 \times 1 \times 2$  array of unit cells viewed along the  $c$  axis. The outsides of the channels appear in light gray, and dark gray is used to show where the channels are cut by the boundaries of the array. The surface of the channels is defined by the possible loci of the center of a sphere of diameter  $4 \text{ \AA}$  as it rolls over the surface of the ordered tectonic network.<sup>40</sup>

Approximately 57% of the volume of crystals of tecton **19** remains available for including guests in interconnected channels.<sup>36,37</sup> Cross sections of channels along the  $c$  axis measure approximately  $4 \times 2 \text{ \AA}^2$  (Figure 2.9),<sup>39</sup> and the connectivity of the channels is represented by the surface shown in Figure 2.10.<sup>40</sup> The included molecules of dioxane are all well-ordered, and both atoms of oxygen simultaneously accept hydrogen bonds from NH groups of diaminotriazines that are exposed on the walls of the channels. This arrangement makes the network and its guest highly complementary and explains two unusual observations:

- 1) No DMSO is included in crystals of tecton **19** grown from DMSO/dioxane, whereas large amounts of DMSO are included in crystals of isomer **18** grown under similar conditions.
- 2) Replacement of dioxane by THF or other polar solvents in single crystals of tecton **19** fails to give crystalline products.

### Conclusions

Substituted derivatives of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**) are easy to make and are promising four-armed cores for building complex molecular and supramolecular structures. Diaminotriazine groups can be attached to produce tectons **18** and **19**, which crystallize to form networks held together by multiple hydrogen bonds. In these structures, the inherent flexibility of the pentaerythrityl tetraphenyl ether core allows tectons **18** and **19** to adopt conformations that deviate substantially from tetrahedral geometry. Surprisingly, this flexibility does not favor the formation of close-packed guest-free structures. Instead, the crystals include large amounts of guests, which occupy interconnected channels. These observations suggest that further exploration of the use of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**) and related cores in crystal engineering will be highly productive.

### Experimental Section

**Tetrakis[(4-fluorophenoxy)methyl]methane (19). Synthesis 1.** A stirred mixture of pentaerythrityl tetraosylate (4.00 g, 5.31 mmol),<sup>24</sup> 4-fluorophenol (2.98 g, 26.6 mmol), and NaOH (1.06 g, 26.5 mmol) in DMF (20 mL) was heated at reflux for 24 h. The solution was then cooled, water (100 mL) was added, and the mixture was extracted twice with diethyl ether. The organic layers were combined, washed with water and brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removal of volatiles under reduced pressure left a residue that was purified

by flash chromatography (silica, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30%)/hexane (70%), *R<sub>f</sub>* 0.53) to give tetrakis[(4-fluorophenoxy)methyl]methane (**19**; 1.36 g, 2.65 mmol, 50%) as a colorless solid: mp 114–115 °C; IR (KBr) 3078, 2948, 2885, 1600, 1505, 1467, 1296, 1244, 1212, 1095, 1060, 1037, 825, 789, 761, 514 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.11 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, <sup>3</sup>*J<sub>F</sub>* = 8.2 Hz, 8H), 6.92 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, <sup>4</sup>*J<sub>F</sub>* = 4.3 Hz, 8H), 4.36 (s, 8H); <sup>19</sup>F NMR (376.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -126.1; <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.6 (d, <sup>1</sup>*J<sub>F</sub>* = 238.7 Hz), 155.1 (d, <sup>4</sup>*J<sub>F</sub>* = 1.4 Hz), 116.0 (d, <sup>2</sup>*J<sub>F</sub>* = 23.0 Hz), 115.9 (d, <sup>3</sup>*J<sub>F</sub>* = 7.1 Hz), 67.4, 45.1; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>F<sub>4</sub> *m/e* 512.161073, found 512.162644. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 67.96; H, 4.72. Found: C, 67.63; H, 4.66.

**Tetrakis[(4-fluorophenoxy)methyl]methane (19). Synthesis 2.** A mixture of pentaerythrityl tetratosylate (2.00 g, 2.66 mmol),<sup>24</sup> 4-fluorophenol (1.49 g, 13.3 mmol), and NaOH (0.503 g, 12.6 mmol) in anhydrous ethanol (20 mL) was heated in a sealed tube at 170 °C for 24 hours. A work-up identical to the one described above in Synthesis 1 afforded tetrakis[(4-fluorophenoxy)methyl]methane (**19**; 1.06 g, 2.07 mmol, 78%).

**Tetrakis[(3-fluorophenoxy)methyl]methane (20).** By the method of Synthesis 1, pentaerythrityl tetratosylate (4.00 g, 5.31 mmol)<sup>24</sup> and 3-fluorophenol (2.98 g, 26.6 mmol) were converted into crude tetrakis[(3-fluorophenoxy)methyl]methane (**20**), which was purified as described in Synthesis 1 (*R<sub>f</sub>* 0.56) to give the product as a colorless solid (2.40 g, 4.68 mmol, 88%): mp 68 °C; IR (KBr) 3068, 2939, 2889, 1618, 1592, 1491, 1466, 1277, 1266, 1161, 1134, 1045, 1036, 961, 843, 778, 756, 680, 516 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.22 (dt, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J<sub>F</sub>* = 6.9 Hz, 4H), 6.73–6.63 (m, 12H), 4.32 (s, 8H); <sup>19</sup>F NMR (282.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -111.8; <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.8 (d, <sup>1</sup>*J<sub>F</sub>* = 245.6 Hz), 160.1 (d, <sup>3</sup>*J<sub>F</sub>* = 10.9 Hz), 130.5 (d, <sup>3</sup>*J<sub>F</sub>* = 10.0 Hz), 110.5 (d, <sup>4</sup>*J<sub>F</sub>* = 2.9 Hz), 108.3 (d, <sup>2</sup>*J<sub>F</sub>* = 21.3 Hz), 102.6 (d, <sup>2</sup>*J* = 24.9 Hz), 66.7, 44.8; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>F<sub>4</sub> *m/e* 512.161073, found 512.161401. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 67.96; H, 4.72. Found: C, 67.53; H, 4.88.

**Tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (21).**<sup>25</sup> A mixture of pentaerythrityl tetratosylate (48.1 g, 63.9 mmol)<sup>24</sup> and sodium 4-nitrophenolate (51.4 g, 319 mmol) in anhydrous ethanol (500 mL) was heated in a sealed tube at 170 °C for 20 h. The mixture was cooled and filtered to separate a solid, which was washed first with water until the washings were no longer yellow and then with methanol. The solid was crystallized twice from DMSO to afford pure tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (**21**; 28.3 g, 45.6 mmol, 71%) as small light-brown crystals: mp 274-275 °C (lit.<sup>25</sup> mp 274 °C); IR (KBr) 3108, 3080, 2959, 1608, 1592, 1514, 1497, 1461, 1343, 1251, 1174, 1111, 1050, 1032, 852, 755, 690, 657 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 373 K) δ 8.18 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 8H), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 8H), 4.52 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 373 K) δ 162.9, 141.2, 124.8, 114.8, 67.1, 44.4; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 621 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 56.13; H, 3.90; N, 9.03. Found: C, 55.98; H, 3.81; N, 8.98.

**General Procedure for Synthesizing Substituted Pentaerythrityl Tetraphenyl Ethers 22-35.** A stirred mixture of pentaerythrityl tetratosylate (4.00 g, 5.31 mmol),<sup>24</sup> a substituted phenol (26.6 mmol), and NaOH (1.06 g, 26.5 mmol) in DMF (20 mL) was heated at reflux for 16 h. DMF was then removed by distillation under reduced pressure, and a 3:1 mixture of water:methanol (100 mL) was added to the residue. The resulting solid was separated by filtration, washed with water and methanol, dried under vacuum, and then crystallized to afford the desired substituted pentaerythrityl tetraphenyl ether.

**Tetrakis[(3-nitrophenoxy)methyl]methane (22).** The product was synthesized from 3-nitrophenol by the general procedure summarized above and crystallized from DMSO to give tetrakis[(3-nitrophenoxy)methyl]methane (**22**; 2.75 g, 4.43 mmol, 83%) as beige crystals: mp 192 °C; IR (KBr) 3098, 2937, 1616, 1582, 1521, 1460, 1351, 1246, 1026, 1013, 819, 736, 668 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.78 (s, 4H), 7.77 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H), 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 4H), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H), 4.49 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 158.9, 148.6, 130.7, 122.0, 115.9, 109.2, 66.6, 44.8;

MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  621 (M+1). Anal. Calcd for  $C_{29}H_{24}N_4O_{12}$ : C, 56.13; H, 3.90; N, 9.03. Found: C, 55.95; H, 3.86; N, 9.04.

**Tetrakis[(4-chlorophenoxy)methyl]methane (23).**<sup>15</sup> The product was synthesized from 4-chlorophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/methanol to provide tetrakis[(4-chlorophenoxy)methyl]methane (**23**; 2.54 g, 4.39 mmol, 83%) as colorless crystals: mp 141-142 °C (lit.<sup>15</sup> mp 141-142 °C); IR (KBr) 3071, 2938, 2888, 1595, 1580, 1491, 1467, 1288, 1240, 1167, 1090, 1055, 1037, 824, 712, 672, 505  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.23 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 8H), 6.84 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 8H), 4.29 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  157.4, 129.6, 126.3, 116.1, 67.0, 45.0; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  576. Anal. Calcd for  $C_{29}H_{24}Cl_4O_4$ : C, 60.22; H, 4.18. Found: C, 60.07; H, 4.19.

**Tetrakis[(3-chlorophenoxy)methyl]methane (24).** The product was synthesized from 3-chlorophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/methanol to produce tetrakis[(3-chlorophenoxy)methyl]methane (**24**; 2.50 g, 4.32 mmol, 81%) as colorless crystals: mp 83 °C; IR (KBr) 3064, 2940, 2887, 1595, 1577, 1484, 1463, 1428, 1308, 1243, 1152, 1096, 1052, 1038, 888, 841, 773, 667  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.20 (t,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H), 6.95 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H), 6.94 (s, 4H), 6.81 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H), 4.31 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  159.4, 135.1, 130.5, 121.6, 115.2, 113.3, 66.6, 44.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  576. Anal. Calcd for  $C_{29}H_{24}Cl_4O_4$ : C, 60.22; H, 4.18. Found: C, 59.89; H, 4.20.

**Tetrakis[(4-bromophenoxy)methyl]methane (25).**<sup>15</sup> The product was synthesized from 4-bromophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/hexane to afford tetrakis[(4-bromophenoxy)methyl]methane (**25**; 3.28 g, 4.34 mmol, 82%) as colorless crystals: mp 153-154 °C (lit.<sup>15</sup> mp 153-157 °C); IR (KBr) 3095, 2927, 2880, 1591, 1579, 1486, 1463, 1452, 1286, 1233, 1172, 1071, 1026, 1001, 826, 810, 677, 505  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.37 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 8H), 6.81 (d,  $^3J = 8.9$  Hz, 8H), 4.31 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  157.9, 132.5, 116.6, 113.7,

66.8, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 752. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 46.07; H, 3.20. Found: C, 46.16; H, 3.20.

**Tetrakis[(3-bromophenoxy)methyl]methane (26).** The product was synthesized from 3-bromophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/hexane to give tetrakis[(3-bromophenoxy)methyl]methane (**26**; 3.50 g, 4.63 mmol, 87%) as colorless crystals: mp 120-121 °C; IR (KBr) 3059, 2938, 2885, 1594, 1573, 1479, 1462, 1424, 1306, 1239, 1154, 1036, 866, 842, 774, 677 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.16-7.09 (m, 12H), 6.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 4.30 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.4, 130.8, 124.6, 123.1, 118.1, 113.8, 66.6, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 752. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 46.07; H, 3.20. Found: C, 45.88; H, 3.10.

**Tetrakis[(2-bromophenoxy)methyl]methane (27).** The product was synthesized from 2-bromophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/hexane to provide tetrakis[(2-bromophenoxy)methyl]methane (**27**; 3.03 g, 4.01 mmol, 76%) as colorless crystals: mp 119 °C; IR (KBr) 3063, 2941, 2883, 1585, 1572, 1482, 1463, 1441, 1278, 1245, 1054, 1030, 747, 665 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.51 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.28 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.3, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 4H), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 4H), 6.85 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.9, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 4H), 4.62 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.0, 133.3, 128.8, 122.4, 113.6, 112.5, 67.6, 46.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 752. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 46.07; H, 3.20. Found: C, 46.49; H, 3.20.

**Tetrakis[(4-iodophenoxy)methyl]methane (28).** The product was synthesized from 4-iodophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/methanol to produce tetrakis[(4-iodophenoxy)methyl]methane (**28**; 4.03 g, 4.27 mmol, 80%) as colorless crystals: mp 163 °C; IR (KBr) 3063, 2936, 2884, 1584, 1484, 1465, 1282, 1238, 1173, 1049, 1001, 811, 683, 633, 504 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H), 6.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H), 4.26 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz,



$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.7, 138.5, 117.2, 83.6, 66.7, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  944. Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{I}_4\text{O}_4$ : C, 36.89; H, 2.56. Found: C, 36.52; H, 2.43.

**Tetrakis[(3-iodophenoxy)methyl]methane (29).** The product was synthesized from 3-iodophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/methanol to afford tetrakis[(3-iodophenoxy)methyl]methane (**29**; 4.47 g, 4.73 mmol, 89%) as colorless crystals: mp 134-135 °C; IR (KBr) 3078, 3051, 2933, 2882, 1587, 1567, 1476, 1460, 1417, 1303, 1236, 1157, 1033, 989, 854, 843, 774, 677  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.31-7.28 (m, 8H), 7.00 (dd,  $^3J = 8.1$ ,  $^3J = 7.9$  Hz, 4H), 6.88 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 4H), 4.27 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.2, 131.0, 130.6, 124.0, 114.4, 94.6, 66.5, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  944. Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{I}_4\text{O}_4$ : C, 36.89; H, 2.56. Found: C, 37.03; H, 2.44.

**Tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (30).**<sup>26</sup> The product was synthesized from 4-cyanophenol by the general procedure summarized above and crystallized from 2-methoxyethanol to afford tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (**30**; 2.58 g, 4.77 mmol, 90%) as colorless crystals: mp 217-218 °C (lit.<sup>26</sup> mp 222-224 °C); IR (KBr) 3100, 3071, 2944, 2895, 2229, 1603, 1574, 1509, 1469, 1308, 1250, 1172, 1113, 1046, 1026, 839, 549  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.59 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 6.99 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 4.41 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.5, 134.3, 119.0, 115.4, 105.3, 66.5, 44.7; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  541 (M+1). Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 73.32; H, 4.48; N, 10.36. Found: C, 73.05; H, 4.57, N, 10.32.

**Tetrakis[(3-cyanophenoxy)methyl]methane (31).** The product was synthesized from 3-cyanophenol by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/hexane to give tetrakis[(3-cyanophenoxy)methyl]methane (**31**; 2.64 g, 4.88 mmol, 92%) as colorless crystals: mp 151-152 °C; IR (KBr) 3075, 3034, 2948, 2231, 1598, 1491, 1464, 1430, 1330, 1289, 1259, 1165, 1026, 939, 849, 787, 688  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.40 (dd,  $^3J = 8.1$  Hz,  $^3J = 7.8$  Hz, 4H), 7.29 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 4H), 7.19 (s, 4H),

7.17 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 8H), 4.38 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.5, 130.7, 125.5, 120.0, 118.5, 117.7, 113.6, 66.5, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  541 (M+1). Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 73.32; H, 4.48; N, 10.36. Found: C, 73.01; H, 4.42, N, 10.35.

**Tetrakis[(4-formylphenoxy)methyl]methane (32).**<sup>20</sup> The product was synthesized from 4-hydroxybenzaldehyde under an inert atmosphere of  $\text{N}_2$  by the general procedure summarized above and crystallized from benzene/hexane to afford tetrakis[(4-formylphenoxy)methyl]methane (**32**; 2.06 g, 3.73 mmol, 70%) as colorless crystals: mp 178-179 °C (lit.<sup>20</sup> mp 179-180 °C; IR (KBr) 3067, 2943, 2827, 2804, 2727, 1689, 1600, 1577, 1508, 1316, 1245, 1214, 1159, 1054, 1036, 870, 834, 683, 618  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  9.87 (s, 4H), 7.82 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 7.06 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 4.50 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  191.1, 163.3, 132.0, 130.5, 114.6, 66.7, 44.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) 553 (M + 1); HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}_8$   $m/e$  553.18622, found 553.18736 (M+1). Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_8$ : C, 71.73; H, 5.11. Found: C, 71.35; H, 5.07.

**Tetrakis[(3,5-dibromophenoxy)methyl]methane (33).** The product was synthesized from pentaerythrityl tetratosylate (2.00 g, 2.66 mmol),<sup>24</sup> 3,5-dibromophenol (**36**; 3.35 g, 13.3 mmol), and NaOH (0.531 g, 13.3 mmol) by the general procedure summarized above. The crude product was crystallized from benzene/hexane to give tetrakis[(3,5-dibromophenoxy)methyl]methane (**33**; 1.80 g, 1.68 mmol, 63%) as colorless crystals: mp 196 °C; IR (KBr) 3086, 2936, 2886, 1583, 1561, 1435, 1418, 1251, 1228, 1053, 1038, 895, 828, 745, 662  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.29 (t,  $^4J = 1.3$  Hz, 4H), 7.02 (d,  $^4J = 1.3$  Hz, 8H), 4.24 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.5, 127.6, 123.5, 117.2, 66.5, 45.0; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1072. Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Br}_8\text{O}_4$ : C, 32.50; H, 1.88. Found: C, 32.69; H, 1.79.

**Tetrakis[(3,5-diiodophenoxy)methyl]methane (34).** The product was synthesized from pentaerythrityl tetratosylate (392 mg, 0.521 mmol),<sup>24</sup> 3,5-diiodophenol (**37**; 900 mg,

2.60 mmol), and NaOH (104 mg, 2.60 mmol) by the general procedure summarized above. The crude product was crystallized from benzene/methanol to provide tetrakis[(3,5-diiodophenoxy)methyl]methane (**34**; 601 mg, 0.415 mmol, 80%) as beige crystals of a 2:1 solvate with benzene: mp 226 °C; IR (KBr) 3066, 2938, 2881, 1570, 1546, 1427, 1411, 1254, 1224, 1035, 876, 827, 708, 679, 666  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.67 (t,  $^4J = 1.3$  Hz, 4H), 7.37 (s, Ph-H), 7.22 (d,  $^4J = 1.3$  Hz, 8H), 4.18 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.1, 138.7, 128.6 (Ph-H), 123.7, 94.9, 66.4, 45.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1448. Anal. Calcd for  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{I}_8\text{O}_4 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_6$ : C, 25.85; H, 1.56. Found: C, 25.93; H, 1.47.

**Tetrakis[(3,5-dimethoxyphenoxy)methyl]methane (35).** The product was synthesized from 3,5-dimethoxyphenol (4.10 g, 26.6 mmol) by the general procedure summarized above. The crude product was crystallized from benzene/methanol to afford tetrakis[(3,5-dimethoxyphenoxy)methyl]methane (**35**; 2.53 g, 3.72 mmol, 70%) as colorless crystals: mp 107 °C; IR (KBr) 3005, 2951, 2841, 1621, 1593, 1476, 1426, 1194, 1147, 1064, 818, 681  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.14 (d,  $^3J = 1.3$  Hz, 8H), 6.11 (t,  $^3J = 1.3$  Hz, 4H), 4.31 (s, 8H), 3.78 (s, 24H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  161.6, 160.9, 93.7, 93.6, 66.7, 55.5, 44.7; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  681 (M+1). Anal. Calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$ : C, 65.28; H, 6.52. Found: C, 65.19; H, 6.55.

**3,5-Dibromophenol (36).**<sup>28</sup> A solution of 1,3,5-tribromobenzene (20.0 g, 63.5 mmol) in diethyl ether (300 mL) was stirred at -78 °C under  $\text{N}_2$  and treated dropwise with butyllithium (25.4 mL, 2.50 M in hexane, 63.5 mmol). The resulting mixture was kept at -78 °C for 45 min, and then  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  (10.7 mL, 95.5 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at -78 °C for 20 min, and then the temperature was allowed to rise to 25 °C. After addition of aqueous HCl (1 N, 50 mL), the organic phase was separated, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was dissolved in aqueous NaOH (1 N, 250 mL), the resulting solution was stirred and treated dropwise at 0 °C with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 mL, 30% w/w), and stirring was continued until no more gas was evolved (3 h). The mixture was then filtered, and the pH was reduced to 2

by addition of aqueous HCl (6 N). The acidified mixture was extracted twice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and the organic layers were combined and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removal of volatiles by evaporation under reduced pressure left a residue of 3,5-dibromophenol (**36**; 12.2 g, 48.4 mmol, 76%) as an off-white solid: mp 79 °C (lit.<sup>28b</sup> mp 80 °C; lit.<sup>28c</sup> mp 76-79 °C); IR (KBr) 3200 (b), 3063, 2941, 2884, 1585, 1573, 1481, 1462, 1441, 1279, 1244, 1053, 1029, 841, 747, 666 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.25 (t, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H), 6.96 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H), 5.36 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 157.0, 126.8, 123.3, 118.1; MS (MAB) calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O *m/e* 249.86334, found 249.86337. Anal. Calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O: C, 28.61; H, 1.60. Found: C, 28.64; H, 1.44.

**3,5-Diiodophenol (37).**<sup>29</sup> A sample of 1,3,5-triiodobenzene (3.00 g, 6.58 mmol) was subjected to the same procedure used to synthesize 3,5-dibromophenol (**36**). Crystallization of the crude product from CHCl<sub>3</sub> provided 3,5-diiodophenol (**37**; 1.57 g, 4.54 mmol, 69%) as colorless crystals: mp 103-104 °C (lit.<sup>29</sup> mp 102-104 °C); IR (KBr) 3200 (b), 3070, 1576, 1558, 1410, 1212, 874, 841, 712, 665 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.64 (s, 1H), 7.19 (s, 2H), 4.75 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.4, 138.1, 124.5, 94.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 346. Anal. Calcd for C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub>O: C, 20.83; H, 1.17. Found: C, 20.90; H, 1.04.

**Tetrakis[[[(4'-bromo-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (38).** A mixture of pentaerythrityl tetratosylate (2.00 g, 2.66 mmol),<sup>24</sup> 4'-bromo-4-hydroxybiphenyl (3.31 g, 13.3 mmol), and NaOH (0.532 g, 13.3 mmol) in DMF (20 mL) was heated at reflux for 36 hours. The mixture was allowed to cool, water (200 mL) was added, and the resulting precipitate was separated by filtration and washed with water and methanol. The crude solid was crystallized from benzene to give tetrakis[[[(4'-bromo-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (**38**; 2.32 g, 2.19 mmol, 82%) as colorless crystals: mp 190-191 °C; IR (KBr) 3035, 2949, 1605, 1516, 1481, 1466, 1238, 1174, 1038, 999, 811, 736, 504 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 7.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 7.39 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 7.02 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 4.45 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.8, 139.8, 133.2, 132.0, 128.5, 128.2, 121.1, 115.3, 66.8, 45.1; MS (FAB, 3-

nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1056. Anal. Calcd for  $C_{53}H_{40}Br_4O_4$ : C, 60.03; H, 3.80. Found: C, 60.22; H, 3.71.

**Tetrakis[[[(4'-iodo-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (39).** A mixture of pentaerythrityl tetratosylate (0.578 g, 0.768 mmol),<sup>24</sup> 4-hydroxy-4'-iodobiphenyl (1.00 g, 3.38 mmol),  $K_2CO_3$  (0.467 g, 3.38 mmol), and tetrabutylammonium bromide (0.272 g, 0.841 mmol) in DMF (12 mL) was heated at reflux for 36 hours. The mixture was allowed to cool, water (200 mL) was added, and the resulting precipitate was separated by filtration and washed with water and methanol. The crude solid was crystallized from benzene to produce tetrakis[[[(4'-iodo-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (39; 0.789 g, 0.632 mmol, 82%) as colorless crystals: mp 221 °C; IR (KBr) 3034, 2933, 2879, 1605, 1515, 1479, 1466, 1239, 1174, 997, 807  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.73 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 7.47 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 7.26 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 7.02 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 4.44 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  158.8, 140.4, 138.0, 133.2, 128.8, 128.2, 115.3, 92.5, 66.8, 45.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1248. Anal. Calcd for  $C_{53}H_{40}I_4O_4$ : C, 50.99; H, 3.23. Found: C, 51.23; H, 3.16.

**Tetrakis[[[(4'-cyano-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (40).** The crude product was prepared from pentaerythrityl tetratosylate (1.54 g, 2.05 mmol),<sup>24</sup> 4-cyano-4'-hydroxybiphenyl (2.00 g, 10.2 mmol), and NaOH (0.410 g, 10.2 mmol) by the method described above for compound 38. Crystallization from 2-methoxyethanol gave tetrakis[[[(4'-cyano-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (40; 1.54 g, 1.82 mmol, 89%) as colorless crystals: mp 167-168 °C; IR (KBr) 3040, 2940, 2225, 1603, 1494, 1462, 1241, 1179, 1032, 1001, 820, 531  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.70 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 8H), 7.63 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 8H), 7.54 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 7.08 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 8H), 4.49 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  159.4, 145.2, 132.8, 132.4, 128.6, 127.3, 119.2, 115.5, 110.5, 66.7, 45.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  845 (M+1). Anal. Calcd for  $C_{57}H_{40}N_4O_4$ : C, 81.02; H, 4.77; N, 6.63. Found: C, 81.02; H, 4.97; N, 6.27.

**Tetrakis[[[4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-yl]oxy]methyl]methane (41).** The crude product was prepared from pentaerythrityl tetratosylate (1.40 g, 1.86 mmol),<sup>24</sup> 4-hydroxy-4'-nitrobiphenyl (2.00 g, 9.29 mmol), and NaOH (0.372 g, 9.30 mmol) by the method described above for compound 38. Crystallization from DMF afforded tetrakis[[[4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-yl]oxy]methyl]methane (41; 1.60 g, 1.73 mmol, 93%) as orange crystals: mp 233 °C; IR (KBr) 3072, 2940, 2885, 1595, 1518, 1340, 1243, 1176, 1109, 1041, 856, 825, 756 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.23 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 8H), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 8H), 7.72 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 8H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 8H), 4.44 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 159.4, 146.1, 146.0, 130.3, 128.6, 127.0, 124.0, 115.5, 66.1, 44.7. Anal. Calcd for C<sub>53</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 68.83; H, 4.36; N, 6.06. Found: C, 68.74; H, 4.31; N, 6.13.

**Tetrakis[(4-aminophenoxy)methyl]methane (42).**<sup>25</sup> A suspension of tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (21; 15.4 g, 24.8 mmol) and 10% Pd/C (1.58 g) in THF (400 mL) was stirred for 70 h at 25 °C under an atmosphere of H<sub>2</sub> (180 psi) in a Parr reactor. The resulting mixture was filtered through Celite, and volatiles were removed from the filtrate by evaporation under reduced pressure. This yielded a residue of tetrakis[(4-aminophenoxy)methyl]methane (42; 12.3 g, 24.6 mmol, 99%) as a colorless solid, which was used without any further purification. Small beige crystals of analytical purity could be grown by slow evaporation of solutions in THF: mp 210-211 °C (lit.<sup>25</sup> mp 205-207 °C); IR (KBr) 3434, 3351, 3050, 2932, 2881, 1625, 1511, 1468, 1232, 1060, 1041, 832, 523 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.66 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 8H), 6.47 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 8H), 4.62 (s, 8H), 4.03 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 150.1, 142.7, 115.8, 114.9, 67.1, 44.6; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 500; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> *m/e* 500.24237, found 500.24150. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 69.58; H, 6.44; N, 11.19. Found: C, 69.33; H, 6.78; N, 10.91.

**Tetrakis[(3-aminophenoxy)methyl]methane (43).** A similar procedure converted tetrakis[(3-nitrophenoxy)methyl]methane (22; 2.40 g; 3.87 mmol) into tetrakis[(3-aminophenoxy)methyl]methane (43; 1.91 g, 3.82 mmol, 99%). Orange crystals of

analytical purity were obtained by crystallization from toluene: mp 112 °C; IR (KBr) 3429, 3338, 3211, 3041, 2935, 2885, 1625, 1601, 1494, 1459, 1334, 1289, 1189, 1159, 1041, 835, 763, 686 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.87 (t, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 4H), 6.20-6.08 (m, 12H), 5.04 (s, 8H), 4.10 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 159.6, 150.0, 129.6, 107.1, 102.1, 99.9, 65.7, 43.9; MS (FAB, thioglycerol) *m/e* 501 (M+1); HRMS (FAB, thioglycerol) calcd for C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> *m/e* 501.25018, found 501.24900 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C, 69.58; H, 6.44; N, 11.19. Found: C, 69.77; H, 6.65; N, 11.13.

**Tetrakis[(4-isocyanatophenoxy)methyl]methane (44).** A solution of triphosgene (1.82 g, 6.13 mmol) in dry THF (10 mL) was added dropwise under N<sub>2</sub> to a stirred solution of tetrakis[(4-aminophenoxy)methyl]methane (**42**; 2.05 g, 4.10 mmol) and triethylamine (4.57 mL, 32.8 mmol) in dry THF (70 mL) at -78 °C. The temperature of the resulting mixture was allowed to rise to 0 °C over 2 h, and solids were removed by filtration through Celite. Volatiles were removed from the filtrate by evaporation under reduced pressure to give tetrakis[(4-isocyanatophenoxy)methyl]methane (**44**; 2.34 g, 3.87 mmol, 94%) as a colorless solid, which was not subjected to further purification: mp 45 °C (softening); IR (KBr) 2945, 2887, 2279, 1524, 1457, 1240, 1172, 1054, 1034, 827, 558 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 4.29 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.8, 126.9, 126.1, 124.6, 116.0, 67.2, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 604.

**Tetrakis[(4-isothiocyantophenoxy)methyl]methane (45).** Thiophosgene (0.237 mL, 3.11 mmol) was added dropwise at -10 °C under N<sub>2</sub> to a stirred solution of tetrakis[(4-aminophenoxy)methyl]methane (**42**; 353 mg, 0.705 mmol) and triethylamine (0.79 mL, 5.7 mmol) in dry THF (12 mL). The temperature of the mixture was allowed to rise to 25 °C during 1 h, water was added, and the resulting solid was separated by filtration and washed with cold methanol. The crude product was crystallized from CHCl<sub>3</sub>/hexane to provide tetrakis(4-isothiocyantophenyl)methane (**45**; 379 mg, 0.567 mmol, 80%) as a colorless solid: mp 149-150 °C; IR (KBr) 3065, 2943, 2883, 2045(bs), 1602, 1580, 1503, 1465, 1301, 1244, 1167, 1055, 1036, 927, 831, 757, 637, 515 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz,

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.15 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 8H), 6.86 (d,  $^3J = 7.9$  Hz, 8H), 4.31 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  157.5, 134.5, 127.2, 124.6, 115.7, 66.8, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  668. Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : C, 57.71; H, 3.82; N, 8.16; S, 18.67. Found: C, 57.74; H, 3.49; N, 8.22; S, 18.57.

**Tetrakis[[4-hydroxymethyl]phenoxy]methyl]methane (46).** A solution of tetrakis[(4-formylphenoxy)methyl]methane (**32**; 3.11 g, 5.63 mmol) in methanol (100 mL) was stirred at  $-10$  °C and treated with  $\text{NaBH}_4$  (2.55 g, 67.4 mmol), added in small portions. The resulting mixture was stirred at  $0$  °C for 30 min and then at  $25$  °C for 7 h. The mixture was poured into cold water (600 mL), and the resulting precipitate was filtered, washed with water, and dried under vacuum. Crystallization from ethanol gave tetrakis[[4-hydroxymethyl]phenoxy]methyl]methane (**46**; 2.57 g, 4.58 mmol, 81%) as a colorless solid: mp  $136$  °C; IR (KBr) 3260 (b), 2927, 2869, 1611, 1587, 1511, 1469, 1236, 1172, 1053, 1007, 825,  $615\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  7.19 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 6.92 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 5.04 (t,  $^3J = 5.5$  Hz, 4H), 4.38 (d,  $^3J = 5.5$  Hz, 8H), 4.25 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  157.6, 135.0, 127.9, 114.3, 66.1, 62.5, 44.5; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  560. Anal. Calcd for  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{O}_8$ : C, 70.70; H, 6.47. Found: C, 70.73; H, 6.64.

**Tetrakis[[4-chloromethyl]phenoxy]methyl]methane (47).** A stirred solution of tetrakis[[4-hydroxymethyl]phenoxy]methyl]methane (**46**; 2.31 g, 4.12 mmol) in dioxane (60 mL) was treated dropwise with  $\text{SOCl}_2$  (2.4 mL, 33 mmol) under  $\text{N}_2$ , and the mixture was then heated at reflux for 16 h. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the residue was crystallized twice from benzene/hexane to give tetrakis[[4-chloromethyl]phenoxy]methyl]methane (**47**; 2.11 g, 3.33 mmol, 81%) as off-white crystals: mp  $170$  °C; IR (KBr) 3044, 2935, 2882, 1610, 1512, 1472, 1305, 1239, 1172, 1063, 1046, 867, 834, 728,  $656, 585\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 6.93 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 4.58 (s, 8H), 4.38 (s, 8H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.0,



130.4, 130.3, 115.0, 66.7, 46.4, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  632. Anal. Calcd for  $C_{33}H_{32}Cl_4O_4$ : C, 62.48; H, 5.08. Found: C, 62.88; H, 5.08.

**Tetraboronic Acid 48.** A solution of tetrakis[(4-bromophenoxy)methyl]methane (**25**; 10.0 g, 13.2 mmol) in THF (300 mL) was stirred vigorously with a mechanical stirrer at  $-78$  °C under dry  $N_2$  and treated dropwise with a solution of butyllithium (26.5 mL, 2.50 M in hexane, 66.3 mmol). The resulting mixture was kept at  $-78$  °C for 45 min, and then  $B(O-iPr)_3$  (15.3 mL, 66.3 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at  $-78$  °C for 20 min and warmed to  $25$  °C during 2 h. After addition of water (20 mL), the mixture was concentrated by partial evaporation of volatiles under reduced pressure. The concentrate was dissolved in aqueous NaOH (1 N, 200 mL), and the solution was washed with dichloromethane. Aqueous HCl (1 N) was then added until the pH was reduced to 2. The resulting precipitate was separated by filtration and dried to afford tetraboronic acid **48** (7.94 g, 12.9 mmol, 98%) as a colorless solid: mp  $>300$  °C; IR (KBr) 3400-2800, 1602, 1409, 1351, 1235, 1183, 1015, 820, 648, 624, 526  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.79 (s, 8H), 7.70 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 8H), 6.93 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 8H), 4.30 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  160.4, 136.0, 126.1, 113.8, 65.8, 44.4; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol/ethylene glycol)  $m/e$  720. Anal. Calcd for  $C_{29}H_{32}B_4O_{12} \cdot 5 H_2O$ : C, 49.35; H, 6.00. Found: C, 48.94; H, 5.98.

**Suzuki Coupling of Tetraboronic Acid 48 with 4-Bromobenzonitrile.** Under  $N_2$ , deoxygenated water (15 mL) and acetonitrile (35 mL) were added to a deoxygenated mixture of tetraboronic acid **48** (1.34 g, 2.18 mmol), 4-bromobenzonitrile (1.98 g, 10.9 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (0.500 g, 0.433 mmol), and  $Na_2CO_3$  (2.31 g, 21.8 mmol). The mixture was stirred at  $80$  °C for 72 h, water (200 mL) was added, and the resulting precipitate was separated by filtration. The crude solid was purified by flash chromatography (silica,  $CH_3COOC_2H_5$  (35%)/hexane (65%),  $R_f$  0.29) to give tetrakis[(4'-cyano-1,1'-biphenyl-4-yl)oxy]methyl]methane (**40**; 1.36 g, 1.61 mmol, 74%) as a colorless solid.

**Tetrakis[(4-carboxyphenoxy)methyl]methane (49).**<sup>31</sup> A mixture of tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (**30**; 2.00 g, 3.70 mmol) and KOH (3.00 g, 53.5 mmol) in ethylene glycol (30 mL) was heated at reflux for 16 h. The solution was then cooled and acidified to pH 1 by the addition of aqueous HCl (1 N). The resulting precipitate was separated by filtration, washed with water, and dried under vacuum to provide tetrakis[(4-carboxyphenoxy)methyl]methane (**49**; 2.22 g, 3.60 mmol, 97%) as a colorless solid: mp >330 °C (lit.<sup>31</sup> mp >300 °C); IR (KBr) 3300-2500 (bs), 1683, 1604, 1428, 1302, 1245, 1173, 1043, 846, 769 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 12.62 (s, 4H), 7.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H), 7.07 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 8H), 4.40 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 166.9, 161.9, 131.3, 123.4, 114.4, 66.3, 44.2; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 613. Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub> • H<sub>2</sub>O: C, 62.46; H, 4.77. Found: C, 62.03; H, 4.61.

**Tetrakis[(3-carboxyphenoxy)methyl]methane (50).** A similar procedure converted tetrakis[(3-cyanophenoxy)methyl]methane (**31**; 493 mg, 0.912 mmol) into tetrakis[(3-carboxyphenoxy)methyl]methane (**50**; 538 mg, 0.873 mmol, 96%), which was obtained as a colorless solid: mp 302-303 °C; IR (KBr) 3300-2500 (bs), 1688, 1592, 1453, 1289, 1243, 1041, 756, 676 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 12.99 (s, 4H), 7.54-7.47 (m, 8H), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H), 7.24 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 4H), 4.38 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 167.1, 158.5, 132.2, 129.8, 122.0, 119.5, 114.9, 66.0, 44.4; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 613. Anal. Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub> • 1.5 H<sub>2</sub>O: C, 61.59; H, 4.86. Found: C, 61.76; H, 4.48.

**Tetrakis[[4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy]methyl]methane (51).**

(Trimethylsilyl)acetylene (3.20 mL, 22.6 mmol) was added dropwise at 25 °C to a stirred mixture of tetrakis[(4-iodophenoxy)methyl]methane (**28**; 4.70 g, 4.98 mmol), CuI (0.0500 g, 0.263 mmol), and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.340 g, 0.484 mmol) in deoxygenated triethylamine (60 mL). The black mixture was kept at 25 °C for 14 h, and volatiles were then removed by evaporation under reduced pressure. The solid residue was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25%)/hexane (75%), *R<sub>f</sub>* 0.24) to give tetrakis[[4-

[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy)methyl]methane (**51**; 3.77 g, 4.57 mmol, 92%) as a colorless solid: mp 143 °C; IR (KBr) 2956, 2149, 1603, 1506, 1247, 1232, 1030, 863, 843, 759, 542  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 6.82 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 4.32 (s, 8H), 0.24 (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.0, 133.7, 116.1, 114.7, 105.2, 92.9, 66.8, 44.9, 0.3; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  825; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{61}\text{O}_4\text{Si}_4$   $m/e$  825.36469, found 825.36470 (M+1). Anal. Calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}_4$ : C, 71.31; H, 7.33. Found: C, 71.07; H, 7.71.

**Tetrakis[[3-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy)methyl]methane (52).** A similar procedure transformed tetrakis[(3-iodophenoxy)methyl]methane (**29**; 1.75 g, 1.85 mmol), CuI (0.0176 g, 0.0924 mmol),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0.130 g, 0.185 mmol), and (trimethylsilyl)acetylene (1.18 mL, 8.35 mmol) into tetrakis[[3-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy)methyl]methane (**52**; 1.46 g, 1.77 mmol, 96%), which was obtained after flash chromatography ( $R_f$  0.36) as a colorless solid:  $T_g$  (TGA) 46.2 °C; IR (KBr) 3072, 2959, 2897, 2158, 1597, 1574, 1469, 1284, 1250, 1174, 1156, 1034, 956, 842, 784, 759, 684, 645  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.19 (dd,  $^3J = 8.2$  Hz,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H), 7.07 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 4H), 7.03 (s, 4H), 6.88 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H), 4.31 (s, 8H), 0.26 (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.4, 129.5, 125.1, 124.3, 117.5, 116.0, 105.0, 94.3, 66.4, 44.9, 0.2; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}_4$   $m/e$  824.35687, found 824.35930. Anal. Calcd for  $\text{C}_{49}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}_4$ : C, 71.31; H, 7.33. Found: C, 71.07; H, 7.84.

**Tetrakis[(4-ethynylphenoxy)methyl]methane (53).** At 25 °C, tetrabutylammonium fluoride (1.0 M in THF, 20 mL, 20 mmol) was added to a stirred solution of tetrakis[[4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy)methyl]methane (**51**; 3.30 g, 4.00 mmol) in THF (50 mL). After 3 h water was added, and the product was extracted with  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . The extracts were dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtered through silica gel. Volatiles were then removed by evaporation under reduced pressure, and the residue was crystallized from  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ /hexane to provide tetrakis[(4-ethynylphenoxy)methyl]methane (**53**; 2.04 g,

3.80 mmol, 95%) as a colorless solid: mp 174 °C; IR (KBr) 3296, 2942, 2893, 2109, 1602, 1506, 1471, 1290, 1244, 1169, 1050, 1029, 833, 609, 535 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 6.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 4.34 (s, 8H), 3.01 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.1, 133.8, 115.0, 114.8, 83.6, 76.3, 66.7, 44.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 536, 537; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for C<sub>37</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub> *m/e* 537.20660, found 537.20450 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>: C, 82.81; H, 5.26. Found: C, 82.82; H, 5.44.

**Tetrakis[(3-ethynylphenoxy)methyl]methane (54).** A similar procedure using tetrakis[[3-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenoxy]methyl]methane (**52**; 845 mg, 1.02 mmol) and tetrabutylammonium fluoride (1.0 M, 5.0 mL, 5.0 mmol) provided tetrakis[(3-ethynylphenoxy)methyl]methane (**54**; 515 mg, 0.960 mmol, 94%) as colorless crystals: mp 118-119 °C; IR (KBr) 3299, 3070, 2946, 2886, 2111, 1594, 1583, 1490, 1462, 1425, 1320, 1283, 1260, 1155, 1041, 858, 789, 686 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.22 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H), 7.07 (s, 4H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H), 4.33 (s, 8H), 3.06 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.3, 129.5, 125.1, 123.2, 117.8, 115.9, 83.4, 76.6, 66.4, 44.7; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 536, 537; HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> *m/e* 536.198760, found 536.197948. Anal. Calcd for C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>: C, 82.81; H, 5.26. Found: C, 82.76; H, 5.31.

**Tecton 18.** A mixture of tetrakis[(4-cyanophenoxy)methyl]methane (**30**; 2.58 g, 4.77 mmol), dicyandiamide (3.21 g, 38.2 mmol), and powdered KOH (1.07 g, 19.1 mmol) in 2-methoxyethanol (90 mL) was heated at reflux for 16 h. The resulting mixture was cooled to 25 °C, and water (100 mL) was added. The resulting precipitate was separated by filtration and washed thoroughly with hot water. The crude solid was crystallized from DMF and triturated with CH<sub>3</sub>OH to give tecton **18** (3.98 g, 4.54 mmol, 95%) as a colorless solid: mp 210-212 °C; IR (KBr) 3500-2900 (bs), 1607, 1539, 1442, 1397, 1243, 1162, 1049, 815 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 6.67 (bs, 16H), 4.43 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 169.7,

167.4, 160.9, 129.9, 129.4, 114.1, 66.4, 44.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  877 (M+1); HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $C_{41}H_{41}N_{20}O_4$   $m/e$  877.361965, found 877.362190 (M+1).

**Tecton 19.** A similar procedure converted tetrakis[(3-cyanophenoxy)methyl]methane (**31**; 600 mg, 1.11 mmol) into tecton **19** (710 mg, 0.810 mmol, 73%), which was obtained as a colorless solid: mp 188-189 °C; IR (KBr) 3500-2900, 1609, 1540, 1446, 1422, 1389, 1236, 1143, 1023, 824, 795, 737, 683, 616  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.87-7.81 (m, 8H), 7.34 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H), 7.16 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H), 6.76 (bs, 16H), 4.43 (s, 8H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  169.8, 167.4, 158.3, 138.7, 129.2, 120.6, 117.4, 113.2, 66.4, 44.3; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  877 (M+1); HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $C_{41}H_{41}N_{20}O_4$   $m/e$  877.361965, found 877.361672 (M+1).

**Crystallization of Tectons 18 and 19.** Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by allowing dioxane to diffuse slowly into solutions of tectons **18** and **19** in DMSO during 1 week at 25 °C. Tecton **18** crystallized as aggregates of colorless needles whereas tecton **19** gave colorless blocks.

**X-ray Crystallographic Studies.** Data were collected using a Bruker SMART 2000 diffractometer with  $CuK\alpha$  radiation at 223 K. The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 and refined with SHELXL-97.<sup>43</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, whereas hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms.

**Structure of Tecton 18.** Crystals of compound **18** belong to the orthorhombic space group  $P2_12_12$  with  $a = 25.711(2)$  Å,  $b = 37.260(3)$  Å,  $c = 10.0841(9)$  Å,  $V = 9660.5(15)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{calcd} = 1.227$  mg/mm<sup>3</sup>, and  $Z = 4$ . Full-matrix least-squares refinements on  $F^2$  led to final residuals  $R_f = 0.1242$ ,  $R_w = 0.3075$ , and  $GoF = 1.244$  for 12458 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ .

**Structure of Tecton 19.** Crystals of compound **19** belong to the tetragonal space group  $I4_1/a$  with  $a = b = 27.734(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4865(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 8065.8(5) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.303 \text{ mg/mm}^3$ , and  $Z = 4$ . Full-matrix least-squares refinements on  $F^2$  led to final residuals  $R_f = 0.0447$ ,  $R_w = 0.1318$ , and  $GoF = 1.047$  for 3737 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ .

**Acknowledgments.** We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation du Québec, the Canada Foundation for Innovation, the Canada Research Chairs Program, and Merck Frosst for financial support. In addition, acknowledgment is made to the donors of the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society, for support of this research.

#### Notes and References

- (1) Boehringer-Ingelheim Fellow, 2001-2002.
- (2) Dunitz, J. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 545. Desiraju, G. R. *Nature Materials* **2002**, *1*, 77. Gavezzotti, A. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 309. Maddox, J. *Nature* **1988**, *335*, 201.
- (3) Nangia, A.; Desiraju, G. R. *Top. Curr. Chem.* **1998**, *198*, 57. Desiraju, G. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.
- (4) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- (5) Mann, S. *Nature* **1993**, *365*, 499.
- (6) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119.
- (7) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.
- (8) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.

- (9) Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Enright, G. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240.
- (10) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, in press.
- (11) Vaillancourt, L.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9746. Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chem.* **1995**, *6*, 171. Wuest, J. D. In *Mesomolecules: From Molecules to Materials*; Mendenhall, G. D., Greenberg, A., Liebman, J. F.; Chapman & Hall: New York, 1995; p 107.
- (12) For reviews, see: Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48. Prins, L. J.; Reinhoudt, D. N.; Timmerman, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2382.
- (13) For other recent studies of crystal engineering using molecules designed to associate by hydrogen bonding, see: Kobayashi, K.; Sato, A.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3035. Feng, Z.; Fan, A.; Valiyaveetil, S.; Vittal, J. J. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 555. Bhogala, B. R.; Nangia, A. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 547. Olenik, B.; Smolka, T.; Boese, R.; Sustmann, R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 183. Walsh, R. D. B.; Bradner, M. W.; Fleischman, S.; Morales, L. A.; Moulton, B.; Rodríguez-Hornedo, R.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 186. Blay, G.; Fernández, I.; Pedro, J. R.; Ruiz-García, R.; Muñoz, M. C.; Cano, J.; Carrasco, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1627. Aakeröy, C. B.; Beatty, A. M.; Helfrich, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14425. Tanaka, T.; Tasaki, T.; Aoyama, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12453. Moorthy, J. N.; Natarajan, R.; Mal, P.; Venugopalan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6530. Kim, S.; Bishop, R.; Craig, D. C.; Dance, I. G.; Scudder, M. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3221. Diskin-Posner, Y.; Patra, G. K.; Goldberg, I. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 296. Beatty, A. M.; Schneider, C. M.; Simpson, A. E.; Zaher, J. L. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 282. Ma, B.-Q.; Zhang, Y.; Coppens, P. *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 7. Field, J. E.; Combariza, M. Y.; Vachet, R. W.; Venkataraman, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2002**, 2260. Ferlay, S.; Félix, O.; Hosseini, M. W.; Planeix, J.-M.; Kyritsakas, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2002**, 702. Aitipamula, S.;

Thallapally, P. K.; Thaimattam, R.; Jaskólski, M.; Desiraju, G. R. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 921. Shan, N.; Bond, A. D.; Jones, W. *Cryst. Eng.* **2002**, *5*, 9. Nguyen, T. L.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11057. Hong, B. H.; Lee, J. Y.; Lee, C.-W.; Kim, J. C.; Bae, S. C.; Kim, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10748. Papaefstathiou, G. S.; MacGillivray, L. R. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3835. Holman, K. T.; Pivovar, A. M.; Swift, J. A.; Ward, M. D. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 107. Ermer, O.; Neudörfl, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* 4961. Zaman, M. B.; Tomura, M.; Yamashita, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5987. Dapporto, P.; Paoli, P.; Roelens, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4930. Vaid, T. P.; Sydora, O. L.; Douthwaite, R. E.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1300. Mak, T. C. W.; Xue, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9860. Sharma, C. V. K.; Clearfield, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4394. Corbin, P. S.; Zimmerman, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3779. Cantrill, S. J.; Pease, A. R.; Stoddart, J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3715. Videnova-Adrabinska, V.; Janeczko, E. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 555. Akazome, M.; Suzuki, S.; Shimizu, Y.; Henmi, K.; Ogura, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6917. Baumeister, B.; Matile, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 913. Chowdhry, M. M.; Mingos, D. M. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3495. Gong, B.; Zheng, C.; Skrzypczak-Jankun, E.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3273. Krische, M. J.; Lehn, J.-M.; Kyritsakas, N.; Fischer, J.; Wegelius, E. K.; Rissanen, K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6701. Fuchs, K.; Bauer, T.; Thomann, R.; Wang, C.; Friedrich, C.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8404. Holý, P.; Závada, J.; Císarová, I.; Podlaha, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 381. Karle, I. L.; Ranganathan, D.; Kurur, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7156. Chin, D. N.; Palmore, G. T. R.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2115. Hanessian, S.; Saladino, R.; Margarita, R.; Simard, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2169. Bhyrappa, P.; Wilson, S. R.; Suslick, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8492. Lambert, J. B.; Zhao, Y.; Stern, C. L. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 229. Adam, K. R.; Atkinson, I. M.; Davis, R. L.; Lindoy, L. F.; Mahinay, M. S.; McCool, B. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 467.



- (14) For an exception, see: Fournier, J.-H.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535.
- (15) Backer, H. J.; Dijken, G. *Rec. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 22.
- (16) For representative applications in macromolecular chemistry, see: Oike, H.; Hamada, M.; Eguchi, S.; Danda, Y.; Tezuka, Y. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2776. Fukui, H.; Yoshihashi, S.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1862. Griffin, A. C.; Lee, C.-M.; St Pourcain, C.B. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *72*, 172. Wilson, L. M. *Liquid Crystals* **1995**, *18*, 381.
- (17) For representative applications in medicinal chemistry, see: Mischiati, C.; Jeang, K.-T.; Feriotto, G.; Breda, L.; Borgatti, M.; Bianchi, N.; Gambari, R. *Antisense Nuc. Acid Drug Dev.* **2001**, *11*, 209. Fundueanu, G.; Esposito, E.; Mihai, D.; Carpov, A.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M.; Nastruzzi, C. *Int. J. Pharmaceutics* **1998**, *170*, 11. Nishimura, Y.; Yasui, W.; Yoshida, K.; Matsuyama, T.; Dohi, K.; Tahara, E. *Jpn. J. Cancer Res.* **1992**, *83*, 723. Collins, R. F.; Davis, M.; Edge, N.; Hill, J. *Brit. J. Pharmacol.* **1958**, *13*, 238.
- (18) For use in the construction of dendrimers, see: Jiang, H.; Lee, S. J.; Lin, W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2149. Cheng, L.; Cox, J. A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 6. Constable, E. C.; Housecroft, C. E.; Cattalini, M.; Phillips, D. *New J. Chem.* **1998**, 193. Zhang, Y.; Thompson, L. K.; Bridson, J. N.; Bubenik, M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5870.
- (19) For other applications, see: Quast, L.; Nieger, M.; Dötz, K. H. *Organometallics* **2000**, *19*, 2179. Kim, J.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F.; Kim, J.; Nachbaur, J.; Nezhadali, A.; Rounaghi, G.; Wei, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3453. Schulte, J. L.; Laschat, S.; Vill, V.; Nishikawa, E.; Finkelmann, H.; Nimtz, M. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2499. Kim, J.; Lindoy, L. F.; Matthews, O. A.; Meehan, G. V.; Nachbaur, J.; Saini, V. *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1917. Janda, P.; Kobayashi, N.; Auburn, P. R.; Lam, H.; Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1109. Smolinski, S.; Deja, I. *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1409.

- (20) Luo, F.-T.; Chen, C.-H. *Heterocycles* **2001**, *55*, 1663.
- (21) Beintema, J.; Terpstra, P.; van Weerden, W. J. *Rec. Trav. Chim.* **1935**, *54*, 627.
- (22) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Acta Crystallogr.* **2003**, *E59*, o799.
- (23) The structure of tetrakis(phenylmethoxy)methane, an isomer of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**5**), has been determined by X-ray crystallography. Latimer, D. R.; Weil, J. A.; Quail, J. W.; Robinson, W. T. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 143.
- (24) Shostakovskii, M. F.; Atavin, A. S.; Mirskova, A. N. *Zh. Obshch. Khim.* **1965**, *35*, 804.
- (25) Ashley, J. N.; Collins, R. F.; Davis, M.; Sirett, N. E. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3298.
- (26) Ferroni, R.; Menegatti, E.; Guarneri, M.; Taddeo, U.; Bolognesi, M.; Ascenzi, P.; Amiconi, G. *Il Farmaco* **1984**, *39*, 901.
- (27) Fournier, J.-H.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 376.
- (28) a) Lin, C.-H.; Tour, J. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7761. b) Ishida, Y.; Jikei, M.; Kakimoto, M.-A. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 698. c) Kraus, R.; Spitteller, G. *Org. Mass Spectrom.* **1989**, *24*, 861.
- (29) Höger, S.; Bonrad, K.; Mourran, A.; Beginn, U.; Möller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5651. Barnes, J. H.; Cookson, R. C.; Dickson, G. T.; Elks, J.; Poole, V. D. *J. Chem. Soc.* **1953**, 1448.
- (30) For other boronic acids derived from pentaerythrityl phenyl ethers, see: Draffin, S. P.; Duggan, P. J.; Duggan, S. A. M. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 917.
- (31) Oike, H.; Imamura, H.; Imaizumi, H.; Tezuka, Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4819.
- (32) Simons, J. K.; Saxton, M. R. *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1963; Collect. Vol. IV, p 78.

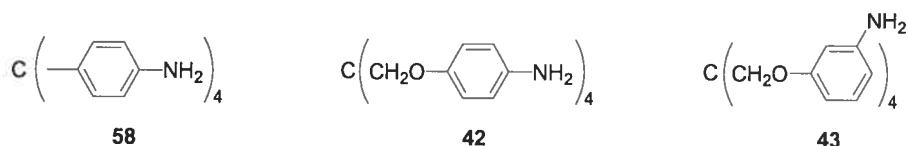
- (33) The composition was estimated by X-ray crystallography and by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of dissolved samples. The amount of any  $\text{H}_2\text{O}$  included could not be determined accurately.
- (34) For discussions of interpenetration in networks, see: Batten, S. R. *CrystEngComm* **2001**, *18*, 1. Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1460.
- (35) An updated list of examples of interpenetration is available on the web site of Dr. Stuart R. Batten at Monash University ([www.chem.monash.edu.au](http://www.chem.monash.edu.au)).
- (36) The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program.<sup>37</sup> PLATON calculates the accessible volume by allowing a spherical probe of variable radius to roll over the internal van der Waals surface of the crystal structure. PLATON uses a default value of 1.20 Å for the radius of the probe, which is an appropriate model for small guests such as water. The van der Waals radii used to define surfaces for these calculations are as follows: C: 1.70 Å, H: 1.20 Å, N: 1.55 Å, O: 1.52 Å, and S: 1.80 Å. If  $V$  is the volume of the unit cell and  $V_g$  is the guest-accessible volume as calculated by PLATON, then the porosity  $P$  in % is given by  $100V_g/V$ .
- (37) Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
- (38) In our calculations of accessible volume, we have not included space occupied by those molecules of DMSO that form an integral part of the hydrogen-bonded network.
- (39) The dimensions of a channel in a particular direction correspond to the cross section of an imaginary cylinder that could be passed through the hypothetical open network in the given direction in contact with the van der Waals surface. Such values are inherently conservative because 1) they measure the cross section at the

most narrow constriction, and 2) they systematically underestimate the sizes of channels that are not uniform and linear.

- (40) Representations of channels were generated by the Cavities option in the program ATOMS (*ATOMS*, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; [www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)).
- (41) The composition was determined by X-ray crystallography and confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of dissolved samples.
- (42) For a review of diamondoid hydrogen-bonded networks, see: Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283.
- (43) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures* and *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Germany, 1997.

## 2.4 Structure cristallographique de la tétramine 42.

Le tétraphénylméthane occupe une place importante dans l'histoire portant sur la corrélation qui existe entre la structure d'une molécule et l'architecture de ses cristaux.<sup>9</sup> Cet intérêt se base sur sa rigidité et sur sa symétrie tétraédrique. Un grand nombre de dérivés synthétiquement accessibles ont été cristallisés et analysés.<sup>10</sup> Dans l'optique de regarder les différences que pourrait apporter le squelette pentaérythrityle tétraphényle éther, des efforts ont été portés sur l'obtention de cristaux de dérivés similaires.



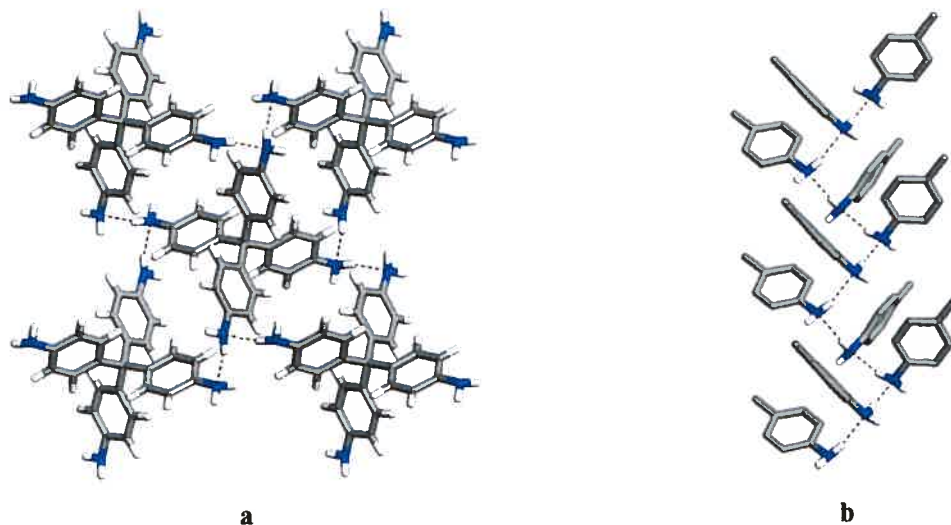
La structure du tétrakis(4-aminophényl)méthane (**58**) révèle la formation d'un réseau compact diamantoïde non-interpénétré (Figure 2.11).<sup>11</sup> Celui-ci est retenu par des ponts hydrogène impliquant les fonctions amine suivant une propagation linéaire spiroïdale selon l'axe *c*. De plus, la structure inclut entre les molécules des interactions de type embrassement phényle (2,2).<sup>12</sup> Afin de comparer les différences que pourrait apporter la flexibilité dans les architectures cristallines, la cristallisation des dérivés **42** et **43** a été entreprise.

<sup>9</sup> Robbins, A., Jeffrey, G. A., Chesick, J. P., Donohue, J., Cotton, F. A., Frenz, B. A. & Murillo, C. A. *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 2395-2399.

<sup>10</sup> (a) Zimmermann, T.J.; Muller, T.J.J. *Synthesis* **2002**, 1157. (b) Thaimattam, R.; Xue, F.; Sarma, J.A.R.P.; Mak, T.C.W.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4432. (c) Guo, W.; Galoppini, E.; Gilardi, R.; Rydja, G.I.; Chen, Y.-H. *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 231. (d) Thaimattam, R.; Sharma, C.V.K.; Clearfield, A.; Desiraju, G.R. *Cryst. Growth Des.* **2001**, 1, 103. (e) Constable, E.C.; Eich, O.; Fenske, D.; Housecroft, C.E.; Johnston, L.A. *Chem.-Eur. J.* **2000**, 6, 4364. (f) Gallopin, E.; Gilardi, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 173. (g) Thaimattam, R.; Reddy, D.S.; Xue, F.; Mak, T.C.W.; Nangia, A.; Desiraju, G.R. *New J. Chem.* **1998**, 22, 143. (h) Lorenzi, G.P.; Manessi, A.; Tirelli, N.C.; Gramlich, V. *Struct. Chem.* **1997**, 8, 435. (i) Reddy, D.S.; Craig, D.C.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4090.

<sup>11</sup> Helzy, F.; Maris, T.; Wuest, J.D. Résultats non-publiés.

<sup>12</sup> Dance, I.; Scudder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1039.



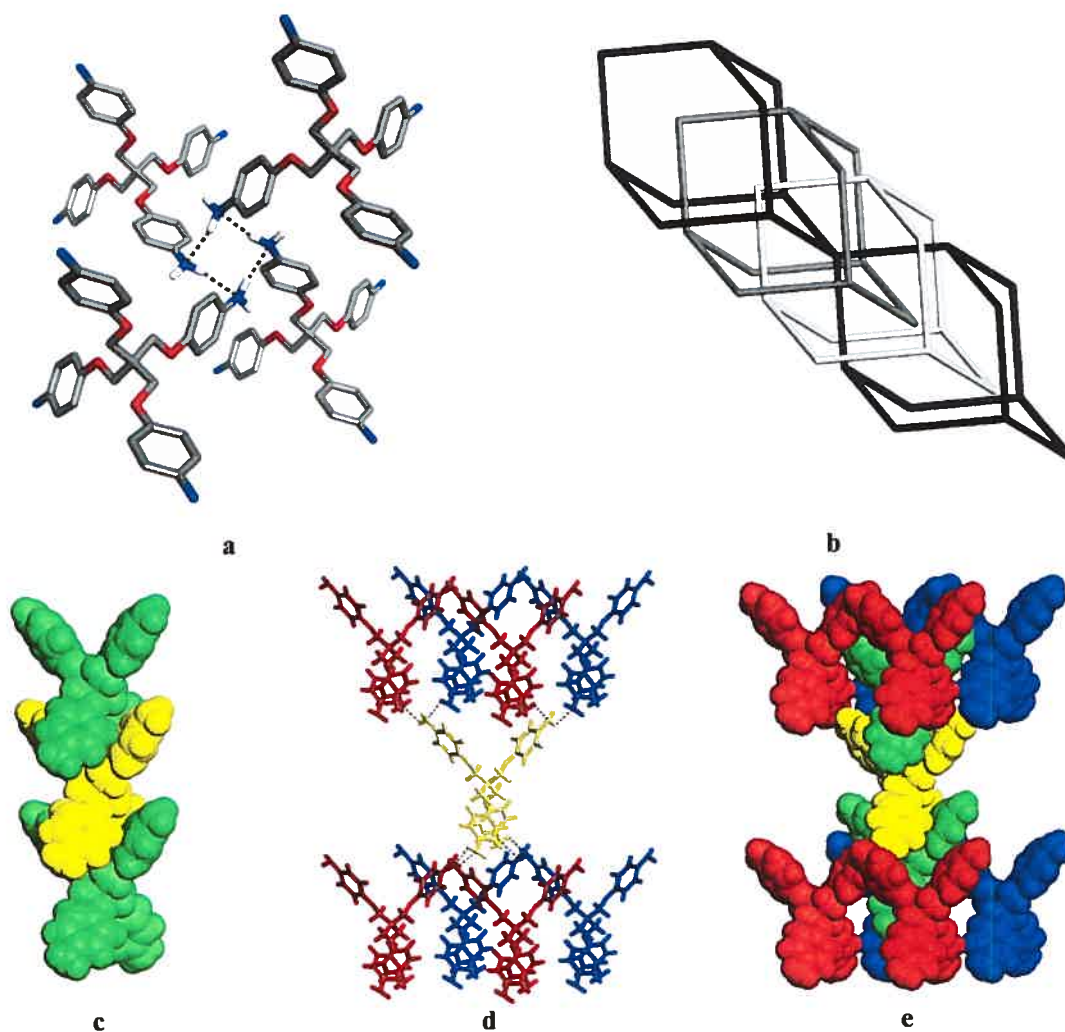
**Figure 2.11** Représentation des ponts hydrogène dans la structure du tecton **58**. a) Les quatre voisins ainsi définis. b) Vue de la propagation linéaire spiroïdale selon l'axe  $c$ .

Des mono-cristaux de la tétramine **42** en forme de bloc sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé dans du THF. Les cristaux appartiennent au groupe d'espace tetragonal I-4 avec  $a = b = 12.7089(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.2149(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1326.84(2) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.253 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0312$ ,  $R_w = 0.0849$  et  $GoF = 1.075$  pour 1183 réflexions observées.

L'analyse dévoile une structure qui n'est pas un complexe d'inclusion et qui, a priori, est assez similaire à celle de son analogue tétraphénylméthyle **58**. La conformation moléculaire du tecton **42** est comparable à celle du pentaérythrityle tétraphényle éther (**9**) avec des angles<sup>13</sup> entre les bras de  $120.3^\circ$  (4 $\times$ ) et de  $89.5^\circ$  (2 $\times$ ). Comme attendu, les fonctions amine participent dans la formation de ponts hydrogène, mais ceux-ci ont une géométrie déformée.<sup>14</sup> En fait, la reconnaissance invoque plutôt la formation d'un tétramère cyclique au lieu de la propagation spiroïdale observée pour l'analogue **58** (Figure 2.12a). Cette reconnaissance conduit à la formation de réseaux diamantoïdes 3 fois interpénétrés où les réseaux sont distants de  $8.21 \text{ \AA}$  selon l'axe  $c$  (Figure 2.12b).

<sup>13</sup> Les angles sont définis par les atomes de carbone en para de chaque cycle et l'atome de carbone central.

<sup>14</sup> Longueur  $\text{H} \cdots \text{N}$  de  $2.54 \text{ \AA}$ , angle  $\text{NH} \cdots \text{N}$  de  $122.8^\circ$  et distance  $\text{N} \cdots \text{N}$  de  $3.18 \text{ \AA}$ .



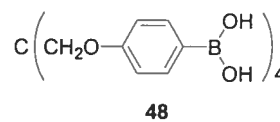
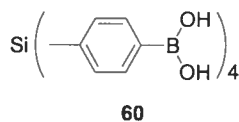
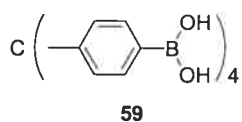
**Figure 2.12** Structure cristallographique de la tétramine 42. **a)** Représentation des ponts hydrogène formés entre les amines de quatre tectons. Les atomes d'hydrogène ont été enlevés pour simplifier la représentation excepté ceux des amines. **b)** Représentation des trois réseaux diamantoïdes interpénétrés définis en joignant l'atome central de chaque tecton avec un atome imaginaire situé au centre des quatre amines liées par ponts hydrogène. Chaque réseau est défini par une couleur grise différente. **c)** Représentation des interactions de type embrassement phényle (2,2) d'un tecton central (jaune) avec ses deux voisins (vert). **d)** Vue des ponts hydrogène formés du tecton central (jaune) avec ses huit voisins (rouge et bleu). **e)** Représentation des dix voisins du tecton central définis par les ponts hydrogènes et les interactions de type embrassement phényle (2,2).

