

Université de Montréal

**Étude de l'association supramoléculaire à l'état
solide des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec des dérivés
tritycényles fonctionnalisés**

Par

François Raymond

Département de Chimie

Faculté des Arts et Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph. D.)

en chimie

Août 2010

© François Raymond, 2010

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Étude de l'association supramoléculaire à l'état
solide des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec des dérivés
tritycényles fonctionnalisés**

présentée par:

François Raymond

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Martel

président-rapporteur

James D. Wuest

directeur de recherche

Andrea Schmitzer

membre du jury

Jean-François Morin

examineur externe

Carlos Silva

représentant du doyen

À

***Hélène Marchand
et Conrad Raymond***

En mémoire à

***Rose Marchand,
Alma Caron et Télésphore Raymond***

I. Sommaire

Le fullerène C_{60} est une molécule sphérique composée exclusivement d'atomes de carbone. Ce composé possède une surface aromatique convexe homogène et peut s'associer, entre autres, avec des molécules possédant des surfaces aromatiques par des interactions non-covalentes. Le triptycène est une molécule en forme de "Y" qui possède des surfaces aromatiques convexes. Cette molécule possède l'habileté de s'associer avec le C_{60} par des interactions de type π qui sont amplifiées par la complémentarité des surfaces concaves et convexes impliquées dans les arrangements cristallins.

Nous avons synthétisé des dérivés triptycényles portant des groupements fonctionnels aux extrémités des bras de ce noyau de façon à étendre les cavités disponibles pour interagir avec le C_{60} . En effet, nous avons découvert que les atomes de chlore, de brome et d'iode ainsi que les groupements méthyle permettent d'étendre les surfaces disponibles pour interagir avec les fullerènes C_{60} et C_{70} . Nous avons étudié les associations entre les dérivés triptycène et les fullerènes par l'analyse des structures cristallographiques résolues par diffraction des rayons-X. De plus, nous avons étudié les associations entre les molécules considérées par l'analyse des surfaces d'Hirshfeld entourant les fullerènes. Découlant de ces études, l'effet d'amplification des atomes de chlore, de brome et d'iode ainsi que les groupements méthyle a été employé pour identifier de nouveaux solvants aptes à solubiliser efficacement le C_{60} .

Mots clés

Fullerène, C_{60} , C_{70} , triptycène, association supramoléculaire, solubilité du C_{60} , co-cristaux, diffraction des rayons-X, surface d'Hirshfeld.

II. Abstract

The fullerene C₆₀ is a spherical molecule made up exclusively of carbon atoms. The surface of this compound is homogenous, convex and aromatic. As a result, C₆₀ can associate with other aromatic molecules via non-covalent π -stacking interactions to form supramolecular assemblies. The triptycene is a "Y"-shaped molecule with concave aromatic surfaces. This molecule can thereby interact with C₆₀ and form crystals through amplified π -stacking interactions resulting from the concave/convex complementary arrangement.

In the course of our work, we made a series of new triptycene derivatives with functional groups added to the periphery of the aromatic core. In particular, we found that methyl groups, as well as atoms of chlorine, bromine and iodine, can be placed on the extremities of the triptycene core to expand the concave cavities available to interact with C₆₀ and C₇₀. We studied the non-covalent interactions between fullerenes and triptycene derivatives using X-ray crystallography. Furthermore, Hirshfeld surfaces have been used to map the interaction patterns around fullerene surfaces.

In addition, we have found that aromatic solvents that are properly functionalized with halogen atoms and methyl groups have a special ability to solubilize C₆₀.

Keywords

Fullerene, C₆₀, C₇₀, triptycene, supramolecular association, C₆₀ solubility, co-crystals, X-ray diffraction, Hirshfeld surface.

III. Remerciements

Au cours de toutes ces années passées à l'Université de Montréal, j'ai eu la chance de rencontrer plusieurs individus qui ont su m'enrichir de par leur présence dans l'entourage du groupe de recherche au sein duquel j'ai accompli ce travail de recherche.

En premier lieu, merci au grand chef, James D. Wuest, pour tout et surtout pour m'avoir accordé la liberté de mener mes recherches à ma guise. Je tiens aussi à remercier Solaris Chem inc. de même que Pierre-Louis Brunner pour son amitié et pour sa contribution exceptionnelle apportée à ce travail de recherche. Je tiens aussi à remercier particulièrement le Dr. Thierry Maris pour tout son travail accompli en cristallographie.

De plus, je désire remercier les professeurs Richard Martel, Michel Côté, Carlos Silva et Ricardo Izquerido de même que tous les membres du groupe des nanolunchs. Vos commentaires m'ont été d'une grande utilité. En outre, merci à tous les membres du groupe Wuest, anciens ou actuels, que j'ai pu côtoyer et qui ont contribué à ma réussite. Parmi ceux-ci, je tiens à remercier particulièrement Marie-Ève Perron, Sylvain Essiembre, Lyne Laurin, Olivier Lebel, Patrick E. Ryan, Éric Demers, Adam Duong, Fatima Helzy, Huy Che-Quang, João-Nicolas Blair-Pereira, Pierre-Marc Arseneault, Jean-Sébastien Mailloux, Dominic Laliberté, Daniel Beaudoin et Sharon Lie.

Mais aussi, merci à mes parents Conrad et Hélène Raymond qui ont su me transmettre des valeurs telles la persévérance, l'intégrité, de même que le goût du savoir. Ces valeurs se sont avérées essentielles dans l'accomplissement de ce travail. Merci à mes frères Ghislain et Pierre pour leur présence et leurs encouragements. Cette litanie ne saurait prendre fin sans remercier ma charmante épouse, Nathalie Taillon, ainsi que mes deux trésors Anne-Marie et Alice Raymond. Je vous aime.

IV. Table des matières

I-	Sommaire.....	iv
II-	Abstract.....	v
III-	Remerciements	vi
IV-	Table des matières.....	viii
V-	Liste des figures.....	xiii
VI-	Liste des graphiques.....	xxv
VII-	Liste des tableaux.....	xxvi
VIII-	Liste des schémas.....	xxx
IX-	Liste des abréviations.....	xxxix
1-	Généralités concernant les fullerènes C ₆₀ et C ₇₀	1
1.1-	Introduction.....	2
1.1.1-	Structure du C ₆₀	2
1.1.2-	Structure du C ₇₀	5
1.1.3-	Un peu de nomenclature	6
1.1.4-	La chimie des fullerènes, un domaine en pleine ébullition	8
1.2-	Vers une étude de l'association supramoléculaire des dérivés triptycényles avec les fullerènes C ₆₀ et C ₇₀	10
2-	Association supramoléculaire des fullerènes C ₆₀ et C ₇₀	14
2.1-	Facteurs énergétiques impliqués	15
2.1.1-	Les forces de van der Waals	15
2.1.2-	Les interactions électrostatiques.....	15
2.1.3-	Le transfert de charge.....	16
2.1.4-	La désolvatation	16
2.2-	Les interactions non covalentes avec les fullerènes	16
2.2.1-	Les empilements $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$	17
2.2.2-	Les interactions C-H $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$	18
2.2.3-	Les interactions C-halogène $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$	19
2.3-	Les récepteurs à fullerènes à surfaces concaves	21

2.3.1-	Les calix[n]arènes.....	22
2.3.2-	Les corannulènes	24
2.3.3-	Les nanoanneaux ("nanorings").....	25
2.3.4-	Le triptycène, l'azatriptycène et le dianthracène.....	26
2.3.5-	Plusieurs autres exemples	27
2.3.6-	Association de molécules concaves avec les C ₇₀	29
3-	Solubilité du C ₆₀ dans différents solvants organiques.....	30
3.1-	Généralités	31
3.2-	Les données issues de la littérature.....	32
3.3-	Des constatations	39
4-	La conception des dérivés triptycényles fonctionnalisés.....	42
4.1-	Le triptycène.....	43
4.2-	Structure du cristal CEMNUD	45
4.3-	Les triptycènes fonctionnalisés	47
4.4-	Synthèse des dérivés triptycényles fonctionnalisés.....	49
4.4.1-	Halogénéation du triptycène	50
4.4.2-	Hexaméthyltriptycène	52
4.4.3-	Hexacyanotriptycène	52
4.4.4-	Hexanitrotriptycène	53
4.4.5-	Hexaaminotriptycène	53
4.4.6-	Dérivé benzimidazole 46	54
4.4.7-	Dérivé benzimidazolone 47	54
5-	Les surfaces d'Hirshfeld.....	55
5.1-	Fondements.....	56
5.2-	Propriétés des surfaces d _e et d _i	56
5.3-	Propriétés des surfaces d _{norm}	58
5.4-	Note sur les longueurs de liaisons C-H.....	59
5.5-	Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld	60
5.6-	Utilisation des surfaces d'Hirshfeld dans cette thèse	63
6-	Structures cristallines des dérivés triptycényles	64
6.1-	Structure du cristal d'hexachlorotriptycène, JW1222	65
6.2-	Structure du cristal d'hexabromotriptycène, JW1396.....	69

6.3-	Structure du cristal d'hexaiodotriptycène, JW1412.....	73
6.4-	Structure du cristal d'hexaméthyltriptycène, JW1236	77
6.5-	Structure du cristal d'hexanitrotriptycène, JIW893	80
6.6-	Structure du cristal du dérivé benzimidazole 46 , JW1154.....	84
6.7-	Structure du cristal de triptycène	87
6.8-	Constatations générales.....	89
7-	Paramètres servant à l'identification des contacts rapprochés entre le C ₆₀ et les molécules voisines.....	91
7.1-	L'orientation des fullerènes	92
7.2-	Des paramètres d'analyse	94
8-	Angle de déviation à la tangente (α).....	99
8.1-	Un exemple particulier et une collecte de données	100
8.2-	Le cas du benzène dans la structure JUGCET	101
8.2.1-	Analyse du benzène basée sur les atomes C73 à C78	101
8.2.2-	Analyse du benzène basée sur les atomes C61 à C66	105
8.2.3-	Un tableau récapitulatif	106
8.3-	Études d'autre structures contenant des molécules aromatiques planaires.....	107
8.3.1-	Le bromobenzène dans la structure HOSJAA	108
8.3.2-	Le 1,3,5-triphénylbenzène dans la structure HULLEF.....	108
8.3.3-	Le phénol dans le cristal QAVJON.....	109
8.3.4-	Le N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine dans le cristal TONDUV02.....	111
8.3.5-	Le ferrocène dans le cristal KUVNOE01	113
8.3.6-	La molécule de 2,2',6,6'-tétraphényldipyranylidène dans le cristal NIYBOM.....	113
8.4-	Études de quelques molécules concaves.....	114
8.4.1-	Le triptycène dans le cristal CEMNUD	114
8.4.2-	L'azatriptycène dans le cristal CEMPAL	116
8.4.3-	Le dianthracène dans le cristal PASQAB	117
8.4.4-	Le calix[5]arène dans le cristal ADACIR.....	118
8.4.5-	Le macrocycle de nickel (II) dans le cristal PIQHOM.....	119
8.5-	Représentation graphique	121

9-	Association du C_{60} avec l'hexachlorotriptycène	128
9.1-	Structure du cristal JW1226, $C_{60} \bullet 2 C_{20}H_8Cl_6 \bullet C_6H_6$	129
9.1.1-	Analyse générale.....	129
9.1.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	135
9.1.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexachlorotriptycène	139
9.1.4-	Constatations générales	141
9.2-	Structure du cristal JW1231, $C_{60} \bullet C_{20}H_8Cl_6 \bullet 2 C_9H_{12}$	142
9.2.1-	Analyse générale.....	142
9.2.2-	Surface d'Hirshfeld de l'hexachlorotriptycène	147
9.2.3-	Constatations générales	148
10-	Association du C_{60} avec l'hexabromotriptycène	149
10.1-	Structure du cristal JW1355, $C_{60} \bullet C_{20}H_8Br_6$	150
10.1.1-	Analyse générale	150
10.1.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	156
10.1.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène.....	159
10.1.4-	Constatations générales.....	162
10.2-	Structure du cristal JW1347, $C_{60} \bullet C_{20}H_8Br_6 \bullet 2 C_9H_{12}$	163
10.2.1-	Analyse générale	163
10.2.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	167
10.2.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène	169
10.2.4-	Constatations générales.....	170
11-	Association du C_{60} avec l'hexaiodotriptycène	171
11.1-	Structure du cristal JW1340, $C_{60} \bullet C_{20}H_8I_6$	172
11.1.1-	Analyse générale	172
11.1.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	179
11.1.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène.....	182
11.1.4-	Constatations générales.....	184
11.2-	Structure du cristal JW1338, $C_{60} \bullet C_{20}H_8I_6 \bullet 2 C_9H_{12}$	185
11.2.1-	Analyse générale	185
11.2.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	190
11.2.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène.....	191
11.2.4-	Constatations générales.....	193

12-	Association du C_{60} avec l'hexaméthyltritycène.....	194
12.1-	Structure du cristal JW1343, $C_{60} \bullet C_{26}H_{26} \bullet 2 C_9H_{12}$	195
12.1.1-	Analyse générale	195
12.1.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{60}	199
12.1.3-	Surface d'Hirshfeld de l'hexaméthyltritycène.....	200
12.1.4-	Constatations générales.....	202
13-	Généralités sur l'association des dérivés triptycène avec le C_{60}	203
14-	Association des dérivés triptycényles halogénés avec le C_{70}	211
14.1-	Introduction.....	212
14.2-	Structure du cristal JW1436, $C_{70} \bullet 2 C_{20}H_8Br_6 \bullet C_2H_2Cl_4$	212
14.2.1-	Analyse générale	212
14.2.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{70}	215
14.2.3-	En résumé.....	217
14.3-	Structure du cristal JW1208, $C_{70} \bullet C_{20}H_8Br_6 \bullet C_8H_{10}$	218
14.3.1-	Analyse générale	218
14.3.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{70}	221
14.3.3-	En résumé.....	224
14.4-	Structure du cristal JW1439, $C_{70} \bullet C_{20}H_8I_6 \bullet C_2H_2Cl_4$	224
14.4.1-	Analyse générale	224
14.4.2-	Surface d'Hirshfeld du C_{70}	228
14.4.3-	En résumé.....	230
15-	Solubilité du C_{60} dans certains composés aromatiques halogénés liquides à température de la pièce	231
15.1-	Introduction.....	232
15.2-	La courbe d'étalonnage.....	232
15.3-	Validation de la méthode.....	237
15.4-	Solubilité du C_{60} dans les dérivés halogénés du toluène	241
15.5-	Solubilité du C_{60} dans quelques autres solvants aromatiques halogénés	247
15.6-	En résumé.....	251
16-	Conclusions et perspectives futures.....	253
16.1-	Les dérivés triptycényles fonctionnalisés.....	255
16.2-	Associations dérivés triptycényles / fullerènes C_{60} et C_{70}	255

16.3-	Angle de déviation à la tangente (α).....	257
16.4-	Solubilité du C ₆₀ dans des solvants aromatiques halogénés.....	258
16.5-	Perspectives futures.....	258
17-	Références.....	261
18-	Experimental section.....	274
18.1-	General information.....	275
18.2-	Synthesis of organic compounds.....	276
18.2.1-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexachlorotriptycene (8).....	276
18.2.2-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexabromotriptycene (9).....	277
18.2.3-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexaiodotriptycene (10).....	278
18.2.4-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexamethyltriptycene (11).....	279
18.2.5-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexanitrotriptycene (43).....	280
18.2.6-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexaaminotriptycene (44).....	281
18.2.7-	Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexacyanotriptycene (45).....	282
18.2.8-	Synthesis of benzimidazole derivative 46	283
18.2.9-	Synthesis of benzimidazolone derivative 47	284
18.3-	General procedure for the growth of fullerene/triptycene co-crystals.....	284
18.4-	HPLC analysis.....	285
18.4.1-	General procedure for sample preparation.....	285
18.4.2-	Extended procedure.....	285
18.4.3-	HPLC instrumentation.....	286

V. Liste des figures

Figure 1: Lauréats du prix Nobel de chimie de 1996 : A) Robert F. Curl Jr. B) Sir Harold W. Kroto. C) Richard E. Smalley.....	2
Figure 2: Plusieurs représentations d'une molécule de C_{60} (<u>1</u>). A) Représentation simplifiée. B) Représentation de type boules et bâtonnets. C) Représentation de type occupation de l'espace. D) Analogie avec un ballon de soccer.	3
Figure 3: Mesure du caractère "s" des orbitales "p" en fonction de l'angle de pyramidalisation des atomes de carbone dans les systèmes π pour différents fullerènes (image tirée de la référence ⁹).	4
Figure 4: Plusieurs représentations d'une molécule de C_{70} . A) Représentation simplifiée. B) Représentation de type boules et bâtonnets. C) Représentation de type occupation de l'espace. D) Analogie avec un ballon de rugby.	6
Figure 5: Biosphère de Montréal. Encadré: illustration de Richard Buckminster Fuller réalisée par B. Artzybasheff (1964).	7
Figure 6: A) Le nanocamion <u>3</u> . B) Représentation de type occupation de l'espace d'une molécule analogue où les groupements dodécyles ont été remplacés par des méthyles.....	8
Figure 7: Représentation schématique de différents types de polymères incluant des noyaux C_{60} (image tirée de la référence ⁴³).	9
Figure 8: Exemples de composés chimiques comportant un noyau C_{60}	10
Figure 9: Quelques dérivés triptycényles étudiés dans ce travail.....	11
Figure 10: Interaction $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre une molécule de phénol et une molécule de C_{60} dans le cristal QAVJON. ⁸⁸ A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation en boules et bâtonnets. La distance qui sépare le centroïde du phénol et un atome de carbone appartenant au C_{60} est de 3.264 Å. C) Vue illustrant la superposition du phénol sur la molécule de C_{60}	18
Figure 11: Interaction C-H $\cdots\pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre une molécule de phénol et un C_{60} dans le cristal QAVJON. ⁸⁸ A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation en boules et bâtonnets. La distance C-H $\cdots C_{\text{fullerène}}$ est de 2.838 Å.....	19
Figure 12: A) Contacts rapprochés C-F $\cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal YECJOG. ⁹⁵ B) Contacts rapprochés C-Cl $\cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal SASMAB (distance en Å). ⁹⁶	20
Figure 13: A) Contacts rapprochés C-Br $\cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal PEHGEP. ¹⁰¹ B) Contacts rapprochés C-I $\cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal QADQIV (distances en Å). ¹⁰²	21
Figure 14: Dérivés calix[n]arène et oxacalix[3]arène employés pour former des cristaux incluant des molécules de C_{60}	23
Figure 15: A) Molécule de C_{60} associée avec le calix[5]arène <u>21</u> dans la cristal TUDCOK. ¹¹⁰ B) Molécule de C_{60} associée avec le dimère calix[5]arène <u>22</u> dans le cristal MEQGIY. ¹²⁰	24

Figure 16: Quelques dérivés corannulène interagissant avec le C ₆₀	25
Figure 17: Quelques nanoanneaux pouvant interagir de façon non covalente avec certains dérivés fullerène.	26
Figure 18: Association du C ₆₀ dans les cavités concaves des molécules de triptycène (7), d'azatriptycène (33) et de dianthracène (34).	27
Figure 19: Association du C ₆₀ dans les cavités concaves du macrocycle de nickel 35 , du dimère métalloporphyrine de nickel 36 et du dérivé bis(éthylènedithio) tétrathiafulvalène 37	28
Figure 20: Un triptyque est constitué par trois panneaux de bois, recouverts de cire d'abeille, reliés entre eux.	44
Figure 21: Plusieurs représentations de la molécule de triptycène (7). A) Boules et bâtonnets. B) Occupation de l'espace; vue où les plans des cycles aromatiques sont perpendiculaires au plan de la feuille. C) Occupation de l'espace; vue où l'un des bras est parallèle au plan de la feuille. 45	
Figure 22: Association du C ₆₀ avec des molécules de triptycène dans le cristal CEMNUD. ¹²⁹ A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation en boules et bâtonnets (distances en Å).....	47
Figure 23: Évaluation de la longueur des bras (en Å) de quelques dérivés triptycényles modélisés (MM2). A) Triptycène (7). B) Hexachlorotriptycène (8). C) Hexabromotriptycène (9). D) Hexaiodotriptycène (10).	48
Figure 24: Quelques dérivés triptycényles fonctionnalisés qui ont été synthétisés dans la cadre de ce travail de recherche.....	49
Figure 25: A) Surface d'Hirshfeld (d _e) du triphénylène dans le cristal TRIPHE11 ²²⁵ et quelques une des molécules voisines entourant cette surface. B) Vue montrant la molécule associée avec cette surface.	57
Figure 26: Surface d'Hirshfeld (d _{norm}) du cristal de triphénylène TRIPHE11 ²²⁵ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.	59
Figure 27: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du triphénylène dans le cristal TRIPHE11. ²²⁵ A) Couples (d _i , d _e) de tous les contacts interatomiques. B) Surface d'Hirshfeld (d _e). C) Détail des points (d _i , d _e) qui découlent des contacts C···C intermoléculaires. L'étiquette ① identifie la zone de points issue des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. D) Ensemble des points (d _i , d _e) provenant des contacts H···H intermoléculaires. L'étiquette ② marque les points issus des contacts rapprochés limites entre les atomes d'hydrogène. E) Détail des points (d _i , d _e) qui découlent des contacts entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette ③ identifie les points issus des contacts rapprochés C···H significatifs. F) Détail des points (d _i , d _e) provenant des contacts entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes de carbone situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette ④ identifie des points issus de contacts rapprochés H···C significatifs.	62
Figure 28: Association de deux molécules d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1222. A) Représentation de type occupation de l'espace. B) Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-Cl···π (distances en Å).....	66

Figure 29: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexachlorotriptycène JW1222. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches. 67

Figure 30: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1222. **A)** L'étiquette ① indique des taches rouges issues de certains contacts rapprochés limites H...H. L'étiquette ② montre des contacts C-Cl...C attribuables à des interactions de type C-Cl... π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. L'étiquette ③ montre des points rouges qui résultent de contacts C-Cl...H. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C. 68

Figure 31: Association de deux molécules d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1396. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-Br... π (distances en Å). 70

Figure 32: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexabromotriptycène JW1396. **A)** Vue d'une tranche au sein de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches. 71

Figure 33: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1396. **A)** L'étiquette ① identifie des marques qui sont issues de contacts C-Br...H. Les points rouges, portant l'étiquette ②, indiquent l'existence de contacts C-Br...C attribuables à des interactions de type C-Br... π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. L'étiquette ③ identifie des contacts Br...Br. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C. 72

Figure 34: Association de deux molécules d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1412. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type ellipsoïde (probabilité de 50 %) et illustration des interactions C-I... π (distances en Å). 74

Figure 35: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexaiodotriptycène JW1412. **A)** Vue d'une tranche au sein de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches. 75

Figure 36: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1412. **A)** L'étiquette ① indique des taches rouges qui sont issues de contacts I...I. L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts C-I...H. L'étiquette ③ indique des contacts C-I...C attribuables à des interactions C-I... π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C. 76

Figure 37: Association de deux molécules d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1236. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-H... π (distances en Å). 78

Figure 38: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexaméthyltriptycène JW1236. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches. 79

Figure 39: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1236. **A)** L'étiquette ① identifie des taches rouges qui sont issues des contacts rapprochés limites H···H entre un atome d'hydrogène benzylique et un atome d'hydrogène lié à un cycle aromatique. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette ②, indiquent la présence de contacts C-H···C associés à des interactions de type C-H··· π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C. 80

Figure 40: Association de deux molécules d'hexanitrotriptycène dans le cristal JIW893. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation ellipsoïde (probabilité 50 %) et illustration des contacts rapprochés entre les atomes O3···C8, O3···C9 et O3···H9. 81

Figure 41: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexanitrotriptycène JIW893. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque molécule est entourée par quatre molécules voisines. **B)** Juxtaposition des tranches. 82

Figure 42: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexanitrotriptycène dans le cristal JIW893. **A)** L'étiquette ① identifie des taches rouges qui résultent des contacts rapprochés O···C qui ont lieu entre les atomes O3 et C8, C9. L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts rapprochés O1···H9. La tache rouge, qui est identifiée par l'étiquette ③, résulte du contact O5···C5 qui est issu de l'emboîtement du troisième bras par une molécule voisine chapeautant cette section. **B)** Rotation de 60° par rapport à l'image A et détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C. 83

Figure 43: Détail de l'arrangement des molécules de triptycène dans le cristal JW1154. Les contacts N-H···N s'agencent de façon linéaire tel que souligné par les lignes pointillées noires. Les distances séparant les atomes d'hydrogène et d'azote varient de 1.944 Å à 2.007 Å. 86

Figure 44: **A)** Représentation de type occupation de l'espace des molécules établissant des contacts rapprochés significatifs avec la molécule dépeinte en jaune. **B)** Positionnement relatif des molécules prenant la forme d'un dimère (distances en Å). Représentation de type ellipsoïde (probabilité 50%). 86

Figure 45: Contacts rapprochés C···H et H···H dans le cristal TRIPCN02 (distances en Å). 88

Figure 46: Empilement des tranches de triptycène dans le cristal TRIPCN02. Des molécules adoptant la même orientation sont juxtaposées à l'intérieur d'une tranche. Ces tranches se superposent et complètent ainsi le réseau. 88

Figure 47: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du triptycène dans le cristal TRIPCN02. **A)** Les taches rouges qui sont identifiées par l'étiquette ① sont issues de contacts rapprochés C···H. L'étiquette ② marque des contacts H···H. **B)** Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. 89

Figure 48: Représentation sous forme d'ellipsoïdes (probabilité de 50 %) des C₆₀ dans les arrangements cristallins étudiés dans cette thèse. **A)** Grandes ellipsoïdes. **B)** Superposition de plusieurs orientations. 92

Figure 49: Interpénétration des rayons de van der Waals. Le centroïde du C_{60} est représenté par la petite sphère bleue (étiquette ①). Deux rayons ont été choisis pour représenter le volume de van der Waals du C_{60} . Le plus petit rayon porte l'étiquette ② et le plus grand, l'étiquette ③. Il y a contact rapproché significatif lorsque le rayon de van der Waals d'un atome voisin interpénètre la sphère de van der Waals limitée par le plus petit rayon (étiquette ④). Il y a présence d'un contact superficiel lorsque le rayon de van der Waals d'un atome voisin interpénètre la sphère de van der Waals limitée par le plus grand rayon (étiquette ⑤). 95

Figure 50: **A)** Représentation de type occupation de l'espace d'une molécule d'hexachlorotriptycène interagissant avec un C_{60} dans la structure JW1226. **B)** Angle de déviation à la tangente (α) associée à la position relative qu'occupe le plan d'un cycle benzénique par rapport à la tangente translatée de la sphère du C_{60} 100

Figure 51: Angle de déviation à la tangente (α) d'une molécule de benzène dans le cristal JUGCET (atomes C73 à C78).²⁴⁰ **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets. Le trait pointillé vert relie les centroïdes. Le trait pointillé noir représente la tangente translatée propre à la sphère vue sous cet angle. Le trait pointillé bleu illustre le plan (vu de côté) occupé par la molécule de benzène. **C)** Rotation de 35° qui illustre les atomes appartenant à la molécule de benzène. 102

Figure 52: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour la molécule de benzène composée des atomes C73 à C78. **A)** Vue de côté. **B)** Rotation de 35° 103

Figure 53: Définition des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour la molécule de benzène composée des atomes C61 à C66. **A)** Vue de côté. **B)** Rotation de 35° 106

Figure 54: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour les molécules de phénol A et B dans le cristal QAVJON.⁸⁸ 110

Figure 55: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour les cycles A et B du triptycène qui interagissent avec le C_{60} dans le cristal CEMNUD.¹²⁹ 115

Figure 56: Illustration d'une molécule de calix[5]arène interagissant avec une molécule de C_{60} dans le cristal ADACIR.¹¹² Représentation des points servant à la détermination des angles α associés aux cycles C et D. 118

Figure 57: Illustration d'un macrocycle de nickel (II) interagissant avec une molécule de C_{60} dans le cristal PIQHOM.¹³¹ Représentation des points servant à la détermination des angles α associés aux cycles A et B. 120

Figure 58: Détermination de l'angle de déviation à la tangente limite (α_{lim}). **A)** Molécule de benzène surmontant une molécule de C_{60} . Le plan occupé par le benzène est parallèle à la tangente de la sphère. La valeur de la distance séparant les centroïdes de ces molécules (6.774 Å) provient du cristal JUGCET.²⁴⁰ **B)** Triangle droit obtenu en reliant le centroïde du fullerène (c), le centroïde du benzène (b) et un atome de carbone appartenant à cette molécule (a). **C)** Triangle isocèle obtenu lorsque la distance ACC (droite a'c) est égale à la distance CC (droite bc, 6.774 Å). La migration de l'atome de carbone (dépeint en jaune) de a vers a' induit un angle dont le sommet est occupé par le point b. C'est l'angle de déviation à la tangente limite (α_{lim}). **D)** Grossissement de la région illustrant l'angle α_{lim} . La valeur de cet angle est obtenue par la

soustraction suivante : $90^\circ - \beta$. L'angle β est déterminé par trigonométrie, $\beta = \cos^{-1}(0.688 / 6.774) = 84.2^\circ$. L'angle α_{lim} est donc de 5.8° 125

Figure 59: **A)** Arrangement des molécules d'hexachlorotriptycène et de benzène autour du C_{60} dans le cristal JW1226. **B)** Arrangement de six molécules d'hexachlorotriptycène autour du C_{60} . **C)** Arrangement des quatre molécules résiduelles autour du C_{60} suivant le retrait de deux molécules d'hexachlorotriptycène se faisant face. **D)** Arrangement de deux molécules d'hexachlorotriptycène autour du C_{60} 130

Figure 60 : Dispersion des molécules de C_{60} dans la maille élémentaire du cristal JW1226..... 131

Figure 61: Positionnement relatif d'une molécule d'hexachlorotriptycène et du C_{60} dans le cristal JW1226. Illustration des distances (en Å) entre le centroïde du C_{60} et de certains atomes constituant l'hexachlorotriptycène..... 132

Figure 62: Superposition de l'un bras d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226. Ce bras recouvre les atomes C14, C15 et C19 (liens 5,6 et 6,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique de l'hexachlorotriptycène. La distance entre ce point et l'atome C14 est de 3.302 Å. 134

Figure 63: Angle α d'un cycle aromatique à six membres d'un bras de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226..... 135

Figure 64: Surface d'Hirshfeld du C_{60} dans le cristal JW1226. **A)** Représentation du d_e . L'étiquette ① exhibe un motif en forme de fleur à 6 pétales. **B)** Représentation d_{norm} . L'étiquette ② indique la présence de contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **C)** Détail de la molécule de C_{60} sous la surface d'Hirshfeld. **D)** Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. 136

Figure 65: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld entourant le fullerène dans le cristal JW1226. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. **B)** Détail des points découlant des contacts $C \cdots C$ intermoléculaires. L'étiquette ① identifie des points issus des contacts rapprochés entre ces atomes. **C)** Détail des points découlant des contacts $C \cdots Cl$. L'étiquette ② marque la région limite où les valeurs (d_i , d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés. **D)** Détail des points qui découlent des contacts $C \cdots H$. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la dispersion de points. Les valeurs (d_i , d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés. 138

Figure 66: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226. **A)** L'étiquette ① montre des taches rouges qui résultent de contacts rapprochés $Cl \cdots H$. L'étiquette ② identifie une molécule de benzène recouvrant un hydrogène situé en tête de pont. **B)** Vue de l'environnement moléculaire du triptycène considéré. **C)** Rotation de 90° en rapport à l'image A. L'étiquette ③ identifie des points qui résultent des contacts $H \cdots Cl$ réciproques de ceux identifiés par l'étiquette. L'étiquette ④ indique des contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** Rotation de 90° par rapport à l'image C. 140

Figure 67: Contacts $Cl \cdots H$ (en Å) dans le cristal JW1226. **A)** Vue du côté surmonté par une molécule de benzène. **B)** Vue du côté opposé. 141

Figure 68: Réseau tridimensionnel du cristal JW1231. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules de triptycène ceinturent un C_{60} dépeint en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches. 143

- Figure 69: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1231. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches..... 143
- Figure 70: Positionnement relatif d'une molécule d'hexachlorotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1231..... 144
- Figure 71: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. Ce bras recouvre les atomes C3, C4, C5 et C8 (liens 5,6 et 6,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexachlorotriptycène. La distance entre ce point et l'atome C4 est de 3.222 Å..... 146
- Figure 72: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. **A)** L'étiquette ① identifie le 1,3,5-triméthylbenzène qui surmonte un atome d'hydrogène situé en tête de pont. **B)** L'étiquette ② marque des taches rouges qui indiquent la présence de contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$ 147
- Figure 73: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. **B)** Détail des points découlant des contacts $C \cdots C$ intermoléculaires. L'étiquette ① exhibe l'extrémité de la zone identifiant des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. 148
- Figure 74: Détail du réseau observé dans le cristal JW1355. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque C_{60} est ceinturé par trois molécules d'hexabromotriptycène. **B)** Juxtaposition des tranches..... 151
- Figure 75: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** Molécules composant la maille élémentaire. **B)** Représentation de type occupation de l'espace des C_{60} dans une maille élémentaire. **C)** Représentation de type bâtonnets des C_{60} dans une maille élémentaire (distances en Å)..... 152
- Figure 76: Positionnement relatif d'une molécule d'hexabromotriptycène et de C_{60} dans le cristal JW1355. Illustration des distances (en Å) entre le centroïde du C_{60} et certains atomes de l'hexabromotriptycène. 152
- Figure 77: Contact rapproché impliquant les atomes H33 et C15 dans le cristal JW1355 (distances en Å)..... 155
- Figure 78: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. Ce bras recouvre les atomes C2 et C30 (lien de type 5,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexabromotriptycène (distances en Å)..... 155
- Figure 79: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** L'étiquette ① montre une section de hexabromotriptycène ceinturant le C_{60} . L'étiquette ② exhibe une tache rouge intense qui résulte d'une interaction $C-H \cdots \pi$. L'étiquette ③ indique un point rouge qui identifie un contact entre des molécules de C_{60} . L'étiquette ④ montre les surfaces concaves qui résultent de la proximité d'atomes de brome. **B)** Illustration des molécules entourant le C_{60} . **C)** L'étiquette ⑤ indique des taches rouges issues de contacts $Br \cdots C$. L'étiquette ⑥ montre des taches rouges qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. **D)** Illustration du C_{60} sous la surface d'Hirshfeld..... 157

Figure 80: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** Totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface. **B)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone considérée. **C)** Contacts interatomiques C...H (étiquette ②). **D)** Contacts interatomiques C...Br (étiquette ③)..... 158

Figure 81: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. **A)** L'étiquette ① indique un point rouge qui résulte d'un contact rapproché H...Br. L'étiquette ② montre une grande tache rouge qui indique un contact rapproché $H_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** L'étiquette ③ pointe vers des taches qui résultent de contacts $Br_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ④ exhibe des marques qui identifient des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$ issus des empilements de type π . **C)** Rotation de 90° par rapport à l'image A. **D)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du dérivé triptycényle considéré. 160

Figure 82: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $H \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** Détail des points (d_i , d_e) qui découlent des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② identifie les points issus des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. **C)** Contacts interatomiques rapprochés $Br \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ③ pointe vers l'extrémité de la zone construite à partir de ces contacts. **D)** Détail des points qui résultent des contacts $Br \cdots Br$. L'étiquette ④ identifie la région limite où les valeurs (d_i , d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés..... 161

Figure 83: Réseau tridimensionnel du cristal JW1347. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules de triptycène ceignent une molécule de C_{60} dépeinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches. 164

Figure 84: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1347. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches..... 164

Figure 85: Positionnement relatif d'une molécule d'hexabromotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1347. 165

Figure 86: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347. Ce bras recouvre les atomes C10 et C20. La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexabromotriptycène (distances en Å). 166

Figure 87: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1347. **A)** L'étiquette ① identifie des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ② identifie des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots Br$. L'étiquette ③ exhibe des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ⑤ identifie les points résultants des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** Zone révélant des contacts interatomiques $C_{\text{fullerène}} \cdots Br$ identifiés par l'étiquette ⑥..... 168

Figure 88: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347. **A)** L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② montre des points rouges qui résultent des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots Br$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots$

$C_{fullerène}$ · **D)** L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone de points des interatomiques $Br \cdots C_{fullerène}$ 169

Figure 89: Détail du réseau observé dans le cristal JW1340. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque molécule de C_{60} est ceinturée par trois molécules d'hexaiodotriptycène. **B)** Juxtaposition des tranches. 173

Figure 90: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1340. **A)** Molécules composant la maille élémentaire. **B)** Représentation de type occupation de l'espace des C_{60} dans une maille élémentaire. **C)** Représentation de type bâtonnets des C_{60} dans une maille élémentaire (distances en Å)..... 174

Figure 91: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaiodotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1340. Illustration des distances (en Å) entre le centroïde du C_{60} et certains atomes du dérivé triptycényle. 175

Figure 92: Contact rapproché impliquant les atomes H36 et C7 dans le cristal JW1340 (distances en Å)..... 177

Figure 93: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. Ce bras recouvre les atomes C18, C21 et C22 (liens de type 5,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré du dérivé triptycényle..... 178

Figure 94: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant une molécule de C_{60} dans le cristal JW1340. **A)** L'étiquette ① identifie la section d'une molécule d'hexaiodotriptycène ceinturant le C_{60} . L'étiquette ② révèle une tache rouge intense qui résulte d'une interaction $C-H \cdots \pi$. L'étiquette ③ marque une zone illustrant un contact rapproché entre des molécules de C_{60} . La surface concave, qui résulte de la proximité d'atomes d'iode, est identifiée par l'étiquette ④. **B)** Illustration des molécules entourant le C_{60} . **C)** L'étiquette ⑤ indique des taches rouges qui sont issues des contacts $I \cdots C$. L'étiquette ⑥ pointe vers des taches rouges qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. **D)** Vue de la face opposée. Les taches rouges qui sont issues des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$ sont identifiées par l'étiquette ⑦..... 180

Figure 95: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du C_{60} dans le cristal JW1340. **A)** Totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld. **B)** Contacts interatomiques $C \cdots C$. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone considérée. **C)** Contacts interatomiques $C \cdots H$ (étiquette ②). **D)** Contacts interatomiques $C \cdots I$ (étiquette ③)..... 181

Figure 96: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) autour de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. **A)** L'étiquette ① indique des points rouges qui résultent des contacts rapprochés $I \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② identifie un contact rapproché $H_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** L'étiquette ③ exhibe des taches qui résultent de contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette ③, résultent de contacts $I \cdots I$. **C)** Rotation de 90° par rapport à l'image A. **D)** Illustration de l'environnement autour du dérivé triptycényle considéré. 182

Figure 97: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $H \cdots C_{fullerène}$. **B)** Détail des points qui découlent des contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② dévoile les points issus des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. **C)** Contacts interatomiques rapprochés $I \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone construite à partir de ces contacts. **D)** Détail des points qui résultent des

contacts I...I. L'étiquette ④ montre l'extrémité de la région où les valeurs (d_i , d_e) identifient des contacts rapprochés. 184

Figure 98: Réseau tridimensionnel du cristal JW1338. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules d'hexaiodotriptycène ceinturent une molécule de C_{60} dépeinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches. 186

Figure 99: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1338. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches..... 187

Figure 100: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaiodotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1338. 188

Figure 101: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338. Ce bras recouvre les atomes C38 et C47 (distances en Å). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexaiodotriptycène. 189

Figure 102: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1338. L'étiquette ① montre des taches rouges qui identifient des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ② pointe vers des zones blanchâtres qui identifient des contacts superficiels $C_{fullerène} \cdots I$. L'étiquette ③ exhibe des régions qui sont issues de contacts superficiels $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ⑤ exhibe la zone construite par la proximité des atomes $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** Contacts interatomiques superficiels $C_{fullerène} \cdots I$ identifiés par l'étiquette ⑥. 190

Figure 103: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② montre une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Distribution de points issus des contacts interatomiques C...C. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone de points construite à partir des contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région qui répertorie les contacts interatomiques I...I. 192

Figure 104: Réseau tridimensionnel du cristal JW1343. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules d'hexaméthyltriptycène ceinturent une molécule de C_{60} dépeinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches. 196

Figure 105: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1343. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches..... 196

Figure 106: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaméthyltriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1343 (distances en Å). 197

Figure 107: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343. Ce bras recouvre les atomes C21 et C78 (distances en Å). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexaméthyltriptycène. 199

Figure 108: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1343. L'étiquette ① identifie des taches rouges issues de contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ② montre des marques rouges qui résultent de contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots H$. L'étiquette ③ exhibe des points rouges qui marquent des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques $C \cdots C$. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ⑤ exhibe la zone de points construite par la proximité des atomes $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** L'étiquette ⑥ montre l'extrémité de la zone de points qui identifie des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots H$ 200

Figure 109: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343. L'étiquette ① montre des taches rouges issues de contacts rapprochés $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② indique une tache qui résulte d'un contact $H \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ③ identifie une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Distribution de points issus des contacts interatomiques $C \cdots C$. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** Distribution de points résultants des contacts interatomiques $H \cdots C$. L'étiquette ⑤ identifie l'extrémité de la région qui répertorie les contacts interatomiques $H \cdots C_{\text{fullerène}}$ 201

Figure 110: Réseau tridimensionnel du cristal JW1436. **A)** Vue d'une partie du cristal à l'intérieur de laquelle trois molécules de C_{70} entourent l'hexabromotriptycène dépeint en bleu. Le solvant a été retiré pour simplifier la représentation. **B)** Voisinage autour d'une seconde molécule d'hexabromotriptycène. 214

Figure 111: **A)** Dispersion des molécules de C_{70} à l'intérieur d'une partie du cristal JW1436. **B)** Les couleurs illustrent l'orientation respective adoptée par les C_{70} 214

Figure 112: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{70} dans le cristal JW1436. **A)** L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui identifient des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ② indique une marque rouge qui résulte d'un contact $C_{\text{fullerène}} \cdots Br$ attribuable à une interaction $C-Br \cdots \pi$. L'étiquette ③ révèle une zone qui indique un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots Cl$. L'étiquette ④ exhibe une tache rouge qui est tributaire d'un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots H_{\text{triptycène}}$ résultant d'une interaction de type $C-H \cdots \pi$. **B)** Illustration de l'environnement autour du C_{70} 215

Figure 113: Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1436. **A)** Totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone de points qui résultent des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots H_{\text{triptycène}}$. **B)** Contacts interatomiques $C \cdots C$. L'étiquette ② identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. **C)** Contacts interatomiques $C_{\text{fullerène}} \cdots Br$ dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ③. **D)** Contacts interatomiques $C_{\text{fullerène}} \cdots Cl$ 216

Figure 114: Réseau tridimensionnel du cristal JW1208. **A)** Vue d'une section du cristal à l'intérieur de laquelle quatre molécules l'hexabromotriptycène entourent le C_{70} dépeint en jaune. **B)** Disposition des molécules de C_{70} dans le cristal. 219

Figure 115: **A)** Environnement moléculaire entre les bras de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1208. Deux molécules de 1,4-diméthylbenzène occupent deux cavités alors que la troisième cavité chapeaute l'une des extrémités d'un C₇₀ (distances en Å). **B)** Distribution de molécules autour d'un C₇₀. 220

Figure 116: **A)** Distances (en Å) entre les atomes de carbone établissant des contacts rapprochés entre les molécules de C₇₀. **B)** Distances interatomiques (en Å) entre certains atomes du dérivé triptycényle et du C₇₀. 221

Figure 117: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) autour du C₇₀ dans le cristal JW1208. **A)** L'étiquette ① exhibe une tache rouge qui marque un contact rapproché C_{fullerène}...C_{triptycène}. L'étiquette ② indique des marques rouges qui résultent de contacts C_{fullerène}...C_{diméthylbenzène}. Ces contacts C...C sont tributaires d'empilements de type π . L'étiquette ③ révèle des contacts C_{fullerène}...Br qui indiquent une interaction de type C-Br... π . L'étiquette ④ identifie la région révélant des contacts interatomiques entre les C₇₀. La vignette ⑤ indique un contact rapproché C_{fullerène}...H_{triptycène} qui résulte d'une interaction C-H... π . **B)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du C₇₀. 222

Figure 118: Diagramme 2D des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C₇₀ dans le cristal JW1208. **A)** Totalité des contacts interatomiques liés à cette la surface. **B)** L'étiquette ① identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts C_{fullerène}...C. **C)** Contacts interatomiques C_{fullerène}...Br dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ②. **D)** Contacts interatomiques C_{fullerène}...H (étiquette ③). 223

Figure 119: Réseau tridimensionnel du cristal JW1439. **A)** Vue d'une section du cristal à l'intérieur de laquelle deux molécules d'hexaiodotriptycène entourent le C₇₀, dépeint en jaune, selon le mode d'association concave/convexe. **B)** Disposition des C₇₀ dans le cristal. 225

Figure 120: **A)** Illustration des contacts rapprochés entre les molécules de C₇₀ dans le cristal JW1439 (distances en Å). **B)** Représentation des contacts rapprochés C_{fullerène}...I issus de l'interaction du C₇₀ avec trois molécules d'hexaiodotriptycène entourant le fullerène. L'un de ces dérivés triptycényles établit un contact rapproché C_{fullerène}...H. 226

Figure 121: Environnement moléculaire entre les bras de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1439. Deux molécules de C₇₀ remplissent deux des cavités alors que la troisième est occupée par l'un des bras d'un dérivé triptycényle voisin (distances en Å). 227

Figure 122: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C₇₀ dans le cristal JW1439. **A)** L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui marquent des contacts rapprochés C_{fullerène}...C_{triptycène}. L'étiquette ② révèle un contact C_{fullerène}...I qui indique une interaction de type C-I... π . L'étiquette ③ identifie la région révélant des contacts interatomiques entre les C₇₀. **B)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du C₇₀. 228

Figure 123: Diagramme 2D des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C₇₀ dans le cristal JW1439. **A)** Totalité des contacts interatomiques liés à cette la surface. **B)** L'étiquette ① identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts C_{fullerène}...C. **C)** Contacts interatomiques C_{fullerène}...I dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ②. **D)** Contacts interatomiques C_{fullerène}...H (étiquette ③). 229

VI. Liste des graphiques

Graphique 1: A) Distance CC en fonction de l'angle α . B) Distance ACC en fonction de l'angle α	123
Graphique 2: Superposition des Graphiques 1A et 1B	124
Graphique 3: A) Distance CC en fonction de l'angle α B) Distance ACC en fonction de l'angle α	209
Graphique 4: Droite d'étalonnage servant à la détermination de la concentration de C_{60} dans le toluène. Aire mesurée (ua) en fonction de $[C_{60}]$	236

VII. Liste des tableaux

Tableau 1: Solubilité du C ₆₀ dans les solvants organiques de la famille des alcanes à 25 °C.....	33
Tableau 2: Solubilité du C ₆₀ dans les solvants organiques de la famille des alcanes halogénés à 25 °C.....	34
Tableau 3: Solubilité du C ₆₀ dans les solvants organiques de la famille des propanes halogénés à 25 °C.....	35
Tableau 4: Solubilité du C ₆₀ dans des solvants aromatiques à 25 °C.....	36
Tableau 5: Solubilité du C ₆₀ dans différents solvants aromatiques fonctionnalisés à 25 °C.....	37
Tableau 6: Solubilité du C ₆₀ dans différents solvants aromatiques halogénés à 25 °C.....	37
Tableau 7: Solubilité du C ₆₀ dans certains solvants aromatiques composés de deux cycles fusionnés et dans les analogues monocycliques à 25 °C.....	38
Tableau 8: Solubilité du C ₆₀ dans différents solvants polaires à 25 °C.....	39
Tableau 9: Données cristallographiques du cristal CEMNUD ¹²⁹	46
Tableau 10: Données cristallographiques du cristal d'hexachlorotriptycène JW1222.....	65
Tableau 11: Données cristallographiques du cristal d'hexabromotriptycène JW1396.....	69
Tableau 12: Données cristallographiques du cristal d'hexaiodotriptycène JW1396.....	73
Tableau 13: Données cristallographiques du cristal d'hexaméthyltriptycène JW1236.....	77
Tableau 14: Données cristallographiques du cristal d'hexanitrotriptycène JIW893.....	81
Tableau 15: Données cristallographiques du cristal du dérivé benzimidazole 46 JW1154.....	85
Tableau 16: Données cristallographiques du cristal de triptycène TRIPCNO2.....	87
Tableau 17: Dimension du C ₆₀ et rayon de van der Waals des éléments considérés dans l'analyse des interactions non covalentes discutées dans cette thèse.....	97
Tableau 18: Analyse illustrative des distances séparant les atomes environnant la surface d'une molécule de C ₆₀	98
Tableau 19: Distances AC entre le centroïde du C ₆₀ et les atomes de carbone de la molécule de benzène composée des atomes C73 à C78 dans le cristal JUGCET ²⁴⁰	103
Tableau 20: Distances AC entre le centroïde du C ₆₀ et les atomes de la molécule de benzène constituée des atomes C61 à C66 dans le cristal JUGCET ²⁴⁰	105
Tableau 21: Données servant à la détermination de l'angle α des molécules de benzène dans le cristal JUGCET ²⁴⁰	107
Tableau 22: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de bromobenzène dans le cristal HOSJAA ⁹⁸	108

Tableau 23: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de 1,3,5-triphénylbenzène dans le cristal HULLEF ⁷³	109
Tableau 24: Données servant à la détermination de l'angle α des molécules phénol A et B dans le cristal QAVJON ⁸⁸	111
Tableau 25: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de N,N,N',N'-tétraméthyl-p-phénylènediamine dans le cristal TONDUV02 ²⁴¹	112
Tableau 26: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de ferrocène dans le cristal KUVNOE01 ²⁴²	112
Tableau 27: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de 2,2',6,6'-tétraphényldipyranilidène dans le cristal NIYBOM ²⁴³	113
Tableau 28: Données servant à la détermination des angles α des cycles A et B appartenant à une molécule de triptycène dans le cristal CEMNUD ¹²⁹	115
Tableau 29: Données servant à la détermination de l'angle α associé à une molécule d'azatriptycène dans le cristal CEMPAL ¹²⁹	116
Tableau 30: Données servant à la détermination de l'angle α associé à une molécule de dianthracène dans le cristal PASQAB ¹³⁰	117
Tableau 31: Données servant à la détermination des angles α des cycles C et D appartenant à une molécule de calix[5]arène dans le cristal ADACIR ¹¹²	119
Tableau 32: Données servant à la détermination des angles α pour les cycles A et B appartenant au macrocycle de nickel (II) dans le cristal PIQHOM ¹³¹	121
Tableau 33: Compilation des angles α , distances CC et distances ACC des molécules étudiées dans les sections 8.2 à 8.4.....	122
Tableau 34: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot 2 C_{20}H_8Cl_6 \cdot C_6H_6$ dans le cristal JW1226	129
Tableau 35: Distances séparant le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexachlorotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1226	133
Tableau 36: Données cristallographiques du cristal $C_{60} \cdot C_{20}H_8Cl_6 \cdot 2 C_9H_{12}$ (JW1231)	142
Tableau 37: Distances séparant le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexachlorotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1231	145
Tableau 38: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231	146
Tableau 39: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{20}H_8Br_6$ dans le cristal JW1355..	150
Tableau 40: Distances séparant le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexabromotriptycène situés près de la surface du fullerène	154

Tableau 41: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355	156
Tableau 42: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{20}H_8Br_6 \cdot 2 C_9H_{12}$ dans le cristal JW1347	163
Tableau 43: Distance entre le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexabromotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1347.....	166
Tableau 44: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347	167
Tableau 45: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{20}H_8I_6$ dans le cristal JW1340	172
Tableau 46: Distances séparant le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexaiodotriptycène situés près de la surface du fullerène.	176
Tableau 47: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340	178
Tableau 48: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{20}H_8I_6 \cdot 2 C_9H_{12}$ dans le cristal JW1338	185
Tableau 49: Distances entre le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexaiodotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1338.....	188
Tableau 50: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338	189
Tableau 51: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{26}H_{26} \cdot 2 C_9H_{12}$ dans le cristal JW1343	195
Tableau 52: Distance entre le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexaméthyltriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1343.....	198
Tableau 53: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343.....	198
Tableau 54: Distances entre les molécules de C_{60} à l'intérieur des cristaux JW1231, JW1343, JW1347 et JW1338.	205
Tableau 55: Compilation des angles α , distances CC et distances ACC des cristaux étudiés dans les chapitres 9 à 12	207
Tableau 56: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \cdot 2 C_{20}H_8Br_6 \cdot C_2H_2Cl_4$ dans le cristal JW1436	213
Tableau 57: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \cdot C_{20}H_8Br_6 \cdot C_8H_{10}$ dans le cristal JW1208	218
Tableau 58: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \cdot C_{20}H_8I_6 \cdot C_2H_2Cl_4$ dans le cristal JW1439	225

Tableau 59: Concentration de C_{60} dans les solutions mères M1 à M5	233
Tableau 60: Concentration en C_{60} dans les solutions diluées M1-D1 à M5-D1	233
Tableau 61: Données collectées pour les standards issus de la solution M1-D1 en vue de l'établissement des points S1 à S3 de la droite d'étalonnage	234
Tableau 62: Données collectées pour les standards issus des solutions M2-D1, M3-D1 et M5-D1 en vue de l'établissement des points S4 à S6 de la droite d'étalonnage	234
Tableau 63: Valeurs servant à la construction de la droite d'étalonnage de l'aire mesurée moyenne (A_{moy}) en fonction de la concentration moyenne de C_{60} ($[C_{60}]_{moy}$) des échantillons injectés dans l'appareil HPLC	235
Tableau 64: Quantités mesurées lors de la préparation des solutions saturées en C_{60} de 1,2-dichlorobenzène (oDCB)	237
Tableau 65: Procédure de préparation des échantillons oDCB-1 à oDCB-6	238
Tableau 66: Composition des solutions oDCB-11 à oDCB-14	239
Tableau 67: Concentration en C_{60} des solutions oDCB-1 à oDCB-6 à $22 \pm 1^\circ\text{C}$	240
Tableau 68: Concentration de C_{60} dans des solutions saturées de chlorobenzène et de 1,2-dichlorobenzène	241
Tableau 69: Concentration en C_{60} dans les solutions saturées de différents halotoluènes à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ – Échantillons préparés selon la méthode standard	242
Tableau 70: Concentration en C_{60} dans les solutions saturées de différents halotoluènes à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ – Échantillons préparés selon la méthode allongée	244
Tableau 71: Écart sur les concentrations mesurées en conséquence à la méthode de préparation utilisée	245
Tableau 72: Ratio molaire entre la quantité de C_{60} solubilisée et la quantité de solvant impliquée	246
Tableau 73: Concentration en C_{60} dans les solutions saturées de solvants aromatiques halogénées à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ – Échantillons préparés selon la méthode standard	248
Tableau 74: Écart sur les concentrations mesurées en conséquence à la méthode de préparation utilisée	249
Tableau 75: Solubilité du C_{60} dans le 1-chloronaphtalène et influence de la méthode de préparation des échantillons	250
Tableau 76: Ratio molaire entre la quantité de C_{60} solubilisée et la quantité de solvant impliquée	251
Tableau 77 : Molécules synthétisées dans le cadre de cette thèse	254

VIII. Liste des schémas

Schéma 1: Synthèse du "[6,6]-phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester" (PCBM).	31
Schéma 2: Synthèse du triptycène (7).	43
Schéma 3: Synthèse des dérivés triptycényles halogénés 8 à 10	51
Schéma 4: Synthèse de l'hexanitrotriptycène (43), de l'hexaméthyltriptycène (11) et de l'hexacyanotriptycène (45).	52
Schéma 5: Synthèse de l'hexaaminotriptycène (44), du dérivé benzimidazole 46 et du dérivé benzimidazolone 47	54

IX. Liste des abréviations

Å	Ångstrom
AzaT	azatriptycène
A_{moy}	aire moyenne
Anal.	analysis
Br6T A	hexabromotriptycène, cycle A
Br6T B	hexabromotriptycène, cycle B
Bz A	benzène A
Bz B	benzène B
°C	degré Celsius
[C ₆₀]	concentration du fullerène C ₆₀
Cl6T A	hexachlorotriptycène, cycle A
Cl6T B	hexachlorotriptycène, cycle B
Cx A	calix[5]arène, cycle A
Cx B	calix[5]arène, cycle B
Cx C	calix[5]arène, cycle C
Cx D	calix[5]arène, cycle D
Cx E	calix[5]arène, cycle E
DA	dianthracène
d_e	distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l' extérieur de cette surface
d_i	distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l' intérieur de cette surface
dist. AC	distance atome-centroïde
dist. ACC	distance atome-centroïde la plus courte
dist. CC	distance centroïde-centroïde
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	diméthyl sulfoxyde
d_{norm}	contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués
Fc	ferrocène
fum.	fuming

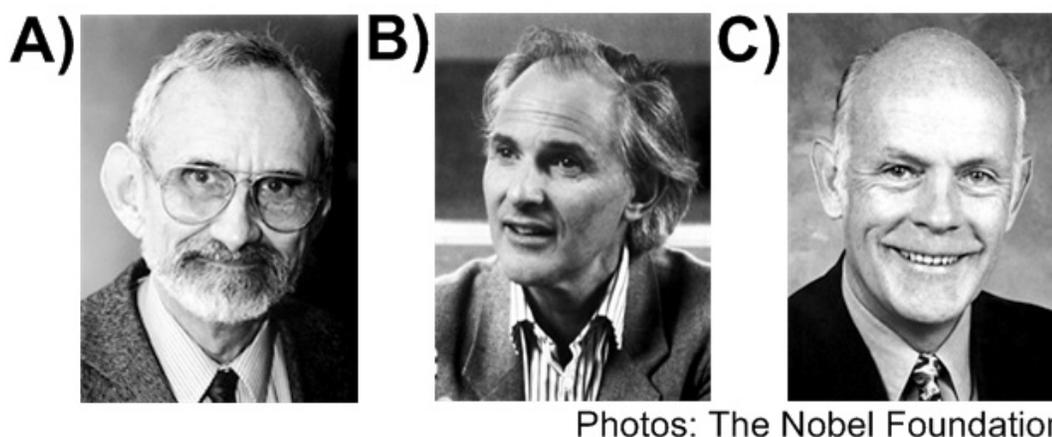
g	gramme
h	heure
HPLC	high pressure chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
H6T A	triptycène, cycle A
H6T B	triptycène, cycle B
IC	intervalle de confiance
I6T A	hexaiodotriptycène, cycle A
I6T B	hexaiodotriptycène, cycle B
IR	infrarouge
K	Kelvin
kcal mol ⁻¹	kilocalorie par mole
M	mol/L
Me2N	tétraméthyl- <i>p</i> -phénylènediamine
Me6T	hexaméthyltriptycène
mg	milligramme
min	minute
MHz	mégahertz
mL	millilitre
mm	millimètre
mmHg	millimètre de mercure
mmol	millimole
MP	melting point
MPS	methylacetylene propadiene, stabilized
m/z	ratio masse/charge
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NCS	<i>N</i> -chlorosuccinimide
nd	non disponible
Ni A	macrocycle de nickel (II), cycle A
Ni B	macrocycle de nickel (II), cycle B
NIS	<i>N</i> -iodosuccinimide
nm	nanomètre
NMP	1-méthyl-2-pyrrolidinone
NMR	nuclear magnetic resonance

<i>o</i> DCB	<i>ortho</i> -dichlorobenzène (1,2-dichlorobenzène)
PCBM	[6,6]-phenyl-C ₆₁ -butyric acid methyl ester
PhBr	bromobenzène
PhOH A	phénol A
PhOH B	phénol B
ppm	partie par millions
PTFE	polytétrafluoroéthylène
R ₁	facteur d'accord sur les réflexions observées
RMN	résonance magnétique nucléaire
r ^{vdw}	rayon de van der Waals
T _c	température critique
TDAE	tétrakis(diméthylamino)éthylène
THF	tétrahydrofurane
T° éb.	température d'ébullition
T° fus.	température de fusion
TPBz	triphénylbenzène
TPDP	2,2',6,6'-tétraphényldipyranilidène
TTF	tétrathiafulvalène
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
wR ₂	facteur d'accord pondéré
α	angle de déviation à la tangente
α _{lim}	angle de déviation limite
δ	déplacement chimique
μg	microgramme
μm	micromètre
π	électrons π
ρ	masse volumique
σ	écart-type
χ	fraction molaire

**1- Généralités concernant les
fullerènes C_{60} et C_{70}**

1.1- Introduction

Le $(C_{60-I_h})[5,6]$ fullerène, communément nommé C_{60} , a été découvert au milieu des années 1980. La première publication, dont le sujet fut l'identification de cette molécule sphérique composée de 60 atomes de carbone, date de 1985.¹ Le prix Nobel de chimie de l'année 1996 a été décerné à trois des auteurs ayant signé cet article pour la découverte de ce composé particulier qui est le digne représentant de toute une famille de molécules de forme sphérique ou ellipsoïde, composées exclusivement d'atomes de carbone.^{2,3} Il s'agit de Robert F. Curl Jr., de Sir Harold W. Kroto et de Richard E. Smalley (Figure 1).