On note également la présence d'interaction de type embrassement phényle (2,2) comme dans les structures des composés **9** et **58** (Figure 2.12c). Chaque tecton participe dans 8 ponts hydrogène avec 8 voisins différents (Figure 2.12d).<sup>15</sup> Par conséquent, chaque tecton interagit avec 10 voisins différents (8 par ponts hydrogène et 2 par embrassement phényle) malgré la simplicité de la structure (Figure 2.12e).

Malheureusement, les cristallisations de l'isomère **43** ne procurent que des agrégats non-utilisables pour la diffraction des rayons-X. D'autres conditions de cristallisation ont été essayées mais demeurent sans succès jusqu'à maintenant. On peut conclure que, comparé au tétraphénylméthane, l'ajout de la fonction  $-\text{CH}_2\text{-O}-$  dans le composé **42** apporte peu de modifications dans l'édifice supramoléculaire résultant. Les structures des composés **42** et **58** sont particulières car elles démontrent qu'il est possible d'obtenir des empilements compacts tout en conservant le caractère directionnel des unités de reconnaissance.

## 2.5 Structure cristallographique du tétra-acide boronique **48**.

Fournier *et al.* ont récemment démontré qu'il est possible d'utiliser des acides boroniques, principalement employés pour les couplages de Suzuki,<sup>16</sup> comme unités liantes directionnelles en tectonique moléculaire. En effet, la cristallisation du tecton **59** dans un mélange AcOEt/hexane procure un réseau diamantoïde 5 fois interpénétré définissant une porosité de 60%. L'analogue **60** génère un système iso-structural avec une augmentation de la porosité à 64%. L'acide boronique dérivé du pentaérythrityle tétraphényle éther **48** représente donc une suite logique pour vérifier si la porosité du système cristallin peut être encore augmentée.



<sup>15</sup> Le tecton **58** à seulement quatre voisins qui sont définis par les ponts hydrogène.

<sup>16</sup> Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.



Des mono-cristaux en forme d'aiguille de l'acide boronique **48** sont obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution du composé dans l'acétone. Les cristaux du composé **48** appartiennent au groupe d'espace orthorhombique Fddd avec  $a = 13.204(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.467(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.953(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 6084(3) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.384 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 8$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0674$ ,  $R_w = 0.1970$  et  $GoF = 1.003$  pour 1450 réflexions observées.

L'analyse des cristaux dévoile une structure différente de celles obtenues pour les analogues tétraphénylméthyles **59** et **60**. Le réseau est un complexe d'inclusion de composition  $\mathbf{48} \cdot \text{H}_2\text{O}$  qui définit une porosité de 19%. Les tectons participent dans des ponts hydrogène intermoléculaires<sup>17</sup> selon le motif d'association trouvé dans les structures des composés **59** et **60** (Figure 2.13a). L'eau présente dans la structure est piégée entre quatre acides boroniques et participe dans quatre ponts hydrogène avec ceux-ci. Par contre, le tecton adopte une conformation moléculaire originale très repliée avec des angles de  $38.4^\circ$  ( $2\times$ ) et  $153.8^\circ$  ( $4\times$ ) entre les bras,<sup>13</sup> ce qui démontre la très grande flexibilité de l'unité pentaérythrityle (Figure 2.13b). De plus, cette conformation permet la formation insolite de ponts hydrogène<sup>18</sup> et d'interactions  $\pi \cdots \pi$ <sup>19</sup> intramoléculaires. Cette reconnaissance conduit à la formation de réseaux diamantoïdes très allongés, 3 fois interpénétrés, avec une distance inter-réseau de  $24.95 \text{ \AA}$  selon l'axe  $c$  (Figure 2.13c).

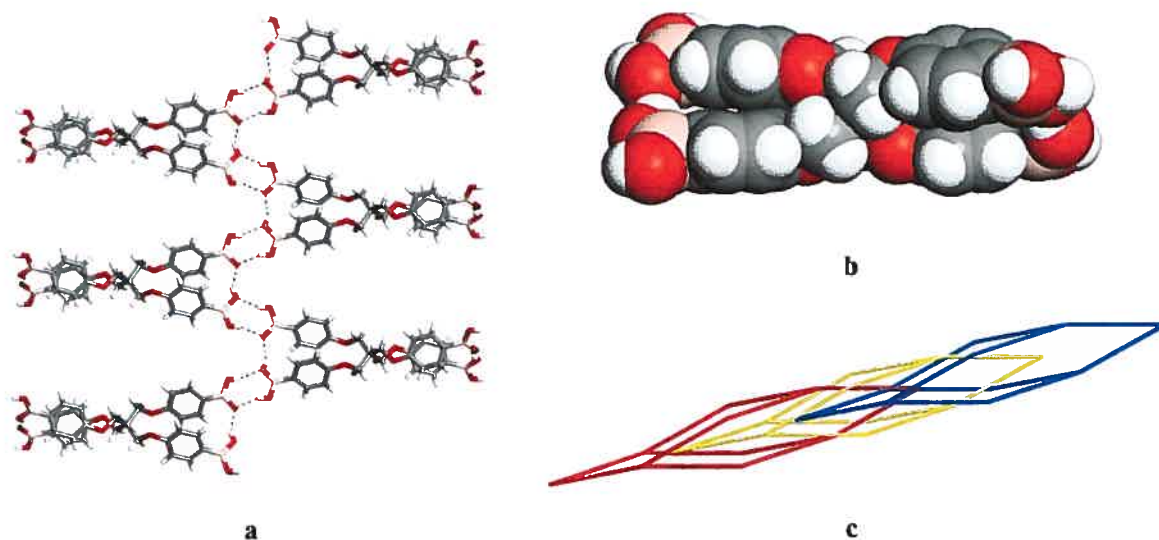
La porosité n'a pas été augmentée avec ce tecton tel qu'escomptée, mais cette structure demeure néanmoins très intéressante par la démonstration de la très grande flexibilité que détient le cœur central pentaérythrityle tétraphényle éther. D'autres tentatives de cristallisation dans des conditions différentes ont donné des cristaux identiques à ceux analysés ou ont produit des solides amorphes.

---

<sup>17</sup> Distance O  $\cdots$  O de  $2.72 \text{ \AA}$ .

<sup>18</sup> Distance O  $\cdots$  O de  $2.77 \text{ \AA}$ .

<sup>19</sup> Distances centroïde  $\cdots$  centroïde de  $3.65 \text{ \AA}$  et centroïde  $\cdots$  C(4) de  $3.35 \text{ \AA}$

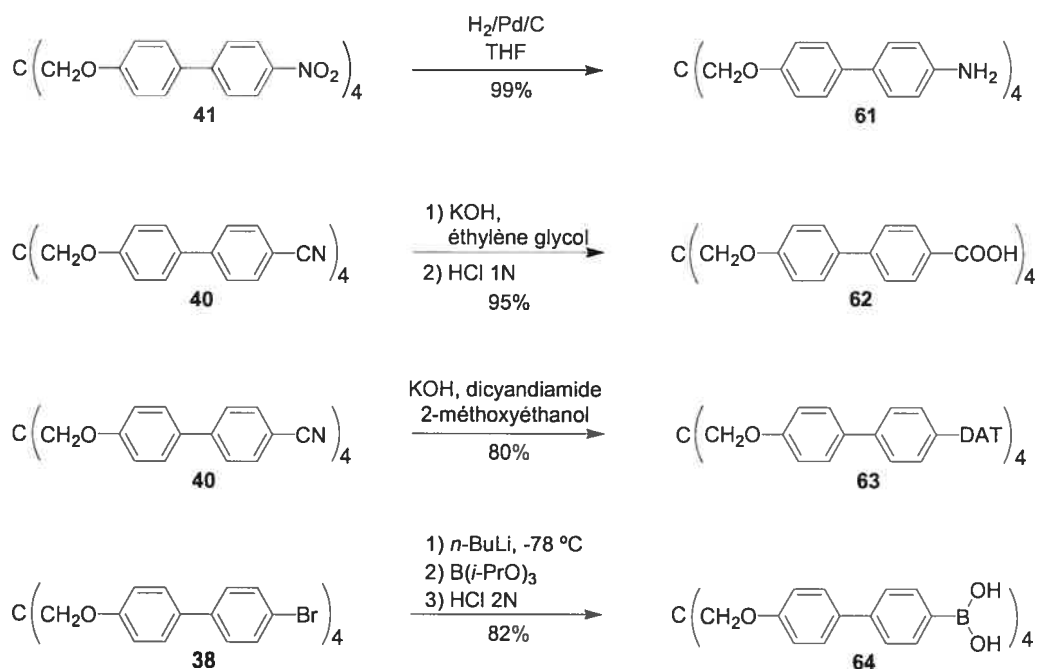


**Figure 2.13** Structure cristallographique de l'acide boronique **48**. **a)** Représentation des ponts hydrogène intra- et intermoléculaires générés par l'association des acides boroniques. **b)** Vue en rayons de van der Waals du tecton **48**. **c)** Représentation des trois réseaux diamantoïdes interpénétrés définis en joignant l'atome central de chaque tecton avec le centre de ses quatre voisins. Chaque réseau est défini par une couleur différente.

## 2.6 Utilisation d'un espaceur phényle

En principe, l'incorporation d'un espaceur sur les bras du tecton offre la possibilité de créer de plus grandes cavités en élargissant la distance entre les centres tétraédriques. Cette hypothèse vaut la peine d'être étudiée, mais il est évident que la plus grande séparation peut aussi permettre un plus haut niveau d'interpénétration ou peut favoriser un motif de cristallisation très différent. Les composés biphényles **38-41** sont de bons précurseurs pour faire une étude des effets d'extension sur la porosité car ils ont déjà un espaceur phényle sur chaque bras.

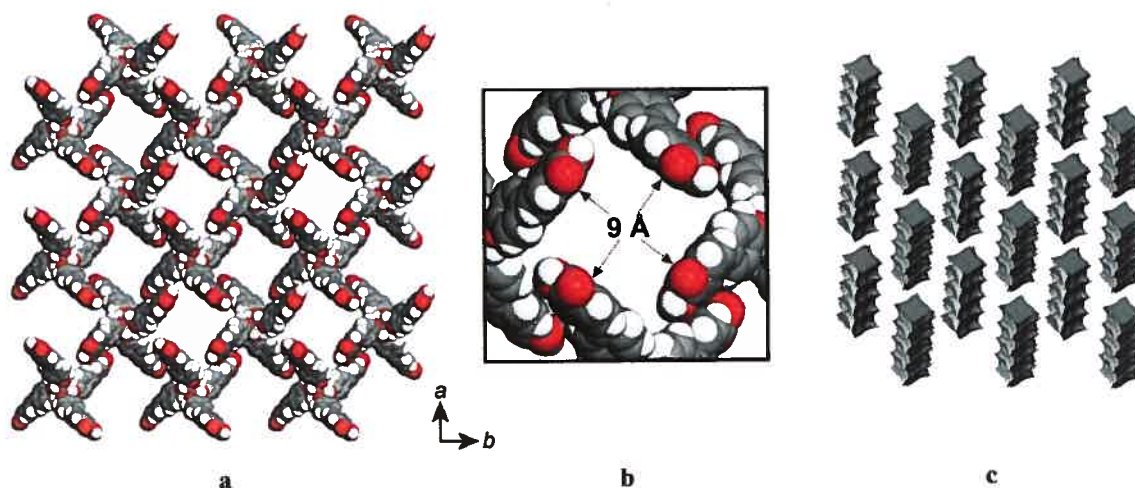
## Schéma 2.4 Synthèses des tectons 61-64.



Les transformations des composés 38-41 vers des tectons contenant des unit\u00e9s de reconnaissance simples se font selon les proc\u00e9dures d\u00e9velopp\u00e9es dans la Section 2.3 et sont pr\u00e9sent\u00e9es dans le Sch\u00e9ma 2.4. La t\u00e9tramine 61 est obtenue par r\u00e9duction du compos\u00e9 41 sur Pd/C en pr\u00e9sence d'hydrog\u00e8ne avec un rendement de 99%. Le t\u00e9tra-nitrile 40 est transform\u00e9 en t\u00e9tra-acide 62 par l'action de KOH dans l'\u00e9thyl\u00e8ne glycol avec 95% de rendement. Le m\u00eame t\u00e9tra-nitrile 40 est aussi transform\u00e9 en tecton 63 selon les conditions standards de formation de diaminotriazine avec 80% de rendement. Finalement, l'acide boronique 64 a \u00e9t\u00e9 synth\u00e9tis\u00e9 selon les m\u00eame conditions que pour l'analogue 48 avec 82% de rendement.

Les tentatives de cristalliser les compos\u00e9s 61 et 64 n'ont pas encore produit de mono-cristaux mais seulement des solides amorphes. Par contre, il est possible d'avoir des micro-cristaux pour le tecton 63 avec le m\u00e9lange HCO<sub>2</sub>H/THF et de petit mono-cristaux pour le t\u00e9tra-acide 62 dans le syst\u00e8me DMSO/benz\u00e8ne.

Les cristaux du tétra-acide **62** appartiennent au groupe d'espace tétragonal  $P4_2/n$  avec  $a = b = 22.7211(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.0165(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 4138.5(5) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.241 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0492$ ,  $R_w = 0.1046$  et  $GoF = 1.007$  pour 3927 réflexions observées.



**Figure 2.14** Structure cristalline du tétra-acide **62**. a) Vue selon l'axe  $c$  du réseau construit par le tecton **62** montrant un arrangement de  $3 \times 3 \times 3$  mailles. Les molécules de solvant sont omises et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals pour montrer les cavités. b) Agrandissement et dimensions d'un canal. c) Représentation des canaux parallèles à l'intérieur du réseau construit par le tecton **62**. L'image montre un arrangement  $3 \times 3 \times 3$  des mailles selon l'axe  $c$ . La surface des canaux est définie par la zone accessible par le centre d'une sphère d'un diamètre de  $5 \text{ \AA}$  qui se déplace à l'intérieur du réseau ordonné.<sup>20</sup>

L'analyse des cristaux du tétra-acide **62** révèle la formation d'un complexe d'inclusion de composition  $\mathbf{62} \cdot 4 \text{ DMSO} \cdot 4 \text{ benzène}$ . Le volume accessible aux molécules de solvant représente 51% du volume total de la maille. Le volume définit des

<sup>20</sup> La représentation des canaux est générée par l'option "Cavities" du programme ATOMS (ATOMS, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; [www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)).

canaux parallèles de  $9 \times 9 \text{ \AA}^2$  selon l'axe  $c$  (Figure 2.14). Le tecton adopte une conformation moléculaire plutôt classique avec des angles de  $87.5^\circ$  ( $2\times$ ) et  $121.5^\circ$  ( $4\times$ ) entre les bras<sup>13</sup> et un angle de torsion de  $28.5^\circ$  entre les deux unités phényles.



**Figure 2.15** Association des acides carboxyliques par ponts hydrogène.

La reconnaissance intermoléculaire attendue via la formation classique d'un dimère cyclique d'acides carboxyliques n'est pas observée (Figure 2.15). En fait, chaque acide carboxylique est lié aux molécules de DMSO présentes dans la structure par ponts hydrogène (Figure 2.16). Cette reconnaissance n'est pas surprenante du fait que le DMSO est généralement admis comme meilleur accepteur de pont hydrogène comparé aux acides carboxyliques. La structure est également stabilisée par des interactions intermoléculaires faibles<sup>21</sup> de type  $\text{CH} \cdots \text{O}^{22}$  (Figure 2.16a). Cette reconnaissance définit des réseaux diamantoïdes 6 fois interpénétrés. La séparation des centres de chaque tecton est de  $8.02 \text{ \AA}$  et l'interpénétration est selon l'axe  $c$  (Figure 2.16b). Le benzène à l'intérieur de la structure est stabilisé par des interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}^{23}$  et  $\text{CH} \cdots \pi^{24}$  avec le tecton **62** (Figures 2.16c).

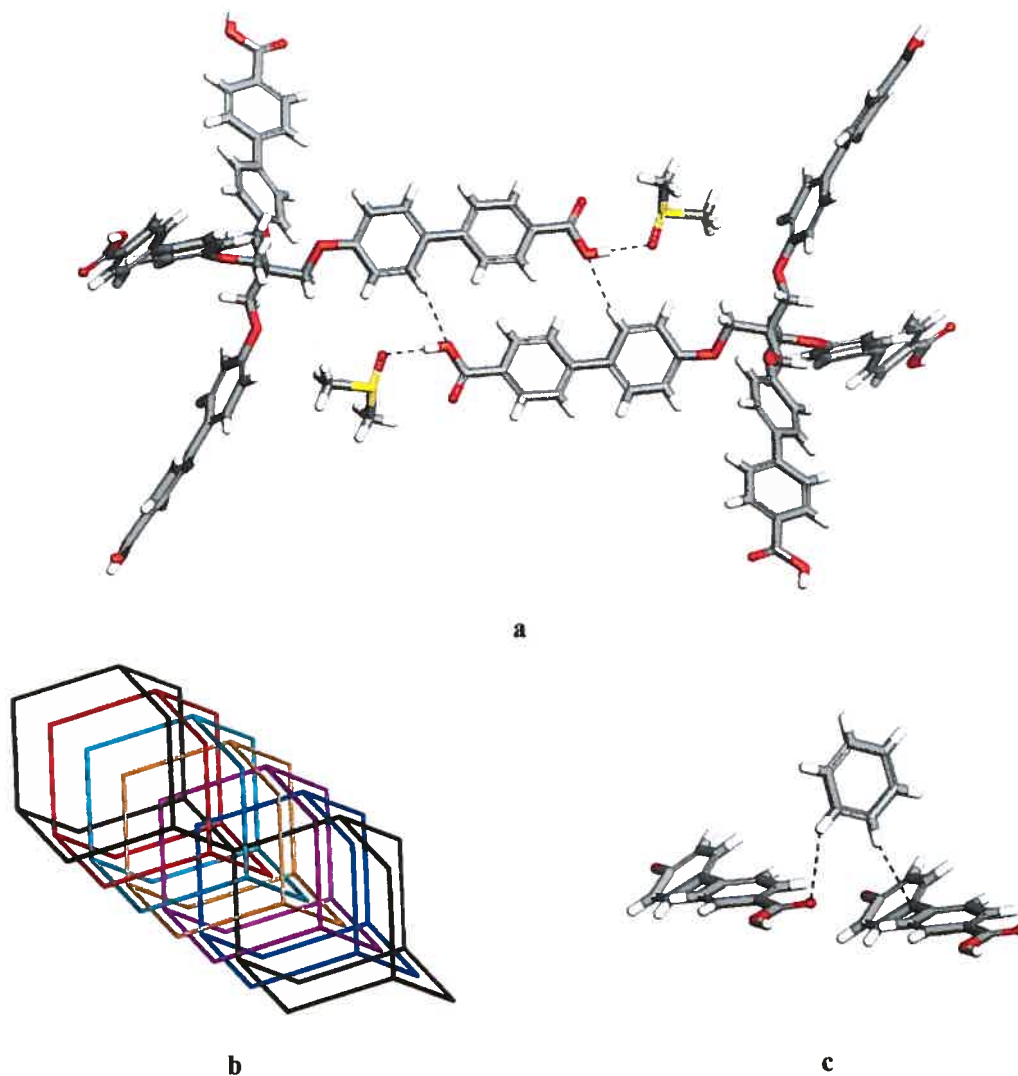
Ces résultats démontrent que l'utilisation du DMSO pour cristalliser des dérivés des acides carboxyliques ne semble donc pas être le choix idéal pour obtenir une reconnaissance par ponts hydrogène selon les dimères cycliques entre les acides carboxyliques. Par contre, cela n'empêche pas la formation de réseaux supramoléculaires intéressants.

<sup>21</sup> L'utilisation d'interactions faibles pour contrôler la cristallisation est présentée dans le Chapitre 4.

<sup>22</sup> Distance  $\text{H} \cdots \text{O}$  de  $2.58 \text{ \AA}$ , angle  $\text{CH} \cdots \text{O}$  de  $161.7^\circ$  et distance  $\text{C} \cdots \text{O}$  de  $3.49 \text{ \AA}$ .

<sup>23</sup> Distance  $\text{H} \cdots \text{O}$  de  $2.65 \text{ \AA}$ , angle  $\text{CH} \cdots \text{O}$  de  $143.9^\circ$  et distance  $\text{C} \cdots \text{O}$  de  $3.45 \text{ \AA}$ .

<sup>24</sup> Distance  $\text{H} \cdots \text{C}$  de  $2.88 \text{ \AA}$ , angle  $\text{CH} \cdots \text{C}$  de  $159.9^\circ$  et distance  $\text{C} \cdots \text{C}$  de  $3.77 \text{ \AA}$ .



**Figure 2.16** Interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du tecton **62**. **a)** Vue des ponts hydrogène. Chaque bras du tecton participe dans la formation d'un pont hydrogène avec une molécule de DMSO invitée. La reconnaissance entre les tectons se fait par des interactions faibles de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$ . Les ponts hydrogène et les interactions faibles sont représentés par des lignes pointillées. **b)** Représentation des réseaux diamantoides 6 fois interpénétrés définis en joignant l'atome central de chaque tecton avec le centre de ses quatre voisins. Chaque réseau est défini par une couleur différente. **c)** Représentation des interactions du benzène avec les tectons à l'intérieur des cavités.

## 2.7 Conclusion

L'unité centrale pentaérythrityle tétraphényle éther est un squelette très prometteur en construction supramoléculaire. Le développement de synthèses efficaces et rapides permet l'accès à plusieurs dérivés très pratiques pour la construction moléculaire. L'étude cristallographique du pentaérythrityle tétraphényle éther (**9**) montre que celui-ci cristallise pour donner une structure compacte. L'incorporation d'unités liantes susceptibles de former des ponts hydrogène favorise la formation de complexes d'inclusion et démontre que la stratégie de la tectonique moléculaire fonctionne bien malgré la flexibilité du noyau tétraédrique central. L'unité liante 2,4-diamino-1,3,5-triazine a été greffée sur le pentaérythrityle tétraphényle éther en position para ou méta pour donner les tectons **18** et **19**. La cristallisation du tecton **18** dans le mélange DMSO/dioxane produit des cristaux où 66% du volume total des cristaux est occupé par des molécules invitées qui peuvent être échangées. Le tecton **18** cristallise aussi dans le mélange DMSO/dioxane, mais donne des cristaux avec une porosité moindre de 57%. Dans ce cas, l'échange n'est pas permis. Ces structures démontrent que la flexibilité ne favorise pas la formation d'un empilement compact, mais plutôt la formation de réseaux supramoléculaires avec l'incorporation de molécules invitées.

La tétramine **42** prouve que l'utilisation d'unités liantes ne conduit pas systématiquement à l'obtention de structures poreuses mais peut générer des structures compactes tout en conservant l'aspect directionnel des ponts hydrogène. L'acide boronique **48** démontre que le squelette central pentaérythrityle tétraphényle éther est très flexible et donne lieu à des conformations insolites qui peuvent inclure des ponts hydrogène et des interactions  $\pi \cdots \pi$  intramoléculaires. La structure du tétra-acide **62** confirme que le choix de solvants pour la cristallisation est très important et que ceux-ci peuvent interférer dans la reconnaissance supramoléculaire désirée.

Toutes ces observations illustrent bien que le cœur pentaérythrityle tétraphényle éther est très versatile et prometteur pour la construction d'édifice supramoléculaire.

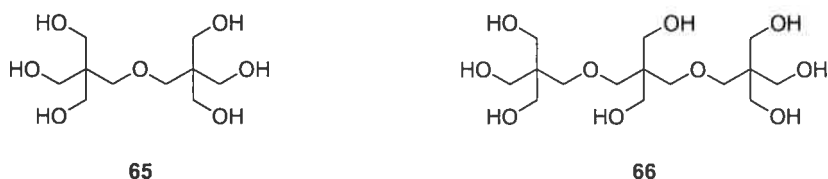
# Chapitre 3

*Utilisation du  
dipentaérythrytyle  
hexaphényle éther en  
tectonique moléculaire*



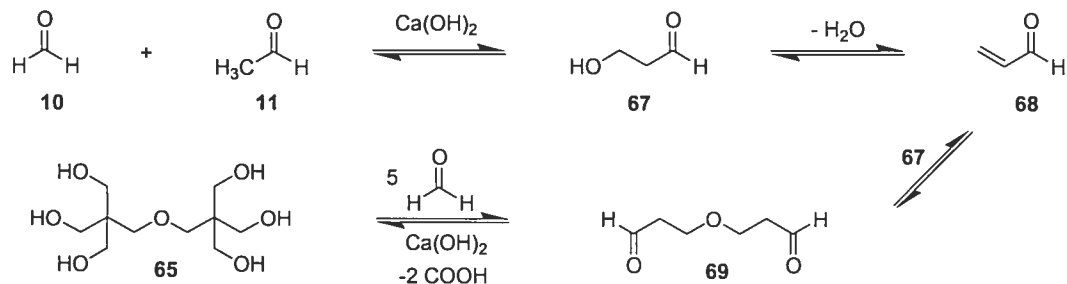
### 3.1 Introduction

Le 2,2-[oxybis(méthylène)]-bis[2-(hydroxyméthyl)-1,3-propanediol] (**65**), mieux connu sous le nom de dipentaérythritol, et le tripentaérythritol (**66**) sont des produits secondaires formés lors de la synthèse du pentaérythritol.<sup>1</sup> Malgré des procédés industriels modernes de synthèse, la formation de ces polyols secondaires est difficile à éliminer et les meilleurs rendements sont modestes. De ce fait, le pentaérythritol commercial est disponible sous plusieurs puretés variant entre 88 et 99% avec le dipentaérythritol comme impureté majeure.



Wawzonek et Rees ont été les premiers chercheurs à postuler un mécanisme plausible pour la formation du dipentaérythritol.<sup>2</sup> Ils proposent que l'équilibre qui existe entre l'aldéhyde **67**<sup>3</sup> et l'acroléine (**68**) conduit à une condensation qui forme le dialdéhyde **69**. Celui-ci sert de fondation pour la formation du dipentaérythritol (Schéma 3.1).

**Schéma 3.1** Mécanisme de formation du dipentaérythritol postulé par Wawzonek et Rees.<sup>2</sup>



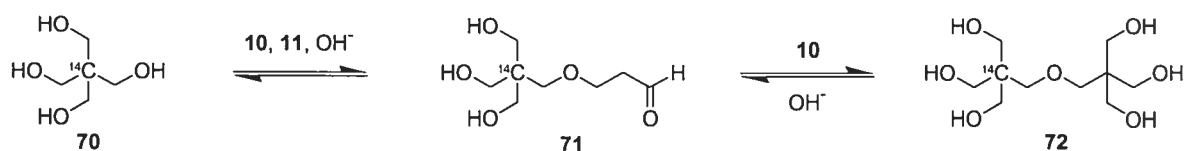
<sup>1</sup> Friederich, W.; Wilhelm, B. *Ber.* **1930**, *63*, 2681.

<sup>2</sup> Wawzonek, S.; Rees, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2433.

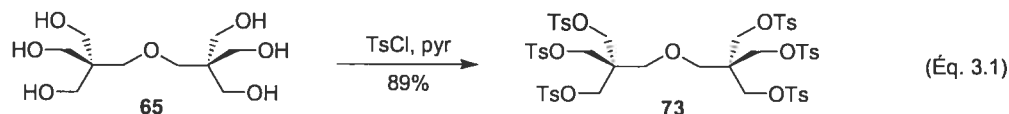
<sup>3</sup> Intermédiaire dans la formation du pentaérythritol.

Trevoy et Myers ont postulé un mécanisme différent qui fait intervenir le pentaérythritol comme intermédiaire dans la formation du dipentaérythritol.<sup>4</sup> Leurs études ont démontré que lorsque du pentaérythritol marqué avec du <sup>14</sup>C (70) est ajouté dans la réaction initiale, on retrouve du dipentaérythritol marqué au <sup>14</sup>C (72) dans les produits résultants. Ces auteurs ont également établi que la quantité de dipentaérythritol obtenue est proportionnelle à la quantité de pentaérythritol mis en excès au début de la réaction. Ils ont proposé que le mécanisme procède plutôt par la condensation du pentaérythritol (70) avec l'acroléine (68) présent dans la réaction pour donner l'aldéhyde 71, qui lui conduit au dipentaérythritol (Schéma 3.2). Ce mécanisme peut également expliquer la formation, plus insolite, du tripentaérythritol.

**Schéma 3.2** Mécanisme de formation du dipentaérythritol postulé par Trevoy et Myers.<sup>4</sup>

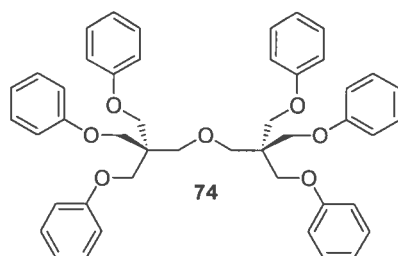


Le dipentaérythritol est commercialement disponible et représente une unité centrale dendritique très intéressante. Tout comme le pentaérythritol, ce polyol est très utilisé dans l'industrie des enduits de surfaces. Récemment, le dipentaérythrityle hexasylate (73) a été utilisé dans la formation d'éther aliphatique (Éq. 3.1).<sup>5</sup> Le tosylate 73 est intéressant parce qu'il permet l'application des synthèses développées sur le tétratosylate de pentaérythrityle (17), qui est structurellement similaire, pour l'obtention d'éthers aromatiques.



<sup>4</sup> Trevoy, L.W.; Myers, M.E. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 770.

<sup>5</sup> Shukla, A.A.; Bae, S.S.; Moore, J.A.; Barnhouse, K.A.; Cramer, S.M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4090.

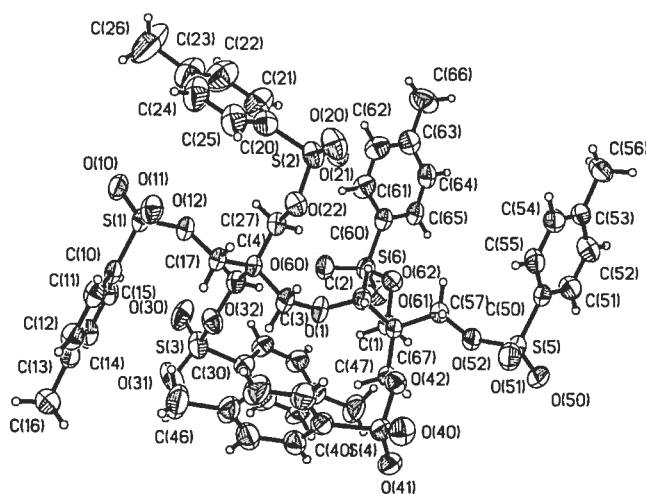


L'objectif de ce chapitre est de présenter les synthèses des premiers dérivés basés sur le squelette moléculaire du dipentaérythrityle hexaphényle éther (74), ainsi que l'application de ces structures dans la formation de réseaux supramoléculaires. Le chapitre est séparé en plusieurs sections décrites comme suit :

- La Section 3.2 discute de la structure cristallographique du hexatosylate de dipentaérythrityle (73).
- La Section 3.3 discute de la synthèse de dérivés du dipentaérythrityle hexaphényle éther et de leurs utilisations en tectonique moléculaire. Cette section est présentée sous la forme d'un article.
- La Section 3.4 expose la structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-aminophénoxy)-2,2-bis[(4-aminophénoxy)méthyl]]propane (86).
- La Section 3.5 présente la structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)-2,2-bis[(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)méthyl]]propane (87).
- La Section 3.6 est la conclusion de l'utilisation du dipentaérythrityle hexaphényle éther en tectonique moléculaire.

### 3.2 Structure cristallographique du hexatosylate de dipentaérythryle

Des mono-cristaux du hexatosylate de dipentaérythryle (**73**) sont obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution du composé dans le benzène. Les cristaux du composé **73** appartiennent au groupe d'espace triclinique P-1 avec  $a = 14.1959(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.724(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.312(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 67.503(3)^\circ$ ,  $\beta = 67.112(4)^\circ$ ,  $\gamma = 88.948(4)^\circ$ ,  $V = 3043.6(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc}} = 1.357 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0561$ ,  $R_w = 0.1391$  et  $GoF = 1.038$  pour 11115 réflexions observées.



**Figure 3.1** Dessin ORTEP<sup>6</sup> de la structure cristalline du hexatosylate de dipentaérythryle (**73**). Les ellipsoïdes sont dessinés avec un niveau de probabilité de 30% et les atomes d'hydrogène sont représentés par une sphère de dimension arbitraire.

L'analyse cristallographique du composé **73** démontre une conformation moléculaire très repliée qui met en évidence l'aspect dendritique de cette molécule (Figure 3.1). Curieusement, la molécule cristallise avec des molécules de méthanol selon la composition  $\mathbf{73} \cdot 2 \text{ MeOH}$  pour former un complexe d'inclusion stable à l'air.

<sup>6</sup> (a) Farrugia, L.J. *J. Appl. Cryst.* **1977**, *30*, 565. (b) Burnett, M.N.; Johnson, C.K. *ORTEP-III : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot*, Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL-6895, 1996.

## 3.3. Article 3

*Molecular Tectonics.  
Dendritic Construction of Porous  
Hydrogen-Bonded Networks*

Dominic Laliberté, Thierry Maris, Ariane Sirois, and James D. Wuest

*Organic Letters*, **2003**, 5, 4787-4790.

## Molecular Tectonics. Dendritic Construction of Porous Hydrogen-Bonded Networks

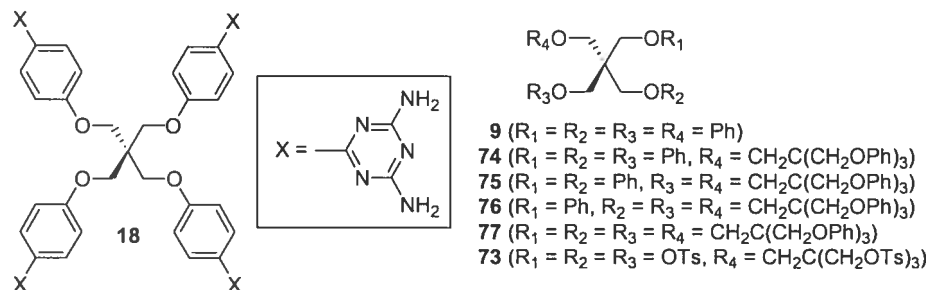
### Abstract

*Molecules that associate to form porous networks can be made by attaching hydrogen-bonding sites to suitable cores. Pentaerythrityl tetraphenyl ether, a four-armed core, is the progenitor of dendritic derivatives with more arms, including dipentaerythrityl tetraphenyl ether **75**. An advantage of such dendritic derivatives is that the resulting networks are held together by larger numbers of intermolecular hydrogen bonds.*

An established strategy for assembling materials by design is to build them from molecules with well-defined structures and multiple sticky sites that interact intermolecularly according to reliable motifs. In favorable cases, this approach places neighboring molecules in predetermined positions, giving ordered networks with predictable properties. Molecules of this type have been called tectons from the Greek word for builder,<sup>1</sup> and the term molecular tectonics has been used to refer to supramolecular construction directed by tectonic subunits.<sup>1-5</sup> This strategy promises to be a fruitful source of new molecular materials with diverse architectures and varying degrees of order, ranging from highly crystalline solids to liquid crystals, gels, and other partly ordered structures. Of special note is the inherent difficulty of forming ordered arrays in which tectons are closely packed at the same time that their programmed interactions are optimized; instead, tectonic association typically produces open networks filled with guests.

Useful tectons can be devised by the simple expedient of attaching a suitable core to multiple sticky sites. For example, tecton **18** incorporates a four-armed core derived from pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**), linked to diaminotriazine groups that form multiple intermolecular hydrogen bonds according to established motifs. As planned, crystallization of tecton **18** (DMSO/dioxane) yielded an open hydrogen-bonded network with significant space for the inclusion of other molecules.<sup>4</sup> In this structure, 66% of the volume is accessible to guests,<sup>6,7</sup> which occupy interconnected channels with cross sections up to  $9 \times 5 \text{ \AA}^2$  in diameter.<sup>8</sup> The high porosity of the network is noteworthy because the

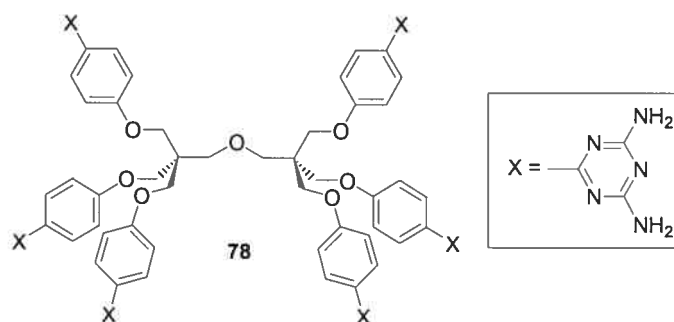
pentaerythrityl tetraphenyl ether core is flexible and adopts a non-tetrahedral geometry in the structure of tecton **18**, yet a close-packed guest-free structure is not favored.



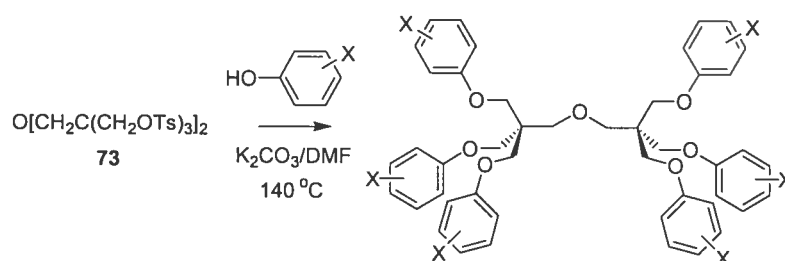
Tecton **18** can be considered to be the progenitor of a family of self-associating dendrimers derived from the pentaerythrityl tetraphenyl ether core.<sup>9,10</sup> Further dendritic growth offers promising new multi-armed cores for supramolecular construction, including hexaphenyl ether **74** (derived from dipentaerythritol), octaphenyl ether **75** (derived from tripentaerythritol), decaphenyl ether **76** (derived from tetrapentaerythritol), and dodecaphenyl ether **77** (derived from pentapentaerythritol).<sup>11-13</sup> Dendritic tectons that incorporate such cores are exciting targets for synthesis for the following reasons: 1) The number of sticky sites per tecton will increase with each generation, thereby increasing the number of intermolecular interactions and strengthening the resulting networks; 2) the density of sticky sites on the periphery of each tecton is expected to increase with each generation,<sup>9,10</sup> thereby reducing the number of neighboring tectons not held in positions imposed by directional interactions; 3) the porosity of materials built from dendritic tectons should be enhanced because it will have dual origins, one corresponding to intertectonic spaces (as in normal tectonic networks) and the other corresponding to intratectonic spaces (due to the characteristically low density of the dendritic cores of the tectons themselves);<sup>9,10,14</sup> and 4) the crystallinity of progenitor **18** suggests that dendritic derivatives of higher generations may also yield single crystals suitable for X-ray diffraction, whereas conventional dendrimers without strong intermolecular interactions normally resist crystallization because they are conformationally flexible and globular.<sup>15,16</sup>

To permit an initial test of these hypotheses, we synthesized diverse hexasubstituted derivatives of dipentaerythrityl hexaphenyl ether (**74**), including tecton **78**, in which diaminotriazine groups are attached to all 6 arms of the core. Our syntheses are similar to those used previously to make analogous derivatives of pentaerythrityl tetraphenyl ether (**9**).<sup>4</sup> Base-induced reactions of phenols with the known dipentaerythrityl hexatosylate (**73**)<sup>11</sup> ( $K_2CO_3/DMF/\Delta$ ) provided previously

unknown derivatives **79-85** in good yields (Table 3.1). In this way, various substituted 6-armed cores of potential utility in molecular and supramolecular construction can be obtained conveniently in a single step.



**Table 3.1** Reactions of dipentaerythrityl hexatosylate (**73**) with phenols.

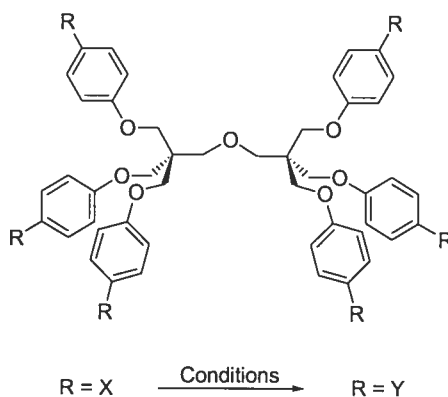


Entry	Phenol	Product	Yield (%)
1	X = 4-Br	<b>79</b>	79
2	X = 3-Br	<b>80</b>	72
3	X = 2-Br	<b>81</b>	68
4	X = 4-NO <sub>2</sub>	<b>82</b>	85
5	X = 4-CN	<b>83</b>	86
6	X = 3-CN	<b>84</b>	76
7	X = 4-CHO	<b>85</b>	75



Dipentaerythrityl hexaphenyl ethers **79-85** can then be subjected to further reactions, such as those summarized in Table 3.2, to produce an even broader range of substituted derivatives. In particular, reduction of hexanitro derivative **82** (Table 3.1, Entry 4) provided the corresponding hexamine **86** (Table 3.2, Entry 1), and reduction of hexaaldehyde **85** (Table 3.1, Entry 7) gave hexol **87** (Table 3.2, Entry 2). Lithiation of hexabromide **79** (Table 3.1, Entry 1), followed by addition of  $B(i\text{-OPr})_3$  and then HCl, produced hexaboronic acid **88** (Table 3.2, Entry 3). This compound can be considered to be a tecton because it incorporates multiple  $-B(OH)_2$  groups, which are known to self-associate by reliable patterns of hydrogen bonding.<sup>2</sup> Tecton **88** also promises to be a valuable intermediate for making more complex derivatives of dipentaerythrityl hexaphenyl ether by Suzuki coupling.

**Table 3.2** Further reactions of hexasubstituted derivatives of dipentaerythrityl tetraphenyl ether (**74**).



Entry	Starting compounds	Conditions <sup>a</sup>	Products	Yields (%)
1	<b>82</b> (X = NO <sub>2</sub> )	a	<b>86</b> (Y = NH <sub>2</sub> )	99
2	<b>85</b> (X = CHO)	b	<b>87</b> (Y = CH <sub>2</sub> OH)	82
3	<b>79</b> (X = Br)	c	<b>88</b> (Y = B(OH) <sub>2</sub> )	87
4	<b>83</b> (X = CN)	d	<b>78</b> (Y = DAT <sup>b</sup> )	79

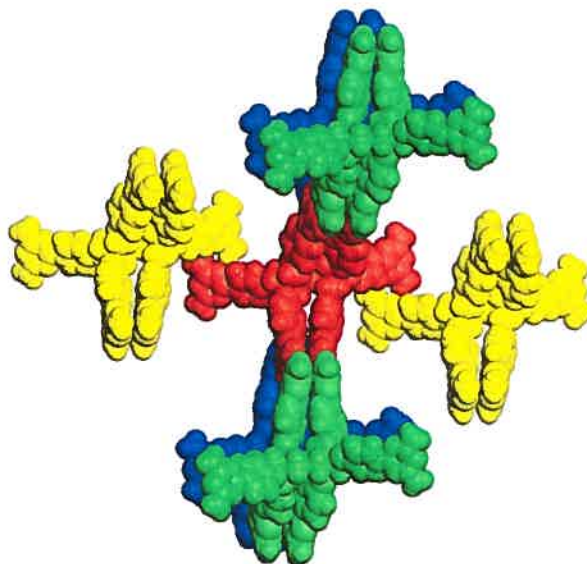
<sup>a</sup>(a) H<sub>2</sub>/Pd/C, THF; (b) NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, -10 °C to 25 °C; (c) 1) BuLi, THF, -78 °C; 2) B(O-*i*Pr)<sub>3</sub>, -78 °C to 25 °C; 3) HCl; (d) dicyandiamide, KOH, 2-methoxyethanol, reflux.

<sup>b</sup>DAT = 4,6-diamino-1,3,5-diaminotriazin-2-yl

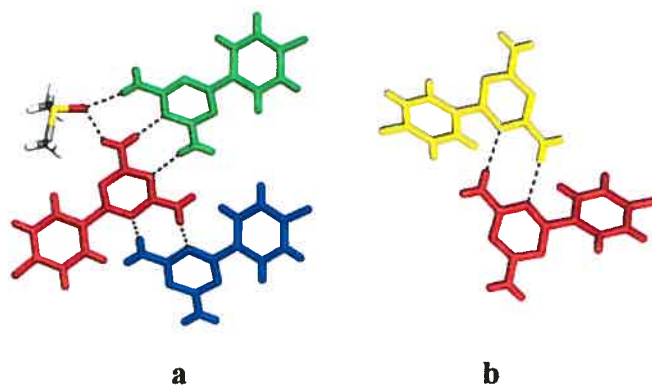
Tecton **78** was prepared in 79% yield by the reaction of hexanitrile **83** (Table 3.1, Entry 5) with dicyandiamide under standard conditions.<sup>18</sup> Single crystals suitable for X-ray diffraction could be grown by slow diffusion of dioxane into solutions of tecton **78** in DMSO. Tecton **78** crystallized in the monoclinic space group P2/c as an inclusion compound of approximate composition  $78 \cdot 4 \text{ DMSO} \cdot 16 \text{ dioxane}$ .<sup>19,20</sup> Views of the structure appear in Figures 3.2-3.4. Like four-armed progenitor **18**, six-armed tecton **78** self-associates by extensive hydrogen bonding of its diaminotriazine groups to form an open three-dimensional network with significant volume for the inclusion of guests. Each tecton adopts a characteristic  $\neq$ -shaped conformation in which two pairs of the six arms lie parallel and interact intramolecularly by  $\pi$ -stacking (Figure 3.2).<sup>21</sup> Each of the four diaminotriazine groups attached to these arms forms four hydrogen bonds according to established motifs with diaminotriazine groups on equivalent  $\pi$ -stacked arms of four neighboring tectons (Figure 3.3a).<sup>3,4</sup> Each of the two remaining diaminotriazine groups forms two additional hydrogen bonds with two other neighbors (Figure 3.3b), giving a network in which each tecton forms a total of 20 hydrogen bonds with six neighboring tectons.<sup>22</sup> Additional hydrogen bonds join molecules of DMSO to the network (Figure 3.3a).

As planned, the network constructed from 6-armed tecton **78** is held together by more intertectonic hydrogen bonds per tecton (20) than is the network built from four-armed progenitor **18** (12 per tecton).<sup>4</sup> This significant difference underscores the advantage of building tectons from dendritic cores.

The network constructed from six-armed tecton **78** is highly porous, and approximately 66% of the volume of the crystals is accessible to guests.<sup>6</sup> The guests occupy interconnected channels, which are illustrated in Figure 3.4. Channels lying along the *b* axis are S-shaped and have a cross section of approximately  $13 \times 12 \text{ \AA}^2$ , and those lying along the *c* axis have a cross section of approximately  $11 \times 2 \text{ \AA}^2$ .<sup>8</sup>

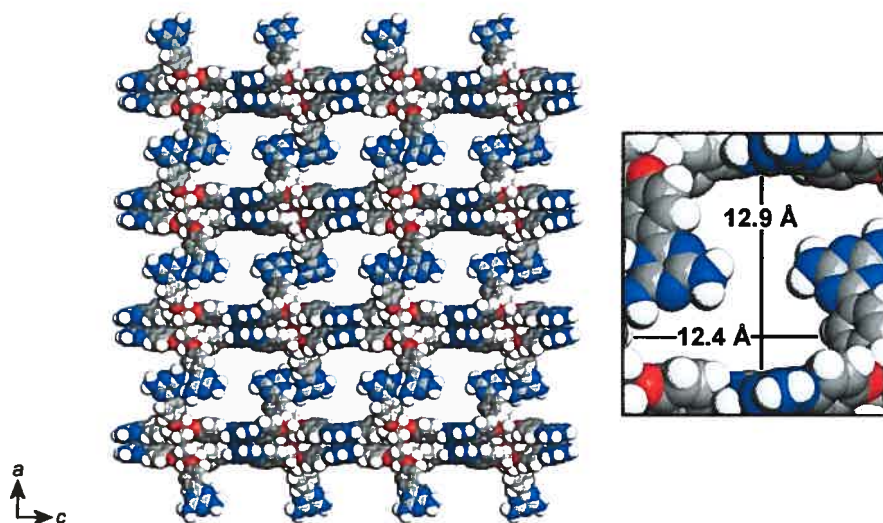


**Figure 3.2** View of the structure of crystals of tecton **78** grown from DMSO/dioxane, showing a central tecton (red) and its six symmetry-equivalent hydrogen-bonded neighbors (colored blue, green, and yellow according to their interaction with the central tecton). All tectons adopt a characteristic  $\neq$ -shaped conformation in which two pairs of arms interact by intramolecular  $\pi$ -stacking.



**Figure 3.3** Hydrogen bonding in the network constructed from tecton **78**. **a)** View of one of the four  $\pi$ -stacked arms of the central tecton (red), showing how it forms four hydrogen bonds (broken lines) with equivalent arms of the blue and green neighbors, as well as an additional hydrogen bond with a molecule of DMSO. **b)** View of one of the other two arms

of the central tecton (red), showing how it forms two hydrogen bonds with an equivalent arm of the yellow neighbor.



**Figure 3.4** Views along the  $b$  axis of the network constructed from tecton **78**, showing a  $4 \times 4 \times 2$  array of unit cells (left) and an enlarged view of the cross section of a single channel (right). Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii.

Although the porosity of the network constructed from six-armed tecton **78** is impressive, it is not greater than that of the network built from four-armed progenitor **18**, possibly because the dipentaerythryl hexaphenyl ether core assumes a compact conformation with  $\pi$ -stacked arms, whereas the pentaerythryl tetraphenyl ether core is less flexible and adopts a divergent conformation. In general, dendritic growth of the core may give networks with more hydrogen bonds per tecton, but porosity will not necessarily increase.

Our observations show that 1) the network built from tecton **78** is held together by an unusually large number of hydrogen bonds per tecton; 2) a major part of the volume is accessible to guests; and 3) large interconnected channels provide multiple routes of entry

and escape. For these reasons, we expected single crystals of tecton **78** to be robust and to undergo rapid exchanges of guests without loss of crystallinity, as observed in networks built from many other tectons.<sup>2-5</sup> In fact, placing crystals of estimated composition **78** • 4 DMSO • 16 dioxane<sup>20</sup> in tetrahydrofuran (25 °C, 24 h) led to loss of crystallinity, whereas exchange with retention of crystallinity occurred under similar conditions in crystals of 4-armed progenitor **18**. We suggest that increased intermolecular contacts in the network built from 6-armed tecton **78** enhance robustness as planned, but not enough to compensate for increased flexibility of the dendritic core. As a result, the network derived from 6-armed tecton **78** is less able to endure stresses induced by exchange.

Our study of dendritic tectons is noteworthy because it creates new links between crystal engineering and the science of dendrimers, and it shows that concepts drawn from each of the two fields can be applied fruitfully to the other. In particular, dendritic growth of suitable tectonic cores can increase the number of intermolecular interactions per tecton and yield porous crystalline networks, as planned. However, dendritic cores that are too flexible will not necessarily give networks with abnormally high stability and porosity. Continued efforts to exploit the advantages of dendritic construction and minimize the disadvantages are likely to be productive.

**Acknowledgment.** We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation du Québec, the Canada Foundation for Innovation, the Canada Research Chairs Program, and Merck Frosst for financial support.

### Selected experimental procedures

**Dipentaerythrityl hexatosylate (73).** A mixture of dipentaerythritol (4.00 g, 15.7 mmol) and tosyl chloride (21.0 g, 110 mmol) in dry pyridine (50 mL) was stirred at 25 °C for 48 h. Aqueous HCl (6 N, 300 mL) was then added, and the mixture was extracted twice with ether. The organic layers were combined, washed with brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Removal of volatiles by evaporation under reduced pressure left a residue that was purified by crystallization from benzene/methanol to give dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 15.7 g, 13.3 mmol, 85%) as a colorless solid: mp 54 °C; IR (KBr) 3091, 3036, 2958, 2924, 1597, 1364, 1192, 1178, 1096, 981, 968, 832, 812, 786, 666, 553 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 12H), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 12H), 3.82 (s, 12H), 3.18 (s, 4H), 2.47 (s, 18H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.7, 132.0, 130.4, 128.2, 68.1, 66.8, 44.0, 21.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 1179 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>52</sub>H<sub>58</sub>O<sub>19</sub>S<sub>6</sub>: C, 52.96; H, 4.96; S, 16.31. Found: C, 52.82; H, 4.88; S, 16.15.

**1,1'-Oxybis[3-(4-bromophenoxy)-2,2-bis[(4-bromophenoxy)methyl]]propane (79)** (**General Procedure A**). A mixture of dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 2.00 g, 1.70 mmol), 4-bromophenol (2.05 g, 11.8 mmol), and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.820 g, 5.93 mmol) in DMF (15 mL) was heated at reflux for 16 h. The mixture was then cooled, water (100 mL) was added, and the mixture was extracted twice with ether. The organic layers were combined, washed twice with water and then with brine, and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Removal of volatiles by evaporation under reduced pressure left a residue that was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30%)/hexane (70%), *R<sub>f</sub>* 0.57) to give 1,1'-oxybis[3-(4-bromophenoxy)-2,2-bis[(4-bromophenoxy)methyl]]propane (**79**; 1.59 g, 1.34 mmol, 79%) as a colorless solid: mp 127 °C; IR (KBr) 2933, 2886, 1590, 1488, 1467, 1234, 1172, 1045, 814 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H), 6.65 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H), 4.04 (s, 12H), 3.76 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158.0, 132.5, 116.4, 113.6, 69.9, 67.0, 45.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 1178. Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>6</sub>O<sub>7</sub>: C, 46.65; H, 3.40. Found: C, 46.74; H, 3.60.

**1,1'-Oxybis[3-(3-bromophenoxy)-2,2-bis[(3-bromophenoxy)methyl]]propane (80)**. By General Procedure A, dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 2.00 g, 1.70 mmol) and 3-bromophenol (2.05 g, 11.8 mmol) were converted into crude 1,1'-oxybis[3-(3-bromophenoxy)-2,2-bis[(3-bromophenoxy)methyl]]propane (**80**), which was purified by flash chromatography (*R<sub>f</sub>* 0.61) to give the product as a colorless solid (1.45 g, 1.22 mmol, 72%): mp 116 °C; IR (KBr) 3069, 2933, 2877, 1592, 1575, 1480, 1459, 1246, 1225, 1034,

866, 763, 675  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11-7.05 (m, 12H), 7.00 (m, 6H), 6.72 (dt,  $^3J = 7.0$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 6H), 4.08 (s, 12H), 3.78 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  159.6, 130.8, 124.5, 123.1, 118.2, 113.5, 70.0, 66.9, 45.2; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1178. Anal. Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{Br}_6\text{O}_7$ : C, 46.65; H, 3.40. Found: C, 46.63; H, 3.39.

**1,1'-Oxybis[3-(2-bromophenoxy)-2,2-bis[(2-bromophenoxy)methyl]]propane (81).** By General Procedure A, dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 2.00 g, 1.70 mmol) and 2-bromophenol (2.05 g, 11.8 mmol) were converted into crude 1,1'-oxybis[3-(2-bromophenoxy)-2,2-bis[(2-bromophenoxy)methyl]]propane (**81**), which was purified by flash chromatography ( $R_f$  0.59) to give the product as a colorless solid (1.37 g, 1.16 mmol, 68%): mp 57 °C; IR (KBr) 3062, 2934, 2883, 1585, 1481, 1461, 1442, 1276, 1245, 1124, 1053, 1030, 743  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.47 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 6H), 7.17 (td,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 6H), 6.82-6.77 (m, 12H), 4.31 (s, 12H), 4.07 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  155.1, 133.3, 128.7, 122.1, 113.3, 112.5, 70.3, 68.0, 45.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  1178. Anal. Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{Br}_6\text{O}_7$ : C, 46.65; H, 3.40. Found: C, 46.60; H, 3.34.

**1,1'-Oxybis[3-(4-nitrophenoxy)-2,2-bis[(4-nitrophenoxy)methyl]]propane (82) General Procedure B.** A mixture of dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 2.00 g, 1.70 mmol), 4-nitrophenol (1.65 g, 11.9 mmol), and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.820 g, 5.93 mmol) in DMF (15 mL) was heated at reflux for 16 h. The mixture was then cooled to 25 °C, water (200 mL) and methanol (50 mL) were added, and the resulting precipitate was separated by filtration and washed with water. The resulting solid was crystallized from DMF/ethanol to afford 1,1'-oxybis[3-(4-nitrophenoxy)-2,2-bis[(4-nitrophenoxy)methyl]]propane (**82**; 1.41 g, 1.44 mmol, 85%) as a beige microcrystalline solid: mp 207 °C; IR (KBr) 3114, 3084, 2934, 2886, 1592, 1509, 1344, 1255, 1111, 1020, 843, 751, 689  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  8.04 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 12H), 7.03 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 12H), 4.26 (s, 12H), 3.74 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  163.5, 140.9, 125.6, 114.9, 68.3, 66.8, 44.5; MS

(FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  981 ( $M+1$ ); HRMS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) calcd for  $C_{46}H_{41}N_6O_{19}$   $m/e$  981.24268, found 981.24630 ( $M+1$ ). Anal. Calcd for  $C_{46}H_{40}N_6O_{19}$ : C, 56.33; H, 4.11; N, 8.57. Found: C, 56.09; H, 4.05; N, 8.35.

**1,1'-Oxybis[3-(4-cyanophenoxy)-2,2-bis[(4-cyanophenoxy)methyl]]propane (83).** By General Procedure B, dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 4.00 g, 3.39 mmol) and 4-cyanophenol (2.83 g, 23.8 mmol) were converted into crude 1,1'-oxybis[3-(4-cyanophenoxy)-2,2-bis[(4-cyanophenoxy)methyl]]propane (**83**), which was purified by flash chromatography (silica,  $CH_2Cl_2$ ,  $R_f$  0.36) to give the product as a colorless solid (2.51 g, 2.92 mmol, 86%): mp 212 °C; IR (KBr) 3101, 3076, 2940, 2886, 2223, 1605, 1508, 1304, 1254, 1171, 1021, 827, 544  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.48 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 12H), 6.85 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 12H), 4.18 (s, 12H), 3.85 (s, 4H);  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  161.6, 134.1, 118.9, 115.2, 104.4, 69.6, 66.6, 44.9; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  861 ( $M+1$ ). Anal. Calcd for  $C_{52}H_{40}N_6O_7$ : C, 72.55; H, 4.68; N, 9.76. Found: C, 72.22; H, 4.64; N, 9.67.

**1,1'-Oxybis[3-(3-cyanophenoxy)-2,2-bis[(3-cyanophenoxy)methyl]]propane (84).** By General Procedure B, dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 4.00 g, 3.39 mmol) and 3-cyanophenol (2.83 g, 23.8 mmol) were converted into crude 1,1'-oxybis[3-(3-cyanophenoxy)-2,2-bis[(3-cyanophenoxy)methyl]]propane (**84**), which was purified by flash chromatography (silica,  $CH_2Cl_2$ ,  $R_f$  0.52) to give the product as a colorless solid (2.21 g, 2.57 mmol, 76%): mp 79 °C; IR (KBr) 3075, 2939, 2883, 2230, 1596, 1578, 1482, 1431, 1289, 1261, 1144, 1028, 785, 680  $cm^{-1}$ ;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.37-7.30 (m, 6H), 7.23 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 6H), 7.07-7.02 (m, 12H), 4.13 (s, 12H), 3.84 (s, 4H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  158.5, 130.7, 125.4, 119.6, 118.5, 117.4, 113.5, 69.5, 66.6, 45.1; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  861 ( $M+1$ ). Anal. Calcd for  $C_{52}H_{40}N_6O_7$ : C, 72.55; H, 4.68; N, 9.76. Found: C, 72.43; H, 4.76; N, 9.73.

**1,1'-Oxybis[3-(4-formylphenoxy)-2,2-bis[(4-formylphenoxy)methyl]]propane (85).** By General Procedure B, dipentaerythrityl hexatosylate (**73**; 4.00 g, 3.39 mmol) and 4-hydroxybenzaldehyde (2.90 g, 23.7 mmol) were converted under  $N_2$  into crude 1,1'-



oxybis[3-(4-formylphenoxy)-2,2-bis[(4-formylphenoxy)methyl]]propane (**85**), which was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (10%)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (90%)) to give the product as a colorless solid (2.23 g, 2.54 mmol, 75%): mp 69 °C; IR (KBr) 3073, 2939, 2881, 2826, 2737, 1690, 1600, 1577, 1508, 1249, 1158, 1026, 830 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.87 (s, 6H), 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 12H), 4.23 (s, 12H), 3.89 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 190.6, 163.3, 132.0, 130.4, 114.7, 69.6, 66.7, 45.0; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 879 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>52</sub>H<sub>46</sub>O<sub>13</sub> • 0.5 H<sub>2</sub>O: C, 70.28; H, 5.34. Found: C, 70.00; H, 5.39.

**1,1'-Oxybis[3-(4-aminophenoxy)-2,2-bis[(4-aminophenoxy)methyl]]propane (86).** A mixture of 1,1'-oxybis[3-(4-nitrophenoxy)-2,2-bis[(4-nitrophenoxy)methyl]]propane (**82**; 13.3 g, 13.6 mmol) and 10% Pd/C (1.35 g) in THF (300 mL) was stirred at 25 °C for 36 h under an atmosphere of H<sub>2</sub> (180 psi) in a Parr reactor. The resulting mixture was filtered through Celite, and volatiles were removed from the filtrate by evaporation under reduced pressure. This yielded a residue of 1,1'-oxybis[3-(4-aminophenoxy)-2,2-bis[(4-aminophenoxy)methyl]]propane (**86**; 10.8 g, 13.5 mmol, 99%) as a colorless solid. Crystals of analytical purity could be grown from CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O: mp 164 °C; IR (KBr) 3418, 3346, 3213, 2927, 2875, 1623, 1511, 1466, 1229, 1120, 1029, 824, 516 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.58 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 12H), 6.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 12H), 4.58 (s, 12H), 3.90 (s, 12H), 3.63 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 150.2, 142.6, 115.7, 114.9, 69.6, 67.5, 44.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 800. Anal. Calcd for C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub> • 0.5 H<sub>2</sub>O: C, 68.21; H, 6.60; N, 10.38. Found: C, 68.42; H, 6.81; N, 10.21.

**1,1'-Oxybis[3-[4-(hydroxymethyl)phenoxy]-2,2-bis[[4-(hydroxymethyl)phenoxy]methyl]]propane (87).** A solution of 1,1'-oxybis[3-(4-formylphenoxy)-2,2-bis[(4-formylphenoxy)methyl]]propane (**85**; 1.00 g, 1.14 mmol) in CH<sub>3</sub>OH (50 mL) was stirred at -10 °C and treated with NaBH<sub>4</sub> (0.775 g, 20.5 mmol), added in small portions. The resulting mixture was stirred at 0 °C for 30 min and then at 25 °C for 7 h. The mixture was poured into cold water (200 mL), and the resulting mixture was

extracted twice with  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . The organic layers were combined and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The residue was purified by flash chromatography (silica,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  (95%)/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (5%),  $R_f$  0.43) to give 1,1'-oxybis[3-[4-(hydroxymethyl)phenoxy]-2,2-bis[[4-(hydroxymethyl)phenoxy]methyl]]propane (**87**; 0.833 g, 0.935 mmol, 82%) as a colorless solid: mp 51 °C; IR (KBr) 3400, 2932, 2876, 1611, 1512, 1465, 1239, 1173, 1034, 827  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  7.15 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 12H), 6.80 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 12H), 5.05 (t,  $^3J = 5.6$  Hz, 6H), 4.38 (d,  $^3J = 5.6$  Hz, 12H), 4.07 (s, 12H), 3.71 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  157.6, 134.9, 127.9, 114.3, 69.5, 66.6, 62.6, 44.8; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol)  $m/e$  890. Anal. Calcd for  $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{O}_{13}$ : C, 70.10; H, 6.56. Found: C, 69.72; H, 6.74.

**Hexaboronic Acid 88.** A solution of 1,1'-oxybis[3-(4-bromophenoxy)-2,2-bis[[4-bromophenoxy]methyl]]propane (**79**; 0.406 g, 0.343 mmol) in dry THF (50 mL) was stirred vigorously at -78 °C under dry  $\text{N}_2$  and treated dropwise with a solution of butyllithium (1.10 mL, 2.50 M in hexane, 2.75 mmol). The resulting mixture was kept at -78 °C for 45 min, and then  $\text{B}(\text{O-}i\text{Pr})_3$  (0.63 mL, 2.7 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at -78 °C for 20 min and warmed to 25 °C over 2 h. After addition of water (20 mL), the mixture was concentrated by partial evaporation of volatiles under reduced pressure. The concentrate was dissolved in aqueous NaOH (1 N, 50 mL) and the solution was washed with ether. Aqueous HCl (1 N) was then added until the pH was reduced to 2. The resulting precipitate was separated by filtration and dried to afford hexaboronic acid **88** (0.291 mg, 0.299 mmol, 87%) as a colorless solid: mp > 300°C; IR (KBr) 3600-3000 (bs), 2928, 1603, 1410, 1364, 1282, 1250, 1179, 1113, 1026, 832, 737, 644, 628  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  7.83 (s, 12H), 7.68 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 12H), 6.83 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 12H), 4.12 (s, 12H), 3.74 (s, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  160.4, 136.0, 126.0, 113.7, 69.8, 66.3, 44.8. Anal. Calcd for  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{B}_6\text{O}_{19} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : C, 54.71; H, 5.59. Found: C, 54.68; H, 5.76.

**1,1'-Oxybis[3-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phenoxy]-2,2-bis[[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phenoxy]methyl]]propane (78).** A mixture of 1,1'-oxybis[3-(4-cyanophenoxy)-2,2-bis[(4-cyanophenoxy)methyl]]propane (**83**; 0.717 g, 0.833 mmol), dicyandiamide (0.840 g, 9.99 mmol), and powdered KOH (0.280 g, 4.99 mmol) in 2-methoxyethanol (15 mL) was heated at reflux for 16 h. The resulting mixture was cooled, and a mixture of 80:20 (v:v) water/CH<sub>3</sub>OH (200 mL) was added. The resulting precipitate was separated by filtration and washed thoroughly with water and CH<sub>3</sub>OH. The crude solid was dissolved in DMF and reprecipitated by adding CH<sub>3</sub>OH, and the reprecipitated solid was further purified by trituration with CH<sub>3</sub>OH to give tecton **78** (0.901 g, 0.660 mmol, 79%) as a colorless solid: mp 218-220 °C; IR (KBr) 3500-2800 (bs), 2930, 2880, 1606, 1542, 1435, 1396, 1241, 1159, 816 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.17 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 12H), 6.65 (s, 24H), 4.23 (s, 12H), 3.79 (s, 4H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 169.7, 167.4, 161.1, 129.7, 129.5, 114.1, 69.9, 66.8, 44.6; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 1365 (M+1). Anal. Calcd for C<sub>64</sub>H<sub>64</sub>N<sub>30</sub>O<sub>7</sub> • 5 H<sub>2</sub>O: C, 52.81; H, 5.12; N, 28.87. Found: C, 52.74; H, 5.37; N, 28.61.

### Notes and References

1. Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
2. Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.
3. Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Enright, G. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240.
4. Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D., submitted for publication.
5. For references to related work, see: Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, in press. Fournier, J.-H.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535.

6. The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program,<sup>7</sup> using standard parameters.<sup>2-5</sup>
7. Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
8. The dimensions of a channel in a particular direction correspond to the cross section of an imaginary cylinder that could be passed through the hypothetical open network in the given direction in contact with the van der Waals surface. Such values are inherently conservative because 1) they measure the cross section at the most narrow constriction, and 2) they systematically underestimate the sizes of channels that are not uniform and linear.
9. Newkome, G. R.; Moorefield, C. N.; Vögtle, F. *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*; VCH: Weinheim, Germany, 2001.
10. For other recent reviews of the subject of dendrimers, see: Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819. Chow, H.-F.; Leung, C.-F.; Wang, G.-X.; Zhang, J. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *217*, 1. Zimmerman, S. C.; Lawless, L. J. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *217*, 95. Vögtle, F.; Gestermann, S.; Hesse, R.; Schwierz, H.; Windisch, B. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987.
11. For recent use of derivatives of dipentaerythritol in materials science, see: Shukla, A. A.; Bae, S. S.; Moore, J. A.; Barnhouse, K. A.; Cramer, S. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4090.
12. For other recent uses of derivatives of dipentaerythritol in materials science, see: Biela, T.; Duda, A.; Rode, K.; Pasch, H. *Polymer* **2003**, *44*, 1851. Gigant, K.; Posset, U.; Schottner, G.; Baia, L.; Kiefer, W.; Popp, J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 369. Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Rizzardo, E. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6811. Rohr, T.; Knaus, S.; Gruber, H.; Sherrington, D. C.