Photos: The Nobel Foundation

Figure 1: Lauréats du prix Nobel de chimie de 1996 : **A)** Robert F. Curl Jr. **B)** Sir Harold W. Kroto. **C)** Richard E. Smalley.

1.1.1- Structure du C_{60}

Tel qu'illustré à la Figure 2, le C_{60} (**1**) est un composé sphérique constitué exclusivement par des atomes de carbone. L'agencement qu'adoptent ceux-ci engendre une structure semblable à la forme d'un ballon de soccer (Figure 2D). Ces atomes sont disposés de façon à former 12 pentagones et 20 hexagones distribués de manière ordonnée à la surface de la sphère.¹ Chaque pentagone est entouré par 5 hexagones alors que chaque hexagone est entouré par 3 pentagones et 3 hexagones. La Figure 2A est la représentation simplifiée de ce fullerène utilisée dans les schémas réactionnels.

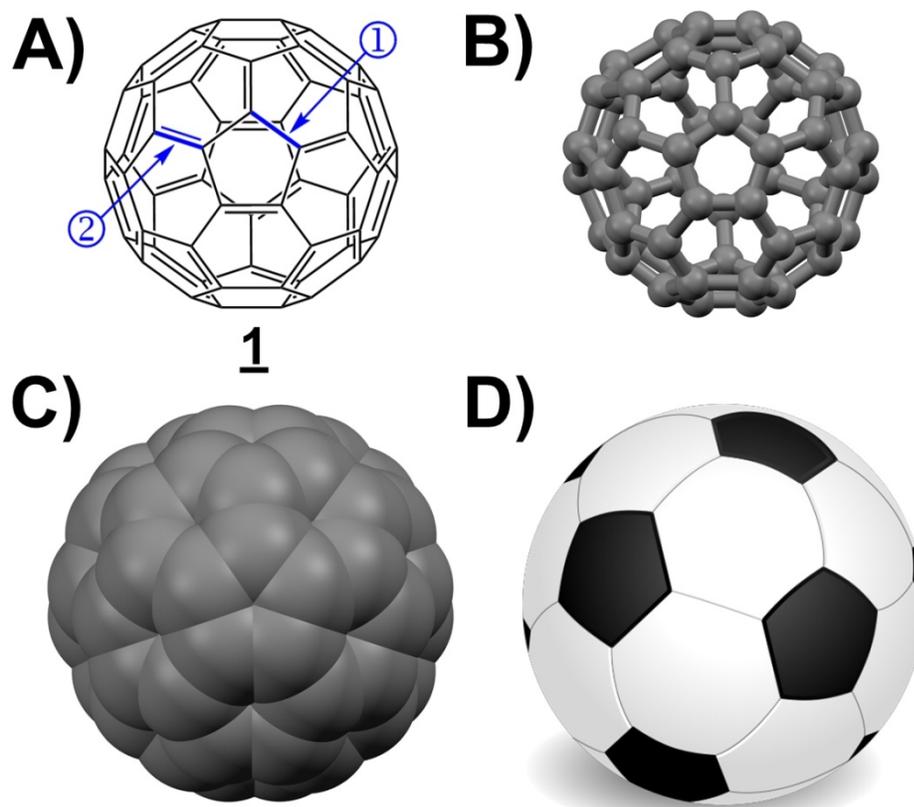


Figure 2: Plusieurs représentations d'une molécule de C_{60} (1). **A)** Représentation simplifiée. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets. **C)** Représentation de type occupation de l'espace. **D)** Analogie avec un ballon de soccer.

Dans cette figure, il y a deux types de liaisons différentes. Les liens simples, qui délimitent les pentagones (Figure 2, étiquette ①), mesurent 1.45 Å alors que les liens doubles mesurent 1.39 Å (Figure 2, étiquette ②). On dira de ces liens qu'ils sont de type 5,6 s'ils se trouvent à la frontière d'un hexagone et d'un pentagone et de type 6,6 lorsque situés à la frontière de deux hexagones. Dans cette structure moléculaire, c'est la disposition des atomes de carbone en forme de pentagone qui induit la courbure. Une disposition comportant exclusivement des hexagones engendre une structure plane telle qu'observée dans le graphite.

La Figure 2B est une représentation de type boules et bâtonnets permettant de voir la disposition des 60 atomes de carbone à travers la structure sphérique. Le diamètre de cette sphère est d'environ 7.0 Å.¹ La Figure 2C illustre ce composé en tenant compte du volume des atomes de carbone. Les sphères grises, qui représentent

les atomes de carbone, sont construites à partir du rayon de van der Waals associé à cet atome (1.70 Å).⁴ C'est la représentation de type occupation de l'espace ("space filling"). Elle donne une bonne approximation du volume occupé dans l'espace par une molécule de C₆₀.

L'analyse du spectre RMN ¹³C du C₆₀ révèle que tous les atomes de carbone sont chimiquement équivalents. Cette interprétation résulte de l'observation d'un singulet unique localisé à 143.2 ppm pour le spectre ¹³C enregistré dans le benzène-d₆.⁵

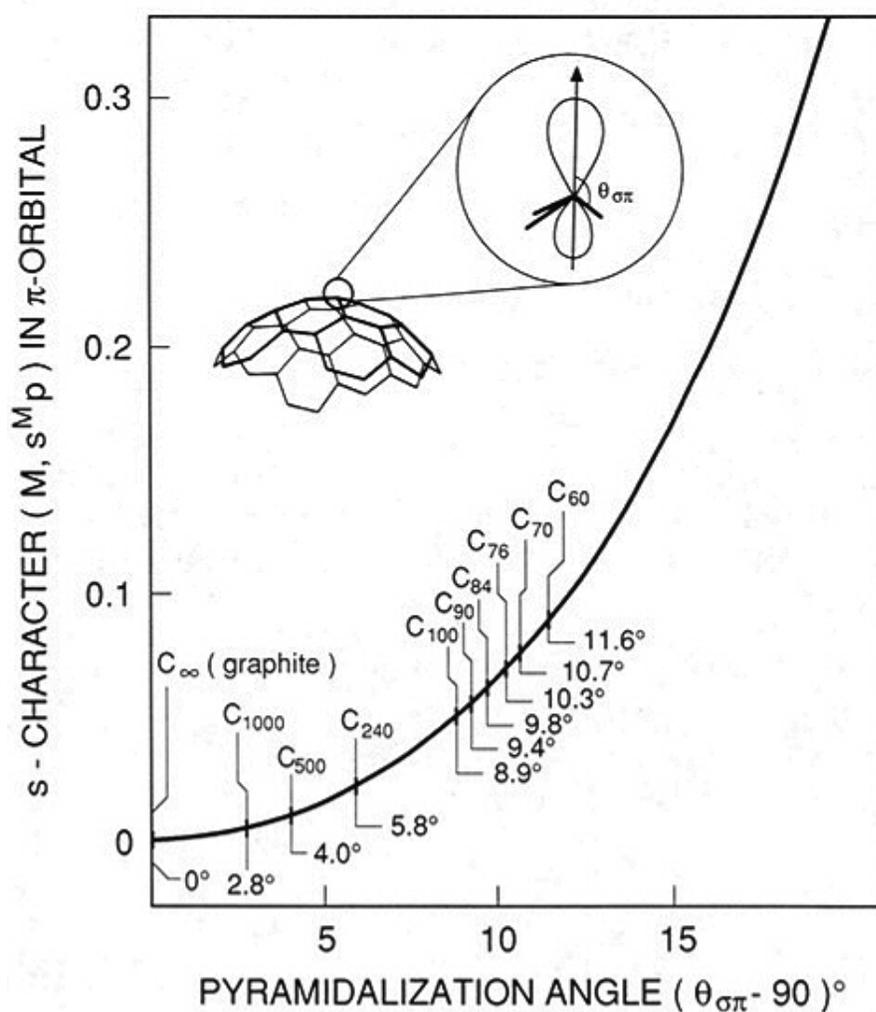


Figure 3: Mesure du caractère "s" des orbitales "p" en fonction de l'angle de pyramidalisation des atomes de carbone dans les systèmes π pour différents fullerènes (image tirée de la référence⁹).

On peut considérer le C_{60} comme une molécule aromatique sphérique tendue, de même que toutes les molécules appartenant à cette famille.⁶⁻⁸ Une conséquence à la courbure de la molécule est l'hybridation particulière qu'adoptent les atomes de carbone en réponse à cette contrainte géométrique. Dans un travail théorique, Haddon suggère que la tension présente dans la sphère amène une pyramidalisation des atomes de carbone (Figure 3).^{8,9} En considérant les trois liens s'attachant à un atome de carbone, il est possible de produire un vecteur qui en résulte. À ce vecteur est associée une mesure angulaire en rapport à chacun des liens le composant. Cet angle est nommé $\theta_{\sigma\pi}$. L'angle de pyramidalisation est obtenu en procédant à la soustraction de 90° de la moyenne des trois valeurs $\theta_{\sigma\pi}$ associées à un atome de carbone. Une plus grande courbure amène les orbitales π du système sphérique à avoir un plus grand caractère "s".

La molécule de C_{60} possède une forte affinité électronique et peut être réduite jusqu'à l'hexaanion de façon réversible.¹⁰ La quête de la détermination des potentiels de réduction du C_{60} s'est déroulée par étape au début des années 1990 par la détection successive des anions C_{60}^{2-} ,¹¹ C_{60}^{3-} ,¹² C_{60}^{4-} ,¹³ C_{60}^{5-} ,¹⁴ et C_{60}^{6-} .¹⁵ De la même façon, il a été démontré qu'il est possible de réduire successivement la molécule de C_{70} jusqu'à l'espèce C_{70}^{6-} .¹⁵ On peut donc dire de ces molécules qu'elles possèdent une grande habileté à accepter des électrons de manière réversible.¹⁶ De façon imagée, on peut parler de ces molécules comme étant des réservoirs potentiels d'électrons.

1.1.2- Structure du C_{70}

La structure de la molécule de C_{70} (**2**) s'avère être plus complexe que celle du C_{60} . En effet, cette molécule est composée de 70 atomes de carbone dispersés dans l'espace sous la forme d'un ellipsoïde. L'aspect qui en résulte s'apparente à celui d'un ballon de rugby (Figure 4D). L'analyse en détail de cette structure particulière révèle l'existence de 8 types de liens chimiques. Selon des calculs théoriques,¹⁷ les longueurs varient de 1.38 Å pour le lien identifié par l'étiquette ⑦ à 1.48 Å pour le lien portant l'étiquette ①, en passant par des valeurs intermédiaires dans le cas des autres liens (Figure 4B).

L'examen du spectre RMN ^{13}C du C_{70} révèle l'existence de cinq types d'atomes de carbone. Cette interprétation résulte de l'observation de cinq singulets localisés à 130.9, 145.4, 147.4, 148.0 et 150.7 ppm lorsque le spectre est enregistré dans le benzène- d_6 .⁵

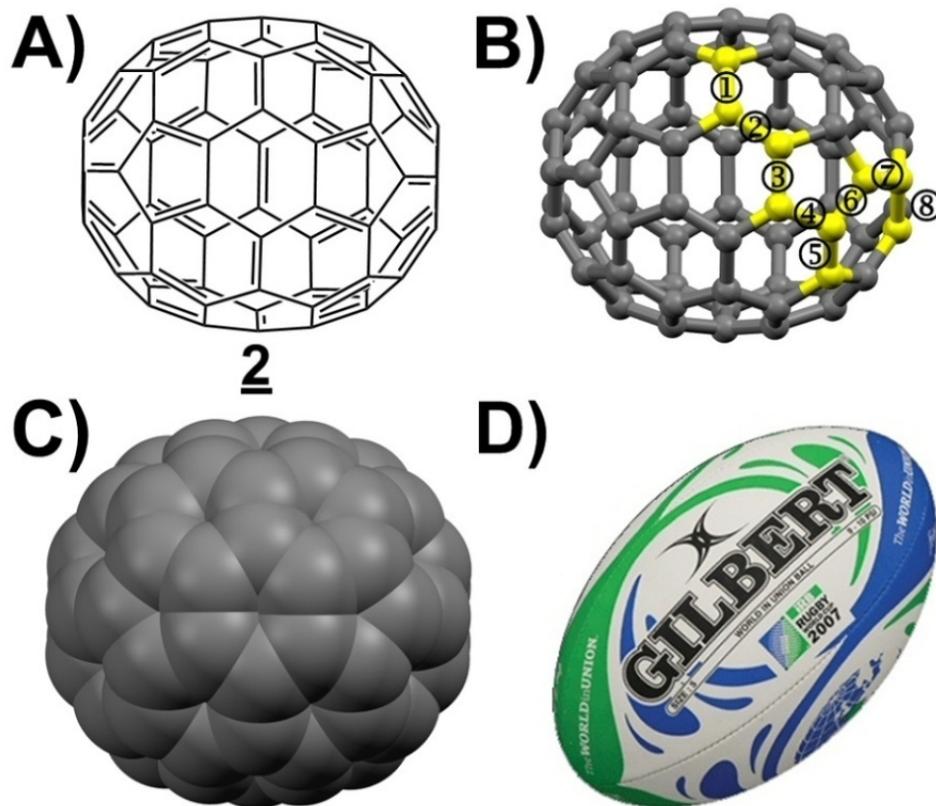


Figure 4: Plusieurs représentations d'une molécule de C_{70} . **A)** Représentation simplifiée. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets. **C)** Représentation de type occupation de l'espace. **D)** Analogie avec un ballon de rugby.

1.1.3- Un peu de nomenclature

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) recommande de nommer $(\text{C}_{60-h})[5,6]$ fullerène le représentant de cette famille qui est constitué de 60 atomes de carbone.¹⁸ À l'intérieur de la parenthèse se retrouve chaque type d'élément composant la sphère (ou l'ellipsoïde), le nombre d'atomes associé à chaque élément ainsi que le groupe ponctuel de symétrie associé à la structure. Les nombres inscrits entre les crochets indiquent la taille des cycles qui composent la surface de la molécule.

Pour ce cas bien précis, on retrouve des cycles composés de cinq et de six atomes. Quant à lui, le C_{70} porte formellement le nom de $(C_{70}-D_{5h})[5,6]$ fullerène.¹⁸

L'appellation fullerène fait référence à l'architecte américain Richard Buckminster Fuller¹⁹ (12 juillet 1895 - 1 juillet 1983).²⁰ Il est connu pour être le concepteur de bâtiments adoptant des formes géodésiques (sphériques). La surface de ces bâtiments est composée de montants en acier reliés entre eux de manière à décrire des formes géométriques simples telles des triangles et des hexagones. La Biosphère de Montréal est un exemple typique de l'œuvre de Fuller (Figure 5).²¹ En janvier 1964, une œuvre de Boris Artzybasheff, qui représente Fuller et son travail, a fait la première page du magazine Time.²² Une reproduction de l'illustration originale est présentée dans l'encadré de la Figure 5.

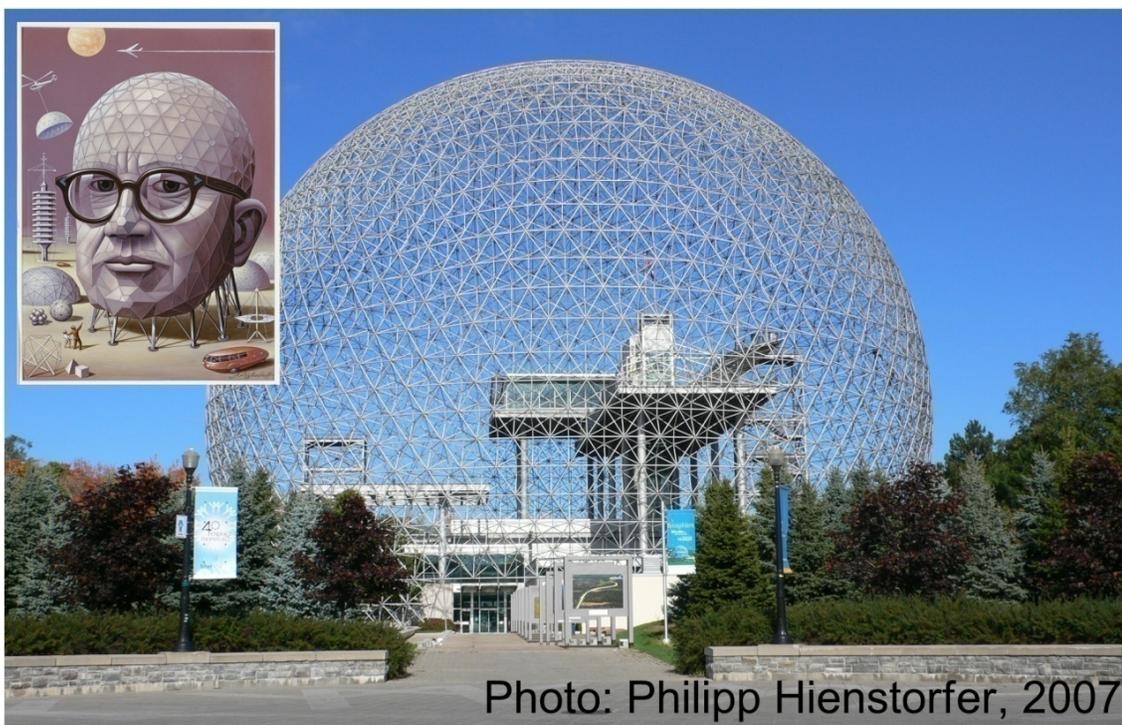


Photo: Philipp Hienstorfer, 2007

Figure 5: Biosphère de Montréal. Encadré: illustration de Richard Buckminster Fuller réalisée par B. Artzybasheff (1964).

1.1.4- La chimie des fullerènes, un domaine en pleine ébullition

Au début des années 1990, la production de C_{60} en quantité macroscopique a mené à l'explosion de la recherche sur cette molécule et d'autres dérivés fullerène.^{11,23,24} Au cours de cette période, des cristaux supraconducteurs ont été obtenus par l'intercalation de cations métalliques alcalins dans des matrices cristallines composées de C_{60} réduits.²⁵⁻²⁹ Entre autres, il a été démontré qu'un cristal de K_3C_{60} n'offre aucune résistance électrique en deçà de 18 K.²⁵ Encore récemment, des recherches ont été menées afin de découvrir de nouveaux arrangements supraconducteurs à base de C_{60} .^{30,31} Pour le moment, la plus grande valeur de température critique (T_c) a été mesurée sous haute pression pour un cristal de Cs_3C_{60} (40 K).³²

De nos jours, la chimie des fullerènes est un domaine en pleine ébullition. Cela découle des propriétés particulières propres aux fullerènes, mais aussi étant donné la possibilité de fonctionnaliser ces molécules par le biais de réactions chimiques conventionnelles.³³⁻³⁹

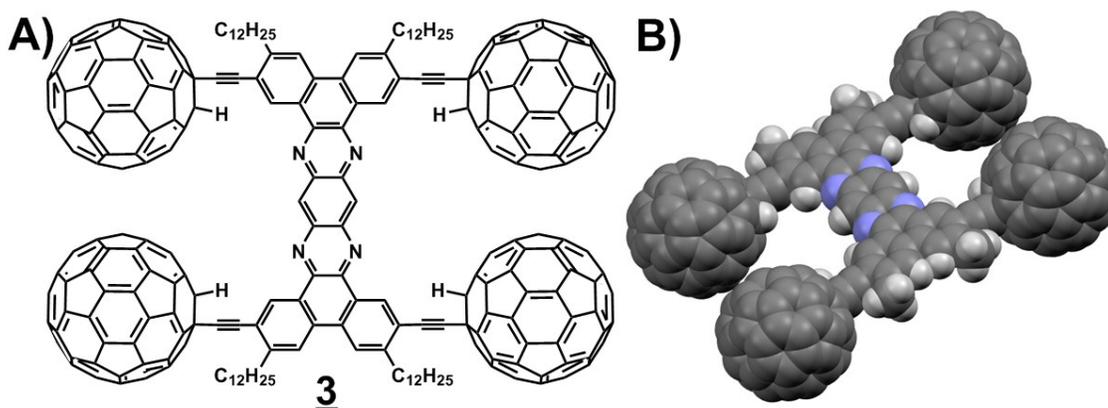


Figure 6: **A)** Le nanocamion **3**. **B)** Représentation de type occupation de l'espace d'une molécule analogue où les groupements dodécyles ont été remplacés par des méthyles.

Au cours des dernières années, une pléthore de composés organiques et organométalliques, incorporant un noyau fullerène, ont vu le jour. Étant donné la grande disponibilité commerciale du C_{60} , c'est principalement ce fullerène qui est employé dans les nouvelles structures synthétisées. À titre d'exemple, on a vu

apparaître des nanomachines⁴⁰⁻⁴² et des polymères^{43,44} qui incorporent la structure sphérique du C_{60} dans leurs structures. Le composé **3**, illustré à la Figure 6, est un exemple particulier d'une nanomachine.⁴⁵ Il s'agit d'un nanocamion dont les roues sont composées de C_{60} , les essieux par des groupements acétyléniques et la plateforme par des cycles aromatiques fusionnés. Une représentation tridimensionnelle modélisée d'une molécule analogue est illustrée à la Figure 6B. Par ailleurs, plusieurs types de polymères incluant des noyaux C_{60} sont illustrés à la Figure 7.⁴³

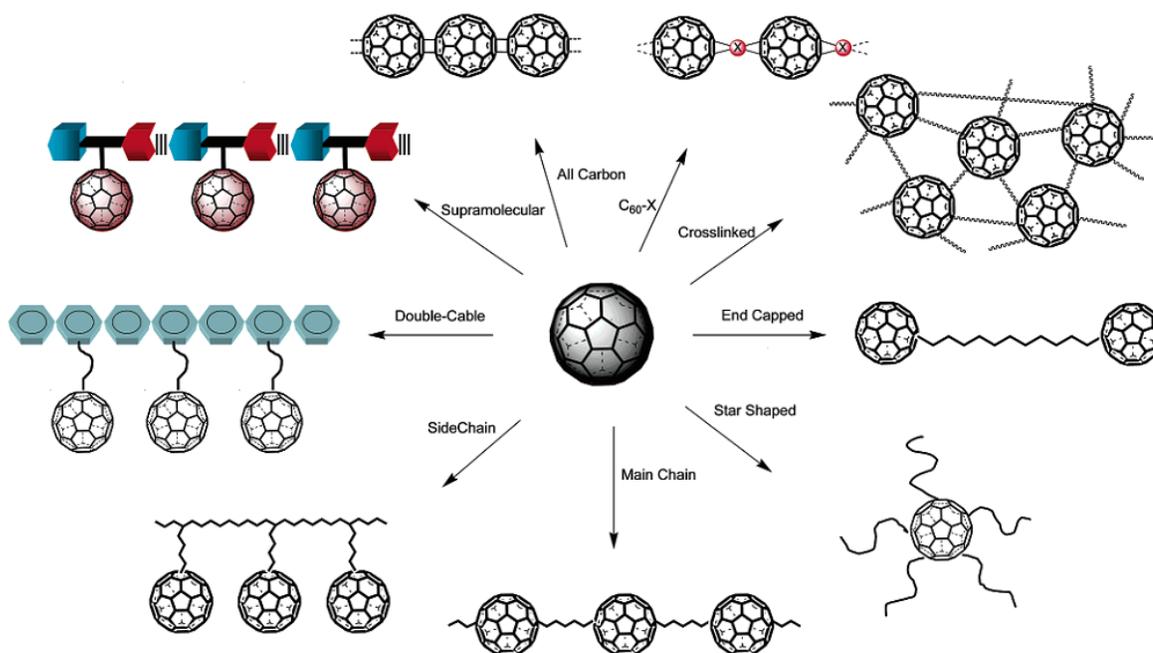


Figure 7: Représentation schématique de différents types de polymères incluant des noyaux C_{60} (image tirée de la référence⁴³).

La problématique du réchauffement climatique⁴⁶⁻⁴⁸ a fait naître le besoin pressant de développer des sources d'énergie renouvelables. Cela a donné une impulsion sans précédent dans le domaine de la recherche des cellules photovoltaïques organiques incorporant des dérivés de fullerènes fonctionnalisés.⁴⁹⁻⁵⁴ Étant donné que les noyaux C_{60} et C_{70} possèdent une grande habileté à accepter des électrons, ces groupements ont été employés au sein de molécules construites de façon à optimiser la séparation et le transfert de charge au sein de ces structures et/ou assemblages. Le domaine est rempli d'exemples de molécules incorporant des fullerènes et possédant

des noyaux porphyrine,^{52,55-60} tétrathiafulvalène (TTF)⁶¹ ou oligoaromatiques.^{56,62} La molécule **4**, illustrée à la Figure 8, est un exemple de composé chimique qui incorpore dans sa structure les groupements C₆₀ et métalloporphyrine.⁶³ Par ailleurs, en plus du noyau C₆₀, la molécule **5** possède une section oligoaromatique alors que le composé **6** incorpore un groupement TTF.^{64,65}

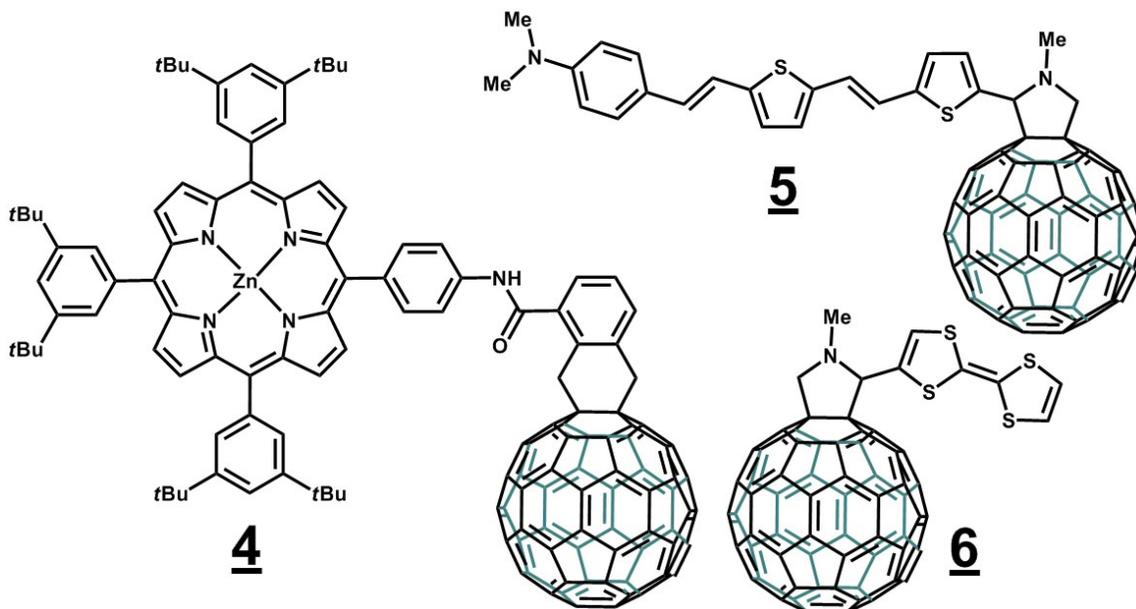


Figure 8: Exemples de composés chimiques comportant un noyau C₆₀.

1.2- Vers une étude de l'association supramoléculaire des dérivés triptycényles avec les fullerènes C₆₀ et C₇₀

En plus des éléments structuraux des molécules individuelles étudiées, l'organisation moléculaire que ces composés adoptent au sein des dispositifs photovoltaïques (ou autres) joue un rôle crucial quant à l'efficacité de ces systèmes.^{62,66-}

⁶⁹ Pour cette raison, il est important de maîtriser les forces d'interactions qui influencent l'organisation des molécules lors de la mise en œuvre de ces composés. D'un point de vue fondamental, il importe de connaître les différentes interactions pouvant prendre place entre les fullerènes et les molécules organiques (ou organométalliques) au sein des arrangements moléculaires.

Découlant de ces faits, il est raisonnable de simplifier cette problématique en étudiant l'organisation qui prend place à l'état solide entre des fullerènes non

fonctionnalisés (C_{60} et C_{70}) et certains composés organiques spécialement conçus pour favoriser une association avec ces fullerènes. Le but poursuivi dans ce travail de recherche est de concevoir rationnellement des composés organiques susceptibles d'interagir et de s'associer avec ces fullerènes pour ainsi former des co-cristaux dont les composantes se positionnent selon un arrangement anticipé. L'étude des structures cristallines, déterminées par diffraction des rayons-X, permet d'analyser les interactions qui assurent l'organisation et la cohésion dans les cristaux obtenus. Particulièrement, ce travail couvre l'association ayant lieu entre les dérivés triptycényles fonctionnalisés **7** à **11** (Figure 9) avec les fullerènes C_{60} et C_{70} .

Dans les chapitres qui vont suivre, nous allons d'abord procéder à un survol de la recherche dans ce domaine pour ainsi mettre en évidence certains éléments structuraux qui favorisent les associations supramoléculaires entre les fullerènes et certains composés organiques ou organométalliques. Cette étude permet d'identifier quelques caractéristiques structurales qui ont été utilisées afin de concevoir les dérivés triptycényles **8** à **11** illustrés à la Figure 9.

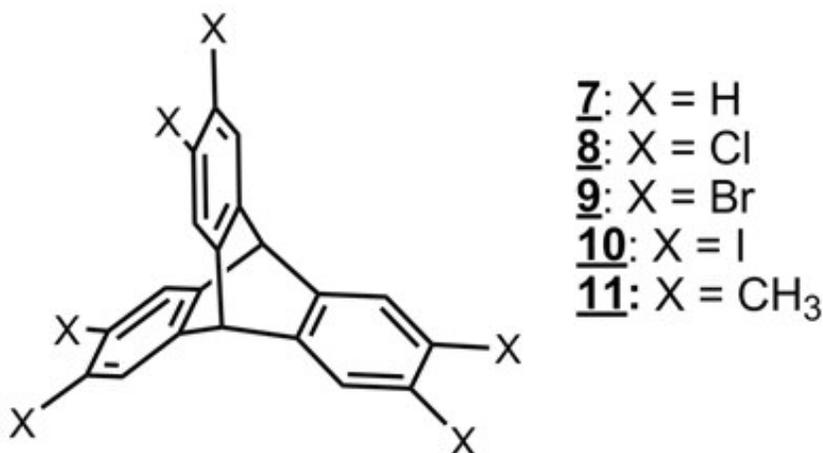


Figure 9: Quelques dérivés triptycényles étudiés dans ce travail.

Par la suite, nous allons décrire la synthèse de ces molécules et les techniques de cristallisation employées afin d'obtenir des cristaux de ces composés avec et sans fullerènes. Nous analyserons subséquemment les structures déterminées par diffraction des rayons-X, décrirons les arrangements observés et mettrons en évidence les

interactions présentes au sein des cristaux. Nous procéderons ensuite à la description du travail accompli qui a mené à l'identification de nouveaux solvants possédant l'habileté à solubiliser le fullerène C₆₀.

Plus précisément, cette thèse est organisée de la façon suivante. Afin de mettre en contexte la recherche effectuée dans ce travail, le chapitre 2 résume la littérature scientifique publiée au cours des 20 dernières années concernant l'association supramoléculaire des fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec différents composés organiques et organométalliques. Une attention particulière est portée sur les interactions non covalentes de type $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$, C-H $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ et C-halogène $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$. Le chapitre 3 répertorie les données de solubilité du fullerène C₆₀ au sein d'une multitude de solvants organiques afin de fournir au lecteur un portrait précis des données publiées au cours des deux dernières décennies. Ce chapitre s'avère pertinent vu la relation existant entre la solubilité et les affinités intermoléculaires. Le chapitre 4 traite de la conception des dérivés triptycényles étudiés dans cette thèse. Le chapitre 5 constitue une introduction à l'étude des structures cristallines à l'aide des surfaces d'Hirshfeld. Ce chapitre est construit de manière à ce que le lecteur puisse utiliser cette section à titre de référence de base concernant ce genre d'analyse qui est amplement utilisé dans ce travail.

Le chapitre 6 regroupe l'analyse des structures cristallines des dérivés triptycényles qui ont été synthétisés dans la cadre de cette thèse. Ce chapitre traite de l'organisation des molécules de même que les interactions qui se retrouvent au sein des assemblages cristallins des différents composés étudiés. Le chapitre 7 établit les paramètres qui sont utilisés dans ce travail pour identifier les contacts rapprochés entre le C₆₀ et les molécules voisines afin d'identifier les interactions non covalentes présentes dans les assemblages supramoléculaires à l'état solide des co-cristaux obtenus. Le chapitre 8 décrit le concept d'angle de déviation à la tangente (α) élaboré dans cette thèse. Une étude exhaustive de plusieurs structures cristallines issues de la littérature permet de mettre en contexte les observations relatives au positionnement particulier

des dérivés triptycényles en regard des C_{60} à l'intérieur des structures cristallines étudiées dans ce travail.

Les chapitres 9 à 14 contiennent l'ensemble des études des structures cristallines menées dans ce travail de recherche. Plus précisément, les chapitres 9 à 12 décrivent en détail l'association du C_{60} avec l'hexachlorotriptycène (**8**), l'hexabromotriptycène (**9**), l'hexaiodotriptycène (**10**) et l'hexaméthyltriptycène (**11**). De façon systématique, une analyse générale est étayée en tenant compte des paramètres précédemment établis. S'en suit une étude de la surface d'Hirshfeld du C_{60} permettant de dresser une topologie des interactions autour du fullerène. À titre complémentaire, une étude de la surface d'Hirshfeld autour du dérivé triptycényle complète ce type d'analyse. Sur la base des observations systématiques effectuées, quelques constatations générales viennent clore chacun de ces chapitres. Le chapitre 13 regroupe les observations faites dans les chapitres 9 à 12, mettant ainsi en parallèle les similarités notées au sein des co-cristaux étudiés. Le chapitre 14 décrit l'association supramoléculaire de quelques dérivés triptycényles halogénés avec le C_{70} .

L'étude exhaustive de l'ensemble des co-cristaux obtenus nous a conduits à tester la solubilité du C_{60} à l'intérieur de solvants organiques présentant de caractéristiques structurales particulières et dont les propriétés de solvation du C_{60} n'ont pas été étudiées antérieurement. Ainsi, le chapitre 15 présente les résultats expérimentaux obtenus pour certains composés aromatiques halogénés liquides à température de la pièce. Finalement, le chapitre 16 présente les conclusions et les perspectives futures de cette thèse.

2- Association supramoléculaire des fullerènes C₆₀ et C₇₀

2.1- Facteurs énergétiques impliqués

L'association en solution de la molécule de C₆₀ avec des composés organiques, par le biais d'interactions non covalentes, est connue depuis 1992.⁷⁰ Depuis ce temps, plusieurs articles ont traité de l'assemblage en solution et à l'état solide ayant lieu avec les fullerènes C₆₀ et C₇₀ avec une multitude de composés organiques⁷¹⁻⁷⁴ et organométalliques.^{57,59,75} Parmi les composantes structurales propres à ces composés hôtes, on retrouve notamment des groupements fonctionnels aromatiques^{74,76} ou encore des groupements porphyriniques ou métalloporphyriniques.^{59,74,75} Plusieurs facteurs énergétiques entrent en jeu lors de l'association supramoléculaire ayant lieu entre les fullerènes et les composés voisins ou hôtes. On peut séparer ces facteurs en quatre sous-groupes: les forces de van der Waals, les interactions électrostatiques, le transfert de charge et la désolvatation.

2.1.1- Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals décrivent les interactions électrostatiques de faibles intensités ayant lieu entre les molécules ou les atomes considérés.^{77,78} Ces forces regroupent les forces de Keesom, de Debye et de London. Elles incluent les forces d'attraction ayant lieu entre dipôles temporaires, permanents ou induits. Étant donné que les fullerènes sont de forme sphérique ou ellipsoïde, ils possèdent une grande surface. Même si une sphère minimise le rapport surface/volume, il est important de noter que toute la surface des fullerènes est accessible aux molécules voisines. Étant donné qu'une grande surface de contact maximise les interactions de van der Waals, celles-ci sont appelées à jouer un rôle important dans la reconnaissance moléculaire impliquant des fullerènes.⁷²

2.1.2- Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques sont des interactions établies suivant une distribution de charge statique entre les molécules impliquées. Bien que les fullerènes neutres ne portent pas de charges, la nature courbée de ces composés induit une polarisation asymétrique du nuage électronique des deux côtés de la surface.

L'extérieur de celle-ci est relativement pauvre en électrons comparativement à l'intérieur qui est plus riche. De ce fait, ce type d'interaction peut jouer un rôle dans l'association intermoléculaire avec des fullerènes.⁷²

2.1.3- Le transfert de charge

Le transfert de charge implique la migration d'électrons d'une espèce environnante vers le fullerène. Dans la littérature, il y a quelques exemples du transfert formel de charges ayant lieu entre des molécules organiques et des fullerènes. On peut citer le cas du tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) qui s'associe avec le C₆₀ pour former un complexe ferromagnétique.⁷⁹⁻⁸² Cependant, ce mécanisme d'association demeure marginal, car il existe très peu d'exemples de composés organiques interagissant avec les fullerènes à l'état neutre selon ce mode d'interaction.⁸³

2.1.4- La désolvatation

La désolvatation est un phénomène qui résulte d'une faible affinité entre une molécule et un solvant dans lequel elle baigne. Dans un tel cas, la molécule considérée cherche à fuir le solvant de façon à trouver un endroit qui minimise ses tensions avec celui-ci. Le terme solvophobie décrit bien ce comportement. Le C₆₀ est un composé très peu soluble dans la plupart des solvants utilisés en chimie.⁸⁴ En solution, cette molécule aura d'autant plus d'affinités avec les récepteurs à fullerènes qui possèdent de grandes surfaces aromatiques et/ou des cavités non polaires.⁸⁵

2.2- Les interactions non covalentes avec les fullerènes

Plusieurs mécanismes peuvent jouer un rôle dans l'association supramoléculaire de molécules organiques avec des fullerènes. Il est possible de regrouper ces interactions en trois catégories dépendamment de l'identité des molécules qui participent aux interactions. Lors de l'analyse de structures obtenues par la diffraction des rayons-X, il est commun d'observer des contacts rapprochés ayant lieu entre les molécules de fullerène.⁸⁶ La distance qui sépare le centroïde des fullerènes varie de 9.95 Å à 10.20 Å.^{86,87} Découlant de la position des fullerènes, les atomes de carbone les

plus rapprochés sont distants de 3.1 à 3.4 Å.⁸⁶ Les composés organiques ou organométalliques, qui s'associent avec les fullerènes, interagissent régulièrement entre eux par le biais d'interactions non covalentes diverses. Cela dépend, entre autres, de la nature des groupements fonctionnels qui sont présents sur ces molécules.^{59,88} Dans cette discussion, nous porterons une attention particulière à trois types d'interactions ayant lieu entre les fullerènes et les molécules interagissant avec ceux-ci: les empilements $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$, les interactions C-H $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$ et les interactions C-halogène $\cdots \pi_{\text{fullerène}}$.

2.2.1- Les empilements $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$

L'empilement $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ constitue la principale interaction exploitée en vue de construire des arrangements supramoléculaires incluant des fullerènes. Cela découle, bien sûr, de la nature aromatique des fullerènes.^{6,7} Il est possible d'observer des recouvrements dont les distances entre le centroïde du cycle aromatique considéré et la surface du fullerène sont de l'ordre de 3.0 à 3.5 Å.⁵⁹ Il s'agit là de distances analogues à celles observées dans les cas des empilements de type π ayant lieu entre des cycles aromatiques planaires (3.3 à 3.5 Å),⁵⁹ tel que cela a été documenté par les travaux de Hunter et Sanders.^{59,89-91} De plus, ce type d'interaction explique l'association ayant lieu entre les fullerènes et les porphyrines ou métalloporphyrines.^{59,75} À noter que les empilements $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ sont particulièrement favorisés lorsqu'ils impliquent des cycles riches en électrons.⁷⁵

Un exemple de ce type d'interaction ayant lieu entre une molécule de phénol et une molécule de C₆₀ dans le cristal QAVJON⁸⁸ est illustré à la Figure 10. On peut voir que l'une des faces de la molécule de phénol s'oriente de façon à couvrir une section de la surface du C₆₀. La distance séparant le centroïde du cycle aromatique de celui du fullerène est de 6.748 Å. Dans ce type d'arrangement, il est commun d'observer le recouvrement partiel de deux cycles à six membres et d'un cycle à cinq membres appartenant au fullerène (Figure 10C). La distance séparant le centroïde du cycle

aromatique propre au phénol et l'atome de carbone appartenant au fullerène qui est le plus près de ce centroïde est de 3.264 Å.

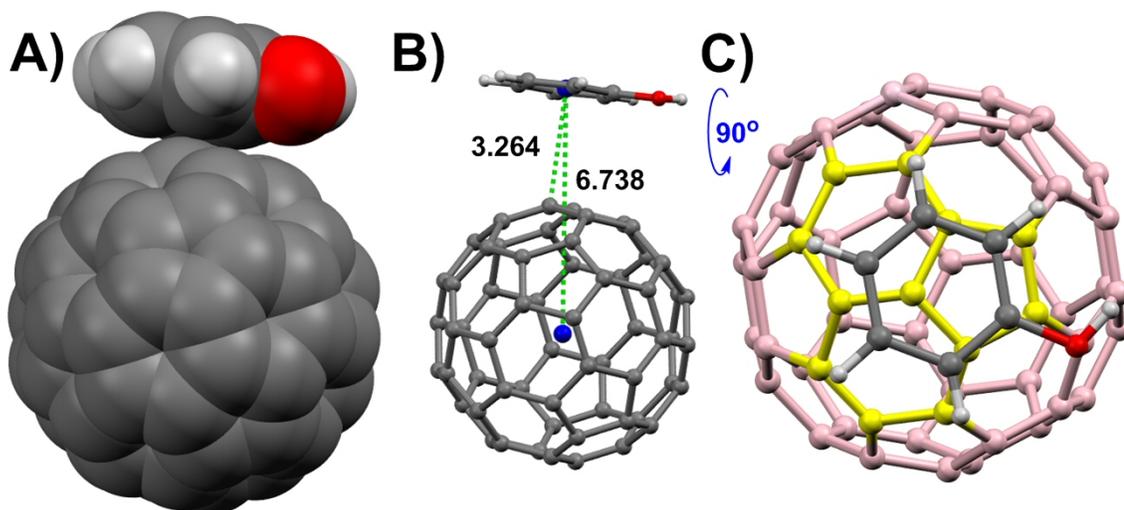


Figure 10: Interaction $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre une molécule de phénol et une molécule de C_{60} dans le cristal QAVJON.⁸⁸ **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation en boules et bâtonnets. La distance qui sépare le centroïde du phénol et un atome de carbone appartenant au C_{60} est de 3.264 Å. **C)** Vue illustrant la superposition du phénol sur la molécule de C_{60} .

2.2.2- Les interactions $C-H \cdots \pi_{\text{fullerène}}$

Les interactions $C-H \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ sont à l'origine d'un mode de reconnaissance régulièrement présent dans les arrangements supramoléculaires impliquant des fullerènes.⁹² Il est commun d'observer des contacts rapprochés entre un atome de carbone du fullerène et un atome d'hydrogène appartenant à une molécule voisine qui pointe en direction du fullerène. Ce type de contact est mis en évidence par la mesure de la distance séparant ces atomes. Une interaction existe lorsque la distance est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de carbone et d'hydrogène (2.90 Å).⁹² Les interactions de cette nature peuvent impliquer des atomes d'hydrogène benzyliques ou directement liés sur le cycle aromatique. Dans le jargon de la chimie supramoléculaire, on dira des fullerènes qu'ils occupent le rôle d'accepteur.

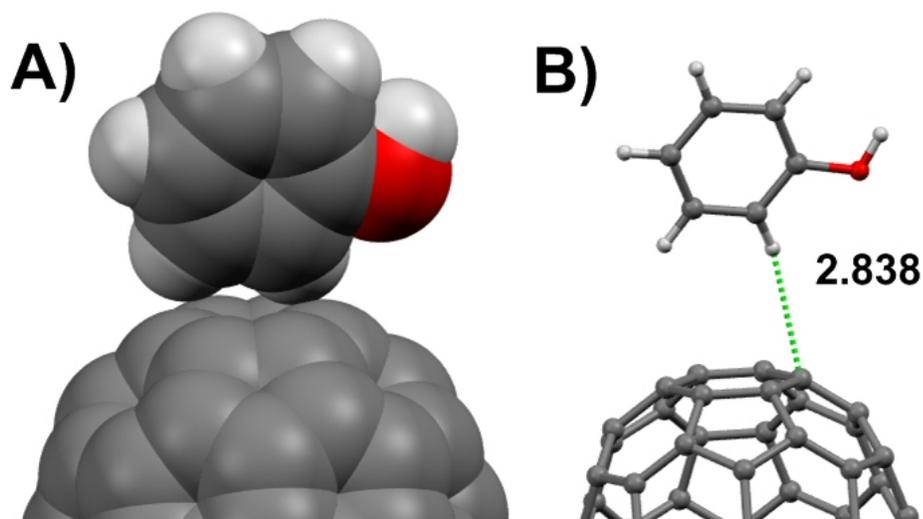


Figure 11: Interaction $C-H \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre une molécule de phénol et un C_{60} dans le cristal QAVJON.⁸⁸ **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation en boules et bâtonnets. La distance $C-H \cdots C_{\text{fullerène}}$ est de 2.838 Å.

Un exemple de cette interaction $C-H \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre une molécule de phénol et une molécule de C_{60} dans le cristal QAVJON⁸⁸ est illustrée à la Figure 11. Dans cette image, on peut voir que l'un des côtés de la molécule de phénol s'oriente de manière à ce que certains atomes d'hydrogène pointent en direction de la surface du C_{60} . La distance la plus courte qui sépare un atome d'hydrogène appartenant au phénol et un atome de carbone propre au fullerène est de 2.838 Å. Cette valeur est plus petite que la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (2.90 Å). Dans ce cas bien précis, l'atome d'hydrogène pointe vers le pourtour d'un cycle à six membres. Cependant, il n'est pas rare de voir des atomes d'hydrogène pointer en direction du centre des cycles à cinq et six membres.⁹²

2.2.3- Les interactions $C\text{-halogène} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$

Il est possible de trouver dans la littérature quelques exemples d'arrangements cristallins impliquant des molécules organiques halogénées qui établissent des contacts rapprochés avec les fullerènes C_{60} et C_{70} par le biais des atomes d'halogènes. De façon générale, on peut parler d'interactions $C\text{-halogène} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$. Dans le cas de composés aromatiques halogénés planaires, les interactions faibles $C\text{-halogène} \cdots \pi_{\text{aryle}}$ sont fréquemment observées.⁹³

Des contacts rapprochés, ayant lieu entre des atomes de fluor et des molécules de C_{60} , ont été observés lors de l'étude des cristaux obtenus suivant l'association de ce fullerène avec une molécule de tétraphénylporphyrine perfluorée (**12**).⁹⁴ Ce même type de reconnaissance a été observé par un autre groupe de recherche avec le même composé, mais aussi avec les métalloporphyrines de zinc et de fer.⁹⁵ Dans ces structures, les auteurs ont répertorié plusieurs contacts rapprochés $C-F \cdots C_{\text{fullerène}}$ dont les atomes considérés sont distants de 2.925 à 3.395 Å. Dans ces deux publications, les auteurs ont attribué ces contacts à des interactions faibles $C-F \cdots \pi_{\text{fullerène}}$. Un exemple particulier de ces contacts est illustré à la Figure 12A.

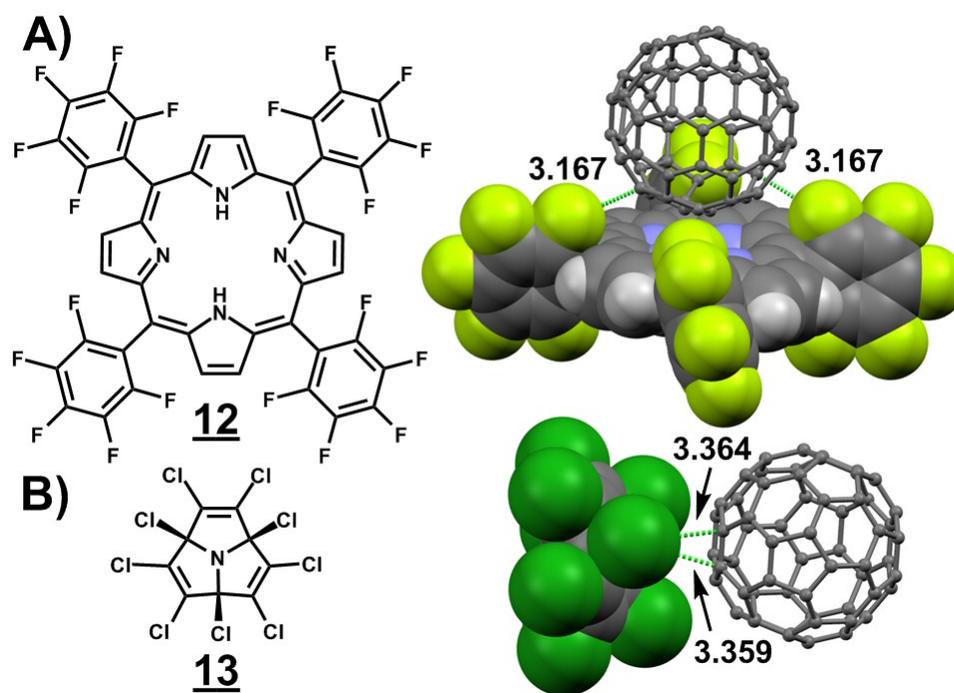


Figure 12: **A)** Contacts rapprochés $C-F \cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal YECJOG.⁹⁵ **B)** Contacts rapprochés $C-Cl \cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal SASMAB (distance en Å).⁹⁶

Dans la littérature, il y a peu d'exemples documentés de contacts rapprochés $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre des molécules organiques et des fullerènes. On peut citer le travail de Pham et collaborateurs, qui ont observé plusieurs de ces contacts au sein de cristaux composés de C_{60} ou C_{70} et de dérivés azatriquinacènes halogénés.^{96,97} Un exemple caractéristique est illustré à la Figure 12B pour le dérivé perchloré **13**. Les auteurs ont remarqué plusieurs contacts rapprochés dont les distances $C-Cl \cdots C_{\text{fullerène}}$

sont légèrement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et de chlore (3.45 Å). Les auteurs ont conclu à la présence significative d'interactions $C-Cl \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ dans les structures étudiées.

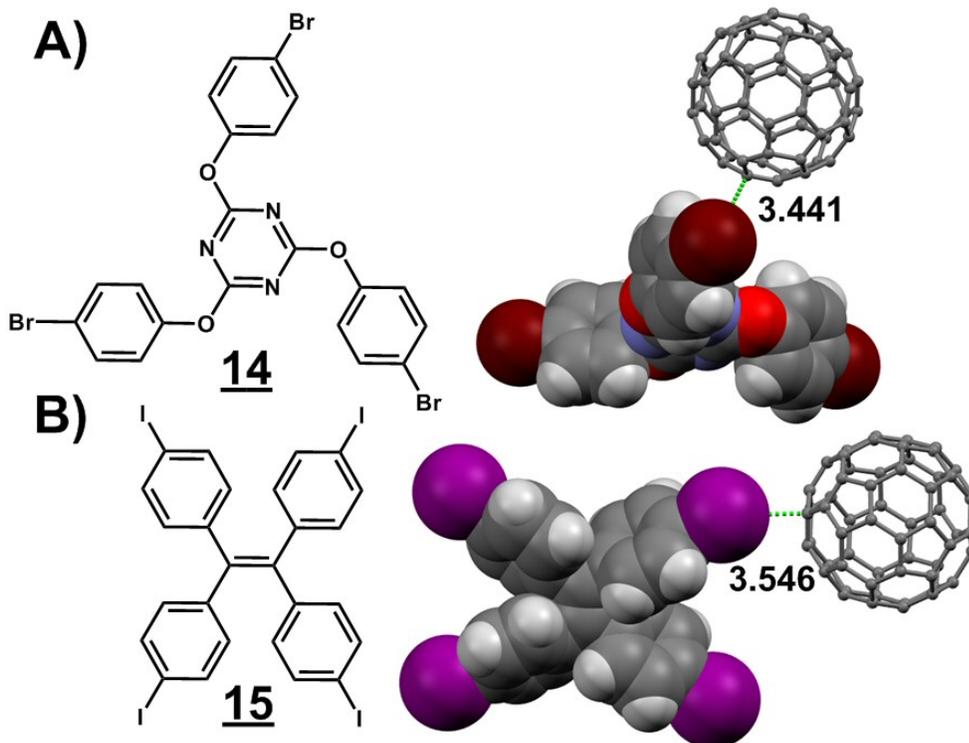


Figure 13: **A)** Contacts rapprochés $C-Br \cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal PEHGEP.¹⁰¹ **B)** Contacts rapprochés $C-I \cdots C_{\text{fullerène}}$ dans le cristal QADQIV (distances en Å).¹⁰²

Il est possible de repérer dans la littérature quelques exemples de contacts rapprochés $C-Br \cdots C_{\text{fullerène}}$ à l'intérieur de certains arrangements cristallins.⁹⁸⁻¹⁰¹ Dans ces structures, il y a plusieurs cas où la distance séparant un atome de brome et un atome de carbone propre au fullerène est plus courte que la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (3.55 Å). Ces contacts sont issus d'interactions $C-Br \cdots \pi_{\text{fullerène}}$. Un exemple particulier, impliquant la molécule **14** dans le cristal PEHGEP,¹⁰¹ est illustré à la Figure 13A. Dans cet arrangement, il y a six contacts rapprochés $C-Br \cdots C_{\text{fullerène}}$ autour de chaque molécule de C₆₀. Les distances séparant les atomes considérés sont de 3.441 Å. Pour alléger la représentation, un seul des contacts est illustré dans cette image.

Dans le cas de certains cristaux composés de fullerènes et de molécules organiques iodés, quelques travaux ont mis en évidence la présence de contacts rapprochés C-I \cdots C_{fullerène} qui sont attribuables à des interactions C-I \cdots π _{fullerène}.^{99,102-104} Dans ces structures, il y a plusieurs cas où la distance séparant un atome d'iode et un atome de carbone appartenant au fullerène est plus courte que la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (3.68 Å). Un exemple particulier, impliquant la molécule **15** dans le cristal QADQIV,¹⁰² est illustré à la Figure 13B.

2.3- Les récepteurs à fullerènes à surfaces concaves

Outre l'habileté que possèdent certaines surfaces aromatiques ou organométalliques à interagir avec les fullerènes, la forme des molécules étudiées joue un rôle important dans les cas d'associations supramoléculaires.^{72,83,105} La complémentarité existant entre la forme des récepteurs et la surface convexe des fullerènes est un facteur qui favorise les interactions non covalentes. Il va de soit que des molécules possédant des surfaces concaves, dont les ouvertures s'avèrent complémentaires à la courbure des fullerènes étudiés, ont la possibilité d'englober une section de la molécule invitée et ainsi favoriser les interactions non covalentes.^{52,83} L'étude des structures cristallines offre l'opportunité de mettre en évidence les interactions favorables à l'association des fullerènes avec les molécules hôtes.

2.3.1- Les calix[n]arènes

Un des premiers exemples d'association supramoléculaire à l'état cristallin entre le C₆₀ et une molécule organique concave implique le *p-tert*-butylcalix[8]arène (**16**). Cette association est représentée à la Figure 14.¹⁰⁶ Comme la plupart des calixarènes,¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ ce composé adopte la forme d'un calice et possède par le fait même une surface concave tapissée de cycles aromatiques. Cette molécule a été employée pour isoler le C₆₀ à partir d'un extrait de fullerènes non purifié suivant l'association préférentielle de celle-ci avec le C₆₀ tout en laissant en solution le C₇₀ et les autres fullerènes non complexés.

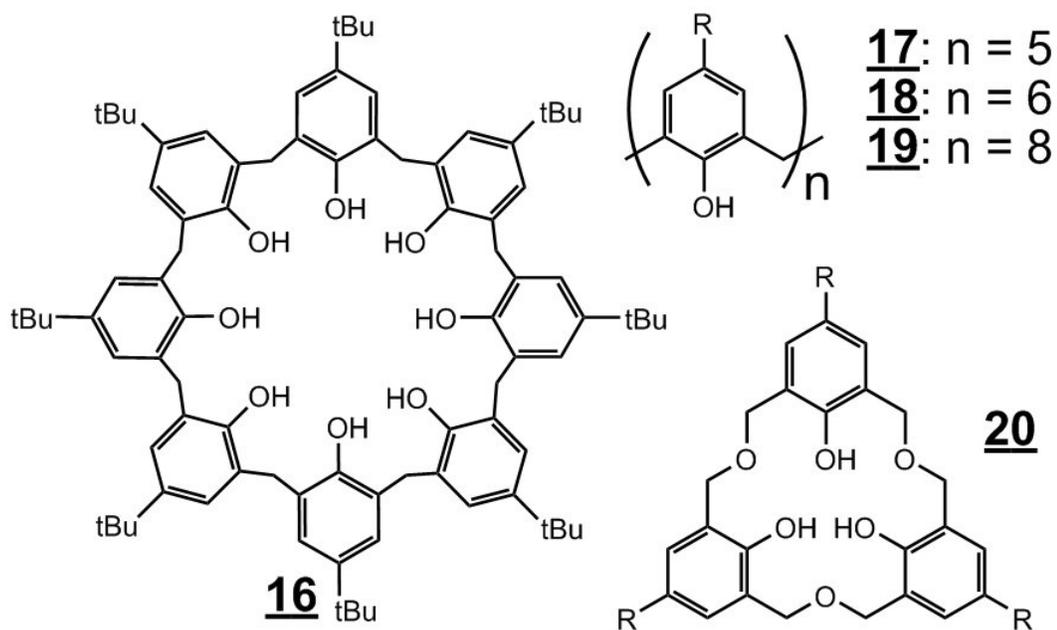


Figure 14: Dérivés calix[n]arène et oxacalix[3]arène employés pour former des cristaux incluant des molécules de C_{60} .

Dans la littérature, il existe plusieurs exemples d'associations supramoléculaires impliquant le C_{60} et des dérivés calix[5]arène **17**,¹¹⁰⁻¹¹³ calix[6]arène **18**,¹¹⁴ calix[8]arène **16**,¹⁰⁶ calix[8]arène **19**,¹¹⁵ oxacalix[3]arène **20**¹¹⁶ et plusieurs autres macrocycles.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Dans tous les cas, ces molécules possèdent des surfaces polyaromatiques concaves dans lesquelles vient se loger une partie de la molécule de fullerène invitée. Il est important de noter que ces cavités sont composées de cycles aromatiques riches en électrons, vu la présence de groupements alkyles et hydroxyles greffés sur les noyaux aromatiques.

Un exemple de ce type d'association est illustré à la Figure 15A. On peut distinguer la molécule de C_{60} logée dans la cavité en forme de bol (ou de calice) du calix[5]arène **21** dans le cristal TUDCOK.¹¹⁰ Il est à noter qu'une seule molécule ne suffit pas à englober complètement toute la surface du fullerène. Il existe plusieurs exemples de dimères de calix[n]arènes enclavant une plus grande surface de la sphère de la molécule invitée.¹²⁰⁻¹²² Un exemple particulier, qui implique le dimère 5,5'-biscalix[5]arène **22**,¹²⁰ est illustré à la Figure 15B.

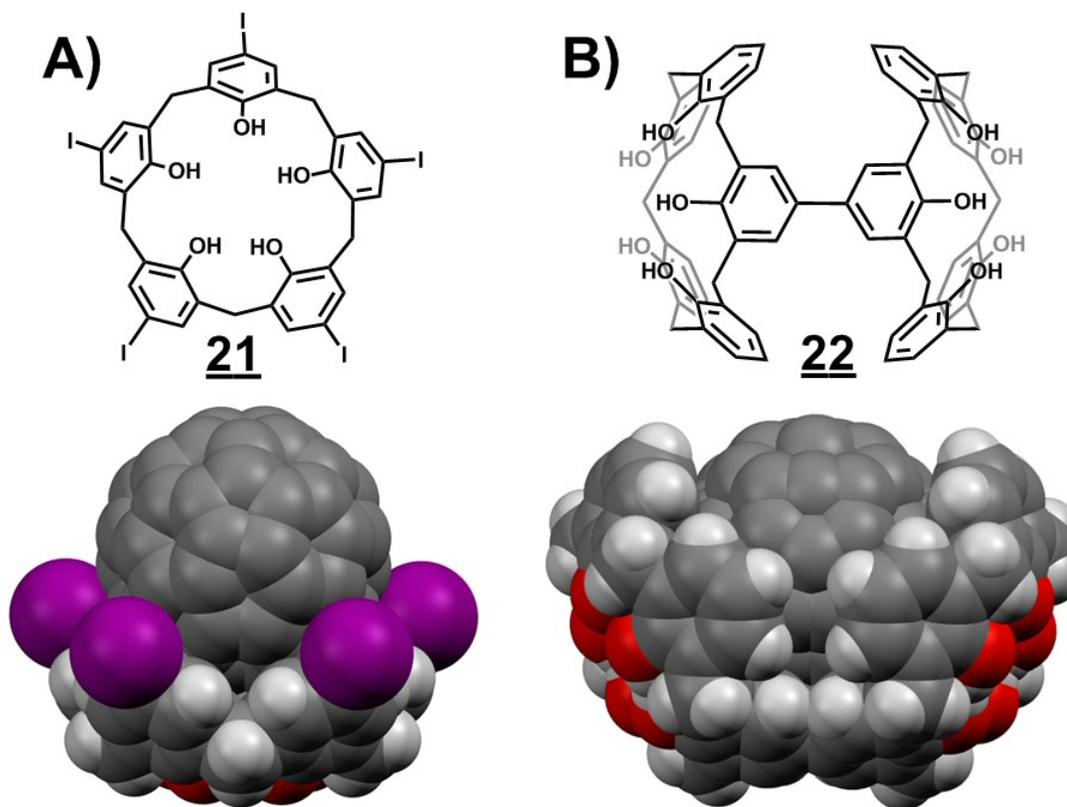


Figure 15: **A)** Molécule de C_{60} associée avec le calix[5]arène 21 dans la cristal TUDCOK.¹¹⁰ **B)** Molécule de C_{60} associée avec le dimère calix[5]arène 22 dans le cristal MEQGIY.¹²⁰

2.3.2- Les corannulènes

Parmi les autres molécules capables de s'associer avec le C_{60} , on peut citer en exemple quelques dérivés corannulène qui sont représentés à la Figure 16. Le corannulène (23) est composé exclusivement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Sa formule moléculaire est $C_{20}H_{10}$. Cette molécule en forme de bol s'inverse rapidement en solution. L'énergie d'activation associée à cette inversion est de l'ordre de $9.2 - 11 \text{ kcal mol}^{-1}$.^{123,124}

Il n'existe pas d'exemple d'association supramoléculaire entre ce composé particulier avec des fullerènes. Cependant, il a été démontré que les corannulènes fonctionnalisés 24,¹²⁵ 25¹²⁶ et 26¹²⁶ (Figure 16) s'associent avec le C_{60} en solution dans le toluène- d_8 . Une association à l'état solide a été observée dans le seul cas du composé 27.¹²⁷ Celui-ci possède deux bras corannulène qui se positionnent de façon à adopter la

forme d'une pince qui possède l'habileté d'englober une molécule de C_{60} . Dans le cas de cet assemblage particulier, les auteurs ont conclu à la présence d'interactions $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ responsables de cette association.¹²⁷

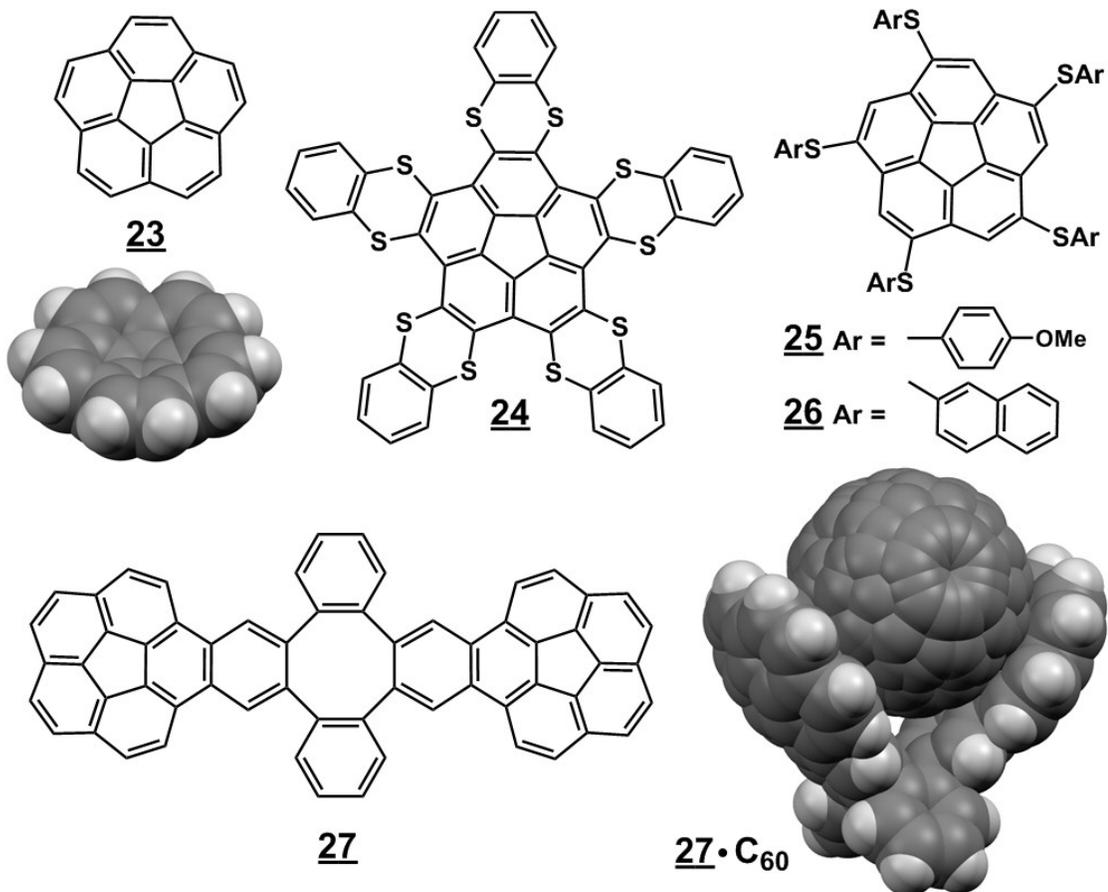


Figure 16: Quelques dérivés corannulène interagissant avec le C_{60} .

2.3.3- Les nanoanneaux ("nanorings")

Les nanoanneaux sont des composés aromatiques de forme circulaire constitués par l'alternance de groupements acétyléniques et de cycles benzéniques substitués en position *para*.⁷¹ Découlant de cet arrangement particulier, les molécules de cette classe de composés possèdent une surface concave orientée vers l'intérieur de la molécule. De l'autre côté de la courbure, la surface convexe est orientée vers l'environnement extérieur. Quelques molécules, appartenant à cette classe, sont illustrées à la Figure 17.

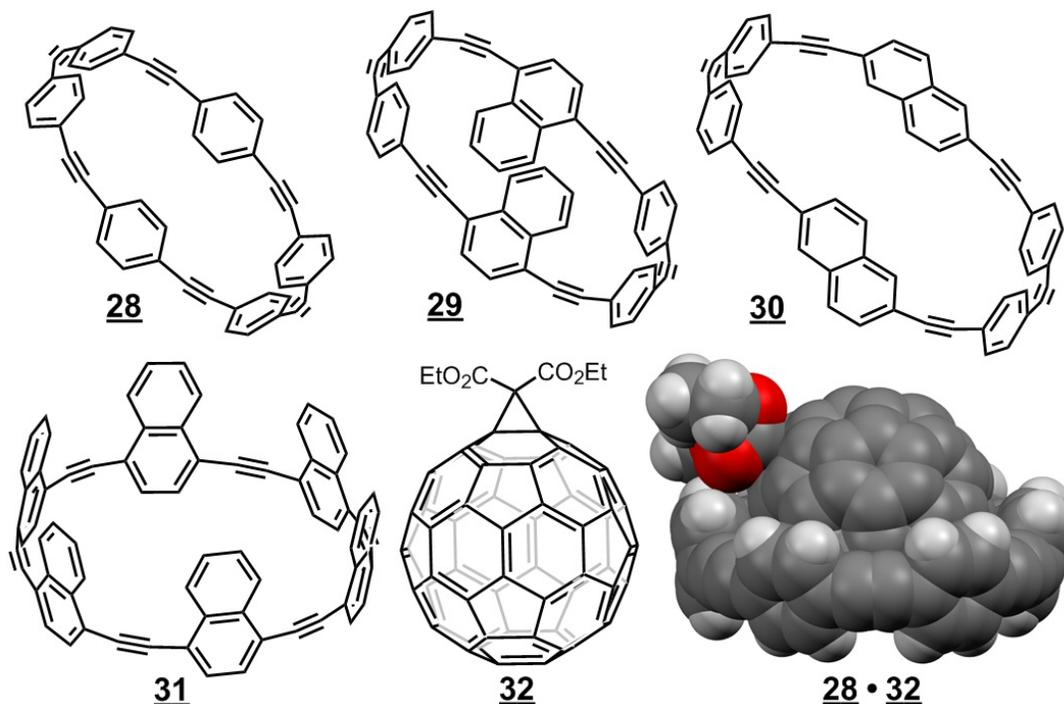


Figure 17: Quelques nanoanneaux pouvant interagir de façon non covalente avec certains dérivés fullerène.

Il a été démontré que les composés **28**,¹²⁸ **29**,⁷¹ **30**⁷¹ et **31**⁷¹ peuvent s'associer avec les fullerènes C₆₀ et C₇₀ en solution. Ce sont des interactions $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ ayant lieu entre les surfaces concaves et convexes qui sont responsables de l'association entre ces composés et les fullerènes.^{71,128} Une structure a été élucidée pour le cristal composé du dérivé fullerène **32** et du nanoanneau **28**.¹²⁸ Dans ce cas précis, le composé **28** ceinture la molécule **32** en un endroit où la circonférence de la section du fullerène enrobée est plus petite que le diamètre de celui-ci.

2.3.4- Le triptycène, l'azatriptycène et le dianthracène

Il a été démontré que le triptycène (**7**),^{129,130} l'azatriptycène (**33**)¹²⁹ et le dianthracène (**34**)¹³⁰ peuvent s'associer avec le C₆₀ et ainsi former des co-cristaux. Les structures obtenues ont été déterminées par la diffraction des rayons-X. Ces trois molécules rigides possèdent des bras phényles qui sont figés par la structure bicyclique qui caractérise ces composés.

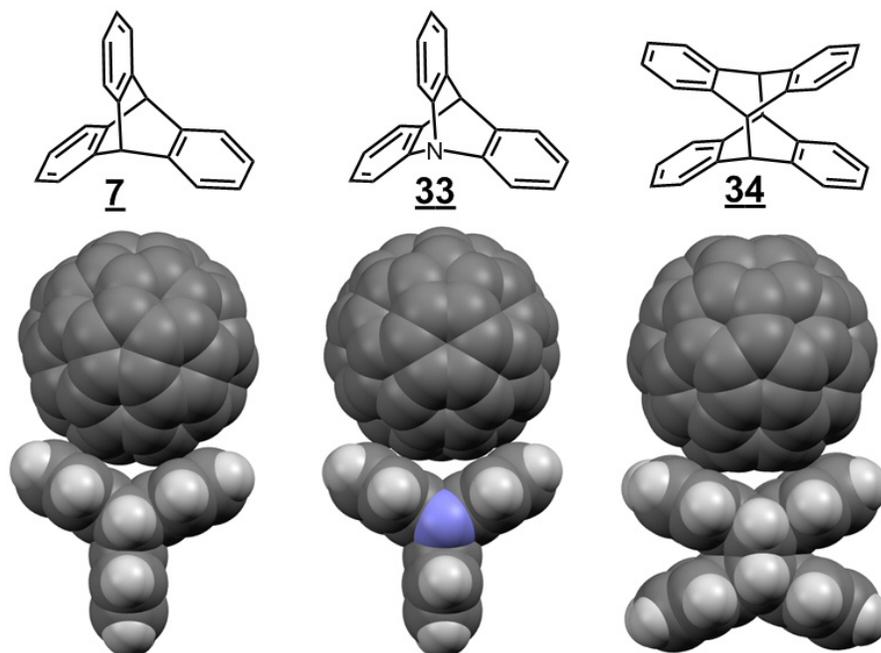


Figure 18: Association du C_{60} dans les cavités concaves des molécules de triptycène (**7**), d'azatriptycène (**33**) et de dianthracène (**34**).

La Figure 18 illustre l'occupation d'une cavité concave de ces composés rigides par une molécule de C_{60} . Dans ces arrangements cristallins, plusieurs contacts rapprochés entre des atomes de carbone appartenant aux groupements phényle des molécules bicycliques et des atomes de carbone propres aux C_{60} ont été observés. Ces contacts résultent d'interactions $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$ de nature concave/convexe.

2.3.5- Plusieurs autres exemples

Il existe plusieurs autres exemples de molécules possédant des surfaces concaves s'associant avec le C_{60} . Parmi ces molécules, quelques composés organométalliques ont l'habilité de s'associer avec le C_{60} pour ainsi former de cristaux qui incluent ce fullerène dans l'arrangement cristallin qui en résulte. Plusieurs macrocycles de nickel (II), en forme de selle de cheval, possèdent cette faculté.¹³¹⁻¹³⁴ Un exemple particulier est illustré à la Figure 19 pour le composé **35**.¹³²

Bien que les métalloporphyrines soient généralement planaires, il est possible de créer des cavités concaves suivant l'association de deux de ces groupements par des

armatures judicieusement positionnées de façon à orienter les porphyrines l'une en face de l'autre. Cela est le cas de la molécule **36** qui possède la faculté d'envelopper presque complètement une molécule de C_{60} .¹³⁵ Il est important de noter la courbure qu'adoptent les porphyrines au sein de cet arrangement cristallin. Par ailleurs, certains dérivés incorporant le motif tétrathiafulvalène (TTF) possèdent aussi des surfaces aromatiques concaves.¹³⁶⁻¹³⁸ Le cas particulier du bis(éthylènedithio) tétrathiafulvalène (**37**) est illustré à la Figure 19.¹³⁶ Cette molécule est constituée de groupements aromatiques riches en électrons, favorisant ainsi l'interaction avec des fullerènes.

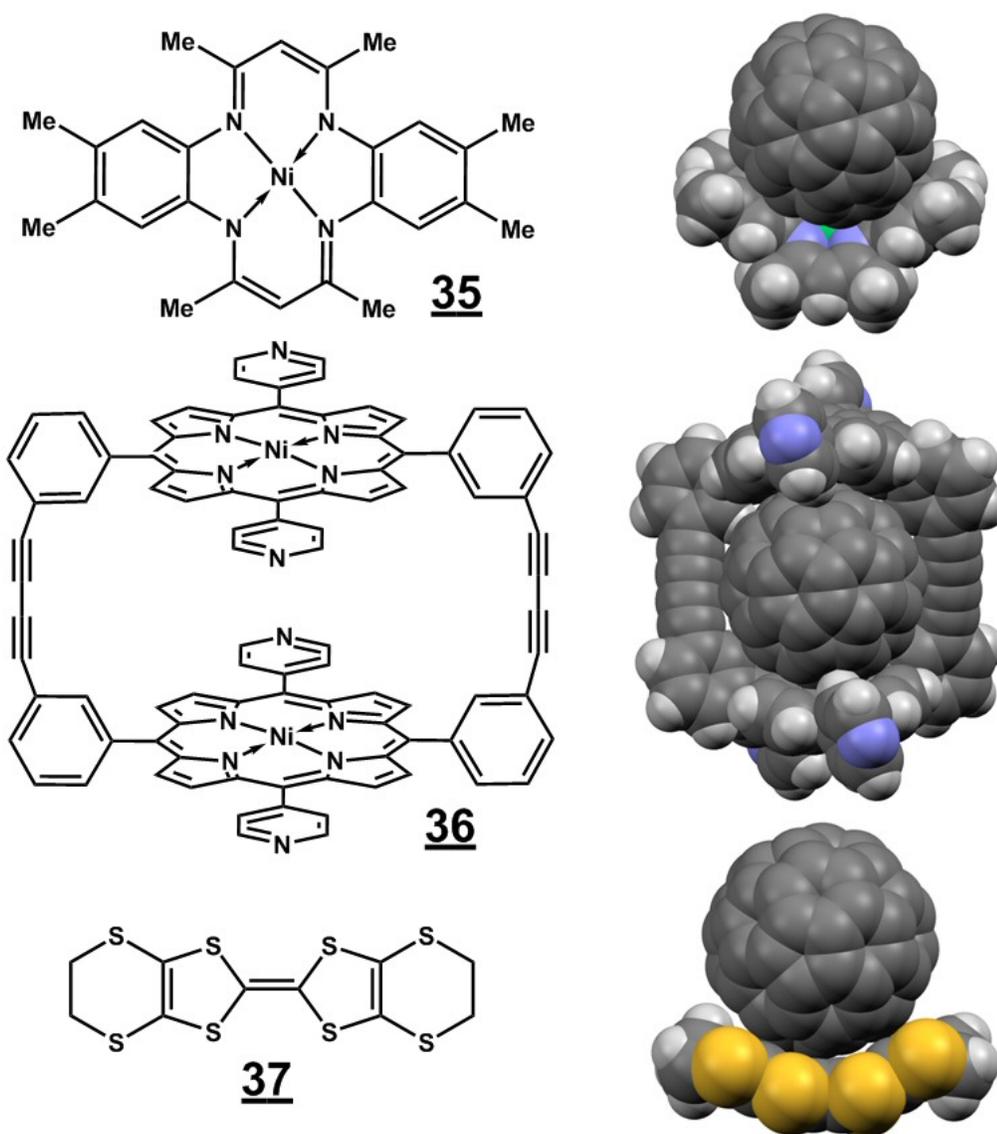


Figure 19: Association du C_{60} dans les cavités concaves du macrocycle de nickel **35**, du dimère métalloporphyrine de nickel **36** et du dérivé bis(éthylènedithio) tétrathiafulvalène **37**.

2.3.6- Association de molécules concaves avec les C₇₀

Étant donné que le C₇₀ est sensiblement de la même taille que le C₆₀, plusieurs composés organiques et organométalliques engendrent aussi des cristaux incluant le C₇₀.^{96,97,114,139-141} Cependant, la forme oblongue de ce fullerène induit des structures différentes de celles observées pour le parent C₆₀. Cependant, ce sont généralement les mêmes interactions non covalentes que celles décrites précédemment qui interviennent dans les assemblages supramoléculaires.

3- Solubilité du C₆₀ dans différents solvants organiques

3.1- Généralités

La solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques est une propriété physique importante dans le domaine de la chimie des fullerènes. De façon générale, il est connu que la solubilité des composantes d'une réaction chimique joue un rôle important quant au déroulement de la réaction.¹⁴² Étant donné que le C₆₀ s'avère un substrat de choix au sein d'une panoplie de réactions chimiques visant la fonctionnalisation de la sphère carbonée,³⁴⁻³⁹ il est d'une importance capitale de connaître les données de solubilités de cette molécule au sein de différents solvants organiques.

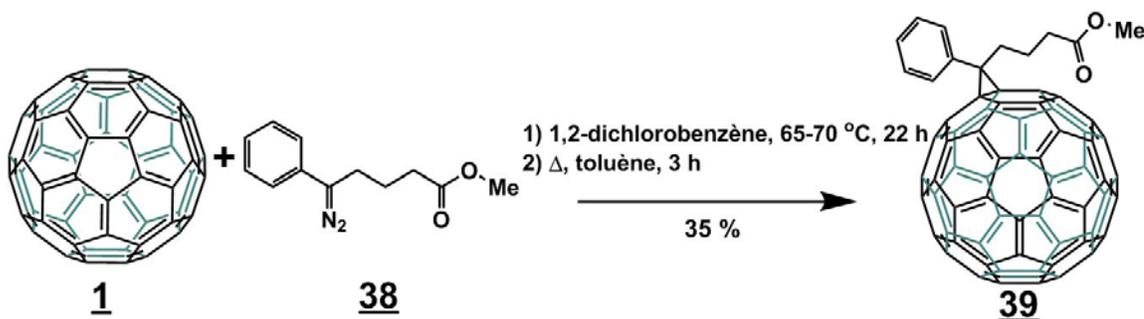


Schéma 1: Synthèse du "[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester" (PCBM).

À titre d'exemple particulier, on peut citer la réaction du C₆₀ en vue de former le "[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester" (PCBM)¹⁴³ (39), qui est employé au sein de dispositifs photovoltaïques organiques.^{49,50,53,54} La synthèse de ce composé implique la réaction du C₆₀ avec le diazoalcane 38 par un processus d'addition 1,3-dipolaire (Schéma 1). Cette réaction se déroule dans le 1,2-dichlorobenzène, un solvant qui possède une bonne habileté à solubiliser le C₆₀.¹⁴⁴ Une faible proportion de l'isomère [5,6] est produite au cours de cette réaction (environ 5 %). Une étape d'isomérisation thermique dans le toluène à reflux est nécessaire pour obtenir exclusivement l'isomère [6,6].

De plus, la nature du solvant revêt une importance capitale dans les processus d'extraction et de purification des fullerènes C₆₀ et C₇₀. En effet, les fullerènes sont généralement produits par chauffage résistif ou à l'aide d'arcs électriques de tiges de graphites.^{145,146} De plus, certaines méthodes de combustion d'hydrocarbures (par

exemple, benzène ou toluène) peuvent produire des fullerènes à grande échelle.¹⁴⁷ Ces étapes ont en commun de produire une suie qui est composée de plusieurs fullerènes en différents rapports, tout dépendant des conditions expérimentales utilisées.^{145,147} Généralement, c'est le C₆₀ qui est majoritairement formé lors de ces étapes de production, suivi par le C₇₀ et ensuite, en très faibles proportions, par des fullerènes plus volumineux. Cette suie est ultérieurement placée dans un appareil Soxhlet et les fullerènes sont extraits de la matrice solide en employant des solvants organiques.^{146,148}

Une fois le solvant retiré, la matière résiduelle est constituée d'un mélange de fullerènes, nommé fullerite, avec un rendement variant de 5 à 15 %. Les différents fullerènes peuvent être isolés par des étapes de recristallisation dans des solvants organiques.^{148,149} De plus, il est possible de purifier les C₆₀ et C₇₀ par cristallisation de ces composés avec des molécules organiques s'associant préférentiellement avec l'un ou l'autre de ces fullerènes.^{106,148,150,151} Par ailleurs, des techniques chromatographiques ont démontré leur efficacité pour la purification des fullerènes.¹⁴⁸ L'emploi d'une phase stationnaire composée d'alumine,¹⁵² de charbon activé^{153,154} ou d'un mélange de ces composantes¹⁵⁵ s'avère un choix approprié.

3.2- Les données issues de la littérature

Découlant de toutes ces considérations expérimentales, il est d'un intérêt capital de connaître les propriétés de solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques communément employés en chimie. Pour la suite de cette discussion, plusieurs données tirées de la littérature qui concernent la solubilité de ce fullerène dans divers solvants organiques seront présentées au travers de quelques tableaux. À moins d'une indication contraire, les données tabulées ont été mesurées à 25 °C. D'un point de vue pratique, ces données sont présentées en termes de concentration de C₆₀ ([C₆₀]) et exprimées en mg/mL.

De plus, il est utile d'exprimer les données de solubilité en termes de fraction molaire (χ) afin de mettre en évidence la quantité de C₆₀ dans les solvants sous forme de ratio molaire. Cette valeur est issue du nombre de moles de C₆₀ solubilisé divisé par

le nombre de moles de solvant employé. Dans le cas où plusieurs valeurs de solubilité ont été rapportées pour un même solvant, la fraction molaire inscrite est celle correspondant à la donnée de solubilité la plus élevée. À moins d'une indication contraire, ces données sont tirées du travail de Beck et Mandi.¹⁵⁶ Il est approprié d'adjoindre à ces valeurs certaines données physiques propres aux solvants qui peuvent s'avérer d'une grande importance lors du choix du solvant employé pour la mise en œuvre du C₆₀. Ainsi, nous avons sélectionné les données de masse volumique à 25 °C (ρ), de température d'ébullition à 760 mmHg (T° éb.) et de température de fusion (T° fus.). La masse volumique est exprimée en g/mL alors que les températures sont exprimées en °C.

Tableau 1: Solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques de la famille des alcanes à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
<i>n</i> -Pentane	0.626	35-36	-130	0.004, 0.005	0.008	157,158
Cyclopentane	0.751	50	-94	0.002	0.003	158
<i>n</i> -Hexane	0.659	69	-95	0.040, 0.043	0.078	157,158
Cyclohexane	0.779	81	4-7	0.051, 0.036	0.077	157,158
<i>n</i> -Heptane	0.684	98.4	-90.5	0.048	0.098	159
<i>n</i> -Octane	0.703	125.5	-57	0.025, 0.019	0.056	157,159
<i>n</i> -Nonane	0.718	150.6	-54	0.062	0.154	159
<i>n</i> -Décane	0.730	174	-30	0.070, 0.071	0.192	157,158
<i>n</i> -Dodécane	0.746	216	-9.6	0.091	0.287	157
<i>cis</i> -Décaline	0.897	193	-43	2.2	4.71	158
<i>trans</i> -Décaline	0.870	185	-32	1.3	2.87	158

Telles que le révèlent les données compilées dans le Tableau 1, les hydrocarbures non aromatiques solvatent très peu les molécules de C₆₀. Une tendance semble émerger de la série des hydrocarbures linéaires. La solubilité du fullerène s'accroît suivant une augmentation de la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure. Ainsi, la

solubilité du C₆₀ varie de 0.004 mg/mL dans le *n*-pentane¹⁵⁷ pour atteindre 0.091 mg/mL dans le *n*-dodécane¹⁵⁷ tout en passant par des valeurs intermédiaires dans les autres solvants de cette série. La solubilité du C₆₀ au sein des décalines (1.3 - 2.2 mg/mL)¹⁵⁷ contraste quelque peu avec les valeurs obtenues pour les alcanes linéaires. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées pour le benzène et le toluène (Tableau 4).

Tableau 2: Solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques de la famille des alcanes halogénés à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
Dichlorométhane	1.325	40	-97	0.25, 0.26	0.23	157,158
Chloroforme	1.492	61	-63	0.16	0.18	158
Bromoforme	2.89	146-150	5-8	5.64	6.83	156
Tétrachlorure de carbone	1.594	76-77	-23	0.45, 0.32	0.60	157,158
1,2-Dibromoéthane	2.180	131-132	8-11	0.5	0.60	158
1,1,2-Trichloroéthylène	1.463	87	-85	1.4	1.74	158
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	1.586	147	-43	5.3	7.78	158

Comme l'illustrent les données compilées dans le Tableau 2, les hydrocarbures chlorés solvatent mieux le C₆₀ que les hydrocarbures aliphatiques. Ainsi, la solubilité du C₆₀ est du même ordre de grandeur dans le dichlorométhane, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, variant de 0.16 à 0.45 mg/mL.^{157,158} Le bromoforme présente une respectable valeur de 5.64 mg/mL,¹⁵⁶ qui est beaucoup plus élevée que celle de son homologue chloré. La solubilité du C₆₀ dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane atteint la valeur de 5.3 mg/mL.¹⁵⁸ L'analyse des données de solubilité du C₆₀ au sein d'une série de propanes halogénés (Tableau 3) permet d'observer l'effet de la nature de l'halogène sur cette propriété physique. Dans les séries 1-halopropane, 2-halopropane et 1,3-dihalopropane, la solubilité du C₆₀ augmente dans le sens Cl < Br < I.¹⁵⁶ À défaut de connaître la solubilité de ce fullerène dans le propane, il est possible de comparer ces valeurs à celle du pentane, qui est de 0.004 mg/mL.¹⁵⁷ Toutes les données répertoriées

dans le Tableau 3 sont plus élevées que cette valeur, ce qui suggère que les halogènes ont un effet favorisant les interactions du C₆₀ avec les solvants portant ces groupements.¹⁵⁶

Tableau 3: Solubilité du C₆₀ dans les solvants organiques de la famille des propanes halogénés à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
1-Chloropropane	0.892	46-47	-123	0.02	0.03	156
1-Bromopropane	1.354	71	-110	0.05	0.06	156
1-Iodopropane	1.743	101-102	-101	0.17	0.23	156
2-Chloropropane	0.859	34-36	-118	0.01	0.01	156
2-Bromopropane	1.31	59	-89	0.03	0.04	156
2-Iodopropane	1.703	88-90	-90	0.11	0.15	156
1,3-Dichloropropane	1.19	120-122	-99	0.12	0.15	156
1,3-Dibromopropane	1.989	167	-34	0.40	0.57	156
1,3-Diodopropane	2.576	111-113 (31 mmHg)	nd	2.77	4.41	156

Le Tableau 4 contient les données de solubilité du C₆₀ pour une série de solvants aromatiques. Selon plusieurs auteurs, la solubilité de ce fullerène dans le benzène varie entre 1.4 et 1.7 mg/mL.^{144,157,158} Cette valeur est relativement faible comparativement à ce qui est observé pour d'autres composés appartenant à cette série. De façon générale, la présence de groupements méthyle tend à augmenter la solubilité du C₆₀ dans les solvants considérés. Dépendamment des études, la solubilité de ce fullerène dans le toluène se situe entre 2.2 à 2.9 mg/mL.^{144,157,158} Le positionnement des groupements méthyle influence la solubilité du C₆₀ dans la famille des xylènes. La solubilité de ce fullerène est de 8.7 mg/mL dans l'*ortho*-xylène, de 1.4 mg/mL dans le *mé*ta-xylène et de 5.9 mg/mL dans le *para*-xylène.¹⁴⁴

Tableau 4: Solubilité du C₆₀ dans des solvants aromatiques à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
Benzène	0.874	80	6	1.5, 1.4, 1.7	2.11	144,157,158
Toluène	0.865	110-111	-93	2.9, 2.2, 2.8	4.29	144,157,158
<i>o</i> -Xylène	0.879	143-145	-26, -23	8.7	14.7	144
<i>m</i> -Xylène	0.868	138-139	-48	1.4	2.38	144
<i>p</i> -Xylène	0.861	138	12-13	5.9	10.0	144
1,3,5-Triméthylbenzène	0.864	163-166	-45	1.0, 1.5, 1.7	3.28	144,157,158
1,2,3-Triméthylbenzène	0.894	175-176	-35	4.7	8.77	144
1,2,4-Triméthylbenzène	0.876	168	-44	17.9	33.5	144
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	0.891	198	-24	20.8	43.3	144
1,2,3,4-Tétrahydronaphtalène	0.973	207	-35	16	30.1	158

Le positionnement des groupements méthyle influence aussi la solubilité du C₆₀ dans le cas des isomères du triméthylbenzène. Des valeurs allant de 1.0 mg/mL à 1.7 mg/mL ont été rapportées pour le 1,3,5-triméthylbenzène.^{144,157,158} Le déplacement d'un seul groupement méthyle confère une valeur de 4.7 mg/mL pour le 1,2,3-triméthylbenzène et un très respectable 17.9 mg/mL pour le 1,2,4-triméthylbenzène.¹⁴⁴

Lorsque greffés sur un noyau benzénique, certains groupements fonctionnels polaires ont pour effet de réduire la solubilité du C₆₀ au sein des solvants étudiés (Tableau 5). Rappelons que la valeur de référence pour le benzène est d'environ 1.5 mg/mL. La solubilité du C₆₀ est de 0.014 mg/mL dans le 2-hydroxytoluène,¹⁵⁸ de 0.42 mg/mL dans le benzaldéhyde,¹⁵⁶ de 0.41 mg/mL dans le benzonitrile¹⁵⁸ et de 0.8 mg/mL dans le nitrobenzène.¹⁵⁸ La valeur mesurée dans le 2-nitrotoluène est de 2.4 mg/mL,¹⁵⁶ qui est 3 fois plus élevée que celle de son parent benzénique non méthylé. Par ailleurs, le méthoxybenzène peut solubiliser le C₆₀ jusqu'à raison de 5.6 mg/mL.¹⁵⁸

Tableau 5: Solubilité du C₆₀ dans différents solvants aromatiques fonctionnalisés à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
Benzaldéhyde	1.041	178	-26	0.42	0.59	156
Benzonitrile	1.000	191	-13	0.41	0.58	158
Nitrobenzène	1.196	210-211	5-6	0.8	1.14	158
Méthoxybenzène	0.995	154	-37	5.6	8.45	158
2-Nitrotoluène	1.163	225	-10	2.4	3.97	156
2-Hydroxytoluène	nd	191	30	0.014	0.02	158

Tableau 6: Solubilité du C₆₀ dans différents solvants aromatiques halogénés à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
Fluorobenzène	1.024	85	-42	1.2, 0.6	1.56	144,158
Chlorobenzène	1.106	132	-45	5.7, 7	9.88	144,158
Bromobenzène	1.491	156	-31	2.8, 3.3	4.82	144,158
Iodobenzène	1.830	188	-29	2.1	2.1	144
1,2-Dichlorobenzène	1.306	178-180	-18 -17	25, 27	42.0	144,158
1,2-Dibromobenzène	1.956	224	4-6	13.8	23.1	144
1,3-Dichlorobenzène	1.288	173	-24	2.4	3.8	144
1,3-Dibromobenzène	1.952	218	-7	13.8	23.1	144
1,2,4-Trichlorobenzène	1.454	214	16	10.4, 8.5	18.0	144,158

La présence d'un ou de plusieurs atomes d'halogène favorise généralement la solubilité du C₆₀ au sein du solvant étudié (Tableau 6). Il n'y a pas de tendance générale dans la série des benzènes monosubstitués par un seul atome d'halogène. En effet, le chlore, le brome et l'iode favorisent la solvatation alors que le fluor a un effet contraire. Dépendamment des auteurs, des valeurs de solubilité du C₆₀ allant de 0.6 à 1.2 mg/mL ont été mesurées dans le fluorobenzène, de 5.7 à 7.0 mg/mL dans le chlorobenzène, de 2.8 à 3.3 mg/mL dans le bromobenzène et de 2.1 mg/mL dans l'iodobenzène.^{144,158} La

présence d'un second groupement en position *ortho* du premier favorise d'autant plus la solubilité du C₆₀ au sein du solvant étudié. Une valeur de 13.8 mg/mL a été mesurée pour le 1,2-dibromobenzène et de 25 à 27 mg/mL pour le 1,2-dichlorobenzène.^{144,158} C'est d'ailleurs en raison de cette valeur élevée que ce dernier solvant est largement employé lors de la mise en œuvre des dérivés fullerène.

La présence d'un second cycle aromatique, juxtaposé à un premier, influence positivement la solubilité du C₆₀ (Tableau 7). Dans le toluène, la solubilité du C₆₀ est de 2.9 mg/mL alors qu'elle est de 33 mg/mL dans le 1-méthylnaphtalène.¹⁴⁴ Il s'agit là d'une valeur près de 10 fois plus élevée que celle de l'analogue monocyclique. Le chlorotoluène peut solubiliser ce fullerène à raison de 7 mg/mL alors qu'une valeur de 51 mg/mL a été mesurée pour le 1-chloronaphtalène.¹⁵⁸ Cette dernière mesure se traduit par un ratio molaire de 0.0097. Il s'agit là de la valeur de concentration la plus élevée mesurée à ce jour. Cependant, le ratio molaire le plus élevé jamais mesuré a été obtenu pour le 1-phénylnaphtalène (0.0131). La solubilité du C₆₀ dans ce solvant est de 50 mg/mL.¹⁵⁸ Par ailleurs, la pyridine solvate peu les molécules de C₆₀. La solubilité de ce fullerène est de 0.3 mg/mL dans ce solvant alors qu'elle est de 7.2 mg/mL dans la quinoline.¹⁴⁴

Tableau 7: Solubilité du C₆₀ dans certains solvants aromatiques composés de deux cycles fusionnés et dans les analogues monocycliques à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x 10 ⁴)	Réf.
Toluène	0.865	110-111	-93	2.9	4.29	144
1-Méthylnaphtalène	1.001	240-243	-22	33.2	64.7	144
Chlorobenzène	1.106	132	-45	7	9.88	158
1-Chloronaphtalène	1.194	259	-2.5	51	97	158
Pyridine	0.978	115	-42	0.3	0.34	144
Quinoline	1.093	237	-17 -13	7.2	11.8	144
1-Phénylnaphtalène	1.085	324-325	nd	50	131	158

Tableau 8: Solubilité du C₆₀ dans différents solvants polaires à 25 °C

Solvant	ρ à 25 °C (g/mL)	T° éb. (°C)	T° fus. (°C)	[C ₆₀] (mg/mL)	χ (x10 ⁴)	Réf.
Eau	0.997	100	0	1.3x10 ⁻¹¹	3.25x10 ⁻¹²	160
Méthanol	0.791	65	-98	3.5x10 ⁻⁵	2x10 ⁻⁵	159
Éthanol	0.789	78	-114	8.0x10 ⁻⁴	8.2x10 ⁻⁴	159
Nitrométhane	1.127	101	-29	0	0	158
Acétone	0.791	56	-94	0.001	0.001	158
Acétonitrile	0.786	81-82	-48	0	0	158
<i>N,N</i> -Diméthylformamide	0.944	153	-61	0.027	0.029	156
1-Méthyl-2-pyrrolidinone	1.028	202	-24	0.89	1.19	158
1,4-Dioxane	1.034	100-102	10-12	0.041	0.049	157
Disulfure de carbone	1.266	46	-111	7.9	6.6	158

Tel que noté dans le Tableau 8, les composés polaires ne solvant pas ou très peu le C₆₀. L'eau, le méthanol, l'éthanol, le nitrométhane, l'acétone et l'acétonitrile présentent des valeurs qui avoisinent zéro. Cependant, la solubilité de ce fullerène dans le 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) est de 0.89 mg/mL, ce qui est plus de 20 fois plus élevé que la valeur enregistrée pour le *N,N*-diméthylformamide (DMF) qui est de 0.027 mg/mL.

3.3- Des constatations

La solubilisation du C₆₀ au sein de composés organiques est un processus qui peut s'avérer un peu plus complexe que la seule dispersion des fullerènes à l'intérieur d'une matrice organique ayant séparé les unités moléculaires. Plusieurs auteurs ont tenté de rationaliser ces données de solubilité en proposant divers modèles théoriques.¹⁶¹⁻¹⁶⁴

Cependant, il importe de mettre en contexte les valeurs de solubilités obtenues en rapport à différents phénomènes pouvant se produire en solution. Il ne faut pas exclure la possibilité de réactions chimiques.¹⁵⁶ De plus, dans le processus de solubilisation, il peut se produire des phénomènes d'agrégation du fullerène avec

l'inclusion de molécules de solvant.¹⁶⁵ Un tel processus d'agrégation peut influencer (limiter) les données de solubilité dans certains solvants dont la structure et la nature des groupements fonctionnels s'avèrent compatibles pour interagir de façon non covalente avec le fullerène. En d'autres termes, un solvant possédant de bonnes affinités avec un fullerène peut présenter des données de solubilité inférieures à ce dont on aurait pu s'attendre, étant donné la présence de phénomènes d'agrégation résultant, entre autres, d'interactions favorables.

Compte tenu de ces considérations, il n'en demeure pas moins que l'analyse qualitative des données de solubilité du C₆₀ dans différents solvants organiques permet de mettre en évidence quelques tendances quant à l'affinité de la surface du fullerène avec les groupements fonctionnels constituant les différents solvants. Ainsi, quelques observations ont pu être tirées de cette démarche comparative :

- 1) Les hydrocarbures aromatiques permettent une meilleure solvataion du fullerène C₆₀ comparativement aux hydrocarbures aliphatiques.*
- 2) Les solvants aliphatiques chlorés solvatent le C₆₀ de façon modérée.*
- 3) La présence d'un atome d'halogène sur une chaîne propane a pour conséquence l'augmentation de la solubilité du C₆₀ dans les solvants considérés. Dans la série des propanes halogénés, les données de solubilités varient dans le sens Cl < Br < I.*
- 4) La présence d'un ou de plusieurs groupements méthyle, greffés sur le noyau d'un solvant benzénique, favorise la solvataion du C₆₀. Cet effet semble amplifié par la présence de deux groupements juxtaposés.*
- 5) La présence d'un atome d'halogène greffé sur le noyau aromatique d'un solvant tend à augmenter la solubilité du C₆₀. Cet effet semble amplifié par la présence de deux groupements halogénés juxtaposés.*
- 6) Les solvants constitués par la juxtaposition de deux noyaux aromatiques solvatent d'autant plus le C₆₀ que leur parent à noyau unique.*

7) Les groupements fonctionnels polaires tels -OH, -NO₂, C=O, -CN et -F ont pour effet de limiter la solubilité du C₆₀.

8) L'analyse de la solubilité du C₆₀ dans les solvants aromatiques permet de dresser une courte liste des groupements fonctionnels qui favorisent ce phénomène. Cette liste comprend les atomes -Cl, -Br, -I de même que les groupements -Me, -OMe, phényle et naphthyle.

4- La conception des dérivés triptycényles fonctionnalisés

4.1- Le triptycène

Le triptycène (**7**) est une molécule constituée par trois cycles benzéniques reliés entre eux par deux atomes de carbone pontant. Le nom systématique de cette molécule est le 9,10-*o*-benzéno-9,10-dihydroanthracène. La première synthèse de cette molécule a été réalisée en 1942.¹⁶⁶ De nos jours, une méthode de choix pour synthétiser le triptycène (**7**) consiste à générer le benzyne (**41**) *in situ* à partir de l'acide anthranilyque (**40**) et à le faire réagir avec l'anthracène (**42**) au sein du même milieu réactionnel.¹⁶⁷ Cette réaction conduit au produit désiré avec un rendement de 55 %.

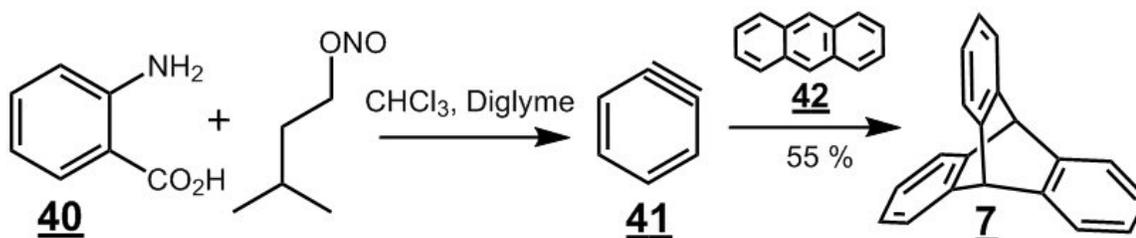


Schéma 2: Synthèse du triptycène (**7**).

Le mot triptycène fait référence à un objet nommé triptyque qui, à l'époque de l'antiquité, servait de support à l'écriture.¹⁶⁸ Cet objet est constitué de trois panneaux de bois recouverts de cire d'abeille et reliés entre eux par un axe central (Figure 20). L'usage d'un stylet de bois, de fer ou de bronze permet de graver des caractères dans la cire.¹⁶⁸ Le triptyque est réutilisable, car il est possible de refaire fondre la cire et de recommencer le processus. Il est une variante du diptyque, plus largement utilisé, qui lui est composé de seulement deux panneaux de bois.¹⁶⁸ Ce type d'objet était connu du temps d'Homère qui en glisse un mot dans le célèbre poème épique l'Iliade au paragraphe 162 du chant VI :¹⁶⁹

"Elle dit, et la colère saisit le roi, à entendre une telle chose. Il ne voulut pas tuer Bellérophon, par scrupule religieux; mais il l'envoya en Lycie, et lui donna des signes funestes, traçant sur une tablette repliée maints caractères mortels, qu'il invita à montrer à son beau-père, pour sa perte."



Photo: Andreas Praefcke

Figure 20: Un triptyque est constitué par trois panneaux de bois, recouverts de cire d'abeille, reliés entre eux.

D'un point de vue étymologique, le mot triptyque est composé de deux syllabes issues du Grec. Le préfixe *tri-* signifie **trois** et le suffixe *-ptyque* signifie qui se **plie**.¹⁷⁰ C'est par analogie à cet objet que le nom triptycène fut donné à la molécule possédant trois bras planaires reliés en un axe central.¹⁶⁶

Le triptycène est un composé bicyclique possédant une symétrie D_{3h} dont la formule moléculaire est $C_{20}H_{14}$. La Figure 21 dépeint plusieurs représentations de ce composé particulier. Cette molécule est constituée par trois cycles benzéniques, séparés par un angle de 120° , reliés à deux atomes de carbone pontant. Le triptycène possède un volume libre interne qui résulte de l'espacement des groupes aromatiques dans trois directions de l'espace. Ces volumes libres sont mis en évidence par l'emploi des doubles flèches rouges à la Figure 21B. Le triptycène possède trois paires d'atomes d'hydrogène chimiquement équivalents dont l'arrangement se répète sur chacun des bras. Une première paire est située à l'extrémité des bras aromatiques du triptycène (Figure 21, étiquette ①), une seconde paire plus à l'intérieur sur ces mêmes cycles (Figure 21, étiquette ②) et finalement une dernière paire est localisée à la tête de pont de cette molécule (Figure 21, étiquette ③). La Figure 21C met en évidence la largeur

d'une unité triptycène. La distance entre les atomes d'hydrogène portant l'étiquette ② est de 4.678 Å.

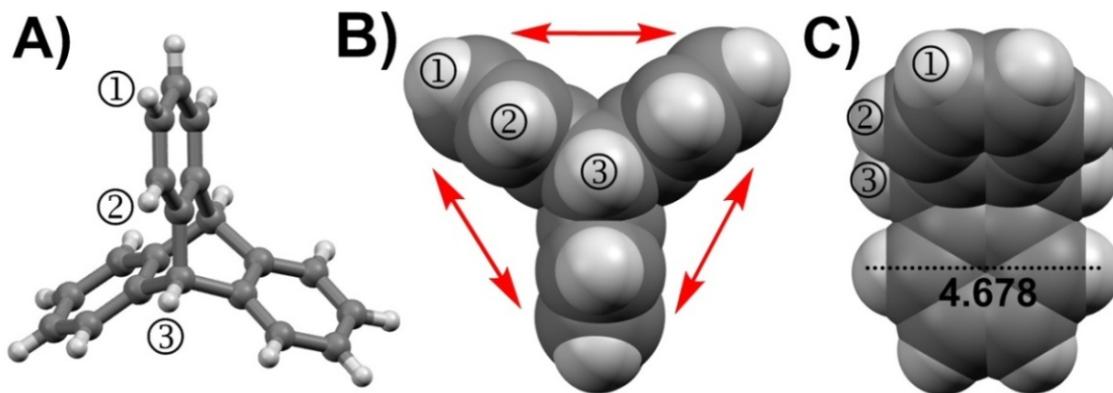


Figure 21: Plusieurs représentations de la molécule de triptycène (**Z**). **A)** Boules et bâtonnets. **B)** Occupation de l'espace; vue où les plans des cycles aromatiques sont perpendiculaires au plan de la feuille. **C)** Occupation de l'espace; vue où l'un des bras est parallèle au plan de la feuille.

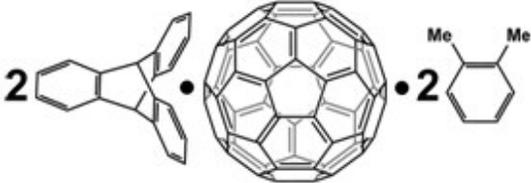
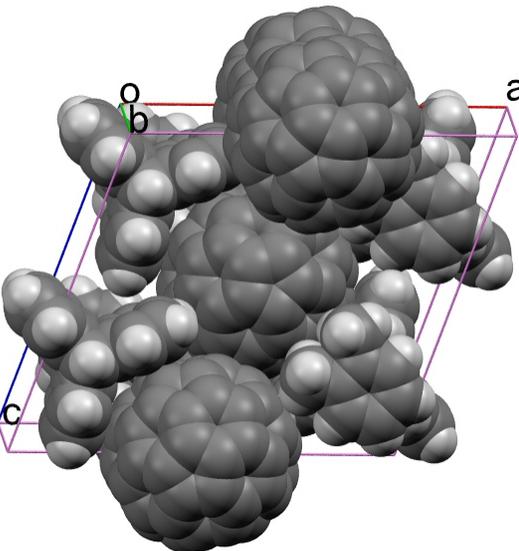
Le noyau triptycényle constitue un élément structural qui a été employé au sein de plusieurs arrangements moléculaires. Entre autres, l'incorporation de ce noyau à l'intérieur de polymères a pour conséquence d'améliorer les propriétés mécaniques de ceux-ci en favorisant l'alignement des macromolécules qui s'imbriquent dans les cavités.¹⁷¹⁻¹⁷⁶ Par ailleurs, il a été démontré que ce noyau puisse servir d'élément structural de molécules s'associant entre elles ou avec des éléments de transition pour ainsi former des réseaux cristallins incorporant ces noyaux.¹⁷⁷⁻¹⁸⁰ De par sa forme qui rappelle une roue à aubes, le noyau triptycène a été employé comme élément de structure de quelques nanomachines^{181,182} telles engrenages,¹⁸³⁻¹⁸⁶ moteurs,^{187,188} rotors,¹⁸⁹⁻¹⁹¹ gyroscopes,^{190,192,193} freins¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ et pinces moléculaires.¹⁹⁷ Par ailleurs, en chimie supramoléculaire, ce motif a été employé comme entité structurale de diverses cages moléculaires¹⁹⁸⁻²⁰¹ conçues pour contenir des molécules invitées ou pour les orienter en vue d'accomplir une transformation chimique.²⁰²

4.2- Structure du cristal CEMNUD

Vers la fin des années 1990 et début des années 2000, Konarev et collaborateurs,^{130,203} ainsi que Feringa et collaborateurs¹²⁹ ont démontré qu'il est

possible de former des cristaux composés du triptycène (**7**) et du C₆₀. Le cristal CEMNUD en est un cas particulier.¹²⁹ Il a été obtenu par évaporation lente des deux composés dans l'*ortho*-xylène. Le cristal est composé du triptycène, du C₆₀ et du solvant dans un ratio de 2:1:2. Il s'agit d'un système monoclinique possédant un groupe d'espace P2₁/c. L'analyse partielle de cette structure a pour but de mettre en évidence la complémentarité existante entre la structure de forme concave du triptycène et de forme convexe du C₆₀.

Tableau 9: Données cristallographiques du cristal CEMNUD¹²⁹

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	
<i>a</i>	19.767(2) Å	
<i>b</i>	9.9958(10) Å	
<i>c</i>	17.661(2) Å	
α	90°	
β	109.882(10) °	
γ	90°	
Volume	3281.59 Å ³	
Densité (calculée)	1.459 g/cm ³	
R ₁	nd	
wR ₂	nd	

À l'intérieur du cristal, deux molécules de triptycène ceinturent une partie d'une molécule de C₆₀. Cet arrangement particulier est illustré à la Figure 22. La disposition relative de ces triptycènes résulte d'une rotation de 180° par rapport au centroïde du C₆₀. Pour ce type d'analyse structurale, il est utile d'établir les distances par rapport au centroïde du C₆₀. Les motifs qui sous-tendent cette façon de faire seront traités plus loin la thèse. Pour le moment, il est à noter que la distance séparant le centroïde du C₆₀ de l'un des bras du triptycène varie de 6.750 à 6.763 Å. L'image de la Figure 22 illustre de

façon claire la complémentarité qui existe entre une section concave du triptycène et une section convexe du fullerène.

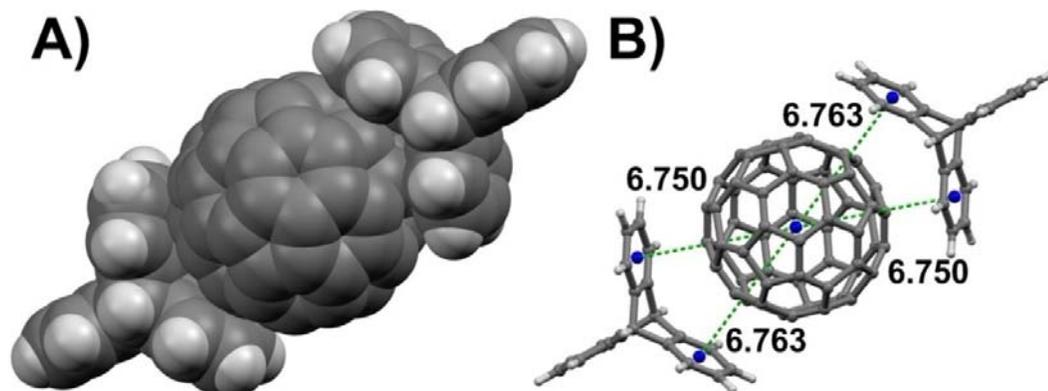


Figure 22: Association du C_{60} avec des molécules de triptycène dans le cristal CEMNUD.¹²⁹ **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation en boules et bâtonnets (distances en Å).

Découlant de la structure particulière du triptycène de même que les propriétés des solvants interagissant avec le fullerène C_{60} , il apparaît raisonnable de poser l'hypothèse que la substitution des extrémités du triptycène avec des groupements qui sont reconnus pour favoriser la solvation des C_{60} va permettre de créer de nouveaux récepteurs possédant des surfaces d'interactions plus importantes.

4.3- Les triptycènes fonctionnalisés

Suivant l'étude des données de solubilités du C_{60} dans plusieurs solvants organiques, il a été noté que la présence des atomes de chlore, de brome ou d'iode ainsi que des groupements méthyle ont un effet favorisant la solvation du C_{60} . De ces observations, nous avons posé l'hypothèse que les données de solubilité puissent être considérées comme des indicateurs quant à l'habileté qu'ont ces groupements à interagir de façon non covalente avec le C_{60} . L'ajout de ces groupements à des structures qui sont connues pour s'associer avec le C_{60} pourrait amplifier l'affinité de cette molécule avec les récepteurs ainsi créés. En conséquence à cette démarche de réflexion, il va de soit de proposer la synthèse des dérivés triptycényles fonctionnalisés **8** à **11** qui portent les groupements énumérés plus haut (Figure 9).

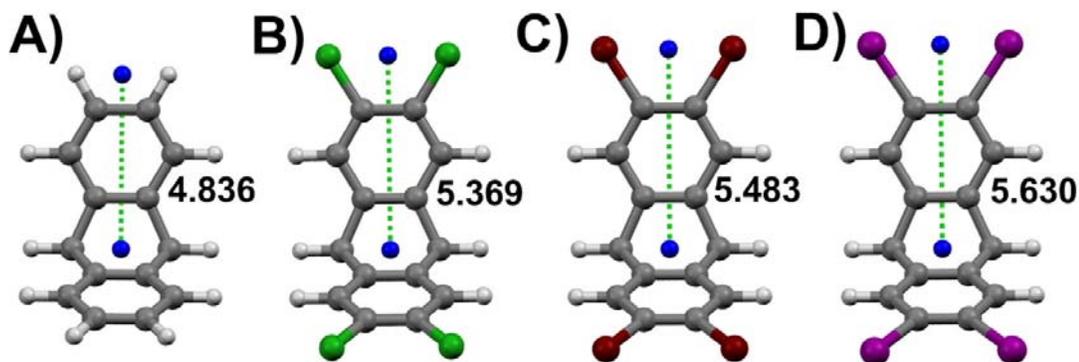


Figure 23: Évaluation de la longueur des bras (en Å) de quelques dérivés triptycényles modélisés (MM2). **A)** Triptycène (**7**). **B)** Hexachlorotriptycène (**8**). **C)** Hexabromotriptycène (**9**). **D)** Hexaiodotriptycène (**10**).

D'un point de vue géométrique, l'ajout de groupements aux extrémités permet une extension de la surface du récepteur. Si ces groupements interagissent de façon constructive avec la surface polyaromatique du fullerène, il en découlera une augmentation de la surface concave effective du récepteur. Outre ce facteur géométrique, il est bien évident que des facteurs électrostatiques puissent jouer un rôle quant à l'affinité de ces molécules hôtes avec la molécule invitée. Cependant, nous considéreront pour le moment ces groupements sur un même pied d'égalité. Afin d'évaluer l'augmentation de la surface du récepteur, suivant la fonctionnalisation de l'extrémité des bras du triptycène, il est approprié d'observer l'effet qu'ont ces groupements sur la longueur des bras des molécules étudiées. Pour évaluer la longueur des bras, il importe de définir le point central des molécules. Compte tenu de la symétrie des composés étudiés, le point central se trouve à mi-chemin entre les atomes de carbone situés en tête de pont des triptycènes. De façon arbitraire, le point qui délimite l'autre extrémité a été fixé à mi-chemin entre les atomes situés en périphérie d'un bras de la molécule. De cette façon, la longueur des bras du triptycène (**7**) est évaluée à 4.836 Å (Figure 23A).

En procédant à la substitution des six atomes d'hydrogène situés aux extrémités du triptycène par des atomes de chlore, on assiste à l'extension des bras de la structure. Une valeur de 5.369 Å est associée à la longueur des bras de la molécule d'hexachlorotriptycène (**8**) illustrée à la Figure 23B. Il est possible d'établir une analogie

structurale entre ce triptycène hexachloré et le 1,2-dichlorobenzène. En fait, ce dérivé triptycényle peut être décrit comme un trimère de ce solvant particulier qui possède une bonne habileté à solubiliser le C_{60} . Il est évident que l'emploi d'atomes encore plus volumineux aura comme répercussion une augmentation de la longueur des bras des composés étudiés. Dans le cas de l'hexabromotriptycène (**9**) (Figure 23C), la longueur d'un bras est évaluée à 5.483 Å alors qu'elle est de 5.630 Å pour l'hexaiodotriptycène (**10**) (Figure 23D). Concrètement, la substitution des hydrogènes par des iodures à l'extrémité des bras permet d'augmenter la grandeur d'un bras du récepteur de près 0.79 Å. Étant donné que ce sont généralement deux bras qui interagissent avec le C_{60} , l'augmentation de la surface disponible est d'autant plus grande.

4.4- Synthèse des dérivés triptycényles fonctionnalisés

Suivant ces observations, nous avons synthétisé l'hexachlorotriptycène (**8**), l'hexabromotriptycène (**9**), l'hexaiodotriptycène (**10**) et l'hexaméthyltriptycène (**11**) (Figure 9), en vue de procéder à des expériences de co-cristallisation avec les C_{60} et C_{70} . Afin d'étendre cette étude, nous avons de plus synthétisé l'hexanitrotriptycène (**43**), l'hexaminotriptycène (**44**), l'hexacyanotriptycène (**45**) de même que les dérivés benzimidazole **46** et benzimidazolone **47** qui sont tous illustrés à la Figure 24.

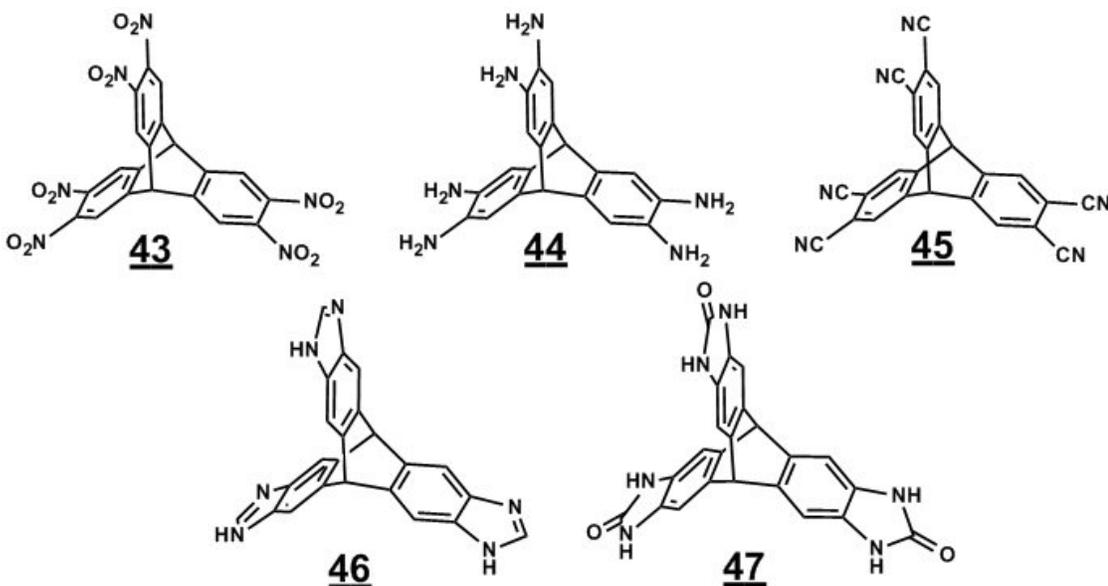


Figure 24: Quelques dérivés triptycényles fonctionnalisés qui ont été synthétisés dans la cadre de ce travail de recherche.