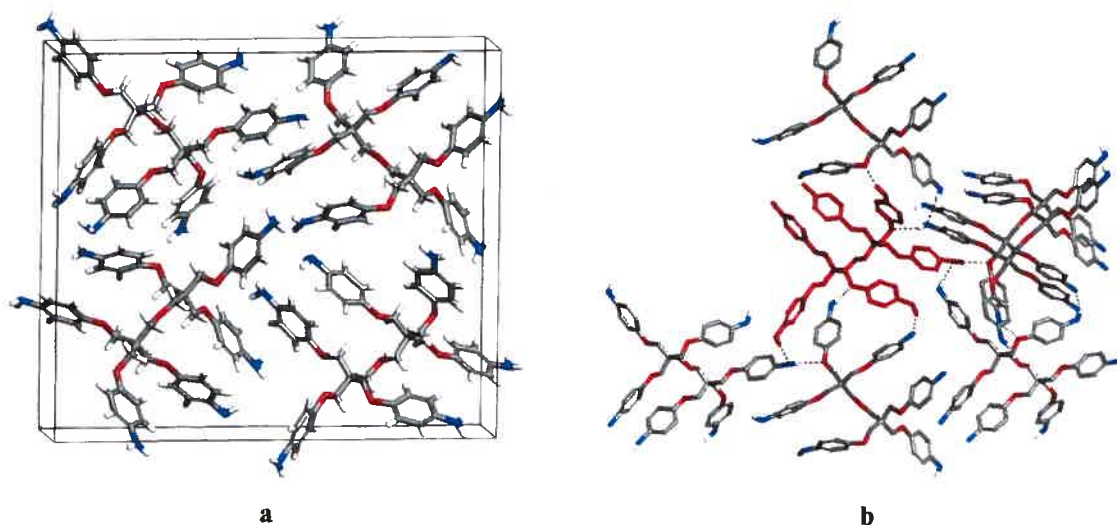
- Macromolecules* **2002**, *35*, 97. Kader, M. A.; Bhowmick, A. K.; Inoue, T.; Chiba, T. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1503. Kaczmarek, H.; Ołdak, D.; Szalla, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 3725. Huang, H.; Zhang, J.-Z.; Shi, W.-F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 499. Joziassse, C. A. P.; Grablowitz, H.; Pennings, A. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 107. Bunning, T. J.; Kirkpatrick, S. M.; Natarajan, L. V.; Tondiglia, V. P.; Tomlin, D. W. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2842. Menger, F. M.; Migulin, V. A. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8916.
13. Dipentaerythritol and tripentaerythritol are commercially available and inexpensive. For preparations of tetrapentaerythritol and pentapentaerythritol, see: Padias, A. B.; Hall, H. K., Jr.; Tomalia, D. A.; McConnell, J. R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5305. Suchanec, R. R. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1361.
  14. For recent reviews of dendritic encapsulation, see: Gorman, C. B.; Smith, J. C. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60. Hecht, S.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
  15. For structural studies of derivatives of dipentaerythritol by X-ray crystallography, see: Nättinen, K. I.; Rissanen, K. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 339.
  16. For other recent structural studies of dendritic molecules by single-crystal X-ray diffraction, see: Bauer, R. E.; Enkelmann, V.; Wiesler, U. M.; Berresheim, A. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3858. Ranganathan, D.; Kurur, S.; Gilardi, R.; Karle, I. L. *Biopolymers* **2000**, *54*, 289. Friedmann, G.; Guilbert, Y.; Wittmann, J. C. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1097.
  17. For the structure of hexatosylate **73**, see the Supporting Information.
  18. Simons, J. K.; Saxton, M. R. *Organic Syntheses*; Wiley: New York, 1963; Collect. Vol. IV, p 78.
  19. Crystal data for tecton **78** • 4 DMSO • 16 dioxane: T = 223 K, crystal size 0.22 × 0.12 × 0.10 mm, monoclinic, space group P2/c,  $a = 19.758(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.865(1)$

 ,  $c = 36.649(2)$   ,  $\beta = 90.759(3)^\circ$ ,  $V = 7866.5(8)$   <sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\theta$  max = 62.36°, 63526 reflections measured, 11176 unique ( $R_{\text{int}} = 0.052$ ). Final residual for 581 parameters and 63526 reflections with  $I > 2\sigma(I)$ :  $R_1 = 0.0970$ ,  $wR_2 = 0.2195$ , and  $\text{GoF} = 1.041$ . Details are provided as Supporting Information.

20. The composition was estimated by X-ray crystallography and by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of dissolved samples. The amount of any H<sub>2</sub>O included could not be determined accurately.
21. Similar  $\pi$ -stacked conformations have been observed in other aryl-substituted derivatives of dipentaerythritol.<sup>15</sup>
22. Joining the central oxygen atom of each tecton with the centers of the 6 neighboring tectons defines a complex non-interpenetrated 6-connected network (see Supporting Information).

### 3.4 Structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-aminophénoxy)-2,2-bis[(4-aminophénoxy)méthyl]]propane (**86**)

Des petits cristaux du composé 1,1'-oxybis[3-(4-aminophénoxy)-2,2-bis[(4-aminophénoxy)méthyl]]propane (**86**) sont obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution du composé dans un mélange benzène/MeOH. Les cristaux du composé **86** appartiennent au groupe d'espace orthorhombique  $P2_12_12_1$  avec  $a = 6.0353(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.6349(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.1607(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 4186.9(2) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.271 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0494$ ,  $R_w = 0.1219$  et  $GoF = 1.028$  pour 7649 réflexions observées.



**Figure 3.5** Représentation de la structure cristallographique du composé **86**. **a)** Vue de la maille obtenue. **b)** Ponts hydrogène impliquant les 6 voisins. Tous les atomes d'hydrogènes qui ne participent pas dans les ponts hydrogène ont été enlevés pour simplifier la représentation.

L'analyse de la structure démontre avant tout qu'il ne s'agit pas d'un complexe d'inclusion et que la conformation moléculaire du composé **86** ressemble à celle obtenue pour le tecton **78**. Chacun des tectons participe dans 7 ponts hydrogène avec 6 voisins différents. Ces ponts hydrogène sont répartis sur deux motifs selon la distribution suivante :

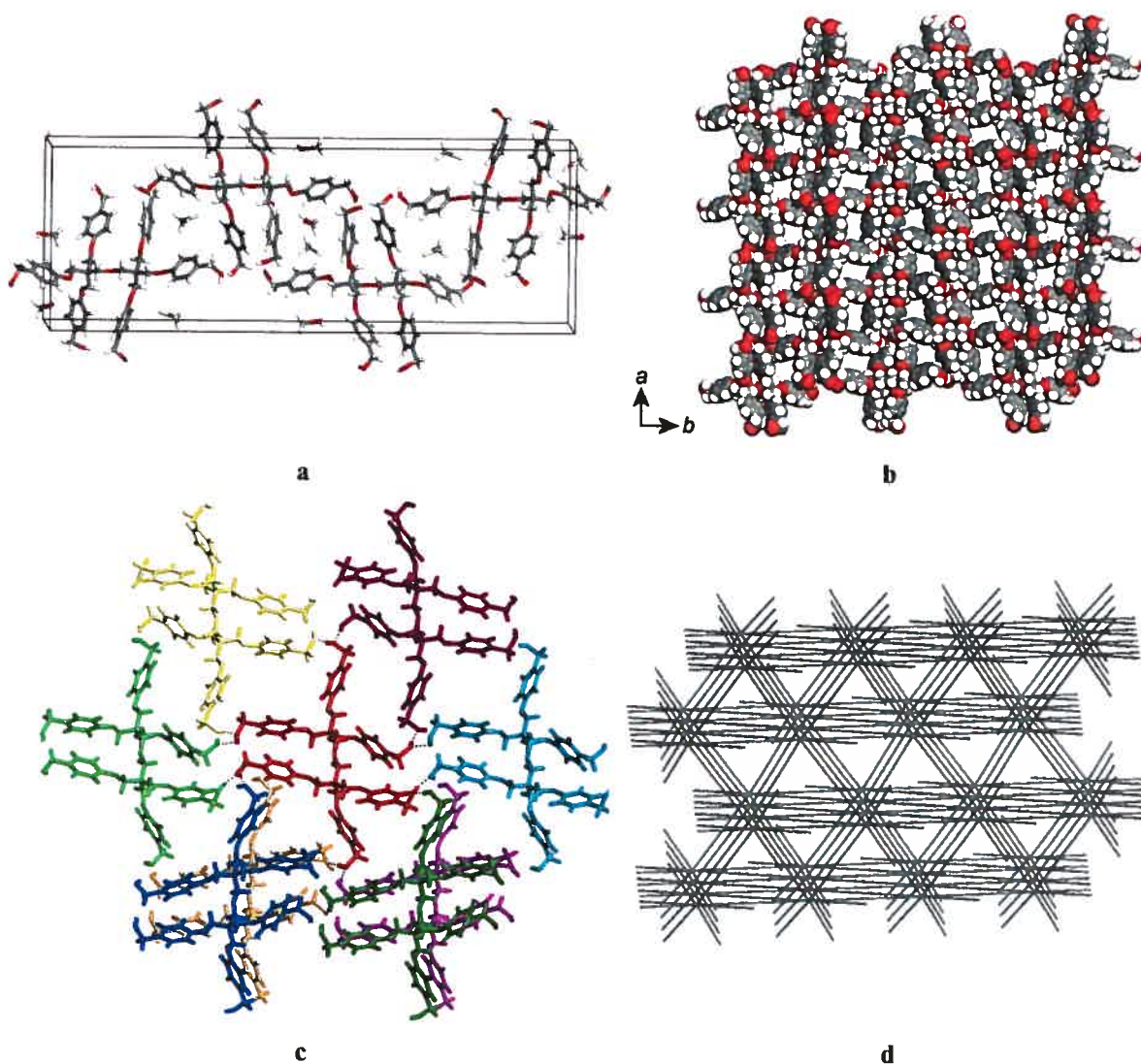
4 de type  $\text{NH}\cdots\text{N}$  et 3 de type  $\text{NH}\cdots\text{O}$  (Figure 3.5b). L'attribution d'une topologie simple à l'édifice cristallin est très ardue; toutefois en conservant uniquement les ponts hydrogène de type  $\text{NH}\cdots\text{N}$ , une topologie diamantoïde non-interpéntrée très déformée peut être définie. Il est intéressant de constater que l'utilisation du groupement amine comme unité de reconnaissance produit encore une fois une structure sans porosité (Chapitre 2.4).

### 3.5 Structure cristallographique du composé 1,1'-oxybis[3-(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)-2,2-bis[(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)méthyl]]propane (87)

Des petits cristaux du composé 1,1'-oxybis[3-(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)-2,2-bis[(4-(hydroxyméthyl)phénoxy)méthyl]]propane (87) sont obtenus par évaporation lente d'une solution du composé 87 dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ . Les cristaux du composé 87 appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $\text{P}2_1/\text{n}$  avec  $a = 6.1674(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 50.2516(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.3653(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.99(4)^\circ$ ,  $V = 5352.5(17) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calc.}} = 1.291 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0810$ ,  $R_w = 0.2551$  et  $GoF = 1.034$  pour 9599 réflexions observées.

Cette structure est un complexe d'inclusion de composition  $87 \bullet \text{CH}_2\text{Cl}_2 \bullet 2 \text{ MeOH}$  où la conformation du cœur dipentaérythrityle hexasphényle éther est semblable à celles préalablement observées pour les composés 78 et 86 (Figure 3.6a). Les molécules de solvant se répartissent dans de très petites cavités qui se propagent selon l'axe  $c$  dans l'édifice cristallin et qui définissent une porosité de 17% (Figure 3.6b). Toutes les fonctions hydroxyméthyles participent à des ponts hydrogène en donnant et en recevant chacune un pont hydrogène. Chaque tecton est ainsi impliqué dans 12 ponts hydrogène avec 8 voisins différents (Figure 3.6b). La topologie définie par ces ponts hydrogène est illustrée à la Figure 3.6d.

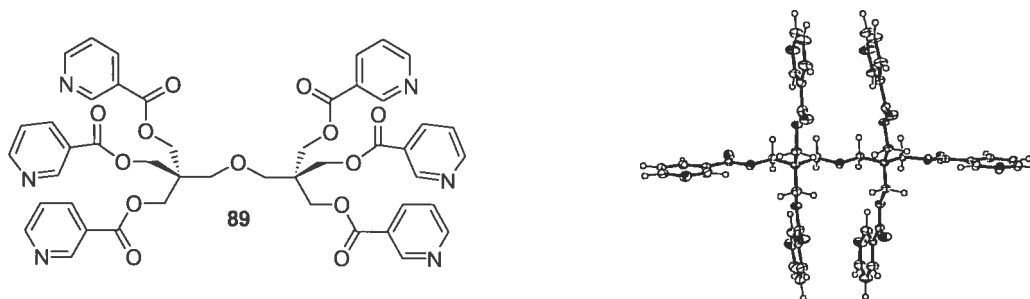




**Figure 3.6** Structure cristallographique du tecton **87**. **a)** Vue de la maille. **b)** Vue selon l'axe *c* du réseau construit par le tecton **87** montrant un arrangement de  $2 \times 2 \times 2$  mailles. Les molécules de solvant sont omises et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals pour montrer les petites cavités. **c)** Représentation des ponts hydrogène impliquant les 8 voisins. **d)** Topologie du réseau définie en joignant l'atome central de chaque tecton avec le centre de ses huit voisins.

### 3.6 Conclusion

L'utilisation du squelette dendritique dipentaérythryle hexaphényle éther peut conduire à la formation de structures poreuses. Toutefois, la prédiction des structures cristallines avec ce système reste difficile à cause de la flexibilité inhérente de la molécule qui lui procure beaucoup de conformations possibles. Cependant, les trois structures cristallographiques dans ce chapitre montrent une conformation moléculaire semblable de forme  $\neq$ . Ceci est concordant avec les études de Nättinen et Rissanen sur la structure cristallographique du hexa-nicotinate **89** qui adopte une conformation moléculaire similaire.<sup>7</sup> La suite logique de ces études serait d'utiliser le tripentaérythritol (**66**) comme cœur moléculaire et de voir si les bras centraux adoptent une conformation semblable ou proche de celle observée pour le dipentaérythritol.



**Figure 3.7** Représentation ORTEP<sup>6</sup> de la structure cristallographique du hexa-nicotinate **89**.

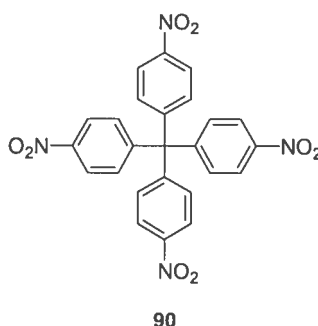
<sup>7</sup> Nättinen, K.I.; Rissanen, K. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 339.

# Chapitre 4

## *Utilisation d'interactions faibles dans la formation de réseaux poreux*

## 4.1 Introduction

Dans la plupart des réseaux poreux organiques obtenus en tectonique moléculaire, la cohésion structurale est assurée par des ponts hydrogène. Cependant, ils existent des exemples où ce sont des interactions faibles qui retiennent le réseau. C'est le cas pour la structure cristallographique du tétra-acide **62** décrite dans le Chapitre 2, pour laquelle l'intégrité structurale est maintenue grâce à des interactions faibles de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$ .



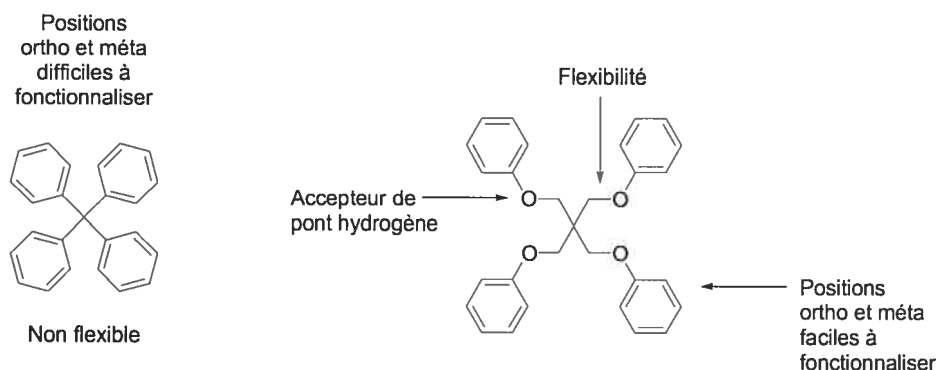
Desiraju *et al.*<sup>1</sup> ont montré que la cristallisation du tétrakis(4-nitrophényl)méthane (**90**) conduit à la formation de plusieurs réseaux poreux différents selon les solvants de recristallisation utilisés. Or, dans ces structures, seuls des ponts hydrogène faibles de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$  et des interactions de type  $\text{CH} \cdots \pi$  retiennent l'architecture supramoléculaire. Cet exemple illustre comment les interactions faibles peuvent être mises à profit pour l'obtention de réseaux supramoléculaires de façon similaire à ceux obtenus avec des ponts hydrogène classiques.

Le tétraphénylméthane a été l'objet de plusieurs études en génie cristallin car c'est une molécule tétraédrique simple et rigide. Cependant, la synthèse de dérivés du tétraphénylméthane se limite à des substitutions en para. De plus, seulement quelques groupements fonctionnels ont été incorporés. À ce jour, seule la cristallisation du composé

<sup>1</sup> Thaimattam, R.; Xue, F.; Sarma, J.A.R.P.; Mak, T.C.W.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4432.

tétra-nitro **90** a conduit à la formation de réseaux organiques poreux retenus par des interactions faibles.

L'unité pentaérythrityle tétraphényle éther (**9**) est un squelette moléculaire idéal pour continuer les études de génie cristallin<sup>2</sup> entreprises sur le tétraphénylméthane afin d'étudier la possibilité d'utiliser les interactions faibles pour l'obtention de réseau poreux. Cette unité centrale apporte plusieurs aspects importants, notamment l'accès à l'ensemble des positions sur les cycles aromatiques et la flexibilité (Figure 4.1). De plus, la fonction  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  procure au système des oxygènes potentiellement accepteurs de ponts hydrogène et des donneurs CH faibles.



**Figure 4.1** Vers un système tétraédrique plus complexe pour l'étude des interactions faibles.

Ce chapitre sera consacré à l'étude des interactions faibles sur des dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther synthétisés dans l'espoir d'obtenir des complexes d'inclusion tel qu'observé pour le tétrakis(4-nitrophényl)méthane (**90**). Le chapitre est séparé en plusieurs sections décrites comme suit :

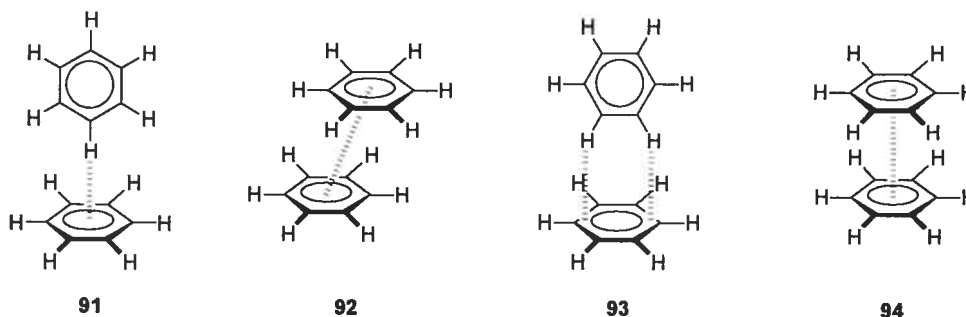
<sup>2</sup> Le terme "crystal engineering" a été introduit par Gerhard Schmidt à partir de ses travaux sur la photodimérisation à l'état solide de l'acide trans-cinnamique. Schmidt, G.M.J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 2014.

- La Section 4.2 présente et explique les principales interactions faibles utilisables en génie cristallin.
- La Section 4.3 discute des interactions de type CH  $\cdots$  O et est divisée en 2 sous-sections :
  1. La Section 4.3.1 expose les structures cristallographiques obtenues avec les dérivés tétra-nitro **21** et **41** substitués en para. Cette sous section est présentée sous la forme d'un article.
  2. La Section 4.3.2 expose les structures cristallographiques obtenues avec le composé tétra-nitro **22** substitué en méta.
- La Section 4.4 traite des interactions faibles de type CH $\cdots$  N.
- La Section 4.5 présente l'utilisation des interactions faibles de type CH $\cdots$   $\pi$ .
- La Section 4.6 expose l'emploi des interactions de type halogène  $\cdots$  halogène.
- La Section 4.7 expose l'utilisation de tétra-pyridines dérivées du pentaérythritol et des comparaisons structurales de ces pyridines avec les dérivés fluorés de la section précédente.
- La Section 4.8 constitue la conclusion sur l'utilisation des interactions faibles en tectonique moléculaire.

## 4.2 Les interactions faibles

### 4.2.1 Les interactions aryle - aryle

Les interactions entre les groupements aryles, communément dénommées sous le nom anglais de " $\pi$ -stacking", ont été dans les premières interactions faibles à être reconnues par la communauté scientifique. Cependant, malgré l'observation fréquente de ces interactions, leur stabilité n'est pas totalement expliquée et se prête à diverses théories. Depuis les premières études de Landauer et McConnell<sup>3</sup> en 1952, jusqu'aux revues récentes,<sup>4</sup> les aspects théoriques des interactions aryle ... aryle restent un sujet actuel de recherche.



Des quatre dispositions observées pour les interactions aryle – aryle de deux molécules du benzène, celles de type face-à-côté **91** et face-à-face décalée **92** sont les plus stables énergétiquement, suivie ensuite par la forme **93**<sup>5</sup> et la forme face-à-face **94**. Cette dernière est la moins stable à cause de la répulsion plus grande entre les nuages électroniques  $\pi$ . L'énergie de stabilisation totale peut être décrite comme suit :

$$E_{\text{Totale}} = E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{induction}} + E_{\text{dispersion}} + E_{\text{répulsion}}$$

<sup>3</sup> Landauer, J.; McConnell, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1221.

<sup>4</sup> Hunter, C.A.; Lawson, K.R.; Perkins, J.; Urch, C.J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 651.

<sup>5</sup> Lorenzo, S.; Lewis, G.R.; Dance, I. *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 295.

Les principales interactions attractives sont les interactions électrostatiques et les forces de dispersion (interactions de type van der Waals). Les énergies de stabilisation calculées les plus récentes pour les interactions **91**, **92**, et **94** sont de 2.46, 2.48 et 1.48 kcal/mol respectivement dans la phase gazeuse.<sup>6</sup>

Hunter et Sanders<sup>7</sup> ont postulé en 1990 que les liaisons aryle ... aryle de type face-à-face **92** et **94** procèdent par une interaction entre les électrons  $\pi$  d'un cycle et les électrons  $\sigma$  de l'autre cycle, et que cette interaction serait supérieure à la répulsion entre les nuages électroniques  $\pi$ . La force de la liaison peut être modulée par l'incorporation de groupements sur le cycle. Ainsi, l'incorporation de groupements électro-attracteurs procure une diminution de la densité électronique minimisant ainsi la répulsion des nuages électroniques  $\pi$  dans la forme **94**.<sup>8</sup> Inversement, l'incorporation de groupements électro-donneurs augmente la densité électronique et, par conséquent, la répulsion des nuages électroniques  $\pi$ . Toutefois, la forme décalée **92** est moins affectée par ces effets électroniques. En plus de ces paramètres, il faut tenir compte d'interactions supplémentaires comme les interactions quadrupolaires. Ainsi, dans la structure du complexe **95** entre le benzène et l'hexafluorobenzène, une interaction de type **94** est observée avec une énergie de stabilisation de 3.7 kcal/mol.<sup>9</sup> Ce complexe est suffisamment stable pour avoir un point de fusion supérieur à ceux des composés purs.<sup>10</sup> Cette stabilité s'expliquerait par ces interactions quadrupolaires que l'on retrouve également dans l'empilement face-à-côté des molécules de benzène (**96**) dans sa forme cristalline.<sup>11</sup>

<sup>6</sup> Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104.

<sup>7</sup> Hunter, C.A.; Sanders, J.K.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.

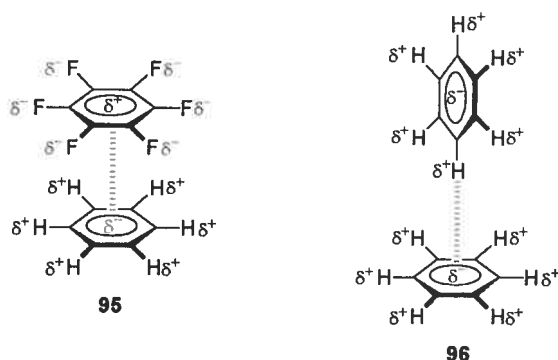
<sup>8</sup> Rashkin, M.J.; Waters, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1860.

<sup>9</sup> West, A.P. Jr.; Mecozzi, S.; Dougherty, D.A. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 347.

<sup>10</sup> Williams, J.H. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593.

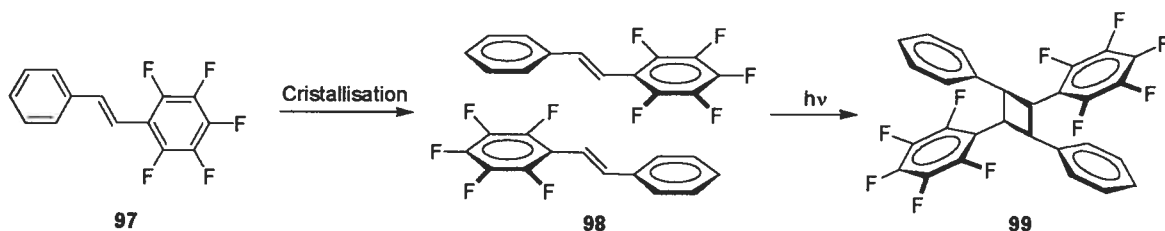
<sup>11</sup> a) Jorgensen, W.L.; Severance, D.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768. b) Hobza, P.; Selzle, H.L.; Schlag, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500. c) Cozzy, F.; Cinquini, M.; Annunziata, R.; Dwyer, T.; Siegel, J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5729. d) Cozzy, F.; Ponzini, F.; Annunziata, R.; Cinquini, M.; Siegel, J.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1019. e) Adams, H.; Carver, F.J.; Hunter, C.A.; Morales, J.C.; Seward, E.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1542.





Les interactions  $\pi \cdots \pi$  ont souvent été utilisées en génie cristallin pour orienter la cristallisation.<sup>12</sup> Par exemple, le dérivé **97** cristallise dans un empilement cristallin prévisible (**98**) où les doubles liaisons sont assez proches l'une de l'autre pour procéder à une réaction à l'état solide de photo-dimérisation [2+2] topochemique pour donner l'espèce **99**.<sup>13</sup> Des réactions de polymérisation selon ce procédé ont également été effectuées avec les variantes moléculaires **100** et **101**.<sup>13</sup> Les sels de *N*-méthylpyridinium peuvent également orienter la cristallisation et représentent une variante au pentafluoroaryle.<sup>14</sup>

**Schéma 4.1** Cristallisation dirigée par l'interaction aryle  $\cdots$  pentafluoroaryle du composé **97** suivie d'une réaction de photo-dimérisation [2+2] topochemique.<sup>13</sup>

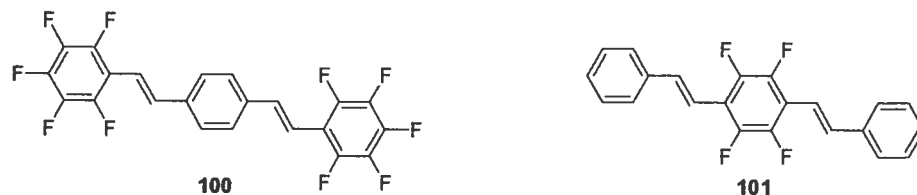


<sup>12</sup> a) Feast, W.J.; Lövenich, P.W.; Puschmann, H.; Taliani, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 505.

b) Ponzini, F.; Zagha, R.; Hardcastle, K.; Siegel, J.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2323. c) Renak, M.L.; Bartholomew, G.P.; Wang, S.; Ricatto, P.; Lachicotte, R.J.; Bazan, G.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7787.

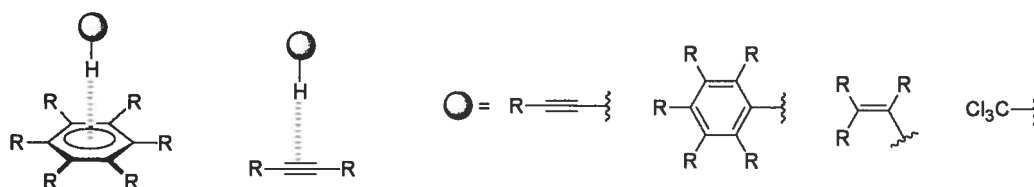
<sup>13</sup> Coates, G.W.; Dunn, A.; Henling, L.M.; Ziller, J.W.; Lobkovsky, E.B.; Grubbs, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3641.

<sup>14</sup> Bosch, E.; Radford, R.; Barnes, C.L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 881.



#### 4.2.2 Les interactions CH $\cdots$ $\pi$

Les nuages  $\pi$ , de par leur densité électronique élevée, peuvent accepter des ponts hydrogène avec pour donneur des espèces ayant des atomes d'hydrogène acides. Ainsi, la forme face-à-côté du benzène est un exemple de ce type d'interaction qui ne se limite pas seulement aux CH aromatiques. La Figure 4.2 montre les principaux donneurs et accepteurs pour ces ponts hydrogène.



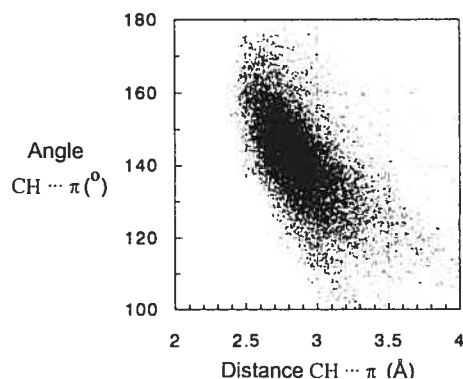
**Figure 4.2** Représentation des principales interactions de type CH  $\cdots$   $\pi$ .

Des études récentes ont démontré que si les cycles aromatiques préfèrent recevoir les ponts hydrogène au centre de ceux-ci, des éloignements jusqu'à 1.4 Å du centre du cycle peuvent être observés.<sup>15</sup> Il est également noté que plus l'hydrogène est acide, plus la liaison CH  $\cdots$   $\pi$  est courte et plus l'angle CH  $\cdots$   $\pi$  se rapproche de la linéarité (180°).<sup>16</sup> Des calculs confirment un accroissement de l'énergie de stabilisation avec les donneurs lorsque l'on passe de CH<sub>4</sub> (1.01 kcal/mol), à C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1.74 kcal/mol) et à C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (2.37 kcal/mol).<sup>15</sup> Les liaisons CH  $\cdots$   $\pi$  ont une nature semblable à celle des ponts hydrogène normaux comme le

<sup>15</sup> Takahashi, O.; Kohno, Y.; Iwasaki, S.; Saito, K.; Iwaoka, M.; Tomoda, S.; Umezawa, Y.; Tsuboyama, S.; Nishio, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2421.

<sup>16</sup> L'acidité relative augmente selon: CH<sub>(sp3)</sub> < CH<sub>(sp2)</sub> < CH<sub>(sp)</sub>  $\cong$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = CHCl<sub>3</sub>.

montre la corrélation négative qui existe entre la longueur et l'angle de la liaison (Figure 4.3).<sup>17</sup>



**Figure 4.3** Représentation des longueurs en fonction des angles de liaison pour les interactions aromatiques CH ... π d'après une recherche dans la base de données structurales de Cambridge.<sup>17</sup>

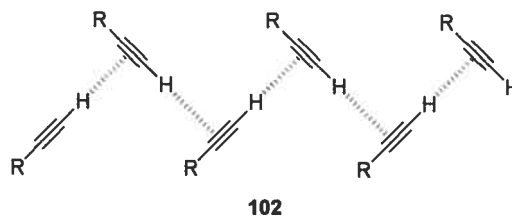
Les longueurs généralement acceptées pour les liaisons CH ... π varient de 2.5 à 3.2 Å et les angles entre 120° et 180° (Figure 4.3).<sup>17</sup> L'utilisation d'un groupement électro-donneur sur les cycles aromatiques donne généralement une liaison CH ... π plus forte en augmentant la densité électronique π.<sup>17</sup> De même, l'effet inverse est aussi observé par l'ajout d'un groupement électro-attracteur.

Les fonctions acétylène participent également dans ce type de reconnaissance en s'associant selon le motif **102** et sont largement utilisées dans le génie cristallin.<sup>18,19</sup>

<sup>17</sup> a) Carver, F.J.; Hunter, C.A.; Seward, E.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 775. b) Kinbara, K.; Oishi, K.; Harada, Y.; Saigo, K. *Tetrahedron* **2000**, 56, 2000.

<sup>18</sup> Galoppini, E.; Gilardi, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 173.

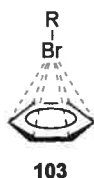
<sup>19</sup> (a) Weiss, H.-C.; Bläser, D.; Boese, R.; Doughan, B.M.; Haley, M.M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1703. (b) Robinson, J.M.A.; Kariuki, B.M.; Gough, R.J.; Harris, K.D.M.; Philp, D. *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 203. (c) Robinson, J.M.A.; Kariuki, B.M.; Harris, K.D.M.; Philp, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 2459.



### 4.2.3 Les interactions halogène $\cdots \pi$

Les cycles aromatiques ont la propriété de former des complexes avec plusieurs espèces comme les gaz rares (Ar), les molécules diatomiques non-polaires ( $N_2$ ,  $O_2$ , CO), les cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), les acides de Lewis ( $AlF_3$ ,  $BCl_3$ ), l'eau, le méthanol et les halogènes.<sup>20</sup>

Ces interactions faibles sont de bons synthons supramoléculaires utilisables en génie cristallin, tout particulièrement les interactions  $X_{(Cl, Br, I)} \cdots \pi$ . L'avantage des liaisons impliquant les halogènes est que les composantes (Cl, Br, I) peuvent se retrouver sur plusieurs molécules, simples ou complexes. Ce type d'interaction fut étudié par diffraction des rayons-X en 1958 lors d'une première analyse cristallographique sur le complexe benzène :  $Br_2$ .<sup>21</sup> L'interaction  $Br \cdots \pi$  fut analysée selon le motif 103 mais une étude plus récente a montré que c'est plutôt le motif 104 ( $\eta^2$ ) qui intervient, avec des longueurs de 3.36 et 3.18 Å entre l'atome de brome et les deux atomes de carbone du benzène.<sup>22</sup>

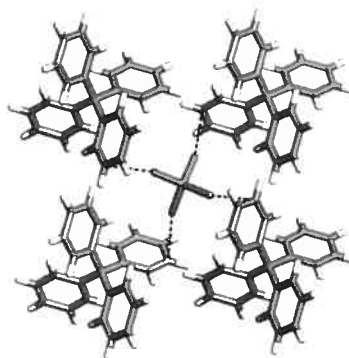


<sup>20</sup> Kim, K.S.; Tarakeshwar, P.; Lee, J.Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145.

<sup>21</sup> O. Hassel and K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1146.

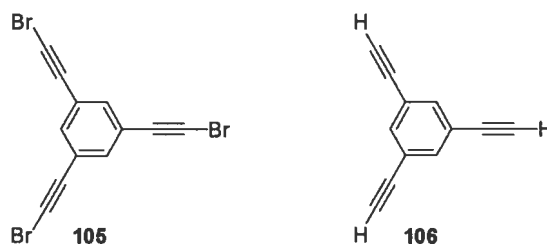
<sup>22</sup> Vasilyev, A.V.; Lindeman, S.V.; Kochi, J.K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 909.

Csöreg<sup>23</sup>, Desiraju<sup>24</sup> et leurs collaborateurs ont été les premiers à démontrer que les interactions  $X_{(Cl, Br, I)} \cdots \pi$  peuvent être utilisées en génie cristallin. Desiraju *et al.* prouvaient que la cristallisation du tétraphénylméthane avec le tétrabromométhane produit une architecture supramoléculaire retenue par des interactions  $Br \cdots \pi$  (Figure 4.4).



**Figure 4.4** Structure cristalline du complexe tétraphénylméthane : tétrabromométhane.<sup>23</sup>

Gallopini *et al.* ont récemment démontré que les groupements alcyne peuvent aussi participer dans des interactions  $X_{(Cl, Br, I)} \cdots \pi$  pour orienter la cristallisation, tout comme les groupements aryles.<sup>25</sup> En effet, la cristallisation du bromo-alcyne **105** conduit à la même structure supramoléculaire que celle du 1,3,5-triéthynylbenzène (**106**), en remplaçant les liaisons  $CH \cdots \pi$  de ce dernier par des liaisons  $Br \cdots \pi$ . Le même phénomène est également observé entre les structures du 1,4-diéthynylbenzène et du 1,4-di(bromoéthynyl)benzène.



<sup>23</sup> Csöreg, I.; Weber, E.; Hens, T.; Czugler, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 2733.

<sup>24</sup> Reddy, D.S.; Craig, D.C.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4090.

<sup>25</sup> Guo, W.; Galoppini, E.; Gilardi, R.; Rydja, G.I.; Chen, Y.-H. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 231.

#### 4.2.4 Les interactions halogène ... halogène

Les interactions halogène ... halogène, et tout particulièrement Cl ... Cl, furent parmi les premières interactions faibles à avoir été découvertes et étudiées à l'état solide.<sup>26</sup> Celles-ci sont souvent associées avec des longueurs de liaison plus courtes que la somme des rayons de van der Waals, comme pour la plupart des interactions faibles. Les premières observations de l'effet des liaisons Cl ... Cl ont eu lieu sur des cycles aromatiques simples substitués avec des chlores. Ceux-ci ont tendance à donner des structures semblables et plusieurs hypothèses ont été stipulées dans les années 80 pour expliquer ce phénomène.<sup>27</sup> Cela a créé beaucoup de débat pour savoir si c'était seulement le résultat de l'empilement moléculaire à l'état cristallin ou s'il s'agissait vraiment d'une stabilisation. Des études ont démontré qu'il y a des attractions intermoléculaires entre les atomes d'halogène à l'état gazeux ce qui renforce l'hypothèse d'interactions stabilisantes à l'état solide.<sup>28</sup>

En 1989, Desiraju *et al.* ont démontré, avec des études dans la base de données structurales de Cambridge, que l'iode et le brome préfèrent former des liaisons I ... I et Br ... Br plutôt que CH ... I et CH ... Br.<sup>29</sup> Les atomes de chlore ont moins de préférence et interviennent dans des interactions Cl ... Cl et CH ... Cl en quantités similaires. Par contre, le fluor se retrouve principalement dans des liaisons CH ... F et les quelques interactions F ... F trouvées ne sont pas considérées comme des interactions stabilisantes de part leurs faibles polarisations. Ces constatations ont apporté l'hypothèse plausible que les principales interactions entre les halogènes à l'état solide sont de type dipôle induit ( $\delta^+ \dots \delta^-$ ).

D'ailleurs, plusieurs études cristallographiques démontrent que le fluor n'oriente pas la cristallisation comme les motifs établis par les autres halogènes. Par exemple, le

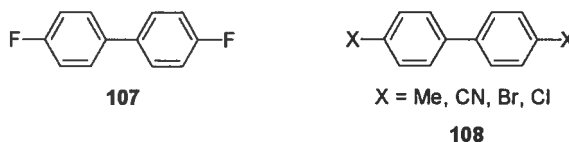
<sup>26</sup> Sarma, J.A.R.P.; Desiraju, G.R. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222.

<sup>27</sup> (a) Mirsky, K.; Cohen, M.D. *Chem. Phys.* **1978**, *28*, 193. (b) Ramasubbu, N.; Parthasarathy, T. *Acta Crystallogr.* **1984**, *A40*, c-101. (c) Williams, D.E.; Hsu, L.-Y. *Acta Crystallogr.* **1985**, *A41*, 296. (c) Ramasubbu, N.; Parthasarathy, R.; Murray-Rust, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4308.

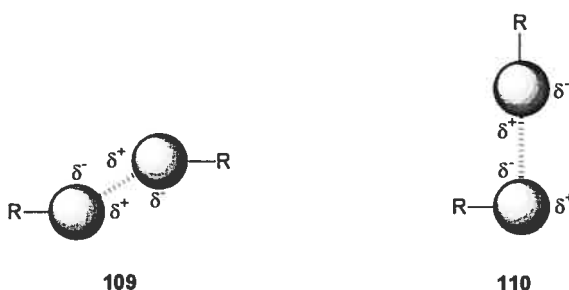
<sup>28</sup> Janda, K.C.; Klempner, W.; Novick, S.E. *J. Chem. Phys.* **1976**, *24*, 2698.

<sup>29</sup> Desiraju, G.R.; Parthasarathy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725.

composé fluoré biphenyle **107** cristallise dans un empilement moléculaire différent que celui obtenu pour les dérivés **108**, qui sont tous iso-structuraux.<sup>30</sup>



Il est reconnu que les halogènes s'associent principalement selon deux motifs différents.<sup>31</sup> Le motif *type I* (**109**) est une interaction face-à-face où les deux halogènes ont le même angle C-X ... X. Le motif *type II* (**110**) est une association face-à-côté où les angles C-X ... X sont définis par des valeurs d'environ 90 et 180°. Ces interactions font de plus en plus partie de la planification structurale en génie cristallin.<sup>32</sup>



#### 4.2.5 Les interactions CH ... X<sub>(O, N, halogènes)</sub>

Les donneurs de ponts hydrogène faibles de type CH font encore partie d'un domaine d'étude plus ou moins contesté. La plupart des atomes qui contiennent des électrons de valence disponibles sont aptes à recevoir des ponts hydrogène faibles. Par contre, les espèces atomiques très polarisables tel le soufre et l'iode sont moins propices

<sup>30</sup> Brock, C.P.; Kuo, M.-S.; Levy, H.A. *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 981.

<sup>31</sup> Sakurai, T.; Sundaralingam, M.; Jeffrey, G.A. *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 354.

<sup>32</sup> Moorthy, J.N.; Natarajan, R.; Mal, P.; Venugopalan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6530.

d'accepter ces ponts hydrogène. Les donneurs de ponts hydrogène faibles sont les mêmes que pour les interactions  $\text{CH} \cdots \pi$  illustrées à la Figure 4.2.

C'est en 1982 que Taylor et Kennard<sup>33</sup> ont démontré l'évidence des liaisons  $\text{CH} \cdots \text{N}$ ,  $\text{CH} \cdots \text{O}$  et  $\text{CH} \cdots \text{Cl}$  en analysant plus de 113 structures cristallines obtenues par diffraction des neutrons. Leurs conclusions furent que ces liaisons sont plus de nature attractive que répulsive. Les principales différences qui interviennent entre les ponts hydrogène faibles et les ponts hydrogène classiques, outre la force, sont les angles et les longueurs des liaisons invoquées. Ces dernières ont des distances  $D_{(\text{donneur})\text{H} \cdots A_{(\text{accepteur})}}$  relativement courtes et des angles proches de la linéarité.<sup>34</sup> La géométrie pour les ponts hydrogène faibles est beaucoup plus étendue avec des angles allant jusqu'à  $110\text{-}120^\circ$  et des distances  $D_{(\text{donneur})\text{H} \cdots A_{(\text{accepteur})}}$  parfois plus longues que la sommation des rayons de van der Waals.<sup>35</sup> Des énergies de stabilisation variant entre 1 et 2.5 kcal/mol sont attribuées pour ces ponts hydrogène faibles.

Il est difficile de faire la nuance entre les interactions de van der Waals et la présence de ponts hydrogène faibles de par seulement leurs énergies. La principale différence intervient essentiellement dans l'orientation des molécules. Lorsque les interactions de van der Waals sont invoquées, aucune préférence d'empilement est dénotée; par contre, les ponts hydrogène faibles adoptent des conformations bien précises où le comportement est identique à celui observé pour les ponts hydrogène forts. Ces interactions ont plus la particularité d'expliquer des structures cristallines obtenues que de les prévoir, mais elles demeurent quand même non-négligeables lors de la prédiction.<sup>36</sup>

<sup>33</sup> Taylor, R.; Kennard, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063.

<sup>34</sup> Jeffrey, G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.

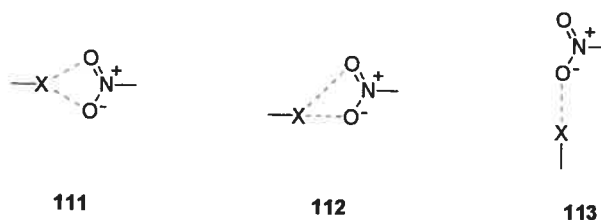
<sup>35</sup> van den Berg, J.-A.; Seddon, K.R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 643.

<sup>36</sup> Sharma, C.V.K. in *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1999, p. 481-500.



### 4.2.6 Les interactions avec le groupement NO<sub>2</sub>

De tous les groupements fonctionnels impliqués dans des interactions faibles, la fonction nitro est une des plus versatiles car celle-ci peut participer dans des interactions halogène ... O en plus des interactions classiques CH ... O.<sup>37</sup> De plus, plusieurs dispositions sont possibles pour les interactions avec les hydrogènes et les halogènes tel qu'illustré à la Figure 4.5.<sup>38</sup> Les dispositions bidentates symétrique **111** et non-symétrique **112** sont les plus fréquentes dans les études cristallographiques, mais la disposition monodentate **113** est également observée.



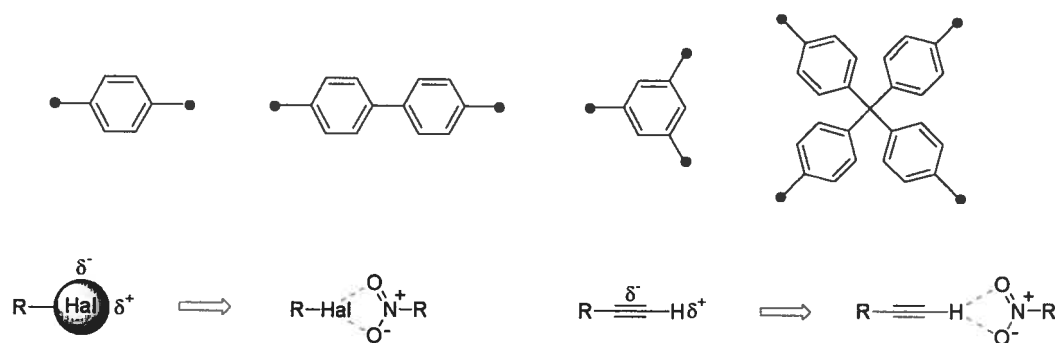
**Figure 4.5** Représentation des principales configurations possibles pour les interactions entre les atomes d'hydrogène/halogène et la fonction nitro.<sup>37</sup>

Plusieurs études en génie cristallin ont démontré que l'échange d'un halogène par un alcynes terminal sur une structure rigide fixe contenant des fonctions nitro peut conduire à la même reconnaissance supramoléculaire et donc à une même structure cristalline (Figure 4.6).<sup>39</sup> Les reconnaissances entre les halogènes/alcynes et les groupes nitro sont donc très versatiles et leurs utilisations pour orienter la cristallisation sont parfois très efficaces et prévisibles.

<sup>37</sup> Robinson, J.M.A.; Philp, D.; Harris, K.D.M.; Kariuki, B.M. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 799.

<sup>38</sup> Allen, F.H.; Lommerse, J.P.M.; Hoy, V.J.; Howard, J.A.K.; Desiraju, G.R. *Acta Crystallogr.* **1997**, *B53*, 1006.

<sup>39</sup> (a) Thaimattam, R.; Sharma, C.V.K., Clearfield, A.; Desiraju, G.R. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 103. (b) Robinson, J.M.A.; Philp, D.; Kariuki, B.M.; Harris, K.D.M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1999**, 329. (c) Langley, P.J.; Hulliger, J.; Thaimattam, R.; Desiraju, G.R. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1307. (d) Sarma, J.A.R.P.; Allen, F.H.; Hoy, V.J.; Howard, J.A.K.; Thaimattam, R.; Biradha, K.; Desiraju, G.R. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 101.



**Figure 4.6** Représentation des différentes interactions et des différents cœurs moléculaires utilisés avec la reconnaissance des groupes nitro et halogène/alcyne.<sup>38</sup>

#### 4.2.7 Autres types d'interactions faibles

Il existe beaucoup d'interactions faibles présentes dans les composés à l'état cristallin et le récent survol a démontré les plus utilisées. Cependant, plusieurs autres types de ces interactions ont été dénotés dans la littérature comme les interactions de type S ... S et Se ... Se.<sup>40</sup> Même des interactions de type CN ... halogène<sup>41</sup> et halogène ... halogène hétérogènes (Br ... I, Br ... F, etc.)<sup>42</sup> sont également rapportées. La principale caractéristique physique des interactions faibles est la polarisation des atomes impliqués pour former des dipôles induits. Malgré les faibles énergies impliquées dans ces interactions, la sommation de toutes ces énergies est souvent suffisante pour orienter les molécules lors du processus de cristallisation. Ce phénomène permet dès lors de vaincre le simple empilement compact créé par les interactions de van der Waals et de permettre la formation de structures cristallines prévisibles.

<sup>40</sup> (a) Guru Row, T.N.; Parthasarathy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 477. (b) Rosenfield, R.E., Jr.; Parthasarathy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4860.

<sup>41</sup> Reddy, D.S.; Panneerselvam, K.; Pilati, T.; Desiraju, G.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 661.

<sup>42</sup> Pepireddi, V.R.; Reddy, D.S.; Goud, B.S.; Craig, D.C.; Rae, A.D.; Desiraju, G.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 2353.

## 4.3 Formation de réseaux poreux retenus par des liaisons faibles de type CH ... O

### 4.3.1 Article 4

*Porosity of of molecular networks built from weakly interacting nitro-substituted pentaerythrityl tetraaryl ethers*

Dominic Laliberté, Thierry Maris and James D. Wuest

*Chemical Communications*, soumis

## Porosity of molecular networks built from weakly interacting nitro-substituted pentaerythrityl tetraaryl ethers

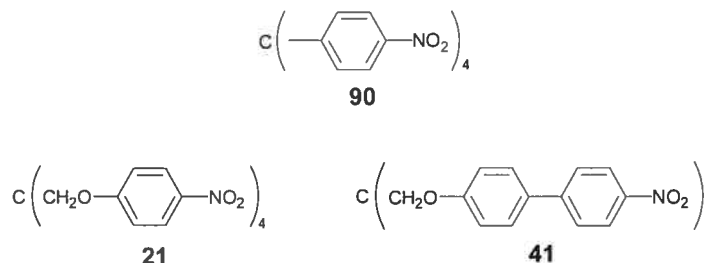
### Abstract

*The low porosity found in molecular networks built from nitro-substituted pentaerythrityl tetraaryl ethers underscores the difficulty of using weak C-H...O interactions to direct the assembly of highly porous materials.*

Crystal engineers have devised various strategies for making molecular crystals with predetermined structural features.<sup>1</sup> One of the most effective is to use molecules with geometrically well-defined cores and multiple peripheral sites that interact intermolecularly according to reliable motifs. Such molecules, which have been called tectons,<sup>2</sup> are predisposed to form networks in which neighboring molecules are oriented predictably. This tendency normally overrides close packing and gives open networks. When joined by strong hydrogen bonds, such networks can have remarkable porosity and structural integrity. For example, we have engineered molecular crystals in which 1) at least 75% of the volume is accessible to guests;<sup>3</sup> 2) guests can be exchanged in single crystals without loss of crystallinity;<sup>4</sup> and 3) guests can react with tectons in the solid state to give single crystals of new substances with retention of the original crystalline architecture.<sup>5</sup> High porosity has been observed in strongly hydrogen-bonded networks even when built from tectons with relatively flexible cores, including derivatives of pentaerythrityl tetraphenyl ether.<sup>6</sup>

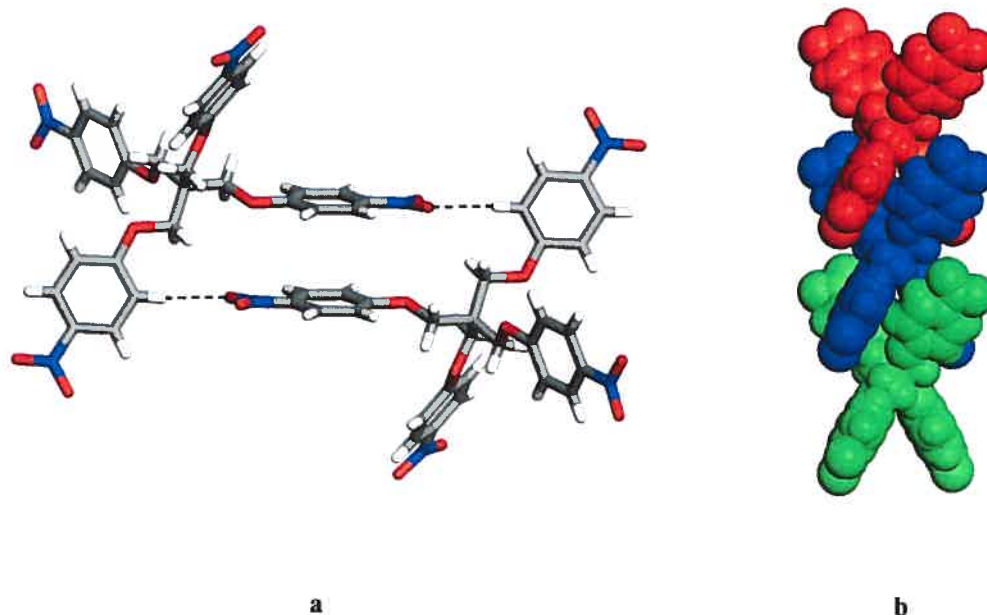
Recent work has highlighted the potential importance of weak C-H...O hydrogen bonds in crystal engineering.<sup>7</sup> Such bonds involving -NO<sub>2</sub> groups are present in crystals of tetrakis(4-nitrophenyl)methane (**90**),<sup>8</sup> together with phenyl-phenyl interactions. However, multiple C-H ... O hydrogen-bonding motifs are observed, allowing compound **90** to form widely different networks despite the rigidity of the tetraphenylmethyl core. In general, the

observed structures include only modest amounts of guests (typically 10-30% by volume).<sup>9-11</sup>



To permit a more severe test of the ability of weak C-H $\cdots$ O hydrogen bonds to direct the assembly of porous networks, we attached  $\text{-NO}_2$  groups to pentaerythrityl tetraaryl ether cores, which are significantly more flexible than the core of tetraphenylmethane **90**. Here we report the structures of tetrakis[(4-nitrophenoxy)methyl]methane (**21**) and its extended biphenyl analogue **41**.<sup>6</sup>

X-ray diffraction established that compound **21** crystallized from either DMSO or DMF in the tetragonal space group  $I4_1/a$  to give a non-porous network held together by C-H $\cdots$ O hydrogen bonds and phenyl-phenyl interactions.† Like other known pentaerythrityl tetraphenyl ethers,<sup>6,12</sup> compound **21** adopts a distinctly non-tetrahedral geometry, thereby demonstrating the intrinsic flexibility of the core. Specifically, the  $\text{C}_p\cdots\text{C}_c\cdots\text{C}_p$  angles, defined by the para positions of pairs of phenyl groups ( $\text{C}_p$ ,  $\text{C}_p$ ) and the central quaternary carbon atom ( $\text{C}_c$ ), have the values  $85.2^\circ$  (2 angles equivalent by symmetry) and  $122.8^\circ$  (4 angles). Each molecule interacts symmetrically with 4 neighbors by a combination of  $\pi$ -stacking (3.61 Å, centroid-centroid) and C-H $\cdots$ O hydrogen bonding involving  $\text{-NO}_2$  groups and meta-oriented hydrogen atoms (Fig. 4.7a), with an H $\cdots$ O distance of 2.60 Å and a C-H $\cdots$ O angle of  $159.1^\circ$ .<sup>13</sup> Broadly similar features are found in crystals of analogue **90**, so the intermolecular interactions in compound **21** are not perturbed significantly by the presence of the ether oxygen atoms, which are not involved in hydrogen bonding.



**Figure 4.7** a) Interaction of adjacent molecules of compound **21** by  $\pi$ -stacking and C-H $\cdots$ O hydrogen bonding (broken lines). Atoms of hydrogen appear in white, carbon in gray, oxygen in red, and nitrogen in blue. b) The 2-2 phenyl embrace of interpenetrating diamondoid networks.

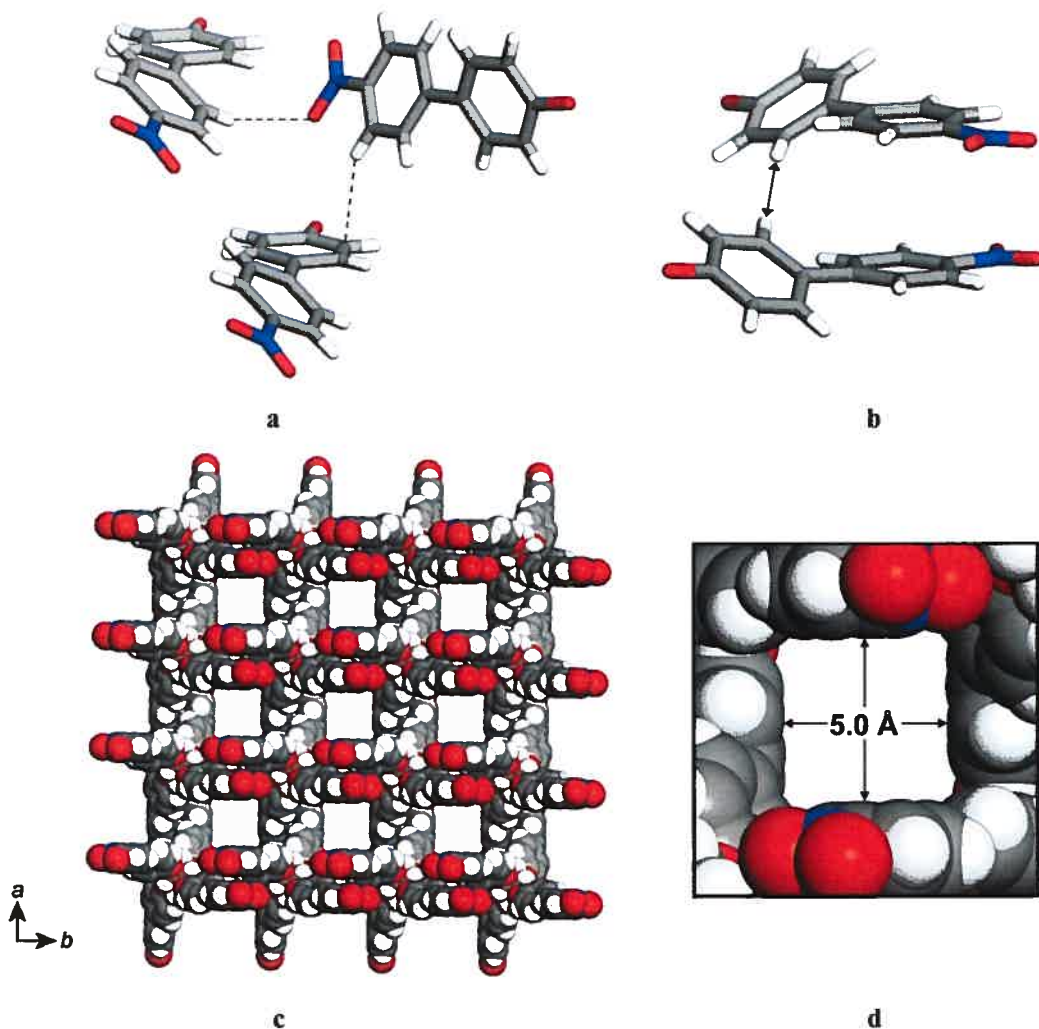
These interactions define an open diamondoid network in which the C<sub>c</sub> $\cdots$ C<sub>c</sub> distance between adjacent hydrogen-bonded molecules is 11.14 Å. This distance is sufficient to permit 3-fold interpenetration along the *c* axis,<sup>14,15</sup> which fills the available volume completely and leads to a compact structure. Adjacent interpenetrating networks form a characteristic 2-2 phenyl embrace (Fig. 4.7b).<sup>16</sup> These observations suggest that attaching weakly interacting groups to a flexible core is not an effective way to generate highly porous networks.

Biphenyl analogue **41** was crystallized to permit further evaluation of weak C-H $\cdots$ O hydrogen bonding as a tool for engineering porous networks. In particular, we wished to see if extending the distance from C<sub>c</sub> to the -NO<sub>2</sub> groups would yield a predictably expanded version of the diamondoid architecture of compound **21**, with porosity increased

to levels observed in strongly hydrogen-bonded analogues.<sup>6</sup> Compound **41** crystallized from DMSO as orange prisms that belong to the tetragonal space group P-4 and have the composition **41** • 2 DMSO.‡ Like relatives **90** and **21**, compound **41** forms a network held together by phenyl-phenyl interactions and weak C-H ... O hydrogen bonds involving -NO<sub>2</sub> groups. Like other known pentaerythrityl tetraaryl ethers, compound **41** adopts a non-tetrahedral geometry, with C<sub>p</sub> ... C<sub>c</sub> ... C<sub>p</sub> angles of 81.8° (2 equivalent by symmetry) and 124.8° (4).

Each nitrophenyl group in compound **41** interacts with those of two different neighbors by forming one C-H ... O hydrogen bond involving meta hydrogen atoms (Fig. 4.8a). The H...O distance (2.60 Å) is the same as the one observed in crystals of compound **21**, but the C-H ... O angle is smaller (126.1°). Also present are edge-to-face phenyl-phenyl interactions and  $\pi$ -stacking (Fig. 4.8a-b). The  $\pi$ -stacking distance is somewhat longer than normal (3.92 Å, centroid-centroid), possibly because the torsion angle in the biphenyl groups (average 32.6°) causes repulsion of ortho hydrogens (Fig. 4.8b).

Each molecule of compound **41** is connected to 8 neighbors by C-H...O hydrogen bonds, defining an open network in which adjacent C<sub>c</sub> atoms are separated by 21.69 Å. This permits 4-fold interpenetration along the *c* axis, directed by 2-2 phenyl embraces similar to those observed in the structure of analogue **21** (Fig. 4.7b). Despite high connectivity and extensive interpenetration, 21% of the volume remains accessible to guests. The included DMSO is partially disordered but is found to occupy non-interconnected parallel channels with cross sections measuring approximately 5.0 × 5.0 Å, which are aligned with the *c* axis (Fig. 4.8c).



**Figure 4.8** a) Weak C-H...O hydrogen bonding and edge-to-face phenyl-phenyl interactions (broken lines) observed in the structure of compound **41**. b) View of  $\pi$ -stacking and repulsion involving ortho hydrogens. c) View of the structure of compound **41** showing a  $3 \times 3 \times 3$  array of unit cells. Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii to reveal the cross sections of the channels. d) Enlarged view of the cross section of a single channel.

Rigid nitroarene **90** and flexible analogues **21** and **41** all crystallize to form networks joined by phenyl-phenyl interactions and C-H...O hydrogen bonds. Multiple hydrogen-bonding motifs are observed, making the structures hard to predict. Moreover,



only modest amounts of guests are normally included. These observations underscore the difficulty of using weak interactions to engineer highly porous molecular networks.

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation du Québec, the Canada Foundation for Innovation and the Canada Research Chairs Program for funding. Dominic Laliberté is grateful to Boehringer-Ingelheim for a fellowship.

### Notes and references

‡ Crystallographic data were collected using a Bruker SMART 2000 CCD diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Intensities were integrated using the SAINT program<sup>17</sup> and corrected for absorption and other effects using the SADABS program.<sup>18</sup> Structures were solved and refined using the SHELX suite of programs.<sup>19</sup>

*Crystal data* for compound **21**: T = 293 K, crystal size 0.15 x 0.11 x 0.11 mm, tetragonal, space group I4<sub>1</sub>/a,  $a = b = 18.2426(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5167(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 2834.29(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\theta \text{ max} = 72.92^\circ$ , 17137 reflections measured, 1414 unique ( $R_{\text{int}} = 0.019$ ). Final residual for 127 parameters and 1107 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  :  $R_1 = 0.0534$ ,  $wR_2 = 0.1279$  and GoF = 1.071.

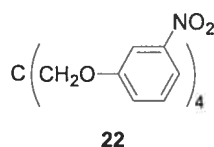
*Crystal data* for compound **41** • 2 DMSO: T = 223 K, crystal size 0.20 x 0.15 x 0.15 mm, tetragonal, space group P-4,  $a = b = 12.1140(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.9974(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1320.36(11) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\theta \text{ max} = 69.98^\circ$ , 13144 reflections measured, 2500 unique ( $R_{\text{int}} = 0.028$ ). Final residual for 187 parameters, 12 restraints and 1720 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  :  $R_1 = 0.0590$ ,  $wR_2 = 0.1703$  and GoF = 0.959.

- 1 G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- 2 M. Simard, D. Su and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 4696
- 3 J.-H. Fournier, T. Maris and J. D. Wuest, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, in press.
- 4 P. Brunet, M. Simard and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2737. X. Wang, M. Simard and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 12119.
- 5 E. Le Fur, E. Demers, T. Maris and J. D. Wuest, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2003, in press. P. Brunet, E. Demers, T. Maris, G. D. Enright and J. D. Wuest, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2003, **42**, 5303.
- 6 D. Laliberté, T. Maris and J. D. Wuest, *J. Org. Chem.*, Accepted for publication.
- 7 J.-A. van den Berg and K. R. Seddon, *Cryst. Growth Des.* 2003, **3**, 643; G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* 2002, **35**, 565; J. A. R. P. Sarma and G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* 2002, **2**, 93; G. R. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- 8 R. Thaimattam, F. Xue, J. A. R. P. Sarma, T. C. W. Mak and G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 4432.
- 9 The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program.<sup>10</sup>
- 10 A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands), 2001. P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 194.
- 11 The percentage of volume accessible to guests is known to exceed 30% only in the inclusion compounds of mesitylene (48%) and collidine (50%).
- 12 D. Laliberté, T. Maris and J. D. Wuest, *Acta Crystallogr.* 2003, **E59**, 799.

- 13 The two oxygen atoms of each  $-\text{NO}_2$  group do not hydrogen-bond symmetrically with the meta hydrogen, and the second  $\text{H}\cdots\text{O}$  distance is much longer (2.98 Å).
- 14 For discussions of interpenetration in networks, see S. R. Batten, *CrystEngComm* 2001, **18**, 1; S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 1460.
- 15 For a review of diamondoid hydrogen-bonded networks, see M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* 1994, **23**, 283.
- 16 I. Dance and M. Scudder, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 481.
- 17 SAINT (Release 6.06), Integration Software for Single Crystal Data, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 1999.
- 18 G. M. Sheldrick, SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA), 1996
- 19 G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures and SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures; Universität Göttingen: Germany, 1997.

### 4.3.2 Structures cristallographiques du composé tétra-nitro 22

Notre étude de l'association via les groupes nitro sur le pentaérythrityle tétraphényle éther a démontré que le tecton **21**, cristallisé dans le DMSO, donne une structure compacte. Par contre, la version biphenyle **41** donne lieu, dans les mêmes conditions, à un complexe d'inclusion. L'analogie **22**, avec la fonction nitro en méta, représente un bon candidat pour continuer les études d'obtention de réseaux poreux avec les liaisons CH  $\cdots$  O. Celui-ci peut adopter plusieurs conformations non-symétriques par une simple rotation de l'unité phényle.