4.4.1- Halogénéation du triptycène

4.4.1.1 - Hexachlorotriptycène

Nous avons procédé à la synthèse de l'hexachlorotriptycène (**8**) en employant le réactif *N*-chlorosuccinimide (NCS) activé à l'aide de l'acide trifluorométhanesulfonique en utilisant comme solvant l'acide trifluoroacétique. L'activation du NCS à l'aide d'un acide fort, en vue de réaliser l'halogénéation électrophilique, est connue depuis le milieu des années 1960.²⁰⁴ Il a été démontré que l'emploi de l'acide sulfurique permet d'ajouter un atome de chlore à des composés aromatiques plutôt désactivés tels le toluène et le chlorobenzène.²⁰⁴ L'acide trifluorométhanesulfonique, qui possède un pKa d'environ -15, est l'un des acides les plus forts qui existent.²⁰⁵ Olah et collaborateurs ont employé cet acide pour activer le *N*-iodosuccinimide (NIS) en vue de procéder à l'iodation de cycles benzéniques désactivés.²⁰⁶ Plus récemment, Olah et collaborateurs ont développé une méthode générale d'halogénéation de cycles benzéniques désactivés en employant du *N*-chlorosuccinimide, du *N*-bromosuccinimide ou du *N*-iodosuccinimide en présence de $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$.²⁰⁷ C'est en s'inspirant de ces travaux que nous avons développé une méthode visant l'hexachloration du triptycène (**7**). Nous avons optimisé cette réaction en employant le *N*-chlorosuccinimide en présence d'acide trifluorométhanesulfonique et avons obtenu le produit désiré avec un rendement de 20.1 %. Ce faible rendement est expliqué par la difficulté à purifier le composé par chromatographie "flash" vu la grande quantité de produits secondaires formés lors de la réaction.

4.4.1.2 - Hexabromotriptycène

La synthèse de l'hexabromotriptycène (**9**), en employant du brome moléculaire comme source d'électrophile en présence d'un solvant chloré, a déjà été rapportée.^{208,209} Nous avons procédé à la synthèse de cette molécule en additionnant le triptycène (**7**) par petites portions à du brome liquide, qui est utilisé comme milieu réactionnel. Le spectre RMN ^1H du produit brut révèle que cette réaction a mené au

produit désiré de façon presque quantitative. Cependant, la purification par recristallisation dans le dichlorométhane a fait chuter le rendement à 78 %.

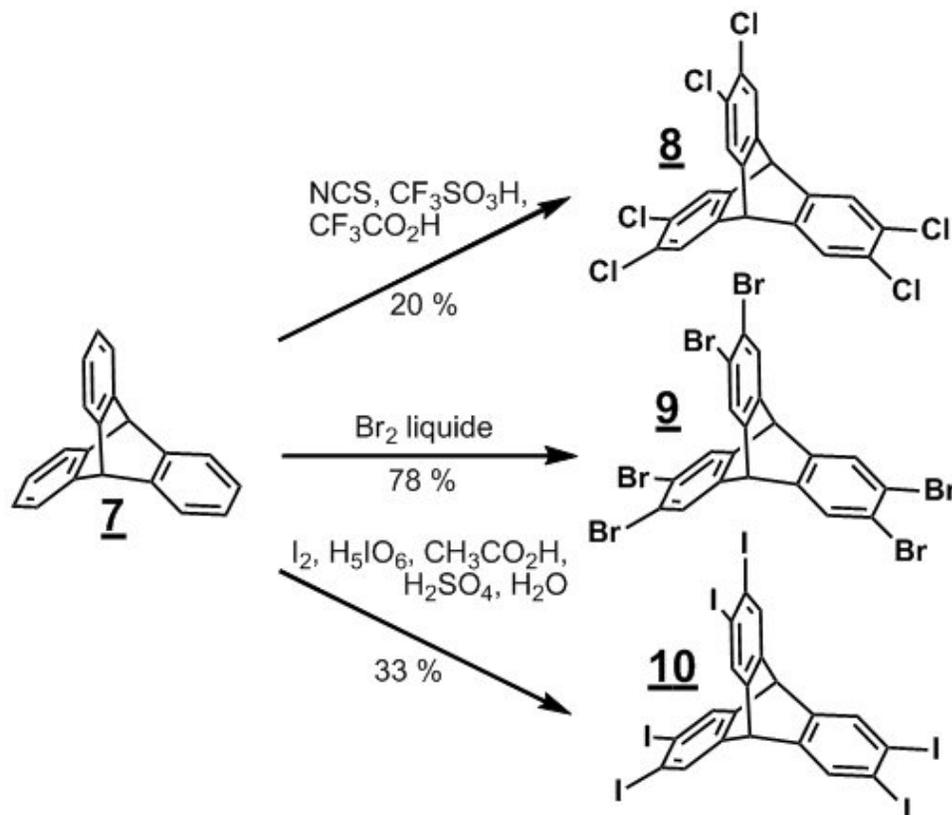


Schéma 3: Synthèse des dérivés triptycényles halogénés **8** à **10**.

4.4.1.3 - Hexaiodotriptycène

Nous avons synthétisé l'hexaiodotriptycène (**10**) à partir du triptycène (**7**) par une réaction de substitution électrophilique en employant de l'iode moléculaire en milieu acide. La double substitution électrophilique en position ortho par des atomes d'iode a déjà été effectuée par Kuck et collaborateurs sur des dérivés fenestrane et triquinacène.²¹⁰⁻²¹² Tout comme le triptycène, ce sont des composés polycycliques rigides dont les cycles benzéniques périphériques sont orientés de la même façon. Le faible rendement de 33.5 % est expliqué par la difficulté à purifier le produit. En effet, nous avons isolé le composé par recristallisation dans le tétrahydrofurane (THF) à froid (environ $-30\text{ }^\circ\text{C}$). La présence d'une bonne quantité de produit dans la liqueur mère résiduelle explique le faible rendement. Une recristallisation subséquente, à partir de cette liqueur mère, ne conduit pas à un produit d'une très grande pureté.

4.4.2- Hexaméthyltriptycène

L'hexaméthyltriptycène (**11**) a été synthétisé à partir du dérivé triptycène hexabromé (**9**) en employant du triméthylaluminium (2.0 M dans l'heptane) en présence de palladium (PdCl₂, PPh₃). Cette réaction, conduite dans le THF, mène au produit désiré avec un rendement de 78 % après purification par recristallisation dans le *n*-hexane. La procédure employée est une adaptation du travail de Kuck et collaborateurs qui ont produit des dérivés fenestrane et triquinacène *ortho* diméthylés.^{211,212}

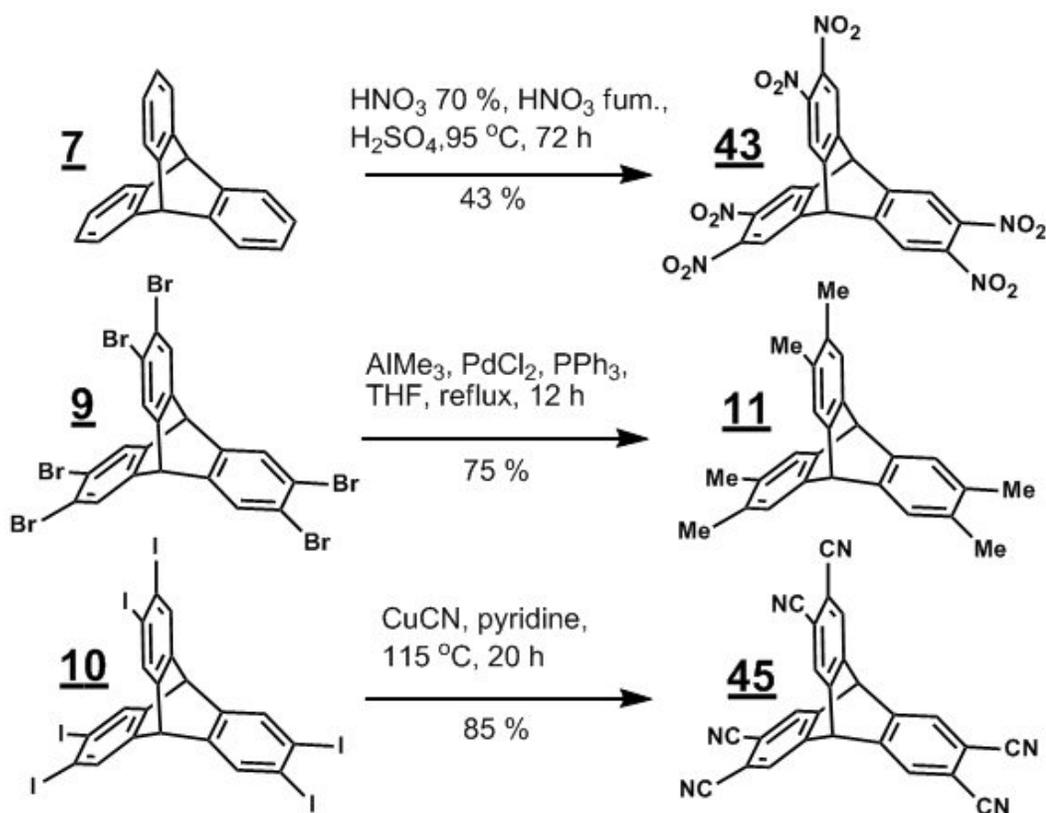


Schéma 4: Synthèse de l'hexanitrotriptycène (**43**), de l'hexaméthyltriptycène (**11**) et de l'hexacyanotriptycène (**45**).

4.4.3- Hexacyanotriptycène

L'hexacyanotriptycène (**45**) a été obtenu par substitution des atomes d'iode par des groupements cyanure en employant du cyanure de cuivre dans la pyridine à 115 °C. La réaction conduit au produit désiré avec un rendement de 85 %. Cette méthodologie a été adaptée du travail de Kuck et collaborateurs qui ont procédé à ce type de

substitution sur des dérivés fenestrane et triquinacène.^{211,212} Le composé obtenu est insoluble dans la plupart des solvants organiques communs. Par ailleurs, il est peu soluble dans les solvants aprotiques polaires tels le DMSO, la DMF et le NMP. C'est cette limitation qui nous a empêchés de mener des études de co-cristallisation avec les fullerènes, qui sont insolubles dans cette catégorie de solvant.

4.4.4- Hexanitrotriptycène

L'hexanitrotriptycène (**43**) a été synthétisé à partir du triptycène (**7**) en employant un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique 70 % et d'acide nitrique fumant > 90 % dans un ratio de 1 : 0.33 : 0.66. Il s'agit de l'adaptation de la méthode employée par Keumi et collaborateurs²¹³ de même que par Kuck et collaborateurs.²¹⁰ L'acide nitrique 70 % a été utilisé pour former une suspension de triptycène. L'acide nitrique fumant > 90 % a été ensuite ajouté lentement. Cette stratégie particulière évite d'ajouter le substrat directement dans l'acide nitrique fumant. Une fois cette étape complétée, l'acide sulfurique a été ajouté au milieu réactionnel avant de chauffer la mixture à 95 °C pour 72 h. Suivant l'étape de parachèvement, le produit brut a été solubilisé dans le DMSO à chaud. Cette solution a ensuite été versée dans de l'acétate d'éthyle pour produire de minuscules cristaux du produit désiré avec un rendement de 45 %. Ce faible rendement est expliqué par la difficulté à purifier ce composé étant donné la présence non négligeable du dérivé pentasubstitué à l'intérieur du mélange brut. L'hexanitrotriptycène (**43**) est légèrement soluble dans l'acétone, le DMSO et l'acétate d'éthyle.

4.4.5- Hexaaminotriptycène

L'hexaaminotriptycène (**44**) a été synthétisé à partir du dérivé hexanitro avec un rendement d'environ 78 % par réduction à l'aide d'hydrazine catalysée par le palladium sur charbon. Le produit obtenu contient de l'hydrazine résiduelle qui assure la conservation du produit. Nous avons été dans l'impossibilité d'atteindre un plus haut degré de pureté vu la sensibilité de ce composé à l'air ambiant. Il a été utilisé tel quel lors des étapes subséquentes. À partir du triptycène **7**, le composé désiré a été obtenu

par une séquence de deux étapes avec un rendement global de 20 %. Il s'agit là d'une méthodologie beaucoup plus efficace que celle employée par MacLachlan et collaborateurs qui ont obtenu cette molécule en cinq étapes avec un rendement global de 3.0 %.¹⁷⁸

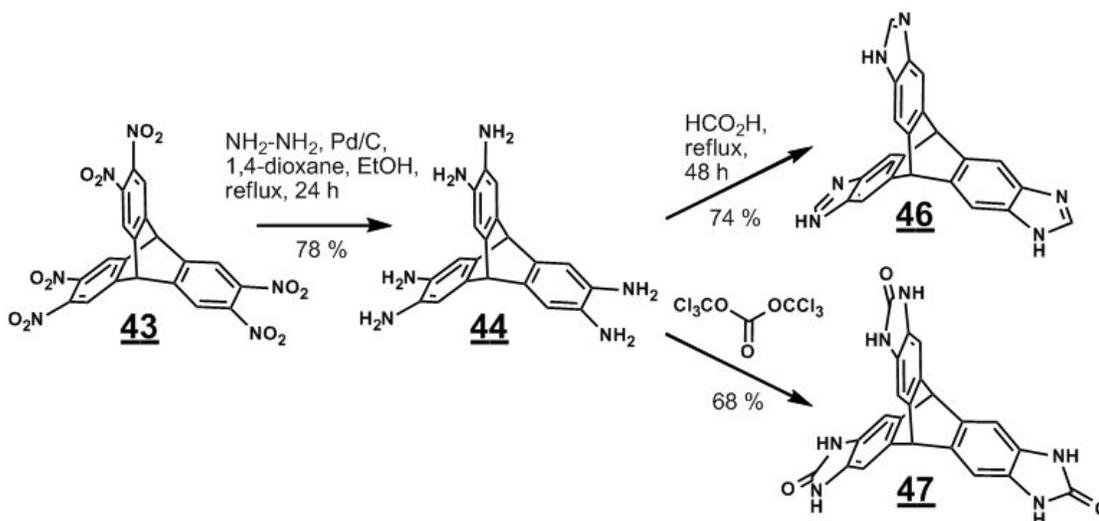


Schéma 5: Synthèse de l'hexaaminotriptycène (**44**), du dérivé benzimidazole **46** et du dérivé benzimidazolone **47**.

4.4.6- Dérivé benzimidazole **46**

Le dérivé benzimidazole **46** a été obtenu à partir de l'hexaaminotriptycène (**44**) par une réaction de condensation avec de l'acide formique à reflux. Plusieurs publications ont mentionné l'usage de ce genre de réaction sur des diamines aromatiques à partir de la fin des années 1930.²¹⁴⁻²¹⁹ En s'inspirant de ces articles, nous avons procédé à une triple condensation sur un noyau triptycène avec un rendement de 74 %.

4.4.7- Dérivé benzimidazolone **47**

Le dérivé benzimidazolone **47** a été synthétisé avec un rendement de 68 % par réaction de l'hexaaminotriptycène (**44**) avec du triphosgene dans le THF en présence de triéthylamine. La procédure employée a été adaptée du travail accompli par Choi et collaborateurs qui ont synthétisé une capsule possédant des groupements benzimidazolone au pourtour de la molécule.²²⁰

5- Les surfaces d'Hirshfeld

5.1- Fondements

Au sein d'un cristal, la surface d'Hirshfeld d'une molécule (la promolécule) résulte d'une partition de l'espace séparant les atomes constituant cette molécule de ceux composant le reste du cristal (le procrystal) suivant la distribution électronique des atomes considérés. Cette partition est définie par le rapport entre la somme de la densité électronique moyennée des noyaux atomiques composant la promolécule et la somme de la densité électronique moyennée des atomes constituant le procrystal.²²¹⁻²²⁴

En définissant $\rho_A(\mathbf{r})$ comme étant la densité électronique moyennée d'un noyau atomique A centré sur ce noyau, la surface d'Hirshfeld résulte d'une fonction de distribution $\omega(\mathbf{r})$ définie par l'équation (1).

$$(1) \quad \omega(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{promolécule}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r})} = \frac{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{molécule}]}{\sum \rho_A(\mathbf{r}) [A \in \text{cristal}]}$$

La surface d'Hirshfeld, entourant une molécule, est définie lorsque $\omega(\mathbf{r}) \geq 0.5$, ce qui correspond à la région où la contribution de la promolécule à la densité électronique du procrystal excède celle des autres molécules du cristal. Afin de tirer un maximum d'informations de façon pratique, il s'avère impératif de transposer les résultats qui en résultent sous forme graphique.

5.2- Propriétés des surfaces d_e et d_i

Le terme d_e correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld et le noyau atomique le plus près situé à l'**extérieur** à cette surface. Quant à lui, le terme d_i correspond à la distance séparant la surface d'Hirshfeld du noyau atomique le plus près situé à l'**intérieur** de la surface. Lorsque le d_e est utilisé pour représenter la surface de la molécule analysée, l'image qui en résulte donne accès à une multitude d'informations quant à la nature de contacts intermoléculaires ayant lieu au sein du cristal. L'observation de la surface qui en découle permet de mettre en évidence les types d'interactions ayant lieu dans la structure.

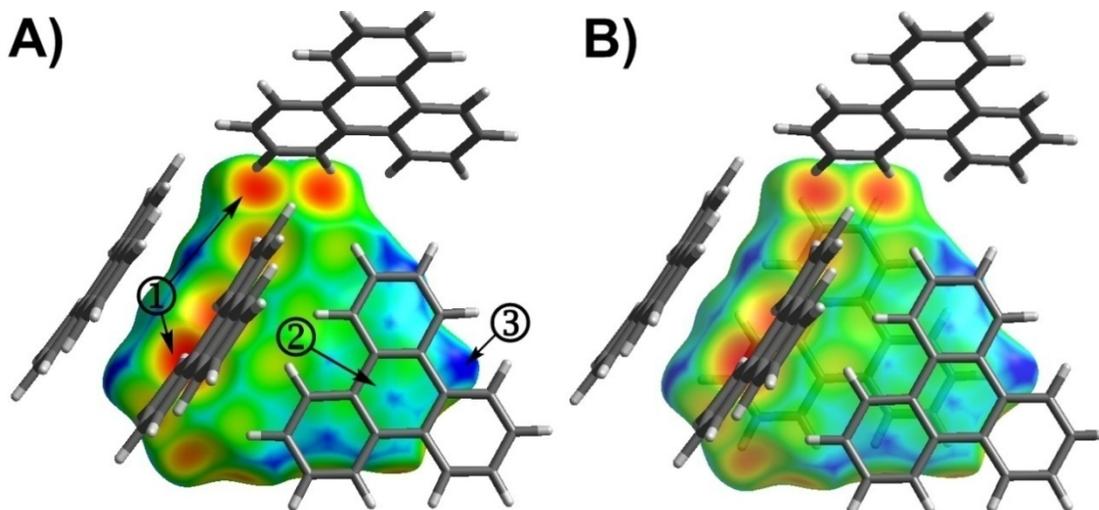


Figure 25: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_e) du triphénylène dans le cristal TRIPHE11²²⁵ et quelques une des molécules voisines entourant cette surface. **B)** Vue montrant la molécule associée avec cette surface.

La Figure 25A est un exemple typique des images obtenues en considérant le d_e comme mode de représentation de la surface d'Hirshfeld de la molécule analysée. Un gradient de couleur est employé afin d'illustrer la relation qui existe entre les atomes des molécules extérieures à cette surface. Le gradient va du bleu au rouge en passant par le vert et le jaune à la manière de la distribution des couleurs dans la lumière visible. La Figure 25B est une représentation laissant voir la molécule de triphénylène logée à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld.

Dans cette figure, il est donné d'observer des interactions de type C-H... π (Figure 25A, étiquette ①). Cela est mis en évidence en rouge suivant une interpénétration importante des atomes d'hydrogène considérés au sein de la surface étudiée.²²³ À la Figure 25A, l'étiquette ② identifie le motif résultant de l'empilement partiel de deux molécules de triphénylène, ce qui est caractéristique d'un empilement de type π .²²³ Ce motif ressemble à une fleur possédant 6 pétales verts entourant un bouton bleu et qui sont séparés par des rayons de couleur bleus. L'emploi de cette dernière couleur sur une plus grande surface (Figure 25A, étiquette ③) est un indicateur qu'il y a absence de contacts rapprochés en cette région vu la trop grande distance séparant les atomes voisins d'un point de vue intermoléculaire. De façon similaire, il est possible de générer

des représentations graphiques en employant le d_i comme élément servant à dépeindre la surface d'Hirshfeld. Cependant, dans le cadre de cette thèse, ce paramètre ne sera pas utilisé afin de générer des images de surfaces.

5.3- Propriétés des surfaces d_{norm}

Une autre façon de figurer les surfaces d'Hirshfeld est de générer une représentation qui implique des distances de contact normalisées en tenant compte du rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'analyse. Cette façon de dépeindre la surface est nommée d_{norm} .²²⁶ Cette propriété est constituée par sommation de la contribution normalisée des d_e et d_i en rapport au rayon de van der Waals des atomes impliqués dans l'expression. Le d_{norm} est donné par l'équation suivante:

$$(2) \quad d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

De façon plus concrète, ce type d'analyse permet d'illustrer de façon graphique le positionnement relatif des atomes voisins appartenant à des molécules interagissant ensemble. Encore une fois, un gradient de couleur est employé afin de quantifier les interactions ayant lieu entre les atomes au sein du cristal étudié. Tel qu'illustré à la Figure 26, ce gradient varie du bleu au rouge en passant par le blanc. En considérant des interactions intermoléculaires, les domaines bleutés indiquent que la distance séparant des atomes voisins dépasse la somme de leurs rayons de van der Waals respectifs. Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme du rayon de van der Waals des atomes considérés. La couleur rouge est employée pour représenter les endroits où il y a interpénétration des rayons de van der Waals des atomes voisins.

De ces faits, il est approprié de suspecter la présence d'interactions non covalentes entre les atomes (ou groupe d'atomes) situés à l'interface des zones représentées en rouge qui mettent en évidence un rapprochement significatif entre ces

atomes. La situation est plus délicate lorsque les domaines considérés sont dépeints en blanc, étant donné l'éloignement des atomes voisins qui est à la limite de la somme des rayons de van der Waals. Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.

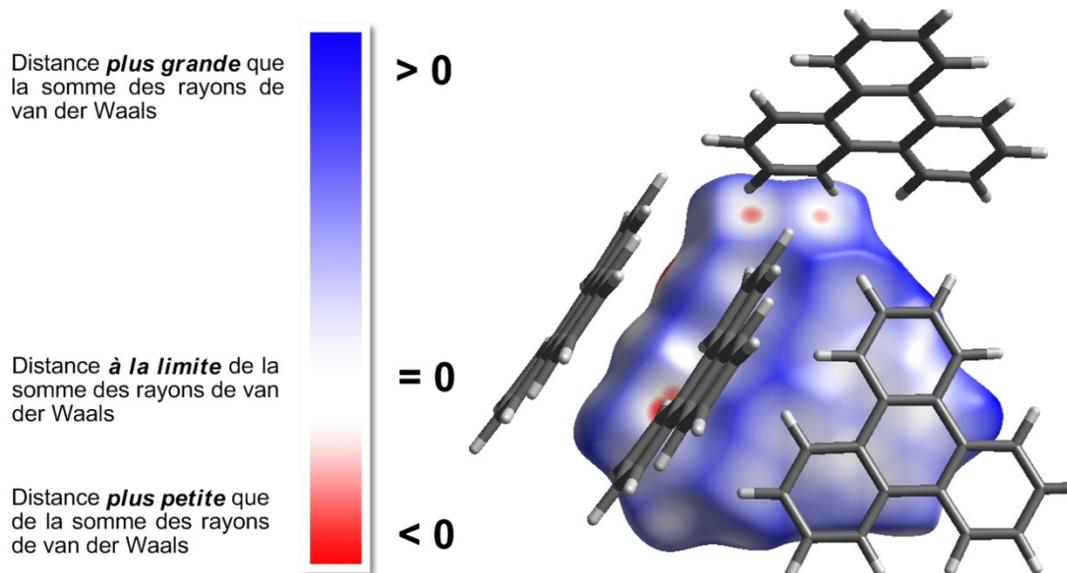


Figure 26: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du cristal de triphénylène TRIPHE11²²⁵ et gradient de couleur employé pour couvrir cette surface.

5.4- Note sur les longueurs de liaisons C-H

Les longueurs des liaisons C-H, obtenues à partir de structures élucidées par la diffraction des rayons-X, sont plus petites que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons. Le logiciel "Crystal Explorer 2.1", employé pour générer les surfaces d'Hirshfeld, normalise les longueurs de liaisons C-H en tenant compte des grandeurs issues de la diffraction des neutrons.²²⁷ Ainsi, ce programme considère une valeur arbitraire de 1.083 Å pour n'importe quelle liaison C-H. Par diffraction des rayons-X, la longueur des liaisons C-H varie de 0.950 à 1.000 Å. Il s'agit là d'une différence importante de près de 14 %. Cette normalisation est motivée par le désir de générer des surfaces représentatives quelque soit la méthode employée pour déterminer les structures.²²⁷ Cette façon de procéder fait ressortir des contacts impliquant des atomes d'hydrogène dont la distance séparant les atomes observés est plus grande que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes. En conséquence, les surfaces

d'Hirshfeld font apparaitre des contacts rapprochés qui ne sont pas observés lorsque le traitement se fait avec un logiciel tel "Mercury 2.3" qui illustre les longueurs de liaisons C-H telles que mesurées par diffraction de rayons-X. Lorsque l'analyse des surfaces d'Hirshfeld fera apparaitre des contacts qui ne sont pas observés en d'autres circonstances, nous définirons ceux-ci comme étant des contacts rapprochés limites.

5.5- Les empreintes 2D des surfaces d'Hirshfeld

L'empreinte 2D des surfaces d'Hirshfeld constitue une autre façon d'analyser les informations complexes contenues dans la structure d'un cristal moléculaire.^{228,229} La distribution, sous forme graphique, de tous les couples (d_i , d_e) met en évidence les types d'interactions observés dans le cristal de même que la fréquence des recouvrements. Les diagrammes qui résultent de ce type d'analyse constituent une empreinte des interactions moléculaires dans le cristal. La Figure 27A illustre le graphique de l'empreinte 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du triphénylène dans le cristal TRIPHE11.²²⁵ À chaque point de la surface d'Hirshfeld est associée une valeur de d_i et d_e . Un graphique à deux dimensions est obtenu en rapportant tous les points correspondant à une paire unique (d_i , d_e). La couleur observée est associée à la densité de points occupant une région spécifique du graphique. Par défaut, les points sont de couleur bleue. Lorsque la densité de points augmente dans une région particulière du graphique, un gradient de couleur allant du bleu au rouge en passant par le vert illustre la densité de ceux-ci. Les points laissés en gris pâle ne contribuent pas à l'analyse. Ce genre de représentation permet de caractériser des interactions intermoléculaires du fait que plusieurs d'entre elles génèrent un patron particulier dans les graphiques obtenus. En plus de répertorier tous les contacts présents dans le cristal, il est possible d'isoler des contacts particuliers ayant lieu entre certains atomes. Cela permet de mettre en évidence des interactions non covalentes de type C-H... π , halogène...halogène, C-halogène...H et empilement π ayant lieu dans les arrangements étudiés.

Lors de l'étude de ce type de graphique, il est important de porter une attention particulière aux contacts dont les valeurs de d_i et d_e avoisinent la grandeur des rayons de van der Waals des atomes observés. Pour une paire (d_i, d_e) , la somme de ces composantes équivaut à la distance séparant les atomes contribuant à ce point. Il y a présence de contacts rapprochés lorsque la somme de ces composantes est plus petite ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués. Il est à noter que ces contacts prennent la forme de lames qui pointent vers l'origine du graphique étudié. Ce critère est exprimé par l'équation (3).

$$(3) \quad d_i + d_e \leq r_i^{vdW} + r_e^{vdW}$$

La Figure 27B illustre le d_e de la surface d'Hirshfeld du triphénylène ainsi que tous les atomes appartenant à des molécules voisines bordant cette surface. La Figure 27C représente le graphique 2D des points (d_i, d_e) associés aux atomes de carbone. Il est important de comparer les données observées à la valeur du rayon de van der Waals de cet atome (1.70 Å). Dans ce graphique, il y a plusieurs points dans la région qui côtoie l'étiquette ① ($d_i = 1.70$ Å, $d_e = 1.70$ Å). Cette distribution, dans ce domaine particulier de d_i et d_e , est représentatif d'un empilement de type π . Le graphique, présenté à la Figure 27D, contient les données des paires (d_i, d_e) des atomes d'hydrogène ($r^{vdW} = 1.20$ Å). Seulement quelques données bordent le point qui porte l'étiquette ② ($d_i = 1.20$ Å, $d_e = 1.20$ Å), ce qui révèle l'existence de rares contacts H...H rapprochés limites à l'intérieur de cristal.

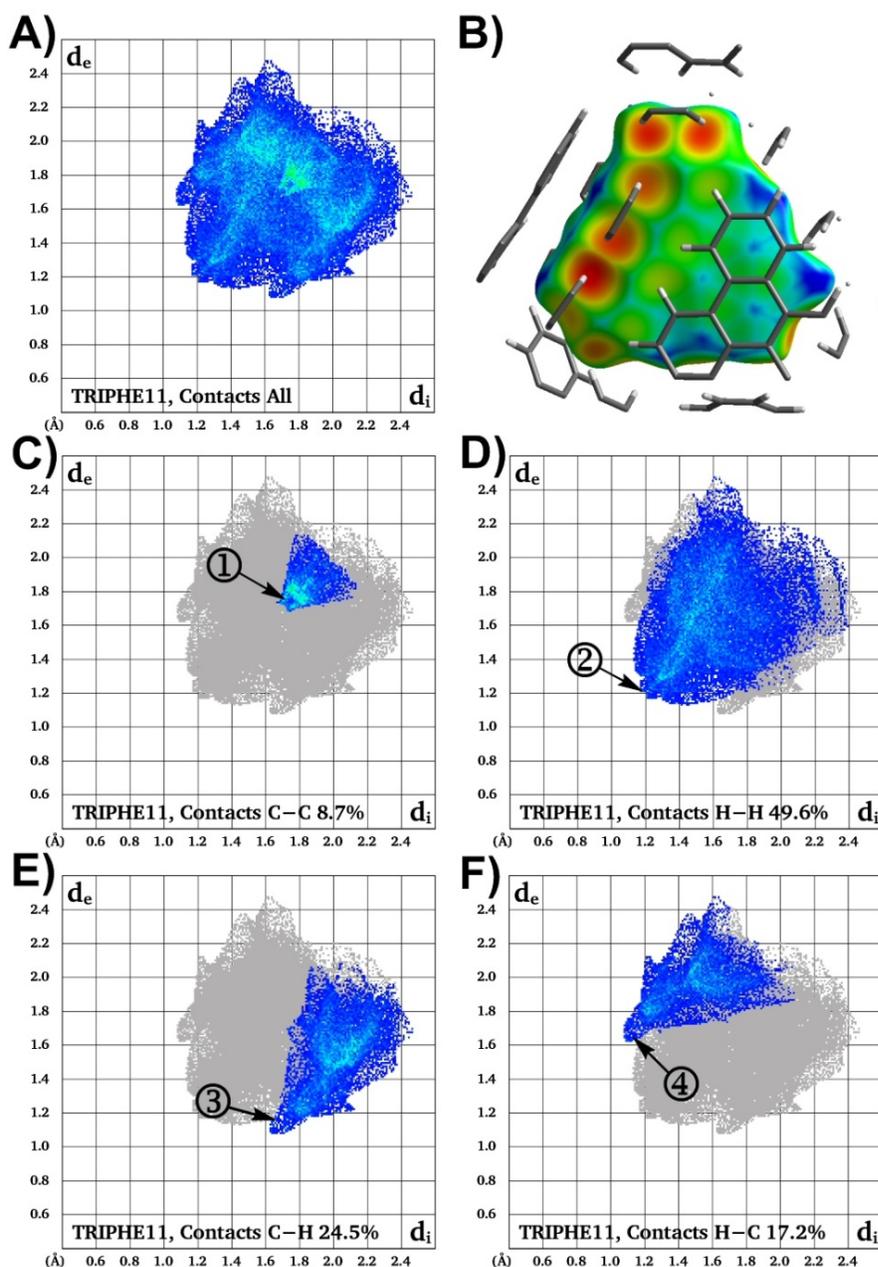


Figure 27: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du triphénylène dans le cristal TRIPHE11.²²⁵

A) Couples (d_i, d_e) de tous les contacts interatomiques. **B)** Surface d'Hirshfeld (d_e). **C)** Détail des points (d_i, d_e) qui découlent des contacts C...C intermoléculaires. L'étiquette ① identifie la zone de points issue des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. **D)** Ensemble des points (d_i, d_e) provenant des contacts H...H intermoléculaires. L'étiquette ② marque les points issus des contacts rapprochés limites entre les atomes d'hydrogène. **E)** Détail des points (d_i, d_e) qui découlent des contacts entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette ③ identifie les points issus des contacts rapprochés C...H significatifs. **F)** Détail des points (d_i, d_e) provenant des contacts entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes de carbone situés à l'extérieur de celle-ci. L'étiquette ④ identifie des points issus de contacts rapprochés H...C significatifs.

Le graphique présenté à la Figure 27E illustre les contacts entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld. Suivant l'analyse de ce graphique, il est donné d'observer un bon nombre de points dont la composante d_i est plus petite ou égale à 1.70 Å et dont la composante d_e est plus petite ou égale à 1.20 Å (étiquette ③). Ces données sont caractéristiques d'une interaction de type C-H... π . Le graphique exposé à la Figure 27F illustre de façon analogue les contacts impliquant les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes de carbones situés à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld. Il s'agit là des contacts réciproques que ceux répertoriés à la Figure 27E.

5.6- Utilisation des surfaces d'Hirshfeld dans cette thèse

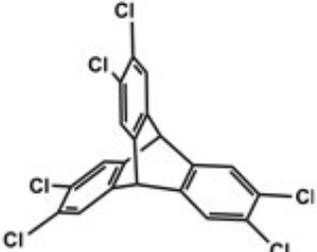
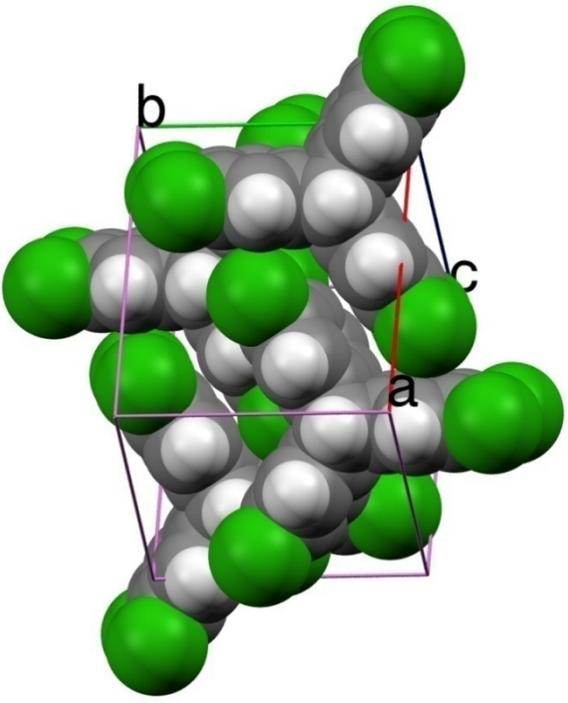
Le but principal du travail effectué dans la cadre de cette thèse a été de créer une nouvelle famille de ligands possédant un squelette triptycényle dont les membres sont susceptibles d'interagir avec la C₆₀. Les pages qui vont suivre présenteront plusieurs structures cristallographiques composées de fullerènes et de dérivés triptycényles fonctionnalisés. Les surfaces d'Hirshfeld des fullerènes et des triptycènes seront analysées afin d'identifier les contacts ayant lieu dans ces cristaux. De plus, une telle étude sera accomplie pour les structures comprenant uniquement des molécules de triptycènes afin de pouvoir comparer les diverses surfaces obtenues.

6- Structures cristallines des dérivés triptycényles

6.1- Structure du cristal d'hexachlorotriptycène, JW1222

L'hexachlorotriptycène a été cristallisé dans l'hexane pour donner les cristaux JW1222. Quatre molécules d'hexachlorotriptycène composent la maille élémentaire du cristal. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 10. Le système cristallin observé est de type monoclinique et le groupe d'espace est $P2_1/n$. Des interactions $C-Cl \cdots \pi$ assurent une partie de la cohésion entre les molécules composant le réseau.

Tableau 10: Données cristallographiques du cristal d'hexachlorotriptycène JW1222

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/n$	
a	14.8801(4) Å	
b	9.3361(2) Å	
c	15.0779(4) Å	
α	90°	
β	116.985(1)°	
γ	90°	
Volume	1866.60(8) Å ³	
Densité (calculée)	1.640 g/cm ³	
R_1	0.0294	
w R_2	0.0843	

Il est pratique de décrire l'empilement étudié en détaillant d'abord l'association qui a lieu entre deux molécules d'hexachlorotriptycène, tel qu'illustré à la Figure 28, et ensuite extrapoler les observations sur une partie du réseau. Une distance de 4.166 Å sépare les centroïdes des cycles aromatiques qui s'empilent l'un sur l'autre (Figure 28B). Ces cycles sont trop éloignés l'un de l'autre pour conclure à la présence d'un empilement de type π .

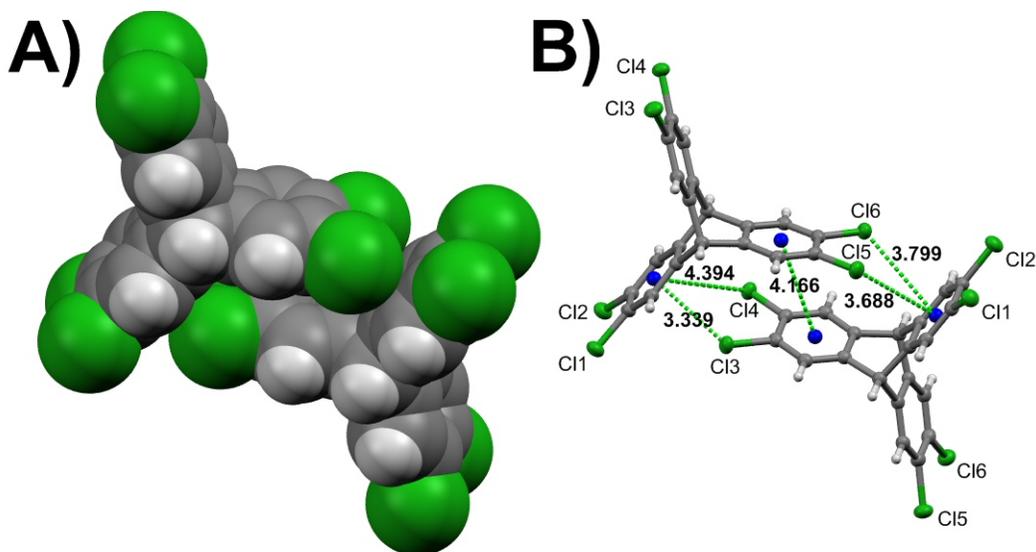


Figure 28: Association de deux molécules d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1222. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-Cl... π (distances en Å).

L'assemblage, dépeint à la Figure 28A, est observé pour deux des trois bras de chacune de molécules d'hexachlorotriptycène. Deux atomes de chlore juxtaposés pointent en direction d'un cycle aromatique appartenant à un triptycène voisin. À la Figure 28B, on peut voir que l'atome Cl3 pointe vers le centre du cycle aromatique d'une molécule voisine suivant une distance Cl...centroïde relativement courte de 3.339 Å. L'atome de chlore vicinal Cl4 est orienté vers l'extérieur du cycle et est séparé du centroïde considéré par une distance de 4.394 Å. Les distances qui séparent les atomes Cl5 et Cl6 d'un second centroïde sont respectivement de 3.688 Å et 3.799 Å. Nous concluons donc que les atomes Cl3 et Cl5 participent à des interactions C-Cl... π .

Dans le cristal, chaque molécule d'hexachlorotriptycène est entourée par quatre molécules à l'intérieur d'un même plan (Figure 29A). Deux molécules attenantes interagissent chacune avec un bras du triptycène (dépeint en jaune) par la superposition des cycles aromatiques. Une autre molécule s'emboîte de façon à surmonter la tête du troisième bras alors que la quatrième vient se loger dans la cavité inférieure de la molécule centrale. On note une alternance dans la direction vers laquelle pointe le bras du triptycène qui ne recouvre pas un cycle aromatique

appartenant à une molécule voisine. Une distance de 9.336 Å sépare les atomes de chlore appartenant à deux molécules de triptycène qui s'emboîtent l'une sur l'autre. Ces tranches de triptycènes se juxtaposent et complètent la troisième dimension du réseau (Figure 29B).

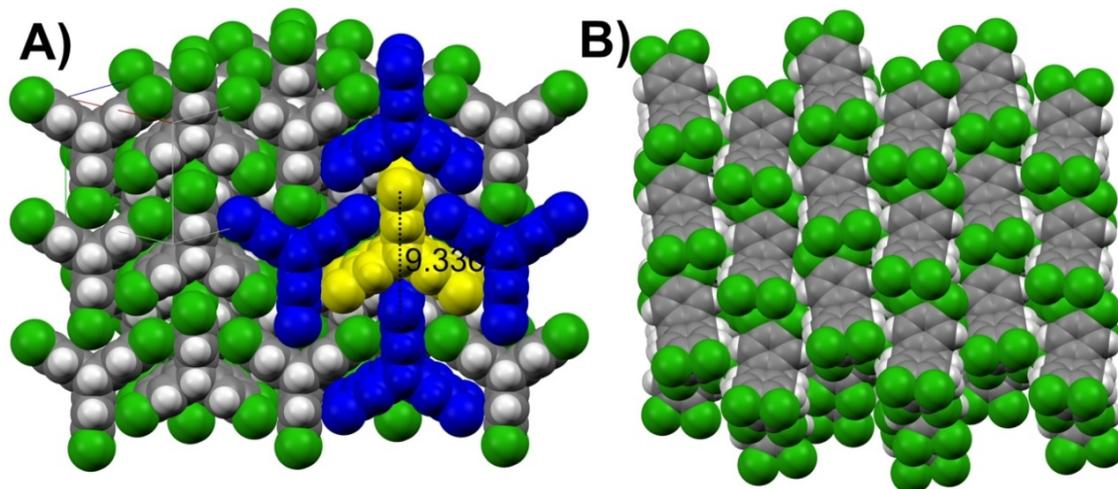


Figure 29: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexachlorotriptycène JW1222. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches.

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld permet d'identifier les contacts qui ont lieu entre les tranches précédemment étudiées. L'étude de la Figure 30A permet de mettre en évidence des contacts rapprochés limites ayant lieu entre certains atomes d'hydrogène localisés en position *ortho* des atomes de chlore (étiquette ①). Les distances mesurées entre les atomes d'hydrogène situés à l'extérieur et ceux situés sous la surface d'Hirshfeld varient de 2.458 à 2.476 Å. Ce sont des grandeurs légèrement supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (2.40 Å). Sur cette même image, il est possible d'observer des points rouges découlant de contacts impliquant les atomes Cl5 et Cl6 avec certains atomes de carbone appartenant à l'un des cycles aromatiques du triptycène central (étiquette ②). Cela supporte la présence d'interactions C–Cl \cdots π entre ces atomes de chlore et le cycle aromatique sous-jacent à la surface d'Hirshfeld. La Figure 30B illustre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld. Les points rouges, identifiés par l'étiquette

③ à la Figure 30C, sont issus de contacts rapprochés limites impliquant des atomes de chlore et d'hydrogène. Les distances $\text{Cl}\cdots\text{H}$ mesurées, qui varient de 2.952 à 2.987 Å, sont légèrement supérieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de chlore et d'hydrogène (2.95 Å). Il est possible d'observer des contacts analogues sur l'autre face latérale du triptycène (Figure 30D).

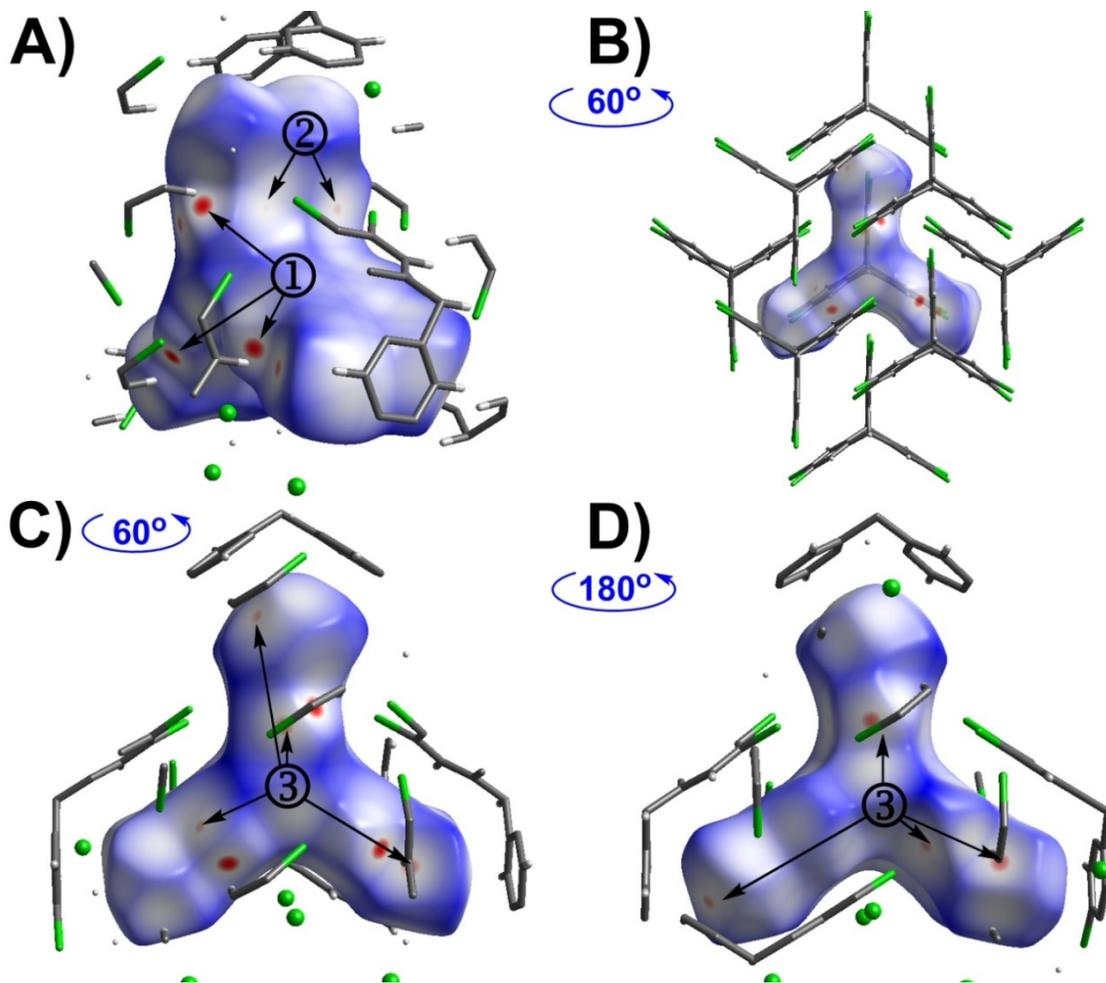
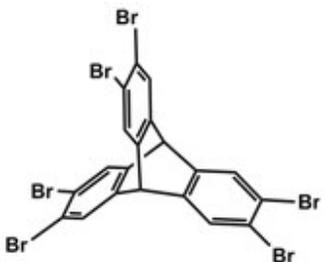
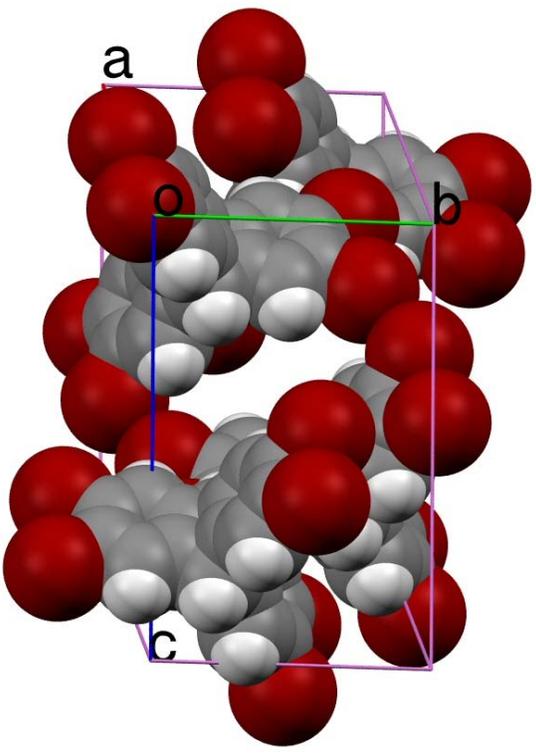


Figure 30: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1222. **A)** L'étiquette ① indique des taches rouges issues de certains contacts rapprochés limites $\text{H}\cdots\text{H}$. L'étiquette ② montre des contacts $\text{C-Cl}\cdots\text{C}$ attribuables à des interactions de type $\text{C-Cl}\cdots\pi$. **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. L'étiquette ③ montre des points rouges qui résultent de contacts $\text{C-Cl}\cdots\text{H}$. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C.

6.2- Structure du cristal d'hexabromotriptycène, JW1396

La structure de l'hexabromotriptycène s'apparente à celle observée dans le cas de l'hexachlorotriptycène (JW1222). Quatre molécules d'hexabromotriptycène composent la maille élémentaire du cristal JW1396. Ce cristal a été obtenu par recristallisation dans le chloroforme. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 11. Le système cristallin étudié est de type monoclinique et possède un groupe d'espace $P2_1/n$. Ce sont principalement des interactions C-Br $\cdots\pi$ et Br \cdots Br qui assurent une partie de la cohésion entre les molécules composant le réseau.

Tableau 11: Données cristallographiques du cristal d'hexabromotriptycène JW1396

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/n$	
a	15.4200(8) Å	
b	9.6075(5) Å	
c	15.4644(8) Å	
α	90°	
β	117.404(1)°	
γ	90°	
Volume	2033.92(18)Å ³	
Densité (calculée)	2.377 g/cm ³	
R_1	0.0550	
wR_2	0.0843	

Encore une fois, il s'avère commode de décrire l'empilement étudié en détaillant d'abord l'association qui a lieu entre deux molécules d'hexabromotriptycène, tel que dépeint à la Figure 31. Une distance de 4.347 Å sépare les centroïdes des cycles aromatiques qui s'empilent l'un sur l'autre (Figure 31B). De nouveau, ces cycles sont trop éloignés l'un de l'autre pour conclure à la présence d'un empilement de type π .

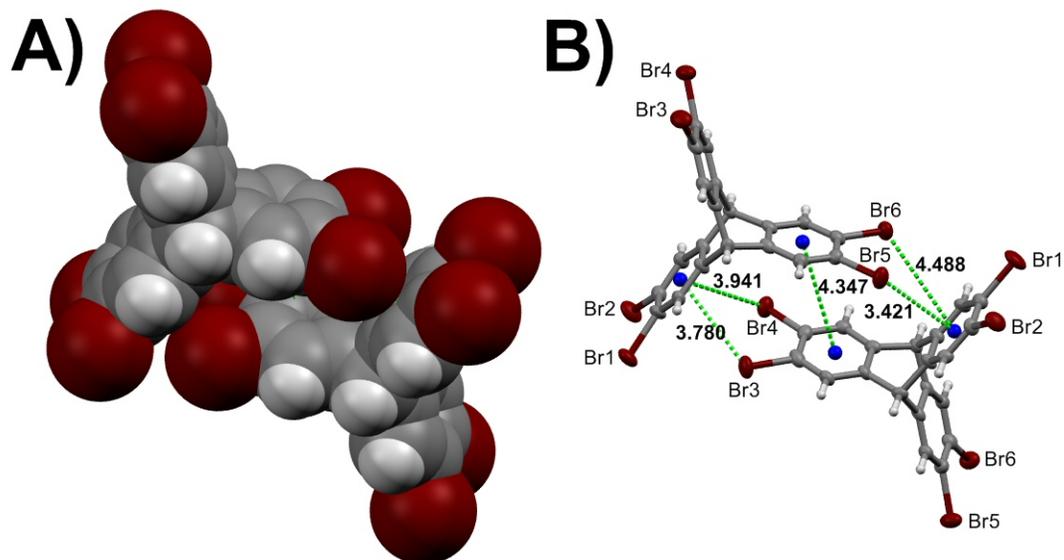


Figure 31: Association de deux molécules d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1396. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-Br... π (distances en Å).

L'assemblage, dépeint à la Figure 31A, est observé pour deux des trois bras de chacune de molécules d'hexabromotriptycène. Deux atomes de brome juxtaposés pointent en direction d'un cycle aromatique appartenant à un triptycène voisin. À la Figure 31B on peut voir que l'atome Br5 pointe vers le centre du cycle aromatique appartenant à une molécule voisine suivant une distance relativement courte de 3.421 Å. L'atome de brome vicinal Br6 est orienté vers l'extérieur du cycle et est séparé du centroïde considéré par une distance de 4.488 Å. Les distances séparant les atomes Br3 et Br4 d'un second centroïde sont respectivement de 3.780 Å et 3.941 Å. Ce sont donc les atomes Br3 et Br5 qui participent à des interactions C-Br... π .

Tel que déjà observé dans le cas du dérivé chloré, chaque molécule d'hexabromotriptycène est cernée par quatre molécules situées dans même plan (Figure 32A). Deux molécules attenantes interagissent chacune avec un bras du triptycène situé au centre par la superposition des cycles aromatiques. Une autre molécule s'emboîte sur la tête du troisième bras alors que la quatrième vient se loger dans la cavité inférieure de la molécule centrale. Il y a une alternance dans la direction où pointe le bras du triptycène qui ne participe pas à l'empilement antérieurement

décrit. Une distance de 9.607 Å sépare les atomes de brome appartenant à deux molécules de triptycène qui s'emboîtent l'une sur l'autre. Ces tranches de triptycènes sont collées l'une sur l'autre, générant ainsi la troisième dimension du réseau (Figure 32B).

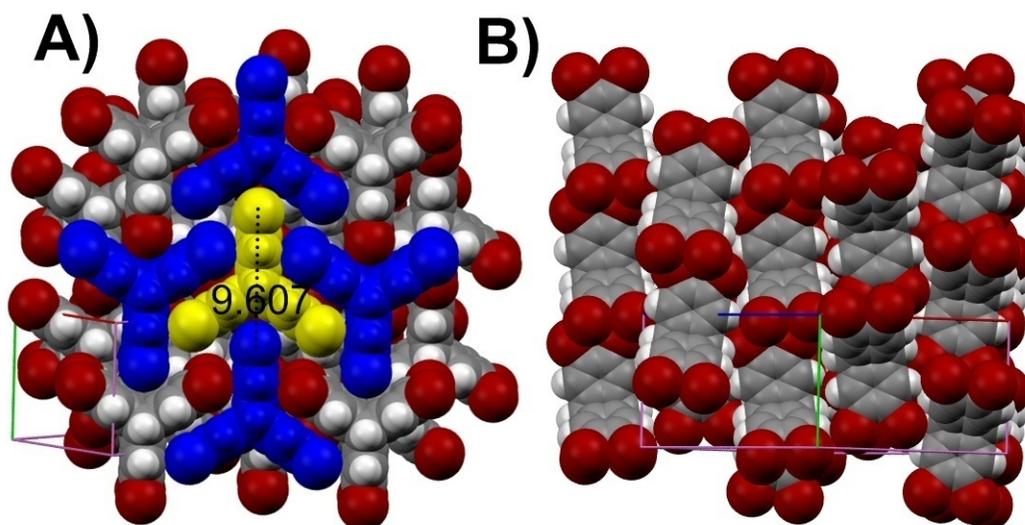


Figure 32: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexabromotriptycène JW1396. **A)** Vue d'une tranche au sein de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches.

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld permet d'identifier les contacts qui ont lieu entre les tranches précédemment étudiées. L'analyse de la Figure 33A permet de mettre en évidence des contacts rapprochés limites ayant lieu entre des atomes de brome et d'hydrogène qui peuvent être attribués à des interactions de type C-Br \cdots H (étiquette ①). Les distances Br \cdots H mesurées, qui vont de 3.075 à 3.094 Å, sont légèrement supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (3.05 Å). Sur cette même image, il est possible d'observer des points rouges qui sont tributaires des contacts C-Br \cdots C attribuables à des interactions de type C-Br \cdots π (étiquette ②). Les distances entre les atomes de brome et les atomes de carbone les plus rapprochés de l'halogène varient de 3.518 à 3.531 Å. Ces grandeurs sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés qui est de 3.55 Å. La Figure 33B montre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette ③ à la Figure 33C,

résultent des contacts rapprochés impliquant des atomes de brome. La distance séparant ces atomes est de 3.677 Å, ce qui est inférieur à la somme du rayon de van der Waals des atomes de brome (3.70 Å). Une vue de l'autre côté de la molécule, tel que dépeint à la Figure 33D, permet de visualiser les contacts rapprochés limites ayant lieu entre des atomes de brome et d'hydrogène (étiquette ①) attribuables à des interactions de type C-Br...H.

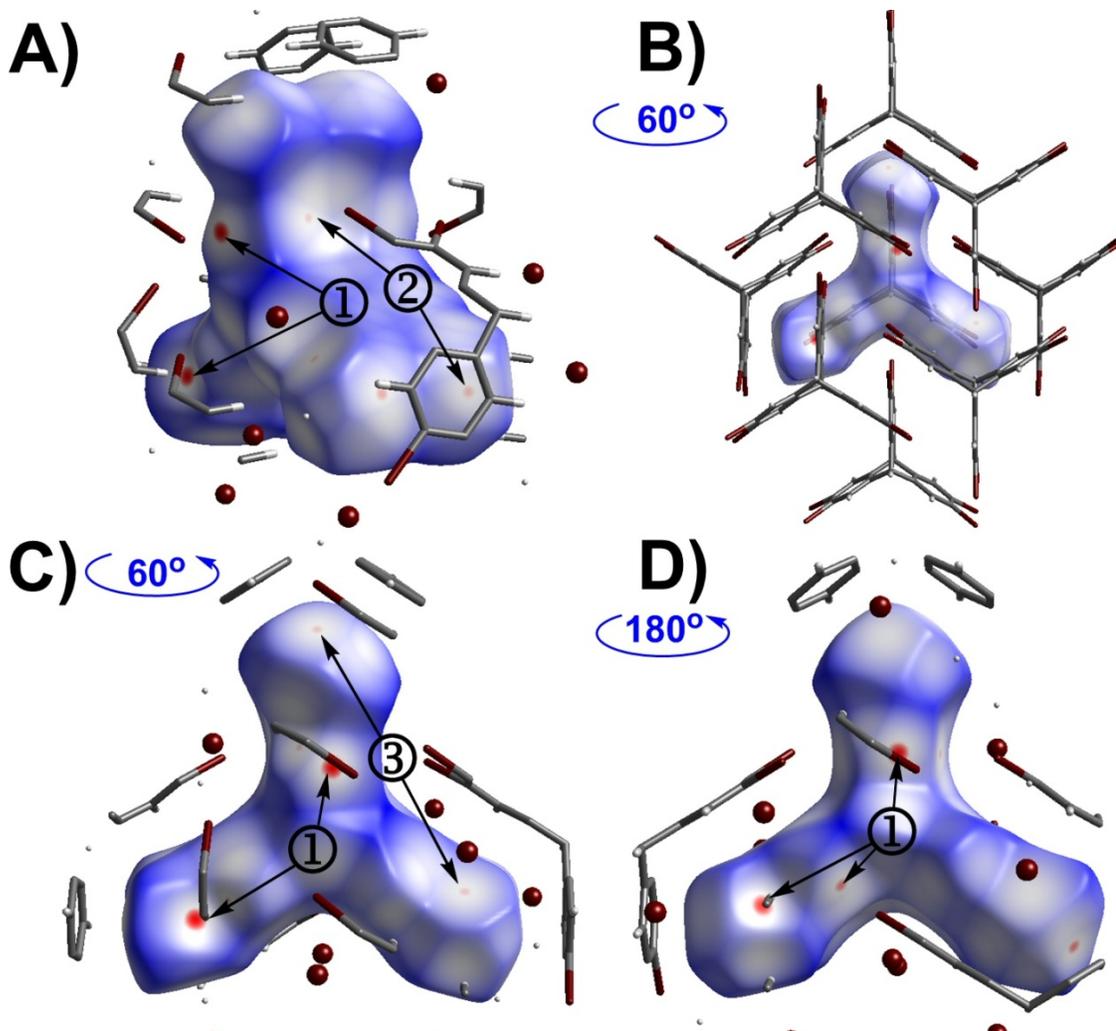
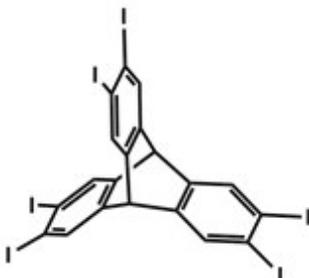
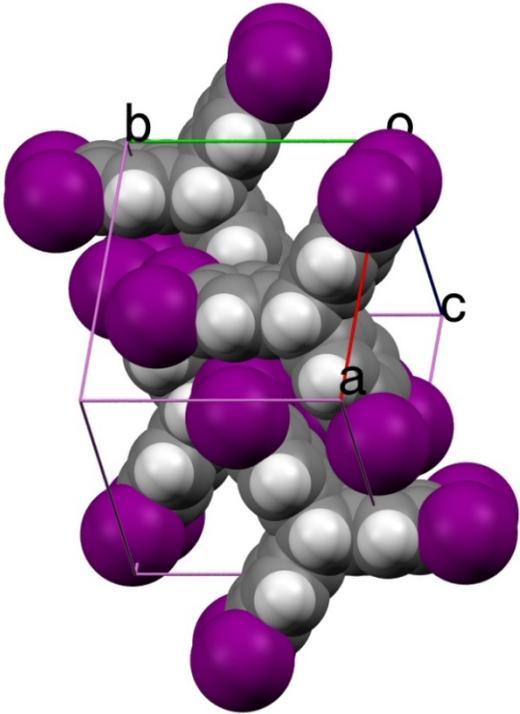


Figure 33: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotrypticène dans le cristal JW1396. **A)** L'étiquette ① identifie des marques qui sont issues de contacts C-Br...H. Les points rouges, portant l'étiquette ②, indiquent l'existence de contacts C-Br...C attribuables à des interactions de type C-Br... π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. L'étiquette ③ identifie des contacts Br...Br. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C.

6.3- Structure du cristal d'hexaiodotriptycène, JW1412

La structure du cristal d'hexaiodotriptycène JW1412 est similaire à celles observées dans le cas de l'hexachlorotriptycène (JW1222) et de l'hexabromotriptycène (JW1396). Quatre molécules d'hexaiodotriptycène composent la maille élémentaire du cristal JW1412. Ce cristal a été obtenu par diffusion d'hexane dans une solution de l'hexaiodure dans le THF. Les données cristallographiques usuelles sont compilées dans le Tableau 12. Le système cristallin étudié est de type monoclinique et le groupe d'espace est $P2_1/n$. Ce sont essentiellement des interactions $C-I \cdots \pi$ et $I \cdots I$ qui assurent la cohésion entre les molécules formant le réseau.

Tableau 12: Données cristallographiques du cristal d'hexaiodotriptycène JW1412

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/n$	
a	16.1295(13) Å	
b	9.9613(6) Å	
c	16.3291(13) Å	
α	90°	
β	118.530(4)°	
γ	90°	
Volume	2305.0(3) Å ³	
Densité (calculée)	2.909 g/cm ³	
R_1	0.0540	
wR_2	0.1287	

Encore une fois, il est utile de décrire l'empilement étudié en détaillant d'abord l'association qui a lieu entre deux molécules d'hexaiodotriptycène (Figure 34). Une distance de 4.577 Å sépare les centroïdes des cycles aromatiques qui s'empilent l'un sur l'autre (Figure 34B). Ces cycles sont trop éloignés l'un de l'autre pour conclure à la

présence d'un empilement de type π . L'assemblage dépeint à la Figure 34A est observé dans le cas de deux des trois bras de chacune de molécules d'hexaiodotriptycène. Deux atomes d'iode juxtaposés pointent en direction d'un cycle aromatique appartenant à une molécule voisine. À la Figure 34B, on peut voir que l'atome I1 pointe vers le centre du cycle aromatique d'un triptycène voisin suivant une distance relativement courte de 3.521 Å. L'atome d'iode vicinal I2 est orienté vers l'extérieur du cycle et est séparé du centroïde étudié par une distance de 4.613 Å. Les distances séparant les atomes I3 et I4 d'un second centroïde sont respectivement de 3.949 et 4.220 Å. Ce sont donc les atomes I1 et I4 qui participent à des interactions C-I $\cdots\pi$.

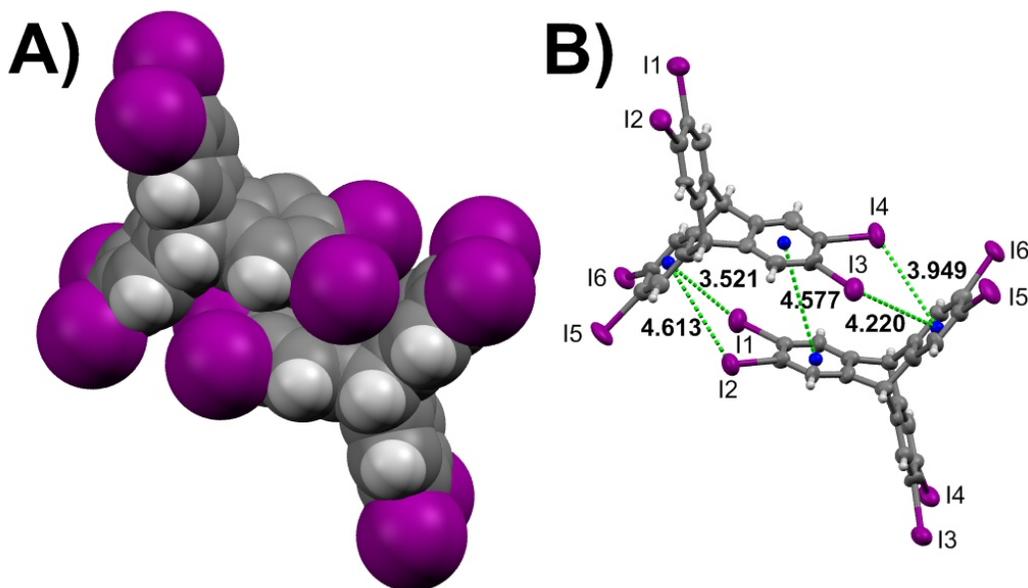


Figure 34: Association de deux molécules d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1412. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type ellipsoïde (probabilité de 50 %) et illustration des interactions C-I $\cdots\pi$ (distances en Å).

Tel que déjà observé dans le cas des cristaux des dérivés chlorés et bromés, chaque molécule d'hexaiodotriptycène est environnée par quatre molécules localisées dans le même plan (Figure 35A). Deux molécules accolées interagissent chacune avec un bras du triptycène par la superposition des cycles aromatiques. Une autre molécule s'emboîte de façon à surmonter la tête du troisième bras alors que la quatrième vient se loger dans la cavité inférieure de la molécule centrale. Il y a une alternance dans la direction où pointe le bras du triptycène qui ne participe pas à un empilement des bras.

Une distance de 9.961 Å sépare les atomes d'iode appartenant aux molécules de triptycène qui s'emboîtent l'une sur l'autre. La troisième dimension du réseau est obtenue par la juxtaposition de ces tranches, tel qu'illustré à la Figure 35B.

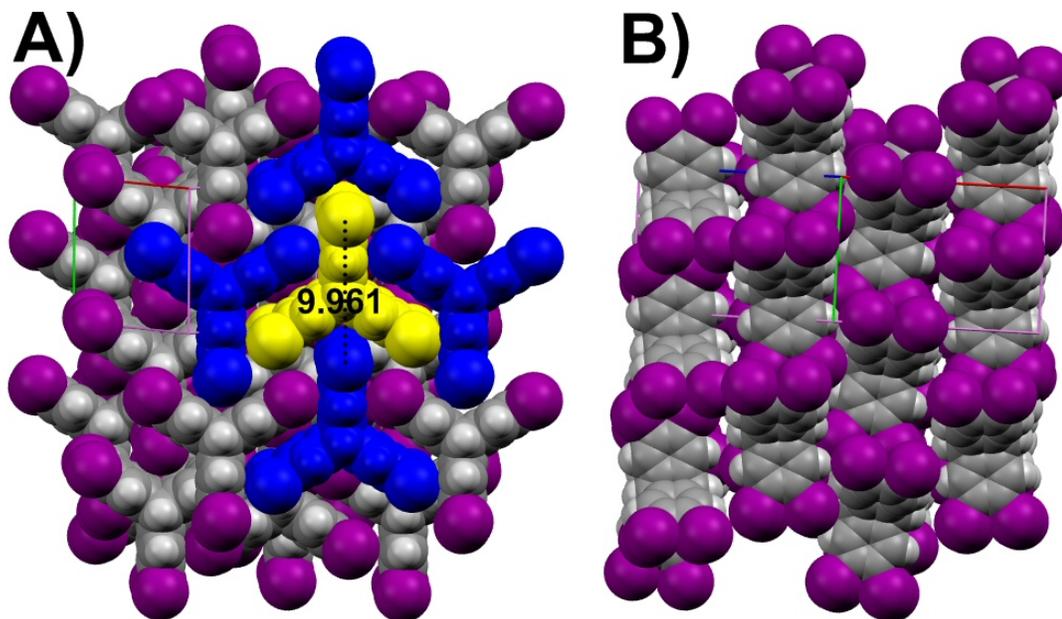


Figure 35: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexaiodotriptycène JW1412. **A)** Vue d'une tranche au sein de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches.

L'étude de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld met en évidence les contacts qui ont lieu entre les tranches précédemment décrites. À la Figure 36A, les taches rouges, identifiées par l'étiquette ①, sont tributaires des contacts rapprochés de type I...I. Une distance de 3.827 Å sépare les atomes d'iode interagissant entre eux, ce qui est inférieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'iode (3.96 Å). L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts rapprochés limites C-I...H. Les distances I...H mesurées, qui vont de 3.232 à 3.272 Å, sont légèrement supérieures à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (3.18 Å). L'étiquette ③ marque des taches rouges qui indiquent la présence de contacts C-I...C attribuables à des interactions C-I... π . Les atomes d'iode participant à ces contacts sont distants de 3.541 et 3.547 Å des atomes de carbone des cycles aromatiques qui interagissent avec cet halogène. Ce sont là des grandeurs inférieures à la somme des

rayons de van der Waals des atomes étudiés (3.68 Å). La Figure 36B montre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld. Tel qu'illustré à la Figure 36C, une vue de côté de la surface dépeint les contacts I⋯I (étiquette ①) et C-I⋯H (étiquette ②) qui assurent la cohésion entre les tranches. En procédant à une rotation de 180°, on obtient une image qui montre l'autre flanc de la surface. On note l'absence de contacts I⋯I dans l'image de la Figure 36D.

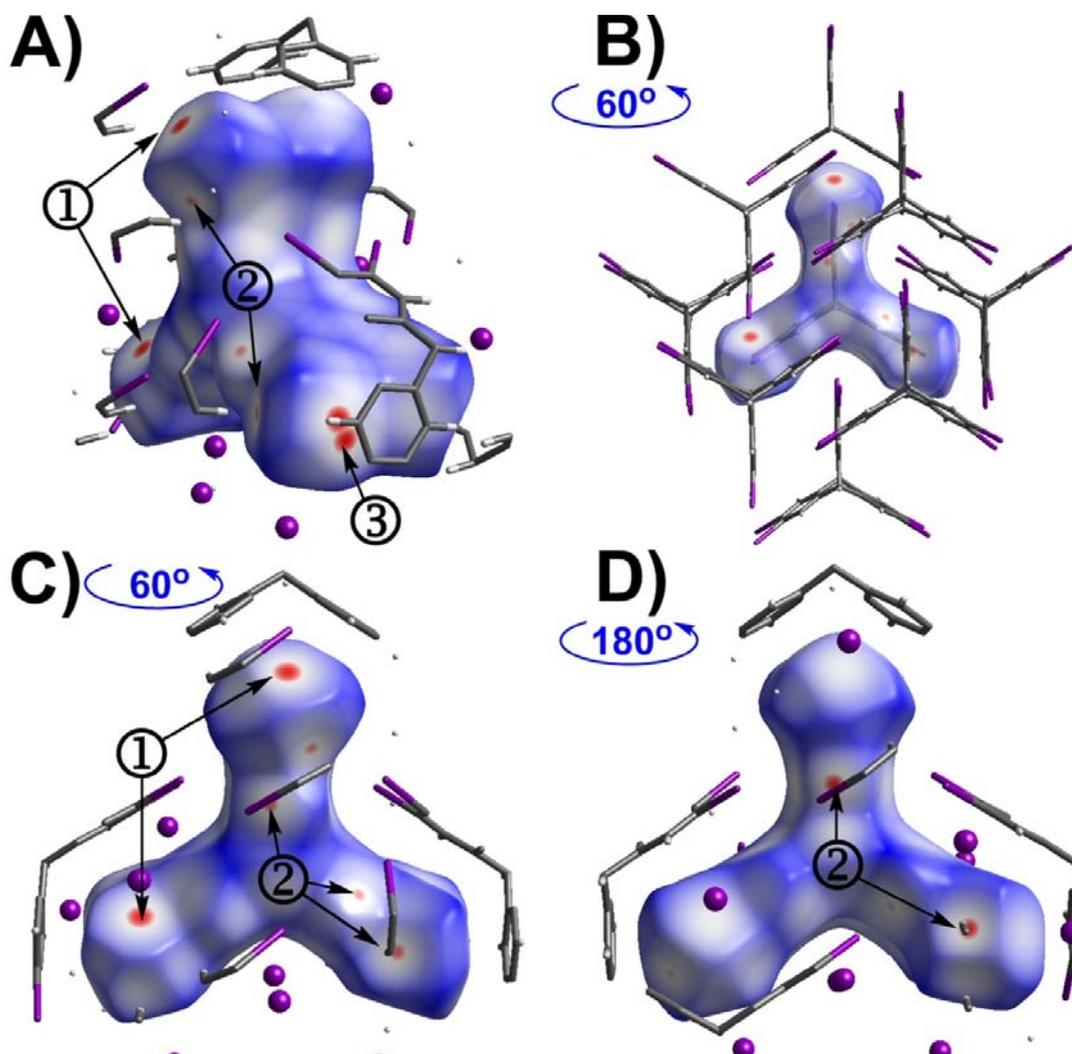
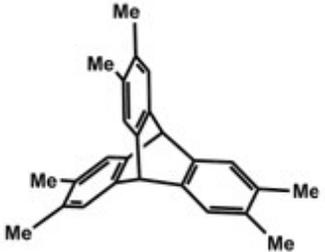


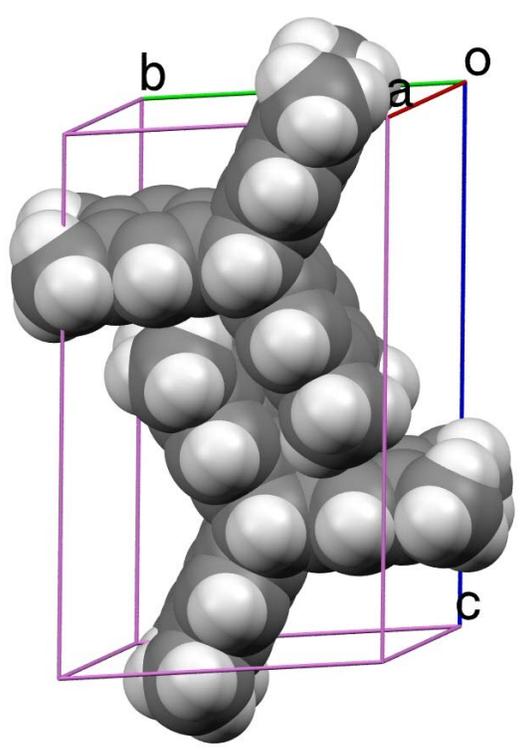
Figure 36: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaiodotrypticène dans le cristal JW1412. **A)** L'étiquette ① indique des taches rouges qui sont issues de contacts I⋯I. L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts C-I⋯H. L'étiquette ③ indique des contacts C-I⋯C attribuables à des interactions C-I⋯ π . **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C.

6.4- Structure du cristal d'hexaméthyltriptycène, JW1236

Deux molécules d'hexaméthyltriptycène composent la maille élémentaire de cette structure. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 13. Il s'agit d'un système cristallin triclinique, d'un groupe d'espace $P-1$, n'incorporant pas de solvant. Ce sont des interactions $C-H \cdots \pi$ qui assurent une partie de la cohésion entre ces molécules. Encore une fois, il est utile d'analyser l'association qui a lieu entre deux molécules interagissant entre elles par la superposition de l'un des bras.

Tableau 13: Données cristallographiques du cristal d'hexaméthyltriptycène JW1236

	
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P-1$
a	7.0206(4) Å
b	9.3832(5) Å
c	15.8310(8) Å
α	86.442(2) $^\circ$
β	81.334(3) $^\circ$
γ	70.913(3) $^\circ$
Volume	974.20(9) Å ³
Densité (calculée)	1.154 g/cm ³
R_1	0.0538
wR_2	0.1394



Une distance de 4.485 Å sépare les centroïdes de deux cycles aromatiques qui s'empilent l'un sur l'autre (Figure 37B). Comme cela a été observé dans le cas des composés halogénés, ces cycles sont trop distants pour envisager un empilement de type π . Cette superposition est observée pour deux des trois bras de chacune des molécules de triptycène du réseau. Un groupement méthyle pointe en direction d'un cycle aromatique appartenant au triptycène voisin. Une distance de 2.789 Å sépare

l'atome H26B du centroïde appartenant au cycle aromatique qui lui fait face. Le second groupement méthyle, adjacent au premier, pointe vers l'extérieur du cycle et les atomes d'hydrogène appartenant à ce groupement sont trop distants pour interagir avec la molécule voisine.

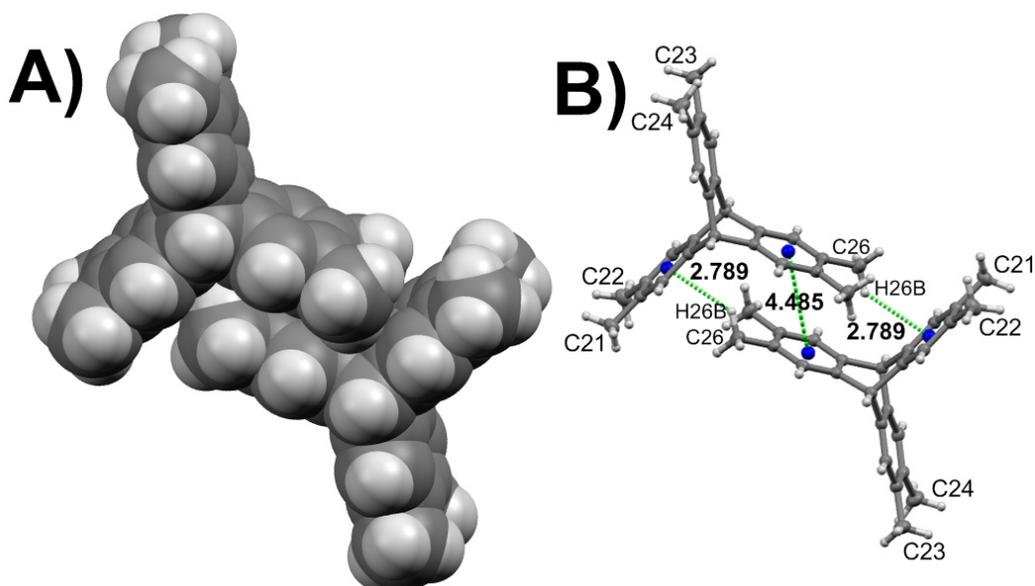


Figure 37: Association de deux molécules d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1236. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets et illustration des interactions C-H... π (distances en Å).

Chaque molécule d'hexaméthyltriptycène est cernée par quatre molécules à l'intérieur d'un même plan (Figure 38A). Deux molécules attenantes interagissent chacune avec un bras du triptycène (dépeint en jaune) via la superposition des cycles aromatiques. Une autre molécule s'emboîte de façon à surmonter la tête du troisième bras alors que la quatrième vient se loger dans la cavité inférieure de la molécule centrale dépeinte en jaune. Encore une fois, il y a alternance dans la direction où pointe le bras du triptycène qui ne participe pas à un empilement de type π . Une distance de 9.383 Å sépare les atomes de carbone appartenant aux groupements méthyle des deux triptycènes qui s'emboîtent l'une sur l'autre. Ces tranches de triptycènes se juxtaposent et complètent la troisième dimension du réseau (Figure 38B).

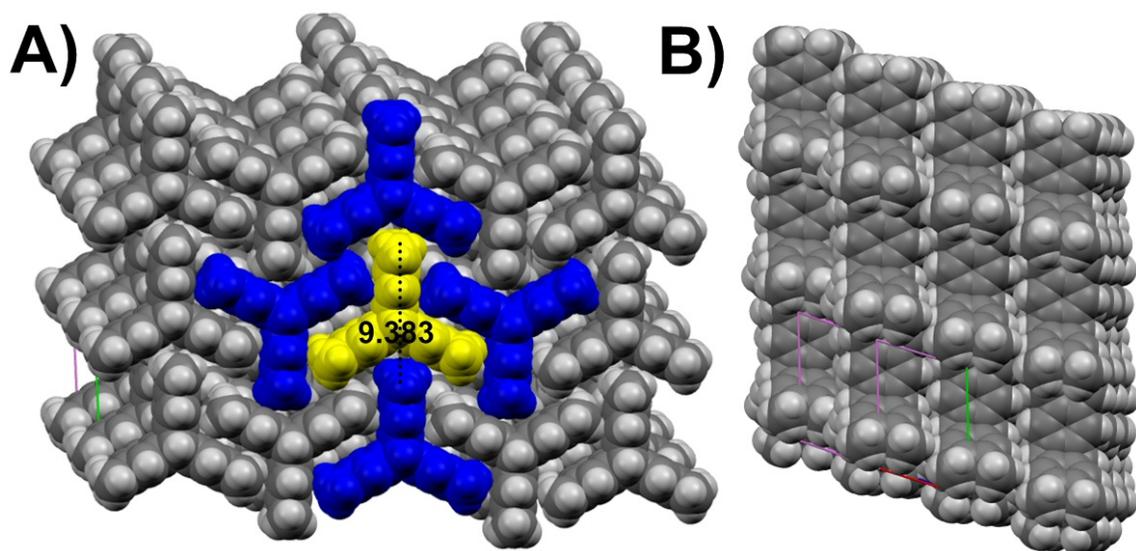


Figure 38: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexaméthyltryptycène JW1236. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle les molécules s'imbriquent entre elles. **B)** Juxtaposition des tranches.

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld permet de mettre en évidence les contacts rapprochés limites $H\cdots H$ qui ont lieu entre les molécules qui composent les tranches précédemment étudiées. À la Figure 39A, les taches rouges identifiées par l'étiquette ① sont tributaires des contacts limites entre les atomes d'hydrogène. Une distance de 2.459 Å sépare les atomes d'hydrogène, ce qui est légèrement supérieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés (2.40 Å). L'étiquette ② identifie des taches qui résultent des contacts rapprochés ayant lieu entre des atomes de carbone aromatiques et des atomes d'hydrogène benzyliques. Ceux-ci sont séparés par une distance de 2.893 Å, ce qui est légèrement en deçà de la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (2.90 Å).

La Figure 39B illustre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld. Une vue du flanc de cette surface illustre les contacts rapprochés limites $H\cdots H$ qui ont lieu entre les molécules situées dans deux tranches voisines (Figure 39C). La Figure 39D a été produite suivant une rotation de 180° de l'image précédente. On obtient une vue dépeignant l'autre côté de la surface et laisse entrevoir un patron d'interaction semblable à ce qui a été observé plus haut.

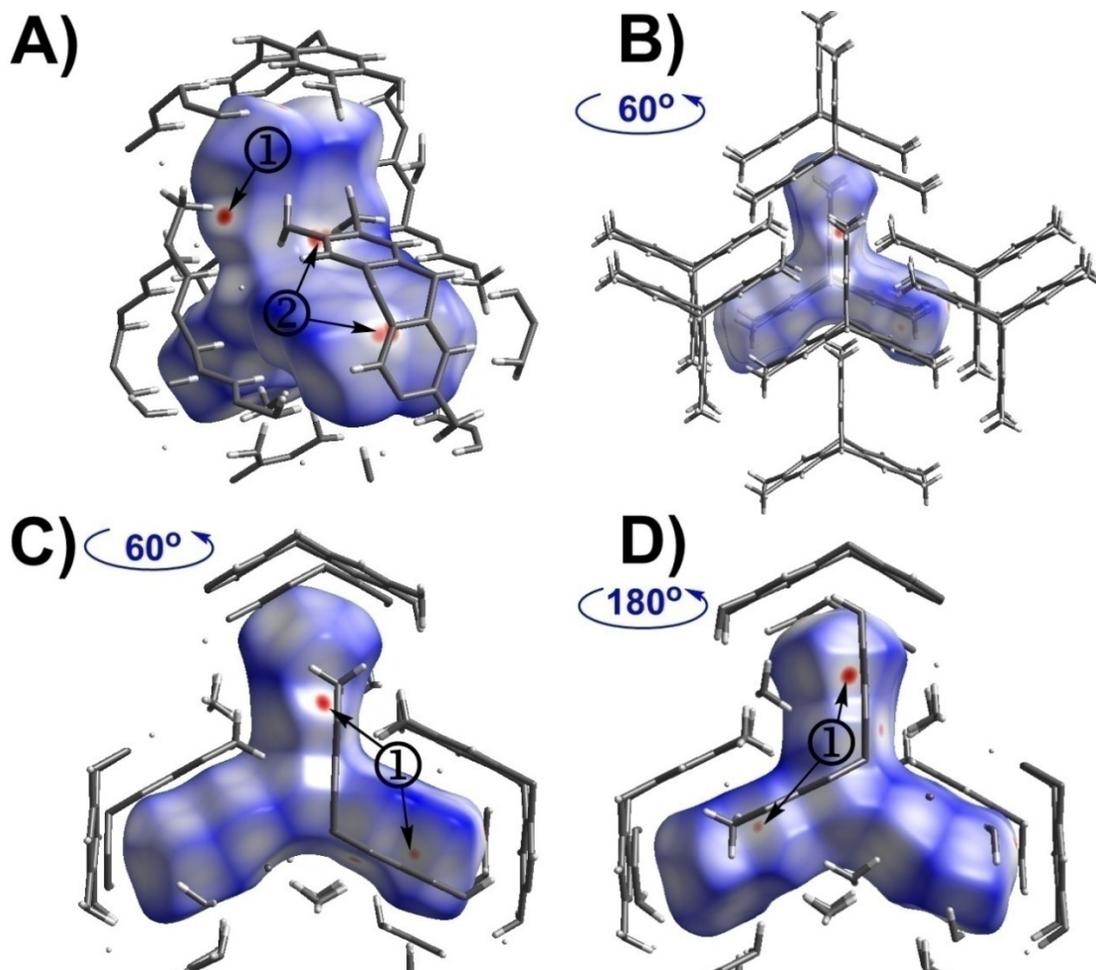
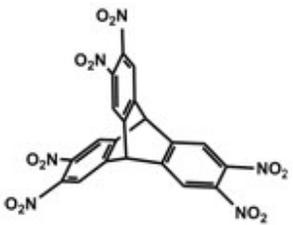
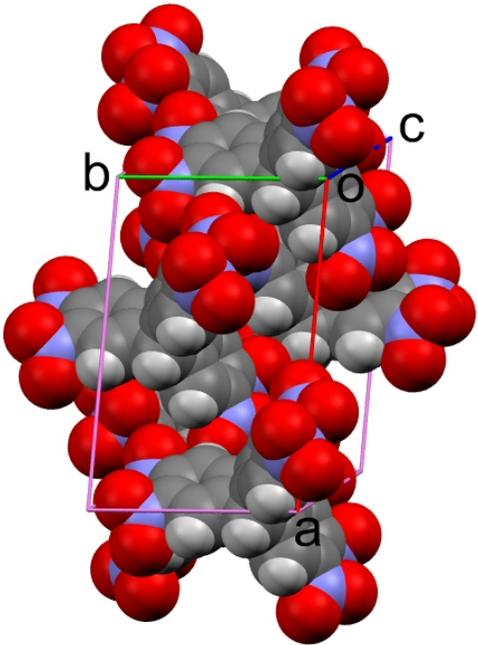


Figure 39: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaméthyltryptamine dans le cristal JW1236. **A)** L'étiquette ① identifie des taches rouges qui sont issues des contacts rapprochés limites $H\cdots H$ entre un atome d'hydrogène benzylique et un atome d'hydrogène lié à un cycle aromatique. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette ②, indiquent la présence de contacts $C-H\cdots C$ associés à des interactions de type $C-H\cdots\pi$. **B)** Rotation de 60° en rapport à l'image A. Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C.

6.5- Structure du cristal d'hexanitrotryptamine, JIW893

Six molécules d'hexanitrotryptamine composent la maille élémentaire de cette structure. Les données cristallographiques usuelles sont notées dans le Tableau 14. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique, possédant un groupe d'espace $C2/c$, qui n'incorpore pas de solvant. Ce cristal a été obtenu par diffusion lente de méthanol à travers un échantillon d'hexanitrotryptamine solubilisé dans le DMSO.

Tableau 14: Données cristallographiques du cristal d'hexanitrotriptycène JIW893

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$C2/c$	
a	16.6217(5) Å	
b	9.8652(3) Å	
c	14.5564(5) Å	
α, γ	90°	
β	118.887(2)°	
Volume	2089.91(11) Å ³	
Densité (calculée)	1.666 g/cm ³	
R_1	0.0484	
wR_2	0.1397	

Ce sont des interactions C-H...O qui assurent une partie de la cohésion entre ces molécules. De nouveau, il est utile d'entreprendre l'analyse par l'observation de l'association qui a lieu entre deux molécules qui interagissent entre elles par la superposition de l'un des bras tel qu'illustré à la Figure 40.

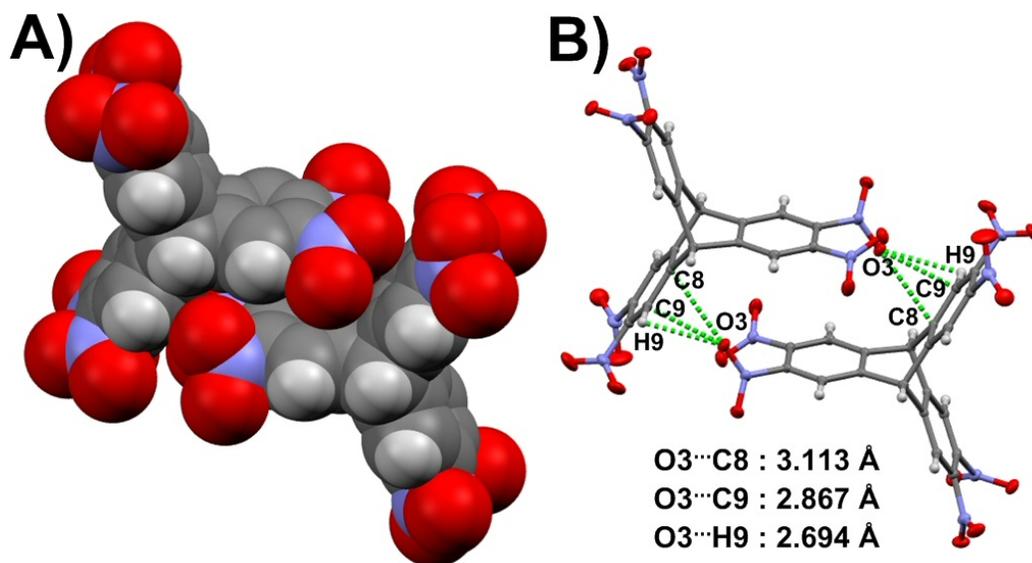


Figure 40: Association de deux molécules d'hexanitrotriptycène dans le cristal JIW893. **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation ellipsoïde (probabilité 50 %) et illustration des contacts rapprochés entre les atomes O3...C8, O3...C9 et O3...H9.

Une distance de 4.305 Å sépare les centroïdes de deux cycles aromatiques qui s'empilent l'un sur l'autre. Ces cycles sont trop distants pour envisager un empilement de type π . Cette superposition est observée pour deux des trois bras de chacune des molécules de triptycène composant le réseau. Un groupement nitro pointe en direction d'un cycle aromatique appartenant au triptycène voisin. Une distance de 3.113 Å sépare les atomes les atomes O3 et C8, qui est légèrement inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (3.22 Å). Par ailleurs, la distance O3...C9 est de 2.867 Å alors que la distance O3...H9 est de 2.694 Å. Dans ce dernier cas, la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués dans ce contact est de 2.72 Å. C'est donc l'interaction qui implique les atomes O3 et C9 qui présente les contacts les plus rapprochés.

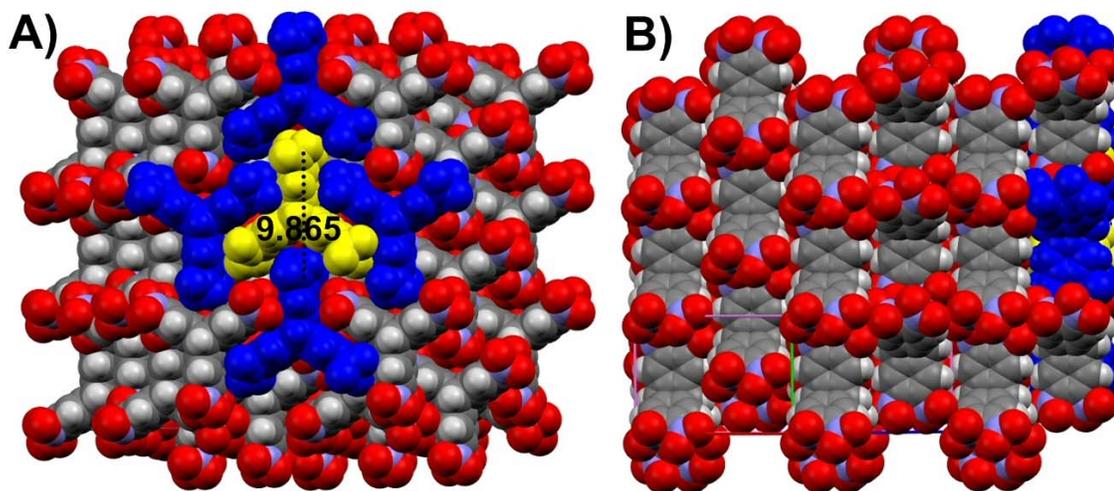


Figure 41: Réseau tridimensionnel du cristal d'hexanitrotriptycène JIW893. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque molécule est entourée par quatre molécules voisines. **B)** Juxtaposition des tranches.

Tel que cela a déjà été observé dans le cas des autres dérivés triptycényles, chaque molécule d'hexanitrotriptycène est entourée par quatre molécules au sein d'un même plan (Figure 41A). Deux molécules attenantes interagissent chacune avec un bras du triptycène (dépeint en jaune) via la superposition de cycles aromatiques. Une autre molécule s'emboîte de façon à surmonter la tête du troisième bras alors que la quatrième vient se loger dans la cavité inférieure de la molécule centrale dépeinte en

jaune. Il y a alternance dans la direction où pointe le bras du triptycène qui ne recouvre pas un autre cycle aromatique. Une distance de 9.865 Å sépare les atomes d'azote des groupements nitro des triptycènes qui s'emboîtent l'un sur l'autre. Cette distance est légèrement plus courte que celle mesurée dans le cristal d'hexaiodotriptycène (JW1412) qui est de 9.961 Å. Les tranches composées d'hexanitrotriptycène se juxtaposent et complètent la troisième dimension du réseau (Figure 41B).

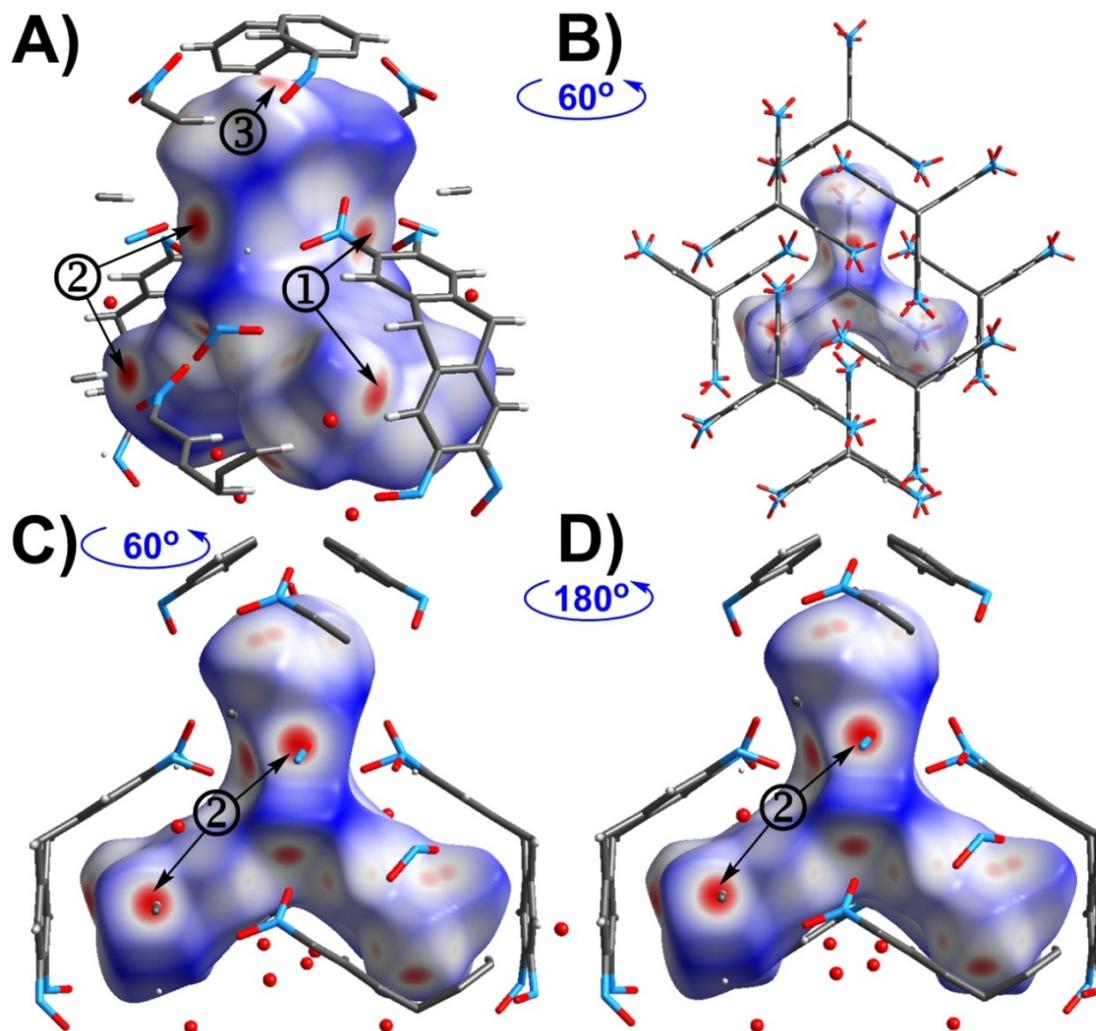


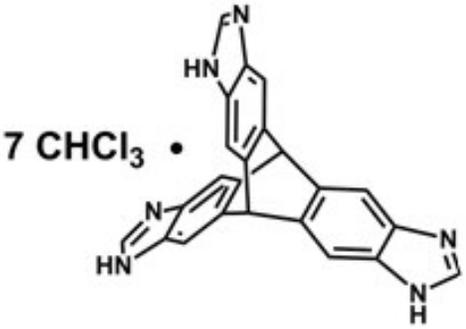
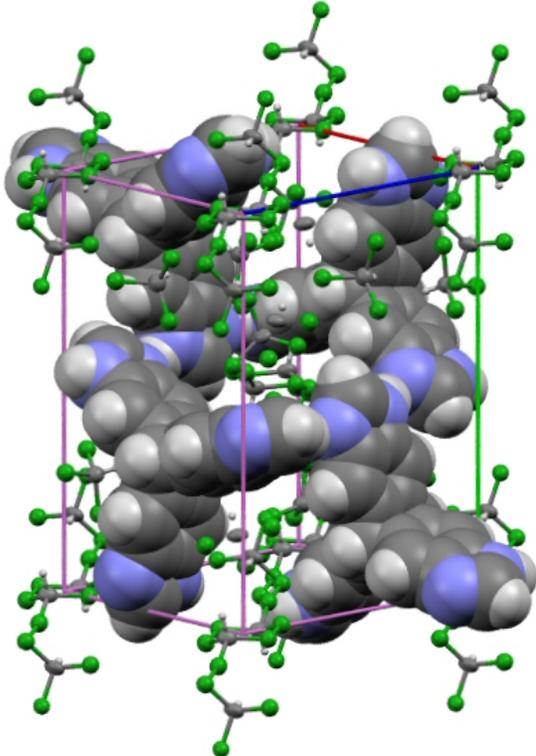
Figure 42: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexanitrotriptycène dans le cristal JIW893. **A)** L'étiquette ① identifie des taches rouges qui résultent des contacts rapprochés O...C qui ont lieu entre les atomes O3 et C8, C9. L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts rapprochés O1...H9. La tache rouge, qui est identifiée par l'étiquette ③, résulte du contact O5...C5 qui est issu de l'emboîtement du troisième bras par une molécule voisine chapeautant cette section. **B)** Rotation de 60° par rapport à l'image A et détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Rotation de 60° par rapport à l'image A. **D)** Rotation de 180° par rapport à l'image C.

L'étude de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld permet de mettre en évidence la nature des contacts qui ont lieu entre les tranches précédemment étudiées. À la Figure 42A, l'étiquette ① montre des taches rouges qui sont tributaires de contacts rapprochés O...C qui ont lieu entre les atomes O3 et C8, C9 suivant la superposition de deux cycles aromatiques. L'étiquette ② montre des points qui indiquent la présence de contacts rapprochés entre les atomes O1 et H9. La distance séparant ces atomes est de 2.396 Å, ce qui inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués dans ce contact (2.72 Å). La tache rouge, qui est identifiée par l'étiquette ③, résulte du contact O5...C5 qui est issu de l'emboîtement du troisième bras par une molécule voisine chapeautant cette section. La distance qui sépare ces atomes est de 2.994 Å alors que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes est évaluée à 3.22 Å. La Figure 42B dépeint les molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. Les Figure 42C et D illustrent les contacts rapprochés qui ont lieu au niveau des arrêtes du triptycène. Ce sont exactement les mêmes contacts qui tapissent les surfaces dépeintes en C et D.

6.6- Structure du cristal du dérivé benzimidazole 46, JW1154

Ce cristal est constitué du dérivé benzimidazole 46 et du chloroforme dans un ratio de 1:7. La maille élémentaire de cette structure est composée de quatre molécules du dérivé triptycényle 46. Les données cristallographiques usuelles sont inscrites dans le Tableau 15. Il s'agit d'un système cristallin hexagonal possédant un groupe d'espace *P*-62c et incorporant du chloroforme dans le réseau. Ce cristal a été obtenu par recristallisation dans le chloroforme. Contrairement aux autres structures précédemment étudiées, les atomes composant les cycles aromatiques à six membres n'interviennent pas dans les contacts rapprochés qui assurent la cohésion entre les molécules de triptycène fonctionnalisé. Ce sont des ponts hydrogène de type N-H...N qui assurent une la cohésion intermoléculaire.

Tableau 15: Données cristallographiques du cristal du dérivé benzimidazole 46 JW1154

		
Système cristallin	Hexagonal	
Groupe d'espace	<i>P</i> -62c	
<i>a</i>	15.6114(8) Å	
<i>b</i>	9.5385(16) Å	
<i>c</i>	15.6114(8) Å	
α	90°	
β	90°	
γ	120°	
Volume	2013.2(4)Å ³	
Densité (calculée)	1.138 g/cm ³	
R ₁	0.0769	
wR ₂	0.1803	

Tel qu'illustré à la Figure 43, les molécules sont liées entre elles par les groupements situés aux extrémités des bras. Il en résulte un arrangement au sein duquel les contacts N-H...N s'agencent de façon linéaire tel que souligné par les lignes pointillées noires dépeintes à la Figure 43. Les trois extrémités de chacune des molécules de triptycène participent à un arrangement linéaire. Les distances séparant les atomes d'hydrogène et d'azote varient de 1.944 à 2.007 Å. Elles sont largement en deçà de la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (2.75 Å).

L'examen d'une molécule particulière, dépeinte en jaune à la Figure 44A, permet de répertorier un total de sept molécules qui interagissent avec celle-ci par le biais de ponts hydrogène. La molécule dépeinte en bleu foncé interagit en deux endroits avec la molécule représentée en jaune alors que les autres molécules établissent un seul point de contact. Le dimère qui résulte de cette association particulière est illustré à la Figure

44B sous la forme d'une représentation de type ellipsoïde (probabilité de 50 %). La distance séparant les atomes N1 et H4A est de 2.007 Å.

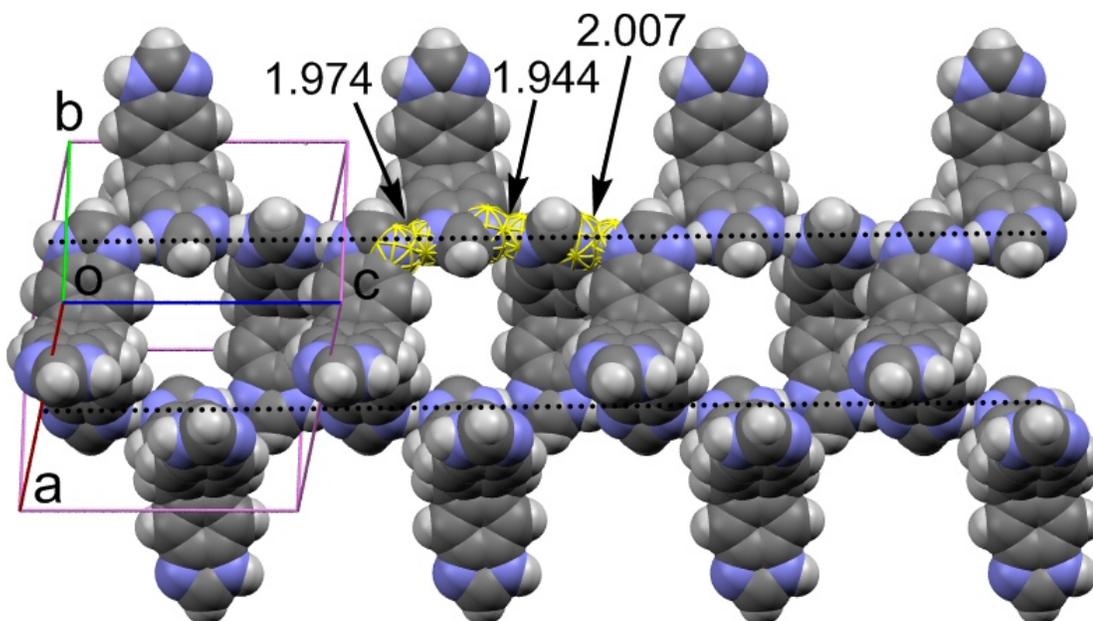


Figure 43: Détail de l'arrangement des molécules de triptycène dans le cristal JW1154. Les contacts N-H...N s'agent de façon linéaire tel que souligné par les lignes pointillées noires. Les distances séparant les atomes d'hydrogène et d'azote varient de 1.944 Å à 2.007 Å.

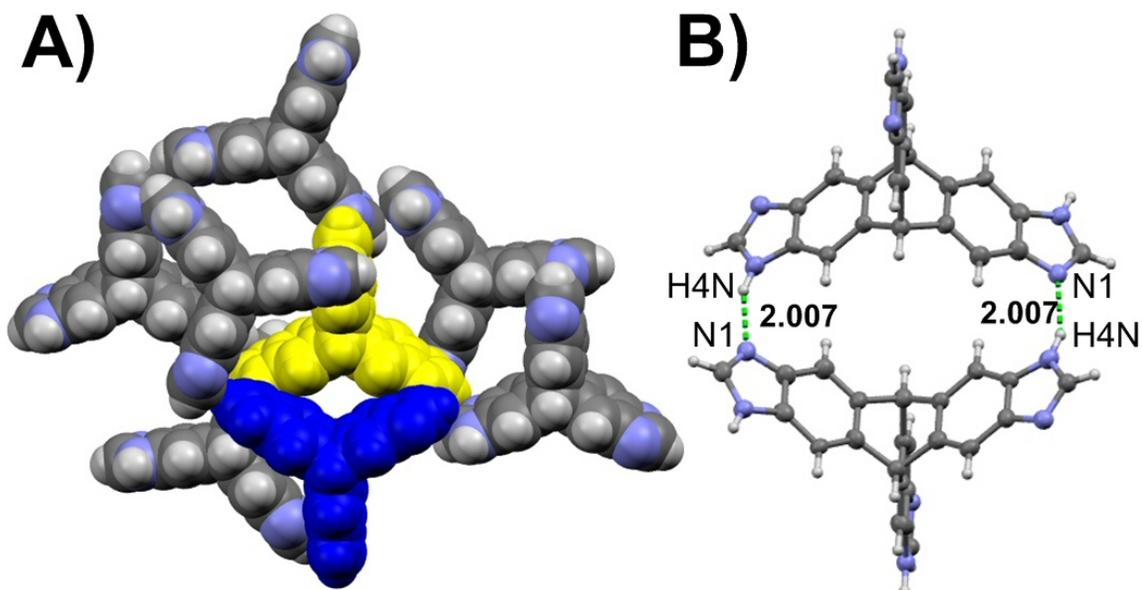
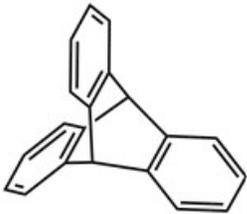
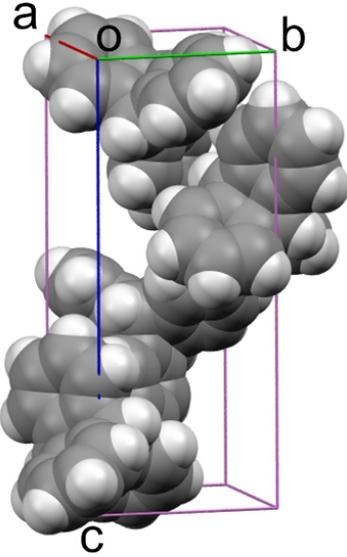


Figure 44: **A)** Représentation de type occupation de l'espace des molécules établissant des contacts rapprochés significatifs avec la molécule dépeinte en jaune. **B)** Positionnement relatif des molécules prenant la forme d'un dimère (distances en Å). Représentation de type ellipsoïde (probabilité 50%).

6.7- Structure du cristal de triptycène

L'étude de la structure cristalline du triptycène complète l'étude de dérivés triptycényles fonctionnalisés. En effet, cette analyse nous permet d'observer l'arrangement du noyau triptycényle à l'état cristallin sans subir l'influence des groupements localisés aux extrémités des bras comme cela a été observé dans les structures précédemment analysées. Nous avons choisi d'étudier la structure élucidée par Bastanov et collaborateurs²³⁰ bien qu'il existe deux autres publications antérieures à celle-ci décrivant le triptycène à l'état cristallin de façon analogue.^{231,232} La maille élémentaire du cristal étudié est composée de quatre molécules du triptycène. Les données cristallographiques usuelles sont consignées dans le Tableau 16. Le système cristallin est orthorhombique et le groupe d'espace est $P 2_12_12_1$.

Tableau 16: Données cristallographiques du cristal de triptycène TRIPCN02

		
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	$P 2_12_12_1$	
a	8.111(1) Å	
b	8.201(1) Å	
c	20.483(2) Å	
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	
Volume	1362.49 Å ³	
R_1	0.0362	

Les contacts rapprochés interatomiques dans le cristal étudié sont illustrés à la Figure 45. Dans cette structure, il y a des contacts C...H qui sont associés à des interactions C-H... π . Les distances interatomiques C12...H6 et C6...H10 sont respectivement de 2.870 Å et de 2.776 Å. Ces données sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène (2.90 Å). De plus, on

note la présence de contacts rapprochés H...H impliquant les atomes H2 et H9. Ces atomes sont séparés par 2.293 Å.

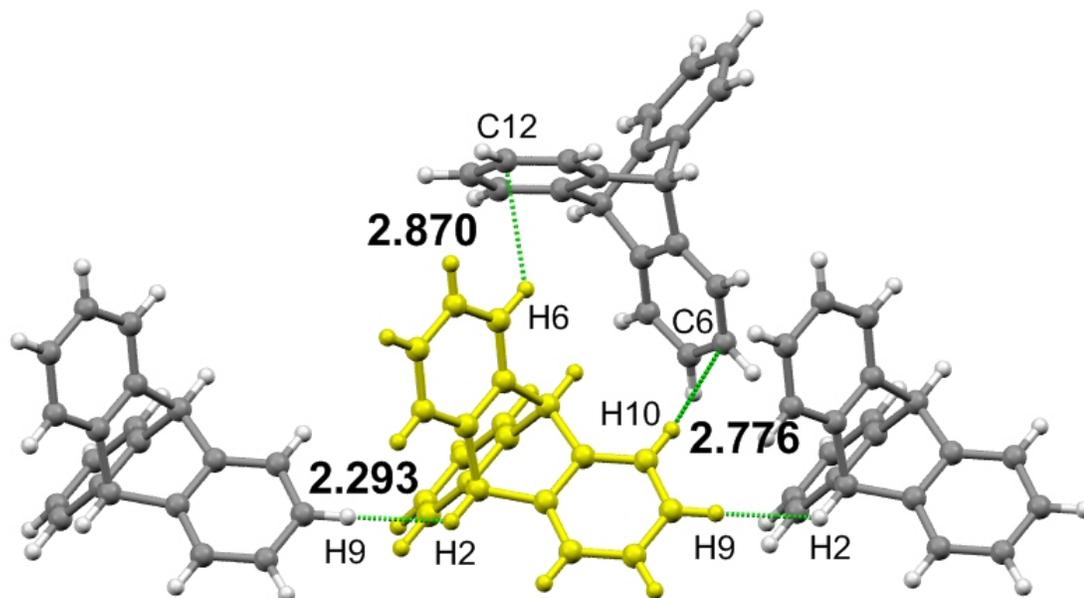


Figure 45: Contacts rapprochés C...H et H...H dans le cristal TRIPCNO2 (distances en Å).

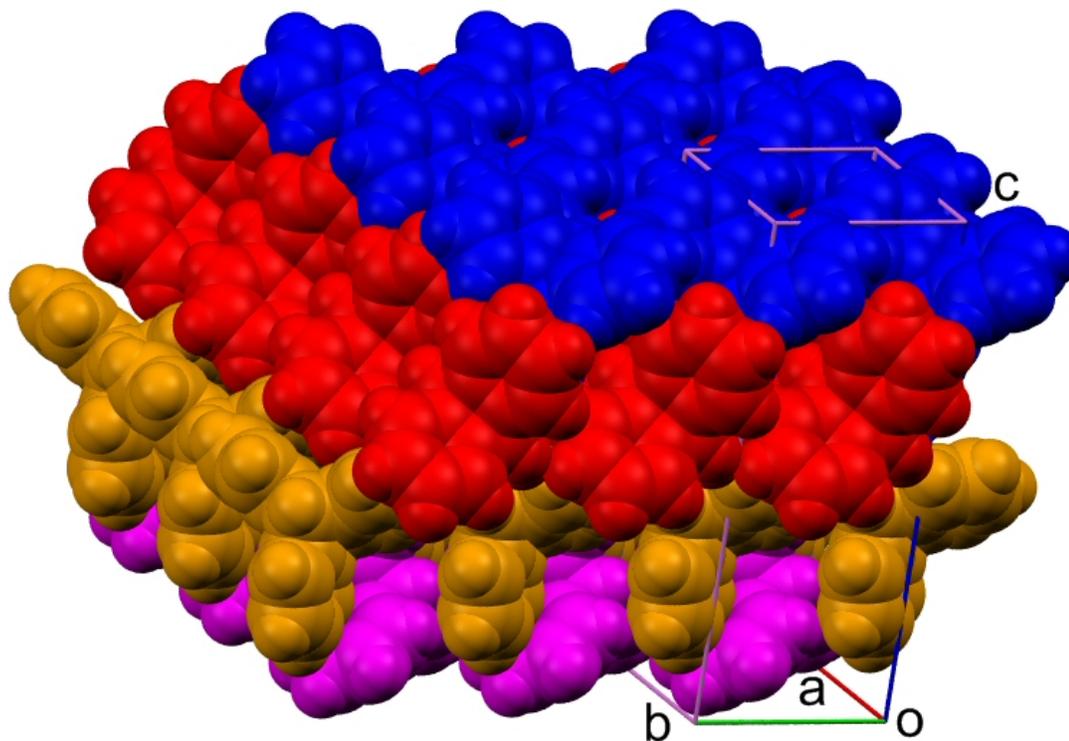


Figure 46: Empilement des tranches de triptycène dans le cristal TRIPCNO2. Des molécules adoptant la même orientation sont juxtaposées à l'intérieur d'une tranche. Ces tranches se superposent et complètent ainsi le réseau.

L'arrangement tridimensionnel dans le cristal est représenté à la Figure 46. Dans le réseau, les molécules de triptycène adoptent l'une des quatre orientations qui sont observées. Chaque triptycène, localisé à l'intérieur d'une tranche dans le plan **oab**, adopte la même orientation que ses voisins. D'une tranche à l'autre, les molécules adoptent une disposition spatiale différente. Il y a donc quatre tranches qui se superposent formant ainsi l'arrangement moléculaire à grande échelle. Chacune de ces tranches est représentée par une couleur distincte à la Figure 46.

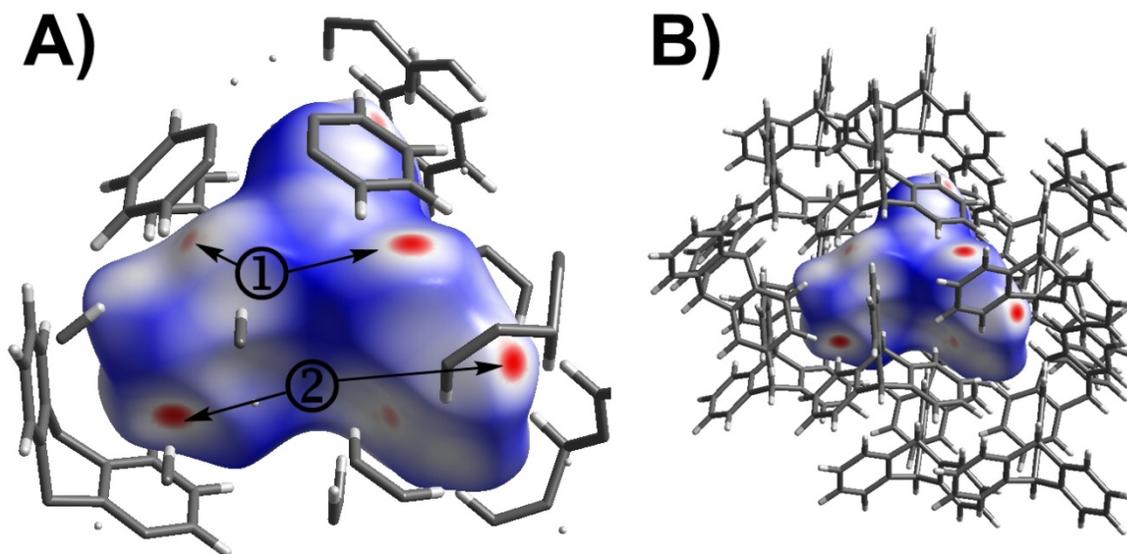


Figure 47: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du triptycène dans le cristal TRIPCN02. **A)** Les taches rouges qui sont identifiées par l'étiquette ① sont issues de contacts rapprochés C...H. L'étiquette ② marque des contacts H...H. **B)** Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld.