Plusieurs solvants de recristallisation ont été essayés et des petits cristaux sont obtenus dans l'anisole, le chlorobenzène, le 2-éthoxyéthanol, l'éthylène glycol, le mésitylène, la N-méthylaniline, la pyridine, la 2,4,6-triméthylpyridine, le *m*-xylène ou le *o*-xylène. Des cristaux sous forme de plaquettes très minces sont obtenus en cristallisant avec du 4-bromoanisole, du THF ou du dioxane. L'utilisation de DMF, de DMSO, de nitrométhane, de nitrobenzène, d'acétonitrile ou de 2-méthoxyéthanol conduit à des monocristaux de qualité suffisante pour faire une de structure par diffraction des rayons-X. Les études RMN  $^1\text{H}$  sur les mono-cristaux démontrent que les cristaux obtenus dans le DMF, le nitrométhane et le nitrobenzène sont des complexes d'inclusions, contrairement à ceux obtenus avec le DMSO, l'acétonitrile et le 2-méthoxyéthanol. Malheureusement, dans le cadre de cette thèse, seuls les cristaux obtenus dans le DMF et le DMSO ont pu être analysés par la diffraction des rayons-X.

Les cristaux du composé **22**-DMF appartiennent au groupe d'espace triclinique P-1 avec  $a = 10.3076(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.4662(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.6092(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 106.369(1)^\circ$ ,  $\beta = 99.756(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.3890(10)^\circ$ ,  $V = 1793.35(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.420 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ .

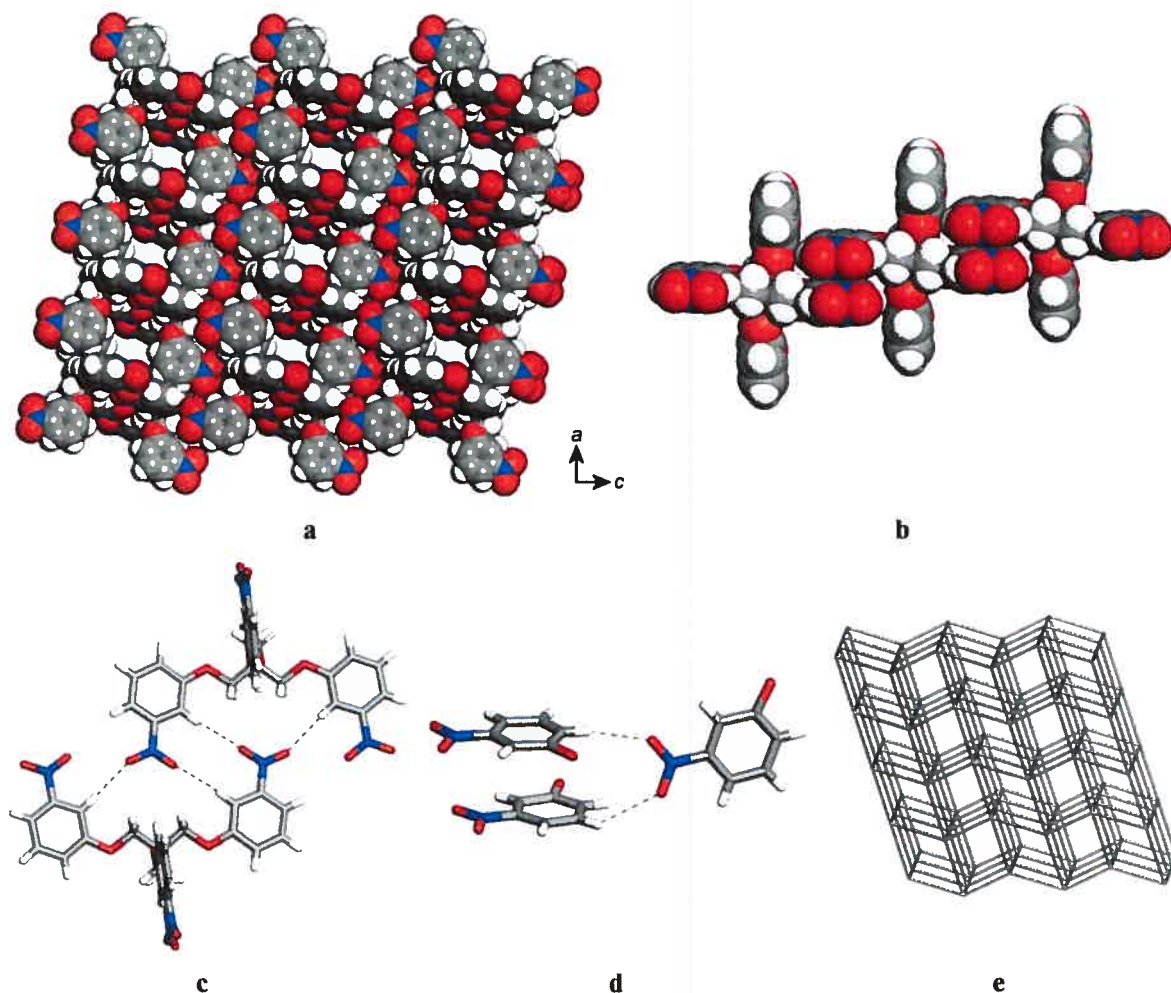


L'analyse structurale du tecton **22**-DMF révèle la formation d'un complexe d'inclusion de composition **22** • 2 DMF avec une porosité de 28% (Figure 4.10a). Le tecton participe dans des interactions  $\pi \cdots \pi$  intermoléculaires (Tableau 4.1). Curieusement, les groupes nitro sont superposés dans la reconnaissance, ce qui ne favorise pas les interactions  $\pi \cdots \pi$  (Figure 4.10b). Des interactions CH  $\cdots$  O sont également observées (Tableau 4.1) et définissent la formation d'un dimère, obtenu par l'entremise de deux bras de chaque tecton (Figure 4.10c). Un des deux groupes nitro inutilisés dans la formation du dimère de la Figure 4.10c, participe dans 2 interactions CH  $\cdots$  O supplémentaires qui stabilisent plus les interactions  $\pi \cdots \pi$  (Figure 4.10d). Les interactions CH  $\cdots$  O et  $\pi \cdots \pi$  définissent une topologie de type hexaédrique déformée tel qu'illustré à la Figure 4.10e. Les molécules de DMF définies à l'intérieur de la structure sont stabilisées par des interactions de type CH  $\cdots$  O avec les groupes aryles adjacents (Tableau 4.1).

**Tableau 4.1** Mesures des principales interactions faibles du tecton **22**-DMF.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	D $\cdots$ A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 3	3.52	-	-
		Centroïde 1 $\cdots$ C(35)	3.35	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 $\cdots$ Centroïde 4	3.56	-	-
		Centroïde 4 $\cdots$ C(25)	3.36	-	-
3	CH $\cdots$ O	CH(26) $\cdots$ O(22)	2.73	162.2	3.63
4	CH $\cdots$ O	CH(46) $\cdots$ O(21)	2.62	171.3	3.55
5	CH $\cdots$ O	CH(36) $\cdots$ O(31)	2.69	163.4	3.61
6	CH $\cdots$ O	CH(16) $\cdots$ O(32)	2.48	170.6	3.41
7	CH $\cdots$ O	CH(12) $\cdots$ O(41)	2.69	152.1	3.55
8	CH $\cdots$ O	CH(33) $\cdots$ O(42)	2.78	132.7	3.48
9	CH $\cdots$ O	CH(22) $\cdots$ O(11)	2.57	152.6	3.43
10	CH $\cdots$ O	CH(42) $\cdots$ O(50)	2.45	164.2	3.37
11	CH $\cdots$ O	CH(44) $\cdots$ O(60)	2.40	163.3	3.31

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



**Figure 4.10** Structure cristallographique du tecton **22** cristallisé dans le DMF. **a)** Vue selon l'axe *b* du réseau construit par le tecton **22** montrant un arrangement de  $4 \times 3 \times 3$  mailles. Les molécules de solvant sont omises et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals pour montrer les cavités. **b)** Représentation de la reconnaissance intermoléculaire des interactions  $\pi \cdots \pi$ . **c)** Représentation de la reconnaissance intermoléculaire des interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$  sous forme d'un dimère. **d)** Stabilisation supplémentaire des interactions  $\pi \cdots \pi$  par des interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$ . **e)** Topologie définie par les interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$  et  $\pi \cdots \pi$ .

Les cristaux du tecton **22**-DMSO, contrairement à ceux de **22**-DMF montrent un empilement compact avec la présence d'une distorsion non commune dans la conformation du cœur moléculaire (Figure 4.11a). Cette structure est très difficile à analyser et aucun motif de reconnaissance simple conduit à une explication structurale commode.

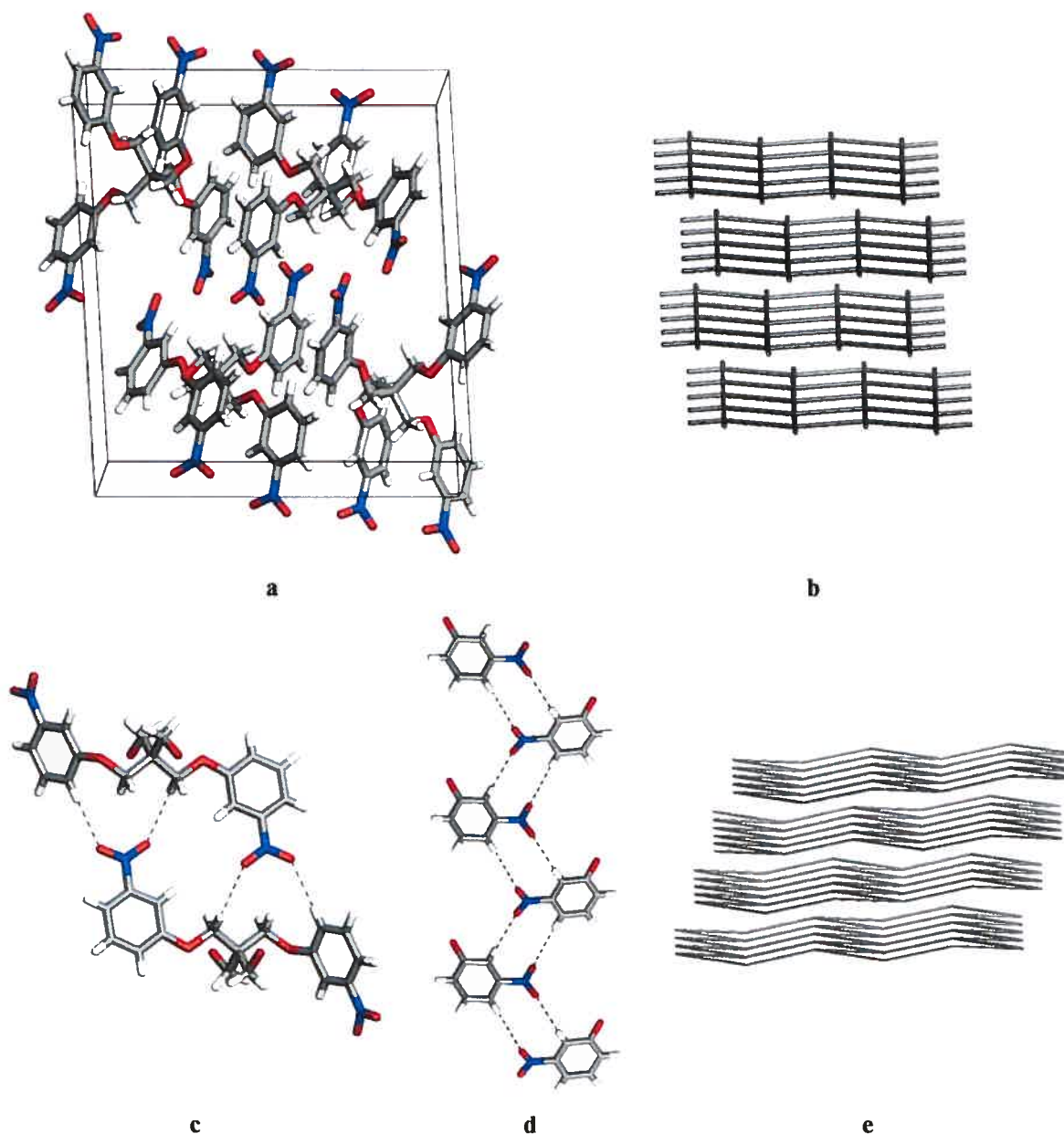
Le Tableau 4.1 définit toutes les interactions les plus probables trouvées à l'intérieur de cette structure. Tout comme pour l'acide boronique **48**, cette structure présente une interaction  $\pi \cdots \pi$  intramoléculaire non-symétrique entre deux bras du tecton (Tableau 4.2). La structure contient aussi des interactions  $\pi \cdots \pi$  intermoléculaires, toujours non-symétriques (Tableau 4.2), qui définissent la formation de plans "carrés" comme topologie (Figure 4.2b).

**Tableau 4.2** Mesures des principales interactions faibles du composé **22**-DMSO.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	D $\cdots$ A
1	$\pi \cdots \pi$ intramoléculaire	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 2	3.86	-	-
		Centroïde 1 $\cdots$ C(21)	3.45	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 4	3.91	-	-
		Centroïde 4 $\cdots$ C(16)	3.36	-	-
3	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 4 $\cdots$ Centroïde 3	3.75	-	-
		Centroïde 3 $\cdots$ C(41)	3.45	-	-
4	CH $\cdots$ O	CH(14) $\cdots$ O(18)	2.74	156.9	3.61
5	CH $\cdots$ O	CH(12) $\cdots$ O(19)	2.61	140.1	3.38
6	CH $\cdots$ O	CH(46) $\cdots$ O(28)	2.72	127.8	3.38
7	CH $\cdots$ O	CH(16) $\cdots$ O(39)	2.50	177.5	3.44
8	CH $\cdots$ O	CH(34) $\cdots$ O(49)	2.65	132.9	3.36
9	CH $\cdots$ O	CH(30a) $\cdots$ O(38)	2.69	132.0	3.43
10	CH $\cdots$ O	CH(30b) $\cdots$ O(48)	2.50	155.7	3.42
11	CH $\cdots$ O	CH(15) $\cdots$ O(31)	2.68	169.2	3.61
12	CH $\cdots$ O	CH(45) $\cdots$ O(21)	2.66	133.9	3.39

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



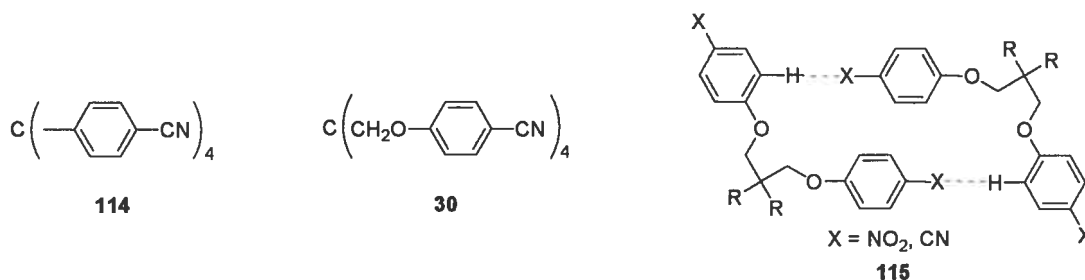


**Figure 4.11** Structure cristallographique du tecton 22 cristallisé dans DMSO. **a)** Vue de la maille. **b)** Représentation de la topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  intermoléculaires non-symétriques. **c)** Représentation de la reconnaissance intermoléculaire invoquée par certaines interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$  sous la forme d'un dimère. **d)** Vue d'une propagation linéaire effectuée par certaines interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$ . **e)** Topologie définie par les interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$  illustrées à la Figure 4.11c-d.

Tout comme pour les cristaux du tecton 22-DMF, plusieurs interactions de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$  sont dénotées (Tableau 4.2). Ces interactions participent entre autres dans la formation d'un dimère et dans une propagation linéaire tel qu'illustré par les Figures 4.11c et 4.11d. L'utilisation de ces deux interactions définit la formation d'une topologie en plans hexagonaux de forme chaise selon les axes  $b$  et  $c$  (Figure 4.11e).

La structure 22-DMSO demeure très difficile à analyser et le résumé présenté ci-haut est très sommaire. Dans cette structure, aucune interaction  $\pi \cdots \pi$  n'a de bon recouvrement orbitalaire et les interactions  $\text{CH} \cdots \text{O}$  sont très diversifiées. Il est difficile de concevoir pourquoi la molécule cristallise selon cet empilement et quelles sont les forces qui interviennent. Les prochaines analyses par diffraction des rayons-X des autres cristaux du tecton 22 obtenus dans d'autres solvants vont peut-être apporter plus d'informations et d'éléments de compréhension.

#### 4.4 Utilisation de liaisons faibles de type $\text{CH} \cdots \text{N}$ . Structure cristallographique du tétra-nitrile 30



Contrairement au tétrakis(4-nitrophényl)méthane (90), aucune détermination de structure cristallographique du tétrakis(4-cyanophényl)méthane (114) n'a été effectuée à ce jour si on excepte quelques structures de complexes de coordination.<sup>45</sup> Il serait intéressant

<sup>45</sup> Venkataraman, D.; Lee, S.; Moore, J.S.; Zhang, P.; Hirsch, K.A.; Gardner, G.B.; Covey, A.C.; Prentice, C.L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2030. (b) Hoskins, B.F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546. (c) Hoskins, B.F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.

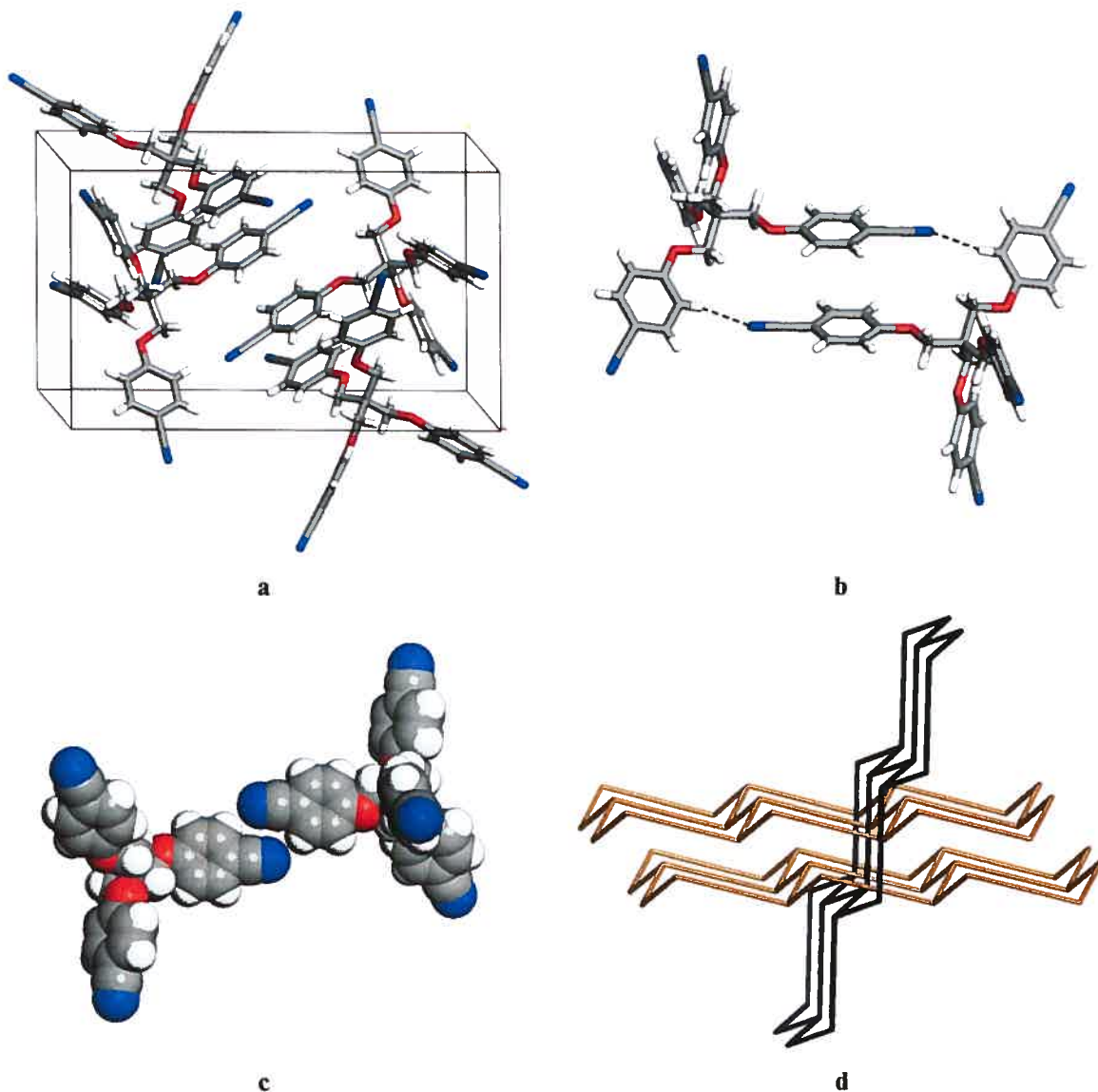
de voir si les groupes nitrile sur une unité tétraédrique adoptent une reconnaissance supramoléculaire de type CH ... N de façon similaire aux interactions CH ... O observées avec les fonctions nitro. Le tecton tétra-nitrile **30** a été cristallisé afin de voir si le motif **115**, observé pour la structure du tecton **21**, est général.

Des mono-cristaux du composé tétra-nitrile **30** sont obtenus par une recristallisation dans du 2-méthoxyéthanol. Les cristaux du composé **30** appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  avec  $a = 11.210(2)$  Å,  $b = 12.752(3)$  Å,  $c = 20.834(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 101.01(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 2923(1)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calculé}} = 1.238$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0469$ ,  $R_w = 0.1009$  et  $GoF = 0.677$  pour 5112 réflexions observées. Cette maille est différente de celle obtenue pour le tétra-nitro **21** (tétraгонаle), ce qui présume un autre type de connectivité.

**Tableau 4.3** Mesures des principales interactions faibles du tétra-nitrile **30**.

Interactions	Composantes		Distances (Å)		Distances (Å)
	D ... A	D ... A	DX ... A	DX ... A	
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 3 ... Centroïde 3	4.12	-	-
		Centroïde 3 ... C(36)	3.86	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 3 ... Centroïde 4	4.27	-	-
		Centroïde 3 ... C(42)	3.89	-	-
3	CH ... $\pi$	CH(46) ... Centroïde 2	3.07	168.1	3.98
		CH(46) ... C(23)	2.89	145.5	3.69
4	CH ... $\pi$	CH(33) ... Centroïde 2	3.30	163.4	4.20
		CH(33) ... C(22)	2.70	149.2	3.54
5	CH ... $\pi$	CH(26) ... Centroïde 4	2.76	144.5	3.55
6	CH ... N	CH(14) ... N(19)	2.89	150.9	3.73
7	CH ... N	CH(20a) ... N(29)	2.76	136.2	3.53
8	CH ... N	CH(27) ... N(39)	2.60	168.7	3.52
9	CH ... N	CH(44) ... N(49)	3.04	142.8	3.82

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



**Figure 4.12** Représentation de la structure cristallographique du composé **30**. **a)** Vue de la maille. **b)** Interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et de type  $\text{CH} \cdots \text{N}$  entre deux tectons adjacents selon le motif **115**. **c)** Autres interactions possibles de type  $\text{CH} \cdots \text{N}$  entre deux tectons adjacents représentées en rayons de van der Waals. **d)** La topologie, formée par les interactions  $\text{CH} \cdots \text{N}$ , se décrit par le croisement de deux plans perpendiculaires contenant des cycles hexagonaux.

La structure est effectivement différente de celle du composé tétra-nitro **21** (Figure 4.12a). Toutefois, un des bras du tecton participe effectivement dans des interactions de

type  $\pi \cdots \pi$  et de type CH  $\cdots$  N selon le motif **115** (Figure 4.12b). Des interactions de type CH  $\cdots$  N impliqueraient les autres bras du tecton (Figure 4.12c). Cependant, les distances H  $\cdots$  N (2.89 et 3.04 Å) sont un peu élevées pour pouvoir parler véritablement d'interaction. Malgré la présence de plusieurs interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et de type CH  $\cdots \pi$ , une topologie simple peut être définie en utilisant seulement les interactions CH  $\cdots$  N dimériques représentées dans les Figures 4.12b et 4.12c. La topologie se décrit par deux séries de plans hexagonaux contenant des cycles en forme chaise. Les deux séries de plans s'entrecroisent perpendiculairement (Figure 4.12d). Les distances entre tectons retenus par les interactions CH  $\cdots$  N sont de 11.67, 17.59 et 18.10 Å.

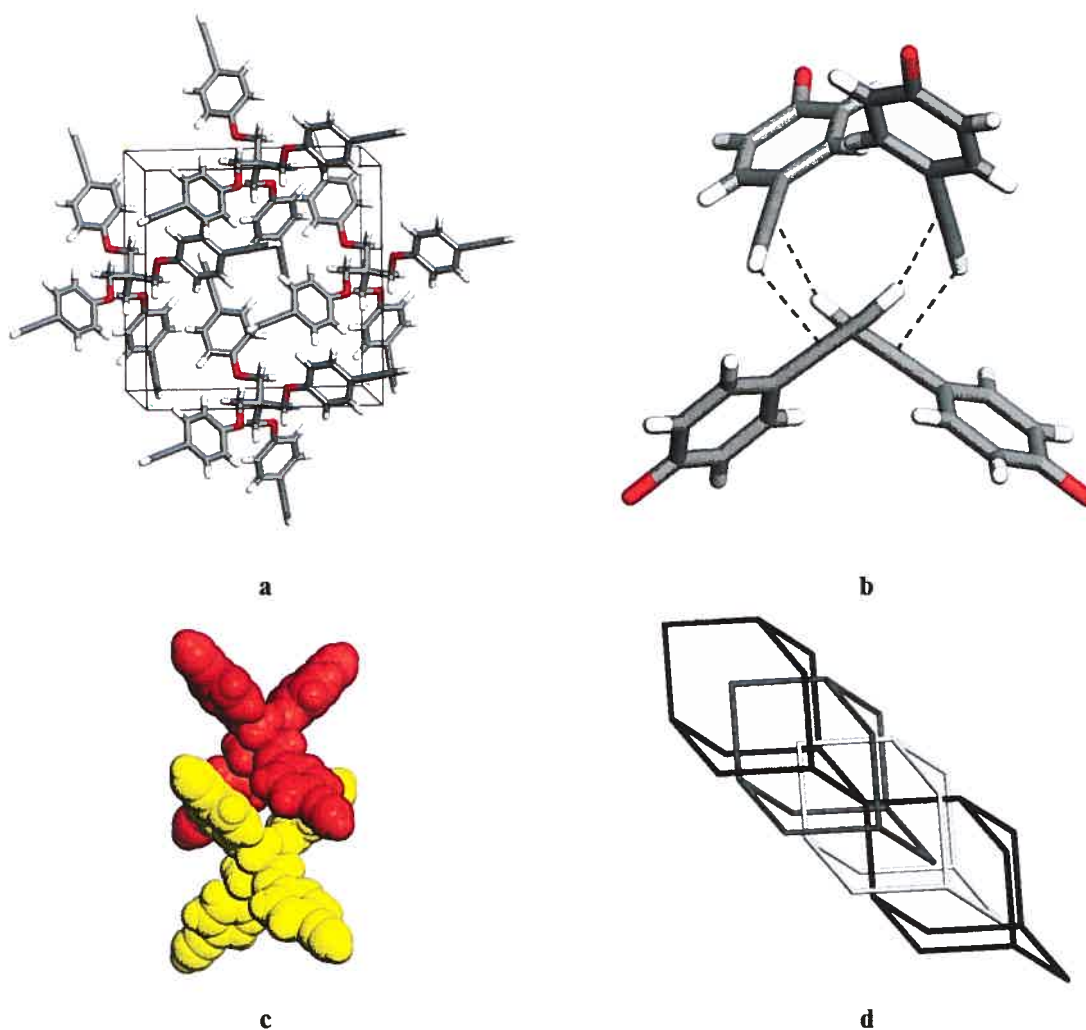
Cette structure démontre que l'utilisation des fonctions nitrile pour orienter la cristallisation ne peut être directement comparée à l'utilisation des fonctions nitro. Malgré le fait que ces deux groupements sont de bons accepteurs de ponts hydrogène faibles, la fonction nitro possède une géométrie différente, permettant la formation de liaisons faibles avec des angles non-accessibles pour les nitriles (Figure 4.5). La cristallisation du tétrakis(4-cyanophényl)méthane (**114**) pourrait apporter plus d'informations quant à la participation réelle du cœur moléculaire et des fonctions nitrile dans les interactions de la structure du tecton **30**.

#### 4.5 Utilisation des liaisons faibles de type CH $\cdots \pi$ .

Galoppini *et al.* ont démontré que le tétrakis(4-éthynylphényl)méthane (**116**) cristallise pour former un réseau diamantoïde trois fois interpénétré retenu par des ponts hydrogène entre les groupements éthynyles.<sup>18,46</sup> Toujours dans l'optique de comparer l'unité centrale du pentaérythryle tétraphényle éther à celui du tétraphénylméthane, le composé tétra-éthynyle **53** et son homologue en méta **54** ont été cristallisés et étudiés.

<sup>46</sup> Les cristaux du composé **116** appartiennent au groupe d'espace tétragonal I-4 avec  $a = b = 12.9197(4)$  Å,  $c = 7.2357(5)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1207.7(1)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 1.145$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 2$ .





**Figure 4.13** Représentation de la structure cristallographique du composé tétra-éthynyle **53**. **a)** Vue de la maille. **b)** Ponts hydrogène formés, sous forme de tétramère cyclique, entre les fonctions éthynyles. **c)** Vue en rayons de van der Waals de deux molécules proches. **d)** Réseaux diamantoïdes trois fois interpénétrés définis en joignant l'atome central de chaque tecton avec un atome imaginaire situé au centre des quatre groupes éthynyles liés par ponts hydrogène. Chaque réseau est représenté par une couleur grise différente.

Une hypothèse pour expliquer cet éloignement est que les ponts hydrogène entre les groupes éthynyles empêchent les molécules de se rapprocher de manière suffisante pour interagir. Cette hypothèse sous-entendrait que les ponts hydrogène seraient plus stabilisants que l'embrassement phényle (2,2). La topologie du réseau se définit en joignant l'atome

central de chaque tecton avec un atome imaginaire situé au centre des quatre groupes éthylnyles liés par ponts hydrogène. Ceci conduit à la formation de réseaux diamantoïdes trois fois interpénétrés, tout comme pour le composé **116**, distants entre-eux de 8.88 Å selon l'axe *c* (Figure 4.13d). L'ajout de l'espaceur flexible -CH<sub>2</sub>O- n'a donc pas modifié la reconnaissance supramoléculaire ni le nombre d'interpénétrations des réseaux.

Les cristaux de l'isomère **54** appartiennent au groupe d'espace monoclinique *C2/c* avec  $a = 19.338(10)$  Å,  $b = 8.849(4)$  Å,  $c = 18.388(11)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90.329(18)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3146(3)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 1.133$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0570$ ,  $R_w = 0.1465$  et  $GoF = 1.076$  pour 2406 réflexions observées.

Le changement de position des groupements de reconnaissance sur le cycle aromatique conduit souvent à des modifications majeures au sein des architectures cristallines obtenues. Le composé tétra-éthynyle **54** n'échappe pas à cette tendance (Figure 4.14a).<sup>48</sup> En effet, les fonctions éthylnyles ne participent pas dans la formation de ponts hydrogène comme pour les composés iso-structuraux **116** et **53**. Au lieu de cela, le tecton est partiellement retenu (deux bras) par le motif **115**, observé pour les tectons **21** et **30** (Figure 4.14b). Les interactions  $\pi \cdots \pi$  de ce motif sont stabilisées par des interactions supplémentaires CH  $\cdots \pi$ , qui sont possibles de par le caractère accepteur de ponts hydrogène des éthylnyles et de leur positionnement en méta. De plus, contrairement au composé **53**, on peut observer des interactions de type embrassement phényle (2,2) (Figure 4.14c). Les autres interactions également présentes dans la structure sont de type CH  $\cdots \pi$  (Figure 4.14d) et participent dans la formation de la topologie illustrée à la Figure 4.14e.

<sup>48</sup> Voir les structures des composés tétra-nitro **21** et **22**.



**Tableau 4.5** Mesures des principales interactions faibles du composé tétra-éthynyle **54**.

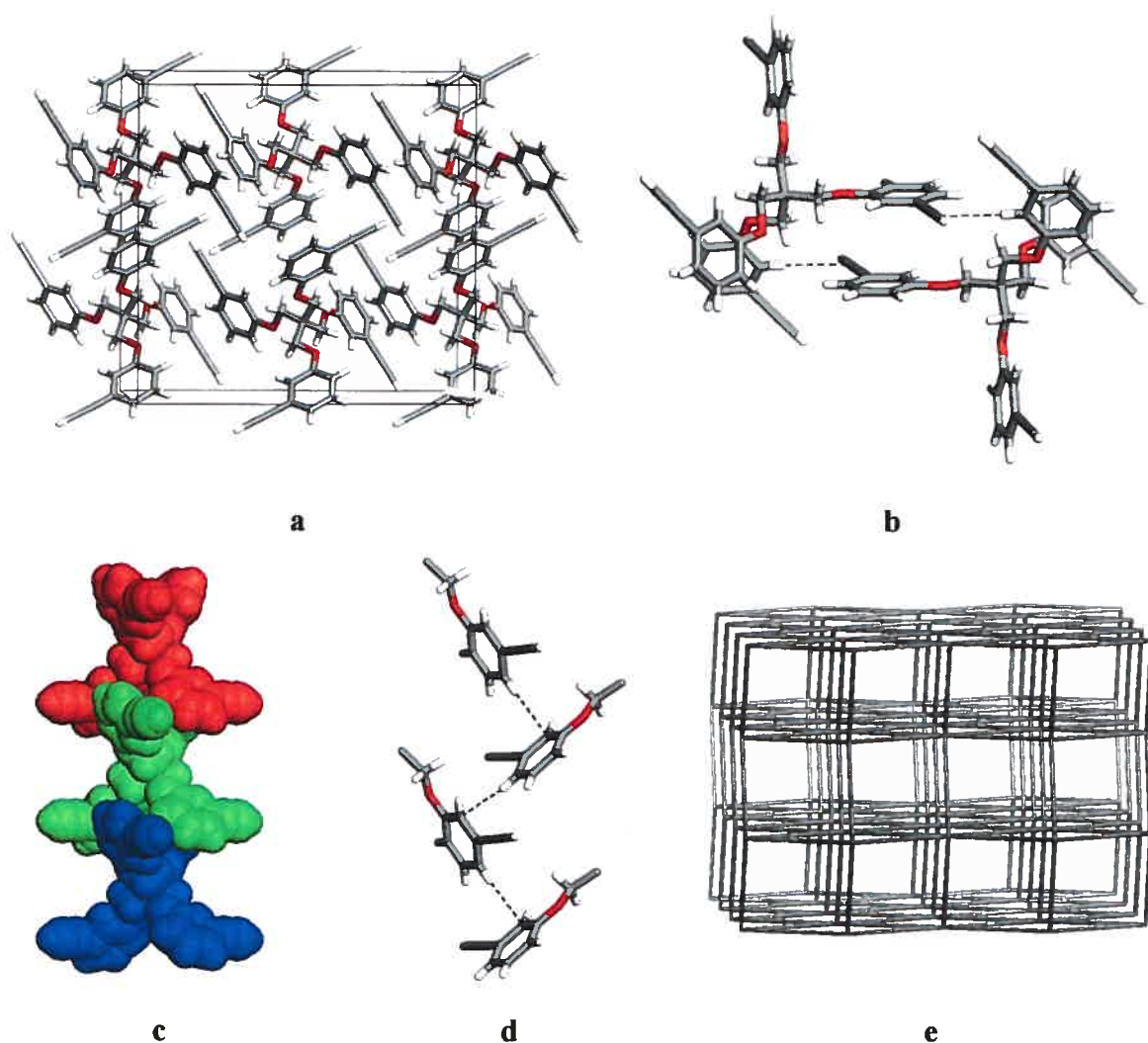
	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 2	3.91	-	-
		Centroïde 2 ... C(22)	3.50	-	-
2	CH ... $\pi$	CH(16) ... Centroïde 2	3.24	144.6	4.03
		CH(16) ... C(23)	3.03	148.3	3.85
3	CH ... $\pi$	CH(26) ... Centroïde 1	3.22	130.9	3.90
		CH(26) ... C(13)	2.88	139.8	3.64
4	CH ... $\pi$	CH(14) ... Centroïde 1	3.16	158.4	4.04
		CH(14) ... C(12)	2.80	140.6	3.57
5	CH ... $\pi$	CH(12) ... C(28)	2.86	164.2	3.76

Les centroïdes 1 et 2 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.

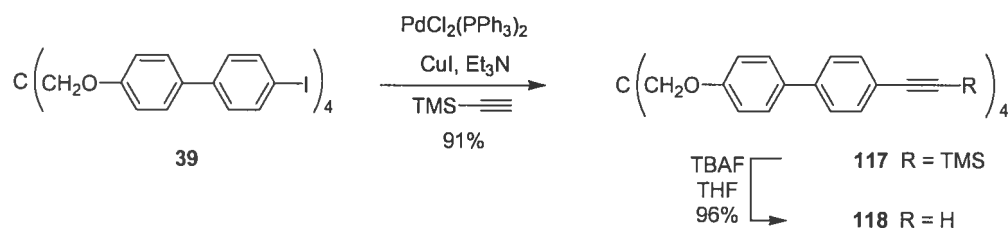
Plusieurs hypothèses peuvent être soulevées pour expliquer les différences majeures entre les structures des tectons **53** et **54**. La plus probable est que le tecton **54**, substitué en para, ne peut accomplir la formation du motif de reconnaissance **115**, qui est un peu plus stable a priori que la reconnaissance illustrée à la Figure 4.13.<sup>49</sup> En effets, si le tecton **54** était fixé dans cette position (**115**), les interactions  $\pi \cdots \pi$  seraient trop distantes pour apporter une stabilisation non-négligeable.

Il est intéressant de vérifier si l'ajout d'un espaceur phényle sur le tecton **53** va générer la même reconnaissance supramoléculaire avec une augmentation de l'interpénétration des réseaux, ou générer une structure différente. Ainsi, le composé **39** fut transformé en tétra-éthynyle **117** par un couplage de Sonogashira avec du (triméthylsilyl)acétylène. Par la suite, le produit fut déprotégé avec du TBAF pour donner le tecton **118** avec un rendement total de 87% (Schéma 4.2).

<sup>49</sup> Le motif **115** fait intervenir trois interactions faibles par bras de tecton dont une de type  $\pi \cdots \pi$ . Celui observé pour le tecton **53** ne fait intervenir que deux interactions faibles par bras de tecton.



**Figure 4.14** Représentation de la structure cristallographique du tecton 54. **a)** Vue de la maille. **b)** Interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et de type  $\text{CH} \cdots \pi$  entre deux tectons adjacents selon le motif 115. **c)** Vue en rayons de van der Waals des interactions faibles de type embrassement phényle (2,2) **d)** Interactions  $\text{CH} \cdots \pi$  observées entre les colonnes formées par l'embrassement phényle (2,2) des tectons. **e)** Topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  et  $\text{CH} \cdots \pi$ .

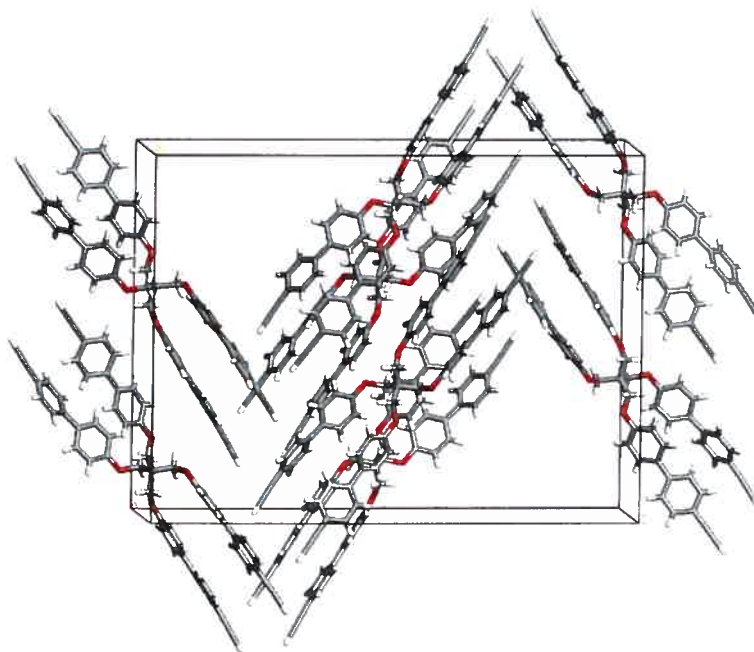
**Schéma 4.2** Synthèse du composé tétra-éthynyle **118**.

Des mono-cristaux du composé tétra-éthynyle **118** sont également obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution du composé dans l'acétate d'éthyle. Les cristaux du composé **118** appartiennent au groupe d'espace orthorhombique *Pbca* avec  $a = 10.0538(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 25.6951(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 34.3888(17) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8883.8(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.258 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 8$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0511$ ,  $R_w = 0.1181$ , et  $GoF = 1.083$  pour 8443 réflexions observées.

La structure obtenue est assez complexe et la première observation est que la conformation du cœur moléculaire du composé **118** est très repliée avec des angles entre les bras de 36.9, 41.2, 138.8, 141.1, 167.5 et 173.1° (Figure 4.15).<sup>42</sup> Par contre, le système ne contient aucune molécule invitée de solvant. Les valeurs pour les angles de torsion entre les phényles sont assez variées avec des angles de 8.1, 18.1, 33.2 et 37.1°. Cette conformation permet des interactions intramoléculaires, dont trois de type  $\pi \cdots \pi$  et une de type  $\text{CH} \cdots \pi$  (Tableau 4.6).

L'analyse des interactions intermoléculaires n'est pas aisée mais toutes les interactions faibles peuvent être décrites selon trois motifs d'association. Les deux premiers sont responsables de l'empilement des molécules selon l'axe *c* et font intervenir chacun une connectivité qui implique deux bras de chaque tecton. Le motif **I** est décrit à la Figure 4.16a et fait intervenir un empilement de type "sandwich" où le centroïde d'un groupe phényle reçoit deux interactions  $\text{CH} \cdots \pi$  de chaque côté. De plus, on note la présence d'une interaction  $\text{CH} \cdots \text{O}$  supplémentaire. Ces interactions se propagent ainsi selon l'axe *c* en

utilisant deux bras de chaque tecton et définissent un empilement linéaire assez compact (Figure 4.16b).

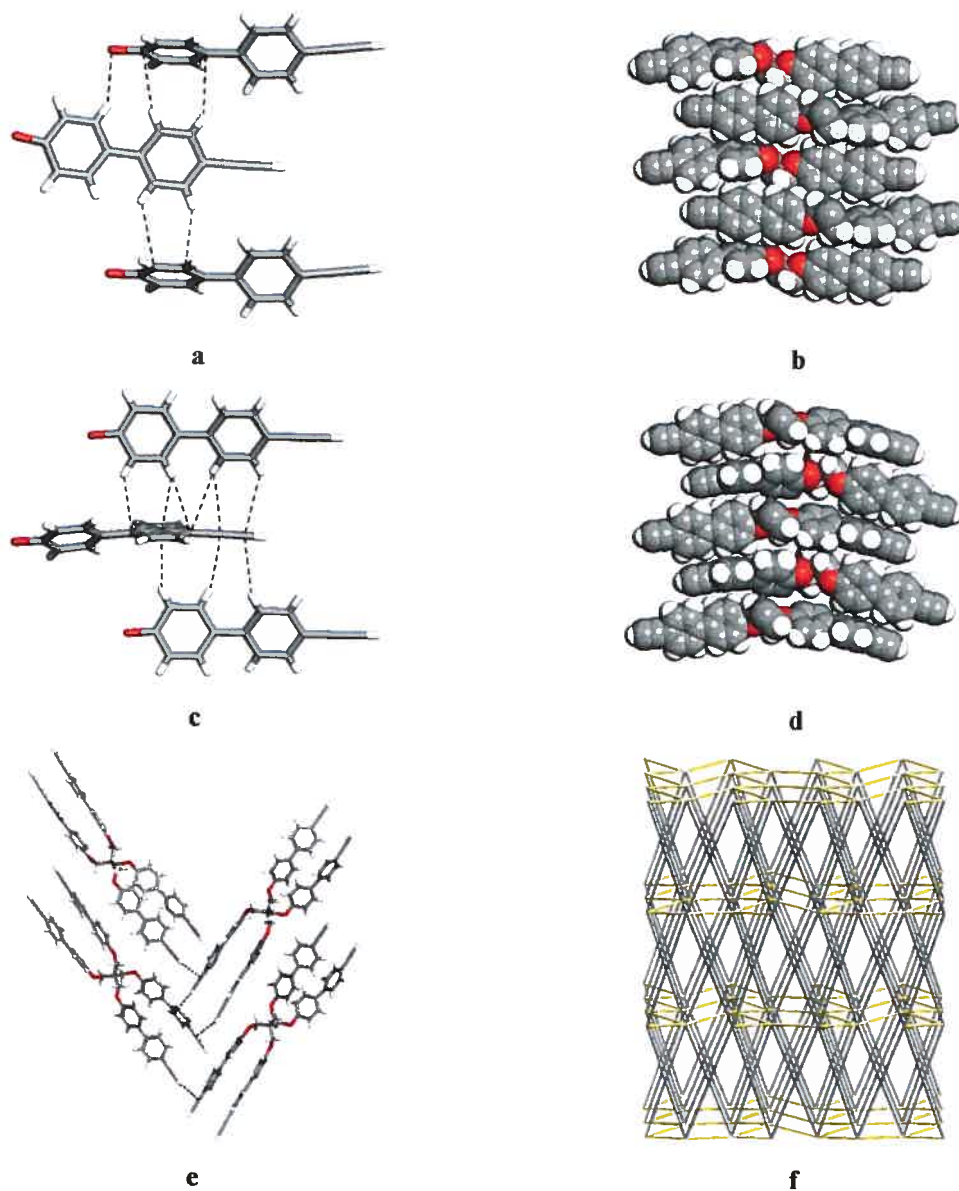


**Figure 4.15** Vue de la maille de la structure cristallographique du composé tétra-éthynyle **118**.

**Tableau 4.6** Mesures des interactions intramoléculaires du composé tétra-éthynyle **118**.

Interactions	Composantes D ... A	Distances (Å)		Distances (Å) D ... A
		DX ... A	Angles (°) DX ... A	
1 $\pi \cdots \pi$ intra	Centroïde 1 ... Centroïde 3	3.76	-	-
	Centroïde 1 ... C(36)	3.33	-	-
2 $\pi \cdots \pi$ intra	Centroïde 2 ... Centroïde 4	4.05	-	-
	C(18) ... C(42)	3.54	-	-
3 $\pi \cdots \pi$ intra	Centroïde 5 ... Centroïde 7	4.06	-	-
	C(51) ... C(76)	3.27	-	-
4    CH ... $\pi$ intra	CH(58) ... Centroïde 8	3.13	124.1	3.74
	CH(58) ... C(82)	2.92	150.0	3.76

Les centroïdes 1-8 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



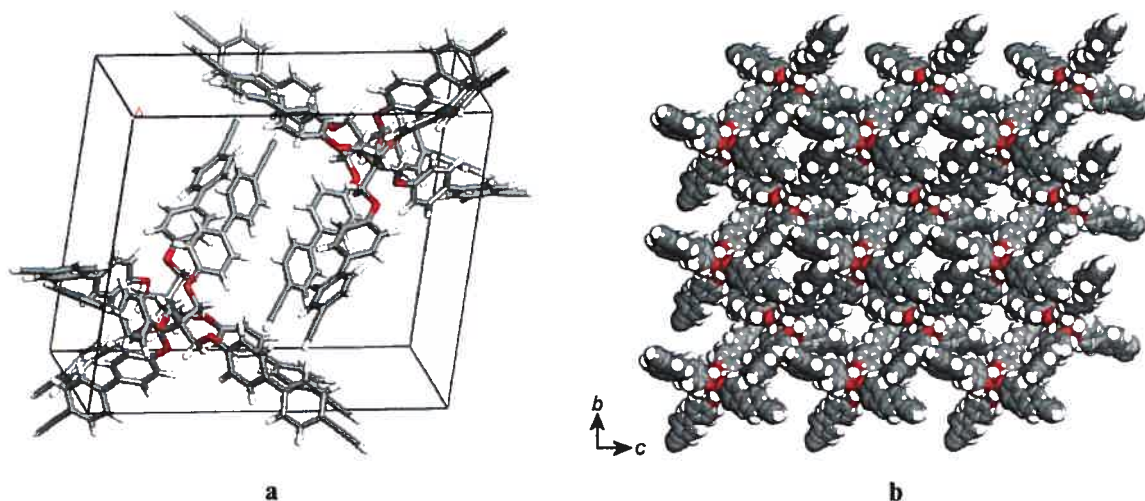
**Figure 4.16** Représentation de la structure cristallographique du tecton tétra-éthynyle 118. **a)** Motif I entre deux bras du tecton. **b)** Vue en rayons de van der Waals des motifs d'association I et de leurs propagations selon l'axe *c*. **c)** Motif II entre les deux autres bras du tecton. **d)** Vue en rayons de van der Waals des motifs d'association II et de leurs propagations selon l'axe *c*. **e)** Motif III de type  $\text{CH} \cdots \pi$  se propageant selon les axes *a* et *b*. **f)** Topologie définie. Le réseau gris est défini par les motifs d'association I et II alors que le réseau jaune implique les interactions selon le motif III.

Le motif d'association **II** implique les deux autres bras du tecton et se propagent exactement comme le premier (Figure 4.16d). La différence entre les motifs **I** et **II** provient de la complexation supplémentaire de la fonction éthyne dans le motif **II** (Figure 4.16c). La connexion selon l'axe *c* via les motifs **I** et **II** est complétée par des interactions entre des fonctions éthyne selon les axes cristallographiques *a* et *b*, constituant le motif **III** (Figure 4.16e). Toutes ces interactions résultent dans la formation du réseau illustré à la Figure 4.16f, où la partie grise est définie par les motifs d'association **I** et **II** alors que la partie en jaune est définie par le motif d'association **III**.

Cette structure cristalline ne conduit donc pas à la formation de la reconnaissance supramoléculaire observée pour le tecton **53**. De plus, cette structure ne donne pas un réseau poreux comme c'est le cas avec le tecton tétra-nitro **41**. Les fonctions éthyne, tout comme pour le tecton **54**, ne participent pas toutes dans la formation de ponts hydrogène faibles. Cette structure est un exemple où l'analyse des interactions est très complexes car plus de 30 interactions faibles peuvent y être recensées.

D'autres cristaux du composé **118** ont également été obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution du composé dans du THF. Ces cristaux appartiennent au groupe d'espace triclinique P-1 avec  $a = 13.3774(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 18.5479(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.6543(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.400(4)^\circ$ ,  $\beta = 98.717(4)^\circ$ ,  $\gamma = 98.773(4)^\circ$ ,  $V = 5242.5(7) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.166 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0589$ ,  $R_w = 0.1472$  et  $GoF = 1.038$  pour 19361 réflexions observées.

L'analyse de ces cristaux dévoile la formation d'un complexe d'inclusion avec 17% de porosité de composition  $118 \bullet 0.5 \text{ THF} \bullet 0.5 \text{ hexane}$  (Figure 4.17a et b). Cependant, de par la très grande complexité de ce réseau, cette structure ne sera pas analysée dans le cadre de cette thèse. Malgré tout, cette structure montre que l'ajout de l'espaceur phényle peut conduire à la formation d'un réseau poreux.

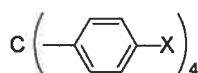


**Figure 4.17** Structure cristallographique des cristaux de la seconde forme du composé tétra-éthynyle **118**. **a)** Vue de la maille. **b)** Vue selon l'axe  $a$  du réseau construit par le tecton **118** montrant un arrangement de  $3 \times 3 \times 3$  mailles. Les molécules de solvant sont omises et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals pour montrer les cavités.

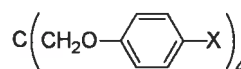
L'incorporation d'un espaceur phényle est une grande modification dans la conception d'un système cristallin et les structures obtenues restent très difficiles à prévoir. L'exemple précédent le démontre relativement bien, avec l'obtention de deux structures cristallines complexes et différentes pour le tecton **118** malgré la forme simple des composés tétra-éthynyles **114** et **53**.

## 4.6 Interactions des halogènes dans le système pentaérythrityle tétraphényle éther

### 4.6.1 Position para



119 X = H  
120 X = Br  
121 X = I  
122 X = CH<sub>3</sub>



19 X = F  
23 X = Cl  
25 X = Br  
28 X = I

Les dérivés halogénés 120 et 121 du tétraphénylméthane cristallisent dans un empilement compact retenu par des interactions faibles de type Br ... Br et I ... I.<sup>50</sup> Ces interactions définissent un tétraèdre avec les atomes de brome ou d'iode comme extrémités (Figure 4.18).

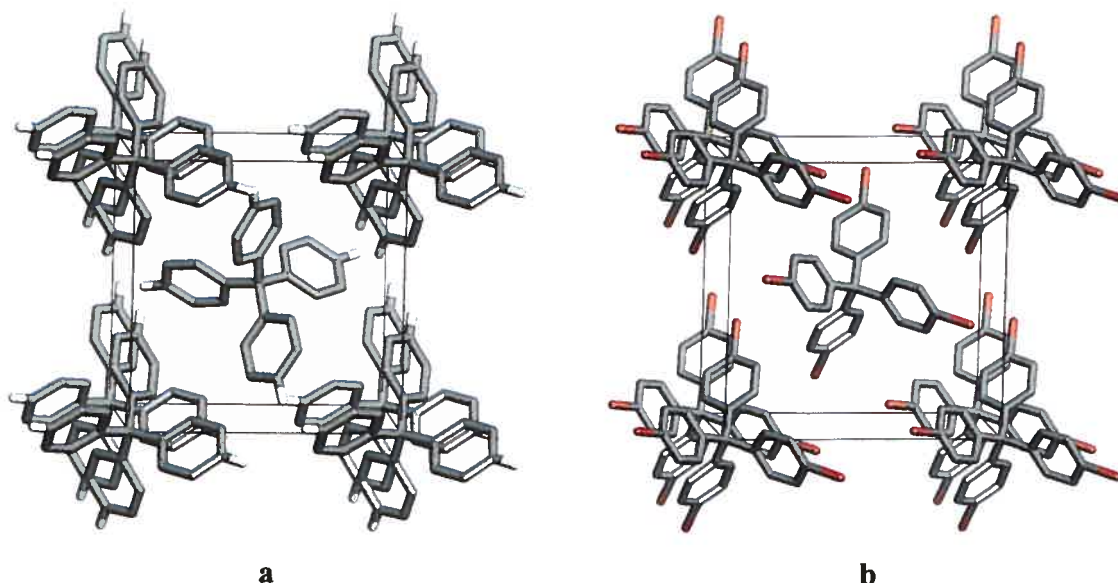


**Figure 4.18** Synthons surmoléculaires observés dans les structures cristallographiques des dérivés 120 et 121 du tétraphénylméthane.<sup>50</sup>

Le cœur tétraphénylméthane est relativement rigide, donc il est difficile de stipuler si la stabilisation de ces structures résulte des interactions faibles halogène ... halogène ou bien du simple empilement compact moléculaire qui implique entre autre des interactions de type embrassement phényle. Ainsi, il est curieux de constater que la structure du tétraphénylméthane (119), qui n'inclut pas ces interactions faibles, ressemble aux structures des dérivés halogénés 120 et 121 (Figure 4.19).

<sup>50</sup> (a) Thaimattam, R.; Reddy, D.S.; Xue, F.; Mak, T.C.W.; Nangia, A.; Desiraju, G.R. *New J. Chem.* **1998**, 22, 143. (b) Reddy, D.S.; Craig, D.C.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4090.





**Figure 4.19** Comparaison des mailles du a) tétraphénylméthane (119)<sup>51</sup> et b) tétrakis(4-bromophényl)méthane (120).<sup>50b</sup> Des atomes d'hydrogène ont été enlevés pour plus de clarté.

On peut alors questionner la véritable contribution des interactions  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  et  $\text{I} \cdots \text{I}$  dans la cristallisation de ces composés. Un élément de réponse pourrait être apporté par la cristallisation du dérivé 122, comportant un groupement méthyle au lieu d'un halogène. Si l'empilement de cette structure est différent de celui des composés halogénés, l'hypothèse que ce sont les halogènes qui orientent la cristallisation serait confirmée. Par contre, si l'empilement observé est identique, il serait plus judicieux de déduire que le tétraphénylméthane n'est par un bon cœur moléculaire pour rendre compte du rôle déterminant de ces interactions pour diriger l'empilement cristallin. La cristallisation des composés analogues basés sur le tétraphénylsilane pourrait aussi apporter des éléments de comparaison.

Afin d'analyser ce problème, le squelette pentaérythryle tétraphényle éther, avec sa flexibilité, peut apporter de nouvelles structures cristallines et de nouvelles informations.

<sup>51</sup> Robbins, A.; Jeffrey, G.A.; Chesick, J.P.; Donohue, J.; Cotton, F.A.; Frenz, B.A.; Murillo, C.A. *Acta Crystallogr.* **1975**, *B31*, 2395.

Les chapitres précédents ont démontré que ce système peut adopter différentes conformations moléculaires, ce que ne peut pas le tétraphénylméthane. Ainsi, les dérivés **19**, **23**, **25** et **28** ont été cristallisés et analysés par diffraction des rayons-X. Le Tableau 4.7 présente les conditions de cristallisation et les données cristallographiques pour ces composés.

**Tableau 4.7** Données cristallographiques pour les composés **19**, **23**, **25** et **28**.

	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>25</b>	<b>25</b>	<b>28</b>
Solvants de cristallisation	hexane	benzène /hexane	benzène /hexane	THF /hexane	benzène /méthanol
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	monoclinique	orthorhombique	orthorhombique
Groupe d'espace	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /c	Pna2 <sub>1</sub>	Pbca
a (Å)	18.473(3)	9.6020(19)	14.0970(3)	15.480(5)	15.368(3)
b (Å)	9.647(2)	14.826(3)	15.9670(3)	13.179(5)	25.390(3)
c (Å)	14.635(2)	10.001(2)	18.0310(4)	14.234(5)	16.005(1)
α (°)	90	90	90	90	90
β (°)	90	98.83(3)	108.75(7)	90	90
γ (°)	90	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	2608.1(8)	1406.9(5)	3843.15(14)	2903.9(18)	6245.0(15)
D <sub>calcd</sub> (mg/mm <sup>3</sup> )	1.305	1.365	1.577	1.730	2.0008
Z	4	2	4	4	8
R <sub>f</sub>	0.0347	0.0576	0.0643	0.0567	0.0389
R <sub>w</sub>	0.0417	0.1175	0.1718	0.1155	0.0537
GoF	0.913	0.811	1.020	0.919	0.586
Réflexions observées	2582	2785	10856	2833	5729

L'analyse du composé tétra-iodo **28** dévoile que la structure est très différente et beaucoup plus compliquée que celles obtenues pour le tétrakis(4-iodophényl)méthane (**121**)<sup>52</sup> et le pentaérythryle tétraphényle éther (**9**) (Figure 4.20a). Le Tableau 4.8 démontre les principales interactions trouvées pour cette structure.

<sup>52</sup> Les cristaux du composé **121** appartiennent au groupe d'espace tétragonal I-4 avec  $a = b = 13.113(2)$  Å,  $c = 7.237(2)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 893.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 3.062$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 2$ .<sup>50a</sup>

**Tableau 4.8** Mesures des principales interactions faibles du composé **28**.

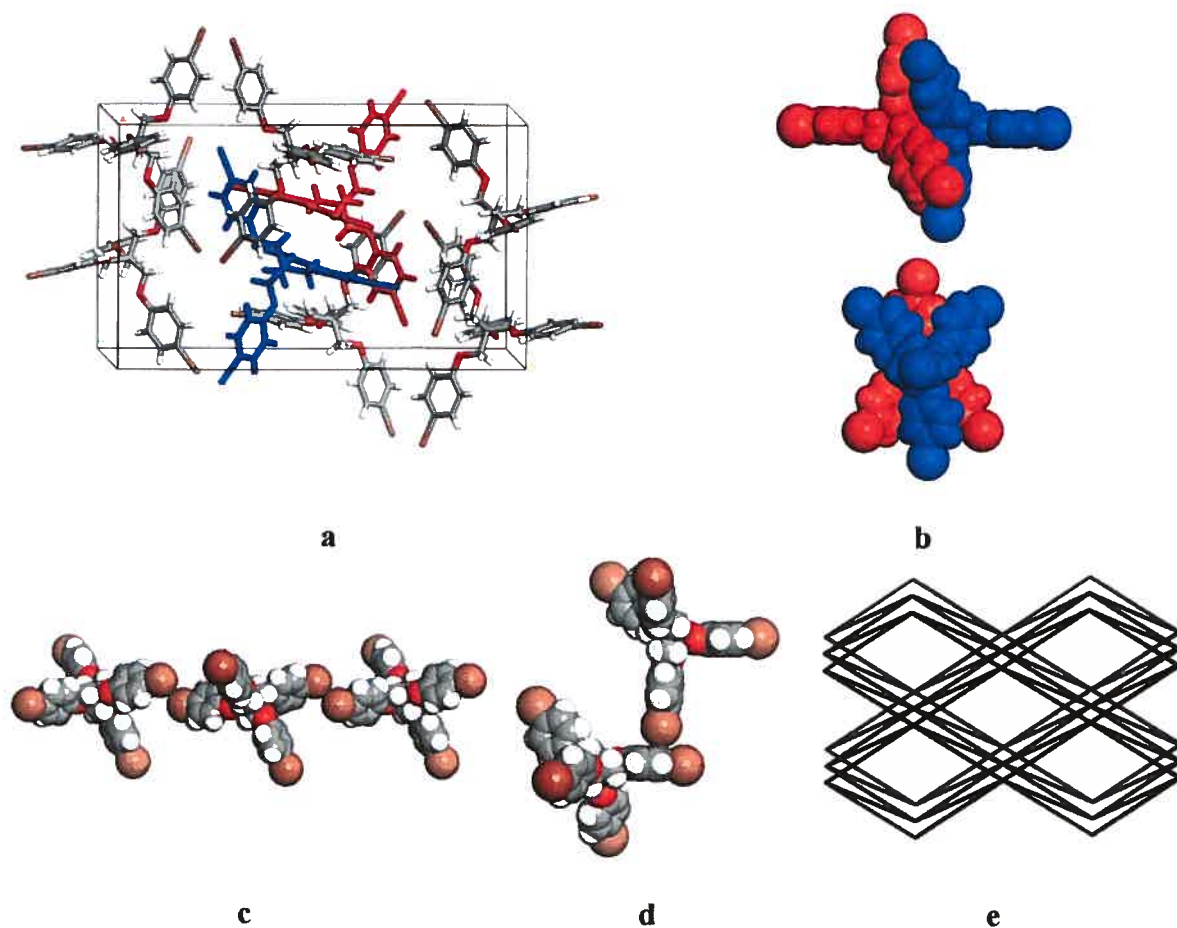
Interactions	Composantes		Distances (Å)		Angles (°)	Distances (Å)
	D ... A		DX ... A	DX ... A		
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 3	3.88	-	-	-
		Centroïde 3 ... C(25)	3.54	-		-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 3	3.91	-	-	-
		C(24) ... C(36)	3.68	-		-
3	CH ... $\pi$	CH(36) ... Centroïde 1	3.36	132.5	141.7	4.05
		CH(35) ... C(13)	3.07			3.85
4	I ... $\pi$	I(3) ... Centroïde 1	3.79	164.8	165.2	-
		I(3) ... C(13)	3.51			-
5	CH ... $\pi$	CH(13) ... Centroïde 4	3.00	148.5	151.9	3.83
		CH(13) ... C(43)	2.89			3.75
6	CH ... O	CH(23) ... O(4)	2.65	170.9		3.58
7	CH ... I	CH(43) ... I(3)	3.24	168.4		4.17
8	I ... I	I(1) ... I(4)	3.96	125.0 / 132.6		-

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.

La première particularité observée concerne les interactions de type embrassement phényle (3,3) qui font intervenir deux interactions  $\pi \cdots \pi$  et deux interactions CH ...  $\pi$  (Figure 4.20b). Les atomes d'iode participent dans des interactions I ... I (Figure 4.20c) et I ...  $\pi$  (Figure 4.20d) qui sont différentes du modèle d'association illustré à la Figure 4.18. On dénote également des interactions CH ... I et CH ... O (Tableau 4.8). Si on remplace les molécules qui interagissent via l'embrassement phényle (3,3) par un atome virtuel, on peut générer un réseau qui relie ces atomes virtuels par les interactions I ...  $\pi$  et I ... I. La Figure 4.20e illustre un des deux réseaux interpénétrés ainsi engendrés.

Cette structure démontre que les interactions I ... I participent dans l'élaboration du système cristallin et que l'architecture cristalline est plus difficile à rationaliser que celle du composé **121**. On voit donc que cette structure est très différente de celle du composé non-substitué **9**, indiquant que le pentaérythryle tétraphényle éther est un meilleur cœur moléculaire comparé au tétraphénylméthane pour rendre compte du rôle des interactions

halogène ... halogène. L'étude du dérivé bromé **25** va aider à déterminer si les interactions halogène ... halogène sont récurrentes entre les atomes de brome et d'iode dans les dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther.



**Figure 4.20** Structure cristallographique du composé **28**. **a)** Vue de la maille avec deux tectons représentés en bleu et rouge. **b)** Représentation des interactions de type embrassement phényle (3,3) en rayons de van der Waals entre les tectons bleu et rouge de la Figure 4.20a. **c)** Représentation des interactions linéaires de type I ... I en rayons de van der Waals. **d)** Vue de l'interaction I ...  $\pi$  en rayons de van der Waals. **e)** Vue d'un des deux réseaux interpénétrés définis par les interactions I ... I et I ...  $\pi$ . Les nœuds correspondent à un centre virtuel entre les deux molécules retenues par les interactions de type embrassement phényle (3,3).

Curieusement, la structure obtenue du composé **25** est un complexe d'inclusion de composition **25** • 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> avec une porosité de 34% (Figure 4.21). Ce phénomène d'inclusion fut également observé par Backer et Dijken en 1936, lorsqu'ils ont remarqué la fragilité des cristaux obtenus lors des premières synthèses des dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther.<sup>53</sup> Le benzène à l'intérieur de la structure s'assemble en tétramère tel qu'illustré à la Figure 4.21c.