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld du triptycène dans le cristal TRIPCN02 est illustrée à la Figure 47. L'étiquette ① identifie des taches rouges qui sont issues des contacts rapprochés C...H qui sont attribués à des interactions C-H... π . L'étiquette ② marque des contacts H...H. La Figure 47B illustre l'environnement moléculaire contribuant à la surface d'Hirshfeld.

6.8- Constatations générales

Suivant l'analyse des dérivés triptycényles, il appert que la nature des groupements localisés aux extrémités des bras du noyau influence l'arrangement

moléculaire dans le cristal. Dans le cas des dérivés halogénés, du dérivé méthylé et du dérivé nitré, nous observons des assemblages tout à fait analogues. En effet, dans tous ces systèmes, on remarque l'association particulière de deux molécules qui s'enlacent de façon à observer la superposition des noyaux aromatiques disponibles. De plus, pour chacune de ces structures, on remarque qu'une molécule voisine vient coiffer l'un des bras du dérivé triptycényle étudié. Dans tous les cas, ce sont des interactions faibles qui sont responsables de l'association entre les molécules. Malgré le fait que l'assemblage du triptycène résulte aussi d'interactions de faible intensité, le système adopte un assemblage distinct. La structure particulière du dérivé benzimidazole **46** résulte de la présence de ponts hydrogène intermoléculaires, qui sont des interactions plus fortes que celles qui agissent dans les autres structures.

***7- Paramètres servant à l'identification
des contacts rapprochés entre le C₆₀ et
les molécules voisines***

7.1- L'orientation des fullerènes

En considérant un niveau de probabilité de 50 %, la grande taille des ellipsoïdes représentant les atomes de carbone composant les fullerènes illustre typiquement une certaine désorganisation des C_{60} au sein des réseaux cristallins étudiés (Figure 48A). Il en est de même lorsque plusieurs orientations de la molécule de C_{60} se superposent, générant ainsi une image comportant beaucoup plus que 60 ellipsoïdes (Figure 48B). Ce type de désordre a été fréquemment observé dans les cristaux composés de C_{60} .^{233,234} Il est possible de rationaliser ces observations en invoquant deux types de mécanismes pouvant contribuer à la désorganisation de ces molécules.

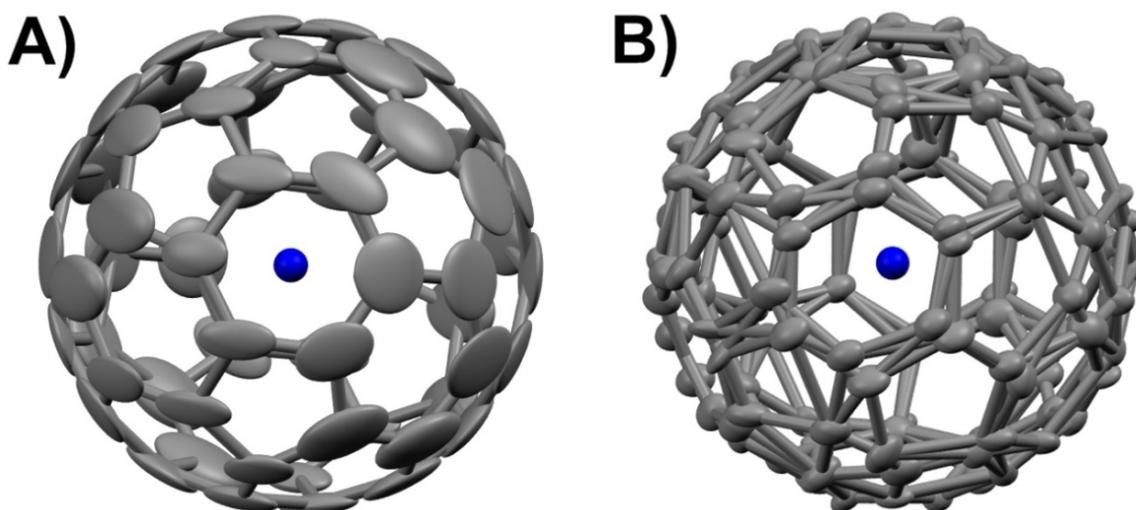


Figure 48: Représentation sous forme d'ellipsoïdes (probabilité de 50 %) des C_{60} dans les arrangements cristallins étudiés dans cette thèse. **A)** Grandes ellipsoïdes. **B)** Superposition de plusieurs orientations.

Afin de bien comprendre les mécanismes qui vont être proposés, il est utile de définir le centroïde d'une molécule de C_{60} . Il s'agit du centre géométrique de la sphère formée suivant la dispersion dans l'espace des 60 atomes de carbone constituant cette molécule. À la Figure 48, ce point est représenté sous la forme d'une petite sphère bleue située au centre des molécules de fullerène. Dans les systèmes cristallins étudiés, la position du centre géométrique des fullerènes n'est pas affectée par l'incertitude reliée à la position des atomes de carbone. Cela résulte du fait que la dispersion des atomes de carbones s'opère à la surface d'une sphère de rayon constant de 3.5 Å.²³⁵

La désorganisation des fullerènes peut résulter d'un phénomène statique découlant d'une distribution dans l'orientation des molécules au sein du réseau cristallin par rapport à l'arrangement des atomes composant les molécules voisines. Cela suppose une variété de positionnements, adoptés par les molécules de fullerènes, qui diffèrent faiblement suivant une légère rotation autour de leur centroïde.²³³ Ce modèle implique des énergies d'interactions équivalentes entre les C₆₀ et les molécules entourant ceux-ci.

En second lieu, il peut s'agir d'un phénomène dynamique qui résulte d'une légère mobilité des molécules de C₆₀ autour de leurs centroïdes. Ces mouvements moléculaires peuvent expliquer le désordre observé. Le modèle dynamique semble moins avantageux que le modèle statique vu le grand nombre d'interactions non covalentes présentes autour du C₆₀, limitant ainsi la liberté de mouvement des molécules de fullerène.

Étant donné le facteur d'incertitude quant au positionnement des atomes de carbone constituant les fullerènes au sein des structures étudiées, la caractérisation des interactions non covalentes s'en trouve complexifiée. Cela est dû au fait que la mesure de la séparation entre les atomes considérés est une composante essentielle pour la caractérisation des interactions présentes entre les molécules d'un cristal organique. En effet, lors de l'analyse des interactions non covalentes ayant lieu au sein d'arrangements supramoléculaires organiques, il est commun d'utiliser les valeurs des rayons de van der Waals des atomes susceptibles d'interagir entre eux afin de valider la présence d'interactions entre les molécules. Bien souvent, l'interpénétration des rayons de van der Waals s'avère être un critère de sélection quant à la confirmation de la présence d'interactions non covalentes entre atomes (ou groupements d'atomes). Ainsi, lorsque la distance séparant deux atomes susceptibles d'interagir entre eux est inférieure ou égale à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués, un critère important est alors satisfait. La description du positionnement relatif des atomes

est complétée par des mesures angulaires qui mettent en évidence l'orientation relative des éléments considérés.

En résumé, compte tenu du désordre observé au sein des structures comprenant des fullerènes, il est impossible de mesurer avec exactitude les distances séparant les atomes de ces molécules et les atomes appartenant aux composés chimiques entourant la surface des fullerènes. Cela a pour conséquence d'induire une nouvelle difficulté dans l'analyse des interactions non covalentes au sein des arrangements supramoléculaires sur la base de l'interpénétration des rayons de van der Waals des atomes impliqués dans lesdites interactions.

7.2- Des paramètres d'analyse

Dans le cadre de ce présent travail, les interactions sont analysées par une mesure indirecte des contacts ayant lieu à l'interface des fullerènes et des molécules entourant ceux-ci. Tel que mentionné plus haut, la position du centroïde des fullerènes au sein des structures cristallines n'est pas affectée par le type de désordre observé. Par ailleurs, pour une large proportion des structures analysées, la position des atomes des molécules voisines est bien définie.

Dans ces conditions, la surface extérieure du C_{60} est considérée comme une entité homogène parfaitement sphérique centrée sur le centroïde calculé. La zone bleutée de la Figure 49 représente cette surface alors que la petite sphère bleue (Figure 49, étiquette ①) représente le centroïde du C_{60} . Nous allons donc employer le rayon de van der Waals de la sphère carbonée afin de définir la limite de la surface extérieure des C_{60} . Les deux teintes de bleu employées à la Figure 49 illustrent le fait que deux rayons de longueur différente sont considérés dans l'établissement de la sphère représentant le fullerène (étiquettes ② et ③). La zone bleutée la plus foncée représente la surface définie par le rayon de van der Waals le plus court (Figure 49, étiquette ②), alors que la zone la plus pâle représente la surface associée au plus grand rayon (Figure 49, étiquette ③). C'est afin de tenir compte de l'évaluation qui est faite quant à la taille effective de la surface du C_{60} que deux rayons différents sont employés pour définir les

frontières extérieures délimitant le volume occupé par une molécule de C_{60} . Ce type de traitement constitue une approximation quant à la surface du fullerène. Cependant, cela nous permettra de comparer les structures entre elles nonobstant le désordre observé. En fait, advenant une structure où le C_{60} est organisé, il est plus approprié de considérer le fullerène comme une molécule sphérique possédant des caractéristiques de polyèdre.²³⁶

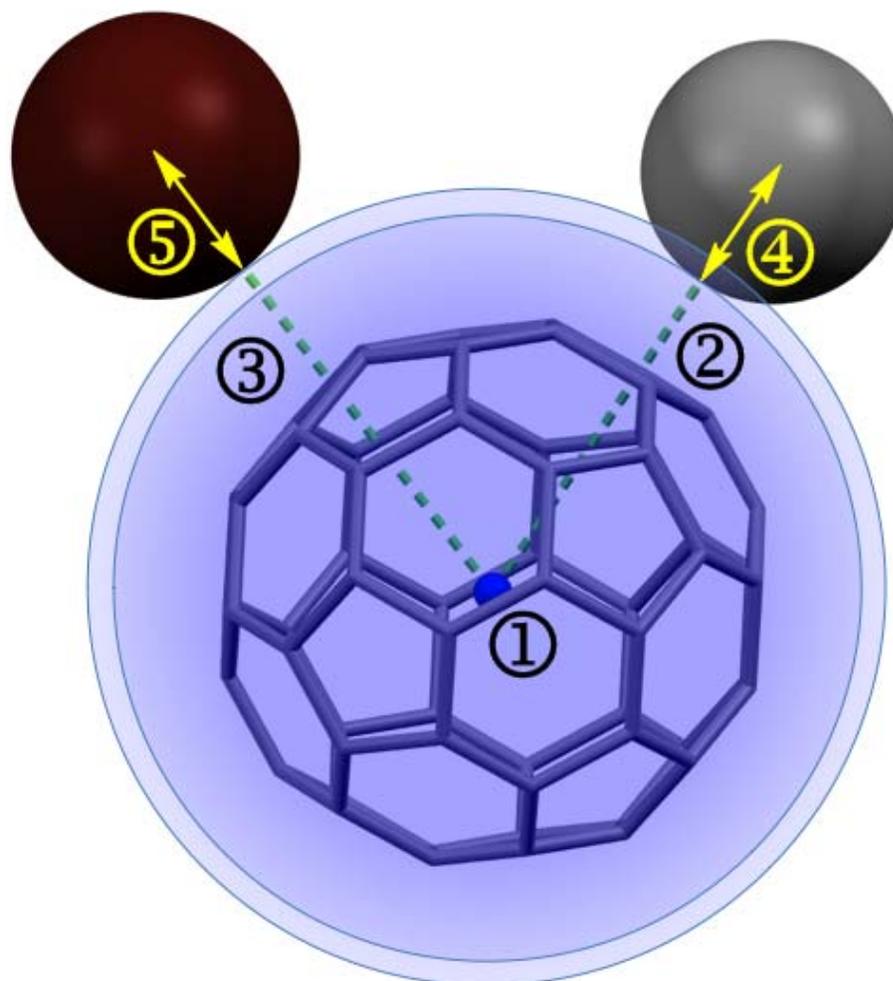


Figure 49: Interpénétration des rayons de van der Waals. Le centroïde du C_{60} est représenté par la petite sphère bleue (étiquette ①). Deux rayons ont été choisis pour représenter le volume de van der Waals du C_{60} . Le plus petit rayon porte l'étiquette ② et le plus grand, l'étiquette ③. Il y a contact rapproché significatif lorsque le rayon de van der Waals d'un atome voisin interpénètre la sphère de van der Waals limitée par le plus petit rayon (étiquette ④). Il y a présence d'un contact superficiel lorsque le rayon de van der Waals d'un atome voisin interpénètre la sphère de van der Waals limitée par le plus grand rayon (étiquette ⑤).

À ce stade, il importe d'établir les valeurs limites du rayon de van der Waals du C_{60} qui sont considérées. La distance séparant les centroïdes du C_{60} à l'état cristallin constitue une première approximation du diamètre externe de ce fullerène. Cette distance est de 9.945 Å pour le cristal cubique à face centrée.²³⁴ Toutefois, le diamètre généralement admis est plus grand que cette valeur. En tenant compte du nuage électronique entourant les atomes de carbone constituant le squelette du C_{60} , il est possible d'estimer le diamètre externe du fullerène à 10.34 Å, ce qui correspond à évaluer l'épaisseur du nuage électronique à 3.35 Å.²³⁷ En divisant cette valeur par deux nous obtenons 1.675 Å, ce qui est la contribution électronique de la surface externe du fullerène. Notons que cette valeur est légèrement inférieure au rayon de van der Waals d'un atome de carbone, qui est évalué à 1.70 Å. Cette estimation du diamètre d'un C_{60} de 10.34 Å a d'ailleurs été utilisée par plusieurs auteurs dans la cadre de leurs travaux.^{100,238}

Cependant, d'autres valeurs sont répertoriées dans la littérature. Dans leur travail de revue, Diederich et collaborateurs⁷⁶ considèrent une valeur de 10.0 Å alors que Konarev et collaborateurs⁷⁴ utilisent un diamètre de 10.18 Å afin de commenter leurs observations. Dans un article répertoriant les contacts entre les molécules de C_{60} dispersées au sein de réseaux organiques et organométalliques, Makha et collaborateurs considèrent une valeur limite de 10.20 Å.⁸⁶ Dans un article relatant la détermination du diamètre du C_{60} en phase gazeuse, Tanaka et collaborateurs ont rapporté une valeur expérimentale de 10.1 Å.²³⁹

Sur la base de l'analyse de ces différentes contributions, la valeur choisie du rayon de van der Waals le plus court est de 5.05 Å (Figure 49, étiquette ②) ce qui correspond à un diamètre de 10.10 Å. Pour le rayon associé à la surface extérieure (Figure 49, étiquette ③), la valeur de 5.17 Å est sélectionnée, ce qui correspond à un diamètre de 10.34 Å. Par ailleurs, en additionnant la valeur du rayon de van der Waals d'un atome de carbone (1.70 Å) à celle du rayon associé à la position des atomes de carbone dans un C_{60} (3.50 Å), nous obtenons un rayon de van der Waals de 5.20 Å, qui

correspond à un diamètre de 10.40 Å. La valeur limite choisie de 10.34 Å est donc légèrement inférieure à ce diamètre.

Tableau 17: Dimension du C₆₀ et rayon de van der Waals des éléments considérés dans l'analyse des interactions non covalentes discutées dans cette thèse

Atome	Rayon de van der Waals (Å)	C ₆₀	Mesure (Å)
H	1.20	Petit rayon ②	5.05
C	1.70	Grand rayon ③	5.17
Cl	1.75	Petit diamètre	10.10
Br	1.85	Grand diamètre	10.34
I	1.98		

Pour ce qui est des atomes entourant les fullerènes, leur rayon de van der Waals respectif illustre très bien l'occupation de l'espace de ces atomes.⁴ À la Figure 49, étiquette ④, la sphère grise représente un atome de carbone faisant partie d'une molécule voisine au fullerène. La sphère rouge foncé (Figure 49, étiquette ⑤) représente un atome de brome. Les rayons de van der Waals de ces atomes sont respectivement de 1.70 Å et 1.85 Å. Le Tableau 17 résume les données utilisées lors de l'analyse des interactions non covalentes dans ce travail de recherche. Dans le cadre de ce présent travail, les interactions non covalentes sont mises en évidence lorsqu'il y a interpénétration entre la surface de van der Waals du fullerène et celle des atomes entourant celui-ci. Afin de tenir compte de l'évaluation faite quant à la surface du C₆₀, deux cas sont considérés suivant l'interpénétration franche ou superficielle des surfaces de van der Waals.

Afin de quantifier l'importance des contacts ayant lieu entre un atome particulier et la surface du C₆₀, les données sont traitées et tabulées de la façon suivante (Tableau 18). En premier lieu, les distances séparant les atomes entourant le fullerène sont notées dans le tableau sous l'appellation **distance atome-centroïde** (*distance AC*). La **longueur résiduelle A** résulte de la soustraction du rayon de van der Waals le plus court (Figure 49, étiquette ②, 5.05 Å) de la distance AC propre à l'atome considéré.

Lorsque la valeur obtenue est inférieure ou égale au rayon de van der Waals de l'atome en question, il y a présence d'un contact rapproché significatif. Quand cette condition est remplie, la couleur verte est employée dans le tableau pour souligner cette observation. À la Figure 49, l'atome de carbone satisfait à cette condition.

Tableau 18: Analyse illustrative des distances séparant les atomes environnant la surface d'une molécule de C₆₀

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		= (Distance AC) - (5.05 Å)	= (Distance AC) - (5.17 Å)
Br1	7.02	1.97	1.85
C1	6.75	1.70	1.58

La **longueur résiduelle B** résulte de la soustraction du rayon de van der Waals le plus grand (Figure 49, étiquette ③, 5.17 Å) de la distance AC propre à l'atome étudié. Lorsque la valeur obtenue est inférieure ou égale au rayon de van der Waals de l'atome en question, il y a présence d'un contact superficiel. Cette observation est soulignée en jaune à l'intérieur de ce tableau. L'atome de brome en est un exemple concret à la Figure 49.

8- Angle de déviation à la tangente (α)

8.1- Un exemple particulier et une collecte de données

L'analyse des arrangements moléculaires dans les structures cristallines composées de C_{60} et de dérivés triptycényles fonctionnalisés révèle que le mode d'association de type concave-convexe est fréquemment observé tel que cela est illustré à la Figure 50A. Dans cette image, issue de la structure JW1226, on remarque une molécule de C_{60} logée dans l'une des cavités d'un d'hexachlorotriptycène. Il s'agit là d'une association analogue à ce qui a été observé pour le triptycène dans le cristal CEMNUD¹²⁹ (Figure 22).

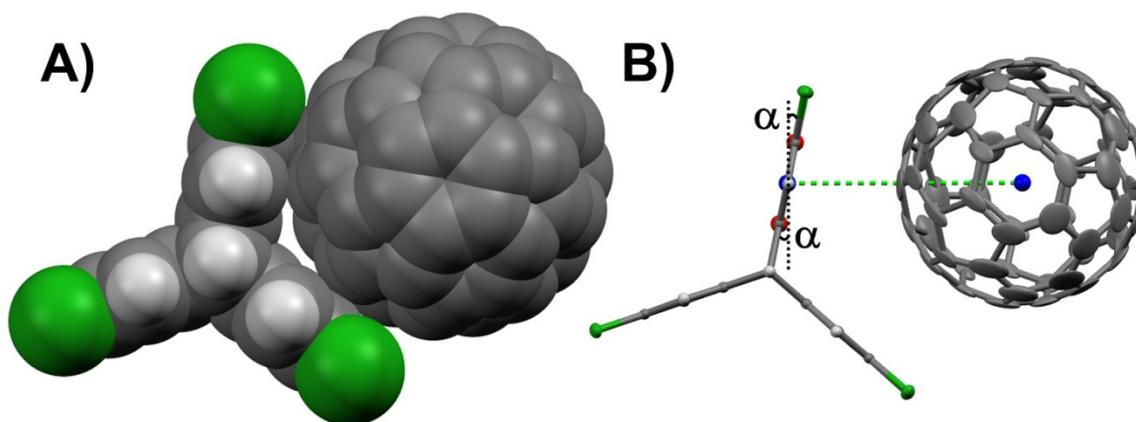


Figure 50: **A)** Représentation de type occupation de l'espace d'une molécule d'hexachlorotriptycène interagissant avec un C_{60} dans la structure JW1226. **B)** Angle de déviation à la tangente (α) associée à la position relative qu'occupe le plan d'un cycle benzénique par rapport à la tangente translatée de la sphère du C_{60} .

La rigidité de la structure du noyau triptycényle impose un positionnement relatif des cycles benzéniques qui recouvrent une partie de la surface du C_{60} . Évidemment, les cycles du triptycène sont séparés par un angle de 120° . Cette contrainte géométrique oblige les cycles benzéniques à adopter un certain angle de recouvrement en rapport à la surface du C_{60} .

À la Figure 50B, le trait pointillé vert relie le centroïde de la molécule de C_{60} avec le centroïde de l'un des cycles benzéniques qui surmonte le fullerène. Ce trait est perpendiculaire à un plan tangent unique, qui touche une sphère imaginaire représentant le C_{60} à l'intersection de sa surface avec le trait vert. Il est ensuite possible

de tracer une nouvelle droite, illustrée par un trait pointillé noir, qui est perpendiculaire au trait vert et parallèle au plan tangent, mais déplacée par une translation afin qu'elle rencontre le centroïde du cycle à six membres considéré. On peut alors noter une valeur angulaire entre cette tangente translatée et le plan occupé par le cycle étudié. C'est là l'angle de déviation à la tangente (α) qui est illustré à la Figure 50B.

Afin d'évaluer les conséquences géométriques propres au noyau triptycényle, nous avons entrepris de répertorier l'angle de déviation à la tangente (α) de plusieurs cycles aromatiques interagissant avec le C_{60} en analysant des structures cristallines tirées de la littérature. Les données collectées vont permettre de situer l'importance de cette valeur angulaire observée dans l'étude des co-cristaux composés de triptycènes substitués et de C_{60} en rapport aux données observées dans le cas de plusieurs structures déjà publiées.

8.2- Le cas du benzène dans la structure JUGCET

8.2.1- Analyse du benzène basée sur les atomes C73 à C78

Suivant l'étude des structures issues de la littérature, il apparaît commun d'observer que le plan défini par un cycle aromatique surmontant une molécule de C_{60} ne soit pas positionné tout à fait perpendiculairement au trait reliant le centroïde du C_{60} et celui du cycle aromatique. Dans la structure JUGCET,²⁴⁰ la molécule de benzène, composée des atomes C73 à C78, en est un exemple concret (Figure 51). En analysant ce système cristallin triclinique ($P-1$), il est possible de rapporter un angle α qui mesure la déviation du plan de la molécule aromatique en rapport à la tangente de la sphère du fullerène à l'intersection de sa surface avec le trait reliant les deux centroïdes.

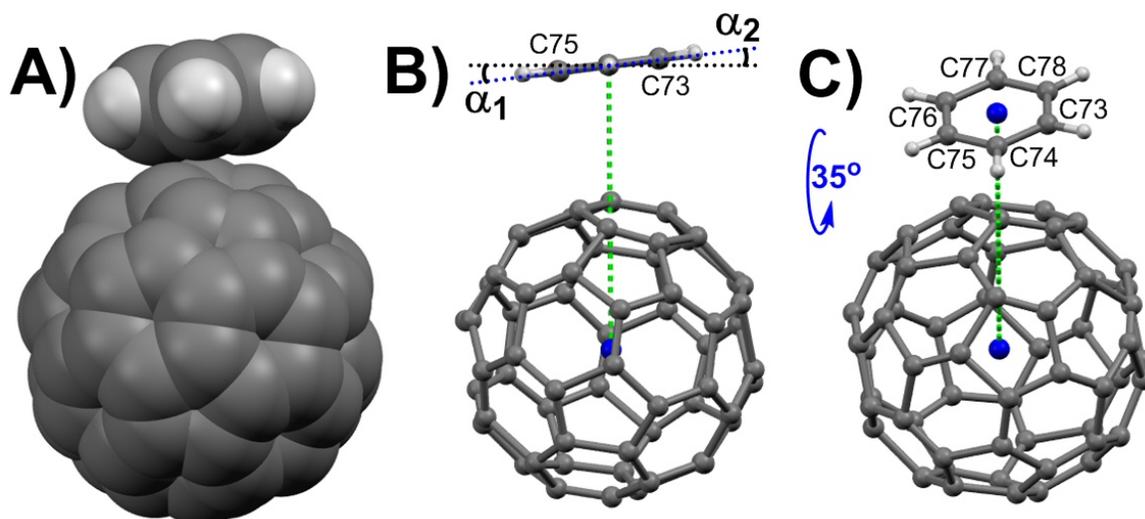
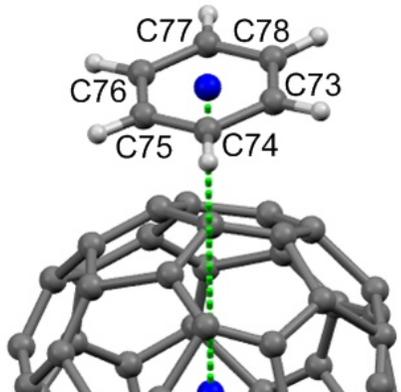


Figure 51: Angle de déviation à la tangente (α) d'une molécule de benzène dans le cristal JUGCET (atomes C73 à C78).²⁴⁰ **A)** Représentation de type occupation de l'espace. **B)** Représentation de type boules et bâtonnets. Le trait pointillé vert relie les centroïdes. Le trait pointillé noir représente la tangente translaturée propre à la sphère vue sous cet angle. Le trait pointillé bleu illustre le plan (vu de côté) occupé par la molécule de benzène. **C)** Rotation de 35° qui illustre les atomes appartenant à la molécule de benzène.

Dans la Figure 51B, le plan défini par les six atomes de carbone composant le cycle aromatique est illustré de côté par une ligne pointillée bleue. Dans cette image, la ligne pointillée noire représente la tangente de la sphère après une translation l'amenant à la hauteur de la molécule de benzène. Afin de déterminer la position particulière de la tangente qui est considérée, il faut avant tout tracer une droite qui relie le centroïde du fullerène au centroïde de la molécule de benzène considérée. À la Figure 51B et C, ces points particuliers sont représentés sous la forme de petites billes bleues. Ensuite, il importe d'orienter la structure étudiée de façon à placer dans un même plan les atomes les plus rapprochés et les plus éloignés du centroïde du fullerène. Ce positionnement particulier est illustré à la Figure 51B. Un examen des distances séparant le centroïde du C_{60} et les atomes qui composent le cycle aromatique à six membres (distances AC) permet de tirer des conclusions quant au positionnement relatif de la molécule de benzène par rapport au fullerène (Tableau 19).

Tableau 19: Distances AC entre le centroïde du C_{60} et les atomes de carbone de la molécule de benzène composée des atomes C73 à C78 dans le cristal JUGCET²⁴⁰

Atome	Distance AC (Å)
C73	6.991
C74	6.835
C75	6.700
C76	6.739
C77	6.882
C78	6.999
Centroïde	6.720



Sur la base des distances mesurées, il est possible de regrouper certains atomes entre eux. Ainsi, les atomes C73 et C78 présentent des distances AC similaires qui sont respectivement de 6.991 et 6.999 Å. Ces atomes sont les plus éloignés du centroïde de la sphère. Les atomes C74 et C77 possèdent des valeurs similaires plus courtes (6.835 et 6.882 Å). Finalement, les atomes C75 et C76 sont les plus rapprochés du centroïde du C_{60} étant distants de 6.700 et 6.739 Å.

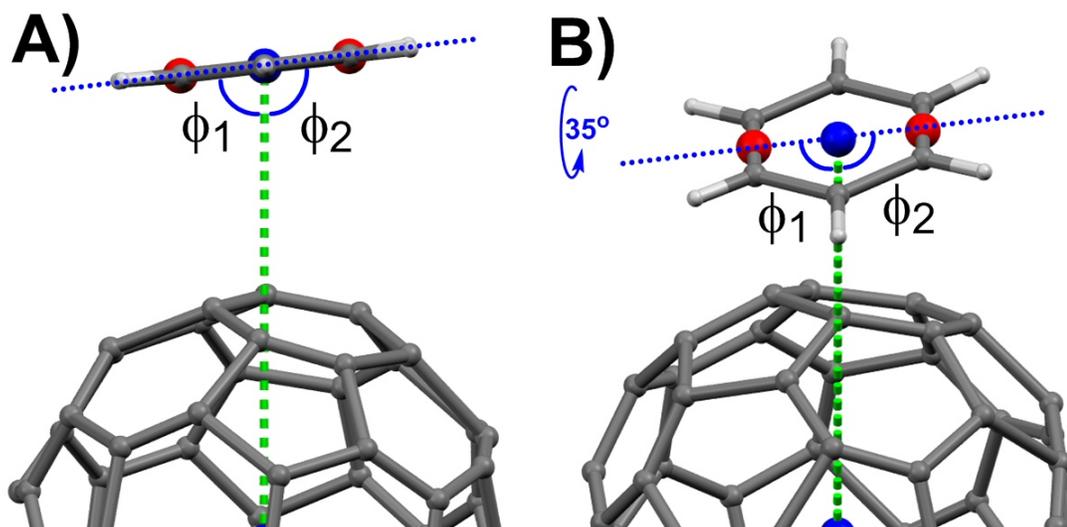


Figure 52: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour la molécule de benzène composée des atomes C73 à C78. **A)** Vue de côté. **B)** Rotation de 35° .

Afin de tenir compte du léger écart observé entre ces paires, il est approprié de calculer un point milieu pour chacune des paires qui sont situées aux extrémités du cycle benzénique. À la Figure 52B, ces points sont représentés sous la forme de petites billes rouges situées à mi-chemin entre les atomes considérés. En reliant ces points, il est possible de tracer une droite qui fait office d'axe de symétrie approximative de la molécule de benzène étudiée (trait pointillé bleu). Cette droite donne une approximation de l'inclinaison du plan adopté par le cycle aromatique analysé en rapport à la surface du C_{60} .

Nous parlerons du **mode 2** lorsque l'axe de symétrie établi passe au travers les points situés à mi-chemin entre les atomes sélectionnés. Nous avons choisi cette appellation, car chaque bille rouge est générée à partir de la position de deux atomes. La mesure de l'angle entre cet axe de symétrie et la tangente constitue une bonne approximation de l'angle de déviation à la tangente (α). Cette détermination se fait indirectement par la mesure des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 (Figure 52). Dans un cas idéal, la somme de ces angles devrait donner 180° .

L'angle ϕ_1 est défini par le centroïde du C_{60} , le centroïde du cycle à six membres et le point médian situé entre les atomes C75 et C76. Dans le cas présent, sa valeur est de 83.33° . L'angle α_1 est obtenu en procédant à la soustraction suivante : $\alpha_1 = 90^\circ - \phi_1$, ce qui donne 6.67° . De façon analogue, l'angle ϕ_2 est défini par le centroïde du fullerène, le centroïde du cycle à six membres et le point médian localisé entre les atomes C73 et C78. Sa valeur est de 96.71° . La valeur de l'angle α_2 est obtenue en procédant à la soustraction suivante : $\alpha_2 = \phi_2 - 90^\circ$. Elle est de 6.71° .

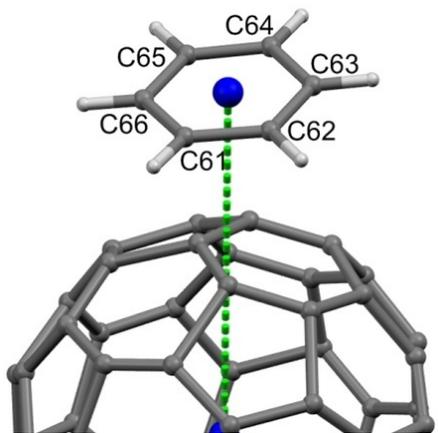
Les angles α_1 et α_2 résultent de la déviation du plan par rapport à la tangente. Dans un cas idéal, les valeurs propres à ces deux angles devraient être égales. Cependant, ce n'est pas tout à fait le cas en pratique. L'angle de déviation α est donc une moyenne de ces deux données. Dans le présent cas, on dira de la molécule de benzène considérée qu'elle présente un angle de déviation à la tangente d'environ 6.7° .

8.2.2- Analyse du benzène basée sur les atomes C61 à C66

En poursuivant l'analyse du cristal JUGCET,²⁴⁰ il est possible de déterminer la présence d'un second mode d'orientation adopté par une autre molécule de benzène. Celle-ci est constituée des atomes C61 à C66. Un examen des distances AC qui séparent le centroïde du C₆₀ et les atomes qui composent le cycle aromatique à six membres permet de tirer des conclusions quant au positionnement relatif de cette seconde molécule de benzène par rapport au fullerène (Tableau 20).

Tableau 20: Distances AC entre le centroïde du C₆₀ et les atomes de la molécule de benzène constituée des atomes C61 à C66 dans le cristal JUGCET²⁴⁰

Atome	Distance AC (Å)
C61	6.858
C62	6.993
C63	7.066
C64	6.984
C65	6.812
C66	6.762
Centroïde	6.774



Sur la base des distances mesurées, il est possible de regrouper certains atomes dans un même ensemble. Ainsi, les atomes C62 et C64 présentent des distances AC similaires de 6.993 et 6.984 Å respectivement. De plus, les atomes C61 et C65 possèdent des valeurs analogues de 6.858 et 6.812 Å. En poursuivant cette analyse, on note qu'un seul atome de carbone (C63) est le plus éloigné du centroïde de la sphère (7.066 Å). Une situation analogue est notée pour l'atome C66 qui se trouve à être le plus rapproché du centroïde du fullerène (6.762 Å).

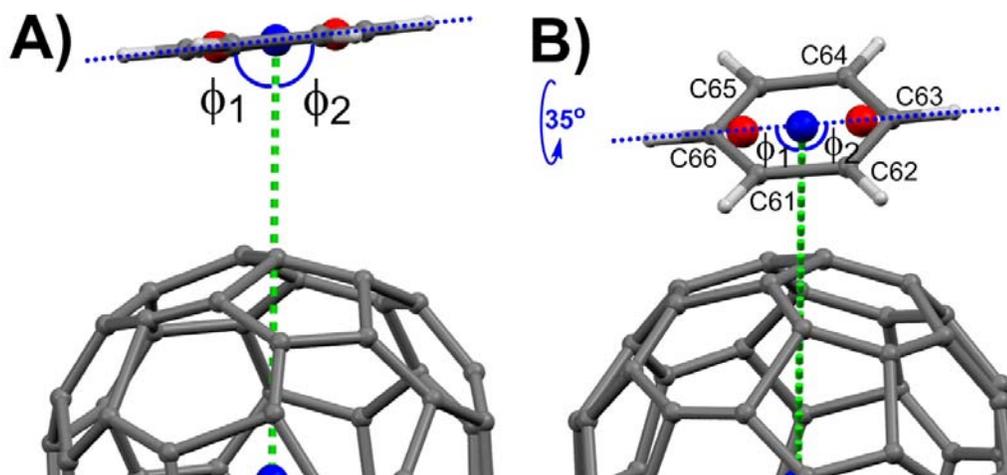


Figure 53: Définition des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour la molécule de benzène composée des atomes C61 à C66. **A)** Vue de côté. **B)** Rotation de 35° .

Dans ce cas précis, la meilleure approximation de l'axe de symétrie consiste à relier entre eux les points milieu qui sont issus de la position des trois atomes les plus rapprochés (C61, C65 et C66) et des trois atomes les plus éloignés (C62, C64 et C64) du centroïde de la sphère. À la Figure 53, ces points sont représentés sous la forme de billes rouges alors que l'axe de symétrie est illustré sous la forme d'une ligne pointillée bleue. Nous avons choisi de nommer ce type d'orientation **mode 3** car chaque bille rouge est générée à partir de la position de trois atomes de carbone. Une fois ces paramètres établis, les mesures angulaires se font sensiblement de la même façon que celle décrite précédemment dans le cas du **mode 2**. Compte tenu des atomes considérés, les angles α_1 et α_2 ont la même valeur soit 6.49° . Dans ce cas précis, l'angle α est de 6.5° .

8.2.3- Un tableau récapitulatif

Il est utile de regrouper toutes les données significatives à l'intérieur d'un tableau pour être en mesure de comparer aisément les résultats obtenus pour diverses structures. En plus des données angulaires définies précédemment, le tableau contient quelques autres mesures. La colonne portant l'entête **Dist. CC** contient les distances existant entre le centroïde du C_{60} et le centroïde de la molécule étudiée. Il s'agit de l'abréviation du terme **distance centroïde-centroïde**. Pour chaque molécule considérée

dans l'analyse, la colonne nommée **Dist. ACC** contient les valeurs de la distance ayant lieu entre le centroïde du C₆₀ et l'atome de cette molécule qui est situé le plus près de ce centroïde. Il s'agit de l'abréviation du terme **distance atome-centroïde la plus courte**.

Tableau 21: Données servant à la détermination de l'angle α des molécules de benzène dans le cristal JUGET²⁴⁰

Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C61-C66	3	6.774	83.51, 96.49	6.49	6.5	6.762 (C66)
C73-C78	2	6.720	83.33, 96.71	6.67, 6.71	6.7	6.700 (C75)

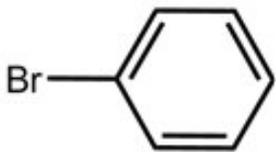
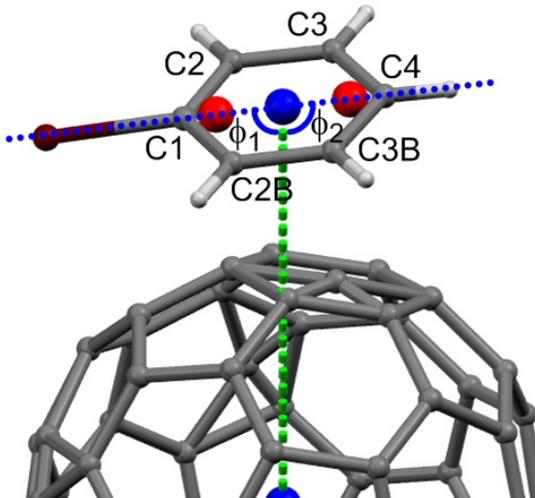
8.3- Études d'autres structures contenant des molécules aromatiques planaires

Pour la suite de cette discussion, nous procéderons à une analyse de plusieurs structures sur la base de l'angle de déviation à la tangente (α) associé à certaines molécules aromatiques planaires se superposant à la surface d'une molécule de C₆₀. De cette façon, une base de données sera générée et servira à établir plusieurs correspondances entre les différentes structures étudiées. Dans plusieurs de ces structures, certaines molécules aromatiques adoptent un mode d'association avec le C₆₀ différent de ce qui a été décrit. Il est commun d'observer des interactions de type C-H $\cdots\pi$ ayant lieu entre les molécules aromatiques et les fullerènes.⁹² Cependant, dans cette section, nous porterons exclusivement notre attention sur les cycles qui adoptent l'un des modes de recouvrement précédemment commentés. En fin de compte, il sera possible de comparer toutes ces valeurs à celles qui seront notées lors de l'étude des structures cristallographiques obtenues dans le cadre de cette thèse. Les molécules sélectionnées ont en commun la caractéristique de posséder au moins un atome de carbone dont le rayon de van der Waals interpénètre celui d'un atome de carbone appartenant au fullerène étudié. Par le fait même nous limitons cette analyse à un échantillon de molécules situées suffisamment près de la surface du C₆₀ afin d'étudier les cas probants qui présentent des interactions non covalentes entre les molécules étudiées.

8.3.1- Le bromobenzène dans la structure HOSJAA

Le cristal HOSJAA⁹⁸ est composé du bromobenzène et de C₆₀ dans un ratio de 2:1. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace C 2/m. L'analyse de cette structure permet d'observer une molécule de bromobenzène qui présente un mode de recouvrement de type 3. Cette molécule est composée des atomes C1-C4, C2B et C3B. Les données servant à la détermination de l'angle de déviation à la tangente (α) sont inscrites dans le Tableau 22. Cette molécule adopte un angle α de 7.9°. Il s'agit là d'une valeur plus importante que celles observées pour les molécules de benzène dans le cristal JUGCET.²⁴⁰ La distance entre les centroïdes considérés est de 6.712 Å alors que l'atome de carbone le plus rapproché (C1) est distant de 6.655 Å du centre de la sphère.

Tableau 22: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de bromobenzène dans le cristal HOSJAA⁹⁸

						
Atome	Distance AC (Å)					
C1	6.655					
C2	6.751					
C2B	6.773					
C3	6.937					
C3B	6.959					
C4	7.032					
Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C1-C4, C2B, C3B	3	6.712	81.97, 97.86	8.03, 7.86	7.9	6.655 (C1)

8.3.2- Le 1,3,5-triphénylbenzène dans la structure HULLEF

Le cristal HULLEF⁷³ est composé du 1,3,5-triphénylbenzène et du C₆₀ dans un ratio de 1:1. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace de

type $P-2_1/c$. En analysant cette structure, il est possible d'isoler l'un des trois bras phényles de la molécule qui recouvre le fullerène suivant le mode 3. Ce cycle aromatique est constitué des atomes C19 à C24. L'angle α associé au positionnement de ce cycle est de 2.1° . Dans cette structure, la distance entre le centroïde du C_{60} et le centroïde du cycle à six membres (6.620 Å) est plus petite que la distance séparant le centroïde du C_{60} de l'atome de carbone du 1,3,5-triphénylbenzène le plus rapproché (C23, 6.704 Å). Cela découle de la faible valeur de l'angle α associé au plan du cycle considéré.

Tableau 23: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de 1,3,5-triphénylbenzène dans le cristal HULLEF⁷³

Atome		Distance AC (Å)	
C19		6.793	
C20		6.810	
C21		6.789	
C22		6.741	
C23		6.704	
C24		6.745	

Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C19-C24	3	6.620	87.88, 92.12	2.12	2.1	6.704 (C23)

8.3.3- Le phénol dans le cristal QAVJON

Le cristal QAVJON⁸⁸ est composé du phénol et du C_{60} dans un ratio de 5:1. Il s'agit d'un système cristallin triclinique possédant un groupe d'espace $P-1$. L'analyse de cette structure permet d'observer deux molécules de phénol adoptant des modes de recouvrement différents. Le positionnement relatif de ces molécules est illustré à la Figure 54.

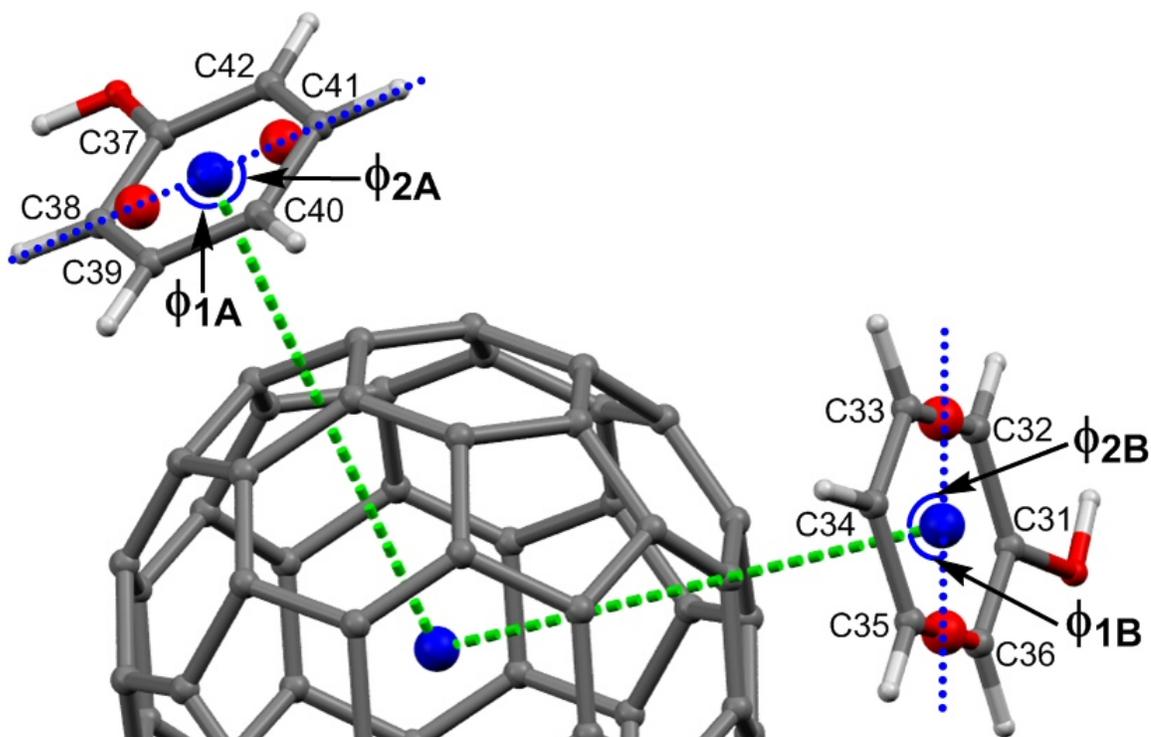
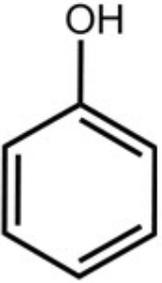


Figure 54: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour les molécules de phénol A et B dans le cristal QAVJON.⁸⁸

La molécule phénol A est composée des atomes C37 à C42 alors que la molécule phénol B est constituée des atomes C31 à C36. Les données servant à la détermination des angles α sont inscrites dans le Tableau 24. Le phénol A adopte un angle α de 9.0° suivant un mode de recouvrement de type 3 alors que le phénol B possède un angle α de 4.4° . C'est le mode de recouvrement de type 2 qui décrit le mieux le positionnement de cette dernière molécule en rapport à la surface du C_{60} .

La distance entre le centroïde du fullerène et le centroïde de la molécule analysée est de 6.738 \AA pour le phénol A et 6.605 \AA pour le phénol B. C'est la molécule la plus rapprochée de la sphère qui possède la plus petite valeur de l'angle α . Dans le cas de la molécule phénol A, c'est l'atome C38 qui le plus près du centre de la sphère (6.666 \AA) alors que pour le phénol B c'est l'atome C36 qui revêt cette caractéristique (6.655 \AA).

Tableau 24: Données servant à la détermination de l'angle α des molécules phénol A et B dans le cristal QAVJON⁸⁸

Phénol A	Distance AC (Å)			Phénol B	Distance AC (Å)	
C37	6.787			C31	6.724	
C38	6.666			C32	6.837	
C39	6.748			C33	6.845	
C40	6.963			C34	6.761	
C41	7.091			C35	6.666	
C42	7.002			C36	6.655	
Molécule	Mode	Dist. CC (Å)		ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)
Phénol A	3	6.738	80.95, 99.05	9.05	9.0	6.666 (C38)
Phénol B	2	6.605	85.74, 94.59	4.26, 4.59	4.4	6.655 (C36)

8.3.4- Le *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine dans le cristal TONDUV02

Le cristal TONDUV02²⁴¹ est composé de la *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine et du C₆₀ dans ratio de 1:1. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace de type *P-2₁/c*. Dans cette structure, la molécule de phénylènediamine interagit avec le fullerène suivant un mode de recouvrement de type 3. Le cycle à six membres de la phénylènediamine est constitué des atomes C3 à C5 et C3B à C5B. Pour ce cycle, l'angle de déviation à la tangente est de 2.9°. Les données servant à la détermination de l'angle α sont inscrites dans le Tableau 25. En procédant aux mesures usuelles, on remarque que la distance séparant le centroïde du C₆₀ et le centroïde du cycle à six membres de la phénylènediamine est très courte (6.464 Å). Il semble y avoir une interaction importante entre le cycle aromatique de cette molécule et la surface du C₆₀ pouvant être expliquée par un transfert de charge partiel.²⁴¹ Dans ce système, la distance séparant le centroïde du C₆₀ de l'atome le plus rapproché de la phénylènediamine (C4) est de 6.541 Å. Encore une fois, la faible valeur de l'angle α fait que la distance entre les centroïdes est plus petite que la distance séparant l'atome C4 du centroïde du C₆₀.

Tableau 25: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine dans le cristal TONDUV02²⁴¹

Atome		Distance AC (Å)	
C3		6.593	
C4		6.541	
C5		6.652	
C3B		6.645	
C4B		6.679	
C5B		6.567	

Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C4-C5 C4B-C5B	3	6.464	87.12, 92.88	2.88	2.9	6.541 (C4)

Tableau 26: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de ferrocène dans le cristal KUVNOE01²⁴²

Atome		Distance AC (Å)	
C31		6.731	
C32		6.644	
C33		6.749	
C34		6.908	
C35		6.902	

Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C31-C35	3	6.680	83.12, 97.15	6.88, 7.15	7.0	6.644 (C32)

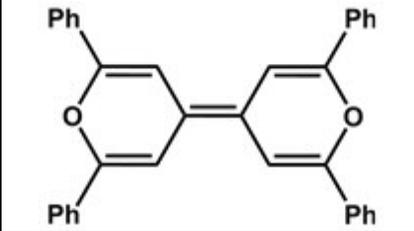
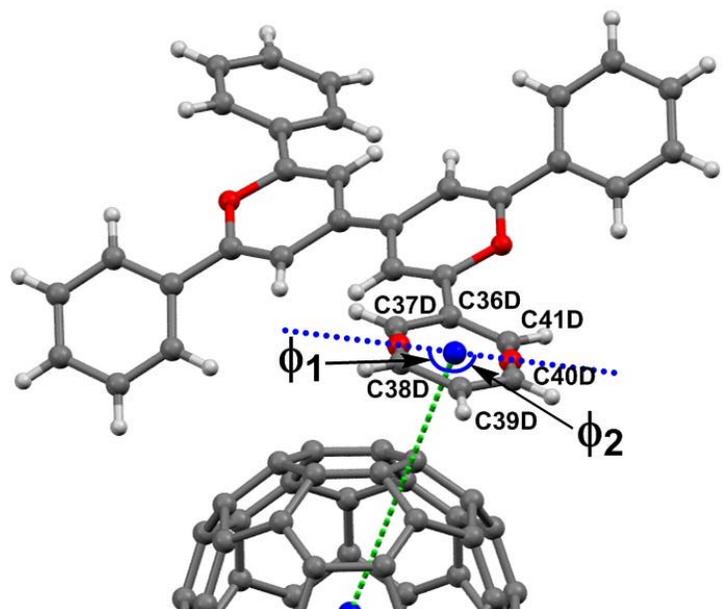
8.3.5- Le ferrocène dans le cristal KUVNOE01

Dans la structure KUVNOE01, un cocrystal du ferrocène et du C_{60} ,²⁴² le cycle recouvrant le C_{60} est composé de cinq atomes de carbone. Il est tout de même possible de déterminer l'angle de déviation à la tangente (α). Il s'agit d'un système cristallin triclinique possédant un groupe d'espace de type $P-1$ qui est composé du ferrocène et du C_{60} dans ratio de 2:1. Dans le système étudié l'angle α est de 7.0° (Tableau 26).

8.3.6- La molécule de 2,2',6,6'-tétraphényldipyranilidène dans le cristal NIYBOM

Le cristal NIYBOM²⁴³ est composé du C_{60} , du solvant CS_2 et du 2,2',6,6'-tétraphényldipyranilidène (TPDP) dans ratio de 2:4:1. Il s'agit d'un système cristallin possédant un groupe d'espace de type $I2/m11$.

Tableau 27: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule de 2,2',6,6'-tétraphényldipyranilidène dans le cristal NIYBOM²⁴³

						
Atome	Distance AC (Å)					
C36D	6.988					
C37D	6.845					
C38D	6.876					
C39D	7.021					
C40D	7.142					
C41D	7.130					
Atomes	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C36D-C41D	2	6.862	83.29, 96.63	6.71, 6.63	6.7	6.845 (C37D)

Le TPDP interagit avec le C_{60} par un mode de recouvrement de type 2 par l'un des bras phényles. Le cycle à six membres de cette molécule, qui interagit avec le fullerène,

est constitué des atomes C36D à C41D. Dans le cas de ce cycle, l'angle de déviation à la tangente est de 6.7° . Les données servant à la détermination de l'angle α sont inscrites dans le Tableau 27. La distance entre les centroïdes considérés est de 6.862 Å. L'atome de carbone du TPDP le plus rapproché (C37D) est distant de 6.845 Å du centroïde du C_{60} .

8.4- Études de quelques molécules concaves

Pour la suite de cette discussion, nous procéderons à une analyse de plusieurs structures cristallines comportant des molécules aromatiques concaves qui englobent une partie de la surface du C_{60} . Particulièrement, nous étudierons l'angle de déviation à la tangente (α) adopté par les bras des molécules aromatiques analysées. De cette façon, nous serons en mesure de trouver des similitudes avec les données obtenues pour des molécules planaires, mais aussi avec les molécules synthétisées dans le cadre de ce travail.

8.4.1- Le triptycène dans le cristal CEMNUD

Compte tenu de la nature rigide de la molécule de triptycène et du type de recouvrement adopté par cette molécule en rapport à la surface du C_{60} , c'est un mode de recouvrement de type 2 qui décrit le mieux la superposition des cycles appartenant au triptycène. Le cristal CEMNUD¹²⁹ est composé du triptycène, du C_{60} et de l'*ortho*-xylène dans ratio de 2:1:1. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace $P2_1/c$. L'examen de cette structure révèle que deux cycles aromatiques appartenant au triptycène interagissent avec le C_{60} de façon analogue. Le positionnement relatif de ces cycles est illustré à la Figure 55.

Dans son interaction avec le fullerène, le cycle A (constitué des atomes C31 à C36) présente un angle de déviation à la tangente de 7.4° alors que le cycle B (composé des atomes C43 à C48) présente une valeur angulaire α de 6.8° . Les données servant à la détermination des angles α sont inscrites dans le Tableau 28. Les distances entre le centroïde du C_{60} et les centroïdes des cycles aromatiques considérés sont de 6.763 Å

pour le cycle A et de 6.750 Å pour le cycle B. Dans le cas des deux cycles, l'atome de carbone le plus rapproché est distant de 6.744 Å du centroïde du C₆₀.

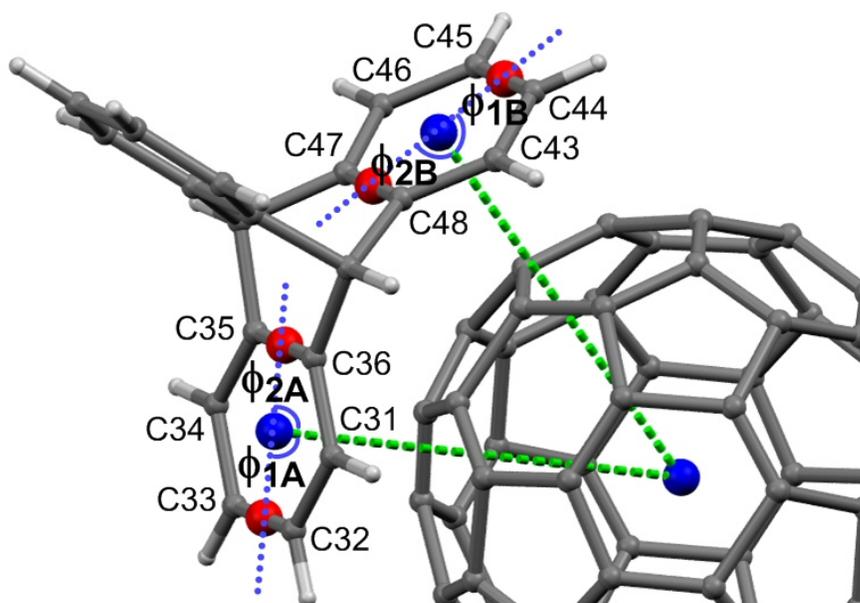
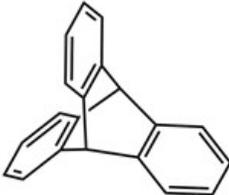


Figure 55: Illustration des angles supplémentaires ϕ_1 et ϕ_2 pour les cycles A et B du triptycène qui interagissent avec le C₆₀ dans le cristal CEMNUD¹²⁹

Tableau 28: Données servant à la détermination des angles α des cycles A et B appartenant à une molécule de triptycène dans le cristal CEMNUD¹²⁹

Cycle A		Distance AC (Å)			Cycle B		Distance AC (Å)	
C31		6.902			C43		6.891	
C32		6.744			C44		6.756	
C33		6.760			C45		6.744	
C34		6.905			C46		6.894	
C35		7.054			C47		7.012	
C36		7.050			C48		7.040	
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)		α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)	
C31-C36	2	6.763	82.66, 97.42	7.34, 7.42	7.4	6.744 (C32)		
C43-C48	2	6.750	83.19, 96.77	6.81, 6.77	6.8	6.744 (C45)		

Bien que le noyau triptycényle impose un positionnement aux cycles aromatiques par rapport à la molécule de C₆₀ englobée dans la cavité concave, les

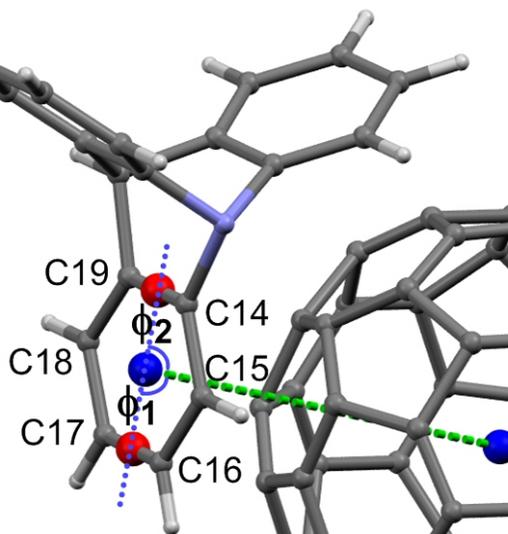
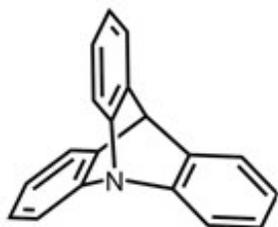
valeurs des angles α notées pour les cycles A et B ne sont pas beaucoup plus élevées que celles observées pour les molécules de benzène dans le cristal JUGCET²⁴⁰ (6.5° et 6.7°). Il semble que la rigidité du triptycène n'impose pas une déviation supplémentaire aux cycles aromatiques interagissant avec la molécule de C₆₀.

8.4.2- L'azatriptycène dans le cristal CEMPAL

Le cristal CEMPAL¹²⁹ est composé de l'azatriptycène et du C₆₀ dans ratio de 1:1. Il s'agit d'un système cristallin hexagonal possédant un groupe d'espace $P6_3mc$. Tout comme dans le cas du triptycène, les bras aromatiques de l'azatriptycène sont séparés par un angle de 120°. L'examen de cette structure révèle que tous les cycles aromatiques de l'azatriptycène interagissent de la même façon avec le C₆₀. Une illustration du positionnement relatif de ces molécules de même que les données servant à la détermination de l'angle α sont contenues dans le Tableau 29.

Tableau 29: Données servant à la détermination de l'angle α associé à une molécule d'azatriptycène dans le cristal CEMPAL¹²⁹

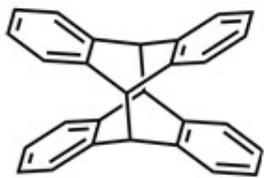
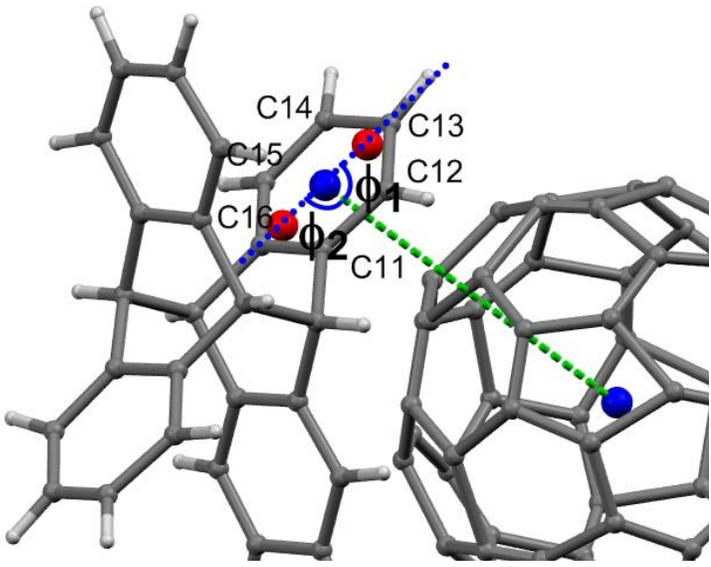
Atome		Distance AC (Å)				
C14		7.222				
C15		7.004				
C16		6.771				
C17		6.767				
C18		7.006				
C19		7.220				
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C14-C19	2	6.862	78.83, 101.18	11.17, 11.18	11.2	6.767 (C17)



8.4.3- Le dianthracène dans le cristal PASQAB

Le cristal PASQAB¹³⁰ est composé du dianthracène, du C₆₀ et du benzène dans ratio de 1:1:3. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace Cm. L'examen de cette structure révèle que certains cycles aromatiques appartenant au dianthracène interagissent avec une molécule de C₆₀. Une illustration du positionnement relatif de ces composés de même que les données servant à la détermination de l'angle α sont contenues dans le Tableau 30. Dans le cas du dianthracène, les cycles interagissant avec le fullerène sont séparés par un angle de 130°. Il s'agit d'une ouverture plus grande que celles associées au triptycène et à l'azatriptycène (120°). L'angle de déviation à la tangente (α) est de 7.5°. C'est un recouvrement de type 3 qui décrit le mieux le positionnement du cycle aromatique considéré en rapport au fullerène.