**Tableau 4.9** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **25**-benzène.

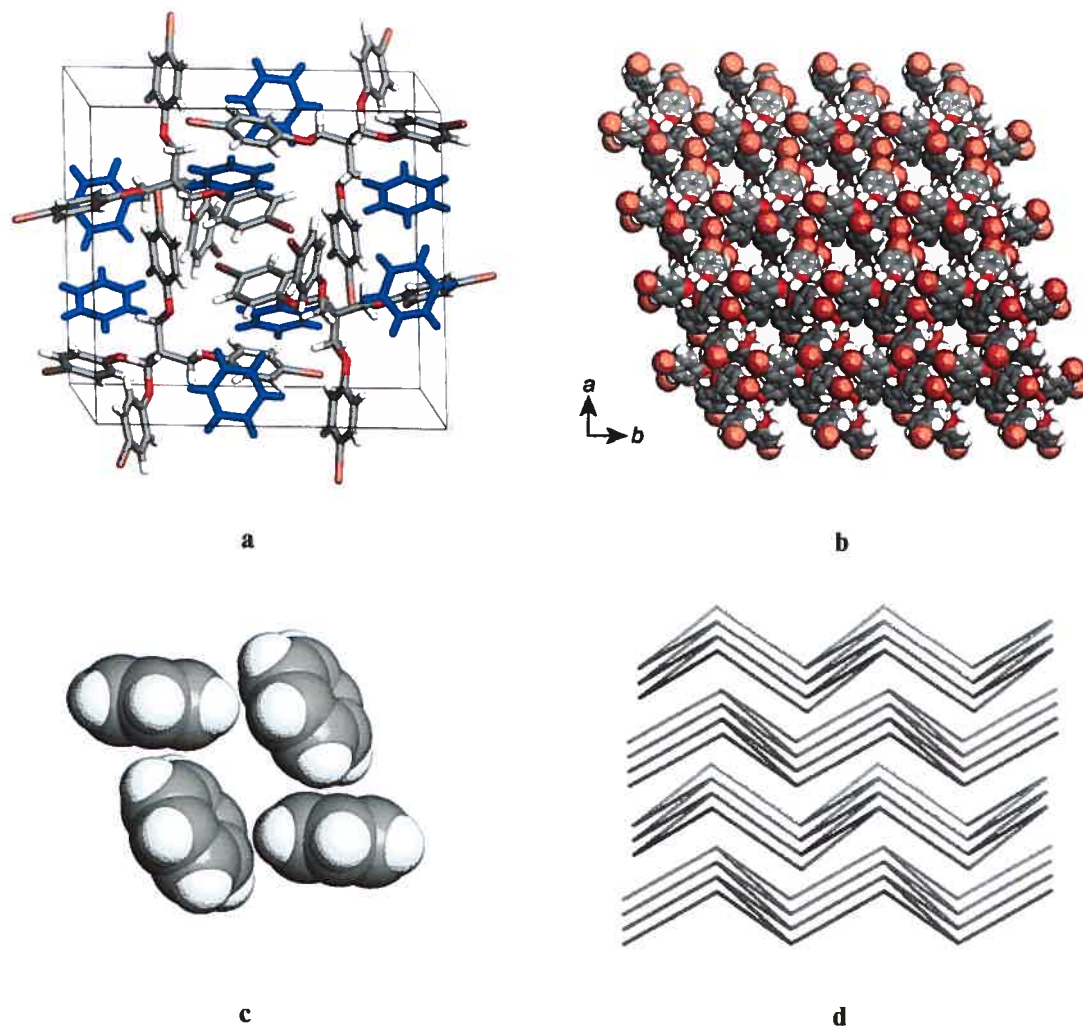
	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 2	3.89	-	-
		Centroïde 2 ... C(25)	3.51	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 3 ... Centroïde 3	3.95	-	-
		Centroïde 3 ... C(33)	3.48	-	-
3	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 4 ... Centroïde 4	4.16	-	-
		Centroïde 4 ... C(43)	3.60	-	-
4	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 4	4.03	-	-
		C(23) ... C(41)	3.34	-	-
5	CH ... $\pi$	CH(26) ... Centroïde 1	3.06	144.6	3.86
		CH(26) ... C(13)	2.85	165.7	3.76
6	CH ... Br	CH(22) ... Br(30)	3.00	116.4	3.52
7	Br ... Br	Br(20) ... Br(40)	3.84	166.7 / 131.8	-

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.

Les tectons se reconnaissent principalement par des interactions  $\pi \cdots \pi$  selon trois bras définissant un réseau hexagonal de cycles de type chaise (Figure 4.21d). On peut observer une interaction Br ... Br, mais celle-ci n'intervient pas pour établir la topologie (Tableau 4.9). Les molécules de benzène se retrouvent entre les couches des plans

<sup>53</sup> Backer, H. J.; Dijken, G. *Rec. Trav. Chim.* **1936**, *55*, 22.

hexagonaux et sont stabilisées par plusieurs interactions faibles de type  $\text{CH} \cdots \pi$  avec, notamment, le quatrième bras du tecton qui n'intervient pas dans les interactions  $\pi \cdots \pi$ .



**Figure 4.21** Structure cristallographique du composé **25**. **a)** Vue de la maille avec les molécules de benzène représentées en bleu. **b)** Vue selon l'axe *c* du réseau construit par le tecton **25** montrant un arrangement de  $4 \times 2 \times 3$  mailles. Les molécules de solvant sont omises et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals pour montrer les cavités. **c)** Représentation des molécules de benzène disposées en tétramère à l'intérieur des cavités. **d)** Topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  décrites dans les entrées 1 à 3 du Tableau 4.9.

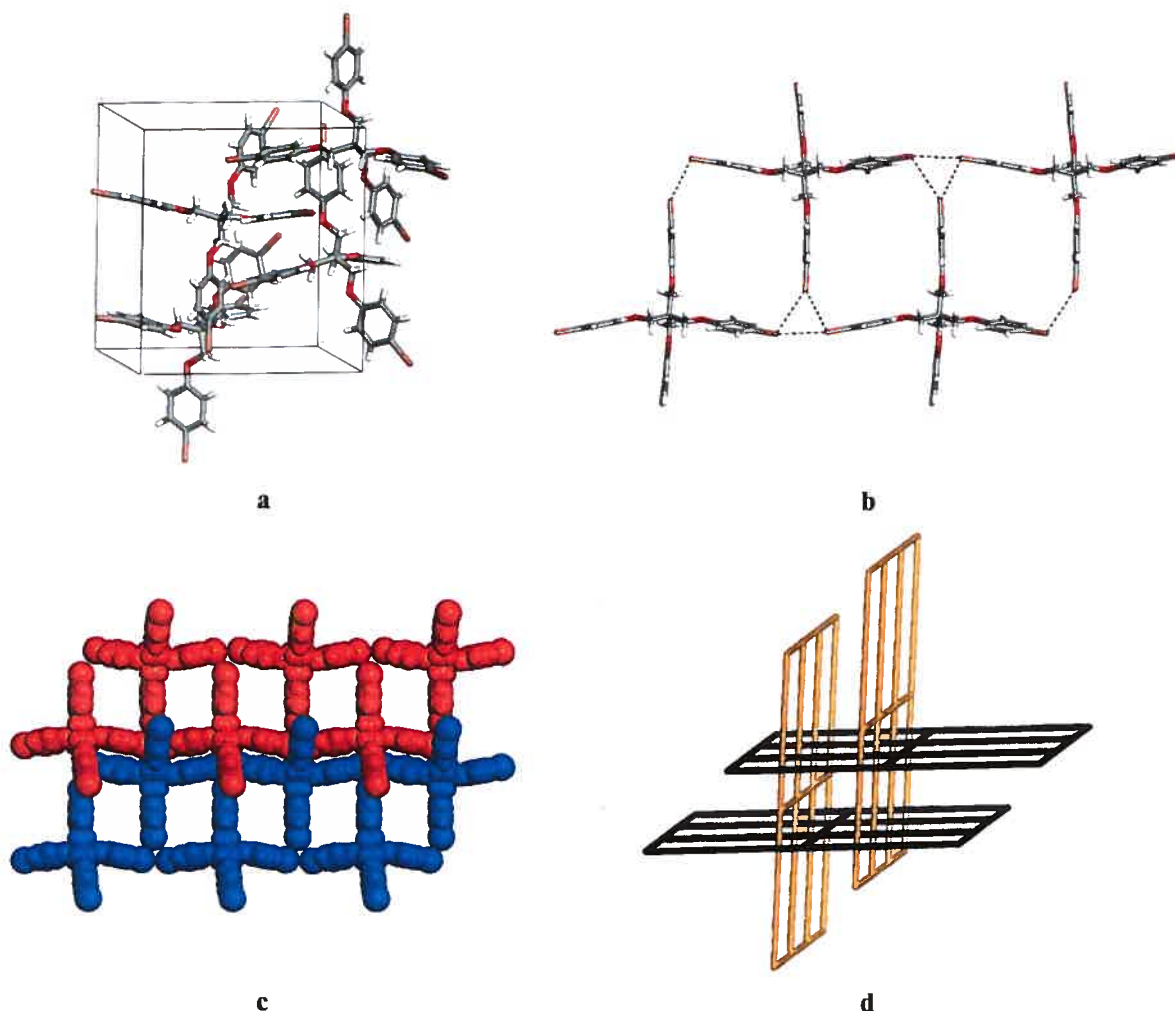
Cette structure cristallographique confirme qu'il est très difficile de prévoir un système cristallin, surtout lorsque les composantes sont flexibles et les interactions faibles. Desiraju *et al.*<sup>50</sup> ont montré que les synthons supramoléculaires de la Figure 4.18 sont interchangeables sur le tétraphénylméthane, mais nos études montrent que ce n'est pas le cas avec l'éther du pentaérythrile tétraphényle. Le composé **25** a été cristallisé dans d'autres solvants dans l'espoir d'avoir un système qui ne serait pas un complexe d'inclusion et qui pourrait être comparé avec la structure du tétra-iodo **28**.

Le système de cristallisation THF/hexane produit des cristaux qui ne sont pas des complexes d'inclusion. Par contre, la structure cristalline obtenue est très complexe et difficile d'analyse (Figure 4.22a). Les principales interactions faibles recensées sont énumérées dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10** Catalogue des principales interactions présentes du composé **25**-THF.

Interactions	Composantes	Distance (Å)	Angle (Å)	Distance (Å)
	D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 4	3.82	-	-
	C(22) ... C(41)	3.57	-	-
$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 4	3.93	-	-
	C(25) ... C(43)	3.55	-	-
CH ... $\pi$	CH(43) ... Centroïde 1	2.91	167.3	3.82
	CH(43) ... C(11)	2.67	160.5	3.56
CH ... $\pi$	CH(15) ... Centroïde 3	2.95	155.3	3.81
	CH(15) ... C(35)	2.84	147.7	3.66
CH ... $\pi$	CH(12) ... Centroïde 3	2.88	152.4	3.73
CH ... O	CH(22) ... O(10)	2.70	152.2	3.55
CH ... Br	CH(25) ... Br(10)	2.94	141.5	3.72
CH ... Br	CH(46) ... Br(10)	2.84	171.7	3.77
Br ... Br	Br(10) ... Br(20)	3.71	145.6 / 99.2	-
Br ... Br	Br(20) ... Br(40)	3.65	161.1 / 155.0	-

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.

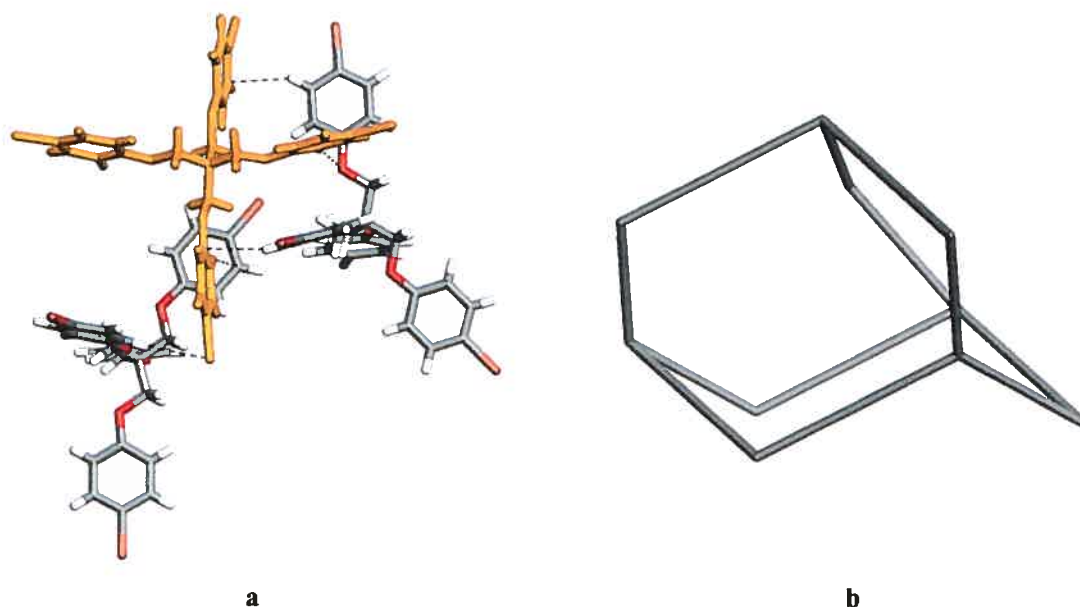


**Figure 4.22** Structure cristallographique du composé **25** cristallisé dans THF/hexane. **a)** Vue de la maille. **b)** Représentation des interactions faibles de type Br ... Br entre les tectons. Cette reconnaissance induit une propagation selon la forme d'une échelle. **c)** Représentation en rayons de van der Waals des interactions  $\pi \cdots \pi$  entre deux séries de tectons liés par les interactions Br ... Br. **d)** La topologie, formée par les interactions  $\pi \cdots \pi$  et Br ... Br, se décrit par le croisement de plans carrés perpendiculaires. Chaque plan est une représentation simplifiée de la Figure 4.22c.

Sur les quatre atomes de brome de la molécule, un seul ne participe pas dans des contacts Br ... Br. Deux des trois autres atomes de brome interagissent ensemble selon un mode d'association qui fait intervenir une interaction Br ... Br de type face-à-face. Le



quatrième atome de brome interagit par une interaction  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  de type face-à-côté avec un des bromes impliqués dans l'association face-à-face. Ce contact inhabituel se décrit plus facilement si on considère ces interactions  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  comme un trimère en forme d'un triangle avec chaque atome de brome aux extrémités (Figure 4.22b). Ces interactions définissent une reconnaissance intermoléculaire de type échelle entre les tectons. Des interactions  $\pi \cdots \pi$  sont observées entre les séries d'échelle formées par les contacts  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  (Figure 4.22c). Des réseaux planaires, carrés et perpendiculaires peuvent donc être ainsi définis par l'utilisation des interactions  $\pi \cdots \pi$  et  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  (Figure 4.22d).



**Figure 4.23** Structure cristallographique du composé **25** cristallisé dans THF/hexane. **a)** Représentation des interactions faibles de type  $\text{CH} \cdots \pi$ ,  $\text{CH} \cdots \text{O}$  et  $\text{CH} \cdots \text{Br}$  entre les tectons. Les interactions sont représentées par des lignes pointillées et un des tectons est coloré en orange pour simplifier la représentation. **b)** Ces interactions définissent un réseau diamantoïde déformé non-interpénétré.

Une autre topologie de forme diamantoïde déformée (Figure 4.23b) peut être définie en utilisant les interactions faibles de type  $\text{CH} \cdots \pi$ ,  $\text{CH} \cdots \text{O}$  et  $\text{CH} \cdots \text{Br}$  illustrées à la Figure 4.23a. A priori, on ne peut pas distinguer parmi ces deux réseaux celui qui est la

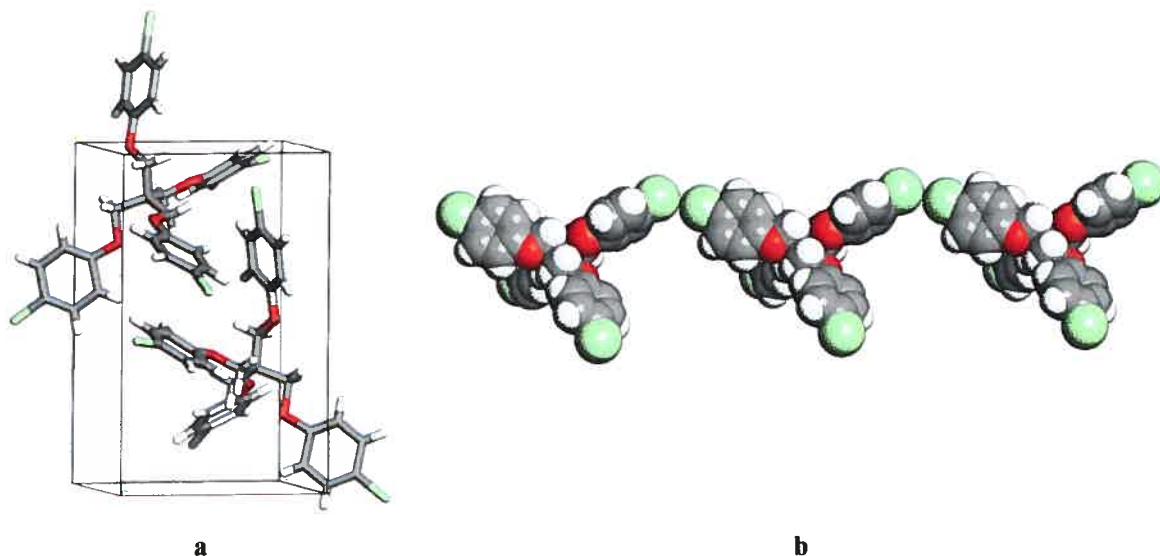
force motrice pour diriger l'empilement cristallin observé. La compréhension de cette structure demeure ardue. Malgré le fait qu'elle ne soit pas un complexe d'inclusion, celle-ci ne se compare toujours pas avec l'empilement cristallin observé pour le composé tétra-iodo **28**.

La structure cristalline du composé tétra-chloro **23** est également très complexe (Figure 4.24). Deux des quatre atomes de chlore participent dans une interaction de type Cl  $\cdots$  Cl, ce qui définit une reconnaissance linéaire entre les tectons (Figure 4.24b). Les autres interactions recensées sont principalement de type CH  $\cdots$   $\pi$  et il est très difficile de rationaliser un empilement cristallin à partir de celles-ci (Tableau 4.11). Cette structure démontre encore une fois que les halogènes ne semblent pas être de bons groupes orienteurs à l'état solide avec le squelette moléculaire du pentaérythrityle tétraphényle éther.

**Tableau 4.11** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **23**.

	Interactions	Composantes D $\cdots$ A	Distances (Å)		Distances (Å) D $\cdots$ A
			DX $\cdots$ A	Angles (°) DX $\cdots$ A	
1	CH $\cdots$ $\pi$	CH(32) $\cdots$ Centroïde 1	3.19	150.6	4.02
		CH(32) $\cdots$ C(14)	2.98	149.7	3.81
2	CH $\cdots$ $\pi$	CH(12) $\cdots$ Centroïde 2	3.13	124.6	3.73
		CH(12) $\cdots$ C(23)	3.02	136.5	3.75
3	CH $\cdots$ $\pi$	CH(35) $\cdots$ Centroïde 2	3.38	157.8	4.26
		CH(35) $\cdots$ C(21)	2.99	165.8	3.90
4	CH $\cdots$ $\pi$	CH(22) $\cdots$ Centroïde 4	3.03	152.1	3.88
		CH(22) $\cdots$ C(44)	2.89	155.8	3.75
5	Cl $\cdots$ $\pi$	Cl(40) $\cdots$ Centroïde 2	4.15	145.9	-
		Cl(40) $\cdots$ C(25)	3.37	154.1	-
6	CH $\cdots$ Cl	CH(26) $\cdots$ Cl(10)	2.98	131.2	3.66
7	Cl $\cdots$ Cl	Cl(10) $\cdots$ Cl(30)	3.65	135.8 / 167.0	-

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



**Figure 4.24** Structure cristallographique du composé **23**. a) Vue de la maille. b) Représentation en rayons de van der Waals des interactions faibles de type Cl ... Cl. Celles-ci définissent une propagation linéaire des tectons.

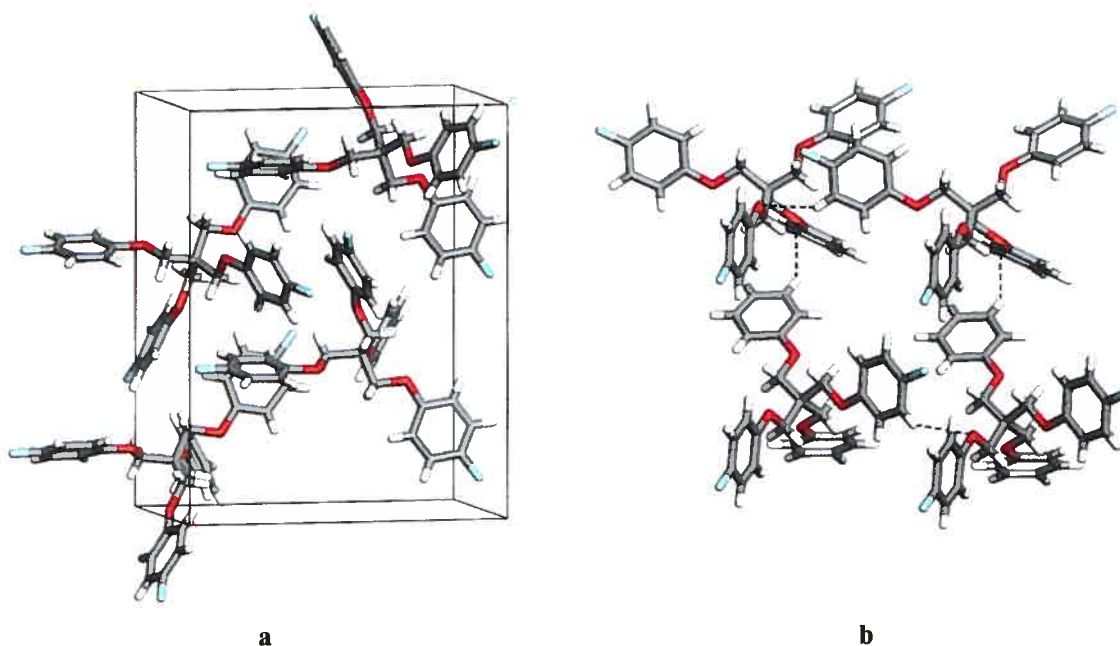
Les cristaux du composé tétra-fluoro **19** ne diffèrent pas de ceux des autres halogènes préalablement obtenus, car la structure est aussi complexe (Figure 4.25a). Le Tableau 4.12 montre les principales interactions faibles observées et celles-ci sont assez variées. Toutefois, un seul atome de fluor sur les quatre participe dans une interaction de type CH ... F. Cela peut s'expliquer par la présence d'interactions plus forte de type CH ... O entre les hydrogènes acides, qui sont adjacent au fluor, et les atomes d'oxygène des fonctions éther (Figure 4.25b). Cette interaction donne lieu à une reconnaissance intermoléculaire cyclique impliquant quatre tectons.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que les interactions de type halogène ... halogène ne sont pas des unités de reconnaissance efficaces et interchangeables lorsque les molécules deviennent plus complexes. De ce fait, ces résultats ajoutent à l'incertitude de savoir si ces interactions orientent vraiment la cristallisation sur le cœur du tétraphénylméthane.

**Tableau 4.12** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **19**.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 ... Centroïde 3	4.01	-	-
		C(14) ... C(34)	3.31	-	-
2	CH ... $\pi$	CH(22) ... Centroïde 1	2.86	155.9	3.73
3	CH ... $\pi$	CH(42) ... Centroïde 2	3.00	147.0	3.82
4	CH ... $\pi$	CH(16) ... Centroïde 3	3.15	152.6	4.00
5	CH ... $\pi$	CH(36) ... Centroïde 4	2.97	147.7	3.79
6	CH ... O	CH(33) ... O(20)	2.79	141.6	3.57
7	CH ... O	CH(13) ... O(40)	2.79	140.6	3.56
8	CH ... F	CH(26) ... F(44)	2.72	128.3	3.37

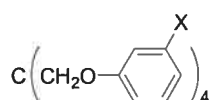
Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.



**Figure 4.25** Structure cristallographique du composé **19**. a) Vue de la maille. b) Représentation des interactions de type CH ... O entre les tectons. Celles-ci définissent des tétramères cycliques entre les tectons.

### 4.6.2 Position méta

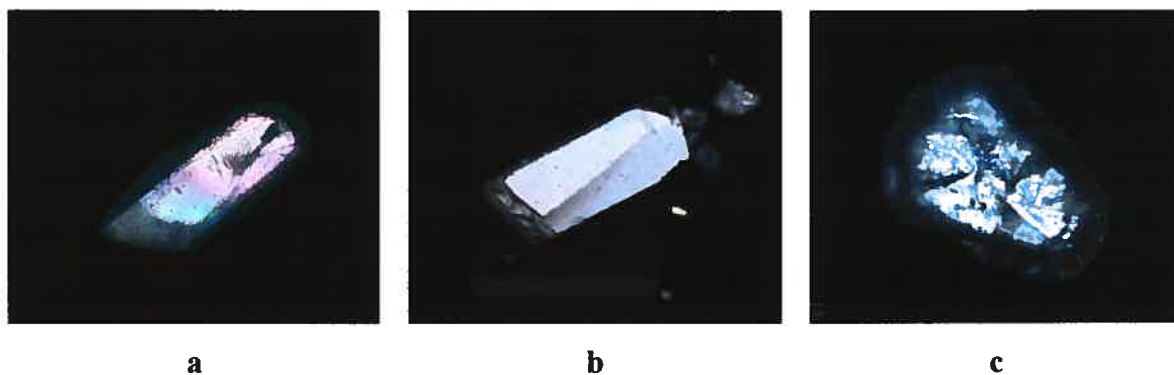
Malgré la diversité des structures obtenues avec les halogènes en position para, les dérivés du pentaérythrityle tétraphényle éther avec les halogènes en position méta ont été cristallisés et étudiés (Figure 4.26). Le Tableau 4.13 présente les conditions de cristallisation et les données cristallographiques pour ces composés. Les composés **24**, **26** et **29** sont iso-structuraux avec une simple maille tétragonale alors que le dérivé fluoré **20** cristallise dans une maille monoclinique (Figure 4.27).



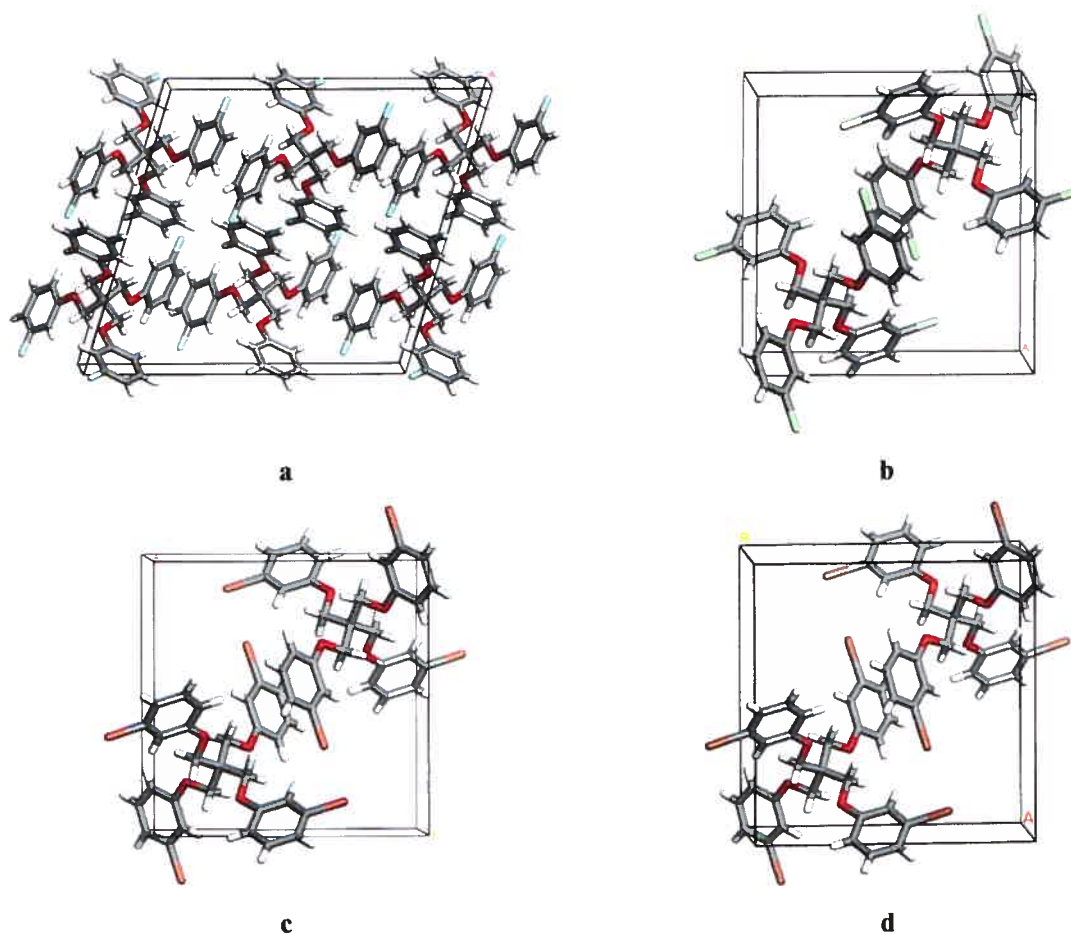
**20** X = F  
**24** X = Cl  
**26** X = Br  
**29** X = I

**Tableau 4.13** Données cristallographiques pour les composés **20**, **24**, **26** et **29**.

	<b>29</b>	<b>26</b>	<b>24</b>	<b>20</b>
Solvants de cristallisation	benzène/méthanol	benzène/hexane	benzène/méthanol	hexanes
Système cristallin	tétragonal	tétragonal	tétragonal	monoclinique
Groupe d'espace	P4 <sub>2</sub> /n	P4 <sub>2</sub> /n	P4 <sub>2</sub> /n	C2/c
a (Å)	13.480(5)	13.022(5)	12.7770(18)	17.959(3)
b (Å)	13.480(5)	13.022(5)	12.7770(18)	9.225(2)
c (Å)	8.230(5)	8.406(5)	8.5490(17)	16.626(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	107.19(3)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1495(1)	1425.4(11)	1395.6(4)	2631.4(3)
D <sub>calcd</sub> (mg/mm <sup>3</sup> )	2.096	1.762	1.376	1.294
Z	2	2	2	4
R <sub>f</sub>	0.0389	0.0626	0.0427	0.0588
R <sub>w</sub>	0.0702	0.1551	0.1148	0.1715
GoF	1.051	1.006	1.090	1.046
Réflexions observées	1638	1121	1328	2447



**Figure 4.26** Vues des cristaux en lumière polarisée des composés **a**) tétrakis[(3-chlorophénoxy)méthyl]méthane (**24**), **b**) tétrakis[(3-bromophénoxy)méthyl]méthane (**26**) et **c**) tétrakis[(3-iodophénoxy)méthyl]méthane (**29**).

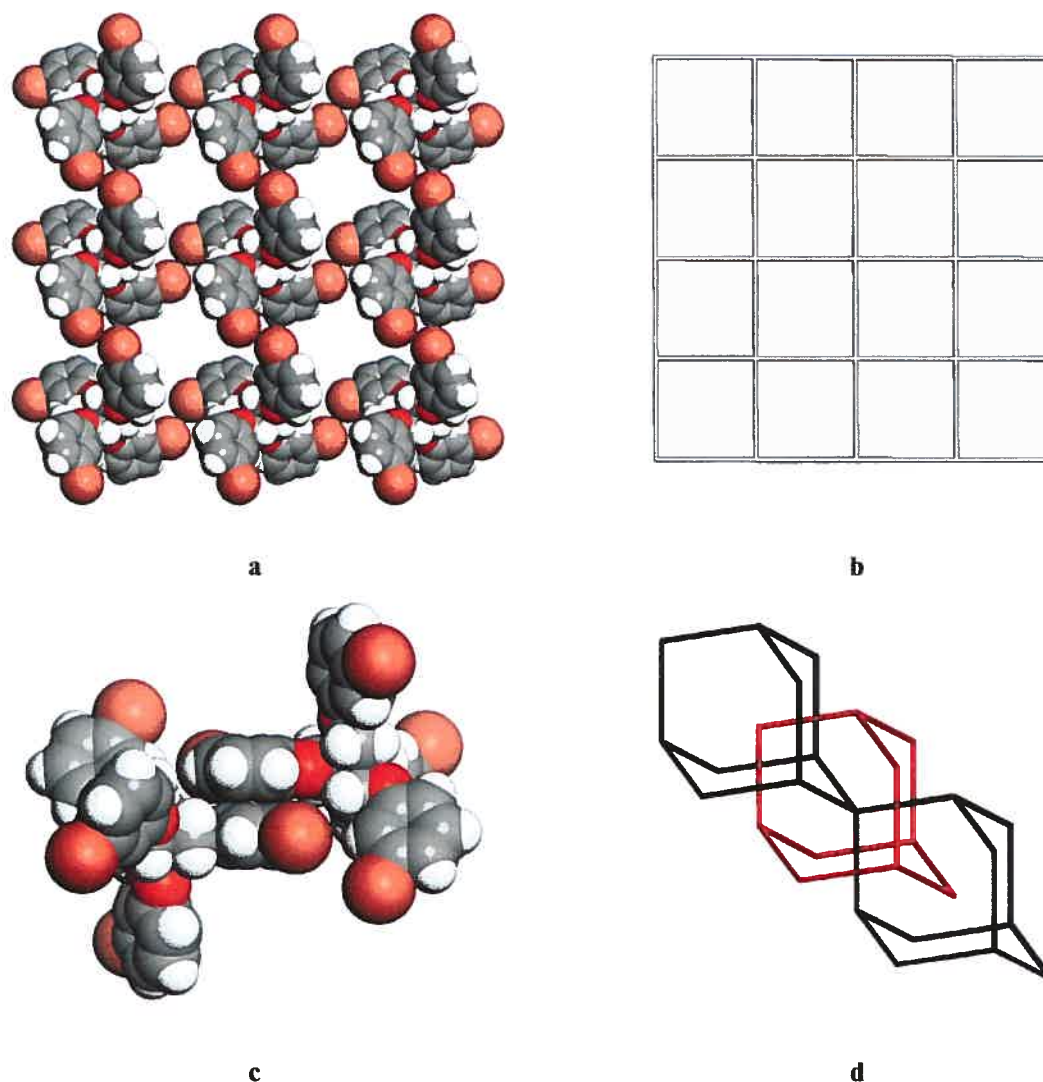


**Figure 4.27** Vues des mailles des composés **a**) tétra-fluoro **20**, **b**) tétra-chloro **24**, **c**) tétra-bromo **26** et **d**) tétra-iodo **29**.

L'examen de la structure du composé **26** (3-Br) indique que la molécule s'associe selon deux motifs de reconnaissance. Le premier motif comprend des interactions Br  $\cdots$  Br (Tableau 4.13) qui définissent des réseaux plans carrés selon les axes  $a$  et  $b$  (Figure 4.28a-b). Les plans obtenus s'empilent selon l'axe  $c$  et sont séparés par une distance de 4.20 Å, soit la moitié du paramètre de maille  $c$ . Des interactions  $\pi \cdots \pi$  constituent le deuxième motif de reconnaissance dans la structure tel qu'illustré à la Figure 4.28c. Cette reconnaissance intermoléculaire définit deux réseaux diamantoïdes interpénétrés distants de 12.99 Å selon l'axe  $b$  (Figure 4.28d). Les molécules participent également dans des interactions faibles de type embrassement phényle (2,2) selon l'axe  $c$  (Tableau 4.14).

**Tableau 4.14** Mesures des principales interactions présentes dans les composés **24**, **26** et **29**.

Composés	Interactions	Composantes	Distances (Å)		Angles (Å)	Distances (Å)
		D $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	D $\cdots$ A	
<b>24</b>	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 1	3.59	-	-	
		Centroïde 1 $\cdots$ C(5)	3.34	-	-	
<b>26</b>	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 1	3.60	-	-	
		Centroïde 1 $\cdots$ C(4)	3.34	-	-	
<b>29</b>	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 1	3.69	-	-	
		Centroïde 1 $\cdots$ C(9)	3.47	-	-	
<b>24</b>	CH $\cdots$ $\pi$	CH(9) $\cdots$ Centroïde 1	3.22	135.1	3.94	
		CH(9) $\cdots$ C(6)	2.81	145.1	3.61	
<b>26</b>	CH $\cdots$ $\pi$	CH(8) $\cdots$ Centroïde 1	3.30	140.1	4.00	
		CH(8) $\cdots$ C(5)	2.82	130.2	3.63	
<b>29</b>	CH $\cdots$ $\pi$	CH(5) $\cdots$ Centroïde 1	3.36	135.9	4.08	
		CH(5) $\cdots$ C(8)	2.92	147.2	3.73	
<b>24</b>	Cl $\cdots$ Cl	Cl(1) $\cdots$ Cl (1)	3.56	140.2	-	
<b>26</b>	Br $\cdots$ Br	Br(1) $\cdots$ Br (1)	3.63	138.2	-	
<b>29</b>	I $\cdots$ I	I(1) $\cdots$ I(1)	3.83	137.9	-	



**Figure 4.28** Structure cristallographique du composé **26**. **a)** Vue en rayons de van der Waals des interactions de type Br  $\cdots$  Br selon les axes  $a$  et  $b$ . **b)** Représentation de la topologie planaire définie par les interactions de type Br  $\cdots$  Br. **c)** Vue en rayons de van der Waals des interactions de type  $\pi \cdots \pi$ . **d)** Représentation des deux réseaux diamantoïdes interpénétrés définis par les interactions de type  $\pi \cdots \pi$ .

Les cristaux des composés **24** et **29** sont iso-structuraux à ceux du composé **26**, mais avec des interactions de type I  $\cdots$  I et Cl  $\cdots$  Cl respectivement au lieu des interactions Br  $\cdots$  Br (Tableau 4.14). Ces structures démontrent qu'une récurrence peut avoir lieu avec les interactions halogène  $\cdots$  halogène dans le cadre d'un empilement cristallin simple.



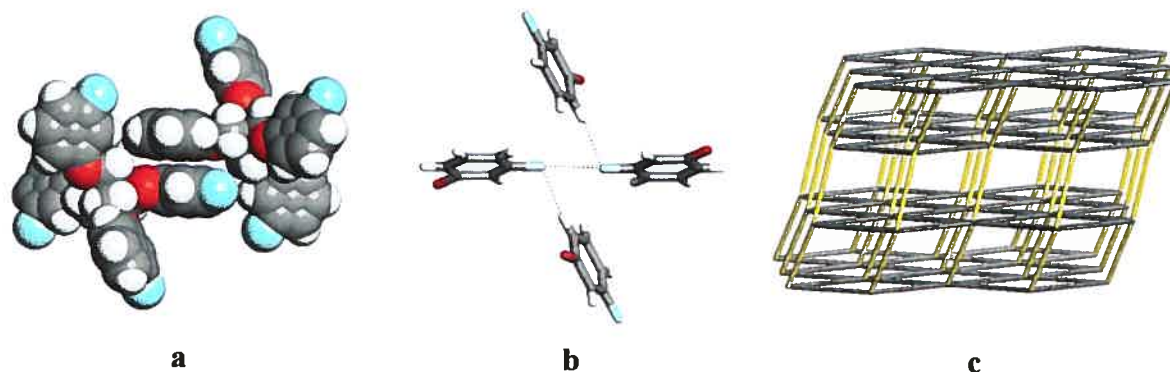
Malgré une conformation moléculaire similaire, le dérivé fluoré **20** cristallise dans un empilement différent. Plusieurs interactions faibles sont recensées (Tableau 4.15), dont des interactions  $\pi \cdots \pi$  qui interviennent sur deux bras de chaque tecton (Figure 4.29a). Les atomes de fluor de ces deux bras ne semblent pas participer dans des interactions faibles.<sup>54</sup> Les deux autres bras du tecton ne participent pas dans des interactions  $\pi \cdots \pi$ , mais les atomes de fluor participent dans des interactions CH  $\cdots$  F (Figure 4.29b). Il est intéressant de remarquer que les deux atomes de fluor impliqués dans ces interactions sont situés face-à-face avec une distance inférieure à la somme de leur rayons de van der Waals. De ce fait, ce contact doit plutôt être jugé non-stabilisant et est probablement le résultat de l'empilement cristallin. La topologie est rapportée à la Figure 4.29c, où la partie grise représente les interactions CH  $\cdots$  F et la partie jaune les interactions  $\pi \cdots \pi$ .

**Tableau 4.15** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **20**.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	DX $\cdots$ A	D $\cdots$ A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 $\cdots$ Centroïde 1	4.50	-	-
		C(12) $\cdots$ C(12)	3.53	-	-
2	CH $\cdots$ $\pi$	CH(25) $\cdots$ Centroïde 2	3.41	138.7	4.16
		CH(25) $\cdots$ C(22)	2.96	142.7	3.75
3	CH $\cdots$ $\pi$	CH(12) $\cdots$ Centroïde 1	2.98	150.2	3.82
4	CH $\cdots$ $\pi$	CH(26) $\cdots$ Centroïde 2	3.01	147.5	3.83
5	CH $\cdots$ F	CH(16) $\cdots$ F(20)	2.60	144.5	3.40
6	F $\cdots$ F	F(20) $\cdots$ F(20)	3.19	138.4	-

Les centroïdes 1 et 2 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants dans la structure.

<sup>54</sup> La distance CH  $\cdots$  F(10) la plus courte est de 2.82 Å avec un angle de 166.4° mais la distance C  $\cdots$  F(10) est de 3.73 Å.

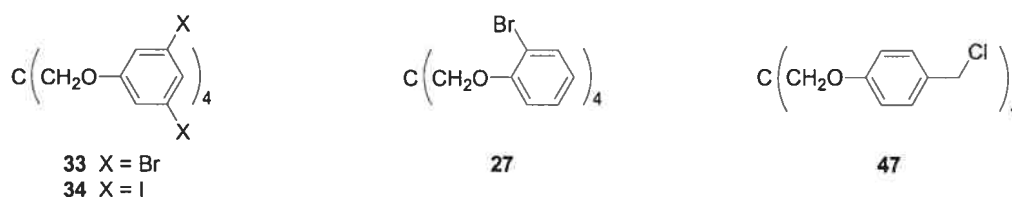


**Figure 4.29** Structure cristalline du composé **20**. **a)** Représentation en rayons de van der Waals de l'interaction  $\pi \cdots \pi$ . **b)** Représentation des interactions  $\text{CH} \cdots \text{F}$  et du contact  $\text{F} \cdots \text{F}$ . **c)** Vue de la topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  (représentées en jaune) et  $\text{CH} \cdots \text{F}$  (représentées en gris).

Le tétrakis[(4-fluorophénoxy)méthyl]méthane (**20**) ne conduit pas à la reconnaissance supramoléculaire trouvée à l'état cristallin pour les dérivés **24**, **26** et **28**. Cette observation nous permet de postuler que les interactions halogène  $\cdots$  halogène présentent dans les structures cristallines des composés **24**, **26** et **28** contribuent à la formation de celles-ci ou bien que l'atome de fluor désactive le cycle aromatique ce qui altère les interactions  $\pi \cdots \pi$ . Curieusement, les points de fusion des dérivés **20**, **24**, **26** et **28** décroissent selon le profil des atomes suivant : iode (135 °C), brome (121 °C), chlore (83 °C) et fluor (68 °C). On ne peut tirer des conclusions de cette observation, par contre, elle démontre néanmoins une certaine tendance qui mérite d'être étudiée plus en détails afin de déterminer s'il existe une corrélation entre la force de cohésion des interactions halogène  $\cdots$  halogène et le point de fusion de ces composés.

### 3.6.3 Autres substitutions

Les dérivés **27**, **33**, **34** et **47**, dont les synthèses sont présentées au Chapitre 2, ont également été cristallisés afin d'étudier leur empilement cristallin.

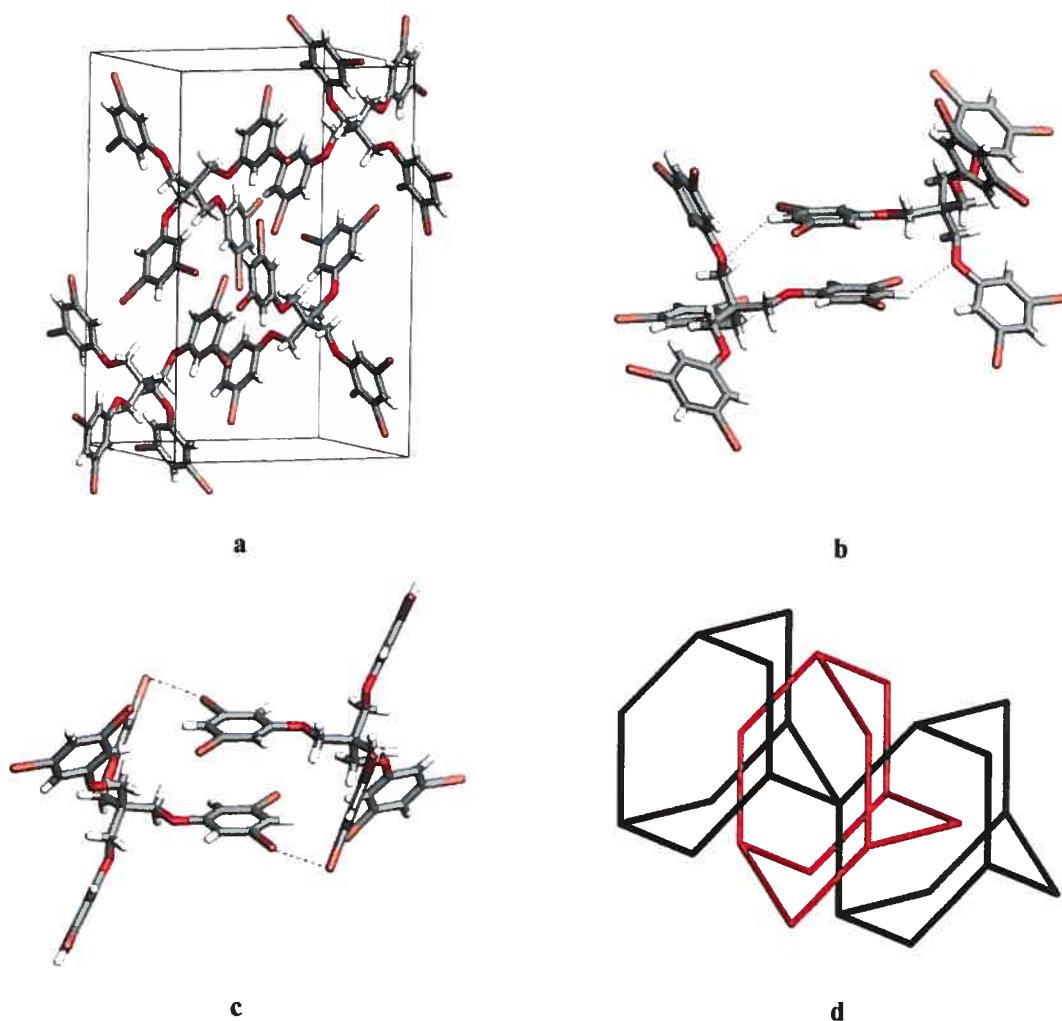


Des mono-cristaux des composés **33** et **34** sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du composé désiré dans du benzène. Les cristaux du composé **33** appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $P2_1/n$  avec  $a = 11.168(5)$  Å,  $b = 21.319(9)$  Å,  $c = 13.957(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.45(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3317(2)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 2.146$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0479$ ,  $R_w = 0.1211$  et  $GoF = 0.722$  pour 6292 réflexions observées.

**Tableau 4.16** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **33**.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 ... Centroïde 1	4.09	-	-
		Centroïde 1 ... C(15)	3.76	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 2	3.88	-	-
		Centroïde 2 ... C(24)	3.77	-	-
3	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 3 ... Centroïde 4	3.55	-	-
		Centroïde 3 ... C(41)	3.39	-	-
4	Br ... $\pi$	Br(21) ... Centroïde 1	3.75	132.5	-
		Br(21) ... C(14)	3.43	146.0	-
5	CH ... O	CH(34) ... O(20)	2.60	146.4	3.41
6	CH ... O	CH(44) ... O(10)	2.72	142.6	3.51
7	CH ... Br	CH(32) ... Br(11)	2.80	155.4	3.67
8	CH ... Br	CH(36) ... Br(20)	2.98	165.6	3.88
9	Br ... Br	Br(10) ... Br(20)	3.67	164.3 / 83.7	-
10	Br ... Br	Br(11) ... Br(30)	3.63	153.4 / 92.9	-
11	Br ... Br	Br(30) ... Br(30)	3.72	126.6	-
12	Br ... Br	Br(40) ... Br(40)	3.71	151.9	-

Les centroïdes 1-4 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants.



**Figure 4.30** Structure cristallographique du composé **33**. **a)** Vue de la maille. **b)** Représentation des interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et  $\text{CH} \cdots \text{O}$  entre deux tectons adjacents. **c)** Représentation des interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  entre deux tectons adjacents. **d)** Topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  qui conduit à la formation de deux réseaux diamantoïdes irréguliers et interpénétrés.

L'incorporation de quatre atomes d'halogène supplémentaires apporte beaucoup de différence dans la cristallisation en augmentant le nombre d'interactions halogène  $\cdots$  halogène possibles. La structure du composé **33** est assez complexe (Figure 4.30a) mais on peut dénoter des interactions  $\pi \cdots \pi$  entre les bras des tectons, dont deux qui contiennent des interactions additionnelles de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$  (Figure 4.30b) et  $\text{Br} \cdots \text{Br}$  (Figure 4.30c). Ces

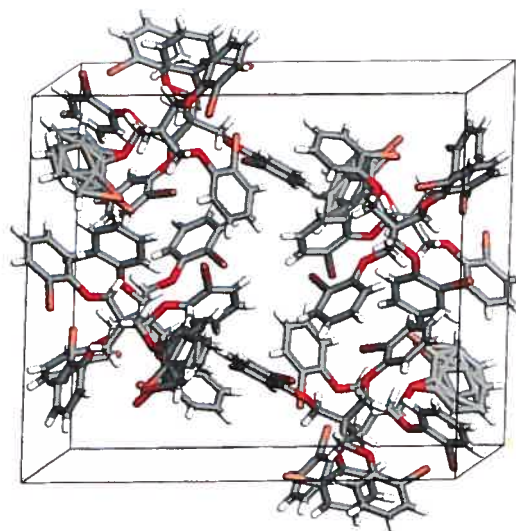
interactions définissent deux réseaux diamantoïdes interpénétrés qui sont assez déformés (Figure 4.30d). On note la présence de beaucoup d'autres interactions dans la structure, dont deux liaisons CH  $\cdots$   $\pi$ , une interaction Br  $\cdots$   $\pi$  et trois interactions Br  $\cdots$  Br, mais celles-ci rendent l'analyse du système cristallin très compliquée (Tableau 4.16).

Les cristaux du composé **34** obtenus sont ceux d'un complexe d'inclusion de composition approximative **34** • 0.5 benzène.<sup>55</sup> Cependant, l'analyse par diffraction des rayons-X n'a pu être effectuée à cause d'une dégradation due à la désolvation des cristaux. Par contre, les paramètres de maille ont pu être déterminés et indiquent que ce composé cristallise dans le système monoclinique avec  $a = 13.578(3)$  Å,  $b = 19.318(2)$  Å,  $c = 9.725(2)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 110.42(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  et  $V = 2390(1)$  Å<sup>3</sup>.

Des mono-cristaux du composé **27** sont obtenus par diffusion lente de méthanol dans une solution du composé dans du benzène. Les cristaux du composé **27** appartiennent au groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  avec  $a = 14.3893(9)$  Å,  $b = 21.8997(12)$  Å,  $c = 19.6462(15)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 108.97(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 5854.7(7)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 1.716$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 8$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0670$ ,  $R_w = 0.1870$  et  $GoF = 1.029$  pour 10850 réflexions observées.

La structure cristallographique du composé **27** est également très complexe (Figure 4.31) et plus de vingt interactions faibles de type  $\pi \cdots \pi$ , CH  $\cdots$   $\pi$ , Br  $\cdots$   $\pi$  et Br  $\cdots$  Br ont été répertoriées. L'analyse de cette structure ne sera pas présentée car, à cause du nombre élevé d'interactions, il est impossible de dégager une interaction dominante qui permette de rationaliser l'empilement cristallin. De plus, un des cycles phényles est désordonné sur deux positions (Figure 4.31).

<sup>55</sup> Composition approximative effectuée d'après l'étude du spectre <sup>1</sup>H RMN des cristaux du composé **34**.

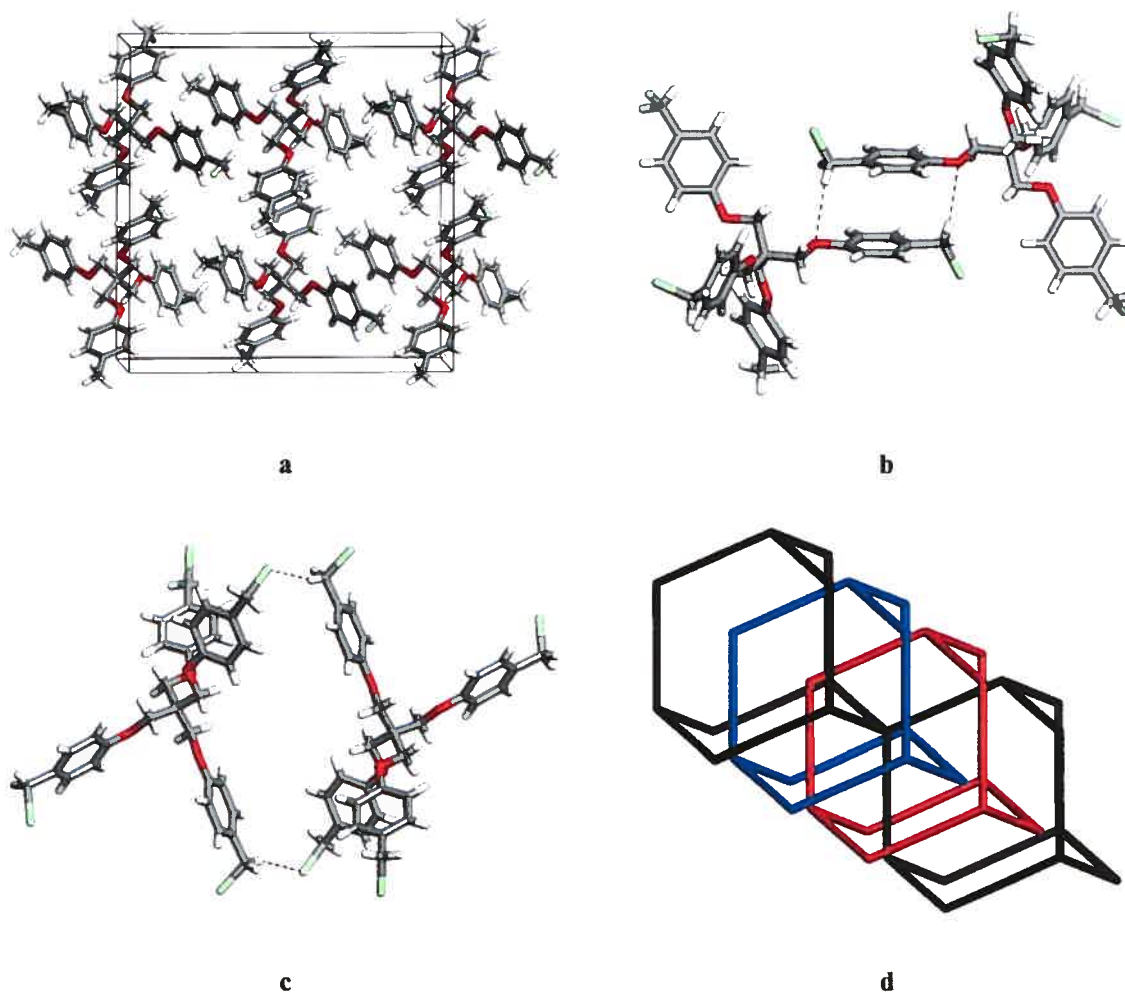


**Figure 4.31** Vue de la maille du composé 27. Un des cycles phényles est désordonné sur deux positions.

Le dernier composé de cette série, 47, est intéressant du point de vue que l'atome de chlore n'est pas sur le cycle aromatique, alors que généralement, les études de génie cristallin se limitent souvent aux composés aromatiques substitués. Des mono-cristaux du composé 47 sont obtenus par diffusion lente de d'hexane dans une solution du composé dans du benzène. Les cristaux du composé 47 appartiennent au groupe d'espace tétragonal  $I4_1/a$  avec  $a = b = 19.6105(6)$  Å,  $c = 8.5133(2)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 3273.97(16)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 1.287$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 4$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0745$ ,  $R_w = 0.2481$  et  $GoF = 1.065$  pour 1563 réflexions observées.

**Tableau 4.17** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé 47.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)		Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde ... Centroïde	3.75	-	-
		C(7) ... C(9)	3.53	-	-
2	CH ... $\pi$	CH(9) ... Centroïde	2.86	153.9	3.72
3	CH ... O	CH(10b) ... O(3)	2.80	136.5	3.56
4	CH ... Cl	CH(10a) ... Cl(11)	2.83	162.4	3.76



**Figure 4.32** Structure cristallographique du composé 47. **a)** Vue de la maille. **b)** Représentation des interactions de type  $\pi \cdots \pi$  et  $\text{CH} \cdots \text{O}$  entre deux tectons adjacents. **c)** Représentation des interactions de type  $\text{CH} \cdots \text{Cl}$  entre deux tectons adjacents. **d)** Topologie définie par les interactions  $\pi \cdots \pi$  qui conduisent à la formation de réseaux diamantoïdes trois fois interpénétrés.

La structure obtenue est assez simple et l'empilement cristallin est surtout défini via des interactions  $\pi \cdots \pi$  entre chaque bras du tecton (Figure 4.32a-b). De plus, un des atomes d'hydrogène de la fonction  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$  participe dans des interactions de type  $\text{CH} \cdots \text{O}$  (Tableau 4.17) et celles-ci sont complémentaires aux interactions  $\pi \cdots \pi$  (Figure 4.32b). L'autre atome d'hydrogène de la fonction  $-\text{CH}_2-\text{Cl}$  est impliqué dans une reconnaissance

de type CH...Cl (Figure 4.32c). Les interactions  $\pi \cdots \pi$  définissent trois réseaux diamantoïdes interpénétrés selon l'axe c et distants entre eux de 8.51 Å avec une distance de 11.70 Å entre les tectons (Figure 4.32d). La structure comprend également des interactions de type embrassement phényle (2,2) qui relient les trois réseaux interpénétrés.

Les interactions CH...Cl définissent un réseau diamantoïde non-interpénétré qui est indépendant de celui obtenu par les interactions  $\pi \cdots \pi$ , avec une distance de 10.03 Å entre les tectons. Il serait intéressant de voir si le remplacement des atomes de chlore dans cette structure par des atomes de brome ou de fluor donne la même reconnaissance intermoléculaire.

Le dérivé analogue tétrakis(4-chlorométhylphényl)méthane a été cristallisé lors d'étude indépendante, mais l'empilement cristallin ne fut pas analysé.<sup>56</sup> La structure est similaire à celle du composé **47** et fait intervenir des interactions de type CH...Cl entre deux des quatre bras des tectons. Par contre, les deux autres bras participent dans aucune interaction apparente et aucune interaction  $\pi \cdots \pi$  n'est dénotée pour l'ensemble de la structure. Il est difficile de comparer cette structure avec celle du composé **47**, car les atomes d'oxygène dans le composé **47** participent dans des interactions supplémentaires qui permettent une meilleure reconnaissance intermoléculaire en général.

#### 4.7 Comparaison structurale des interactions CH...F et CH...N avec l'utilisation de tétra-pyridines dérivées du pentaérythritol.

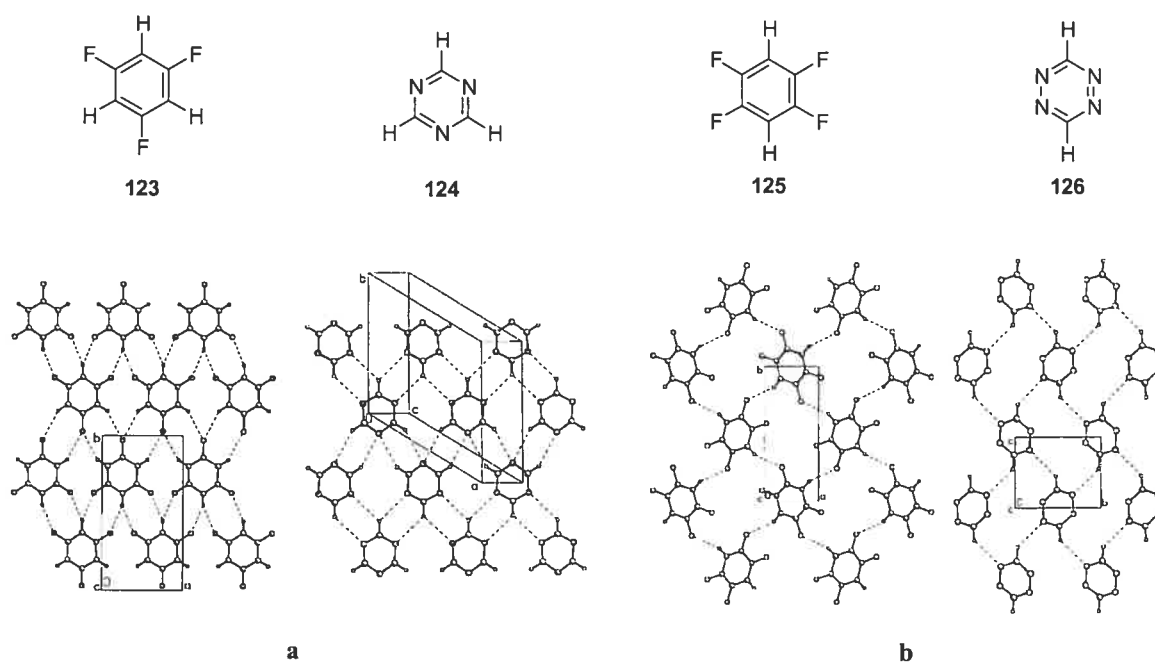
Desiraju *et al.* ont démontré que certains dérivés multi-fluorés du benzène participent dans des interactions CH...F à l'état cristallin.<sup>57</sup> Ces interactions sont très faibles et rarement observées. Néanmoins, les auteurs ont illustré la similitude de ces interactions avec celles de type CH...N obtenues sur des substrats semblables. Par exemple, le 1,3,5-trifluorobenzène (**123**) participe dans une reconnaissance

<sup>56</sup> Zimmerman, T.J.; Muller, T.J.J. *Synthesis* **2002**, 1157.

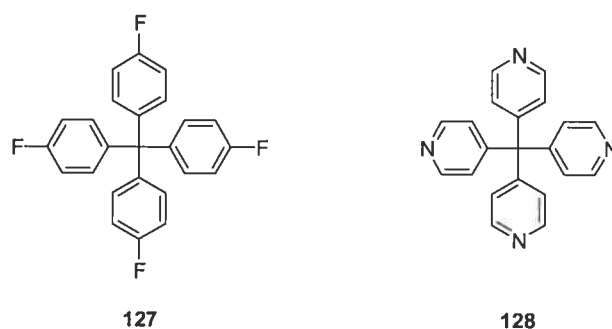
<sup>57</sup> Thalladi, V.R.; Weiss, H.-C.; Bläser, D.; Boese, R.; Nangia, A.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702.



intermoléculaire analogue à celle observée pour le 1,3,5-triazine (**124**) (Figure 4.33a). Les composés 1,2,4,5-tétrafluorobenzène (**125**) et 1,2,4,5-tétrazole (**126**) définissent aussi une reconnaissance semblable impliquant des ponts hydrogène faibles (Figure 4.33b).



**Figure 4.33** Représentations des similitudes entre les ponts hydrogène faible de certains composés à l'état cristallin.<sup>57</sup> **a)** 1,3,5-trifluorobenzène (**123**) / 1,3,5-triazine (**124**) et **b)** 1,2,4,5-tétrafluorobenzène (**125**) / 1,2,4,5-tétrazole (**126**).



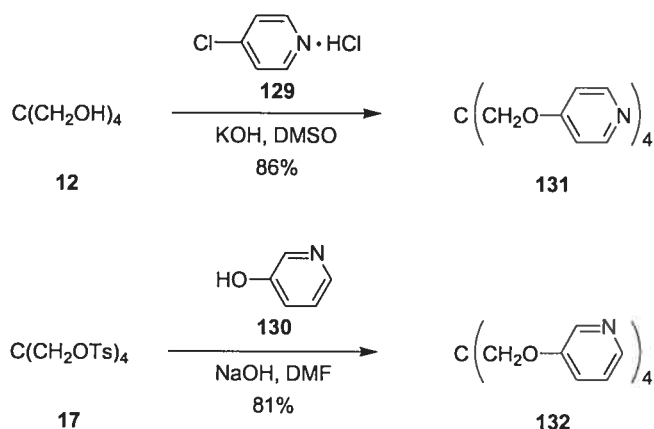
Cependant, les études de Desiraju *et al.* se limitent à certains dérivés fluorés simples du benzène. Il serait intéressant de comparer ces interactions sur un système tétraédrique

comme le tétraphénylméthane. Les dérivés tétra-fluoro (127) et tétra-pyridine (128) du tétraphénylméthane représentent des molécules de choix dans cette optique, mais leurs synthèses sont difficiles et n'ont jamais été rapportées jusqu'à ce jour.

Néanmoins, ayant déjà étudié les dérivés fluorés 19 et 20 du pentaérythrityle tétraphényle éther dans la Section 4.6 de ce présent chapitre, nous serions en mesure d'obtenir des dérivés tétra-pyridine structurellement similaires et puis de comparer les interactions faibles. Il est à noter que l'utilisation des interactions halogène...halogène sur le cœur moléculaire du pentaérythrityle tétraphényle éther ne produit pas toujours des structures cristallines prévisibles et comparables, donc le cas d'une tétrapyridine analogue pourrait ne pas faire exception.

Les tétra-pyridines 131 et 132 ont été synthétisées selon le Schéma 4.3. Une substitution nucléophile du pentaérythritol (12) sur le sel hydrochlorure de la 4-chloropyridine (129) en milieu basique a procuré la tétra-pyridine 131 avec un rendement de 86% après une recristallisation dans le toluène.<sup>58,59</sup> L'attaque de la 3-hydroxypyridine (130) sur le pentaérythrityle tétratosylate (17) dans le DMF à reflux en présence d'hydroxyde de sodium a donné l'isomère en méta 132 avec 81% de rendement.

**Schéma 4.3** Synthèses des tétra-pyridyles 127 et 128.



<sup>58</sup> St. Pourcain, C. B.; Griffin, A. C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4116.

<sup>59</sup> Katritzky, A.R.; Murugan, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1867.

La cristallisation dans le toluène du composé **131** produit des mono-cristaux valides pour l'analyse par diffraction des rayons-X. Les cristaux appartiennent au groupe d'espace monoclinique P2/n avec  $a = 10.526(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.858(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.6900(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.624(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1180.8(14) \text{ \AA}^3$ ,  $D_{\text{calcd}} = 1.250 \text{ mg/mm}^3$  et  $Z = 2$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0399$ ,  $R_w = 0.1198$  et  $GoF = 1.067$  pour 2133 réflexions observées.