Tableau 30: Données servant à la détermination de l'angle α associé à une molécule de dianthracène dans le cristal PASQAB¹³⁰

						
Atome	Distance AC (Å)					
C11	6.989					
C12	6.778					
C13	6.778					
C14	6.957					
C15	7.093					
C16	7.132					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C11-C16	3	6.815	82.54, 97.46	7.46	7.5	6.778 (C12, C13)

Bien que le noyau dianthracényle impose un positionnement des cycles aromatiques par rapport à la molécule de C₆₀, la valeur de l'angle α n'est pas beaucoup

plus élevée que celles notées pour les molécules de benzène dans le cristal JUGCET²⁴⁰ (6.5° et 6.7°). La distance entre le centroïde du C₆₀ et le centroïde du cycle aromatique considéré est de 6.815 Å. L'atome de carbone le plus rapproché du centroïde du C₆₀ (C17) est distant de 6.778 Å.

8.4.4- Le calix[5]arène dans le cristal ADACIR

Un angle de déviation à la tangente est observé pour les cycles aromatiques appartenant à plusieurs dérivés calix[n]arène interagissant avec le C₆₀. Afin d'alléger cette discussion, nous avons entrepris d'analyser en détail le seul cas du calix[5]arène dans le cristal ADACIR.¹¹² Ce cristal est composé du calix[5]arène, du C₆₀ et du toluène dans un ratio de 4:5:2. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace $P2_1/c$. C'est un mode de recouvrement de type 3 qui décrit le mieux l'orientation des cycles aromatiques en rapport au C₆₀. La Figure 56 illustre le positionnement des cycles du calix[5]arène en rapport au C₆₀. Cinq valeurs d'angle α , allant de 3.6° (cycle A) à 9.5° (cycle B), ont été déterminés. Les données pertinentes sont inscrites dans le Tableau 31.

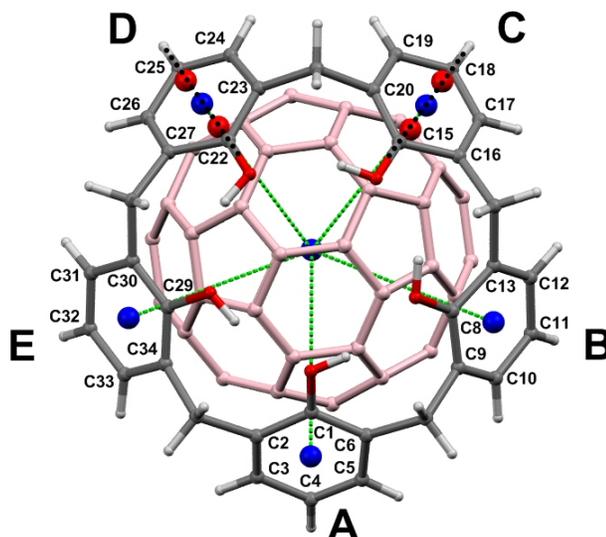
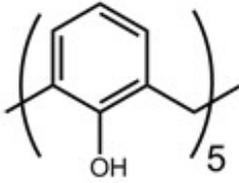


Figure 56: Illustration d'une molécule de calix[5]arène interagissant avec une molécule de C₆₀ dans le cristal ADACIR.¹¹² Représentation des points servant à la détermination des angles α associés aux cycles C et D.

Par cette collection de données, on remarque que l'angle α est plus important pour les cycles qui sont les plus rapprochés de la surface du C₆₀. En effet, en considérant

les données associées à la distance séparant le centroïde du fullerène et l'atome le plus rapproché propre à chacun des cycles (Dist. ACC), on remarque que l'angle α est d'autant plus important suivant que le cycle considéré est rapproché de la surface. Dans le cas du cycle B, l'angle de déviation à la tangente est de 9.5° , à laquelle est associée une distance ACC de 6.576 Å. À l'autre extrémité de cette progression, l'angle de déviation à la tangente est de 3.6° pour le cycle A, à laquelle est associée une distance ACC de 6.935 Å. Des valeurs intermédiaires sont notées pour les cycles C, D et E.

Tableau 31: Données servant à la détermination des angles α des cycles C et D appartenant à une molécule de calix[5]arène dans le cristal ADACIR¹¹²

Cycle C	Distance AC (Å)			Cycle D	Distance AC (Å)	
C15	7.011			C22	7.013	
C16	6.968			C23	7.012	
C17	6.763			C24	6.781	
C18	6.695			C25	6.613	
C19	6.811			C26	6.730	
C20	7.014			C27	6.974	
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)		ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)
A	3	6.907	86.41, 93.59	3.59	3.6	6.935 (C4)
B	3	6.718	80.55, 99.45	9.45	9.5	6.576 (C11)
C	3	6.736	82.44, 97.56	7.56	7.6	6.695 (C18)
D	3	6.714	81.03, 98.97	8.97	9.0	6.613 (C25)
E	3	6,756	82.33, 97.67	7.67	7.7	6.687 (C32)

8.4.5- Le macrocycle de nickel (II) dans le cristal PIQHOM

Le cristal PIQHOM¹³¹ est composé du C₆₀ et du macrocycle de nickel (II), illustré dans le Tableau 32, dans un ratio de 1:1. Il s'agit d'un système cristallin monoclinique possédant un groupe d'espace $P-2_1/n$.

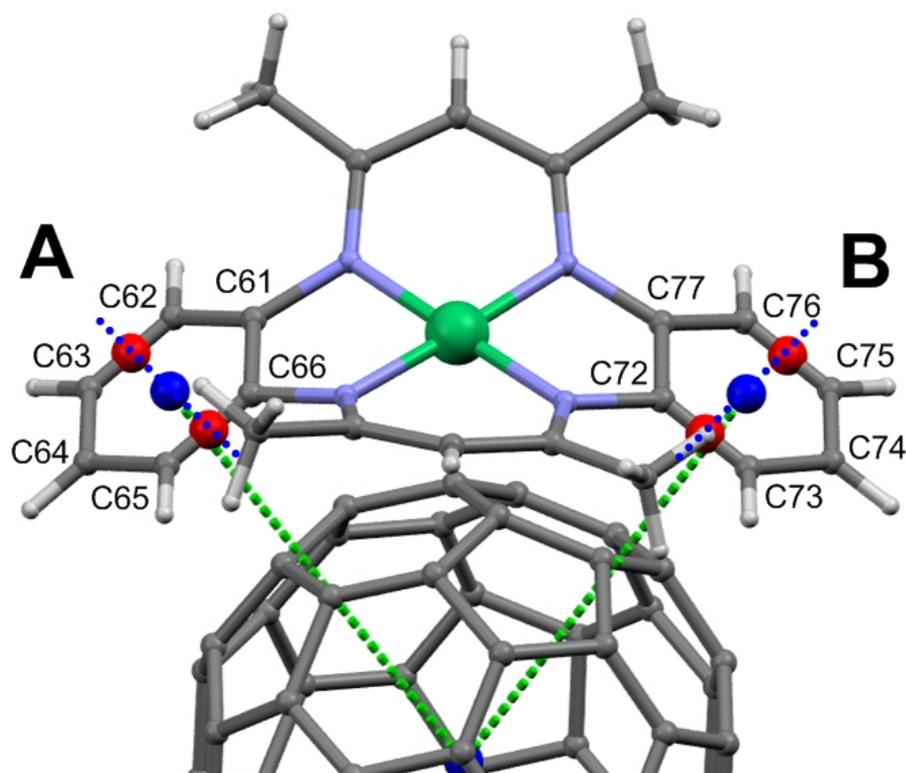
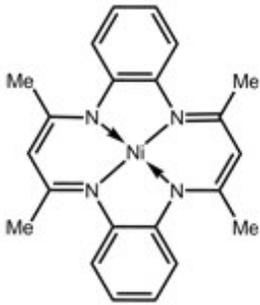


Figure 57: Illustration d'un macrocycle de nickel (II) interagissant avec une molécule de C_{60} dans le cristal PIQHOM.¹³¹ Représentation des points servant à la détermination des angles α associés aux cycles A et B.

L'examen de cette structure révèle que les cycles benzéniques appartenant au macrocycle de nickel (II) sont suffisamment rapprochés d'une molécule de C_{60} pour interagir avec celle-ci. Une illustration du positionnement relatif de ces composés est représentée dans la Figure 57. Par ailleurs, les données servant à la détermination des angles α sont contenues dans le Tableau 30. L'angle de déviation à la tangente du cycle A est de 7.0° alors qu'il est de 7.6° pour le cycle B. C'est une mode de recouvrement de type 2 qui décrit le mieux la superposition des cycles benzéniques du macrocycle de nickel (II) en rapport fullerène considéré. La distance séparant le centroïde du fullerène et le centroïde du cycle benzénique considéré est de 6.744 \AA pour le cycle A et de 6.680 \AA pour le cycle B. L'atome de carbone le plus rapproché du centroïde du C_{60} est distant de 6.737 \AA dans le cas du cycle A (C65) et de 6.646 \AA dans le cas du cycle B (C72).

Tableau 32: Données servant à la détermination des angles α pour les cycles A et B appartenant au macrocycle de nickel (II) dans le cristal PIQHOM¹³¹

Cycle A	Distance AC (Å)			Cycle B	Distance AC (Å)	
C61	6.899			C72	6.646	
C62	7.036			C73	6.673	
C63	7.024			C74	6.865	
C64	6.876			C75	6.989	
C65	6.737			C76	6.950	
C66	6.743			C77	6.816	
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)		ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)
C61-C66	2	6.744	82.94, 97.03	7.06, 7.03	7.0	6.737 (C65)
C72-C77	2	6.680	82.07, 97.19	7.93, 7.19	7.6	6.646 (C72)

8.5- Représentation graphique

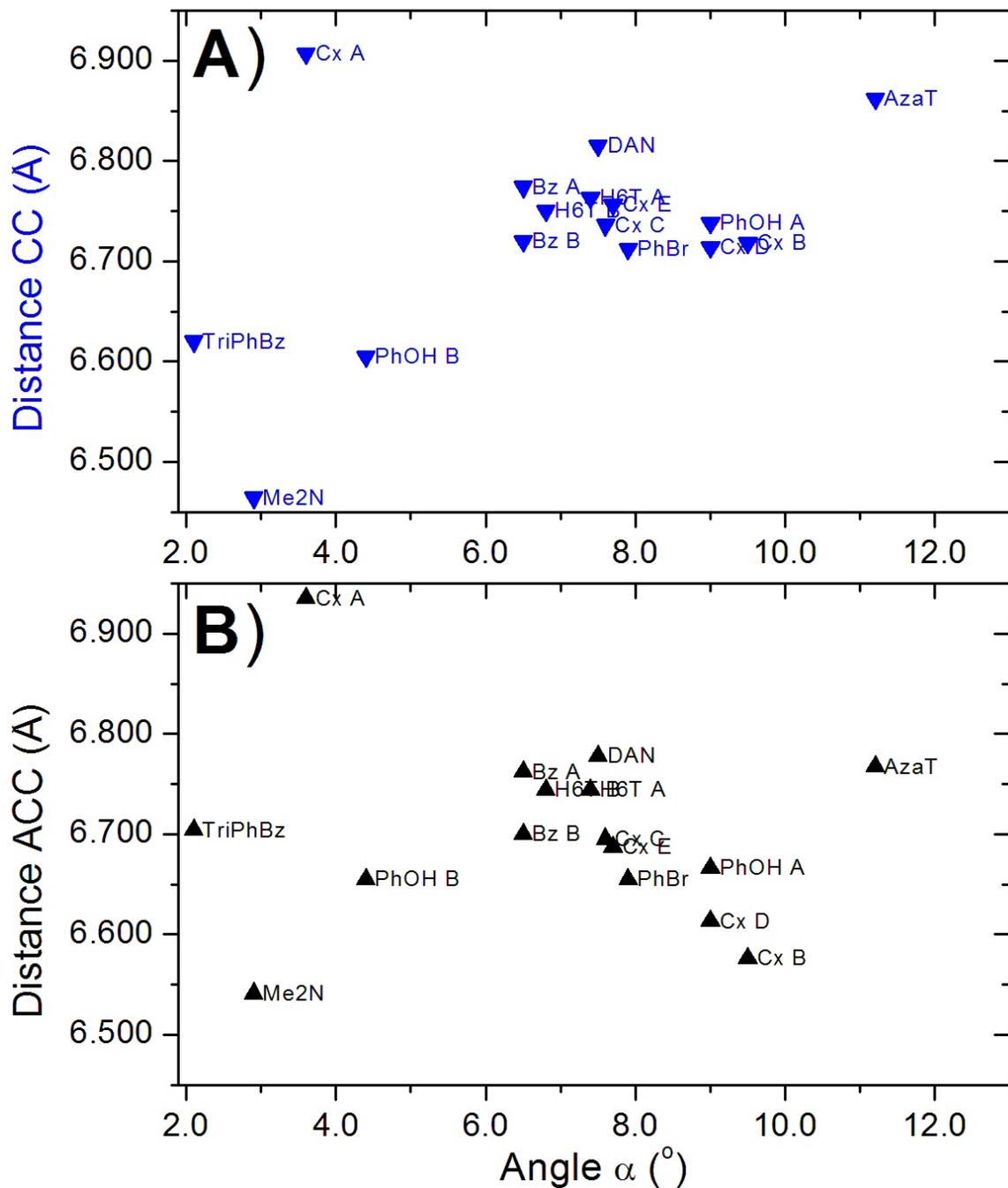
Il est utile de regrouper toutes les distances mesurées ainsi que les données angulaires précédemment mesurées sous forme graphique afin de comparer aisément entre elles les valeurs propres à chacun des cycles aromatiques analysés. Les valeurs d'angle α , de distance CC, de distance ACC de même que l'étiquette de chacune des molécules étudiées sont inscrites dans le Tableau 33. Le Graphique 1A regroupe les distances CC propres aux cycles étudiés en fonction de l'angle α mesuré pour chacun de ces cycles. Les valeurs angulaires se situent, en grande proportion, dans le domaine allant de 6.5° pour le benzène A (Bz A) à 7.9° pour le bromobenzène (PhBr). On remarque que l'azatriptycène (AzaT) présente la plus grande valeur angulaire (11.2°) et une distance CC relativement élevée de 6.862 \AA . Ces valeurs contrastent avec celles notées pour les deux cycles appartenant au triptycène (H6T A et H6T B). En effet, ces cycles présentent des angles α qui sont respectivement de 7.4° et 6.8° . Ce sont là des valeurs s'approchant de celles observées pour les molécules de benzène A et B (6.5° et 6.7°).

Tableau 33: Compilation des angles α , distances CC et distances ACC des molécules étudiées dans les sections 8.2 à 8.4

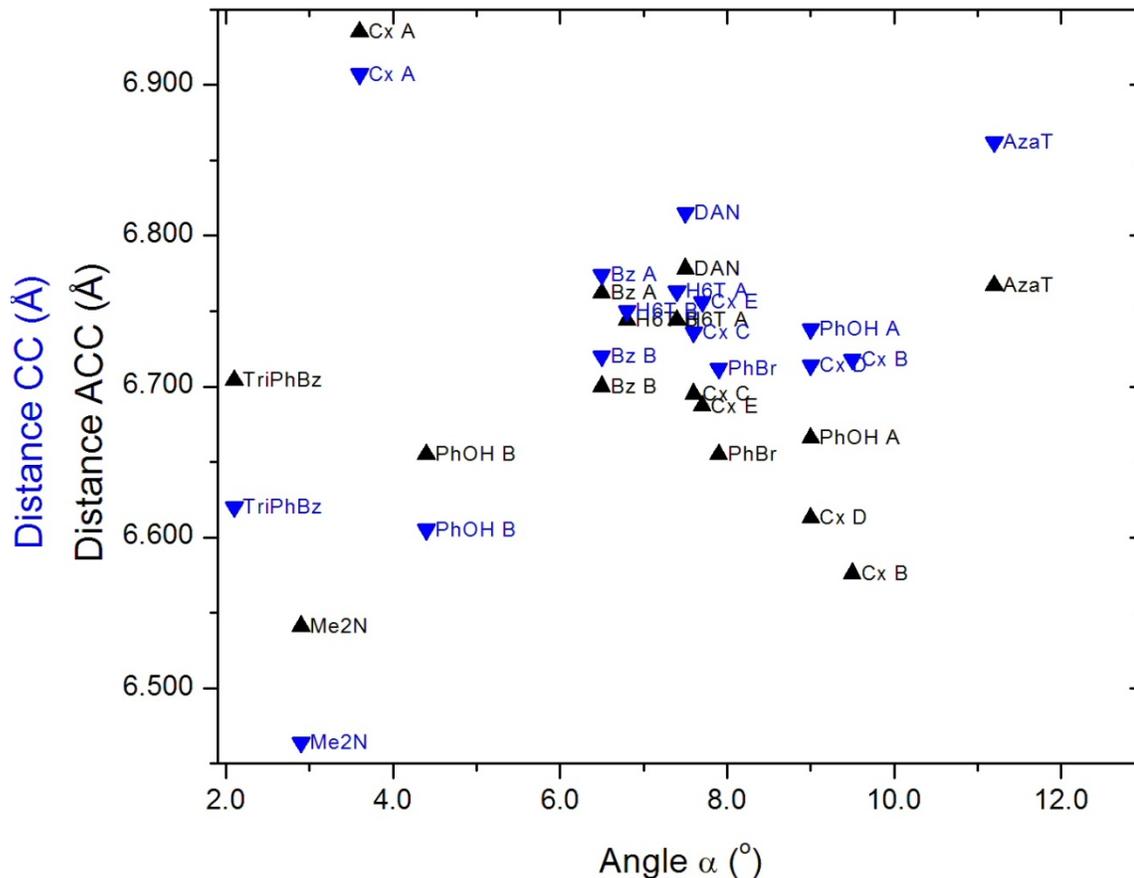
Molécule	Étiquette	Angle α (°)	Distance CC (Å)	Distance ACC (Å)
Triphénylbenzène	TPBz	2.1	6.620	6.704
Tétraméthyl- <i>p</i> -phénylènediamine	Me2N	2.9	6.464	6.541
Calix[5]arène, cycle A	Cx A	3.6	6.907	6.935
Phénol B	PhOH B	4.4	6.605	6.655
Benzène A	Bz A	6.5	6.774	6.762
Benzène B	Bz B	6.7	6.720	6.700
Tétraphényldipyranylidène	TPDP	6.7	6.862	6.845
Triptycène, cycle B	H6T B	6.8	6.750	6.744
Ferrocène	Fc	7.0	6.680	6.644
Macrocycle de nickel (II), cycle A	Ni A	7.0	6.744	6.737
Triptycène, cycle A	H6T A	7.4	6.763	6.744
Dianthracène	DA	7.5	6.815	6.778
Calix[5]arène, cycle C	Cx C	7.6	6.736	6.695
Macrocycle de nickel (II), cycle B	Ni B	7.6	6.680	6.646
Calix[5]arène, cycle E	Cx E	7.7	6.756	6.687
Bromobenzène	PhBr	7.9	6.712	6.655
Calix[5]arène, cycle D	Cx D	9.0	6.714	6.613
Phénol A	PhOH A	9.0	6.738	6.666
Calix[5]arène, cycle B	Cx B	9.5	6.718	6.576
Azatriptycène	AzaT	11.2	6.862	6.767

Par ailleurs, les valeurs de distance CC se situent majoritairement dans le domaine allant de 6.605 Å (PhOH B) à 6.862 Å (AzaT et TPDP). Le Graphique 1B regroupe les distances ACC propres aux cycles étudiés en fonction de l'angle α mesuré pour chacun de ces cycles. Afin de comparer les distances ACC avec les distances CC associées à chacun des cycles étudiés, il est utile de superposer les Graphique 1A et 1B. Le Graphique 2 est issu de cette superposition.

Graphique 1: A) Distance CC en fonction de l'angle α . B) Distance ACC en fonction de l'angle α



Graphique 2: Superposition des Graphiques 1A et 1B



En examinant les données rassemblées dans le Graphique 2, on remarque que pour les molécules qui présentent un angle α inférieur à environ 4.5° , la distance CC est plus petite que la distance ACC. Pour les plus petites valeurs angulaires, le centroïde du cycle aromatique est plus rapproché du centroïde du C_{60} que les atomes composant le cycle étudié. Pour les molécules qui présentent un angle α plus grand que 6° , on remarque que l'atome le plus rapproché du centroïde du fullerène est plus près de ce point que peut l'être le centroïde du cycle considéré. Cette particularité résulte de la courbure du C_{60} et du positionnement des molécules interagissant avec ce fullerène.

Afin d'expliquer cette particularité, il est indispensable d'évaluer l'angle α qui satisfait la condition pour laquelle la distance entre le centroïde du C_{60} et le centroïde du cycle aromatique étudié (distance CC) est égale à la distance séparant le centroïde du C_{60} et l'atome de carbone le plus rapproché qui appartient au cycle aromatique

étudié (distance ACC). Nous avons choisi de nommer cette donnée angle de déviation à la tangente limite (α_{lim}). Le détail de l'analyse géométrique, servant à déterminer l'angle α_{lim} d'une molécule de benzène adoptant un mode de recouvrement de type 3 dans le cristal JUGCET,²⁴⁰ est illustré à la Figure 58.

La molécule de benzène considérée est illustrée à la Figure 58A. Dans cette image, le plan occupé par le benzène est parallèle à la tangente de la sphère. La valeur de la distance séparant les centroïdes de ces molécules est de 6.774 Å. Une représentation schématique de cet arrangement est illustrée à la Figure 58B. Un triangle droit est obtenu en reliant le centroïde du fullerène (c), le centroïde du benzène (b) et un atome de carbone appartenant à cette molécule (a).

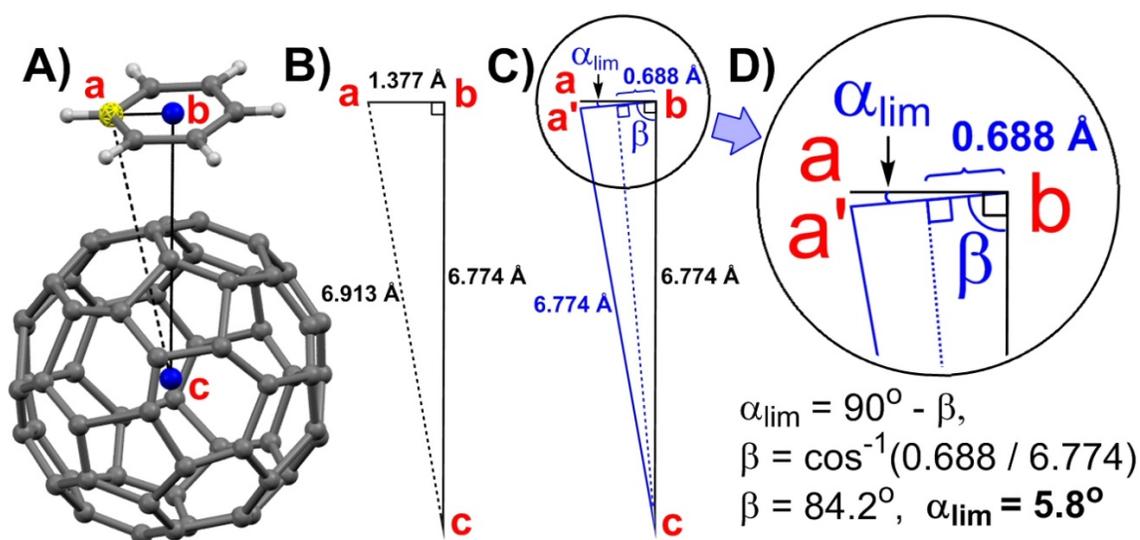


Figure 58: Détermination de l'angle de déviation à la tangente limite (α_{lim}). **A)** Molécule de benzène surmontant une molécule de C₆₀. Le plan occupé par le benzène est parallèle à la tangente de la sphère. La valeur de la distance séparant les centroïdes de ces molécules (6.774 Å) provient du cristal JUGCET.²⁴⁰ **B)** Triangle droit obtenu en reliant le centroïde du fullerène (c), le centroïde du benzène (b) et un atome de carbone appartenant à cette molécule (a). **C)** Triangle isocèle obtenu lorsque la distance ACC (droite a'c) est égale à la distance CC (droite bc, 6.774 Å). La migration de l'atome de carbone (dépeint en jaune) de a vers a' induit un angle dont le sommet est occupé par le point b. C'est l'angle de déviation à la tangente limite (α_{lim}). **D)** Grossissement de la région illustrant l'angle α_{lim} . La valeur de cet angle est obtenue par la soustraction suivante : $90^\circ - \beta$. L'angle β est déterminé par trigonométrie, $\beta = \cos^{-1}(0.688 / 6.774) = 84.2^\circ$. L'angle α_{lim} est donc de 5.8° .

En imposant la contrainte suivante, distance CC = distance ACC, il est possible de tracer le triangle isocèle représenté à la Figure 58C. Dans cette figure géométrique, la droite **a'c** (distance ACC) est égale à la droite **bc** (distance CC). La migration de l'atome de carbone considéré (dépeint en jaune) de la position **a** vers **a'** induit un angle dont le sommet est occupé par le point **b**. Il s'agit là de l'angle de déviation limite (α_{lim}). La valeur de cet angle est obtenue par la soustraction suivante : $90^\circ - \beta$. L'angle β est obtenu par trigonométrie, $\beta = \cos^{-1}(0.688/6.774) = 84.2^\circ$. Pour une molécule de benzène, dont la distance CC est de 6.774 Å, l'angle α_{lim} associée à cette molécule est de 5.8° . Cette valeur n'est pas très éloignée de l'angle α mesuré pour les molécules de benzène dans le cristal (6.5° et 6.7°).

En résumé, pour un cycle aromatique particulier qui est superposé à une molécule de C_{60} , un angle α inférieur à l'angle α_{lim} implique nécessairement que la distance CC est plus petite que la distance ACC. Un angle α plus grand que l'angle α_{lim} implique que la distance ACC est plus petite que la distance CC. La valeur de l'angle α_{lim} n'est pas la même pour tous les cycles analysés, car sa détermination dépend de la grandeur de la distance CC et de l'orientation du cycle considéré. Elle est une valeur propre à chaque cycle aromatique étudié qui interagit avec le C_{60} . Cependant, compte tenu du fait que presque toutes les valeurs portant l'étiquette "distance CC" se retrouvent dans un domaine relativement restreint (6.6 à 6.9 Å), la détermination de l'angle α_{lim} pour une molécule de benzène donne une bonne approximation d'une valeur limite générale.

Les cycles aromatiques interagissent avec la surface courbe du C_{60} de manière à recouvrir de façon optimale cette surface. En réponse à la courbure du C_{60} , il semble que ce soit en adoptant un angle de déviation à la tangente qui avoisine la valeur de l'angle limite ($\alpha_{lim} \approx 6^\circ$) que la position optimale est atteinte. Bien sûr cette dernière hypothèse est purement géométrique. Pour expliquer les différentes valeurs angulaires mesurées, il faut de plus considérer des facteurs électroniques reliés à la nature des éléments constituant les cycles aromatiques interagissant avec le C_{60} . De plus, cette

analyse est construite à partir de structures cristallines. Au sein de ces arrangements, les molécules aromatiques considérées interagissent avec d'autres molécules voisines dont l'association peut avoir des répercussions quant au positionnement des cycles aromatiques considérés en rapport au C₆₀.

Malgré tout, il n'en demeure pas moins que cette analyse démontre qu'il soit commun de rencontrer des cycles aromatiques interagissant avec le C₆₀ en adoptant un angle de déviation non nul. Plus loin dans ce travail, nous comparons ces données à des valeurs angulaires mesurées pour des dérivés triptycényles fonctionnalisés qui interagissent avec des molécules de C₆₀. Nous serons en mesure d'évaluer les conséquences du pré-positionnement des cycles aromatiques à l'intérieur de l'arrangement rigide qu'impose le noyau triptycényle.

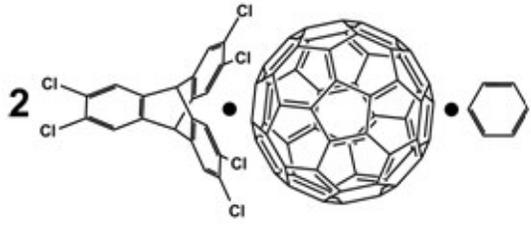
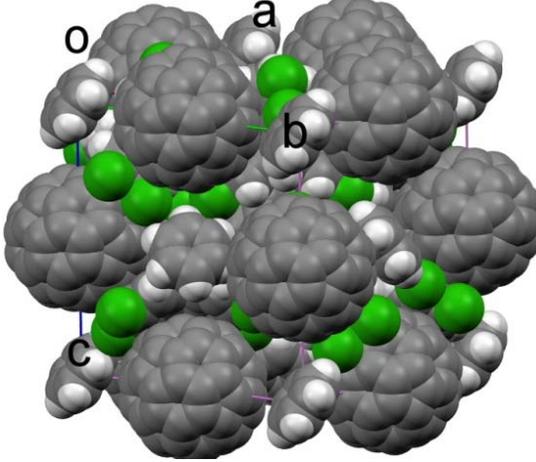
***9- Association du C₆₀ avec
l'hexachlorotriptycène***

9.1- Structure du cristal JW1226, $C_{60} \bullet 2 C_{20}H_8Cl_6 \bullet C_6H_6$

9.1.1- Analyse générale

En employant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexachlorotriptycène s'associe avec le C_{60} dans le benzène pour former des cristaux composés de ces trois molécules dans un ratio de 2:1:1. Il s'agit d'un système cristallin de type cubique possédant un groupe d'espace $Pa-3$. Outre les paramètres de maille usuels, compilés dans le Tableau 34, il y est adjoint la distance séparant les centroïdes de deux fullerènes contigus (Distance C_{60} - C_{60}), qui est de 13.329 Å.

Tableau 34: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \bullet 2 C_{20}H_8Cl_6 \bullet C_6H_6$ dans le cristal JW1226

		
Système cristallin	Cubique	
Groupe d'espace	$Pa-3$	
$a = b = c$	18.8507(3) Å	
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	
Volume	6698.57(18) Å ³	
Densité (calculée)	1.706 g/cm ³	
R_1	0.0564	
wR_2	0.1836	
Distance C_{60} - C_{60} bras	13.329 Å	

La Figure 59 illustre l'arrangement de toutes les molécules qui entourent un C_{60} . Chaque fullerène est enveloppé par six molécules d'hexachlorotriptycène et six molécules de benzène. La Figure 59B est une représentation qui illustre le voisinage d'un C_{60} dont le solvant a été retiré.

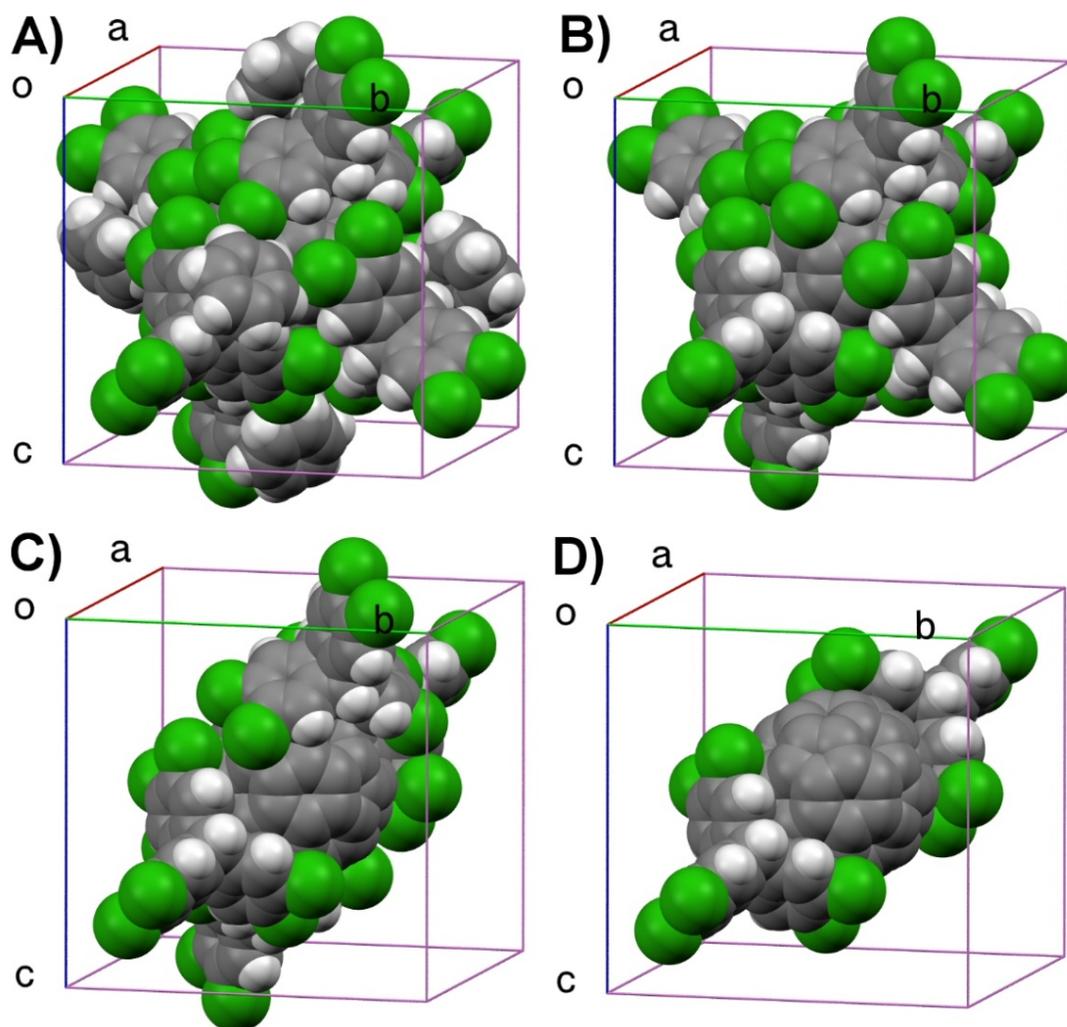


Figure 59: **A)** Arrangement des molécules d'hexachlorotriptycène et de benzène autour du C₆₀ dans le cristal JW1226. **B)** Arrangement de six molécules d'hexachlorotriptycène autour du C₆₀. **C)** Arrangement des quatre molécules résiduelles autour du C₆₀ suivant le retrait de deux molécules d'hexachlorotriptycène se faisant face. **D)** Arrangement de deux molécules d'hexachlorotriptycène autour du C₆₀.

Il est possible de décrire le positionnement des molécules d'hexachlorotriptycène autour du C₆₀ en retirant successivement une paire des triptycènes qui sont disposés l'un en face de l'autre. La Figure 59C illustre les quatre molécules d'hexachlorotriptycène résiduelles qui entourent le fullerène suivant le retrait de deux de ces triptycènes. L'abstraction de deux autres molécules d'hexachlorotriptycène permet de mettre en évidence une paire de ligands se faisant face de part et d'autre du fullerène (Figure 59D).

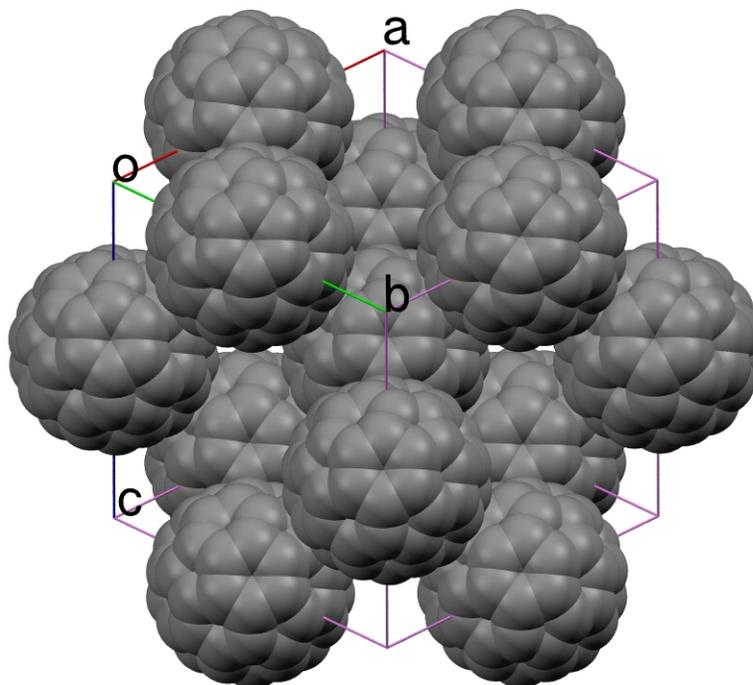


Figure 60 : Dispersion des molécules de C_{60} dans la maille élémentaire du cristal JW1226.

Le dépouillement de la maille élémentaire de toutes les molécules de benzène et d'hexachlorotriptycène permet d'observer la disposition des molécules de C_{60} dans le cristal. Les fullerènes adoptent une structure cubique à face centrée dont les centroïdes sont distants de 13.329 Å. L'arrangement de ces molécules est dépeint à la Figure 60.

La Figure 61 illustre la distance qui sépare le centroïde du C_{60} de certains atomes de l'hexachlorotriptycène. La distance atome-centroïde (distance AC) pour l'atome de chlore Cl2 est de 6.904 Å alors qu'elle est de 6.988 Å pour l'atome Cl1. La longueur résiduelle A est de 1.85 Å pour l'atome Cl2 est de 1.94 Å pour l'atome Cl1. Ces données indiquent qu'il n'y a pas de contacts rapprochés significatifs entre ces atomes et la surface du fullerène. La longueur résiduelle B est de 1.73 Å pour Cl2 et 1.82 Å. Sachant que le rayon de van der Waals de l'atome de chlore est de 1.75 Å, on note une légère interpénétration de l'atome Cl2 avec la surface du C_{60} . Selon les critères établis, cela permet de mettre en évidence la présence d'un contact superficiel entre cet atome et le fullerène. Par contre, l'atome de chlore Cl1 est trop éloigné du C_{60} pour qu'il y ait

quelconque interaction. L'angle défini par les atomes C4-Cl2-centroïde est de 74.03° et est de 73.14° pour les atomes C5-Cl1-centroïde.

Les atomes de carbone C4 et C5, situés aux extrémités du squelette carboné, sont très près de la surface du fullerène. La distance AC pour l'atome C4 est de 6.640 \AA alors qu'elle est un peu plus grande pour l'atome C5 (6.694 \AA). La longueur résiduelle A est de 1.59 \AA pour l'atome C4 et de 1.64 \AA pour l'atome C5. Ces données, qui sont en deçà du rayon de van der Waals d'un atome de carbone (1.70 \AA), indiquent la présence de contacts rapprochés significatifs entre ces atomes et la surface du fullerène.

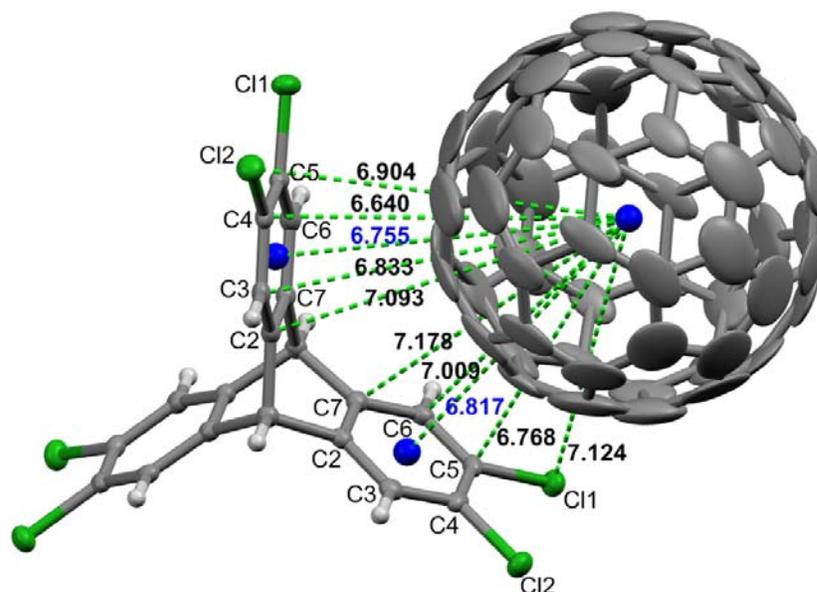


Figure 61: Positionnement relatif d'une molécule d'hexachlorotriptycène et du C_{60} dans le cristal JW1226. Illustration des distances (en \AA) entre le centroïde du C_{60} et de certains atomes constituant l'hexachlorotriptycène.

Les atomes C3 et C6, qui sont positionnés plus à l'intérieur du triptycène, sont plus éloignés du fullerène que ceux situés en périphérie de la molécule. La distance AC pour l'atome C3 est de 6.833 \AA , ce qui correspond à des longueurs résiduelles A et B respectives de 1.78 \AA et de 1.66 \AA . Sur la base des critères établis plus haut, on peut conclure à un contact superficiel entre cet atome et la surface du C_{60} . La distance AC de l'atome de carbone C6 est de 6.953 \AA , ce qui équivaut à des longueurs résiduelles A et B respectives de 1.90 \AA et de 1.78 \AA . Ces données indiquent qu'il n'y a pas contact entre cet atome et le fullerène.

Les atomes C2 et C7 sont encore plus éloignés du fullerène que les autres atomes de carbone constituant les cycles aromatiques à six membres. Les longueurs résiduelles B de ces atomes sont respectivement de 1.92 Å et de 1.98 Å. Ces atomes sont donc trop éloignés pour qu'il y ait interaction avec le nuage électronique du fullerène.

Tableau 35: Distances séparant le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexachlorotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1226

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
C12	6.904	1.85	1.73
C4	6.640	1.59	1.47
C3	6.833	1.78	1.66
C2	7.093	2.04	1.92
Centroïde 1	6.755	1.71	1.59
C11	6.988	1.94	1.82
C5	6.694	1.64	1.52
C6	6.953	1.90	1.78
C7	7.148	2.10	1.98
Centroïde 2	6.817	1.77	1.65

La contribution de tous les atomes de carbone composant les cycles aromatiques à six membres est reflétée par le centroïde de ces cycles. La distance AC mesurée pour le centroïde 1 est de 6.755 Å alors qu'elle est de 6.817 Å pour le centroïde 2. Ces grandeurs correspondent à des longueurs résiduelles A respectives de 1.71 Å et de 1.77 Å. Malgré la largeur des ellipsoïdes, qui représentent les atomes de carbone du C₆₀, la mesure de l'espacement entre le centroïde de l'un des bras de l'hexachlorotriptycène et de l'atome C14 constitue une bonne approximation de la distance entre le cycle aromatique et la surface du fullerène (Figure 62). Cette distance est de 3.302 Å. Dans cette figure, le bras du dérivé triptycène recouvre le lien de type 6,6 qui unit les atomes C14-C15 en plus des liens de type 5,6 unissant les atomes C13-C14 et C14-C19.

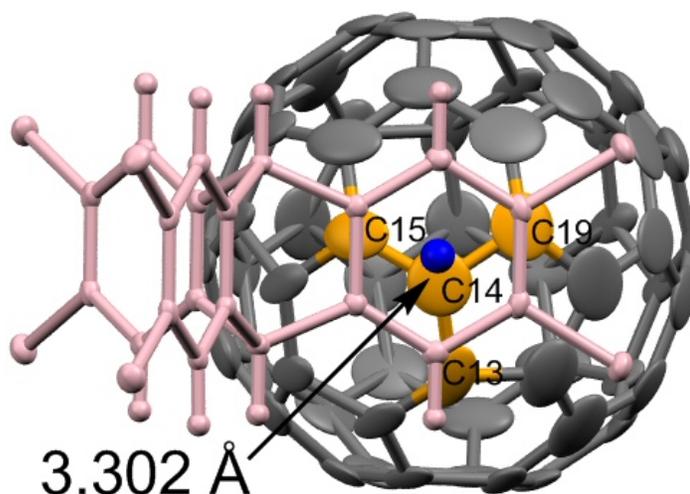


Figure 62: Superposition de l'un bras d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226. Ce bras recouvre les atomes C14, C15 et C19 (liens 5,6 et 6,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique de l'hexachlorotriptycène. La distance entre ce point et l'atome C14 est de 3.302 Å.

Pour une molécule qui vient ceinturer le C_{60} , il est utile de déterminer la déviation qu'adopte le plan d'un cycle aromatique par rapport à la tangente de la sphère. Tel qu'illustré à la Figure 63A, on peut tracer une droite qui est perpendiculaire au trait pointillé qui relie le centroïde du fullerène au centroïde du cycle aromatique de l'un des bras du dérivé triptycène. Dans cette figure, cette droite perpendiculaire est illustrée sous la forme d'une ligne pointillée noire. Les angles α_1 et α_2 sont les angles qui résultent de la déviation du plan par rapport à la tangente.

Les angles α_1 et α_2 ont été déterminés de la même façon que cela a été fait pour l'azatriptycène dans le cristal CEMPAL¹²⁹ plus avant dans ce travail. Dans le présent cas, le point médian le plus rapproché du centroïde du C_{60} est situé à mi-chemin entre les atomes C4 et C5 alors que le point médian le plus éloigné est situé à mi-chemin entre les atomes C2 et C7. À la Figure 63, ces points sont illustrés sous la forme de petites billes rouges. L'angle ϕ_1 est défini par le centroïde du fullerène, le centroïde du cycle à six membres et le point médian entre les atomes C4 et C5. Sa valeur est de 79.01° . L'angle α_1 est obtenu en procédant à la soustraction suivante : $\alpha_1 = 90^\circ - \phi_1$, ce qui donne 11.0° . De façon analogue, l'angle ϕ_2 est défini par le centroïde du fullerène, le centroïde du cycle à six membres et le point médian entre les atomes C2 et C7. Sa

valeur est de 101.34° . L'angle α_2 est obtenu en procédant à la soustraction suivante : $\alpha_2 = \phi_2 - 90^\circ$, ce qui donne 11.3° et par le fait même une valeur moyenne de 11.2° . Il est à noter que cette valeur est exactement la même que celle calculée pour l'azatriptycène.

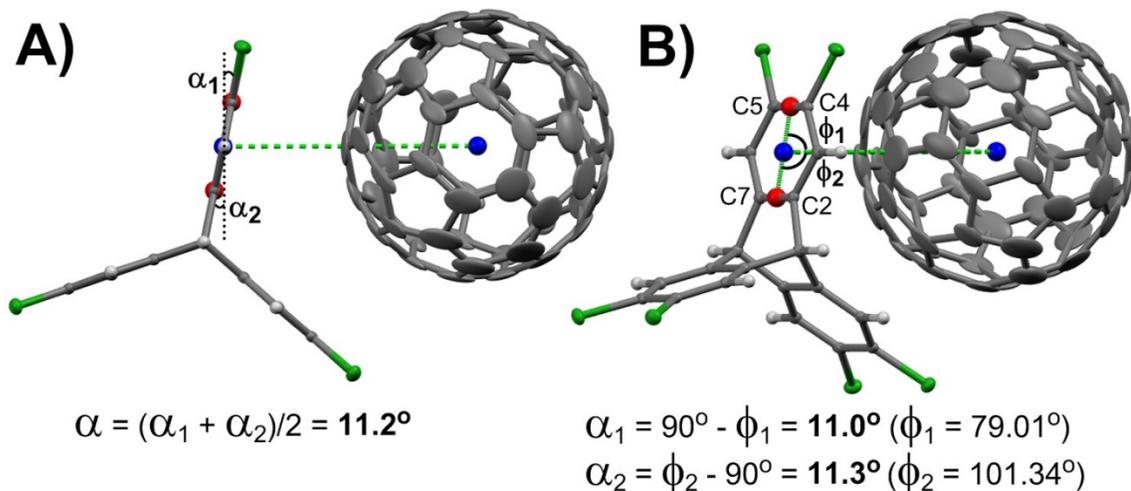


Figure 63: Angle α d'un cycle aromatique à six membres d'un bras de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226.

Découlant de toutes ces observations, on peut conclure à la présence d'interactions non covalentes sous la forme d'empilement type π impliquant le fullerène et les triptycènes englobant celui-ci. Ce sont les atomes C3, C4 et C5, situés en périphérie du triptycène, qui contribuent le plus à cette interaction non covalente.

9.1.2- Surface d'Hirshfeld du C_{60}

Formellement, l'analyse des surfaces d'Hirshfeld de la molécule de C_{60} (Figure 64) se veut une interprétation qualitative des interactions non covalentes ayant lieu dans ce type d'arrangement supramoléculaire. Cela résulte du désordre relié à la position des atomes de carbone composant le fullerène. Il n'en demeure pas moins que ce type d'analyse permet de dresser une carte tridimensionnelle relativement exacte des contacts ayant lieu entre les molécules de triptycènes et le C_{60} .

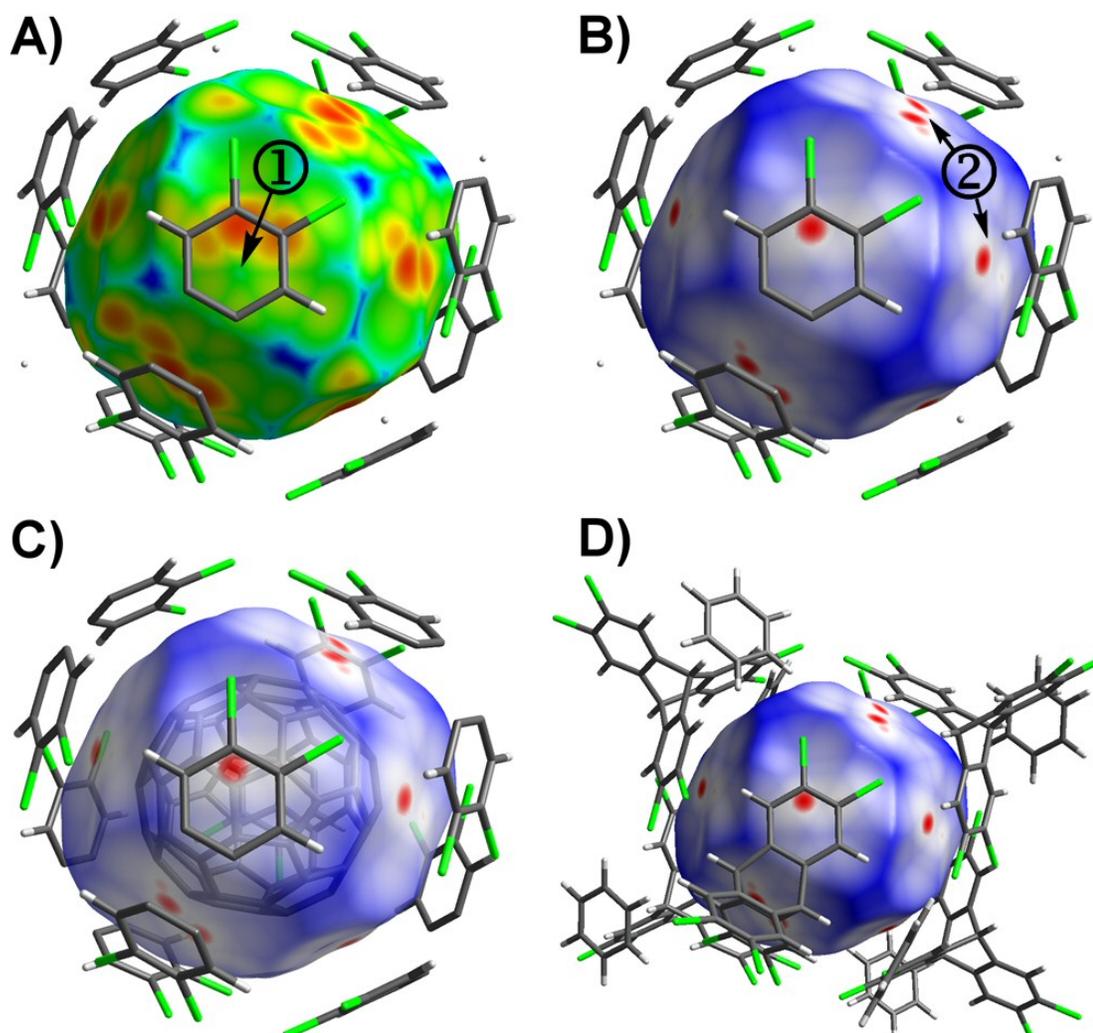


Figure 64: Surface d'Hirshfeld du C₆₀ dans le cristal JW1226. **A)** Représentation du d_e . L'étiquette ① exhibe un motif en forme de fleur à 6 pétales. **B)** Représentation d_{norm} . L'étiquette ② indique la présence de contacts rapprochés C_{tritypcène}...C_{fullerène}. **C)** Détail de la molécule de C₆₀ sous la surface d'Hirshfeld. **D)** Détail des molécules voisines qui contribuent à la surface d'Hirshfeld.

La surface d'Hirshfeld, illustrée à la Figure 64A, est construite à partir du d_e de la surface englobant le C₆₀. Il est possible d'y observer le motif en forme de fleur à six pétales (étiquette ①) qui est représentatif d'une interaction de type π . Fait à remarquer, trois de ces pétales sont de couleur rouge, ce qui est représentatif d'une interpénétration plus importante des atomes de carbone du dérivé triptycène dans cette région. Les trois autres pétales composant ce motif sont de couleur jaune alors que les rayons sont verts. La présence du rouge et du jaune dans ce motif met en évidence un mode d'interaction angulaire entre le noyau aromatique du triptycène et le

fullerène. En d'autres mots, ce gradient de couleur illustre bien que le plan défini par chacun des bras aromatiques des molécules triptycényles ne se superpose pas tout à fait à la tangente de la sphère du fullerène.

La représentation d_{norm} de la surface (Figure 64B) illustre l'interpénétration de rayons de van der Waals entre certains atomes du dérivé triptycène et la surface de C_{60} . Cette représentation graphique concorde très bien avec ce qui a été constaté par l'analyse des distances AC. Les trois grandes taches rouges, identifiées par l'étiquette ②, se trouvent à l'interface des atomes C3, C4 et C5 de l'hexachlorotriptycène. Le Figure 64C permet de voir l'orientation de la molécule de C_{60} sous la surface alors que la Figure 64D fournit le détail des molécules qui englobent le fullerène. Cette représentation permet d'observer que les molécules de benzène sont situées trop loin de la surface du C_{60} pour interagir avec lui.

L'examen des graphiques 2D permet de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. De plus, l'analyse de ces graphiques permet de relier des valeurs numériques aux surfaces précédemment décrites. La Figure 65A illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld. La Figure 65B est une représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. En analysant ce graphique, il est donné d'observer qu'une grande quantité de paires (d_i , d_e) possèdent des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). La grande densité en cette zone centrée sur le point ($d_i = 1.70$ Å, $d_e = 1.70$ Å) ① est mise en évidence par l'emploi de la couleur verte. Étant donné que plusieurs points respectent le critère de sélection défini plus haut, ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés impliquant des atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (appartenant au C_{60}) avec d'autres atomes de carbone situés l'extérieur de la surface (appartenant au dérivé triptycène).

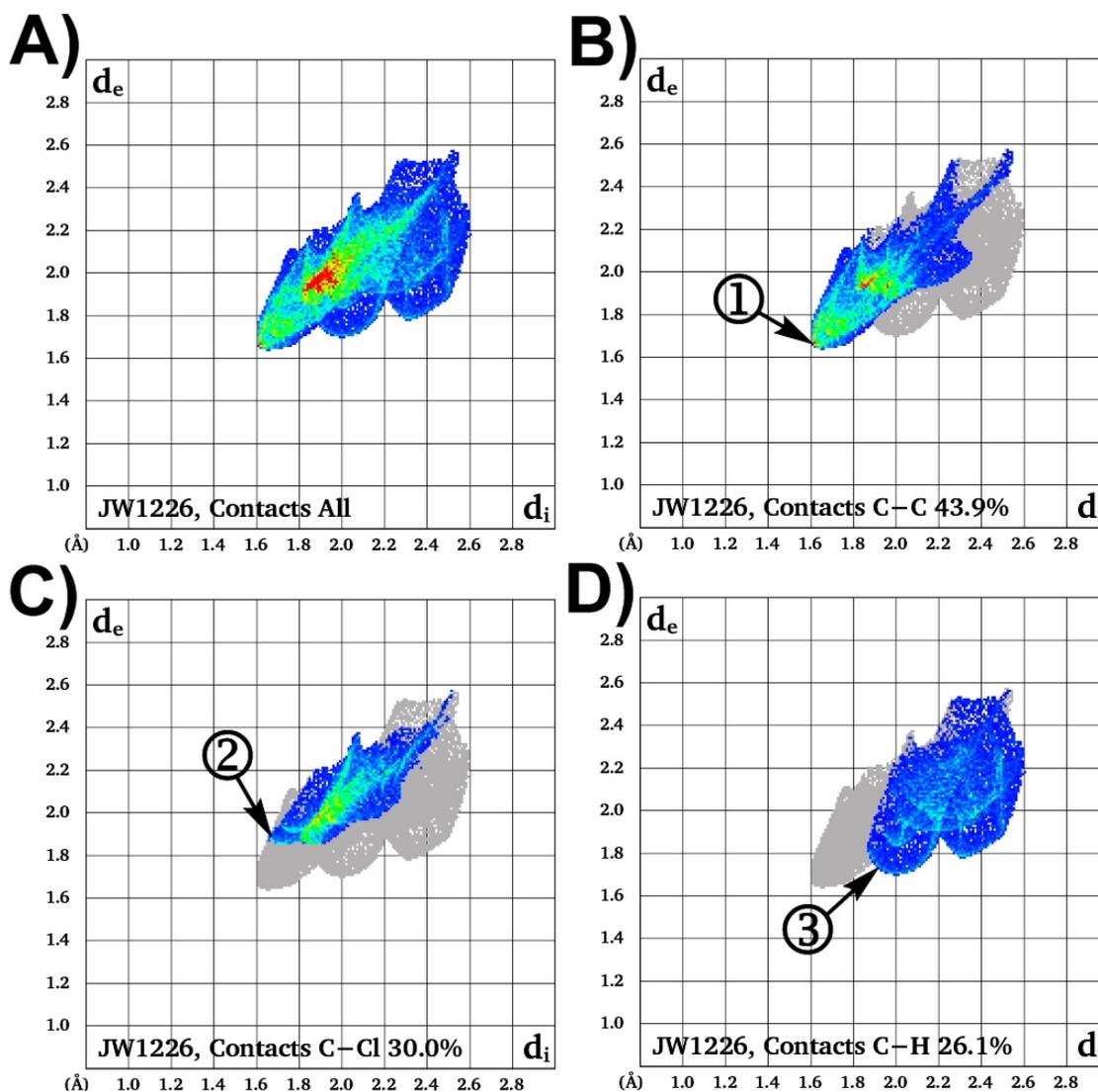


Figure 65: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld entourant le fullerène dans le cristal JW1226. **A)** Couples (d_i, d_e) de tous les contacts interatomiques. **B)** Détail des points découlant des contacts $C\cdots C$ intermoléculaires. L'étiquette ① identifie des points issus des contacts rapprochés entre ces atomes. **C)** Détail des points découlant des contacts $C\cdots Cl$. L'étiquette ② marque la région limite où les valeurs (d_i, d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés. **D)** Détail des points qui découlent des contacts $C\cdots H$. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la dispersion de points. Les valeurs (d_i, d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés.