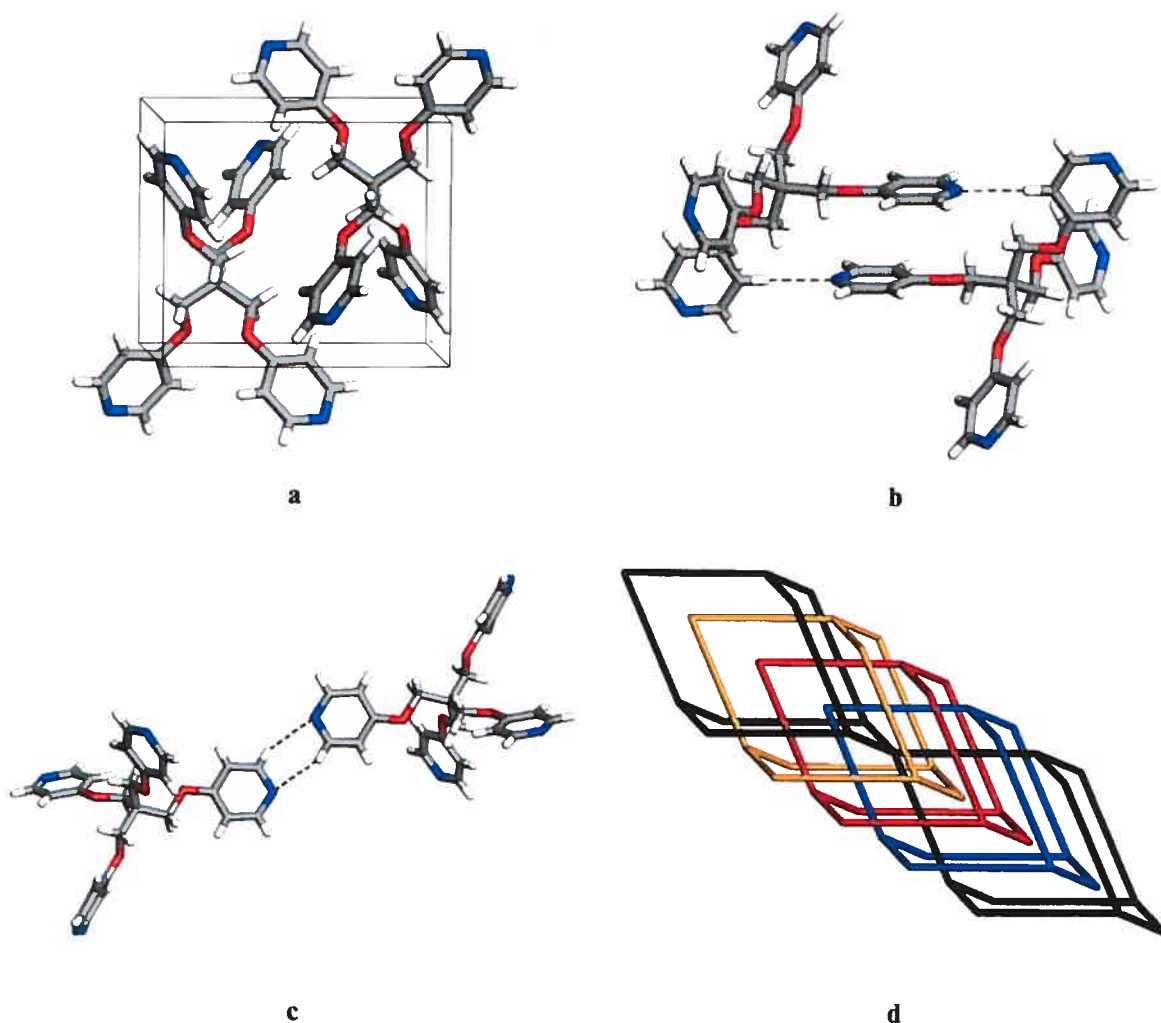
**Tableau 4.18** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **131**.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 1 ... Centroïde 1	3.96	-	-
		Centroïde 1 ... C(12)	3.56	-	-
2	$\pi \cdots \pi$	Centroïde 2 ... Centroïde 2	3.95	-	-
		Centroïde 2 ... C(22)	3.61	-	-
3	CH ... $\pi$	CH(27) ... Centroïde 1	2.89	152.8	3.74
4	CH ... $\pi$	CH(13) ... Centroïde 2	2.75	155.5	3.61
5	CH ... N	CH(26) ... N(25)	2.82	149.2	3.65
6	CH ... N	CH(23) ... N(15)	2.62	176.5	3.55

Les centroïdes 1 et 2 réfèrent aux différents cycles aromatiques indépendants.

La structure cristalline du tétrakis[(4-pyridinoxy)méthyl]méthane (**131**) ne conduit pas à une reconnaissance supramoléculaire comparable à celle du composé tétra-fluoro **19** (Figure 4.34a). L'empilement cristallin est beaucoup plus simple comparé à celui du tétra-fluoro **19** (Figure 4.34a) et fait intervenir quatre interactions  $\pi \cdots \pi$  entre chaque bras des tétra-pyridines **131** (Tableau 4.18). Deux de ces interactions  $\pi \cdots \pi$  sont stabilisées par des interactions supplémentaires de type CH ... N (Figure 4.34b). Une topologie diamantoïde deux fois interpénétrée peut être définie par ces seules interactions  $\pi \cdots \pi$ . Par contre, les deux bras des tectons qui ne participent pas dans les interactions CH ... N définissent la formation d'un dimère face-à-face retenu par d'autres interactions CH ... N, semblable à

celui observé pour le composé tétra-nitrile **30** (Figure 4.34c). Les interactions CH  $\cdots$  N définissent des réseaux diamantoïdes quatre fois interpénétrés selon l'axe  $b$  distants de 8.86 Å (Figure 4.34d). Ces résultats démontrent que les interactions CH  $\cdots$  N observées dans cette structure ne correspondent pas aux interactions CH  $\cdots$  F observées pour le composé tétra-fluoro **19**.



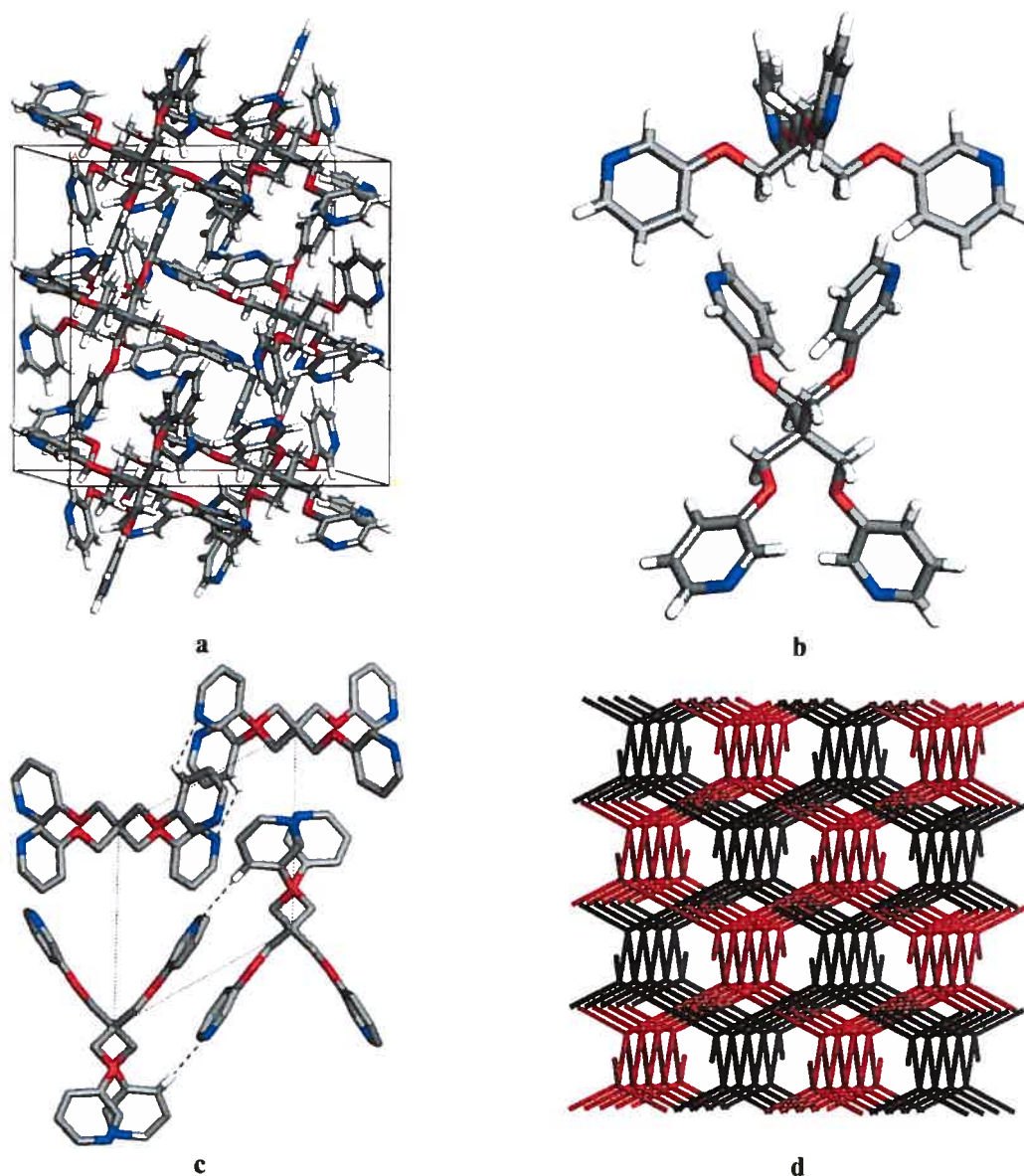
**Figure 4.34** Structure cristalline de la tétra-pyridine **131**. **a)** Vue de la maille. **b)** Représentation des interactions  $\pi \cdots \pi$  et des interactions supplémentaires CH  $\cdots$  N qui interviennent sur deux des quatre bras du tecton. **c)** Représentation des interactions face-à-face de type CH  $\cdots$  N qui interviennent avec les deux autres bras du tecton. **d)** Représentation des réseaux diamantoïdes quatre fois interpénétrés définis par les interactions CH  $\cdots$  N entre les tectons.

Des mono-cristaux de la tétrapyridine **132** sont obtenus par diffusion lente d'hexane dans une solution du composé dans le THF. Les cristaux appartiennent au groupe d'espace tétragonal  $I4_1/a$  avec  $a = b = 16.5686(4)$  Å,  $c = 17.3434(10)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 4761.1(3)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{calcd}} = 1.240$  mg/mm<sup>3</sup> et  $Z = 8$ . L'affinement par moindres carrés conduit aux résidus finaux  $R_f = 0.0575$ ,  $R_w = 0.1774$  et  $GoF = 1.063$  pour 2209 réflexions observées.

**Tableau 4.19** Mesures des principales interactions faibles dans la structure cristalline du composé **132**.

	Interactions	Composantes	Distances (Å)	Angles (°)	Distances (Å)
		D ... A	DX ... A	DX ... A	D ... A
1	CH ... N	CH(17) ... N(14)	2.57	135.0	3.30
2	CH ... N	CH(27) ... N(24)	2.58	124.4	3.20

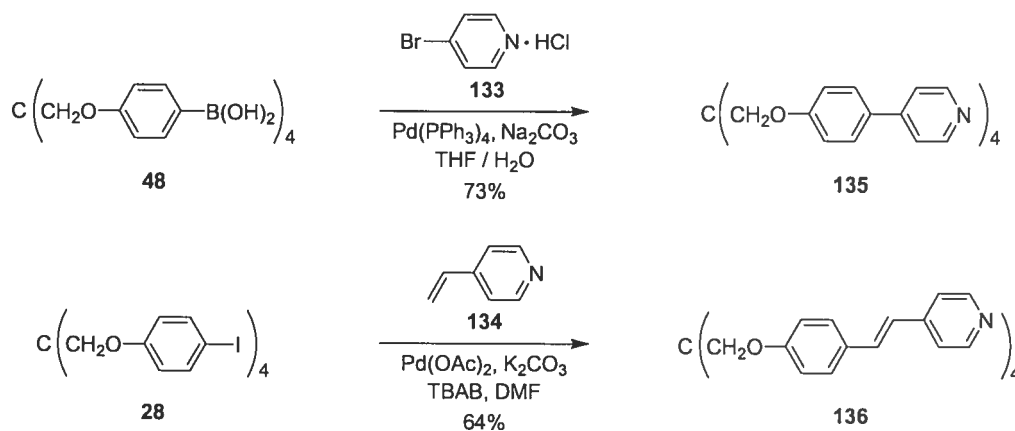
La structure cristalline du tétrakis[(3-pyridinoxy)méthyl]méthane (**132**) ne conduit pas, elle non plus, à une reconnaissance supramoléculaire semblable à celle du composé tétra-fluoro **20** (Figure 4.35a). Par contre, cette structure est remarquable, car deux molécules de conformation différente y sont définies (Figure 4.35b). Une des conformations est pseudo-tétraédrique avec des angles de  $80.6^\circ$  (2×) et  $125.6^\circ$  (4×) alors que l'autre est plus aplatie avec des angles de  $94.7^\circ$  (2×) et  $146.7^\circ$  (4×).<sup>42</sup> Chacune des deux tétra-pyridines est indépendante et participe dans une reconnaissance par ponts hydrogène de type CH ... N (Tableau 4.19) avec seulement des voisins de conformation identique (Figure 4.35c). Curieusement, deux réseaux diamantoïdes de dimensions identiques, interpénétrés selon l'axe  $c$  et distants de 8.67 Å sont ainsi générés. Chaque réseaux contient des molécules avec seulement une des deux conformations observées (Figure 4.35d). Les tectons de conformation identique sont séparés de 9.35 Å alors que la distance la plus courte entre ceux de conformation différente est de 8.67 Å.



**Figure 4.35** Structure cristallographique de la tétra-pyridine 132. **a)** Vue de la maille. **b)** Vue des deux conformations différentes, pseudo-tétraédrique et aplatie, qu'adopte le tecton. **c)** Représentation des interactions de type CH  $\cdots$  N entre les tectons de même conformation. Des atomes d'hydrogène sont enlevés pour simplifier la représentation. **d)** Représentation des deux réseaux diamantoïdes interpénétrés ainsi définis. Chacun des réseaux correspond aux interactions entre les tectons de conformation identique.

Ces résultats démontrent que les liaisons faibles CH ... F et CH ... N ne peuvent être comparées et interchangeées sur le squelette moléculaire du pentaérythryle tétraphényle éther. Par contre, les structures obtenues avec les tétra-pyridines **131** et **132** démontrent que celles-ci sont très originales, et cela nous pousse à continuer l'exploration dans ce sens. Des dérivés similaires avec des espaceurs ont été synthétisés afin d'étudier leur structure cristalline (Schéma 4.4). Un couplage de Suzuki standard<sup>60</sup> entre le tétra-acide boronique **48** et le sel hydrochlorure de la 4-bromopyridine (**133**) conduit à la formation de la tétra-pyridine allongée **135** avec un rendement de 73%. Un couplage de Heck<sup>61</sup> entre le tétra-iodo **28** et la 4-vinylpyridine (**134**) procure la tétra-pyridine **136** avec un rendement de 64%.

Schéma 4.4 Synthèse des tétra-pyridines **135** et **136**.



Des cristallisations de ces tétra-pyridines sont présentement en cours et par conséquent, leurs structures cristallographiques ne sont pas encore déterminées.

<sup>60</sup> Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

<sup>61</sup> Thompson, A.M.W.C.; Hock, J.; McCleverty, J.A.; Ward, M.D. *Inorg. Chem. Acta.* **1997**, *256*, 331.

## 4.8 Conclusion

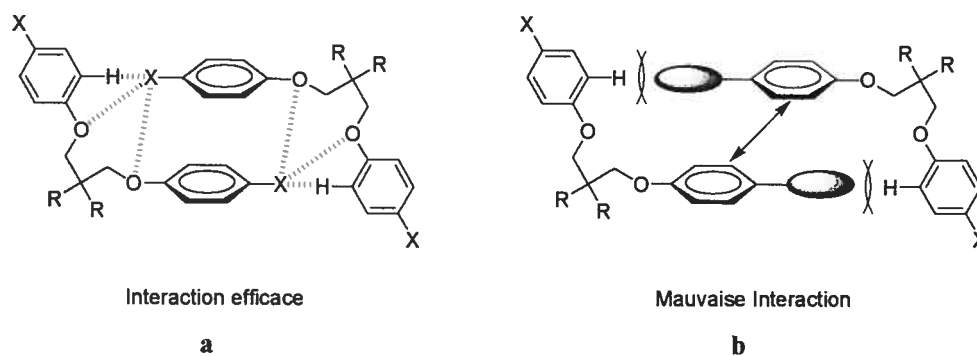
Si on considère l'ensemble de tous ces résultats, plusieurs constatations peuvent être effectuées. Tout d'abord, l'objectif primaire de ce chapitre, qui était d'obtenir des réseaux poreux par l'utilisation d'interactions faibles, fut accompli. Par contre, de toutes les interactions faibles étudiées, seul celles de type CH  $\cdots$  O impliquant des fonctions nitro se sont avérées vraiment efficaces. En effet, les composés tétra-nitro **22** et **41** ont généré des réseaux poreux mais avec une porosité modeste ( $< 30\%$ ). Néanmoins, la structure du composé tétra-nitro **41** possède de très beaux canaux parallèles de dimension  $5 \times 5 \text{ \AA}^2$ , ce qui représente des cavités impressionnantes pour un système retenu seulement par des ponts hydrogène faibles. Malheureusement, toutes les autres interactions faibles ont produit des empilements compacts au lieu de complexe d'inclusion, excepté pour les composés tétra-bromo **25** et tétra-éthynyle **118**. Toutefois, ces derniers ont également été obtenus dans des empilements compacts très difficiles d'analyse et sont, par conséquent, pas très viables pour la formation de structures poreuses.

En dépit du peu de résultats obtenus dans l'obtention de structure poreuse, une étude sur la fiabilité des interactions faibles a pu être effectuée. Contrairement aux systèmes rigides tel que le tétraphénylméthane, où les interactions faibles sont interchangeable, le squelette flexible du pentaérythryle tétraphényle éther ne semble pas être adéquat afin d'utiliser judicieusement ces interactions. Seule la structure cristallographique du composé tétra-éthynyle **53** est iso-structurale avec celle obtenue pour le tétraphénylméthane (composé **116**). Toutes les autres structures similaires présentent des changements majeurs au sein de l'organisation architecturale. Par exemple, la comparaison entre les composés tétra-nitro **21** et tétra-nitrile **30** ne conduit pas à la même reconnaissance malgré la similitude entre les synthons supramoléculaires. Les composés halogénés en position para **19**, **23**, **25** et **28** ont tous des structures cristallographiques différentes, sans logique apparente. Par contre, les composés halogénés en position méta **24**, **26** et **29** sont iso-structuraux. Cependant, ces dernières présentent des interactions  $\pi \cdots \pi$  qui ne sont pas



négligeables dans l'empilement cristallin. De plus, le point de fusion pour ces cristaux démontrent que les interactions halogène  $\cdots$  halogène participent dans la stabilisation de ces structures.

Les interactions très faibles de type  $\text{CH} \cdots \text{F}$  ne sont pas également interchangeables avec celles de type  $\text{CH} \cdots \text{N}$  obtenues avec les composés à base de pyridine. On peut conclure que le squelette du pentaerythrityle tétraphényle éther n'est pas une bonne unité centrale pour mettre en évidence le rôle de ces interactions faibles. On peut aussi se demander s'il s'agit vraiment du cœur qui fait défaut dans ces études ou si ce n'est pas l'utilisation d'interactions trop faibles avec des molécules trop complexes. Il est à noter que la plupart des prédictions de structures se font sur des molécules simples et rigides, alors que dans notre cas, la prédiction reste difficile et les études se limitent au simple stade de l'observation.

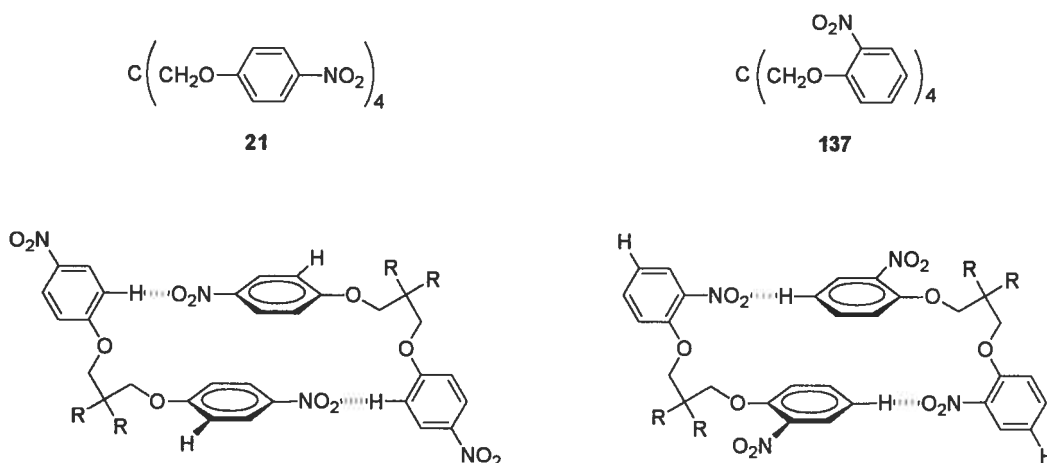


**Figure 4.36 a)** Interaction  $\pi \cdots \pi$  observée lorsqu'il y a présence de stabilisations supplémentaires. **b)** Aucune interaction  $\pi \cdots \pi$  n'est dénotée si le groupement fonctionnel en position para est trop encombré ou s'il ne participe pas dans des interactions stabilisantes supplémentaires.

Il existe quand même une certaine récurrence dans la conformation moléculaire entre certaines structures. La Figure 4.36a illustre que pour certains composés, les interactions  $\pi \cdots \pi$  sont maximisées parce qu'il y a également présence d'interactions

supplémentaires de type  $\text{CH} \cdots \text{X}$  ou  $\text{O} \cdots \text{X}$ . Cette complémentarité est observée pour les structures des composés tétra-nitro **21**, tétra-nitrile **30**, tétra-dibromo **33**, tétra-chlorométhyle **47** et tétra-pyridine **131**. Cette complémentarité n'est pas seulement réservée à la position en para puisque le composé tétra-éthynyle en position méta **54** a une structure avec des interactions de type  $\text{CH} \cdots \pi$  selon ce même motif.

Par contre, les groupements fonctionnels volumineux utilisés en position para éloignent les cycles aromatiques, de sorte qu'il est impossible d'avoir des interactions  $\pi \cdots \pi$  efficaces et stabilisantes (Figure 4.36b). Le même effet peut également intervenir s'il n'y a pas de stabilisation supplémentaire possible de la part des groupements fonctionnels. Il est intéressant de remarquer que l'addition d'un espaceur phényle sur le dérivé tétra-nitro **41** n'a pas produit les interactions  $\pi \cdots \pi$  observées sur le composé tétra-nitro **21** même si cet empilement est possible. De plus, le dérivé tétra-fluoro **19** aurait été un bon candidat pour ces interactions  $\pi \cdots \pi$  avec des stabilisations supplémentaires de type  $\text{CH} \cdots \text{F}$ .



**Figure 4.37** Représentation de la possibilité d'interchanger les fonctions nitro et les atomes d'hydrogène dans le synthon supramoléculaire  $\text{CH} \cdots \text{O}$ .

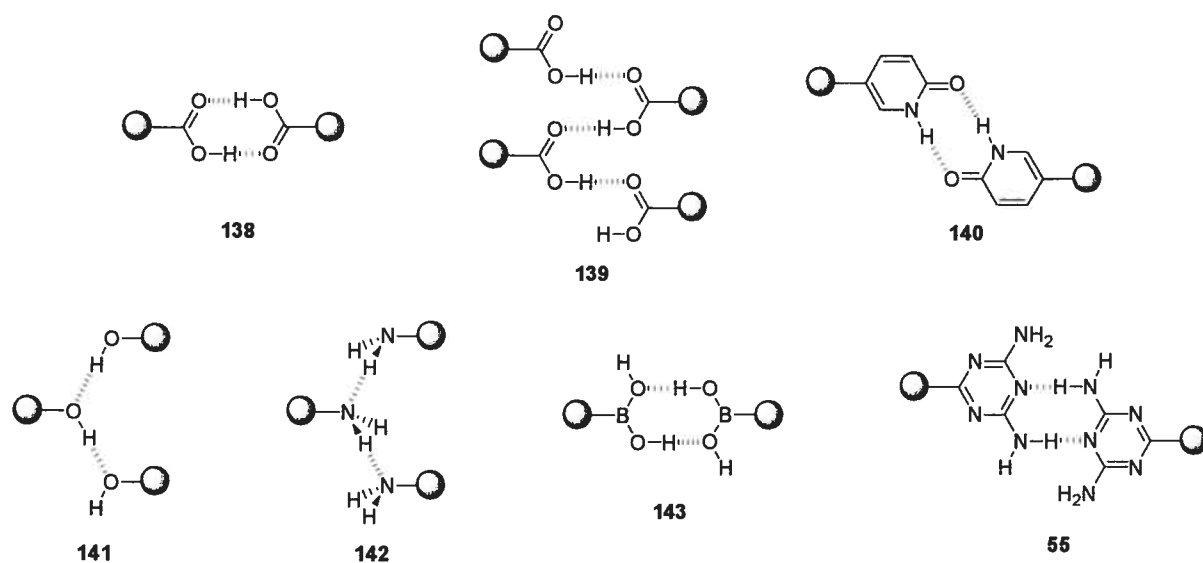
Un point important est de savoir si la reconnaissance représentée à la Figure 4.36a peut être changée de position sans que cela affecte la reconnaissance intermoléculaire. La cristallisation du tétrakis[(2-nitrophénoxy)méthyl]méthane (**137**) permettrait ainsi de voir s'il est possible d'obtenir le même empilement moléculaire que celle du tétrakis[(4-nitrophénoxy)méthyl]méthane (**21**) (Figure 4.37). Cette étude apporterait des informations supplémentaires pour confirmer que cet empilement est vraiment efficace et en ferait ainsi un des seuls que l'on puissent vraiment prédire.

# Chapitre 5

## *Utilisation d'urées et d'uréthanes comme groupements de reconnaissance*

## 5.1 Introduction

Les unités de reconnaissance en tectonique moléculaire jouent un rôle important dans l'élaboration de réseaux supramoléculaires selon des motifs prévisibles. Dans le dernier chapitre, il a été démontré que les interactions faibles ne constituent pas en général de bons motifs d'association pour 1) induire des réseaux avec une porosité substantielle et 2) orienter la cristallisation de manière précise et adéquate. Les unités de reconnaissance impliquant des ponts hydrogène sont plus efficaces car elles s'assemblent selon des motifs viables et répétitifs. Il devient alors possible a priori de prédire plus facilement certains types de réseaux. Ainsi, plusieurs motifs simples ont été largement étudiés et utilisés. Parmi ces motifs citons les acides carboxyliques, qui s'associent sous la forme de dimères cycliques (138) (Figure 5.1).<sup>1</sup> Cependant, les acides carboxyliques présentent l'inconvénient qu'il peuvent également être impliqués dans une reconnaissance de type oligomérique (139).<sup>2</sup>

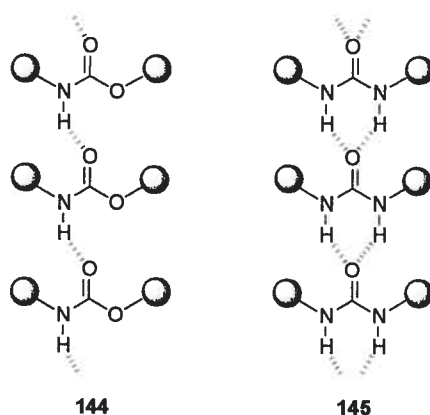


**Figure 5.1** Représentation des principaux motifs de reconnaissance utilisés en tectonique moléculaire.

<sup>1</sup> Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 3747.

<sup>2</sup> Moorthy, J.N.; Narajan, R.; Mal, P.; Venugopalan, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6530.

Les pyridones sont des unités semblables aux acides et se comportent de façon analogue avec la même possibilité de former des oligomères (140).<sup>3</sup> Quant aux fonctions alcool<sup>4</sup> (141) et amine (142), elles ont une tendance très marquée pour générer ces associations oligomériques au lieu de la formation plus classique du motif impliquant des dimères.<sup>5</sup> Les acides boroniques et les groupements diaminotriazine sont conçus pour s'assembler en formant des dimères (143 et 55), mais cette association laisse libre des atomes d'hydrogène acides qui sont disponibles pour être impliqués dans des associations supplémentaires de type oligomériques.<sup>5</sup> Toutes ces unités sont donc difficilement contrôlables dans le sens où elles offrent de multiples possibilités dans les associations qu'elles peuvent engendrer. L'obtention de motifs de reconnaissance sous la forme de dimères ou d'oligomères ne peut être anticipée avec confiance. L'idée est venue alors d'utiliser un groupement de reconnaissance reconnu pour ne pas participer dans des dimères mais qui favorise plutôt les reconnaissances impliquant des oligomères. Les fonctions amides, uréthanes et urées possèdent cette caractéristique et induisent des ponts hydrogène qui ne sont pas des dimères comme pour les acides carboxyliques mais des oligomères (144 et 145) comme la Figure 5.2 le montre.<sup>6</sup>



**Figure 5.2** Motifs de reconnaissance observés avec les uréthanes et les urées.

<sup>3</sup> (a) Akazome, K.; Suzuki, M.; Shimuzu, Y.; Henmi, R.; Ogura, K. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6917.

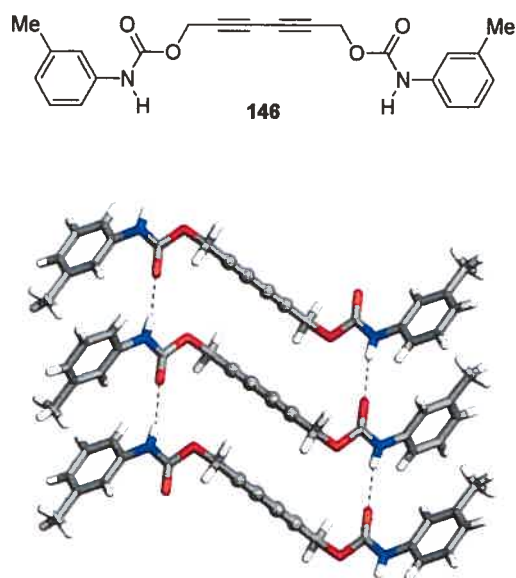
(b) Boucher, E.; Simard, M.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1408. (c) Ducharme, Y.; Wuest, J.D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5787. (d) Penfold, B.R. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 591.

<sup>4</sup> Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J.D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535.

<sup>5</sup> Voir Chapitre 2.

<sup>6</sup> Etter, M.C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.

Des précédents existent quant à l'utilisation des urées et des uréthanes en chimie supramoléculaire. Ainsi, *Patel et al.* ont démontré que la fonction uréthane peut être insérée dans des molécules pour orienter la cristallisation.<sup>7</sup> En effet, le composé **146** s'associe par ponts hydrogène, accordé selon le motif **144**, ce qui permet un rapprochement entre les fonctions éthyneyles (Figure 5.3). Les cristaux obtenus sont ensuite soumis à des réactions de polymérisation à l'état solide.



**Figure 5.3** Représentation des ponts hydrogène présents entre les uréthanes dans la structure cristallographique de composé **146**.<sup>7</sup>

C'est en ayant ces considérations en tête que les présents travaux sur l'utilisation des urées en tectonique moléculaire ont été entrepris de façon à examiner le potentiel de cette fonction pour l'élaboration de réseaux supramoléculaires poreux. Les premières études en ce sens ont été réalisées sur le cœur du tétraphénylméthane et celles-ci sont présentées dans les pages qui suivent sous la forme d'article.

<sup>7</sup> Pater, G.N.; Duesler, E.N.; Curtin, D.Y.; Paul, I.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 461.

## 5.2. Article 5

*Molecular tectonics. Use of urethanes and ureas derived from tetraphenylmethane and tetraphenylsilane to build porous chiral hydrogen-bonded networks*

Dominic Laliberté, Thierry Maris, and James D. Wuest

*Canadian Journal of Chemistry*, Sous presse.



### **Molecular tectonics. Use of urethanes and ureas derived from tetraphenylmethane and tetraphenylsilane to build porous chiral hydrogen-bonded networks**

**Abstract:** Tetraphenylmethane, tetraphenylsilane, and simple derivatives with substituents that do not engage in hydrogen bonding typically crystallize as close-packed structures with essentially no space available for the inclusion of guests. In contrast, derivatives with hydrogen-bonding groups are known to favor the formation of open networks that include significant amounts of guests. To explore this phenomenon, we synthesized six new derivatives **153-158** of tetraphenylmethane and tetraphenylsilane with urethane and urea groups at the para positions, crystallized the compounds, and determined their structures by X-ray crystallography. As expected, all six compounds crystallize to form porous three-dimensional hydrogen-bonded networks. In the case of tetraurea **157**, 66% of the volume of the crystals is accessible to guests, and guests can be exchanged in single crystals without loss of crystallinity. Of special note are 1) the use of tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**) as a precursor for making enantiomerically pure tetraurethanes and tetraureas, including compounds **154-155**, and 2) their subsequent crystallization to give porous chiral hydrogen-bonded networks. Such materials promise to include chiral guests enantioselectively and to be useful in the separation of racemates, asymmetric catalysis, and other applications.

*Key words:* Crystal engineering, molecular tectonics, hydrogen bonding, networks, porosity, urethanes, ureas, tetraphenylmethane, tetraphenylsilane.

### **Introduction**

No reliable method yet exists for predicting the detailed structure of molecular crystals (1-4), and the relationship between the structure of crystals and their physical properties remains poorly understood. For these reasons, attempts to control molecular crystallization and to engineer crystals for specific applications remain largely empirical

activities. As a result, crystal engineering offers exceptional challenges and opportunities, and it has become one of the most exciting areas in contemporary science (5).

In a recent review (1), Dunitz identifies a strategy for directing molecular crystallization that has played a key role in bringing crystal engineering to the forefront of science:

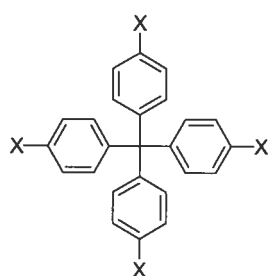
*...computational methods for predicting crystal structures of organic compounds cannot yet be regarded as reliable. From a more qualitative and descriptive viewpoint has come the notion that certain groupings in organic molecules exercise attractive intermolecular interactions and so guide the molecules into distinctive patterns in their crystal structures...This indeed has become one of the tenets of crystal engineering. The prime example of a structure directing interaction is, of course, the hydrogen bond.*

This strategy can be used to design molecules to serve as subunits for the programmed construction of particular crystalline networks. This can be achieved by incorporating carefully oriented arrays of sticky sites that interact intermolecularly according to reliable motifs. Such molecules have been called tectons (6), a term derived from the Greek word for builder, and molecular tectonics refers to the strategy of building supramolecular structures from tectonic subunits (6-7).

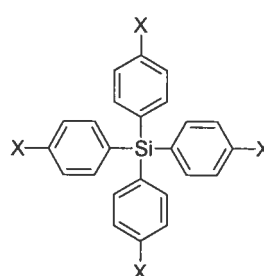
Tectons have arrays of sticky sites that direct intermolecular association, linked to cores that orient the sticky sites and introduce other desirable molecular features. In favorable cases, the oriented sticky sites play a dominant role in association and place each tecton in a predetermined position relative to its neighbors. Normally, tectons cannot form structures that pack efficiently and simultaneously obey the imperatives of strong directional interactions, so open molecular networks are favored, with significant space for the inclusion of guests. Many different sticky sites and cores can be used, giving molecular tectonics wide scope as a strategy for creating ordered materials with unique properties. In

particular, we have recently made hydrogen-bonded molecular crystals that 1) can be engineered with sub-nanometric precision (8); 2) use at least 75% of their volume to include guests, which can be exchanged without loss of crystallinity (9); 3) can be deformed by at least 30% without loss of crystallinity (10); and 4) react with external agents to give single crystals of new compounds with retention of the original crystalline architecture (11-12).<sup>8</sup>

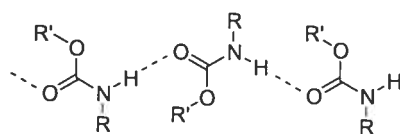
Invaluable basic information about molecular tectonics can be acquired through systematic comparison of structures built from tectons with a fixed core and variable sticky sites, or with fixed sticky sites and variable cores. In such studies, relatively rigid cores are beneficial because they facilitate comparison by minimizing polymorphism due to multiple conformations. The tetraphenylmethyl core (119) and its tetraphenylsilyl analogue 150 are particularly attractive choices, and various tectons with simple hydrogen-bonding sites attached to these cores have been used in crystal engineering (8, 13-16).



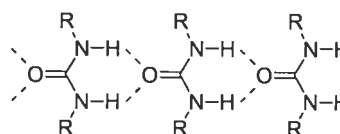
119 (X = H)  
147 (X = OH)  
59 (X = B(OH)<sub>2</sub>)  
90 (X = NO<sub>2</sub>)  
58 (X = NH<sub>2</sub>)  
148 (X = NCO)  
149 (X = NCS)



150 (X = H)  
151 (X = OH)  
60 (X = B(OH)<sub>2</sub>)  
152 (X = Br)



144



145

<sup>8</sup> For citations of other recent studies of the engineering of hydrogen-bonded molecular crystals, see references 8-12.

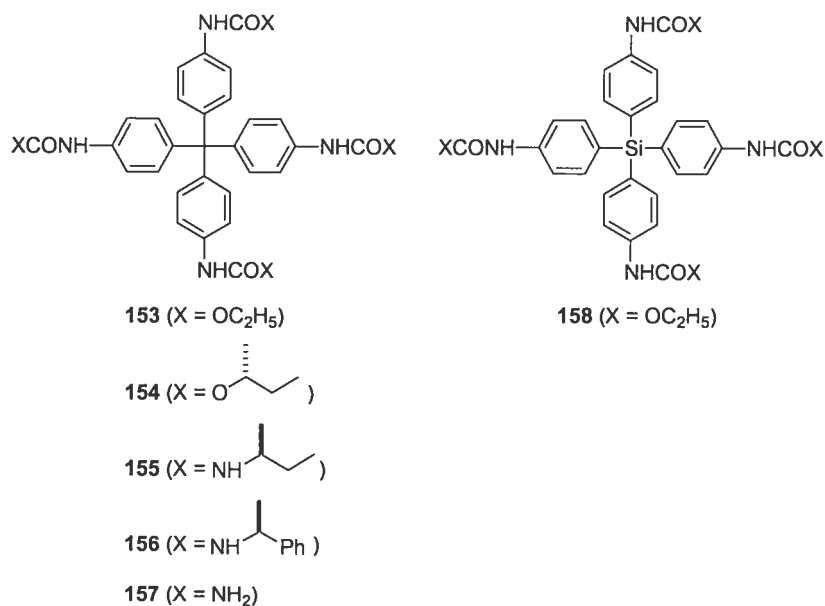
Tetraphenylmethane and tetraphenylsilane crystallize to form isomorphous close-packed structures held together by multiple phenyl-phenyl embraces (17-18), and simple derivatives with substituents that do not engage in hydrogen bonding also typically form close-packed structures (19-29). In contrast, 4-substituted derivatives with simple hydrogen-bonding groups, including tetraphenols **147** and **151** (13), tetraboronic acids **59** and **60** (8), and other compounds (15-16), are known to favor open networks that include significant amounts of guests. Even derivatives with substituents that form relatively weak C-H...O hydrogen bonds, such as tetrakis(4-nitrophenyl)methane (**90**) (14), can form open networks.

To explore the scope of this phenomenon, help identify its origins, and test its potential for creating ordered materials with new properties, we have extended our study of tectons derived from tetraphenylmethane and tetraphenylsilane to include new 4-substituted derivatives bearing urethane and urea groups, which have been used previously in crystal engineering because they self-associate reliably in the solid state to form hydrogen-bonded chains **144** and **145** (30-37). In this paper, we show how such compounds can be made and used to generate networks that are both porous and chiral.

## Results and discussion

**Synthesis of Urethanes and Ureas Derived from Tetraphenylmethane and Tetraphenylsilane.** Tetrakis(4-nitrophenyl)methane (**90**) (38) was reduced by an improved procedure ( $H_2/Pd/C$ , THF, 180 psi) to provide a 99% yield of the known tetrakis(4-aminophenyl)methane (**58**) (16, 38-39). Subsequent reaction of tetramine **58** with triphosgene and triethylamine gave tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**) in 97% yield. The analogous isothiocyanate **149** was obtained in 90% yield by the reaction of tetramine **58** with thiophosgene and triethylamine. Heating tetra(isocyanate) **148** with alcohols and amines then gave the corresponding urethanes and ureas. In this way, urethanes **153-154** and ureas **155-156** were prepared from ethanol, (*R*)-2-butanol, (*S*)-2-butylamine, and (*S*)- $\alpha$ -methylbenzylamine in yields of 83%, 78%, 98%, and 99%,

respectively. Treatment of tetra(isocyanate) **148** with aqueous ammonia at 25 °C gave simple urea **157** in 92% yield. For comparison with tetraurethane **153**, analogue **158** with a tetraphenylsilyl core was prepared in 18% yield by Pd-catalyzed coupling of tetrakis(4-bromophenyl)silane (**152**) (40) with ethyl carbamate (41).



#### Structure of Tetrakis(4-isothiocyanatophenyl)methane (**149**).

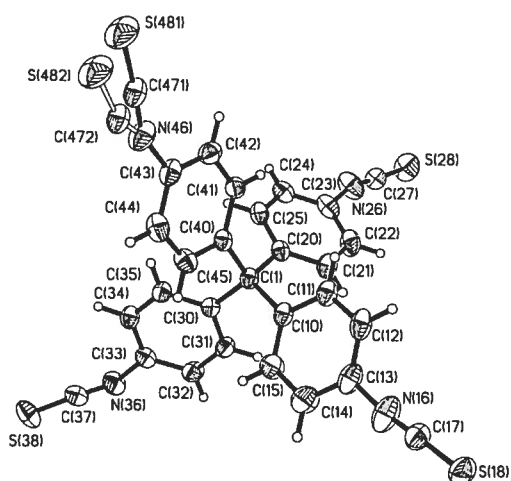
Tetra(isothiocyanate) **149** was crystallized from  $\text{CHCl}_3$ /hexane, and its structure was determined by X-ray diffraction (Table 5.1, Figure 5.4).<sup>9</sup> Like most other simple derivatives of tetraphenylmethane and tetraphenylsilane (17-29), compound **149** forms a close-packed structure without included guests. This observation confirms that molecules with a close structural relationship to tectons **153-157**, but without an ability to self-associate by hydrogen bonding, are not predisposed to form inclusion compounds.

<sup>9</sup> CCDC 221549-221554 contain supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U. K. (Fax: 44-1223-336033 or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

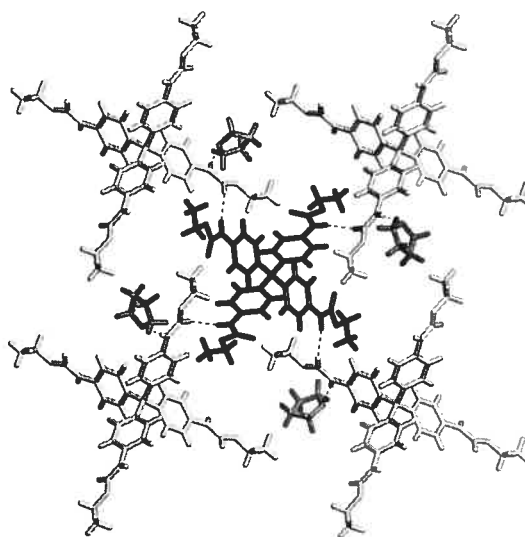
**Table 5.1** Crystallographic data for compounds **149**, **153 • 2 THF**, and **158 • 2 dioxane**.<sup>9</sup>

	<b>149</b>	<b>153 • 2 THF</b>	<b>158 • 2 dioxane</b>
Formula	C <sub>29</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Si
Fw	548.74	812.94	861.02
F(000)	1128	1736	916
Cryst. syst.	Monoclinic	Tetragonal	Tetragonal
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	I-4	P4 <sub>2</sub> /n
<i>a</i> = (Å)	11.6490(1)	24.9135(8)	17.7781(2)
<i>b</i> = (Å)	11.4547(1)	24.9135(8)	17.7781(2)
<i>c</i> = (Å)	20.5132(1)	7.1597(2)	7.1904(1)
$\alpha$ = (°)	90	90	90
$\beta$ = (°)	95.890(1)	90	90
$\gamma$ = (°)	90	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2722.75(4)	4443.9(2)	2272.60(5)
Z	4	4	2
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.339	1.215	1.258
Temp (K)	293(2)	293(2)	293(2)
R <sub>1</sub>	0.0609	0.0688	0.0724
wR <sub>2</sub>	0.1810	0.1795	0.2160
GoF	1.056	1.008	1.024
Porosity	0%	29%	0%

**Analysis of Hydrogen-Bonded Networks Formed by Crystallization of Tetraurethane 153 and the Analogous Silane 158.** Tecton **153** crystallized from THF/pentane in the tetragonal space group I-4 as an inclusion compound of well-defined composition **153 • 2 THF** (Table 5.1).<sup>9</sup> The structure is shown in Figures 5.5-5.6. The tectons can be divided into two equal populations (Figure 5.5), one that donates single hydrogen bonds to four symmetrically oriented neighbors, and the other that accepts hydrogen bonds from four symmetrically oriented neighbors and simultaneously donates hydrogen bonds to four molecules of THF. Connecting the tetrahedral centers of hydrogen-bonded tectons defines a diamondoid network (42) with an alternating hydrogen-bond donor-acceptor arrangement, in which each node is surrounded by four belonging to the other population.



**Figure 5.4** ORTEP drawing of the crystal structure of tetrakis(4-isothiocyanatophenyl)methane (**149**). Ellipsoids are drawn at the 30% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size. One of the arms (N46) is disordered over two positions



**Figure 5.5** Representation of the structure of crystals of tetraurethane **153** grown from THF/pentane, showing a central tecton (dark gray) that donates single hydrogen bonds to four neighboring tectons (light gray). Each neighbor accepts single hydrogen bonds from three other tectons and donates hydrogen bonds to the guests (THF). Hydrogen bonds appear as broken lines.

The network is held together by only four hydrogen bonds per tecton. The average distance between the tetrahedral centers of hydrogen-bonded neighbors defines an intertectonic separation of 12.6 Å, which is too small to permit interpenetration (43-44). Approximately 29% of the volume of crystals of tecton **153** is available for including guests,<sup>10</sup> which occupy parallel channels that lie along the *c* axis and have cross sections measuring nearly  $11 \times 3 \text{ Å}^2$  (Figure 5.6).<sup>11</sup> Close examination of the channels reveals that each is helical and chiral, with equal numbers of helices of opposite handedness (Figure 5.7).<sup>12</sup>

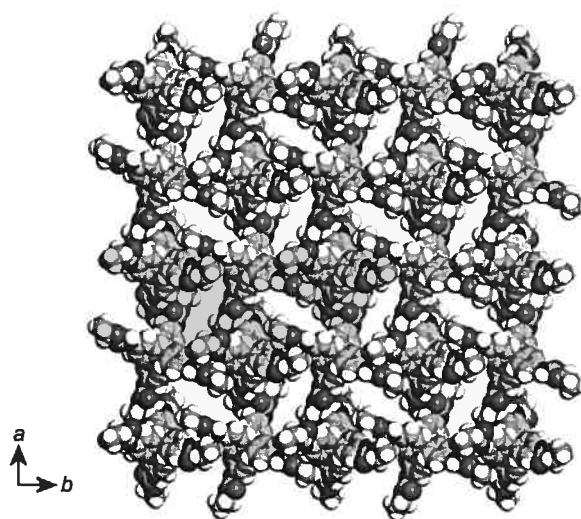
Crystallization of tetraboronic acid **59** and the analogous silane **60** under similar conditions is known to produce isostructural hydrogen-bonded networks (8). Replacing the central C-C bonds in compound **59** with longer Si-C bonds in analogue **60** results in a rational expansion of the network, with predictable control of geometry on the sub-nanometric scale. To further test the ability of molecular tectonics to control crystallization with this degree of precision, we compared the structure of tetraurethane **153** with that formed by the corresponding silane **158**. Tecton **158** crystallized from dioxane/hexane in the tetragonal space group  $P4_2/n$  as an inclusion compound with the composition  $158 \cdot 2$  dioxane (Table 5.1).<sup>9</sup> The structure is shown in Figures 5.8-5.9. Each tecton donates four hydrogen bonds to four neighboring molecules of dioxane, and each molecule of dioxane accepts two hydrogen bonds from different tectons, thereby creating a diamondoid network (42) in which dioxane is an essential structural component (Figure 5.8).

<sup>10</sup> The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program (45-46), using standard parameters (9,13).

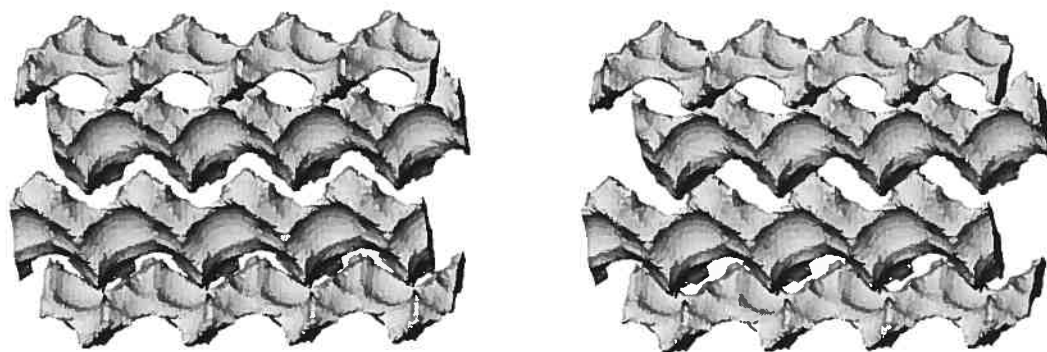
<sup>11</sup> The dimensions of a channel in a particular direction correspond to the cross section of an imaginary cylinder that could be passed through the hypothetical open network in the given direction in contact with the van der Waals surface. Such values are inherently conservative because 1) they measure the cross section at the most narrow constriction, and 2) they systematically underestimate the sizes of channels that are not uniform and linear.

<sup>12</sup> Representations of channels were generated by the Cavities option in the programs ATOMS Version 5.1 (Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; [www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)). We are grateful to Eric Dowty of Shape Software for integrating this capacity in ATOMS at our suggestion.

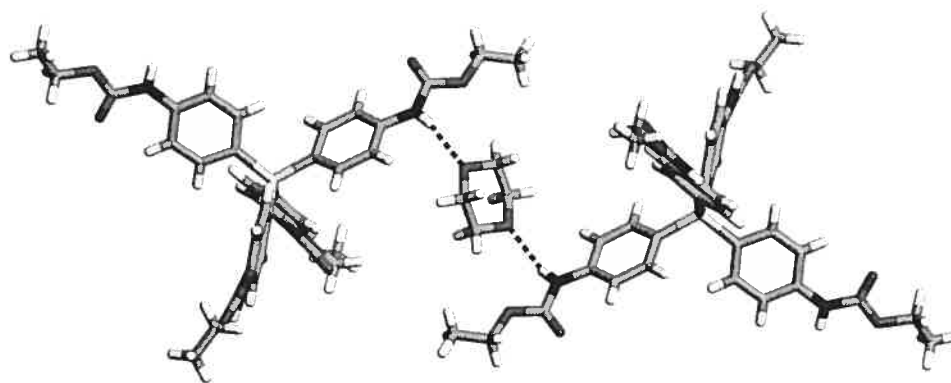




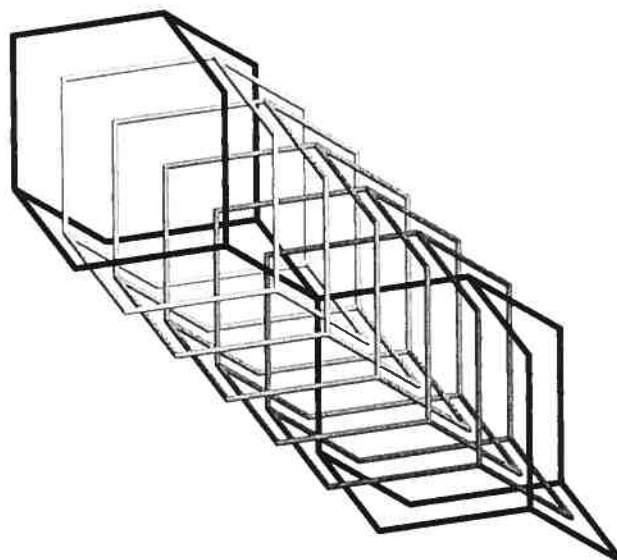
**Figure 5.6** View along the  $c$  axis of the network constructed from tetraurethane **153** showing a  $2 \times 2 \times 4$  array of unit cells. Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii to reveal the cross sections of the channels. Atoms of hydrogen appear in white, atoms of carbon in light gray, atoms of oxygen in gray, and atoms of nitrogen in dark gray.



**Figure 5.7** Stereoscopic representation of the parallel helical channels defined by the network constructed from tetraurethane **153**. The image shows a  $1 \times 1 \times 4$  array of unit cells viewed with the  $c$  axis horizontal. The outsides of the channels appear in light gray, and dark gray is used to show where the channels are cut by the boundaries of the array. The surface of the channels is defined by the possible loci of the centre of a sphere of diameter  $3 \text{ \AA}$  as it rolls over the surface of the ordered network.<sup>12</sup>



**Figure 5.8** View of part of the structure of crystals of tetraurethane **158** grown from dioxane/pentane, showing two tectons linked by hydrogen bonds donated to an intervening molecule of dioxane. Hydrogen bonds appear as broken lines.



**Figure 5.9** Representation of the 6-fold interpenetrated diamondoid networks generated by association of tetraurethane **158** with dioxane. In this drawing, the central silicon atom of each tetraurethane lies at the intersections of solids lines that represent hydrogen bonding to four neighbors via intervening molecules of dioxane. Independent networks are shown in different shades of gray.

The average Si...Si distance between closest pairs of tectons within the network is 16.6 Å, which is large enough to permit 6-fold interpenetration (43-44). This fills the available volume completely, giving a close-packed structure containing only tecton **158** and molecules of dioxane that are an integral part of the network.

The observed structures of tectons **153** and **158** are largely consistent with the emerging principles of molecular tectonics. In particular, both compounds crystallize as expected to form open hydrogen-bonded diamondoid networks that incorporate solvent. Unexpectedly, the networks are not isostructural, but it is important to note that tecton **153** was crystallized from THF/pentane and tecton **158** from dioxane/hexane. We subsequently found that tecton **153** can also be crystallized from dioxane and tecton **158** from THF. However, we elected not to study these new structures further because those already solved did not show exceptional porosity.

**Porous Chiral Hydrogen-Bonded Networks Formed by Crystallization of Enantiomerically Pure Tetraurethane 154 and Tetraurea 155.** Exciting opportunities for constructing new types of porous molecular networks are created by using enantiomerically pure tectons such as analogues **154-155** of tetraurethane **153**. The principles of molecular tectonics suggest that crystallization of these analogues should produce porous hydrogen-bonded networks, as observed in the case of tecton **153**. However, these new networks will be chiral and may therefore be able to include chiral guests enantioselectively. Such behavior would illustrate a key advantage of using molecules to make porous materials for applications in separation and catalysis, rather than using inorganic analogues such as zeolites. Specifically, creating asymmetric environments within supramolecular materials can be achieved by simple modifications of the individual molecular components, whereas very few zeolites are inherently chiral (47-49). As result, an important goal in crystal engineering is to devise molecules that form porous chiral hydrogen-bonded networks and then to use the resulting materials for the enantioselective inclusion and exchange of guests. However, few successes have been reported so far (50-58).

Enantiomerically pure tetraurethane **154** crystallized from THF/pentane in the tetragonal space group  $I4_1$  as an inclusion compound of approximate composition **154** • 2 pentane (Table 5.2).<sup>9,13</sup>

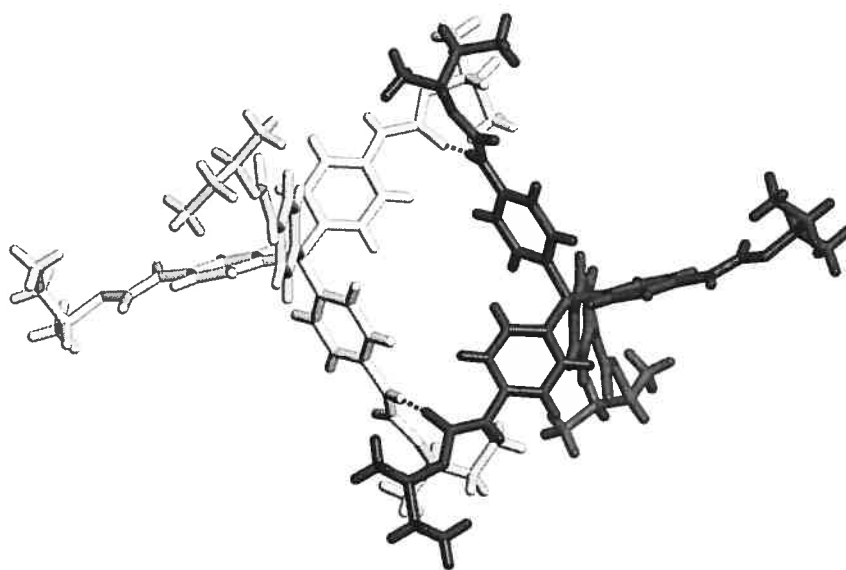
**Table 5.2** Crystallographic data for compounds **154** • 2 pentane, **155** • 2 HCO<sub>2</sub>H, **157** • 2 DMSO • 5 dioxane, and **157** after replacement of dioxane by THF.<sup>9</sup>

	<b>154</b> • 2 pentane	<b>155</b> • 2 HCO <sub>2</sub> H	<b>157</b> • 2 DMSO • 5 dioxane	<b>157</b> • 2 DMSO • 5 dioxane after exchange with THF
Formula	C <sub>55</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>62</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> S <sub>2</sub>	...
Fw	925.23	931.05	1149.37	...
F000	2008	1864	2456	...
Cryst. syst.	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	$I4_1$	$I4_1$	P-42 <sub>1</sub> c	P-42 <sub>1</sub> c
$a = b = (\text{Å})$	17.7201(6)	17.2392(3)	17.281(2)	17.184(8)
$c = (\text{Å})$	16.0845(7)	17.3495(3)	20.591(2)	20.838(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	5050.6(3)	5156.1(2)	6149(1)	6152(87)
Z	4	4	4	...
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.217	1.120	1.242	...
Temp (K)	293(2)	293(2)	223(2)	223(2)
R <sub>1</sub>	0.1022	0.1089	0.0989	...
wR <sub>2</sub>	0.2888	0.3059	0.2721	...
GoF	1.038	1.265	1.249	...
Porosity	16%	17%	66%	...

As shown in Figure 5.10, each tecton forms a total of eight hydrogen bonds with four symmetrically oriented neighbors, and each urethane group serves simultaneously as a donor and acceptor of hydrogen bonds. This defines a diamondoid network (42) in which

<sup>13</sup> The composition was estimated by X-ray crystallography and by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of dissolved samples. The amount of any H<sub>2</sub>O included could not be determined accurately.

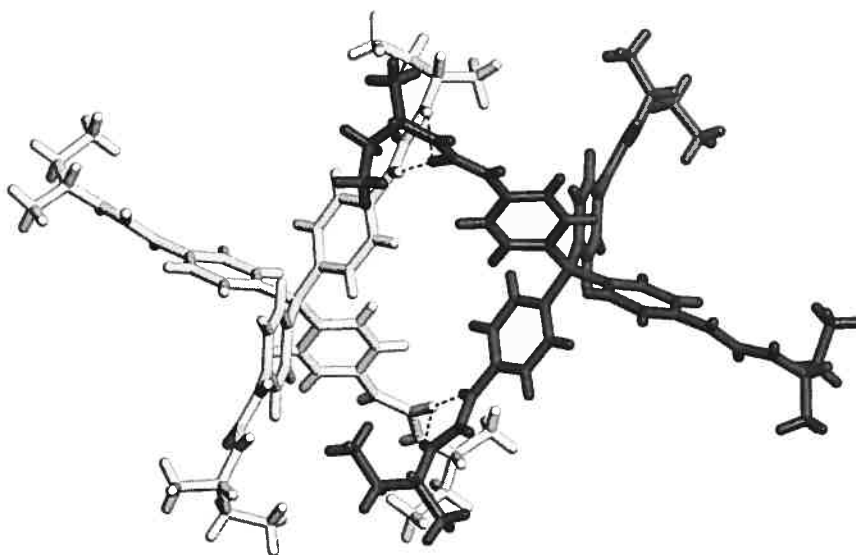
the average intertectonic distance between the tetrahedral centers of neighbors is 9.73 Å. No interpenetration is observed (43-44), and 16% of the volume remains available for including guests.<sup>10</sup> Despite intensive effort, we were unable to grow crystals of tecton **154** suitable for X-ray diffraction when we used racemic solvents such as (±)-2-bromobutane, (±)-2-chloropentane, and (±)-2-methyltetrahydrofuran, so we were unable to examine the enantioselectivity of inclusion.



**Figure 5.10** Representation of the structure of crystals of tetraurethane **154** grown from THF/pentane, showing a tecton (dark gray) hydrogen-bonded to one of four neighbors (light gray). The illustrated neighbor is equivalent by symmetry to three others, which are omitted for clarity. Hydrogen bonds appear as broken lines, and guests are omitted for clarity. Each urethane group serves simultaneously as a donor and acceptor of hydrogen bonds.

Crystals of the analogous enantiomerically pure tetraurea **155** were obtained by allowing dioxane to diffuse into solutions in HCOOH. X-ray crystallography established that tecton **155** crystallized under these conditions in the tetragonal space group  $I4_1$  as an

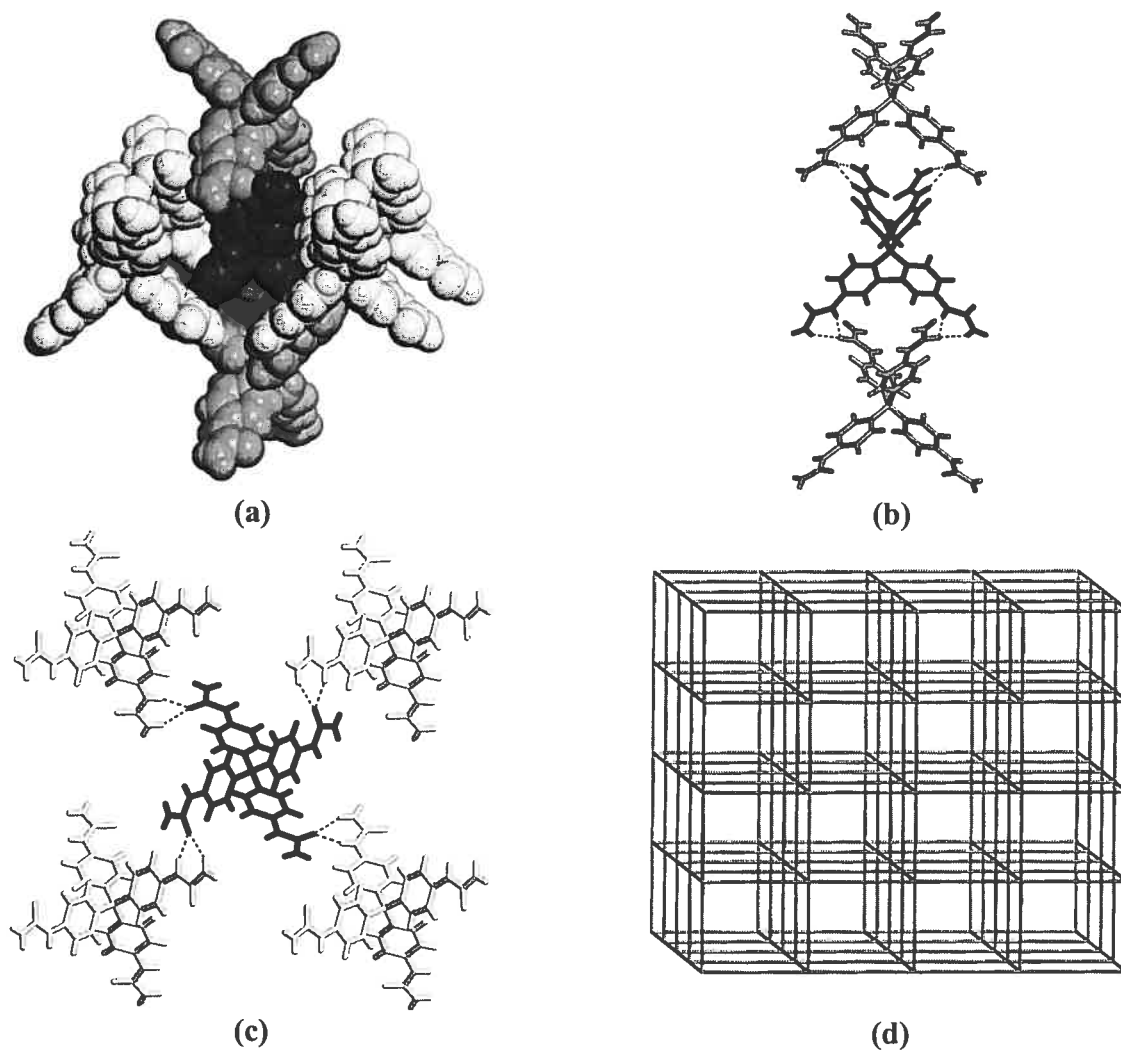
inclusion compound of well-defined composition  $155 \cdot 2 \text{HCOOH}$  (Table 2).<sup>9</sup> Self-association of tetraurea **155** produces a hydrogen-bonded diamondoid network (42) isostructural to the one generated by the analogous tetraurethane **154** (Figure 5.11). Each tecton forms a total of sixteen hydrogen bonds with four symmetrically oriented neighbors, and each urea group serves simultaneously as a double donor and double acceptor of hydrogen bonds. No interpenetration is observed (43-44), and 17% of the volume remains available for including guests.<sup>10</sup> Unfortunately, we were unable to grow crystals of tecton **155** suitable for X-ray diffraction from racemic solvents, so we were not able to confirm that inclusion is enantioselective.



**Figure 5.11** Representation of the structure of crystals of tetraurea **155** grown from HCOOH/dioxane, showing a tecton (dark gray) hydrogen-bonded to one of four neighbors (light gray). The illustrated neighbor is equivalent by symmetry to three others, which are not shown. Hydrogen bonds appear as broken lines, and guests are omitted for clarity. Each urea group serves simultaneously as a double donor and double acceptor of hydrogen bonds.

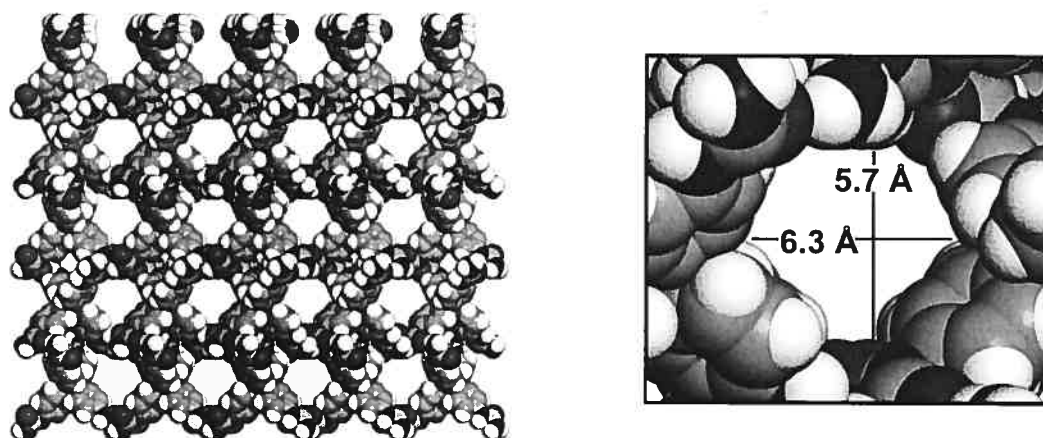
**Porous Hydrogen-Bonded Network Formed by Crystallization of Tetraurea 157.** Tetraurea 157 crystallized from DMSO/dioxane in the tetragonal space group  $P4_2/c$  as an inclusion compound with the approximate composition  $157 \cdot 2 \text{ DMSO} \cdot 5 \text{ dioxane}$  (Table 5.2).<sup>9,13</sup> The composition of the crystals indicated immediately that a large fraction of the volume is accessible to guests. As shown in Figure 5.12, each tecton forms hydrogen bonds with six neighboring tectons (Figure 5.12a). Two neighbors that lie along the  $c$  axis on opposite sides of the central tecton are equivalent by symmetry, and each accepts four hydrogen bonds from the central tecton (Figure 5.12b). The other four neighbors form a second symmetry-equivalent set, and each donates two hydrogen bonds to the central tecton (Figure 5.12c). In addition, part of the N-H bonds not used in intertectonic hydrogen bonding remain available for interacting with included DMSO. Each tecton therefore participates in a total of sixteen hydrogen bonds with neighboring tectons. Joining the tetrahedral centers of the tectons defines the approximately octahedral 6-connected network shown in Figure 5.12d. The average intertectonic distances are 10.30 Å in the  $c$  direction and 12.22 Å in the  $a$  and  $b$  directions.

No interpenetration is observed (43-44), and approximately 66% of the volume of crystals of tecton 157 remains available for the inclusion of guests,<sup>10</sup> which occupy interconnected channels. The porosity is unusually high, and it far exceeds the fraction of volume (normally about 30%) that is considered to remain unfilled in normal molecular crystals because of inefficient packing (59). The most significant channels are aligned with the  $ab$  diagonal and have cross sections measuring approximately  $5.7 \times 6.3 \text{ Å}^2$  at the narrowest points (Figure 5.13).<sup>11</sup> The surface shown in Figure 5.14 further defines the shape and complex interconnectivity of the channels.<sup>12</sup>

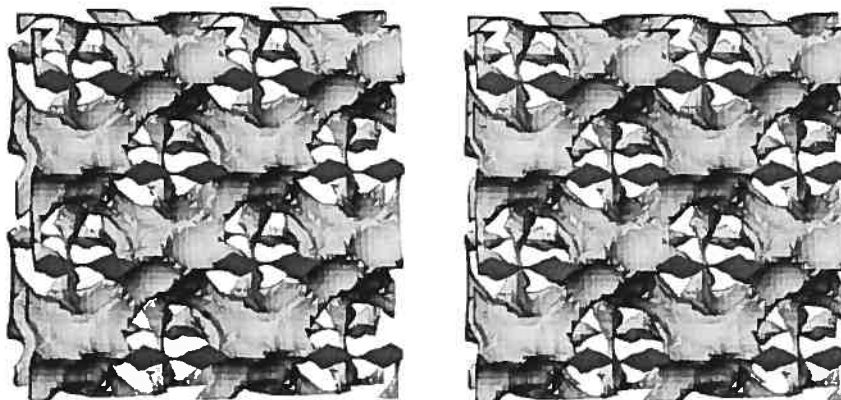


**Figure 5.12** (a) View of the structure of crystals of tetraurea **157** grown from DMSO/dioxane showing a central tecton (dark gray) and its six hydrogen-bonded neighbors. Four of the neighbors (light gray) define a set equivalent by symmetry, and two others (gray) define a second set. All atoms are shown as spheres of van der Waals radii, and guests are omitted for clarity. (b) Hydrogen bonding between the central tecton (dark gray) and the set of two symmetry-equivalent neighbors (gray). Hydrogen bonds appear as broken lines. (c) Hydrogen bonding between the central tecton (dark gray) and the set of four symmetry-equivalent neighbors (light gray). Hydrogen bonds appear as broken lines. (d) Representation of the 6-connected network defined by joining the central carbon atom of each tecton with the centres of the set of six neighbors shown in Figure 5.12a.





**Figure 5.13** View along the *ab* diagonal of the network constructed from tetraurea 157 showing a  $2 \times 2 \times 2$  array of unit cells. Guests are omitted, and atoms are shown as spheres of van der Waals radii in order to reveal the cross sections of the channels. Atoms of hydrogen appear in white, atoms of carbon in light gray, atoms of oxygen in gray, and atoms of nitrogen in dark gray.



**Figure 5.14** Stereoscopic representation of the interconnected channels within the network constructed from tetraurea 157. The image shows a  $2 \times 2 \times 1$  array of unit cells viewed along the *c* axis. The outsides of the channels appear in light gray, and dark gray is used to show where the channels are cut by the boundaries of the array. The surface of the channels is defined by the possible loci of the centre of a sphere of diameter  $3.5 \text{ \AA}$  as it rolls over the surface of the ordered network.<sup>12</sup>

The network built from tecton **157** is very porous, the interior of crystals is made accessible by significant interconnected channels, and high structural integrity is ensured by the formation of sixteen hydrogen bonds per tecton. As a result, guests can be exchanged in single crystals without loss of crystallinity. For example, single crystals of estimated composition **157** • 2 DMSO • 5 dioxane and approximate dimensions 1 mm × 1 mm × 5 mm were suspended in THF at 25 °C for 24 h. Subsequent analysis of recovered samples by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in solution showed complete replacement of dioxane by THF. The recovered samples remained transparent, showed no morphological changes visible by optical microscopy, and continued to diffract. Study of single exchanged crystals by X-ray diffraction showed little variation in the unit cell parameters (Table 5.2), suggesting that the network undergoes little distortion.

### Conclusions

Our studies of tetraurethanes and tetraureas **153-158** confirm that 1) tetraphenylmethane and tetraphenylsilane are effective cores for constructing molecules of value in crystal engineering and 2) substituting these cores with hydrogen-bonding groups produces tectons that crystallize predictably to give open three-dimensional networks that can include significant amounts of guests. Of special note is the observation that enantiomerically pure tectons such as tetraurethane **154** and tetraurea **155** can be made conveniently from tetra(isocyanate) **148** and crystallize to give porous chiral networks. Such molecular materials have unique properties that promise to make them useful in enantioselective catalysis, the resolution of racemates, and other applications.

### Experimental

Tetrahydrofuran (THF) was dried by distillation from the sodium ketyl of benzophenone. Xantphos (60) and tetrakis(4-bromophenyl)silane (**152**) (40) were synthesized according to known procedures. All other reagents were commercial products that were used without further purification.

**Tetrakis(4-aminophenyl)methane (58) (16, 38-39)**

A suspension of tetrakis(4-nitrophenyl)methane (**90**; 4.10 g; 8.19 mmol) (**38**) and 10% Pd/C (410 mg) in THF (300 mL) was stirred for 70 h in a Parr reactor at 25 °C under H<sub>2</sub> (180 psi). The resulting mixture was filtered through Celite, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The residue was triturated with CHCl<sub>3</sub> and washed with CH<sub>3</sub>OH to afford tetrakis(4-aminophenyl)methane (**58**; 3.09 g, 8.12 mmol, 99%) (16, 38-39) as a colorless solid, which was used without further purification. A sample of analytical purity was obtained by crystallization from ethanol/water to afford small colorless crystals: mp 319 °C (lit. (16) mp 331 °C; lit. (38) mp 319-320 °C; lit. (39) mp 318 °C); IR (KBr) 3396, 3171, 3026, 1610, 1507, 1271, 1183, 1016, 860, 829, 813, 578 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 6.69 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 6.40 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 4.86 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 145.70, 135.86, 131.43, 112.60, 61.13; HRMS calcd for C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> *m/e* 380.200097, found 380.200966. Anal. Calcd for C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>: C, 78.92; H, 6.36; N, 14.73. Found: C, 78.65; H, 6.33; N, 14.23.

**Tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (148)**

A solution of triphosgene (1.39 g, 4.68 mmol) in dry THF (10 mL) was added dropwise to a stirred solution of tetrakis(4-aminophenyl)methane (**58**; 1.19 g, 3.13 mmol) and triethylamine (3.49 mL, 25.0 mmol) in dry THF (60 mL) at -78 °C under N<sub>2</sub>. The mixture was then warmed to 0 °C during 2 h, and insoluble solids were removed by filtration through Celite. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure to give tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 1.48 g, 3.05 mmol, 97%) as a colorless solid, which was used without further purification. A sample of analytical purity was obtained by sublimation (130 °C/0.1 mmHg): mp 53-54 °C (softening); IR (KBr) 3031, 2919, 2300-2200 (bs), 1604, 1574, 1519, 1144, 1109, 1016, 822, 563 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.00 (dt, *J* = 8.9 and 2.4 Hz, 8H), 7.10 (dt, *J* = 8.9 and 2.4 Hz, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 143.60, 132.02, 131.83, 125.14, 124.39, 63.69; HRMS calcd for C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *m/e* 484.117155, found 484.116508.

**Tetrakis(4-isothiocyanatophenyl)methane (149)**

Thiophosgene (0.264 mL, 3.47 mmol) was added dropwise to a stirred solution of tetrakis(4-aminophenyl)methane (**58**; 300 mg, 0.778 mmol) and triethylamine (0.88 mL, 6.31 mmol) in dry THF (25 mL) at -10 °C under N<sub>2</sub>. The resulting mixture was then warmed to 25 °C during 1 h. Water was added, and the mixture was extracted twice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic extracts were dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The residual solid was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30%)/hexane (70%), *R<sub>f</sub>* 0.59) to provide tetrakis(4-isothiocyanatophenyl)methane (**149**; 386 mg, 0.703 mmol, 90%) as a colorless solid: mp 203-204 °C; IR (KBr) 3029, 2200-2000 (bs), 1597, 1496, 1412, 1182, 1115, 1017, 932, 817, 517 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.16-7.09 (q, *J* = 8.9, 8.2 and 2.3 Hz, 16H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 144.44, 136.40, 131.55, 130.11, 125.60, 64.25; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 548.1. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>: C, 63.48; H, 2.94; N, 10.21. Found: C, 63.33; H, 2.81; N, 10.05.

**Tetraurethane 153**

A solution of tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 315 mg, 0.650 mmol) in absolute ethanol (15 mL) was heated at reflux for 1 h. Volatiles were then removed by evaporation under reduced pressure, and the residual solid was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (50%)/hexane (50%), *R<sub>f</sub>* 0.50) to afford tetraurethane **153** (360 mg, 0.538 mmol, 83%) as a colorless solid: mp 223-224 °C; IR (KBr) 3292, 3046, 2980, 2928, 2859, 1729, 1597, 1535, 1412, 1317, 1297, 1221, 1113, 1063, 872, 811, 769, 682, 525 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.59 (s, 4H), 7.33 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 8H), 6.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 8H), 4.09 (q, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 8H) 1.22 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 153.53, 140.71, 136.81, 130.55, 117.37, 62.32, 60.01, 14.45; HRMS calcd for C<sub>37</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> *m/e* 668.28461, found 668.28410. Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> • H<sub>2</sub>O: C, 64.71; H, 6.16; N, 8.16. Found: C, 65.11; H, 6.16; N, 8.00.

### Tetraurethane 154

(*R*)-2-Butanol (0.66 mL, 7.2 mmol) was added to a stirred solution of tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 440 mg, 0.908 mmol) in dry THF (5 mL), and the mixture was heated at reflux for 1 h. Volatiles were then removed by evaporation under reduced pressure, and the residual solid was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (30%)/hexane (70%), *R<sub>f</sub>* 0.43) to provide tetraurethane **154** (553 mg, 0.708 mmol, 78%) as a colorless solid: mp 273 °C; IR (KBr) 3311, 3066, 2974, 2936, 2879, 1705, 1600, 1528, 1408, 1321, 1228, 1127, 1054, 826, 771, 530 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 6.54 (s, 4H), 4.84 (tq, <sup>3</sup>*J* = 6.2 and 6.3 Hz, 4H), 1.61 (m, 8H), 1.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.3 Hz, 12H), 0.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.68, 141.86, 136.15, 131.71, 117.74, 73.45, 63.10, 29.18, 19.91, 9.89; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 780.1; α<sub>D</sub> = -21° (c. 0.30 in ethanol). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>56</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: C, 69.21; H, 7.23; N, 7.17. Found: C, 69.21; H, 7.31; N, 7.18.

### Tetraurea 155

(*S*)-2-Butylamine (261 mg, 3.56 mmol) was added to a stirred solution of tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 392 mg, 0.809 mmol) in dry THF (20 mL), and the mixture was heated at reflux for 1 h. Hexane was then added, and the resulting precipitate was separated by filtration and washed with CHCl<sub>3</sub> and then hexane to afford tetraurea **155** (622 mg, 0.801 mmol, 98%) as a beige solid. A sample of analytical purity was obtained by crystallization from HCOOH/dioxane to afford pale orange crystals: mp > 330 °C; IR (KBr) 3327, 2965, 2931, 2875, 1653, 1541, 1508, 1316, 1228, 816 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.27 (s, 4H), 7.23 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8H), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 8H), 5.92 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 4H), 3.57 (m, 4H), 1.39 (dq, <sup>3</sup>*J* = 7.0 and 7.3 Hz, 8H), 1.04 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 12H), 0.85 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 154.76, 139.59, 138.15, 130.65, 116.48, 62.03, 46.02, 29.33, 20.70, 10.24; HRMS calcd for C<sub>45</sub>H<sub>61</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> *m/e* 777.481578, found 777.484089 (M+1); α<sub>D</sub> = +22° (c. 1.00 in DMF). Anal. Calcd for C<sub>45</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> • 3.5 H<sub>2</sub>O: C, 64.16; H, 7.99; N, 13.45. Found: C, 64.22; H, 7.84; N, 13.73.

### Tetraurea 156

A procedure similar to the one used to synthesize tetraurea **155** converted tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 125 mg, 0.258 mmol) and (*S*)- $\alpha$ -methylbenzylamine (0.166 mL, 1.29 mmol) into tetraurea **156** (248 mg, 0.256 mmol, 99%), which was isolated as a colorless solid. A sample of analytical purity was obtained by crystallization from CH<sub>3</sub>OH: mp 262-263 °C; IR (KBr) 3386, 3026, 2975, 1677, 1596, 1506, 1407, 1318, 1292, 1238, 1115, 821, 700 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.36 (s, 4H), 7.31 (m, 25H), 7.22 (m, 12H), 6.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 6.56 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 4H), 4.79 (dq, <sup>3</sup>*J* = 7.6 and 6.9 Hz, 4H), 1.36 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  154.42, 145.22, 139.73, 137.93, 130.65, 128.31, 126.62, 125.78, 116.59, 62.07, 48.55, 23.10; MS (FAB, 3-nitrobenzyl alcohol) *m/e* 969.2;  $\alpha_D = -116^\circ$  (c. 0.30 in ethanol). Anal. Calcd for C<sub>61</sub>H<sub>60</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: C, 75.60; H, 6.24; N, 11.56. Found: C, 75.26; H, 6.37; N, 11.39.

### Tetraurea 157

Aqueous NH<sub>3</sub> (28%, 5 mL) was added to a stirred solution of tetrakis(4-isocyanatophenyl)methane (**148**; 480 mg, 0.991 mmol) in dry THF (20 mL), and the resulting mixture was stirred for 1 h. Volatiles were then removed by evaporation under reduced pressure, and the residual solid was washed with water and crystallized from 2-methoxyethanol/THF to provide tetraurea **157** (501 mg, 0.907 mmol, 92%) as a colorless solid: mp > 330 °C; IR (KBr) 3500-3000 (bs), 1666, 1588, 1532, 1509, 1410, 1344, 1250, 1186, 1115, 816 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.49 (s, 4H), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 6.93 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 5.80 (s, 8H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  156.06, 139.89, 138.07, 130.63, 116.90, 62.16; HRMS calcd for C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> *m/e* 552.223352, found 552.225072. Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub> • 2 H<sub>2</sub>O • 1 THF: C, 59.99; H, 6.10; N, 16.96. Found: C, 59.91; H, 5.96; N, 16.89.

### Tetraurethane 158

Deoxygenated dioxane (10 mL) was added to a deoxygenated mixture of tetrakis(4-bromophenyl)silane (**152**; 652 mg, 1.00 mmol) (40), Pd(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (45.0 mg,

0.200 mmol), Xantphos (180 mg, 0.311 mmol) (60), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.70 g, 5.52 mmol), and ethyl carbamate (392 mg, 4.40 mmol). The resulting mixture was stirred at reflux for 48 h under N<sub>2</sub> and then filtered through Celite. Volatiles were removed by evaporation under reduced pressure, and the residual solid was purified by flash chromatography (silica, CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (40%)/hexane (60%), *R<sub>f</sub>* 0.25) to give tetraurethane **158** (125 mg, 0.183 mmol, 18%) as a colorless solid: mp 138-139 °C; IR (KBr) 3400, 3324, 2980, 2928, 1707, 1596, 1519, 1396, 1319, 1222, 1062, 824, 685, 536 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 9.74 (s, 4H), 7.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 8H), 7.33 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 8H), 4.12 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 8H), 1.24 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 12H); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 153.47, 140.50, 136.40, 127.15, 117.71, 60.22, 14.49; HRMS calcd for C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Si *m/e* 684.261543, found 684.260943.

### X-Ray Crystallographic Studies

The structures were solved by direct methods using SHELXS-97 (61) and refined with SHELXL-97 (62). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, whereas hydrogen atoms were placed in ideal positions and refined as riding atoms.

### Crystallization of Compounds 149, 153-158

Single crystals of tetra(isothiocyanate) **149** suitable for analysis by X-ray diffraction were grown from CHCl<sub>3</sub>/hexane. Crystals of tetraurethanes **153** and **158** were obtained by slow diffusion of pentane into solutions in THF or dioxane at 25 °C. Crystals of tetraurethane **154** were grown by slow diffusion of pentane into a solution in dioxane at 25 °C. Crystals of tetraurea **155** were obtained by slow diffusion of dioxane into a solution in HCOOH at 25 °C. Crystals of tetraurea **157** were grown by slow diffusion of dioxane into a solution in DMSO at 25 °C.

## Acknowledgments

We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation du Québec, the Canada Foundation for Innovation, the Canada Research Chairs Program, and Merck Frosst for financial support. In addition, acknowledgment is made to the donors of the Petroleum Research Fund, administered by the American Chemical Society, for support of this research. Dominic Laliberté is grateful to Boehringer Ingelheim for a fellowship.

## References

1. J. D. Dunitz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 545 (2003).
2. G. R. Desiraju. *Nature Materials* **1**, 77 (2002).
3. A. Gavezzotti. *Acc. Chem. Res.* **27**, 309 (1994).
4. J. Maddox. *Nature* **335**, 201 (1988).
5. G. R. Desiraju. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*; Elsevier: Amsterdam, 1989.
6. M. Simard, D. Su, and J. D. Wuest. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4696 (1991).
7. S. Mann. *Nature* **365**, 499 (1993).
8. J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, and E. Galoppini. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1002 (2003).
9. J.-H. Fournier, T. Maris, and J. D. Wuest. *J. Org. Chem.*, in press.
10. O. Saied, T. Maris, and J. D. Wuest. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14956 (2003).
11. P. Brunet, E. Demers, T. Maris, G. D. Enright, and J. D. Wuest. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **42**, 5303 (2003).
12. E. Le Fur, E. Demers, T. Maris, and J. D. Wuest. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
13. J.-H. Fournier, T. Maris, M. Simard, and J. D. Wuest. *Cryst. Growth Des.* **3**, 535 (2003).



14. R. Thaimattam, F. Xue, J. A. R. P. Sarma, T. C. W. Mak, and G. R. Desiraju. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4432 (2001).
15. J. B. Lambert, Y. Zhao, and C. L. Stern. *J. Phys. Org. Chem.* **10**, 229 (1997).
16. G. P. Lorenzi, A. S. Manassis, N. C. Tirelli, and V. Gramlich. *Struct. Chem.* **8**, 435 (1997).
17. A. Robbins, G. A. Jeffrey, J. P. Chesick, J. Donohue, F. A. Cotton, B. A. Frenz, and C. A. Murillo. *Acta Crystallogr.* **B31**, 2395 (1975).
18. V. Gruhnert, A. Kirfel, G. Will, F. Wallrafen, and K. Recker. *Z. Kristallogr.* **163**, 53 (1983).
19. T. J. Zimmermann and T. J. J. Müller. *Synthesis* 1157 (2002).
20. W. Guo, E. Galoppini, R. Gilardi, G. I. Rydja, and Y.-H. Chen. *Cryst. Growth Des.* **1**, 231 (2001).
21. R. Thaimattam, C. V. K. Sharma, A. Clearfield, and G. R. Desiraju. *Cryst. Growth Des.* **1**, 103 (2001).
22. E. C. Constable, O. Eich, D. Fenske, C. E. Housecroft, and L. A. Johnson. *Chem. Eur. J.* **6**, 4364 (2000).
23. E. Galoppini and R. Gilardi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 173 (1999).
24. W. J. Oldham, Jr., R. J. Lachicotte, and G. C. Bazan. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 2987 (1998).
25. R. Thaimattam, D. S. Reddy, F. Xue, T. C. W. Mak, A. Nangia, and G. R. Desiraju. *New J. Chem.* 143 (1998).
26. M. A. Lloyd and C. P. Brock. *Acta Crystallogr.* **B53**, 780 (1997).
27. D. S. Reddy, D. C. Craig, and G. R. Desiraju. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4090 (1996).
28. M. Charissé, V. Gauthey, and M. Dräger. *J. Organomet. Chem.* **448**, 47 (1993).
29. M. Charissé, S. Roller, and M. Dräger. *J. Organomet. Chem.* **427**, 23 (1992).
30. T. L. Nguyen, F. W. Fowler, and J. W. Lauher. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 11057 (2001).
31. M. C. Etter, Z. Urbańczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, and T. W. Panunto. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8415 (1990).
32. B. König, T. Fricke, I. Dix, P. G. Jones, and I. Thondorf. *Liebigs Ann.* 2315 (1997).

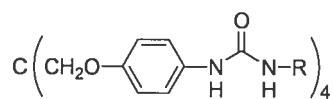
33. S. Irie, M. Yamamoto, I. Iida, T. Nishio, K. Kishikawa, S. Kohmoto, and K. Yamada. *J. Org. Chem.* **59**, 935 (1994).
34. M. Bertault, J. Canceill, A. Collet, and L. Toupet. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 163 (1988).
35. R. B. Wilson, E. N. Duesler, D. Y. Curtin, I. C. Paul, R. H. Baughman, and A. F. Preziosi. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 509 (1982).
36. K. H. Gardner and J. Blackwell. *Acta Crystallogr.* **B36**, 1972 (1980).
37. J. J. Beres and L. E. Alexander. *Acta Crystallogr.* **B32**, 2077 (1976).
38. F. A. Neugebauer, H. Fischer, and R. Bernhardt. *Chem. Ber.* **109**, 2389 (1976).
39. H. Langhals, C. Wagner, and R. Ismael. *New J. Chem.* **25**, 1047 (2001).
40. J.-H. Fournier, X. Wang, and J. D. Wuest. *Can. J. Chem.* **81**, 376. (2003).
41. J. Yin and S. L. Buchwald. *Org. Lett.* **2**, 1101 (2000).
42. M. J. Zaworotko. *Chem. Soc. Rev.* **23**, 283 (1994).
43. S. R. Batten. *CrystEngComm.* **18**, 1 (2001).
44. S. R. Batten and R. Robson. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **37**, 1460 (1998).
45. A. L. Spek. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001.
46. P. van der Sluis, and A. L. Spek. *Acta Crystallogr.* **A46**, 194 (1990).
47. T. E. Gier, X. Bu, P. Feng, and G. D. Stucky. *Nature* **395**, 154 (1998).
48. D. E. Akporiaye. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1711 (1994).
49. M. E. Davis. *Acc. Chem. Res.* **26**, 111 (1993).
50. R. G. Kostyanovsky, K. A. Lyssenko, D. A. Lenev, and I. A. Bronzova. *Tet. Asym.* **13**, 2697 (2002).
51. S. Kim, R. Bishop, D. C. Craig, I. G. Dance, and M. L. Scudder. *J. Org. Chem.* **67**, 3221 (2002).
52. V. Bertolasi, O. Bortolini, G. Fantin, M. Fogagnolo, and A. Medici. *Chem. Lett.* 400 (2002).
53. F. Toda. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1137 (2001).
54. M. Akazome, Y. Ueno, H. Ooiso, and K. Ogura. *J. Org. Chem.* **65**, 68 (2000).
55. S. Hanessian, R. Saladino, R. Margarita, and M. Simard. *Chem. Eur. J.* **5**, 2169 (1999).

56. M. Gdaniec, M. J. Milewska, and T. Polonski. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 392 (1999).
57. P. Holy, J. Zavada, I. Cisarova, and J. Podlaha. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 381 (1999).
58. K. Beketov, E. Weber, J. Seidel, K. Köhnke, K. Makhkamov, and B. Ibragimov. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 91 (1999).
59. A. I. Kitaigorodskii. *Organic Chemical Crystallography*; Consultants Bureau: New York, 1961.
60. M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen. *Organometallics* **14**, 3081 (1995).
61. G. M. Sheldrick. *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
62. G. M. Sheldrick. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.


### 5.3 Conclusion

L'utilisation d'uréthanes et d'urées en tectonique moléculaire conduit bel et bien à l'obtention de structures poreuses. Un des avantages de ces unités de reconnaissance est la facilité d'introduire des fonctions dans les tectons par l'entremise d'une attaque nucléophile par un alcool/amine, préalablement fonctionnalisé, sur le tétra-isocyanate **148**. Ainsi, des éléments de chiralité ont facilement été additionnés sur les tectons. Les premières structures ont démontré que le motif oligomérique **144** n'est pas toujours observé et que les molécules de solvant peuvent participer dans la reconnaissance intermoléculaire (tectons **153** et **158**). L'incorporation de la chiralité (tectons **154-156**), à malheureusement produit des réseaux avec de très petites cavités non-valide pour permettre l'échange de solvants. Par contre, le tecton tétra-urée **157** a démontré qu'un réseau définissant une porosité de 66% peut être malgré tout obtenu. Ces résultats montrent que les groupements *sec*-butyles, employés pour induire la chiralité, diminue la porosité des tectons **154** et **155**. En effet, ces groupements se retrouvent dans les cavités définies par le tecton **157**, et ainsi, réduisent le volume accessible aux molécules de solvant invitées.

La suite logique de ces travaux serait d'appliquer les mêmes études sur le cœur flexible du pentaérythrityle tétraphényle éther. Il serait intéressant de voir si la flexibilité de ce squelette va induire des différences dans les structures cristallines ou si l'empilement oligomérique des urées va empêcher le repliement du cœur moléculaire comme celui observé pour l'acide tétraboronique **48**. Les tectons **159** et **160** représentent les cibles les plus intéressantes pour continuer cette étude dans l'espoir d'augmenter les porosités.



**159** R = H

**160** R = 

# Chapitre 6

## *Conclusions et perspectives*

## 6.1 Conclusions

Le premier objectif de cette thèse consistait en l'étude d'une unité centrale simple et flexible pour la construction de réseaux poreux dans le cadre de la tectonique moléculaire. Le chapitre 2 a démontré que le cœur moléculaire du pentaérythrityle tétraphényle éther remplit bien ce rôle. Nous avons développé des synthèses simples et faciles de plusieurs dérivés de ce cœur moléculaire. Contrairement à son homologue, le tétraphénylméthane, l'unité centrale dérivée du pentaérythritol donne accès à des substitutions sur toutes les positions des cycles aromatiques et permet ainsi l'incorporation d'un vaste choix de groupements fonctionnels.

A l'état solide, le pentaérythrityle tétraphényle éther (**9**) cristallise selon un empilement compact défini par des interactions de type embrassement phényle (2,2) et de type  $\text{CH} \cdots \pi$ . L'incorporation d'unités liantes basées sur des liaisons hydrogène résulte dans la formation de réseaux poreux retenus par des ponts hydrogène. La flexibilité de l'unité  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  permet l'obtention de nouvelles architectures cristallines différentes de celles observées avec le tétraphénylméthane.

Le chapitre 3 a démontré que la chimie développée dans le chapitre 2 peut être appliquée sur différents polyols tel que le dipentaérythritol. Celui-ci, avec son aspect dendritique, permet ainsi l'incorporation de six bras au lieu de quatre. Le tecton **78** démontre que malgré une flexibilité accrue du cœur moléculaire, il est possible d'obtenir une porosité de 66% avec des cavités de l'ordre du nanomètre. Malgré le peu de structures cristallographiques obtenues dans cette série, on peut dénoter que ce squelette adopte une conformation moléculaire récurrente de type  $\neq$ .

Les interactions faibles ont été abordées dans le chapitre 4 pour l'étude de réseaux poreux basés sur le pentaérythrityle tétraphényle éther. Les résultats obtenus démontrent que, de manière générale, les interactions faibles ne sont pas très efficaces pour assembler

de façon prévisible les tectons synthétisés et encore moins pour obtenir des structures relativement poreuses. Les investigations sur les interactions faibles se limitent souvent aux molécules rigides comme le tétraphénylméthane. Il est très étrange de remarquer qu'aucune étude sur l'utilisation des interactions faibles sur le cœur tétraphénylsilane, analogue plus flexible du tétraphénylméthane, n'a été reportée. Malgré l'inefficacité de ces interactions pour contrôler l'empilement cristallin sur des molécules complexes, il n'en demeure pas moins qu'elles interviennent dans l'élaboration de celui-ci. Des structures très intéressantes on pu cependant être obtenues, notamment celle de la tétra-pyridine **130**, qui démontre la possibilité d'obtenir pour le même tecton deux conformations moléculaires indépendantes dans le même réseau cristallin.

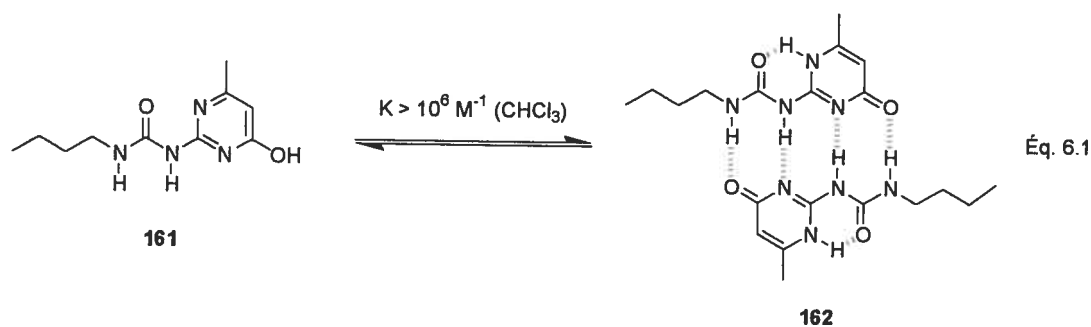
Le chapitre 5 a démontré que les urées et les uréthanes peuvent être utilisés pour l'obtention de réseaux poreux. De plus, il est aisé d'introduire des éléments chiraux sur les tectons. Les études sur le tétraphénylméthane indiquent que celui-ci permet la formation de réseaux poreux mais que les fonctions chirales ajoutées tendent à diminuer la porosité des réseaux. La suite logique de ces travaux sera d'utiliser ces unités de reconnaissance avec le cœur moléculaire du pentaérythrite tétraphényle éther.

L'introduction d'un caractère de flexibilité sur les cœurs moléculaires des tectons ne nuit pas à la cristallisation et réserve parfois des surprises intéressantes. Elle constitue une des principales voies d'avenir dans la tectonique moléculaire.

## 6.2 Perspectives et voies futures

### 6.2.1 Unités de reconnaissance fortement liantes

Beaucoup de groupes de recherche étudient les motifs de reconnaissance dans l'espoir d'arriver un jour à des modèles simples et efficaces où la sélectivité et la force d'association seront très élevées.<sup>1</sup> Les ponts hydrogène peuvent être très forts comme par exemple dans l'espèce moléculaire  $\text{HF}_2^-$  où l'énergie d'association est de  $37 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>2</sup> Malgré cette énergie d'association très élevée, l'utilisation de  $\text{HF}_2^-$  implique l'introduction de l'espèce  $\text{F}^-$  dans le motif d'association, ce qui est peu pratique en chimie supramoléculaire. Les chercheurs se sont donc orientés vers d'autres alternatives et des systèmes basés sur des ponts hydrogène multiples ont ainsi été développés. Les dernières innovations ont récemment démontré qu'il est possible d'obtenir des constantes d'association supérieures à  $10^6 \text{ M}^{-1}$  dans le chloroforme avec des groupements uréidopyrimidinone (**161**) qui s'associent par l'entremise de quatre ponts hydrogène (**162**) (Éq. 6.1).<sup>3</sup>



D'ailleurs, l'utilisation d'espèces chargées (**163**) à même permis d'atteindre des constantes d'association de l'ordre de  $10^{10} \text{ M}^{-1}$  dans le DMSO et de  $170 \text{ M}^{-1}$  dans l'eau

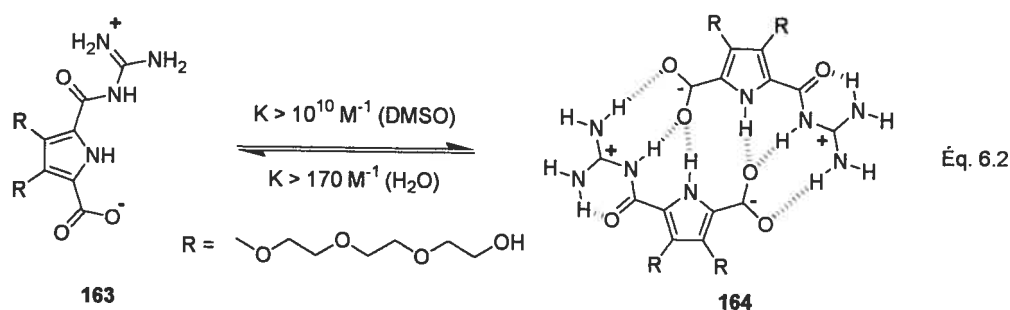
<sup>1</sup> Aakerøy, C.B.; Seddon, K. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.

<sup>2</sup> Harrell, S.A.; McDaniel, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4497.

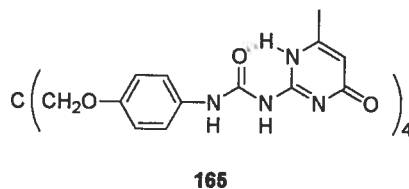
<sup>3</sup> Beijer, F.H.; Sijbesma, R.P.; Kooijman, H.; Spek, A.L.; Meijer, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6761.



pour le complexe **164** (Éq. 6.2).<sup>4</sup> Ces nouvelles unités fortement liées sont très prometteuses pour la chimie supramoléculaire en général, et particulièrement dans l'élaboration de polymères supramoléculaires.<sup>5</sup>



L'incorporation de ces nouvelles unités liantes sur des systèmes tétraédriques simples, tel le tecton **165**, permettrait alors d'obtenir des réseaux supramoléculaires très robustes. La plupart des réseaux obtenus en tectonique moléculaire ne permettent pas une évacuation complète des molécules de solvant invitées hors du réseau hôte. La cause la plus probable de ce phénomène provient du fait que les ponts hydrogène impliqués ne sont généralement pas assez forts pour assurer la cohésion de la structure du réseau hôte une fois vidée. L'utilisation de ces unités de reconnaissance fortes pourra peut-être donner un réseau supramoléculaire assez robuste pour effectuer des expériences de vidage complet ou d'échange de molécules invitées dans des conditions plus sévères que celles employées actuellement (ex : haute température ou pression).

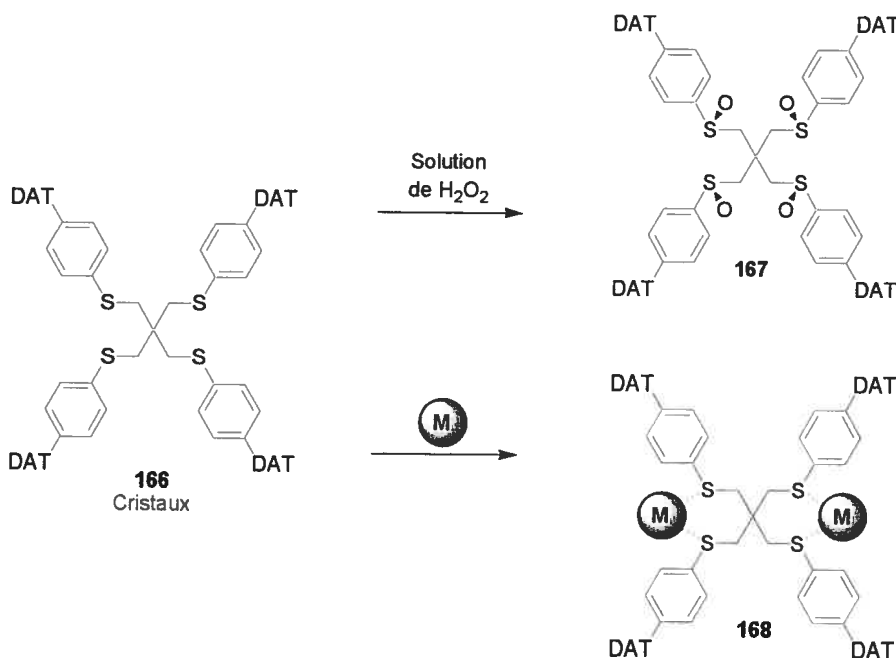


<sup>4</sup> Schmuck, C.; Wienand, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 452.

<sup>5</sup> a) Folmer, B.J.B.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2093. b) Hirschberg, J.H.K.K.; Brunsveld, L.; Ramzi, A.; Vekemans, J.A.J.M.; Sijbesma, R.P.; Meijer, E.W. *Nature* **2000**, *407*, 167. c) Sijbesma, R.P.; Beijer, F.H.; Brunsveld, L.; Folmer, B.J.B.; Hirschberg, J.H.K.K.; Lange, R.F.M.; Lowe, J.K.L.; Meijer, E.W. *Science* **1997**, *278*, 1601.

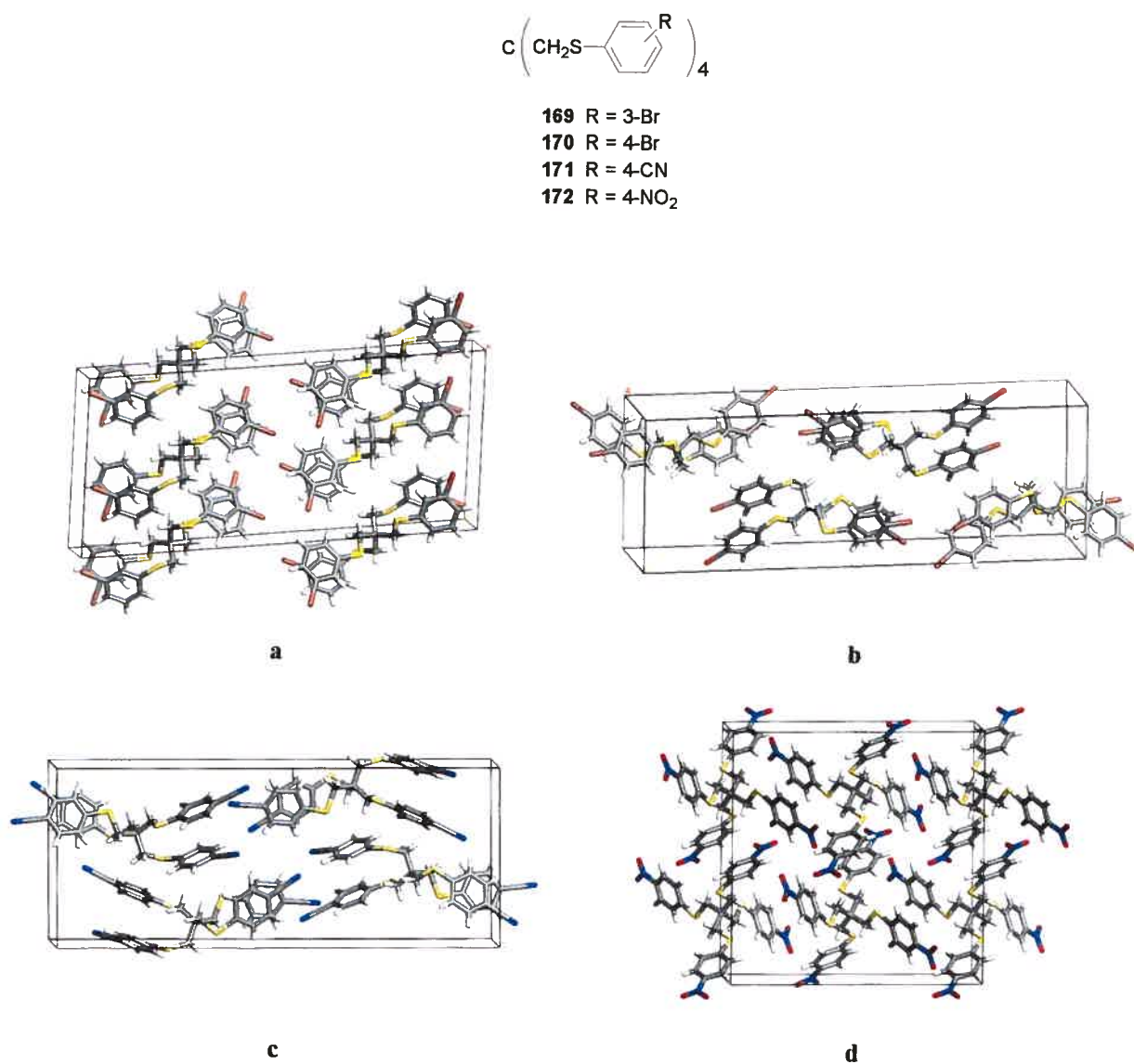
### 6.2.2 Pentaérythrityle tétraphényle thioéther

Il serait intéressant de voir les effets du remplacement de l'atome d'oxygène du cœur moléculaire du pentaérythrityle tétraphényle éther par un atome de soufre. La liaison C-S est plus longue qu'une liaison C-O ( $d_{C-O} \approx 1.43 \text{ \AA}$ ;  $d_{C-S} \approx 1.80 \text{ \AA}$ ). Ainsi, on peut croire que les cristallisations des tectons à base de soufre donneront lieu à des structures différentes. Par ailleurs, les atomes de soufre possèdent des propriétés que les atomes d'oxygène ne détiennent pas, comme par exemple la possibilité d'effectuer une oxydation. On pourrait imaginer une oxydation topotactique avec du  $H_2O_2$  sur des cristaux du tecton **166**, qui conduirait à une nouvelle entité cristalline racémique (**167**) (Figure 6.1). De plus, les cristaux du tecton **166** pourraient également servir de piège pour des métaux ou des cations via la complexation avec les atomes de soufre (**168**) (Figure 6.1).



**Figure 6.1** Réactions topochemicals hypothétiquement possibles sur les cristaux du tecton **166**.

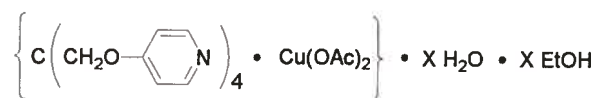
Des études ont déjà été commencées dans ce sens. En effet, le tecton **166** a été synthétisé selon les procédures utilisées pour le tecton similaire **18** et des cristallisations sont présentement en cours. Ces premières recherches ont été réalisées par Nathalie Raymond, stagiaire du baccalauréat sous ma supervision. En dépit de ces premiers résultats prometteurs, ces recherches, trop préliminaires, ne seront pas décrites dans cette thèse. Néanmoins, la Figure 6.2 démontre un aperçu des premières structures cristallines obtenues pour les dérivés **169-172**.



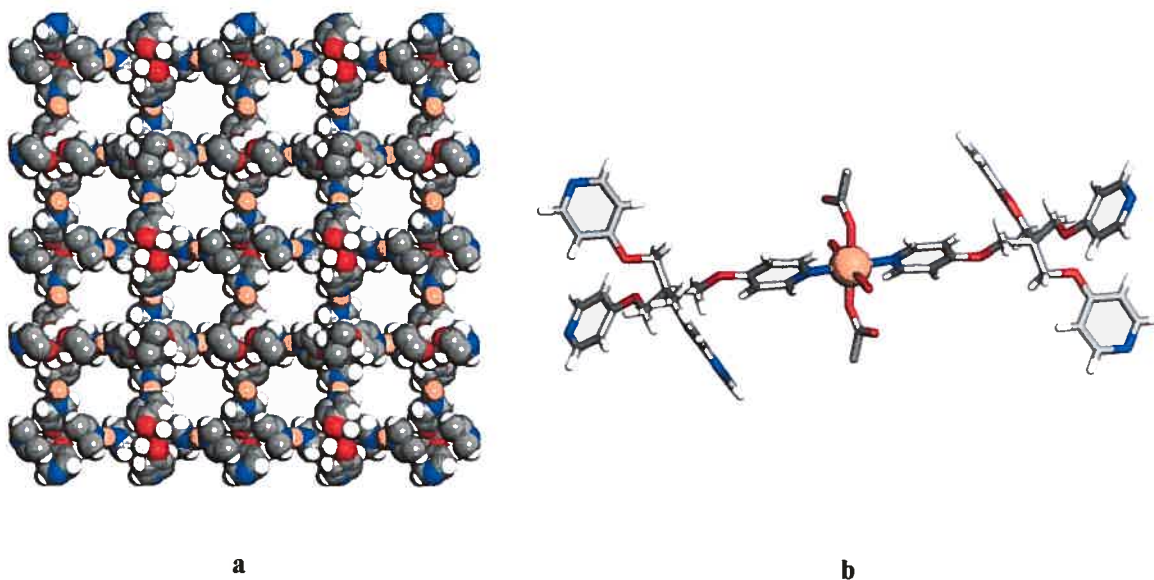
**Figure 6.2** Vues des mailles pour les composés (a) **169**, (b) **170**, (c) **171** et (d) **172**.

### 6.2.3 Création de réseaux poreux par des complexes de coordination

Les tétra-pyridines flexibles **129**, **130**, **135** et **136** représentent des ligands très intéressants pour la construction de réseaux poreux par l'entremise de liaisons de coordination. L'ajout de métaux de transition, principalement le cuivre, associé avec ces pyridines, permet l'élaboration de réseaux poreux beaucoup plus robustes que ceux obtenus via les ponts hydrogène. Par exemple, la tétra-pyridine **129** cristallise avec de l'acétate de cuivre et forme un réseau poreux (**173**) où 54% du volume est accessible aux molécules de solvant (Figure 6.3).

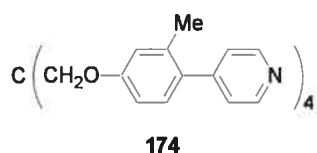


**173**

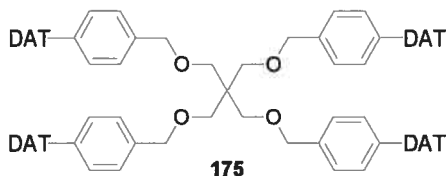


**Figure 6.3** Structure cristallographique du complexe **173**. a) Vue selon l'axe *c* du réseau montrant un arrangement de  $2 \times 2 \times 2$  mailles. Les molécules de solvant ainsi que les contre-ions des atomes de cuivre sont omis et les atomes sont représentés par des sphères de van der Waals. b) Représentation de la coordination des atomes de cuivre.

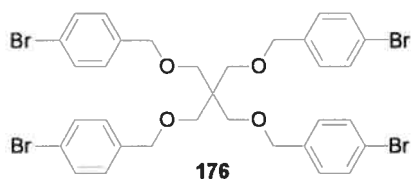
Ces premières études ont été réalisées par le Dr Christophe Lescop lors de son stage postdoctoral et plusieurs réseaux poreux ont été ainsi construits par l'entremise de ces tétra-pyridines flexibles. Des ligands plus complexes ont également été synthétisés par Patrick Eddy Ryan, stagiaire du baccalauréat sous ma supervision, comme la tétra-pyridine **174**.

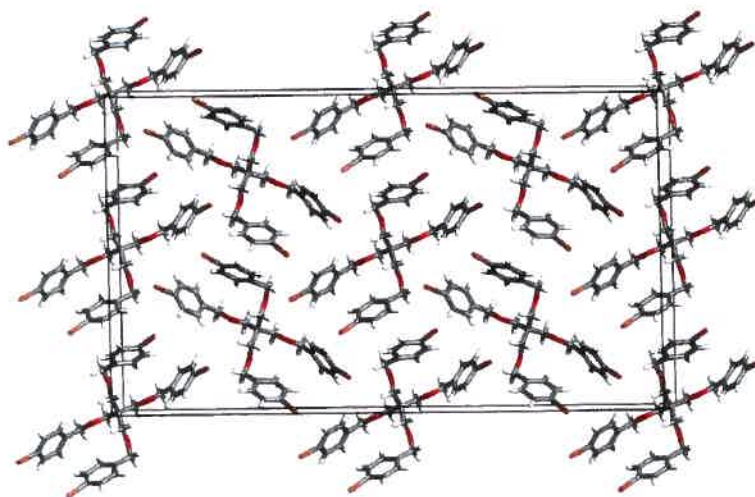


#### 6.2.4 Tectons tétraédriques encore plus flexibles



Nous avons également commencé un projet visant à obtenir des tectons tétraédriques encore plus flexibles par l'ajout d'un groupement  $-CH_2-$  entre l'atome d'oxygène et le cycle aromatique (**175**). Le but de cette étude est de voir jusqu'à quel point on peut ajouter des degrés de liberté aux tectons sans que cela cause des difficultés pour la cristallisation. Ainsi, le dérivé tétra-bromo **176** a été cristallisé et constitue un bon point de départ pour la continuation de ce projet (Figure 6.4).





**Figure 6.4** Vue de la maille du composé tétra-bromo 176.

Tous ces projets sont donc très prometteurs et représentent des variantes aux recherches plus fondamentales présentées dans cette thèse.

# **Annexe 1**

***Partie expérimentale  
supplémentaire***

## Considérations générales

### Logiciels informatiques

Le pourcentage du volume accessible aux molécules invitées est estimé par le programme PLATON.<sup>1</sup> Le programme PLATON calcule le volume accessible par l'entremise d'une sonde sphérique d'une dimension variable qui est déplacée sur la surface interne d'un système cristallin selon les rayons de van der Waals. Le programme PLATON utilise un rayon de 1.20 Å comme valeur standard pour la sonde sphérique, ce qui est un modèle approprié pour les petites molécules invitées tel l'eau. Les rayons de van der Waals utilisés pour définir la surface calculée sont C: 1.70 Å, H: 1.20 Å, N: 1.55 Å, O: 1.52 Å et S: 1.80 Å. Si  $V$  est le volume d'une unité de maille et que  $V_i$  est le volume accessible calculé par PLATON, alors la porosité  $P$  en % est donnée par l'équation  $100V_i/V$ .

La représentation des cavités est effectuée par l'option Cavities dans le programme ATOMS.<sup>2</sup> La surface des canaux est définie par la zone accessible par le centre d'une sphère d'un rayon arbitraire qui se déplace à l'intérieur du réseau étudié. La dimension du rayon est choisie en fonction d'une représentation simple des canaux et celle-ci varie généralement entre 1.2 Å et 4.0 Å.

La représentation des structures cristallographiques est effectuée dans le programme Materials Studio Version 2.2.<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* 1990, *A46*, 194.

<sup>2</sup> *ATOMS*, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; [www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)

<sup>3</sup> [www.materials-studio.com](http://www.materials-studio.com)



## Méthodes expérimentales

Les réactions nécessitant des conditions anhydres ont été effectuées sous atmosphère d'azote ou d'argon avec de la verrerie séchée à la flamme et refroidie sous azote ou argon. Les solvants suivants ont été préalablement séchés par distillation sur sodium en présence de benzophénone : éther et THF. La triéthylamine a été distillée sur de l'hydruure de calcium. Finalement, le DMF a été séché sur tamis moléculaire 4 Å. Les autres produits ou solvants utilisés sont de qualité "réactif".

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont effectuées à l'aide de plaques de gel de silice (MERK GF-UV254, 0.25 mm) imprégnées d'un indicateur de fluorescence sur un support de verre. Après élution, les produits sont détectés à l'aide des révélateurs UV et/ou iode/SiO<sub>2</sub>. La chromatographie sur colonne est de type "flash"<sup>4</sup> et utilise un gel de silice MERCK 9385 ou silicycle (40-63 µm; 230-240 mesh).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur les appareils Bruker AMX-300, ARX-400, AV-300 et AV-400. Tous les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à une référence interne provenant du solvant résiduel non deutéré : (<sup>1</sup>H) chloroforme à 7.27 ppm et DMSO à 2.50 ppm, (<sup>13</sup>C) chloroforme à 77.23 ppm et DMSO à 39.51 ppm. Les spectres de résonance magnétique nucléaire <sup>19</sup>F ont été enregistrés sur les appareils Bruker ARX-400 et AV-300. Tous les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et ne sont pas calibrés.

Les pouvoirs rotatoires sont enregistrés sur un polarimètre Perkin-Elmer 341 à une longueur d'onde de 589 nm (Na). Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante et la concentration est exprimée en g/100 ml.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Spectrum One et les bandes d'absorption majeures sont exprimées en cm<sup>-1</sup>. Les analyses élémentaires

<sup>4</sup> Still, W.C.; Kahn, K.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

ont été effectuées au Laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. Les spectres de masse basse résolution ont été enregistrés au Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal sur un appareil de type Autospec Vg de géométrie EBEQQ alors que les masses exactes ont été déterminées sur le spectromètre de masse MS-50 KRATOS par la technique d'impact électronique (EI) ou par "Fast Atom Bombardment" (FAB).

Les expériences réalisées dans un tube scellé sont effectuées dans un tube en verre de marque Aldrich d'une capacité de 50 ml contenant un bouchon dévissable en téflon avec un joint d'étanchéité. Le tube est chauffé dans un bain d'huile à la température désirée avec la présence d'un écran protecteur. À la fin de la réaction, le tube est refroidi avant d'être ouvert.

Les expériences d'hydrogénation sont réalisées dans un réacteur Parr de 1 L avec agitation magnétique à la température de la pièce. Le réacteur est purgé 3 fois avec de l'hydrogène avant les réactions et est ensuite rempli à la pression désirée. À la fin de la réaction, l'hydrogène supplémentaire est enlevé avec précaution avant d'ouvrir le réacteur.

#### **Tétrakis[[4'-amino(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (61).**

Une suspension du tétrakis[[4'-nitro(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (41; 905 mg, 0.978 mmol) avec du Pd/C 10% (100 mg) dans du THF (100 mL) est agitée pour 70 h à 25 °C sous une atmosphère de H<sub>2</sub> (180 psi) dans un réacteur Parr. Le mélange résultant est filtré à travers une couche de Celite et les volatiles sont ensuite enlevés par évaporation sous pression réduite. Ceci donne un résidu du tétrakis[[4'-amino(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (61; 779 mg, 0.968 mmol, 99%) comme un solide incolore : pf 94 °C; IR (KBr) 3436, 3357, 3217, 3029, 2934, 2873, 1607, 1498, 1466, 1235, 1174, 1054, 998, 817, 513 cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 8H), 6.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 8H), 5.12 (s, 8H), 4.31 (s, 8H); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 157.01, 147.73, 133.77, 127.29, 126.69, 126.41, 114.99, 114.21, 66.11, 44.52; SMHR calculé pour C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> m/e 804.370237,

trouvé 804.368833. Le solide a tendance à jaunir en présence d'air et a été utilisé sans purification supplémentaire.

### **Tétrakis[[4'-carboxy(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (62).**

Un mélange de tétrakis[[4'-cyano(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**40**; 872 mg, 1.03 mmol) et d'hydroxide de potassium (1.78 g, 31.7 mmol) dans de l'éthylène glycol (20 mL) est chauffé à reflux pour 16 h. La solution est ensuite refroidie et acidifiée à pH 1 avec une solution aqueuse de HCl 1N. Le précipité résultant est filtré, lavé avec de l'eau et séché sous vide continu pour donner le tétrakis[[4'-carboxy(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**62**; 904 mg, 0.982 mmol, 95%) comme un solide incolore. Le solide a été utilisé sans purification supplémentaire :  $pf > 330$  °C; IR (KBr) 3421, 2930, 2541, 1684, 1604, 1525, 1497, 1428, 1293, 1242, 1189, 999, 827, 773, 720, 547  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  7.95 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 8H), 7.69 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 8H), 7.66 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 7.13 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 4.41 (s, 8H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  167.24, 158.82, 134.78, 131.70, 129.96, 129.09, 128.13, 126.14, 115.27, 66.08, 44.58; SMHR calculé pour  $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{O}_{12}$   $m/e$  920.28326, trouvé 920.28650. Anal. Calc. pour  $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{O}_{12} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  : C, 70.87; H, 5.11. Trouvée: C, 70.93; H, 4.75.

### **Tecton 63.**

Un mélange de tétrakis[[4'-cyano(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**40**; 845 mg, 1.00 mmol), de dicyandiamide (673 mg, 8.00 mmol) et d'hydroxyde de potassium (224 mg, 4.00 mmol) dans du 2-méthoxyéthanol (20 ml) est chauffé à reflux pour 16 h. Le mélange est ensuite refroidi à 25 °C et de l'eau (200 mL) est ajoutée. Le précipité résultant est collecté par filtration et lavé abondamment avec de l'eau chaude. Le produit brut est recristallisé dans du DMF et trituré dans du méthanol pour donner le tecton **63** (950 mg, 0.804 mmol, 80%) comme un solide incolore :  $pf > 330$  °C; IR (KBr) 3468, 3399, 3191, 2954, 1603, 1542, 1434, 1398, 1237, 1176, 999, 814  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  8.29 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 7.71 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 8H), 7.68 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 8H), 7.15 (d,  $^3J = 8.6$  Hz, 8H), 6.77 (s, 16H), 4.43 (s, 8H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )

$\delta$  169.87, 167.42, 158.57 142.10, 135.45, 132.18, 128.31, 127.93, 125.79, 115.22, 66.08, 44.54; SM (FAB, alcool 3-nitrobenzylique)  $m/e$  1182.9.

#### Acide tétraboronique 64.

Une solution du tétrakis[[4'-bromo(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**38**; 731 mg, 0.689 mmol) dans du THF sec (60 mL) est agitée à -78 °C sous atmosphère inerte de N<sub>2</sub> et traitée goutte-à-goutte avec une solution de *n*-butyllithium (1.4 mL, 2.50 M dans de l'hexane, 3.5 mmol). Le mélange résultant est gardé à -78 °C pour 45 min et ensuite, du B(O-*i*Pr)<sub>3</sub> (0.80 mL, 3.5 mmol) est ajouté goutte-à-goutte. Le mélange est agité à -78 °C pour 20 min et ensuite réchauffé à 25 °C sur une période de 2 h. Après une addition d'eau (10 mL), le mélange est concentré par une évaporation partielle des volatiles sous une pression réduite. Le concentré est dissous dans une solution aqueuse de NaOH (1 N, 30 mL) et la solution est lavée avec du dichloromethane. Une solution aqueuse de HCl (1 N) est ensuite ajoutée jusqu'à ce que le pH soit réduit à 2. Le précipité résultant est séparé par filtration et séché pour donner l'acide tétraboronique **64** (520 mg, 0.565 mmol, 82%) comme un solide incolore :  $pf > 330$  °C; IR (KBr) 3382, 3033, 2934, 2884, 1605, 1525, 1497, 1341, 1241, 1177, 1027, 998, 819, 747, 648 cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  8.04 (s, 8H), 7.85 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 8H), 7.61 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 7.56 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 8H), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 8H), 4.39 (s, 8H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  158.34, 141.17, 134.76, 132.89, 127.82, 126.20, 125.13, 115.15, 66.09, 44.53; Anal. Calc. pour C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 69.18; H, 5.26. Trouvée: C, 69.50; H, 5.56.

#### Tétrakis[[4'-triméthylsilyléthynyl(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (117).

Du (triméthylsilyl)acétylène (0.64 mL, 4.50 mmol) est ajouté à 25 °C à un mélange de tétrakis[[4'-iodo(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**39**; 1.25 g, 4.98 mmol), de CuI (9.5 mg, 0.050 mmol), de triéthylamine (6 mL) et de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (70 mg, 0.10 mmol) dans du THF désoxygéné (30 mL). Le mélange noirâtre est gardé à 25 °C pour 14 h et ensuite, les volatiles sont enlevés sous pression réduite. Le résidu solide est purifié par chromatographie flash (gel de silice, AcOEt (5%)/hexane (95%), *R<sub>f</sub>* 0.39) pour donner le tétrakis[[4'-triméthylsilyléthynyl(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (**117**; 1.03 g,

0.912 mmol, 91%) comme un solide incolore : pf 167 °C; IR (KBr) 3032, 2956, 2897, 2155, 1605, 1579, 1521, 1492, 1467, 1399, 1281, 1248, 1174, 1111, 1028, 999, 866, 841, 820, 758, 637, 523  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.53-7.46 (m, 24H), 7.03 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 4.45 (s, 8H), 0.28 (s, 36H);  $^{13}\text{C}$  RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.84, 140.84, 133.48, 132.59, 128.28, 126.59, 121.59, 115.27, 105.27, 94.88, 66.85, 45.14, 0.23; SM (FAB, alcool 3-nitrobenzylique)  $m/e$  1129.8; Anal. Calc. pour  $\text{C}_{73}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Si}_4 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  : C, 76.39; H, 6.85. Trouvée: C, 76.16; H, 6.57.

#### **Tétrakis[[4'-éthynyl(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (118).**

À 25 °C, du fluorure de tétrabutylammonium (1.0 M dans du THF, 2.5 mL, 2.5 mmol) est ajouté à une solution du tétrakis[[4'-triméthylsilyléthynyl(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (117; 564 mg, 0.500 mmol) dans du THF (20 mL). Après 3 h, de l'eau est ajoutée et le produit est extrait deux fois avec de l'AcOEt. Les phases organiques sont combinées, séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et filtrées à travers une couche de gel de silice. Les volatiles sont ensuite enlevés par évaporation sous pression réduite et le résidu est recristallisé dans AcOEt/hexane pour donner le tétrakis[[4'-éthynyl(1,1'-biphényl-4-yl)oxy]méthyl]méthane (118; 403 mg, 0.480 mmol, 96%) comme un solide incolore : pf 199-200 °C; IR (KBr) 3279, 3033, 2938, 2883, 2103, 1734, 1604, 1579, 1522, 1492, 1466, 1384, 1284, 1241, 1178, 1111, 1040, 999, 852, 820, 651, 632, 514  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.56-7.48 (m, 24H), 7.04 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 8H), 4.46 (s, 8H), 3.13 (s, 4H); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  158.88, 141.24, 133.42, 132.75, 128.33, 126.74, 120.57, 115.29, 83.82, 77.81, 66.83, 45.13; SM (FAB, alcool 3-nitrobenzylique)  $m/e$  840.2;

#### **Tétrakis[(pyridin-4-yloxy)méthyl]méthane (129).**

Un mélange de pentaérythritol (454 mg, 3.33 mmol), de 4-chloropyridine hydrochloride (2.00 g, 13.3 mmol) et d'hydroxyde de sodium (1.33 g, 33.3 mmol) dans du DMSO (30 mL) est chauffé à 60 °C pour 3 jours. Une solution jaune est obtenue et de l'eau (600 mL) est ajoutée pour faire précipiter un solide. Le solide brut est récupéré par filtration, lavé avec de l'eau, séché et recristallisé dans du toluène pour donner le tétrakis[(pyridin-4-yloxy)méthyl]méthane (129; 1.28 g, 2.88 mmol, 86%) comme des cristaux incolores : pf

188-190 °C; IR (KBr) 3050, 3022, 2962, 2939, 2888, 1589, 1568, 1500, 1460, 1420, 1282, 1212, 1050, 990, 873, 816, 539  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.46 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 8H), 6.85 (d,  $^3J = 6.2$  Hz, 8H), 4.41 (s, 8H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.22, 151.42, 110.28, 65.74, 44.35; MS (FAB, alcool 3-nitrobenzylique)  $m/e$  445 (M+1); SMHR calculé pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_4$   $m/e$  445.18759, trouvé 445.18670. Anal. Calc. pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 67.55; H, 5.44; N, 12.60. Trouvée: C, 67.55; H, 5.36; N, 12.49.

#### Tétrakis[(pyridin-3-yloxy)méthyl]méthane (130).

Un mélange de tétratosylate pentaérythrityle (**17**; 4.00 g; 5.31 mmol), de 3-hydroxypyridine (2.53 g, 26.6 mmol) et de d'hydroxyde de sodium (1.06 g, 26.6 mmol) dans du DMF (20 mL) est chauffé à reflux pour 16 h. Le DMF est ensuite enlevé par micro-distillation sous pression réduite et de l'eau (100 mL) est ajoutée au solide résultant. Le solide est ensuite récupéré par filtration, lavé avec de l'eau, séché et recristallisé dans benzène/hexane pour donner le tétrakis[(pyridin-3-yloxy)méthyl]méthane (**130**; 1.91 g, 4.30 mmol, 81%) comme des cristaux incolores : pf 143-144 °C; IR (KBr) 3065, 3032, 2941, 2891, 1575, 1476, 1430, 1271, 1232, 1187, 1134, 1112, 1055, 1014, 920, 802, 705, 612  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.34 (s, 4H), 8.24 (m, 4H), 7.23 (m, 8H), 4.42 (s, 8H); RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  154.54, 142.99 138.19, 124.11, 121.37, 66.49, 45.22; SM (FAB, alcool 3-nitrobenzylique)  $m/e$  445.1 (M+1); Anal. Calc. pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ : C, 67.55; H, 5.44; N, 12.60. Trouvée: C, 67.53; H, 5.74; N, 12.58.

#### Tétrakis(4-(pyridin-4-yl)phénoxy)méthyl]méthane (135).

Sous une atmosphère inerte de  $\text{N}_2$ , de l'eau désoxygénée (20 mL) et du THF désoxygéné (60 mL) sont ajoutés dans un mélange désoxygéné d'acide tetraboronique **48** (1.23 g, 2.00 mmol), d'hydrochlorure de 4-bromopyridine (**133**; 1.94 g, 10.0 mmol), de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.464 g, 0.400 mmol) et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2.12 g, 20.0 mmol). Le mélange est agité à 50 °C pour 48 h, de l'eau (200 mL) est ensuite ajoutée et le produit est extrait deux fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont combinées et séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , puis les volatiles sont enlevés par évaporation sous pression réduite. Le résidu solide est purifié par chromatographie flash (gel de silice,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (90%)/EtOH (9%)/Et $_3\text{N}$  (1%),  $R_f$  0.42) pour

donner le tétrakis(4-(pyridin-4-yl)phénoxy)méthyl)méthane (**135**; 1.09 g, 1.46 mmol, 73%) comme un solide légèrement jaunâtre : pf 216-217 °C; IR (KBr) 3032, 2933, 2884, 1596, 1518, 1487, 1283, 1244, 1179, 1038, 1016, 815, 756, 628 cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.63 (d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 8H), 7.60 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 7.45 (d, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 8H), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 4.49 (s, 8H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.76, 150.43, 147.77, 131.22, 128.39, 121.26, 115.45, 66.75, 45.11; SM (FAB, alcool 3-nitrobenzylique) *m/e* 749.3 (M+1); Anal. Calc. pour C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> • 1.5 H<sub>2</sub>O: C, 75.85; H, 5.59; N, 7.22. Trouvée: C, 75.71; H, 5.28; N, 7.07.

**Tétrakis[[4-[(1E)-(2-(pyridin-4-yl)éthényle)phénoxy]méthyl]méthane (136).**

Sous une atmosphère inerte de N<sub>2</sub>, du DMF désoxygéné (20 mL) est ajouté dans un mélange désoxygéné de tétrakis[(4-iodophénoxy)méthyl]méthane (**28**; 1.10 g, 1.17 mmol), de 4-vinylpyridine (**134**; 2.51 mL, 23.3 mmol), de TBAB (1.50 g, 4.65 mmol), de Pd(OAc)<sub>2</sub> (26.2 mg, 0.116 mmol) et de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.61 g, 11.7 mmol). Le mélange est agité à 100 °C pour 72 h, de l'eau (100 mL) est ensuite ajoutée et le produit est extrait deux fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont combinées, lavées trois fois avec de l'eau et séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis les volatiles sont enlevés par évaporation sous pression réduite. Le résidu solide est purifié par chromatographie flash (gel de silice, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (96%)/EtOH (3%)/Et<sub>3</sub>N (1%), *R<sub>f</sub>* 0.37) et recristallisé dans du toluène pour donner le tétrakis[[4-[(1E)-(2-(pyridin-4-yl)éthényle)phénoxy]méthyl]méthane (**136**; 841 mg, 9.86 mmol, 85%) comme des cristaux incolores : pf 130-132 °C; IR (KBr) 3027, 2932, 2881, 1591, 1509, 1240, 1174, 1044, 826, 545 cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.56 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 8H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 8H), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 4H), 6.97 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 8H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J = 15.6 Hz, 4H), 4.43 (s, 8H); RMN <sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 159.4, 150.4, 144.97, 132.64, 129.67, 128.57, 124.31, 120.81, 115.20, 66.77, 45.01; MS (FAB, alcool 3-nitrobenzylique) *m/e* 853.4 (M+1); Anal. Calc. pour C<sub>57</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> • 1 H<sub>2</sub>O: C, 78.60; H, 5.79; N, 6.43. Trouvée: C, 78.29; H, 5.68; N, 6.40.

# **Annexe 2**

## ***Rapports des analyses cristallographiques***



## Études cristallographiques

### Chapitre 2

Tecton 18 :	Étude Jiw463 :	A2-3
Tecton 19 :	Étude Jiw464 :	A2-4
Tecton 42 :	Étude Jiw692 :	A2-5
Tecton 48 :	Étude Jiw657 :	A2-6
Tecton 62 :	Étude Jiw755 :	A2-7

### Chapitre 3

Tecton 73 :	Étude Jiw578 :	A2-8
Tecton 78 :	Étude Jiw669 :	A2-9
Tecton 86 :	Étude Jiw753 :	A2-10
Tecton 87 :	Étude Jiw732 :	A2-11

### Chapitre 4

Tecton 19 :	Étude Jiw718 :	A2-12
Tecton 20 :	Étude Jiw706 :	A2-13
Tecton 21 :	Étude Jiw363 :	A2-14
Tecton 22 :	Étude Jiw501 :	A2-15
Tecton 22-2 :	Étude Jiw571 :	A2-16
Tecton 23 :	Étude Jiw703 :	A2-17
Tecton 24 :	Étude Jiw700 :	A2-18
Tecton 25 :	Étude Jiw418 :	A2-19
Tecton 25-2 :	Étude Jiw546 :	A2-20

Tecton 26 :	Étude Jiw496 :	A2-21
Tecton 27 :	Étude Jiw740 :	A2-22
Tecton 28 :	Étude Jiw652 :	A2-23
Tecton 29 :	Étude Jiw641 :	A2-24
Tecton 30 :	Étude Jiw694 :	A2-25
Tecton 33 :	Étude Jiw539 :	A2-26
Tecton 41 :	Étude Jiw665 :	A2-27
Tecton 47 :	Étude Jiw382 :	A2-28
Tecton 53 :	Étude Jiw559 :	A2-29
Tecton 54 :	Étude Jiw727 :	A2-30
Tecton 118 :	Étude Jiw754 :	A2-31
Tecton 118-2 :	Étude Jiw739 :	A2-32
Tecton 128 :	Étude Jiw733 :	A2-33
Tecton 130 :	Étude Jiw738 :	A2-34

### Chapitre 5

Tecton 149 :	Étude Jiw336 :	A2-35
Tecton 153 :	Étude Jiw365 :	A2-36
Tecton 154 :	Étude Jiw371 :	A2-37
Tecton 155 :	Étude Jiw377 :	A2-38
Tecton 156 :	Étude Jiw374 :	A2-39
Tecton 158 :	Étude Jiw642 :	A2-40

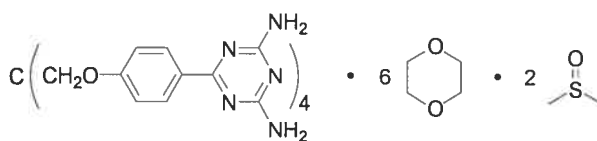
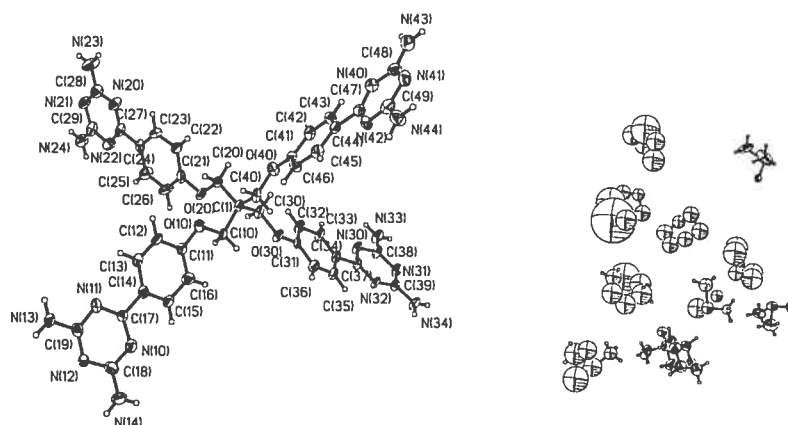
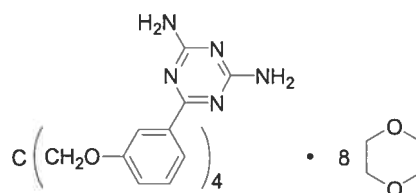


Table 1. Crystal data and structure refinement for C74 H119 N20 O21 S5.

Identification code	JIW463	
Empirical formula	C74 H119 N20 O21 S5	
Formula weight	1785.19	
Temperature	496(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	
Unit cell dimensions	a = 25.711(2) Å	α = 90°
	b = 37.260(3) Å	β = 90°
	c = 10.0841(9) Å	γ = 90°
Volume	9660.5(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.227 mg/mm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.715 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3804	
Crystal size	0.83 x 0.42 x 0.03 mm	
Theta range for data collection	2.09 to 56.02°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -39 ≤ k ≤ 39, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	60005	
Independent reflections	12458 [R <sub>int</sub> = 0.080]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4400	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12458 / 119 / 889	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.244	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1242, wR <sub>2</sub> = 0.3075	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1615, wR <sub>2</sub> = 0.3224	
Absolute structure parameter	0.0(2)	
Largest diff. peak and hole	1.496 and -0.778 e/Å <sup>3</sup>	

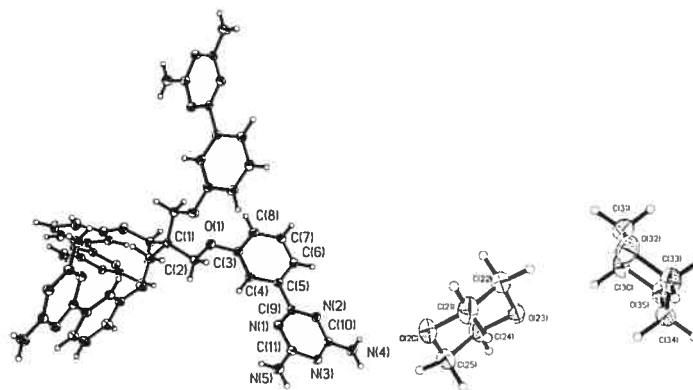


ORTEP view of the C74 H119 N20 O21 S5 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

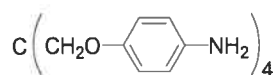


**Table 2.** Crystal data and structure refinement for C73 H104 N20 O20.

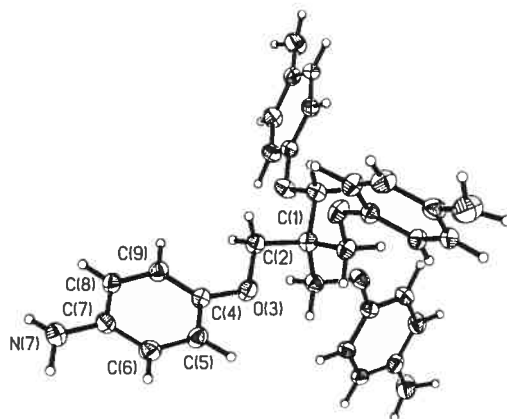
Identification code	JIW464	
Empirical formula	C73 H104 N20 O20	
Formula weight	1581.76	
Temperature	220(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4 <sub>1</sub> /a	
Unit cell dimensions	a = 27.7337(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 27.7337(10) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 10.4865(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	8065.8(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.303 mg/mm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.802 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3368	
Crystal size	0.53 x 0.38 x 0.30 mm	
Theta range for data collection	3.19 to 72.68°	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -31 ≤ k ≤ 31, -12 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	24443	
Independent reflections	3737 [R <sub>int</sub> = 0.041]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7200	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3737 / 0 / 255	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0447, wR <sub>2</sub> = 0.1318	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0581, wR <sub>2</sub> = 0.1380	
Largest diff. peak and hole	0.357 and -0.164 e/Å <sup>3</sup>	



ORTEP view of the C73 H104 N20 O20 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 3. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>32</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

Identification code	JIW692
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	500.59
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I-4
Unit cell dimensions	a = 12.7089(1) Å    α = 90° b = 12.7089(1) Å    β = 90° c = 8.2149(1) Å    γ = 90°
Volume	1326.84(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.253 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.684 mm <sup>-1</sup>
F(000)	532
Crystal size	0.35 x 0.34 x 0.30 mm
Theta range for data collection	4.92 to 69.63°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -7 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	3420
Independent reflections	1183 [R <sub>int</sub> = 0.025]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1183 / 0 / 117
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.075
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0312, wR <sub>2</sub> = 0.0849
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0321, wR <sub>2</sub> = 0.0857
Absolute structure parameter	0.3(3)
Largest diff. peak and hole	0.096 and -0.099 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>32</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

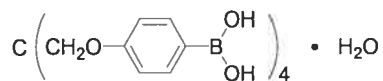
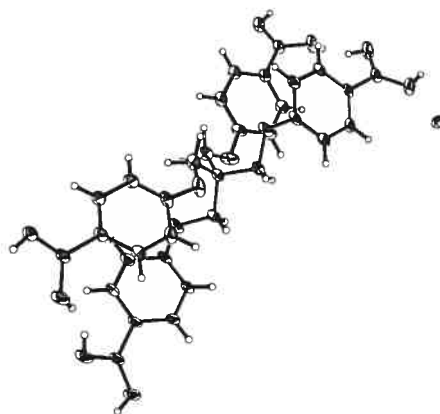


Table 4. Crystal data and structure refinement for C29 H34 B4 O13.

Identification code	JIW657
Empirical formula	C29 H34 B4 O13
Formula weight	633.80
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fddd
Unit cell dimensions	a = 13.204(5) Å     α = 90.0° b = 18.467(5) Å     β = 90.0° c = 24.953(5) Å     γ = 90.0°
Volume	6084(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.384 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.887 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2656
Crystal size	0.35 x 0.33 x 0.28 mm
Theta range for data collection	4.48 to 69.99°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	9171
Independent reflections	1450 [R <sub>int</sub> = 0.069]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4300
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1450 / 2 / 113
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0674, wR <sub>2</sub> = 0.1970
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0819, wR <sub>2</sub> = 0.2121
Largest diff. peak and hole	0.448 and -0.387 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C29 H34 B4 O13 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

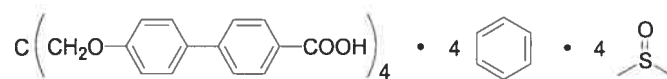
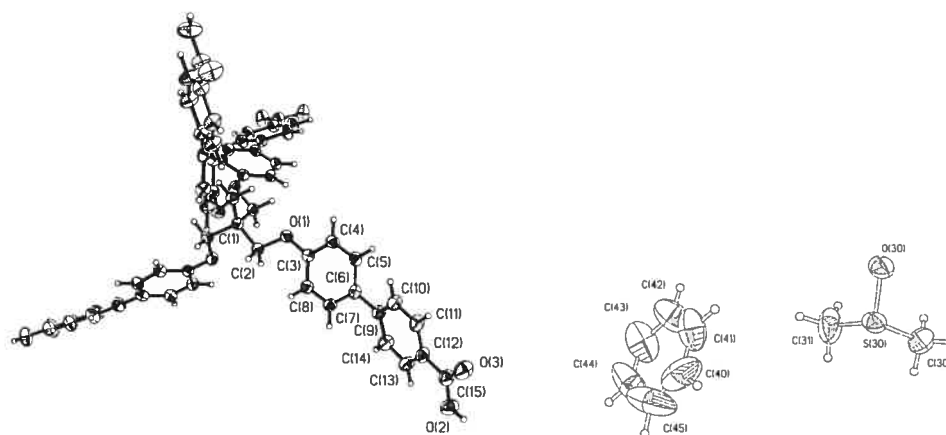


Table 5. Crystal data and structure refinement for C89 H92 O16 S4.

Identification code	JIW755
Empirical formula	C89 H92 O16 S4
Formula weight	1545.87
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4 <sub>2</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 22.7211(17) Å    α = 90° b = 22.7211(17) Å    β = 90° c = 8.0165(5) Å    γ = 90°
Volume	4138.5(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.241 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.585 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1636
Crystal size	0.35 x 0.08 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.75 to 69.96°
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -27 ≤ k ≤ 27, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	42502
Independent reflections	3927 [R <sub>int</sub> = 0.034]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3927 / 0 / 251
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.007
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0492, wR <sub>2</sub> = 0.1046
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1009, wR <sub>2</sub> = 0.1151
Largest diff. peak and hole	0.188 and -0.233 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C89 H92 O16 S4 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

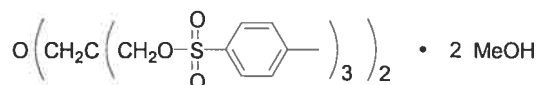
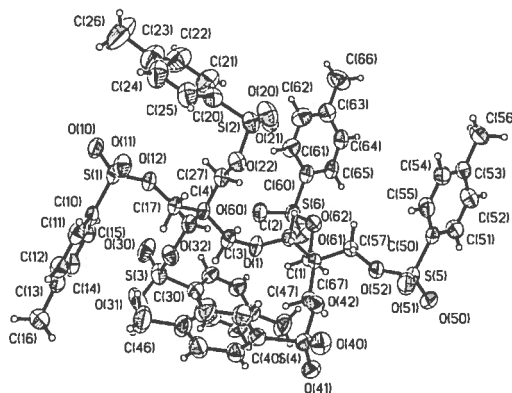


Table 6. Crystal data and structure refinement for C54 H66 O21 S6.

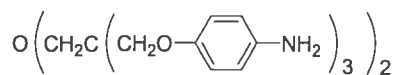
Identification code	JIW578
Empirical formula	C54 H66 O21 S6
Formula weight	1243.43
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 14.1959(19) Å    α = 67.503(3)° b = 14.724(2) Å    β = 67.112(4)° c = 17.312(2) Å    γ = 88.948(4)°
Volume	3043.6(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.357 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.701 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1308
Crystal size	0.80 x 0.50 x 0.20 mm
Theta range for data collection	3.03 to 69.86°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	36160
Independent reflections	11115 [R <sub>int</sub> = 0.032]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11115 / 3 / 711
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0561, wR <sub>2</sub> = 0.1391
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0929, wR <sub>2</sub> = 0.1519
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.323 e/Å <sup>3</sup>



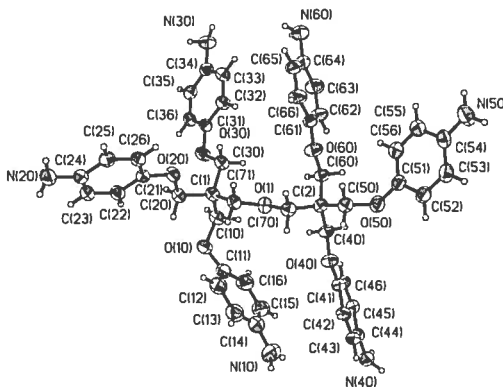
ORTEP view of the C54 H66 O21 S6 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.





Table 8 Crystal data and structure refinement for C<sub>46</sub> H<sub>52</sub> N<sub>6</sub> O<sub>7</sub>.

Identification code	JIW753
Empirical formula	C <sub>46</sub> H <sub>52</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>
Formula weight	800.94
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 6.0353(2) Å    α = 90° b = 24.6349(6) Å    β = 90° c = 28.1607(7) Å    γ = 90°
Volume	4186.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.271 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.701 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1704
Crystal size	0.25 x 0.02 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.38 to 69.10°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -29 ≤ k ≤ 29, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected	42268
Independent reflections	7649 [R <sub>int</sub> = 0.099]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7500
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7649 / 0 / 580
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0494, wR <sub>2</sub> = 0.1219
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0724, wR <sub>2</sub> = 0.1397
Absolute structure parameter	-0.2(2)
Largest diff. peak and hole	0.165 and -0.131 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>46</sub> H<sub>52</sub> N<sub>6</sub> O<sub>7</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

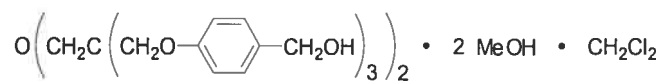
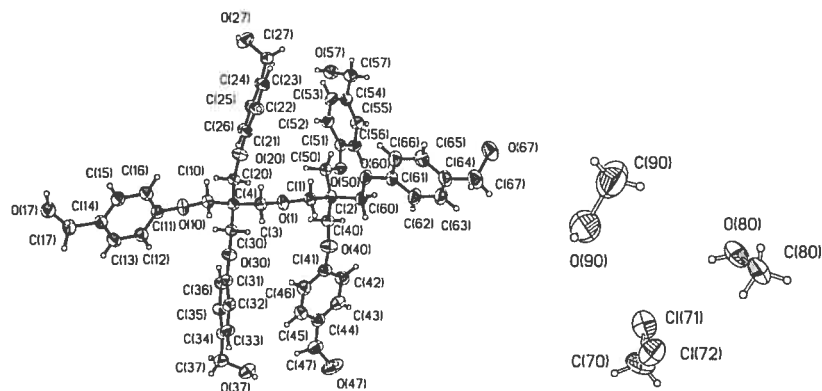
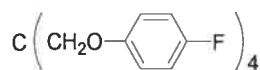


Table 9 Crystal data and structure refinement for C55 H68 Cl2 O15.

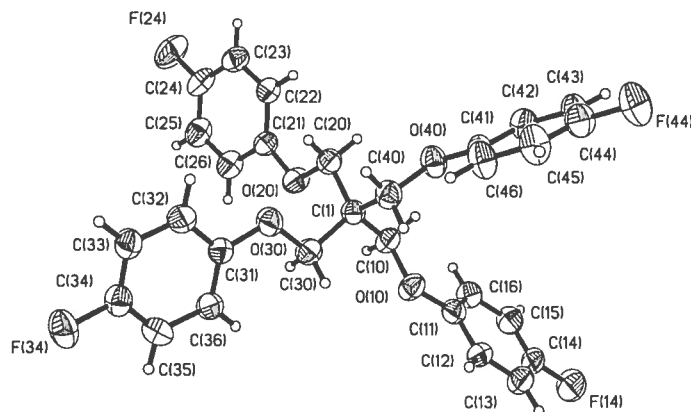
Identification code	JIW732
Empirical formula	C55 H68 Cl2 O15
Formula weight	1039.99
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 6.1674(19) Å    α = 90° b = 50.2516(10) Å    β = 95.99(4)° c = 17.3653(12) Å    γ = 90°
Volume	5352.5(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.291 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.646 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2208
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.76 to 69.29°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -60 ≤ k ≤ 60, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	53378
Independent reflections	9599 [R <sub>int</sub> = 0.045]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7500
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9599 / 1 / 650
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0810, wR <sub>2</sub> = 0.2551
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1119, wR <sub>2</sub> = 0.2913
Extinction coefficient	0.00006(15)
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.711 e/Å <sup>3</sup>



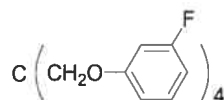
ORTEP view of the C55 H68 Cl2 O15 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 10.** Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> F<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

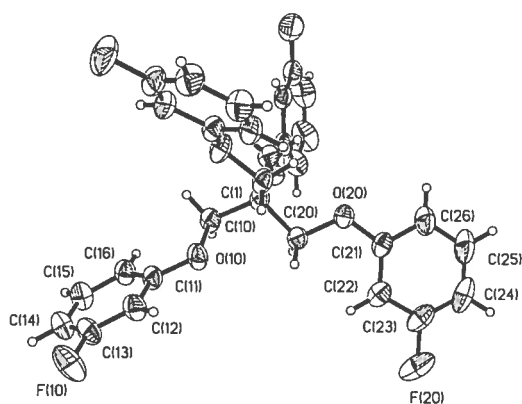
Identification code	JIW718
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	512.48
Temperature	293 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna <sub>2</sub>
Unit cell dimensions	a = 18.473 (3) Å    α = 90° b = 9.647 (2) Å    β = 90° c = 14.635 (2) Å    γ = 90°
Volume	2608.1 (8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.305 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.894 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.12 mm
Theta range for data collection	4.79 to 70.10°
Index ranges	-22 ≤ k ≤ 22, -11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	19419
Independent reflections	2582 [R <sub>int</sub> = 0.035]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9000 and 0.8400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2582 / 1 / 335
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.913
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0347, wR <sub>2</sub> = 0.0417
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0687, wR <sub>2</sub> = 0.0455
Extinction coefficient	0.00235 (7)
Largest diff. peak and hole	0.106 and -0.102 e/Å <sup>3</sup>



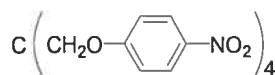
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> F<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 11. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> F<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

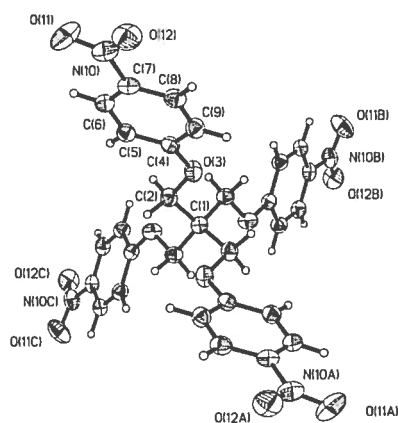
Identification code	JIW706
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	512.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54180 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 17.959(3) Å    α = 90° b = 9.225(2) Å    β = 107.19(4)° c = 16.626(3) Å    γ = 90°
Volume	2631.4(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.294 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.886 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Crystal size	0.50 x 0.35 x 0.30 mm
Theta range for data collection	5.16 to 69.36°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	10350
Independent reflections	2447 [R <sub>int</sub> = 0.050]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.7800 and 0.6700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2447 / 0 / 169
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.046
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0588, wR <sub>2</sub> = 0.1715
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0688, wR <sub>2</sub> = 0.1786
Extinction coefficient	0.0068(6)
Largest diff. peak and hole	0.536 and -0.242 e/Å <sup>3</sup>



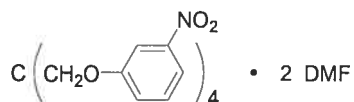
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> F<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 12. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub>.

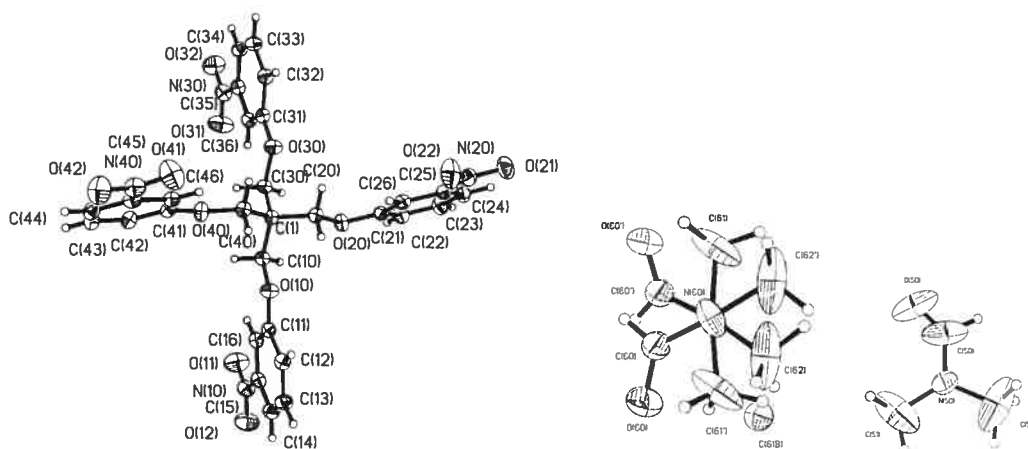
Identification code	JIW363
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Formula weight	620.52
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I41/a
Unit cell dimensions	a = 18.2426(5) Å    α = 90° b = 18.2426(5) Å    β = 90° c = 8.5167(3) Å    γ = 90°
Volume	2834.29(15) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.454 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.983 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1288
Crystal size	0.15 x 0.11 x 0.11 mm
Theta range for data collection	4.85 to 72.92°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 22, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	17137
Independent reflections	1414 [R <sub>int</sub> = 0.019]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1414 / 0 / 127
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.071
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0534, wR <sub>2</sub> = 0.1279
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0684, wR <sub>2</sub> = 0.1385
Extinction coefficient	0.00019(13)
Largest diff. peak and hole	0.157 and -0.179 e/Å <sup>3</sup>



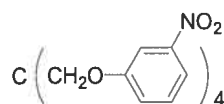
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 13.** Crystal data and structure refinement for C35 H38 N6 O14.

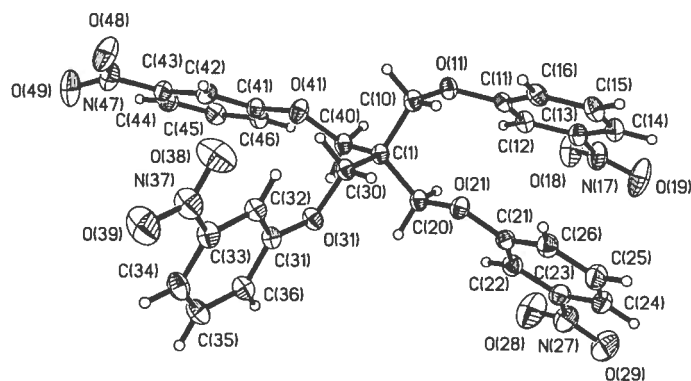
Identification code	JIW501
Empirical formula	C35 H38 N6 O14
Formula weight	766.71
Temperature	223(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.3076(2) Å    α = 106.369(1)° b = 10.4662(2) Å    β = 99.756(2)° c = 17.6092(5) Å    γ = 90.389(1)°
Volume	1793.35(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.420 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.944 mm <sup>-1</sup>
F(000)	804
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.36 to 70.03°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	17868
Independent reflections	6509 [R <sub>int</sub> = 0.0372]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.5464
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6509 / 10 / 514
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.966
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0667, wR <sub>2</sub> = 0.2072
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0809, wR <sub>2</sub> = 0.2072
Largest diff. peak and hole	0.425 and -0.771 e/Å <sup>3</sup>



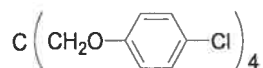
ORTEP view of the C35 H38 N6 O14 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 14. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub>.

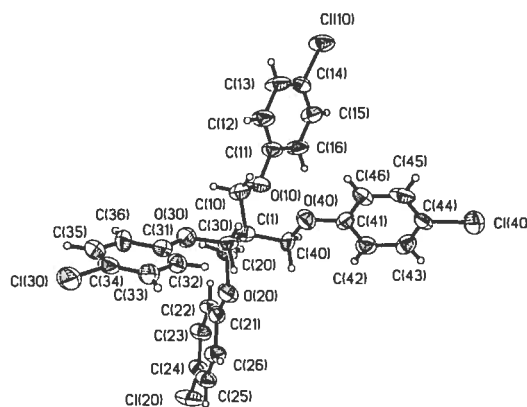
Identification code	JIW571
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
Formula weight	620.52
Temperature	223 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /a
Unit cell dimensions	a = 16.2946 (4) Å      α = 90° b = 9.5756 (2) Å      β = 92.739 (3)° c = 17.7704 (4) Å      γ = 90°
Volume	2769.56 (11) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.488 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.006 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1288
Crystal size	0.45 x 0.3 x 0.3 mm
Theta range for data collection	2.49 to 58.96°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	13419
Independent reflections	3905 [R <sub>int</sub> = 0.0240]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.8036
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3905 / 0 / 406
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.136
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0443, wR <sub>2</sub> = 0.1304
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sub>2</sub> = 0.1304
Largest diff. peak and hole	0.296 and -0.224 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

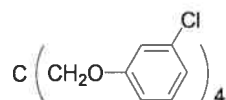
Table 15. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

Identification code	JIW703
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	578.28
Temperature	293 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 9.6020 (19) Å      α = 90° b = 14.826 (3) Å      β = 98.83 (3)° c = 10.001 (2) Å      γ = 90°
Volume	1406.9 (5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.365 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.094 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.09 mm
Theta range for data collection	4.47 to 70.02°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -18 ≤ k ≤ 18, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	21229
Independent reflections	2785 [R <sub>int</sub> = 0.035]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.7100 and 0.5800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2785 / 7 / 336
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.811
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0576, wR <sub>2</sub> = 0.1175
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1598, wR <sub>2</sub> = 0.1378
Absolute structure parameter	-0.01 (13)
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.259 e/Å <sup>3</sup>

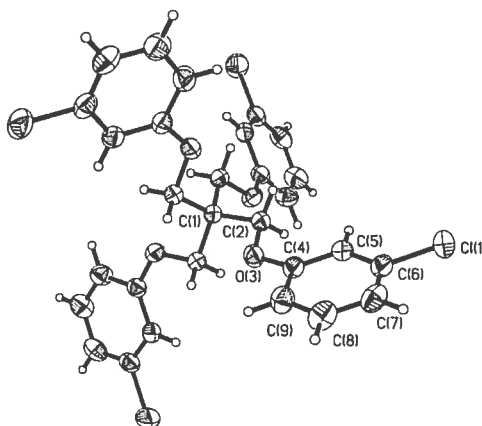


ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

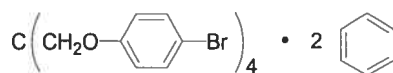


Table 16. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

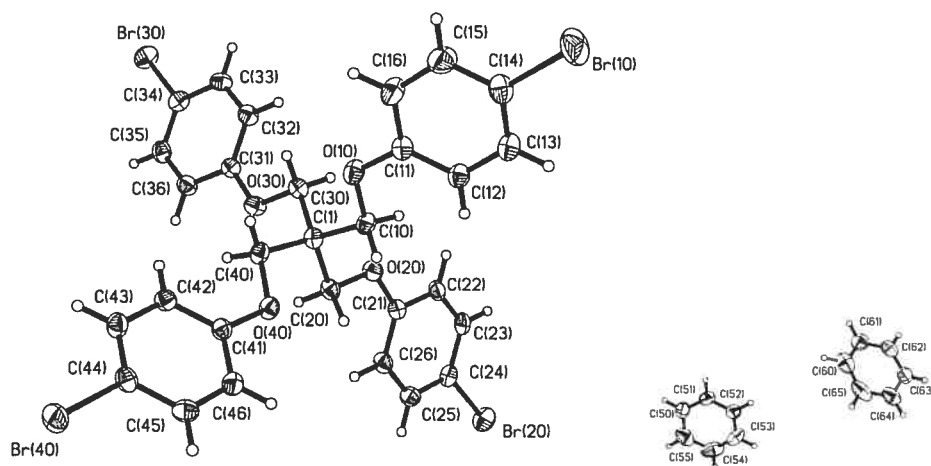
Identification code	JIW700
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	578.28
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P4 <sub>2</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 12.7770(18) Å    α = 90° b = 12.7770(18) Å    β = 90° c = 8.5490(17) Å    γ = 90°
Volume	1395.6(4) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.376 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.127 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.89 to 69.95°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	10523
Independent reflections	1328 [R <sub>int</sub> = 0.082]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.5800 and 0.4300
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1328 / 0 / 85
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.090
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0427, wR <sub>2</sub> = 0.1148
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0507, wR <sub>2</sub> = 0.1216
Extinction coefficient	0.0093(9)
Largest diff. peak and hole	0.172 and -0.255 e/Å <sup>3</sup>



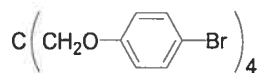
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Cl<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 17. Crystal data and structure refinement for C<sub>41</sub> H<sub>36</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

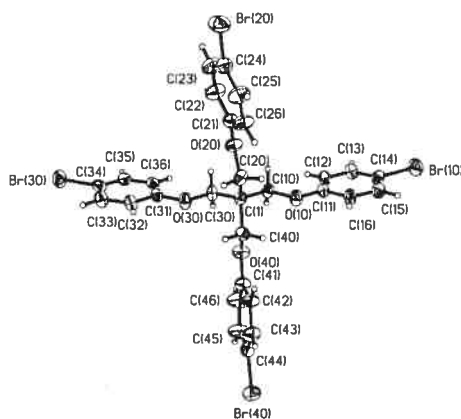
Identification code	JIW418	
Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	912.34	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 14.0970(3) Å	α = 90°
	b = 15.9670(3) Å	β = 108.75(7)°
	c = 18.0310(4) Å	γ = 90°
Volume	3843.15(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.577 mg/mm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.228 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1816	
Crystal size	0.25 x 0.2 x 0.15 mm	
Theta range for data collection	5.11 to 29.94°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 22, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	19436	
Independent reflections	10856 [R <sub>int</sub> = 0.0532]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10856 / 0 / 442	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0643, wR <sub>2</sub> = 0.1718	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1381, wR <sub>2</sub> = 0.1718	
Largest diff. peak and hole	0.913 and -0.856 e/Å <sup>3</sup>	



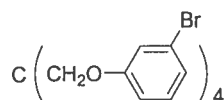
ORTEP view of the C<sub>41</sub> H<sub>36</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 18. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

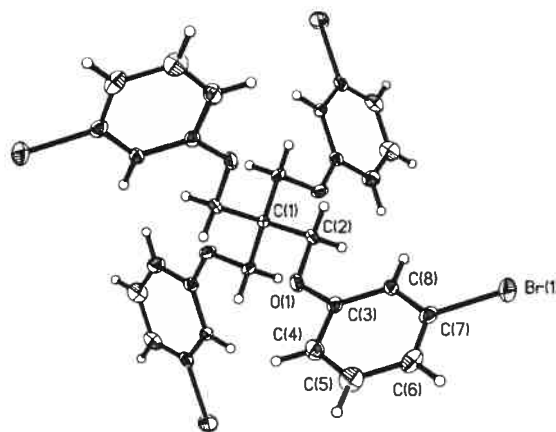
Identification code	JIW546
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	756.12
Temperature	293 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pna21
Unit cell dimensions	a = 15.480 (5) Å    α = 90° b = 13.179 (5) Å    β = 90° c = 14.234 (5) Å    γ = 90°
Volume	2903.9 (18) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.730 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.030 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1480
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.41 to 70.15°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	11826
Independent reflections	2883 [R <sub>int</sub> = 0.087]
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.65 and 1
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2833 / 1 / 336
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.919
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0567, wR <sub>2</sub> = 0.1155
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0786, wR <sub>2</sub> = 0.1155
Absolute structure parameter	0.35 (12)
Largest diff. peak and hole	0.446 and -0.473 e/Å <sup>3</sup>



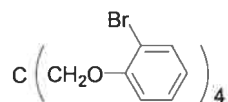
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 19. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

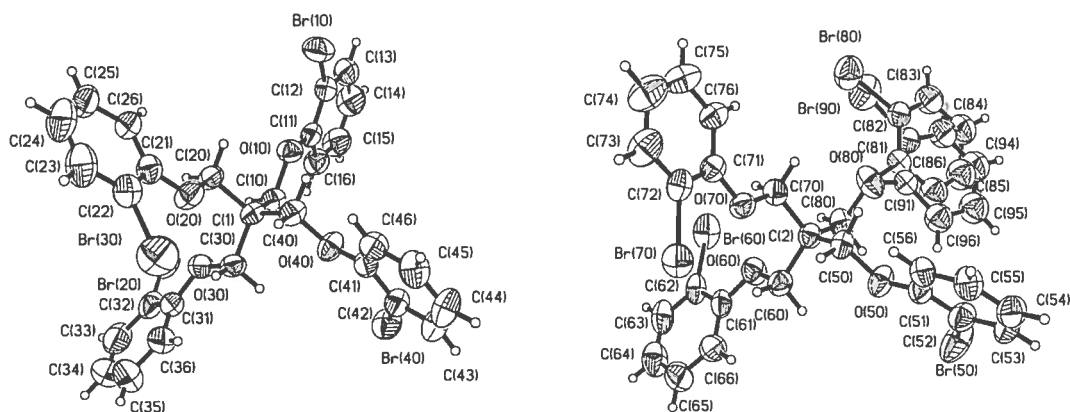
Identification code	JIW496
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	756.12
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P <sub>4</sub> <sub>2</sub> /N
Unit cell dimensions	a = 13.022(5) Å    α = 90° b = 13.022(5) Å    β = 90° c = 8.406(5) Å    γ = 90°
Volume	1425.4(11) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.762 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.161 mm <sup>-1</sup>
F(000)	740
Crystal size	0.6 × 0.35 × 0.3 mm
Theta range for data collection	11.53 to 72.66°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 16, -9 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	1121
Independent reflections	1121 [R <sub>int</sub> = 0.0770]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8645 and 0.1838
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1121 / 0 / 84
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0626, wR <sub>2</sub> = 0.1551
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0659, wR <sub>2</sub> = 0.1551
Largest diff. peak and hole	0.553 and -0.648 e/Å <sup>3</sup>



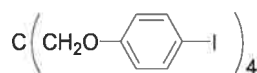
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 20.** Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

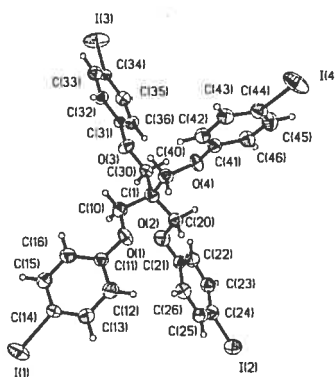
Identification code	JIW740
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	756.12
Temperature	293 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 14.3893 (9) Å      α = 90° b = 21.8997 (12) Å    β = 108.97 (5)° c = 19.6462 (15) Å    γ = 90°
Volume	5854.7 (7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.716 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.974 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2960
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.12 to 69.30°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -25 ≤ k ≤ 26, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	69317
Independent reflections	10850 [R <sub>int</sub> = 0.066]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7300
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10850 / 492 / 695
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0670, wR <sub>2</sub> = 0.1870
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1056, wR <sub>2</sub> = 0.2141
Largest diff. peak and hole	1.055 and -1.193 e/Å <sup>3</sup>



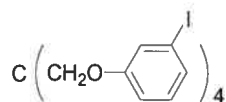
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> Br<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 21. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> I<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

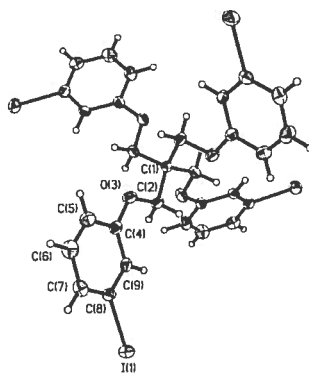
Identification code	JIW652	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> I <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	944.08	
Temperature	293(2)K	
Wavelength	0.71080 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 15.368(3) Å	α = 90°
	b = 25.390(3) Å	β = 90°
	c = 16.0050(10) Å	γ = 90°
Volume	6245.0(15) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	2.008 mg/mm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.022 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3536	
Crystal size	0.25 x 0.21 x 0.12 mm	
Theta range for data collection	4.12 to 27.07°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -32 ≤ k ≤ 32, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	32767	
Independent reflections	5729 [R <sub>int</sub> = 0.055]	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.6400 and 0.4300	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5729 / 174 / 334	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.586	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.0537	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.2907, wR <sub>2</sub> = 0.0838	
Largest diff. peak and hole	0.655 and -0.477 e/Å <sup>3</sup>	



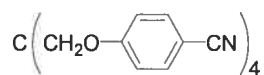
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> I<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 22. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> I<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

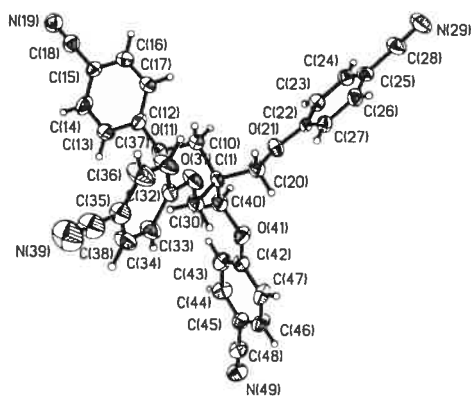
Identification code	JIW641
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>24</sub> I <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	944.08
Temperature	293(2)K
Wavelength	0.71070 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P42/n
Unit cell dimensions	a = 13.480(5) Å     α = 90.000(5)° b = 13.480(5) Å     β = 90.000(5)° c = 8.230(5) Å     γ = 90.000(5)°
Volume	1495.5(12) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	2.096 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.199 mm <sup>-1</sup>
F(000)	884
Crystal size	0.26 x 0.23 x 0.09 mm
Theta range for data collection	2.14 to 27.00°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -17 ≤ k ≤ 17, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	26264
Independent reflections	1638 [R <sub>int</sub> = 0.067]
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.7000 and 0.4100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1638 / 0 / 85
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.0702
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1187, wR <sub>2</sub> = 0.0880
Extinction coefficient	0.0018(3)
Largest diff. peak and hole	0.934 and -0.823 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>24</sub> I<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

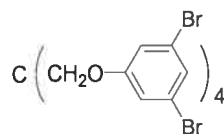
Table 23. Crystal data and structure refinement for C<sub>33</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

Identification code	JIW694
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	540.56
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 11.210(2) Å      α = 90° b = 12.752(3) Å      β = 101.01(3)° c = 20.834(4) Å      γ = 90°
Volume	2923.4(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.228 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.082 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.85 to 29.98°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	32767
Independent reflections	8470 [R <sub>int</sub> = 0.070]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9600
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8470 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.672
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0469, wR <sub>2</sub> = 0.1009
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.3501, wR <sub>2</sub> = 0.2090
Largest diff. peak and hole	0.278 and -0.238 e/Å <sup>3</sup>

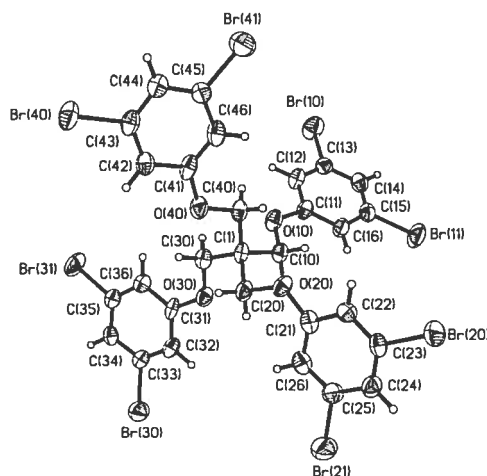


ORTEP view of the C<sub>33</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.



**Table 24.** Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>20</sub> Br<sub>8</sub> O<sub>4</sub>.

Identification code	JIW539
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	1071.73
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54180 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 11.168(5) Å    α = 90° b = 21.319(9) Å    β = 93.45(3)° c = 13.957(4) Å    γ = 90°
Volume	3317(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.146 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	11.846 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2024
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.79 to 70.05°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	25946
Independent reflections	6292 [R <sub>int</sub> = 0.0503]
Max. and min. transmission	0.4910 and 0.1557
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6292 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.722
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0479, wR <sub>2</sub> = 0.1211
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1520, wR <sub>2</sub> = 0.1211
Largest diff. peak and hole	0.979 and -0.777 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>20</sub> Br<sub>8</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

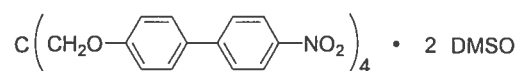
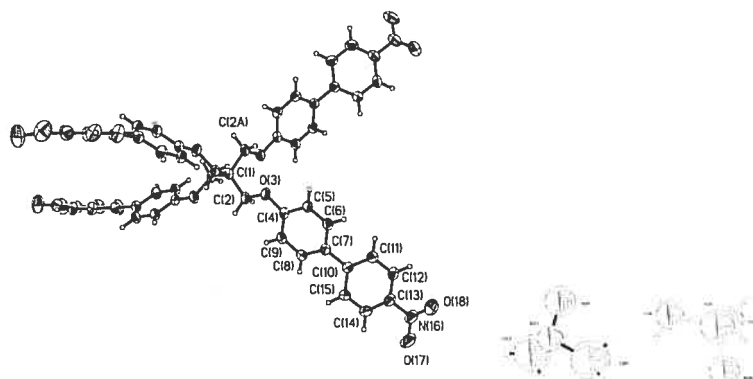


Table 25 Crystal data and structure refinement for C59 H52 N4 O14 S2.

Identification code	JIW665
Empirical formula	C59 H52 N4 O14 S2
Formula weight	1105.17
Temperature	223(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P-4
Unit cell dimensions	a = 12.1140(5) Å    α = 90° b = 12.1140(5) Å    β = 90° c = 8.9974(5) Å    γ = 90°
Volume	1320.36(11) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	1.390 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.532 mm <sup>-1</sup>
F(000)	578
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.65 to 69.98°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	13144
Independent reflections	2500 [R <sub>int</sub> = 0.028]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6500
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2500 / 12 / 187
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.959
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0590, wR <sub>2</sub> = 0.1703
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0841, wR <sub>2</sub> = 0.1884
Absolute structure parameter	0.0(2)
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.253 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C59 H52 N4 O14 S2 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

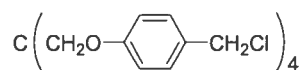
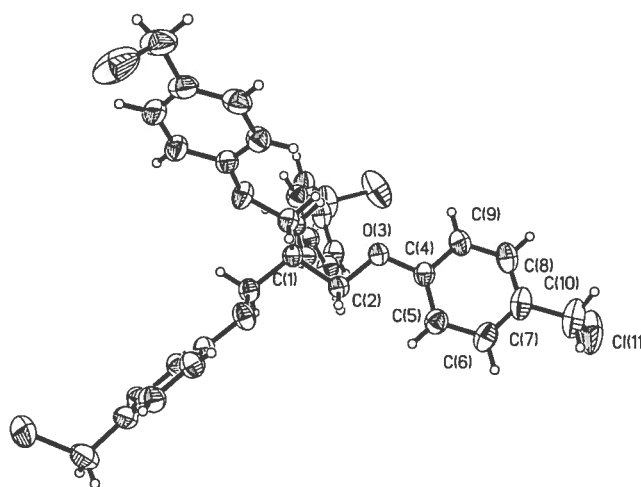


Table 26. Crystal data and structure refinement for C33 H32 Cl4 O4.

Identification code	JIW382
Empirical formula	C33 H32 Cl4 O4
Formula weight	634.39
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I4 <sub>1</sub> /a
Unit cell dimensions	a = 19.6105(6) Å    α = 90° b = 19.6105(6) Å    β = 90° c = 8.5133(2) Å    γ = 90°
Volume	3273.97(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.287 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.563 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1320
Crystal size	0.65 x 0.65 x 0.2 mm
Theta range for data collection	4.51 to 72.66°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 24, -10 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	9995
Independent reflections	1563 [R <sub>int</sub> = 0.0645]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.469
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1563 / 0 / 94
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0745, wR <sub>2</sub> = 0.2481
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0867, wR <sub>2</sub> = 0.2481
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.409 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C33 H32 Cl4 O4 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

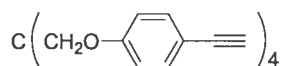
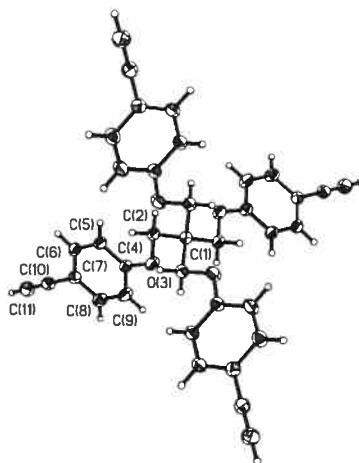
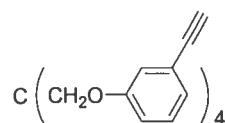


Table 27. Crystal data and structure refinement for C37 H28 O4.

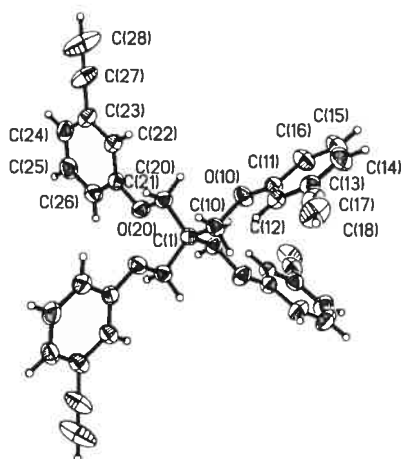
Identification code	JIW559
Empirical formula	C37 H28 O4
Formula weight	536.59
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I-4
Unit cell dimensions	a = 13.1200(19) Å    α = 90° b = 13.1200(19) Å    β = 90° c = 8.8810(18) Å    γ = 90°
Volume	1528.7(4) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.166 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.597 mm <sup>-1</sup>
F(000)	564
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.30 mm
Theta range for data collection	4.77 to 69.97°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 10
Reflections collected	3053
Independent reflections	1447 [R <sub>int</sub> = 0.087]
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.8400 and 0.8200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1447 / 0 / 98
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.990
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0360, wR <sub>2</sub> = 0.0892
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0397, wR <sub>2</sub> = 0.0912
Absolute structure parameter	0.5(3)
Extinction coefficient	0.0045(5)
Largest diff. peak and hole	0.102 and -0.084 e/Å <sup>3</sup>



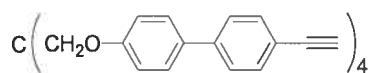
ORTEP view of the C37 H28 O4 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 28.** Crystal data and structure refinement for C37 H28 O4.

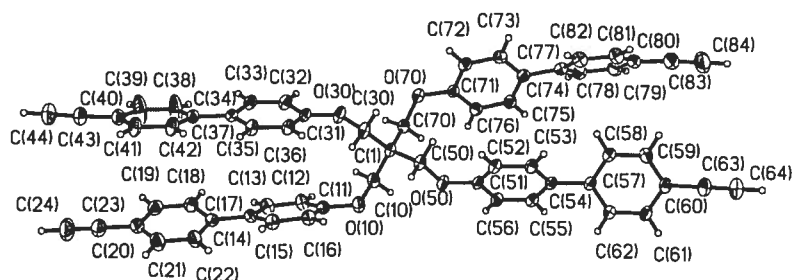
Identification code	JIW727
Empirical formula	C37 H28 O4
Formula weight	536.59
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 19.338(10) Å     α = 90° b = 8.849(4) Å     β = 90.329(18)° c = 18.388(11) Å     γ = 90°
Volume	3146(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.133 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.580 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.10 mm
Theta range for data collection	5.50 to 69.45°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	22327
Independent reflections	2406 [R <sub>int</sub> = 0.062]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.3400
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2406 / 0 / 187
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0570, wR <sub>2</sub> = 0.1465
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0585, wR <sub>2</sub> = 0.1491
Extinction coefficient	0.0174(10)
Largest diff. peak and hole	0.169 and -0.257 e/Å <sup>3</sup>



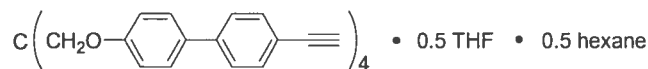
ORTEP view of the C37 H28 O4 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 29.** Crystal data and structure refinement for C61 H44 O4.

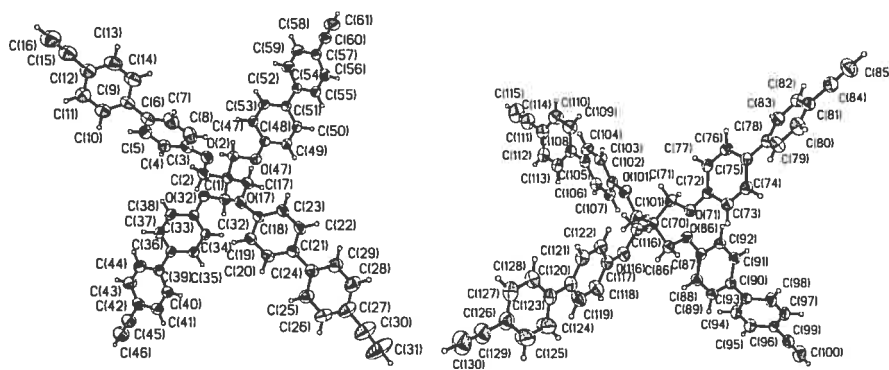
Identification code	JIW754
Empirical formula	C61 H44 O4
Formula weight	840.96
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 10.0538(5) Å      α = 90° b = 25.6951(12) Å    β = 90° c = 34.3888(17) Å    γ = 90°
Volume	8883.8(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.258 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.606 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3536
Crystal size	0.55 x 0.40 x 0.35 mm
Theta range for data collection	2.57 to 70.16°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -31 ≤ k ≤ 31, -41 ≤ l ≤ 41
Reflections collected	64176
Independent reflections	8443 [R <sub>int</sub> = 0.028]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8443 / 0 / 586
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.083
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0511, wR <sub>2</sub> = 0.1181
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0822, wR <sub>2</sub> = 0.1269
Largest diff. peak and hole	0.550 and -0.529 e/Å <sup>3</sup>



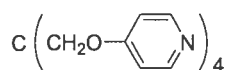
ORTEP view of the C61 H44 O4 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

**Table 30.** Crystal data and structure refinement for C61 H44 O4.

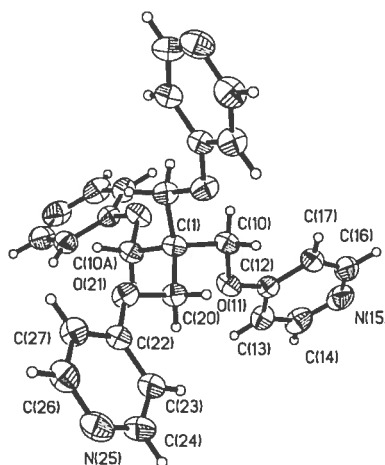
Identification code	JIW773
Empirical formula	C132 H110 O9
Formula weight	1840.20
Temperature	220(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.3774(10) Å    α = 91.400(4)° b = 18.5479(14) Å    β = 98.717(4)° c = 21.6543(15) Å    γ = 98.773(4)°
Volume	5242.5(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.166 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.560 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1948
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.25 mm
Theta range for data collection	2.07 to 70.05°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 22, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	62320
Independent reflections	19361 [R <sub>int</sub> = 0.020]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8600
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	19361 / 57 / 1259
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0589, wR <sub>2</sub> = 0.1472
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1286, wR <sub>2</sub> = 0.1622
Largest diff. peak and hole	0.372 and -0.155 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C132 H110 O9 compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

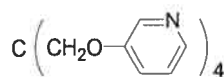
Table 31. Crystal data and structure refinement for C<sub>25</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

Identification code	JIW733
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	444.48
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2/n
Unit cell dimensions	a = 10.526(8) Å      α = 90° b = 8.858(8) Å      β = 93.624(5)° c = 12.6900(8) Å    γ = 90°
Volume	1180.8(14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.250 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.706 mm <sup>-1</sup>
F(000)	468
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.99 to 69.01°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	11843
Independent reflections	2133 [R <sub>int</sub> = 0.054]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2133 / 0 / 151
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0399, wR <sub>2</sub> = 0.1198
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0455, wR <sub>2</sub> = 0.1259
Extinction coefficient	0.0141(14)
Largest diff. peak and hole	0.115 and -0.182 e/Å <sup>3</sup>

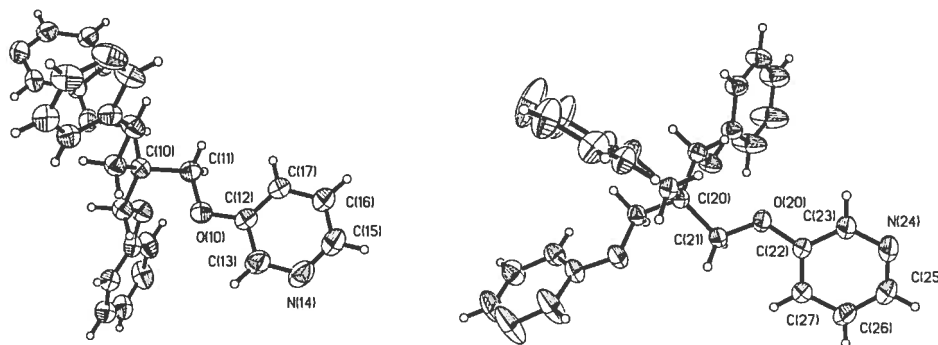


ORTEP view of the C<sub>25</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

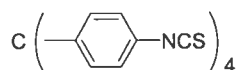


Table 32. Crystal data and structure refinement for C<sub>25</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub>.

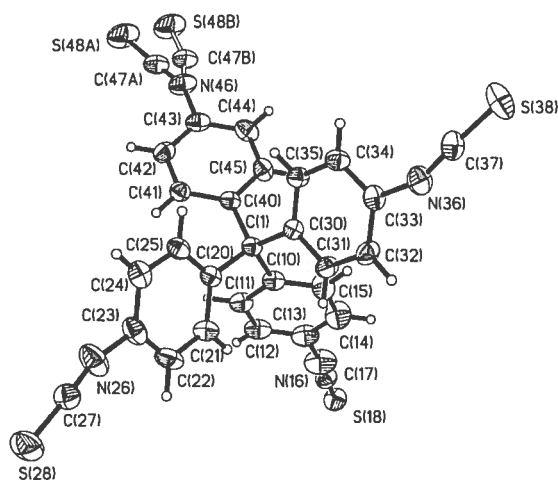
Identification code	JIW738
Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	444.48
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I4 <sub>1</sub> /a
Unit cell dimensions	a = 16.5686(4) Å      α = 90° b = 16.5686(4) Å      β = 90° c = 17.3434(10) Å     γ = 90°
Volume	4761.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.240 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.701 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1872
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.69 to 69.00°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	17866
Independent reflections	2209 [R <sub>int</sub> = 0.100]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2209 / 0 / 150
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0575, wR <sub>2</sub> = 0.1774
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0650, wR <sub>2</sub> = 0.1854
Extinction coefficient	0.0013(2)
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.250 e/Å <sup>3</sup>



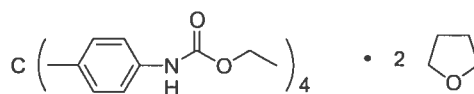
ORTEP view of the C<sub>25</sub> H<sub>24</sub> N<sub>4</sub> O<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 34. Crystal data and structure refinement for C<sub>29</sub> H<sub>16</sub> N<sub>4</sub> S<sub>4</sub>.

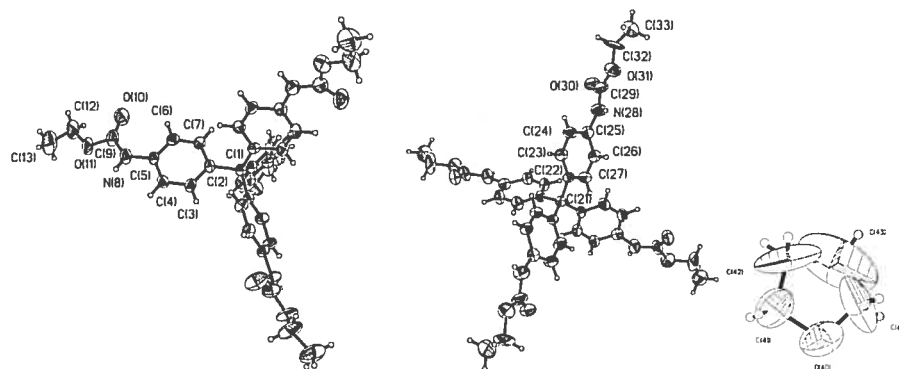
Identification code	JIW336
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
Formula weight	548.70
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 11.6490(1) Å    α = 90° b = 11.4547(1) Å    β = 95.89° c = 20.5132(1) Å    γ = 90°
Volume	2722.75(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.339 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.407 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1128
Crystal size	0.44 x 0.20 x 0.16 mm
Theta range for data collection	4.19 to 72.91°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -13 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	33047
Independent reflections	5381 [R <sub>int</sub> = 0.026]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5900 and 0.3600
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5381 / 0 / 341
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0609, wR <sub>2</sub> = 0.1727
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0711, wR <sub>2</sub> = 0.1810
Largest diff. peak and hole	0.963 and -0.517 e/Å <sup>3</sup>



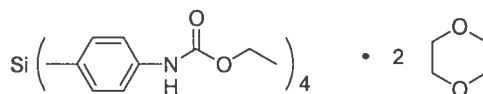
ORTEP view of the C<sub>29</sub> H<sub>16</sub> N<sub>4</sub> S<sub>4</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 34. Crystal data and structure refinement for C<sub>45</sub> H<sub>56</sub> N<sub>4</sub> O<sub>10</sub>.

Identification code	JIW365
Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>
Formula weight	812.94
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I-4
Unit cell dimensions	a = 24.9135(8) Å    α = 90° b = 24.9135(8) Å    β = 90° c = 7.1597(2) Å    γ = 90°
Volume	4443.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.215 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.703 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1736
Crystal size	0.35 x 0.13 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.51 to 73.68°
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 20, -8 ≤ l ≤ 5
Reflections collected	10595
Independent reflections	2750 [R <sub>int</sub> = 0.029]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2750 / 0 / 268
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0688, wR <sub>2</sub> = 0.1599
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1304, wR <sub>2</sub> = 0.1795
Absolute structure parameter	0.0(4)
Largest diff. peak and hole	0.316 and -0.154 e/Å <sup>3</sup>

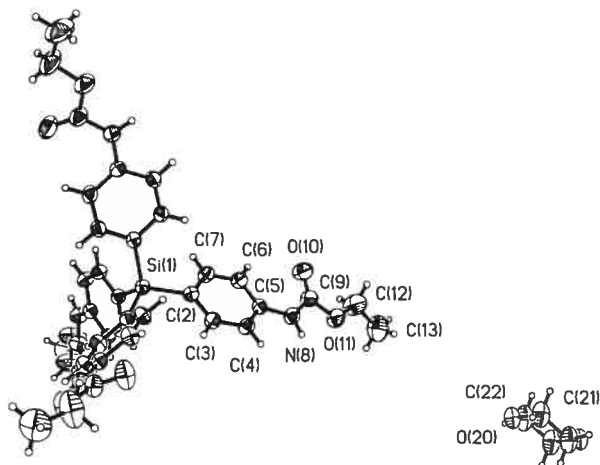


ORTEP view of the C<sub>45</sub> H<sub>56</sub> N<sub>4</sub> O<sub>10</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

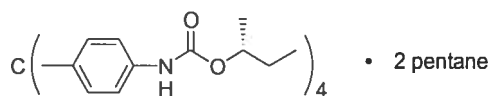


**Table 35.** Crystal data and structure refinement for C<sub>44</sub> H<sub>56</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub> Si.

Identification code	JIW371	
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub> Si	
Formula weight	861.02	
Temperature	293(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P <sub>4</sub> <sub>2</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 17.7781(2) Å	α = 90°
	b = 17.7781(2) Å	β = 90°
	c = 7.19040(10) Å	γ = 90°
Volume	2272.60(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.258 mg/mm <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.995 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	916	
Crystal size	0.40 x 0.16 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	3.52 to 72.89°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	15976	
Independent reflections	2240 [R <sub>int</sub> = 0.025]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7800	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2240 / 0 / 139	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0724, wR <sub>2</sub> = 0.2024	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0879, wR <sub>2</sub> = 0.2160	
Largest diff. peak and hole	0.364 and -0.162 e/Å <sup>3</sup>	

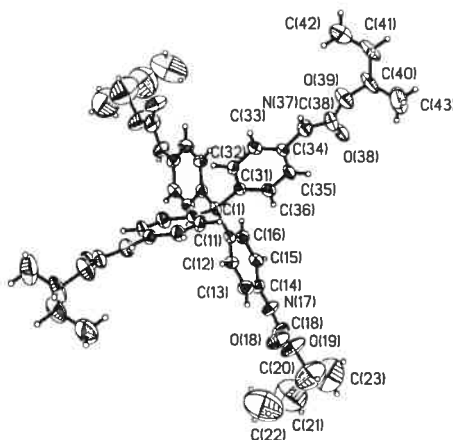


ORTEP view of the C<sub>44</sub> H<sub>56</sub> N<sub>4</sub> O<sub>12</sub> Si compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

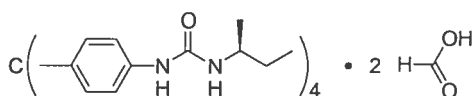


**Table 36.** Crystal data and structure refinement for C<sub>55</sub> H<sub>80</sub> N<sub>4</sub> O<sub>8</sub>.

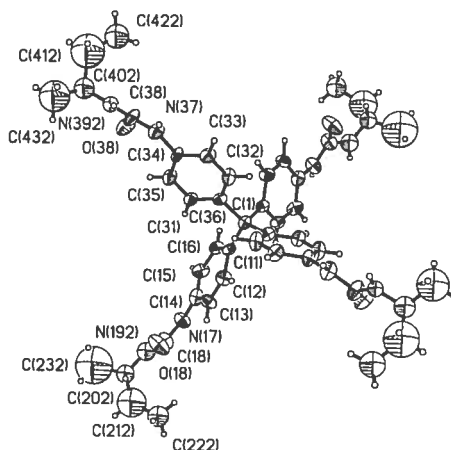
Identification code	JIW377
Empirical formula	C <sub>55</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	925.23
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I41
Unit cell dimensions	a = 17.7201(6) Å    α = 90° b = 17.7201(6) Å    β = 90° c = 16.0845(7) Å    γ = 90°
Volume	5050.6(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.217 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.643 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2008
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.30 mm
Theta range for data collection	3.53 to 73.85°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	16858
Independent reflections	4837 [R <sub>int</sub> = 0.065]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8300 and 0.3100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4837 / 12 / 267
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1022, wR <sub>2</sub> = 0.2493
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1946, wR <sub>2</sub> = 0.2888
Absolute structure parameter	0.1(18)
Largest diff. peak and hole	0.223 and -0.290 e/Å <sup>3</sup>



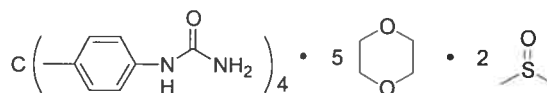
ORTEP view of the C<sub>55</sub> H<sub>80</sub> N<sub>4</sub> O<sub>8</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

Table 37. Crystal data and structure refinement for C<sub>47</sub> H<sub>64</sub> N<sub>8</sub> O<sub>8</sub>.

Identification code	JIW374
Empirical formula	C <sub>47</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	869.06
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I4 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 17.2392(3) Å     α = 90° b = 17.2392(3) Å     β = 90° c = 17.3495(3) Å     γ = 90°
Volume	5156.10(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.120 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.627 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1864
Crystal size	0.90 x 0.70 x 0.50 mm
Theta range for data collection	3.61 to 73.14°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	31370
Independent reflections	4741 [R <sub>int</sub> = 0.037]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.5800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4741 / 37 / 259
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.265
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.1089, wR <sub>2</sub> = 0.2813
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1357, wR <sub>2</sub> = 0.3059
Absolute structure parameter	-0.2(7)
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.413 e/Å <sup>3</sup>

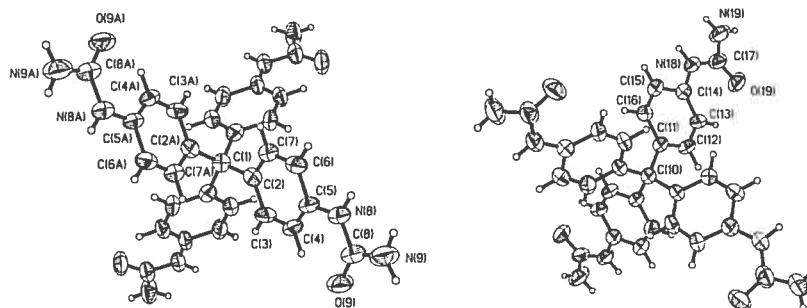


ORTEP view of the C<sub>47</sub> H<sub>64</sub> N<sub>8</sub> O<sub>8</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.



**Table 38.** Crystal data and structure refinement for C<sub>53</sub> H<sub>80</sub> N<sub>8</sub> O<sub>16</sub> S<sub>2</sub>.

Identification code	JIW642
Empirical formula	C <sub>53</sub> H <sub>80</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	1149.37
Temperature	223 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P-4 <sub>2</sub> c
Unit cell dimensions	a = 17.281 (2) Å    α = 90° b = 17.281 (2) Å    β = 90° c = 20.591 (2) Å    γ = 90°
Volume	6148.8 (12) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.242 mg/mm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.366 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2456
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.12 mm
Theta range for data collection	3.34 to 61.88°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	31830
Independent reflections	4715 [R <sub>int</sub> = 0.022]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4715 / 105 / 347
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.249
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0989, wR <sub>2</sub> = 0.2505
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1589, wR <sub>2</sub> = 0.2721
Absolute structure parameter	0.14 (10)
Largest diff. peak and hole	0.310 and -0.227 e/Å <sup>3</sup>



ORTEP view of the C<sub>53</sub> H<sub>80</sub> N<sub>8</sub> O<sub>16</sub> S<sub>2</sub> compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