L'analyse du graphique dépeint à la Figure 65C illustre la relation existant entre les atomes de chlores situés à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld (dérivé triptycényle) et les atomes de carbone logés à l'intérieur de celle-ci (C_{60}). Il est donné d'observer une tache verte dont l'extrémité gauche est localisée sur le point $(d_i = 1.80 \text{ \AA}, d_e = 1.85 \text{ \AA})$. En comparant les données de ce point avec la valeur du rayon de van der Waals des

atomes de carbone (1.70 Å) et de chlore (1.75 Å), la position de l'amas de points illustre la trop grande distance séparant ces atomes pour qu'il y ait présence de contacts rapprochés. La position de l'extrémité de la lame bleue, située à la gauche du graphique ($d_i = 1.65$ Å, $d_e = 1.85$ Å), met en évidence de rares paires (C, Cl) dont les valeurs s'approchent du critère de sélection sans pour autant le satisfaire (étiquette ②).

Le graphique représenté à la Figure 65D répertorie les paires (d_i , d_e) des atomes de carbone du C₆₀ et des atomes d'hydrogène composant le benzène et le triptycène. Il est donné d'observer que toutes les valeurs de d_i sont plus grandes que 1.70 Å alors que les valeurs de d_e sont beaucoup plus grandes que 1.20 Å (étiquette ③). Ce graphique illustre l'absence de contacts rapprochés entre les atomes de carbone du C₆₀ et les atomes d'hydrogène composant le benzène et le triptycène.

9.1.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexachlorotriptycène

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld de l'hexachlorotriptycène (Figure 66) permet de mettre en évidence la présence de contacts rapprochés ayant lieu entre les atomes de chlore et les atomes d'hydrogène situés en position *ortho* des atomes d'halogène. La Figure 66A révèle la présence de taches rouges (étiquette ①) qui indiquent la présence de contacts rapprochés impliquant des atomes de chlore situés sous la surface et des atomes d'hydrogène reliés à des molécules de triptycène situées en périphérie. Sur cette même image, il est possible d'observer l'inclusion partielle de trois molécules de C₆₀ à l'intérieur des cavités engendrées par le positionnement des bras du triptycène. De plus, on peut noter la présence d'une molécule de benzène localisée au centre de l'image (étiquette ②). Cette molécule surmonte un atome d'hydrogène qui est situé en tête de pont du triptycène recouvert par la surface. Le centroïde du benzène est distant de 2.876 Å de l'atome d'hydrogène considéré.

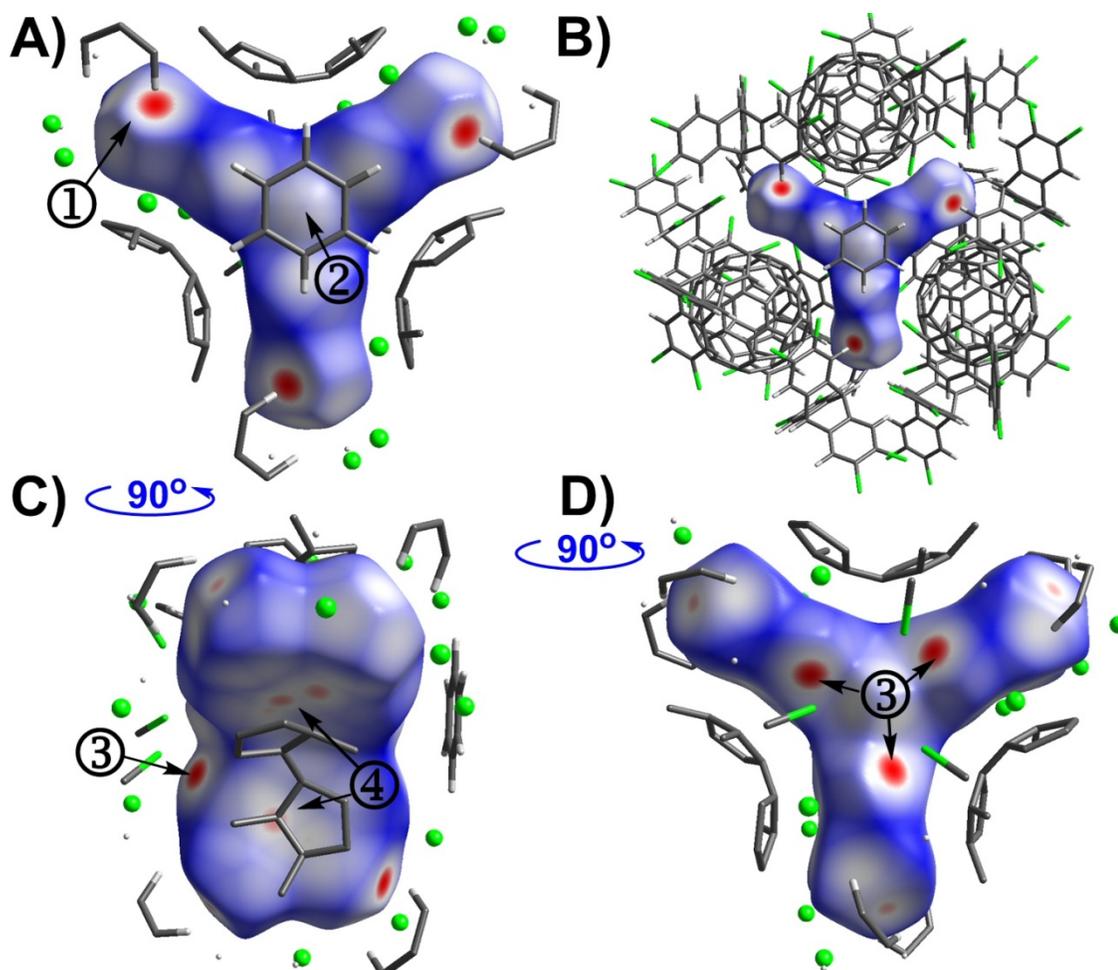


Figure 66: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226. **A)** L'étiquette ① montre des taches rouges qui résultent de contacts rapprochés Cl...H. L'étiquette ② identifie une molécule de benzène recouvrant un hydrogène situé en tête de pont. **B)** Vue de l'environnement moléculaire du triptycène considéré. **C)** Rotation de 90° en rapport à l'image A. L'étiquette ③ identifie des points qui résultent des contacts H...Cl réciproques de ceux identifiés par l'étiquette ①. L'étiquette ④ indique des contacts rapprochés $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** Rotation de 90° par rapport à l'image C.

L'examen des Figure 66C et D permet de noter la présence de taches rouges (étiquette ③) résultent de contacts rapprochés ayant lieu entre des atomes d'hydrogène du triptycène sous la surface et des atomes de chlore liés à des molécules de triptycène entourant cette surface. Il s'agit des contacts réciproques de ceux mis en évidence par l'étiquette ①. À la Figure 66C, on observe de petits points rouges qui indiquent la présence de contacts rapprochés avec le fullerène (étiquette ④). Il s'agit là des mêmes interactions que celles observées à la Figure 64B.

La Figure 67 illustre le positionnement relatif des molécules d'hexachlorotriptycène associées entre elles via des interactions Cl \cdots H. La distance séparant les atomes de chlore et d'hydrogène est de 2.772 Å, ce qui est sensiblement plus court que la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (2.95 Å). Il y a des interactions avec des molécules voisines sur les deux faces latérales du triptycène. Par ailleurs, il est donné de voir à la Figure 67A que le centroïde de la molécule de benzène est séparé de l'atome d'hydrogène localisé en tête de pont par une distance de 2.876 Å. Cette valeur est représentative d'une interaction C-H \cdots π .

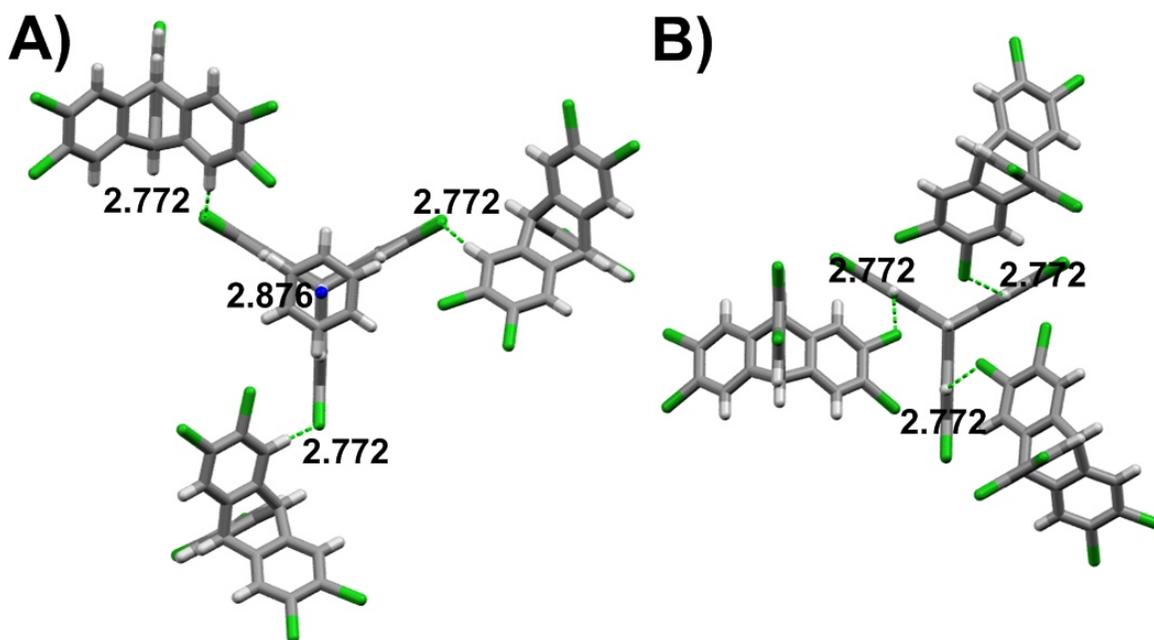


Figure 67: Contacts Cl \cdots H (en Å) dans le cristal JW1226. **A)** Vue du côté surmonté par une molécule de benzène. **B)** Vue du côté opposé.

9.1.4- Constatations générales

Suivant l'analyse de la structure JW1226, voici quelques commentaires qui résument les observations faites quant aux types d'interactions responsables de l'association supramoléculaire. Il y a présence d'empilements de type π entre les bras du triptycène et la surface du C₆₀. Les triptycènes sont associés entre eux par des interactions C-H \cdots Cl. Il y a une interaction C-H \cdots π entre une molécule de benzène et un atome d'hydrogène situé en tête de pont du triptycène. Il n'y a pas de contacts

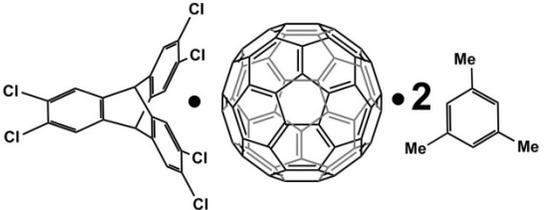
rapprochés entre les atomes de chlore et la surface du C₆₀. Il n'y a pas d'interactions Cl...Cl entre les molécules de triptycène.

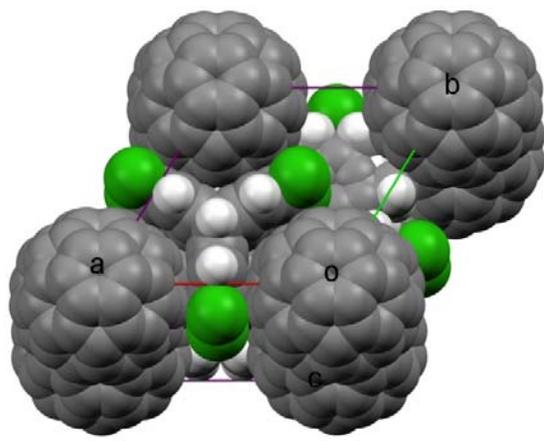
9.2- Structure du cristal JW1231, C₆₀ • C₂₀H₈Cl₆ • 2 C₉H₁₂

9.2.1- Analyse générale

En employant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexachlorotriptycène s'associe avec le C₆₀ et le 1,3,5-triméthylbenzène pour former des cristaux composés d'un ratio moléculaire de 1:1:2. Il s'agit d'un système cristallin de type hexagonal d'un groupe d'espace *P63mc*. Outre les paramètres de maille usuels, compilés dans le Tableau 36, il est approprié d'y adjoindre la distance séparant deux molécules de fullerène au travers l'un des bras du triptycène qui est de 13.112 Å.

Tableau 36: Données cristallographiques du cristal C₆₀ • C₂₀H₈Cl₆ • 2 C₉H₁₂ (JW1231)

	
Système cristallin	Hexagonal
Groupe d'espace	<i>P63mc</i>
$a = b$	13.1122(3) Å
c	19.8383(8) Å
$\alpha = \beta$	90°
γ	120°
Volume	2953.83(15)Å ³
Densité (calculée)	1.599 g/cm ³
R ₁	0.0828
wR ₂	0.2091
Distance C ₆₀ -C ₆₀ bras	13.112 Å
Distance C ₆₀ -C ₆₀ tranche	9.919 Å



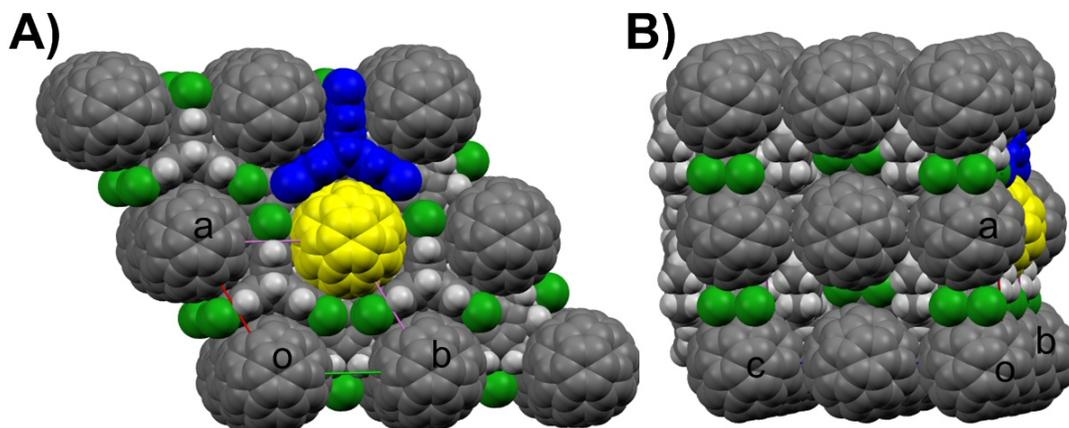


Figure 68: Réseau tridimensionnel du cristal JW1231. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules de triptycène ceinturent un C_{60} dépeint en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches.

La Figure 68 illustre l'arrangement des molécules au sein du cristal JW1231. À l'intérieur d'une tranche, chaque molécule de C_{60} est ceinturée par trois molécules d'hexachlorotriptycène. Un exemple particulier est exhibé à la Figure 68A alors que le fullerène, dépeint en jaune, est entouré par trois triptycènes. Par ailleurs, chaque molécule de triptycène englobe une section des C_{60} qui s'insèrent dans les cavités. Ces tranches se superposent pour compléter la troisième dimension du réseau tel que cela est illustré à la Figure 68B. Il y a contact entre les molécules de C_{60} d'une tranche à l'autre qui sont séparées de 9.919 Å. Les molécules de 1,3,5-triméthylbenzène sont insérées entre les tranches et surmontent les atomes d'hydrogène situés en tête de pont des molécules de triptycène.

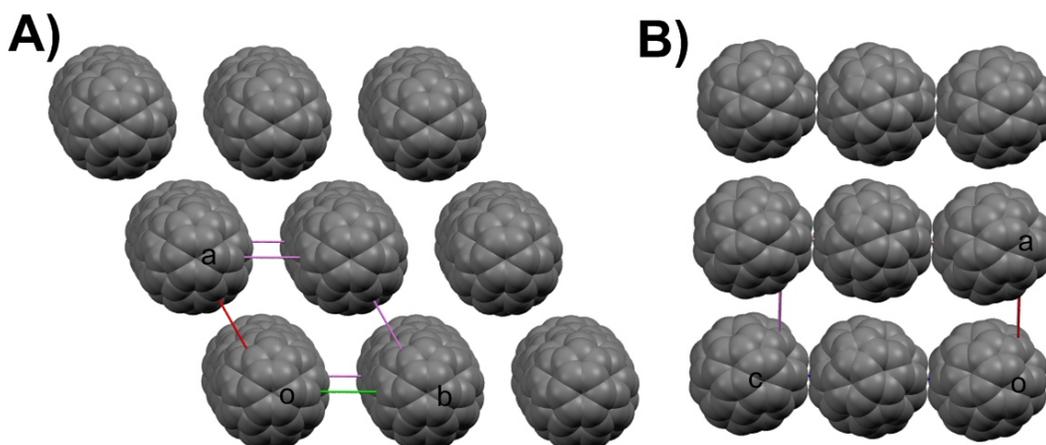


Figure 69: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1231. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches.

La Figure 69A exhibe la dispersion des molécules de C_{60} à l'intérieur d'une tranche du réseau cristallin. De ce point de vue, il n'y a pas de contacts entre les fullerènes. Cela découle de l'intercalation des hexachlorotriptycènes entre les molécules de C_{60} . Une vue selon le plan **aoc** (Figure 69B) exhibe l'agencement colonnaire de C_{60} suivant la superposition des tranches.

La Figure 70 présente les distances entre le centroïde du C_{60} et certains atomes de l'hexachlorotriptycène ceinturant le fullerène. Les données sont consignées dans le Tableau 37. La distance atome-centroïde (distance AC) pour l'atome de chlore Cl23 est de 6.914 Å alors qu'elle est de 6.902 Å pour l'atome Cl24. La longueur résiduelle A est de 1.86 Å pour l'atome Cl23 et de 1.85 Å pour l'atome Cl24. Ces données indiquent qu'il n'y a pas de contact rapproché significatif entre ces atomes et la surface du fullerène. La longueur résiduelle B est de 1.74 Å pour Cl23 et de 1.73 Å pour l'atome Cl24. Considérant que le rayon de van der Waals de l'atome de chlore est de 1.75 Å, on peut conclure à une légère interpénétration de ces atomes avec la surface du C_{60} . L'angle défini par les atomes C23-Cl23-centroïde est de 71.74° et de 71.81° pour les atomes C24-Cl24-centroïde.

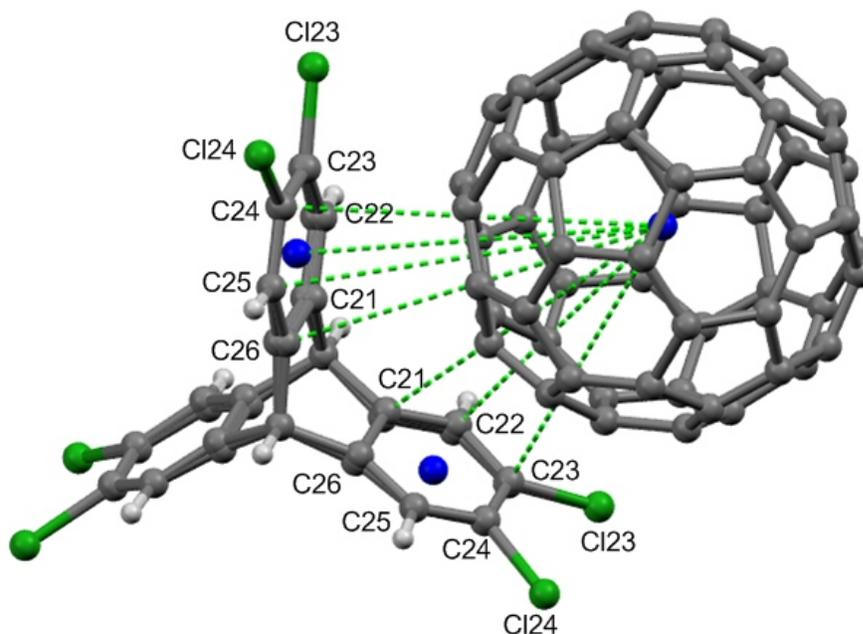


Figure 70: Positionnement relatif d'une molécule d'hexachlorotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1231.

Les atomes de carbone C23 et C24, situés aux extrémités du squelette carboné, sont très rapprochés de la surface du fullerène. La distance AC pour l'atome C23 est de 6.582 Å alors qu'elle est de 6.567 Å pour l'atome C24. La longueur résiduelle A est de 1.53 Å pour l'atome C23 et de 1.52 Å pour l'atome C24. Ces données, qui sont en deçà de la valeur du rayon de van der Waals d'un atome de carbone (1.70 Å), indiquent qu'il y a des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes et la surface du fullerène.

Tableau 37: Distances séparant le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexachlorotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1231

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
Cl23	6.914	1.86	1.74
Cl24	6.902	1.85	1.73
C21	6.943	1.89	1.77
C22	6.761	1.71	1.59
C23	6.582	1.53	1.41
C24	6.567	1.52	1.40
C25	6.790	1.74	1.62
C26	6.981	1.93	1.81

Les atomes C22 et C25, qui sont positionnés plus à l'intérieur du triptycène, sont plus éloignés du fullerène que ceux situés en périphérie de la molécule. La distance AC pour l'atome C22 est de 6.761 Å, ce qui correspond à des longueurs résiduelles A et B respectives de 1.71 Å et de 1.59 Å. Des mesures analogues sont observées dans le cas de l'atome C24. La distance AC est de 6.790 Å alors que les longueurs résiduelles A et B sont de 1.74 Å et 1.62 Å. Sur la base des critères établis plus haut, on peut conclure à un contact superficiel entre ces atomes et la surface du C₆₀. Les atomes C21 et C26 sont encore plus éloignés du fullerène. Les longueurs résiduelles B de ces atomes sont respectivement de 1.77 Å et de 1.81 Å, ce qui exclut des interactions avec le nuage électronique du fullerène. La mesure de l'espacement entre le centroïde de l'un des bras de l'hexachlorotriptycène et de l'atome C4 est une approximation de la distance entre le cycle aromatique et la surface du fullerène (Figure 71). Cette distance est de 3.222 Å.

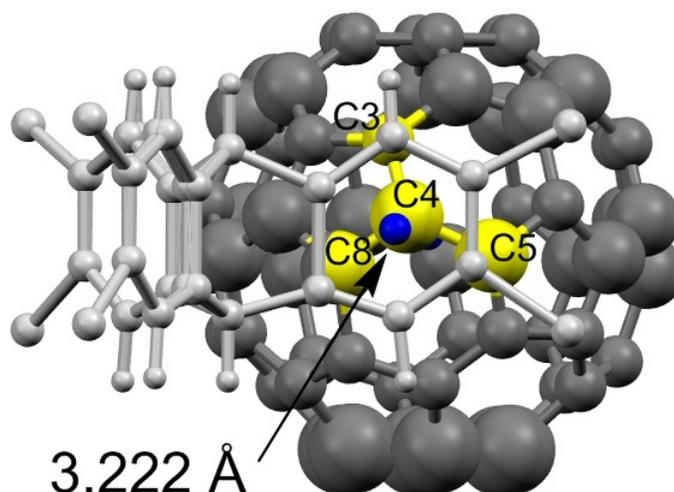


Figure 71: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. Ce bras recouvre les atomes C3, C4, C5 et C8 (liens 5,6 et 6,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexachlorotriptycène. La distance entre ce point et l'atome C4 est de 3.222 Å.

Tel que cela est consigné dans le Tableau 38, l'angle de déviation à la tangente est d'environ 8° . L'incertitude liée à la position des atomes C21 et C26 diminue la précision de cette mesure. Il en résulte un écart de 1.53° entre les valeurs de α_1 (7.49°) et de α_2 (9.02°). Il n'en demeure pas moins que les angles mesurés sont inférieurs à celui mesuré dans le cristal JW1226 (11.2°).

Tableau 38: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231

Atome	Distance AC (Å)					
C21	6.943					
C22	6.761					
C23	6.582					
C24	6.567					
C25	6.790					
C26	6.981					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 ($^\circ$)	α_1 et α_2 ($^\circ$)	α ($^\circ$)	Dist. ACC (Å)
C21-C26	2	6.625	82.51, 99.02	7.49, 9.02	8.3	6.567 (C24)

9.2.2- Surface d'Hirshfeld de l'hexachlorotriptycène

L'étude du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld du triptycène s'avère quelque peu hasardeuse vu la désorganisation des molécules de 1,3,5-triméthylbenzène qui entourent les arrêtes du triptycène. Les taches rouges dépeintes à la Figure 72A sont issues principalement de contacts H...H et H...Cl dont l'analyse est futile vu le désordre des molécules de solvant. Malgré ce fait, on peut tout de même mesurer la distance séparent le centroïde du 1,3,5-triméthylbenzène de l'atome d'hydrogène situé en tête de pont du triptycène étudié (Figure 72A, étiquette ①) qui est de 2.777 Å. La Figure 72B exhibe la topologie des contacts rapprochés prenant place entre le triptycène et l'un des C₆₀.

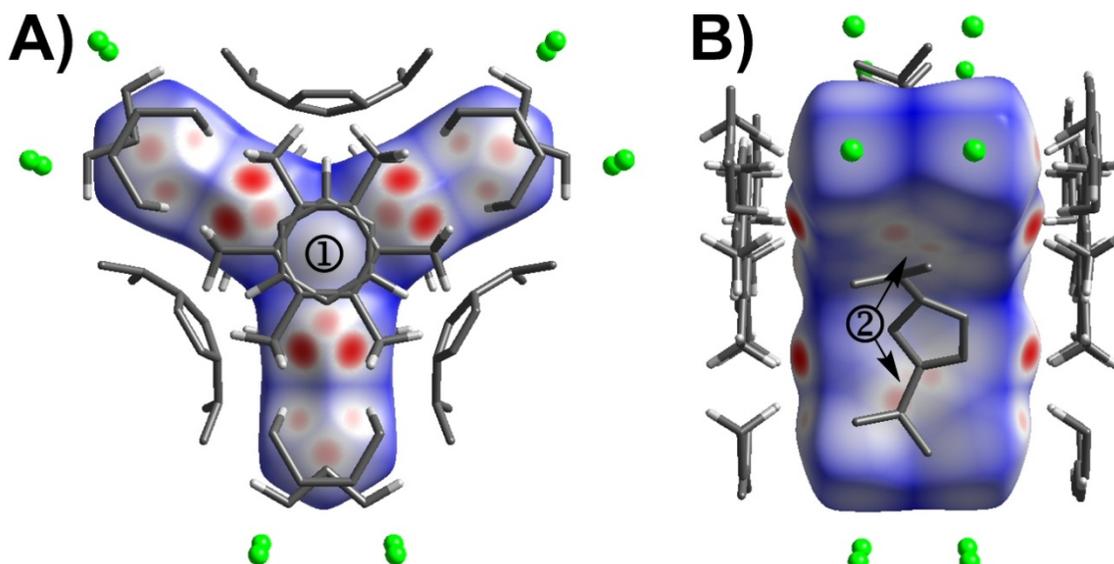


Figure 72: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. **A)** L'étiquette ① identifie le 1,3,5-triméthylbenzène qui surmonte un atome d'hydrogène situé en tête de pont. **B)** L'étiquette ② marque des taches rouges qui indiquent la présence de contacts rapprochés C_{triptycène}...C_{fullerène}.

L'examen des graphiques 2D permet de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés. La Figure 73A illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld. La Figure 73B est une représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface. En analysant ce graphique, il est donné d'observer qu'une grande quantité de paires (d_i , d_e) qui possèdent des valeurs de d_i et

d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'extrémité de la distribution, qui est identifiée par l'étiquette ①, est localisée sur le point ($d_i = 1.70$ Å, $d_e = 1.53$ Å). Ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (appartenant au C_{60}) avec d'autres atomes de carbone situés à l'extérieur de la surface (appartenant aux triptycènes).

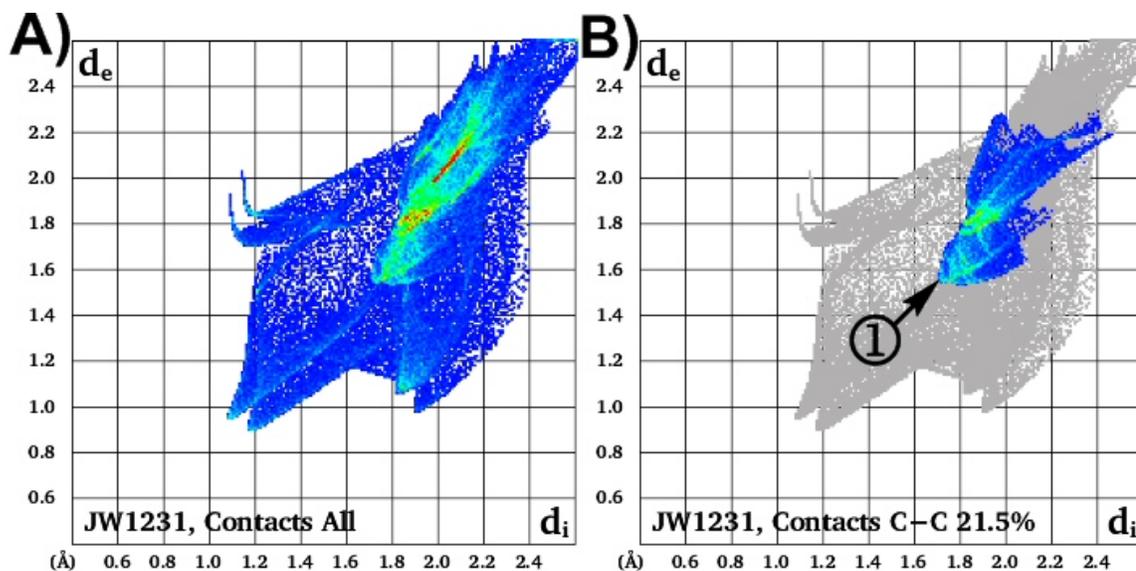


Figure 73: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. **B)** Détail des points découlant des contacts C...C intermoléculaires. L'étiquette ① exhibe l'extrémité de la zone identifiant des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes.

9.2.3- Constatations générales

Dans le cristal étudié, il y a des empilements de type π entre les bras du triptycène et la surface du C_{60} . De plus, il y a présence d'une interaction C-H... π entre une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène et un atome d'hydrogène situé en tête de pont du triptycène. Au sein de l'arrangement moléculaire, il n'y a pas de contacts rapprochés entre les atomes de chlore et la surface du C_{60} . De même, il y a absence d'interactions Cl...Cl entre les hexachlorotriptycènes.

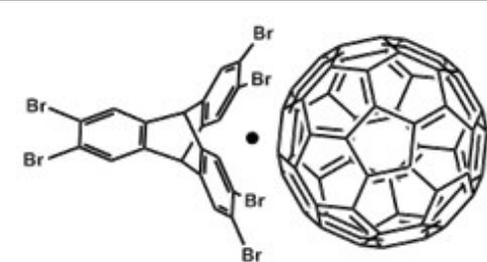
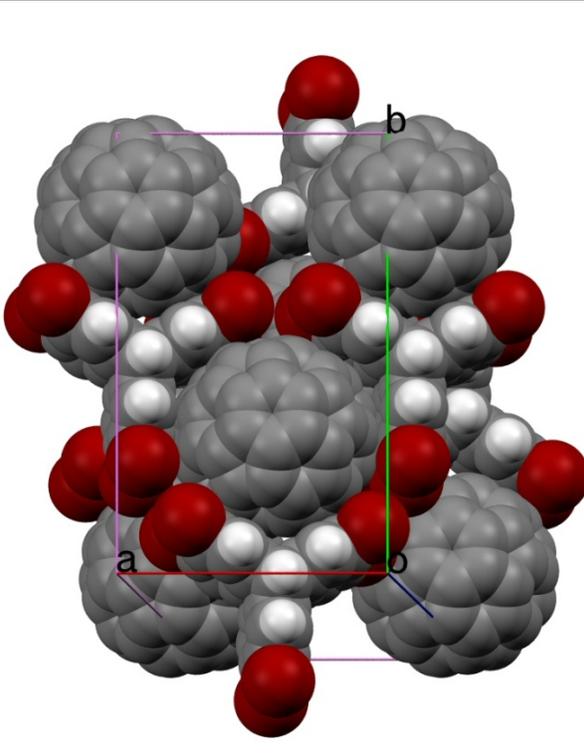
***10- Association du C₆₀ avec
l'hexabromotriptycène***

10.1- Structure du cristal JW1355, $C_{60} \bullet C_{20}H_8Br_6$

10.1.1- Analyse générale

En employant comme solvant le 1,1,2,2-tétrachloroéthane lors de la cristallisation dans un tube à échantillon étiré, l'hexabromotriptycène s'associe avec le C_{60} pour former des cristaux composés exclusivement du fullerène et du dérivé triptycényle dans un ratio de 1:1. L'arrangement obtenu est monoclinique et est défini par le groupe d'espace $C2/c$. Les paramètres de maille usuels sont compilés dans le Tableau 39.

Tableau 39: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \bullet C_{20}H_8Br_6$ dans le cristal JW1355

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$C2/c$	
a	13.3935(3) Å	
b	22.8485(4) Å	
c	15.5573(3) Å	
α, γ	90°	
β	106.4973(8)°	
Volume	4564.8(8) Å ³	
Densité (calculée)	2.107 g/cm ³	
R_1	0.0412	
wR_2	0.0987	
Distance C_{60} - C_{60} bras	13.242 Å	

La Figure 74 illustre une section du cristal JW1355. Le réseau peut être décrit comme résultant de la superposition de tranches composées d'hexabromotriptycène et de C_{60} dans un ratio équimolaire. Le détail de l'une de ses tranches est illustré à la Figure 74A. Dans cette image, il est possible de constater que chaque molécule de C_{60}

est entourée par trois molécules de triptycène. De même, nous pouvons observer l'arrangement réciproque ou chaque molécule de triptycène est entourée par trois molécules de C_{60} .

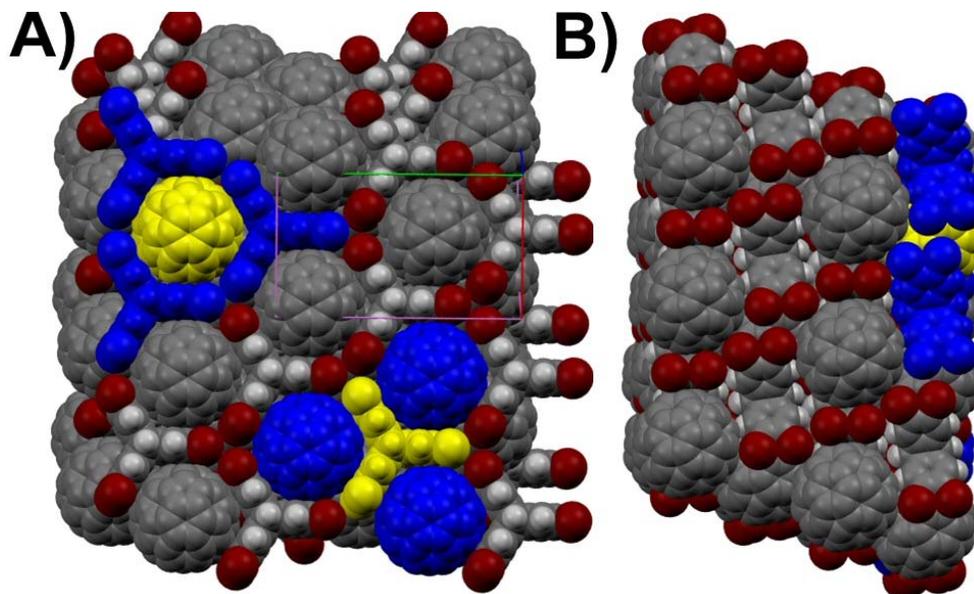


Figure 74: Détail du réseau observé dans le cristal JW1355. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque C_{60} est ceinturé par trois molécules d'hexabromotriptycène. **B)** Juxtaposition des tranches.

Dans cette figure, on peut constater que les fullerènes se logent à l'intérieur des cavités concaves des triptycènes. Ces dernières molécules semblent liées entre elles par le biais des atomes de brome qui convergent les uns vers les autres. Cependant, nous verrons plus loin que ces atomes sont trop distants les uns des autres pour conclure à la présence d'interactions $Br \cdots Br$. La Figure 74B illustre l'agencement de ces tranches de façon à compléter la troisième dimension de l'arrangement moléculaire.

La dispersion des molécules de C_{60} à l'intérieur du réseau est illustrée à la Figure 75. À travers l'un des bras du triptycène, les fullerènes sont distants de 13.242 Å. Il s'agit là d'une distance un peu plus courte que celle observée au travers l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226 qui est de 13.329 Å. À la Figure 75C, on peut noter que les molécules de C_{60} s'arrangent en zigzag le long d'un plan. Les distances qui séparent les centroïdes des fullerènes passent de 9.985 Å à 10.158 Å de façon alternée. Dans le cas de la première valeur, il s'agit d'une distance très courte qui

se rapproche de ce qui a été mesuré dans le cristal de C_{60} cubique à face centrée (9.94 Å). Dans le second cas, la valeur mesurée est comprise entre 10.10 Å et 10.34 Å, ce qui permet d'identifier un contact superficiel entre les fullerènes impliqués.

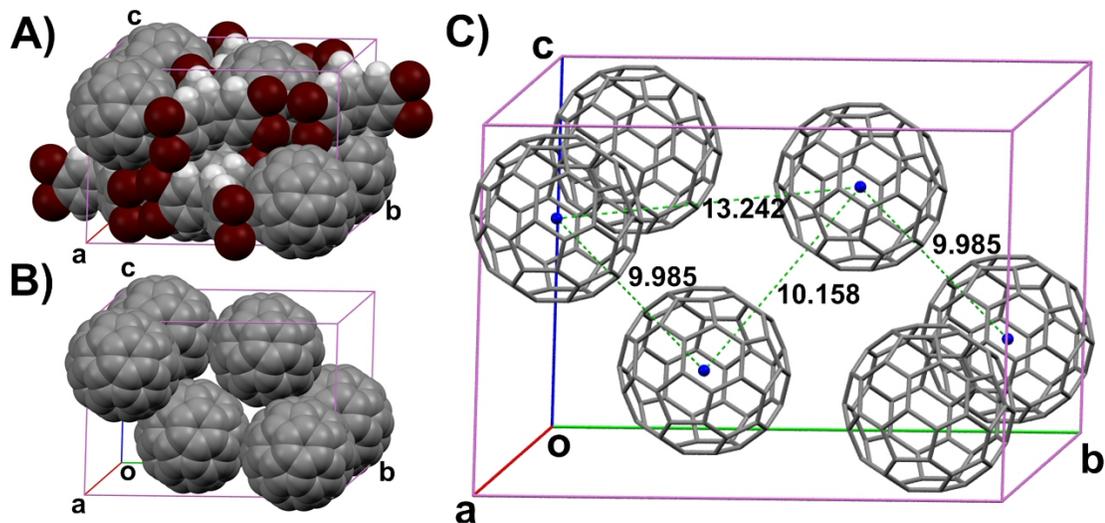


Figure 75: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** Molécules composant la maille élémentaire. **B)** Représentation de type occupation de l'espace des C_{60} dans une maille élémentaire. **C)** Représentation de type bâtonnets des C_{60} dans une maille élémentaire (distances en Å).

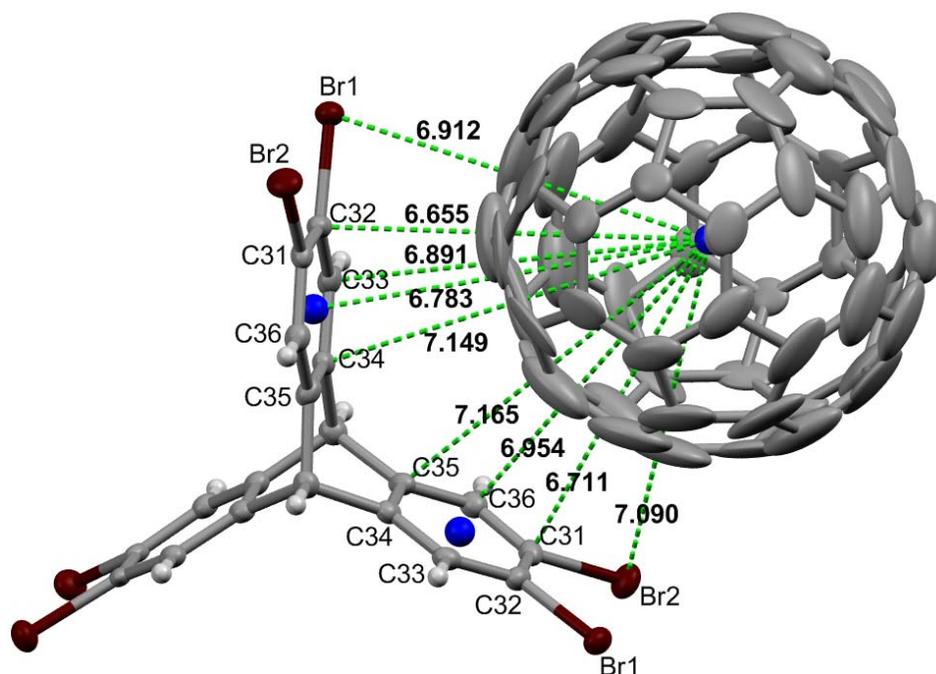


Figure 76: Positionnement relatif d'une molécule d'hexabromotriptycène et de C_{60} dans le cristal JW1355. Illustration des distances (en Å) entre le centroïde du C_{60} et certains atomes de l'hexabromotriptycène.

La Figure 76 illustre la distance entre le centroïde du C_{60} et certains atomes de l'hexabromotriptycène ceinturant le fullerène. À noter que les trois molécules de C_{60} qui entourent le dérivé triptycényle n'adoptent pas exactement la même disposition par rapport à la surface de cette molécule hôte. Cependant, l'analyse des distances révèle des données équivalentes quelle que soit la cavité étudiée. Afin d'alléger le texte, une seule cavité est analysée en détail.

Tel que cela est consigné dans le Tableau 40, la distance atome-centroïde pour l'atome Br1 est de 6.912 Å alors qu'elle est de 7.090 Å pour l'atome Br2. La longueur résiduelle A est de 1.86 Å pour l'atome Br1 et de 2.04 Å pour l'atome Br2. Compte tenu du rayon de van der Waals de l'atome de brome (1.85 Å), l'atome Br1 se trouve à la limite d'un contact rapproché significatif. Il est possible de proposer l'existence d'une interaction de type $Br \cdots \pi$ entre cet atome et la surface du C_{60} . Pour l'atome Br2, les données indiquent qu'il n'y a définitivement pas de contacts entre cet atome et la surface du fullerène. La longueur résiduelle B est de 1.92 Å pour l'atome Br2. Selon les critères établis, il n'y a pas de contact rapproché significatif entre la surface du C_{60} et l'atome Br2 qui est trop éloigné du fullerène pour qu'il y ait quelque interaction. L'angle défini par les atomes C32-Br1-centroïde est de 74.34° et est de 70.84° pour les atomes C31-Br2-centroïde.

Les atomes de carbone C31 et C32, situés aux extrémités du squelette carboné, sont très rapprochés de la surface du fullerène. La distance AC pour l'atome C32 est de 6.655 Å alors qu'elle est un peu plus grande pour l'atome C31 à 6.711 Å. La longueur résiduelle A est de 1.61 Å pour l'atome C32 et de 1.66 Å pour l'atome C31. Ces données, qui sont en deçà de la valeur du rayon de van der Waals d'un atome de carbone (1.70 Å), indiquent la présence de contacts rapprochés significatifs entre ces atomes et la surface du fullerène. Les atomes C33 et C36, qui sont positionnés plus à l'intérieur de la structure du triptycène, sont plus éloignés du fullerène que ceux situés en périphérie de la molécule. La distance AC pour l'atome C33 est de 6.891 Å alors qu'elle est de 6.954 Å pour l'atome C36. Cela correspond à des longueurs résiduelles A respectives de 1.84 Å

et de 1.90 Å. Il n'y a donc pas de contact rapproché significatif entre ces atomes et la surface du C₆₀. Par ailleurs, les longueurs résiduelles B sont respectivement de 1.72 Å et de 1.78 Å. Selon les critères établis, ces données indiquent qu'il n'y a pas de contacts superficiels, bien que ces atomes soient situés relativement près de la surface du fullerène. Les atomes C34 et C35 sont encore plus éloignés du fullerène que les autres atomes de carbone constituant les cycles aromatiques à six membres. Les longueurs résiduelles B de ces atomes sont de 1.98 Å et 2.00 Å, ce qui fait dire qu'ils sont trop éloignés pour qu'il y ait interaction avec le nuage électronique du fullerène.

Tableau 40: Distances séparant le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexabromotriptycène situés près de la surface du fullerène

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
Br1	6.912	1.86	1.74
C32	6.655	1.61	1.49
C33	6.891	1.84	1.72
C34	7.149	2.10	1.98
Centroïde	6.783	1.73	1.61
C35	7.165	2.12	2.00
C36	6.954	1.90	1.78
C31	6.711	1.66	1.54
Br2	7.090	2.04	1.92
H33	6.087	1.04	0.92

La contribution de tous les atomes de carbone composant les cycles aromatiques à six membres est reflétée par le centroïde de ces cycles. La distance AC mesurée est de 6.783 Å dans le cas de ce centroïde. Cette valeur correspond à des longueurs résiduelles A et B de 1.73 Å et de 1.61 Å. Suivant ces observations, il est possible de supposer la présence d'interactions non covalentes de type π impliquant le fullerène et les bras aromatiques des triptycènes englobant le C₆₀. Vu leur proximité avec la surface, ce sont les atomes C31 et C32, situés en périphérie du triptycène, qui sont les plus impliqués dans cette interaction non covalente.

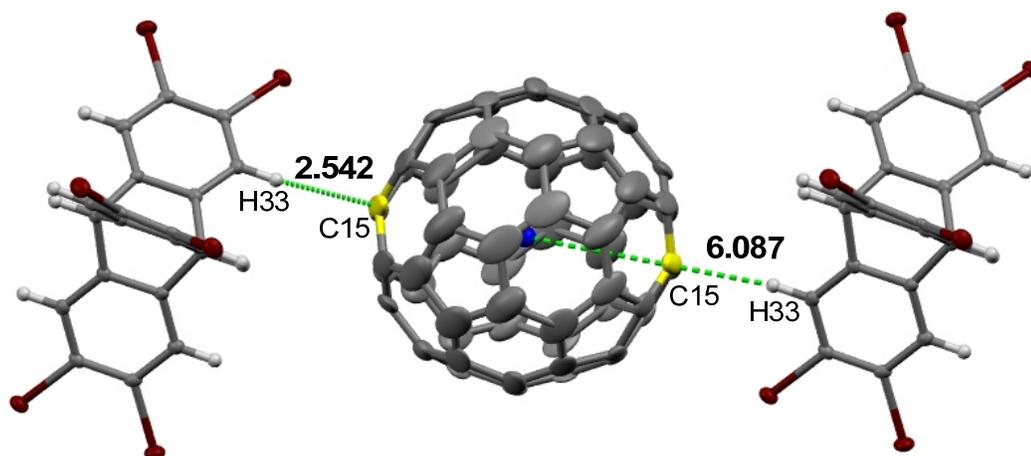


Figure 77: Contact rapproché impliquant les atomes H33 et C15 dans le cristal JW1355 (distances en Å).

À la Figure 77, on observe la présence d'un contact rapproché significatif qui implique l'atome d'hydrogène H33. Cet atome présente une distance AC de 6.087 Å, ce qui équivaut à des longueurs résiduelles A et B de 1.04 Å et 0.92 Å. Compte tenu du rayon de van der Waals propre à l'atome d'hydrogène (1.20 Å), il y a là présence d'un contact rapproché significatif découlant d'une interaction de type C-H \cdots π . La distance entre l'atome H33 et l'atome C15 est de 2.542 Å, valeur qui est inférieure à la somme du rayon de van der Waals de ces deux atomes (2.90 Å).

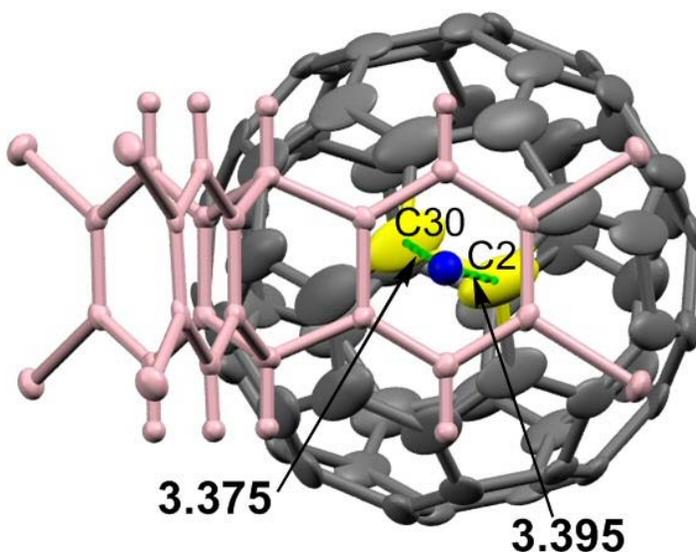


Figure 78: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. Ce bras recouvre les atomes C2 et C30 (lien de type 5,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexabromotriptycène (distances en Å).

La Figure 78 illustre le superposition de l'un des cycles aromatiques de l'hexabromotriptycène recouvrant le C₆₀. Ce cycle surmonte les atomes C2 et C30 qui sont liés entre eux par un lien de type 5,6. La distance entre l'atome C2 et le centroïde considéré est de 3.395 Å alors que la distance entre l'atome C30 et ce centroïde est de 3.375 Å. Ce sont là des grandeurs qui sont dans le domaine des empilements de type π impliquant des fullerènes (3.0 à 3.5 Å).⁵⁹ Tel que cela est consigné dans le Tableau 41, l'angle de déviation à la tangente est de 11.6°. Il s'agit d'un mode de recouvrement de type 2.

Tableau 41: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355

Atome	Distance AC (Å)					
C31	6.711					
C32	6.655					
C33	6.891					
C34	7.149					
C35	7.165					
C36	6.954					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C31-C36	2	6.783	78.44, 101.69	11.56, 11.69	11.6	6.655 (C32)

10.1.2- Surface d'Hirshfeld du C₆₀

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C₆₀ dépeint la totalité des contacts intermoléculaires impliquant le fullerène. L'étiquette ① de la Figure 79A exhibe le positionnement des dérivés triptycényles qui ceinturant le C₆₀. L'étiquette ② indique une zone qui dépeint l'importance du contact rapproché impliquant l'atome H33 et la surface du fullerène. L'étiquette ③ révèle un contact avec une molécule de C₆₀ située à l'extérieur de la surface d'Hirshfeld. Par ailleurs, on peut voir dans cette figure des atomes de brome qui s'enfoncent dans la surface (étiquette ④) sans pour autant présenter les évidences de contacts rapprochés significatifs.

L'image dépeinte à la Figure 79B montre l'environnement moléculaire autour de la surface d'Hirshfeld. La Figure 79C révèle des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre le fullerène et des atomes de brome (étiquette ⑤) et de carbone (étiquette ⑥) appartenant à des dérivés triptycène ceinturant le C_{60} . Il est possible d'observer le positionnement relatif de la molécule de fullerène sous la surface d'Hirshfeld à la Figure 79D.

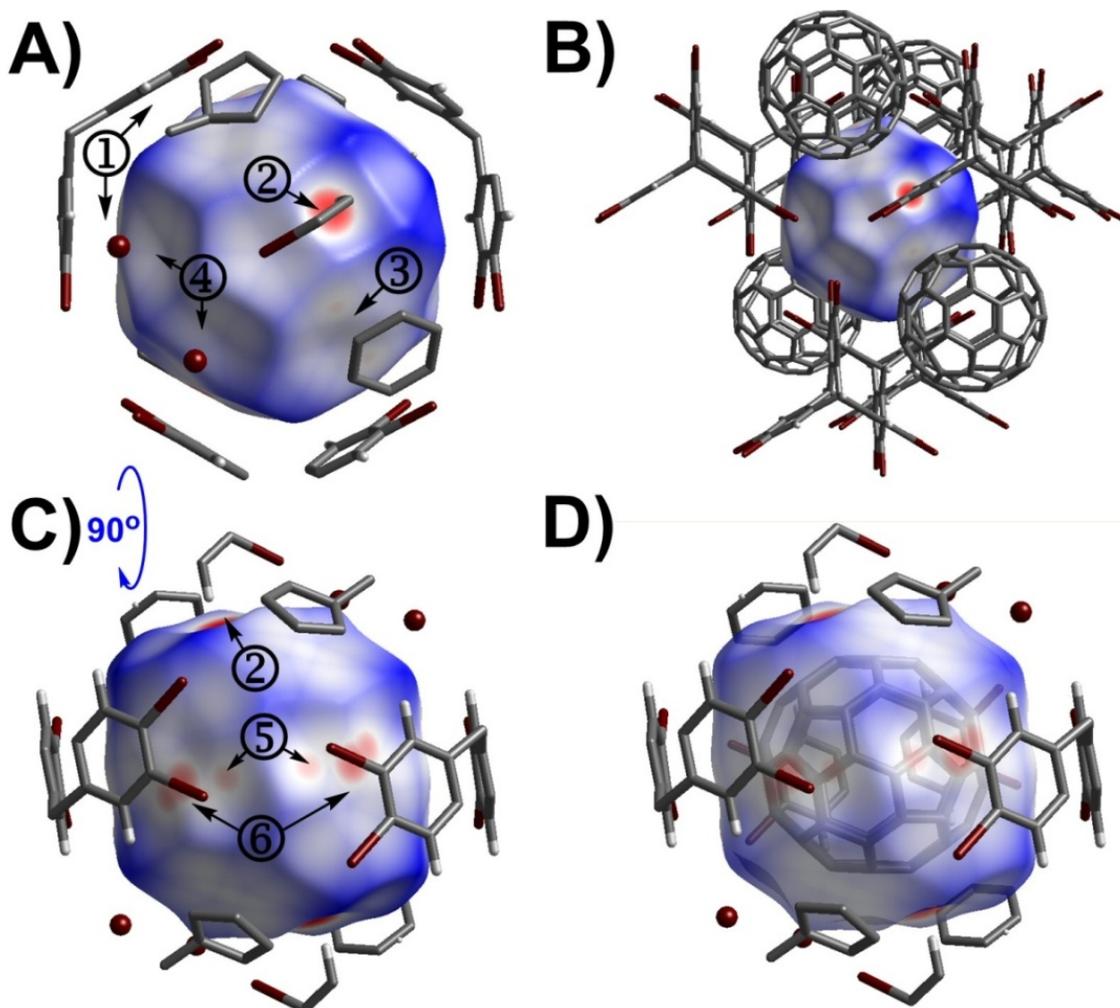


Figure 79: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** L'étiquette ① montre une section de hexabromotriptycène ceinturant le C_{60} . L'étiquette ② exhibe une tache rouge intense qui résulte d'une interaction $C-H \cdots \pi$. L'étiquette ③ indique un point rouge qui identifie un contact entre des molécules de C_{60} . L'étiquette ④ montre les surfaces concaves qui résultent de la proximité d'atomes de brome. **B)** Illustration des molécules entourant le C_{60} . **C)** L'étiquette ⑤ indique des taches rouges issues de contacts $Br \cdots C$. L'étiquette ⑥ montre des taches rouges qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. **D)** Illustration du C_{60} sous la surface d'Hirshfeld.

La Figure 80A illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant la molécule de C_{60} . La Figure 80B est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, on remarque une grande quantité de paires (d_i , d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å) ①. Étant donné que plusieurs points respectent le critère de sélection défini plus haut, ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés impliquant certains atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (appartenant au C_{60}) avec d'autres situés l'extérieur de la surface (appartenant à des triptycènes et à des C_{60} voisins).

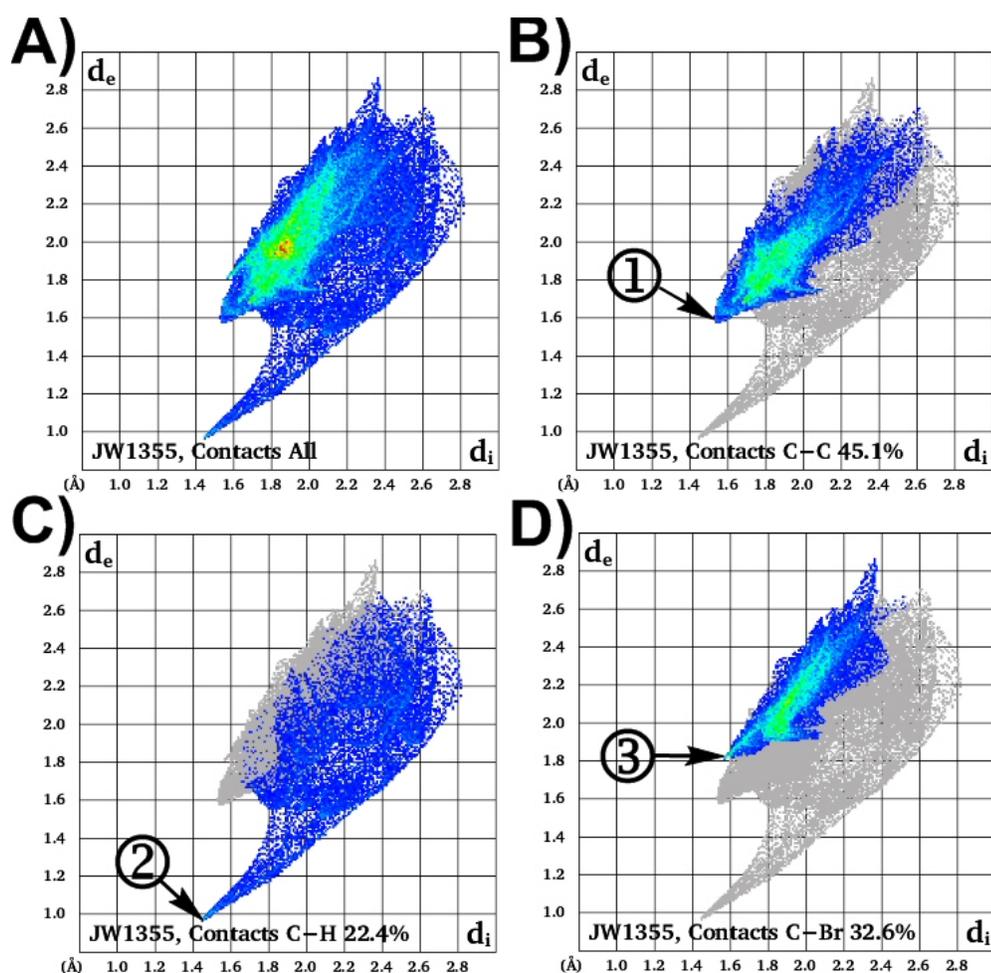


Figure 80: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du C_{60} dans le cristal JW1355. **A)** Totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface. **B)** Contacts interatomiques $C\cdots C$. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone considérée. **C)** Contacts interatomiques $C\cdots H$ (étiquette ②). **D)** Contacts interatomiques $C\cdots Br$ (étiquette ③).

Le graphique dépeint à la Figure 80C illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld (C_{60}) et les atomes d'hydrogène logés à l'extérieur de celle-ci (triptycène). La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 1.44 \text{ \AA}$, $d_e = 0.96 \text{ \AA}$) ② est associée à l'atome H33 tel que décrit précédemment. En comparant les données de ce point avec la valeur du rayon de van der Waals des atomes de carbone (1.70 \AA) et d'hydrogène (1.20 \AA), il y a là présence de contacts rapprochés. À la Figure 80D, l'étiquette ③ exhibe la position de l'extrémité de la lame bleue ($d_i = 1.57 \text{ \AA}$, $d_e = 1.80 \text{ \AA}$). Cette zone particulière révèle quelques paires (C, Br) dont les valeurs sont dans le domaine des contacts rapprochés.

10.1.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène (Figure 81) permet de mettre en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule avec son entourage. L'examen de la Figure 81A révèle la présence de taches rouges (étiquette ①) qui indiquent la présence de contacts rapprochés impliquant les atomes d'hydrogène situés en position *ortho* des atomes de brome. La grande tache rouge, identifiée par l'étiquette ②, est issue du contact impliquant l'hydrogène H33. C'est là la représentation réciproque de ce qui a été observé à la Figure 79A. En procédant à l'examen de l'image de la Figure 81B, il est possible d'observer de petites taches rouges (étiquette ③) qui marquent la présence de contacts rapprochés impliquant des atomes de carbone propres au fullerène et des atomes de brome associés au triptycène (sous la surface). Par ailleurs, un second groupe de taches marque la présence de contacts rapprochés entre les atomes de carbone situés de deux côtés de la frontière (étiquette ④).

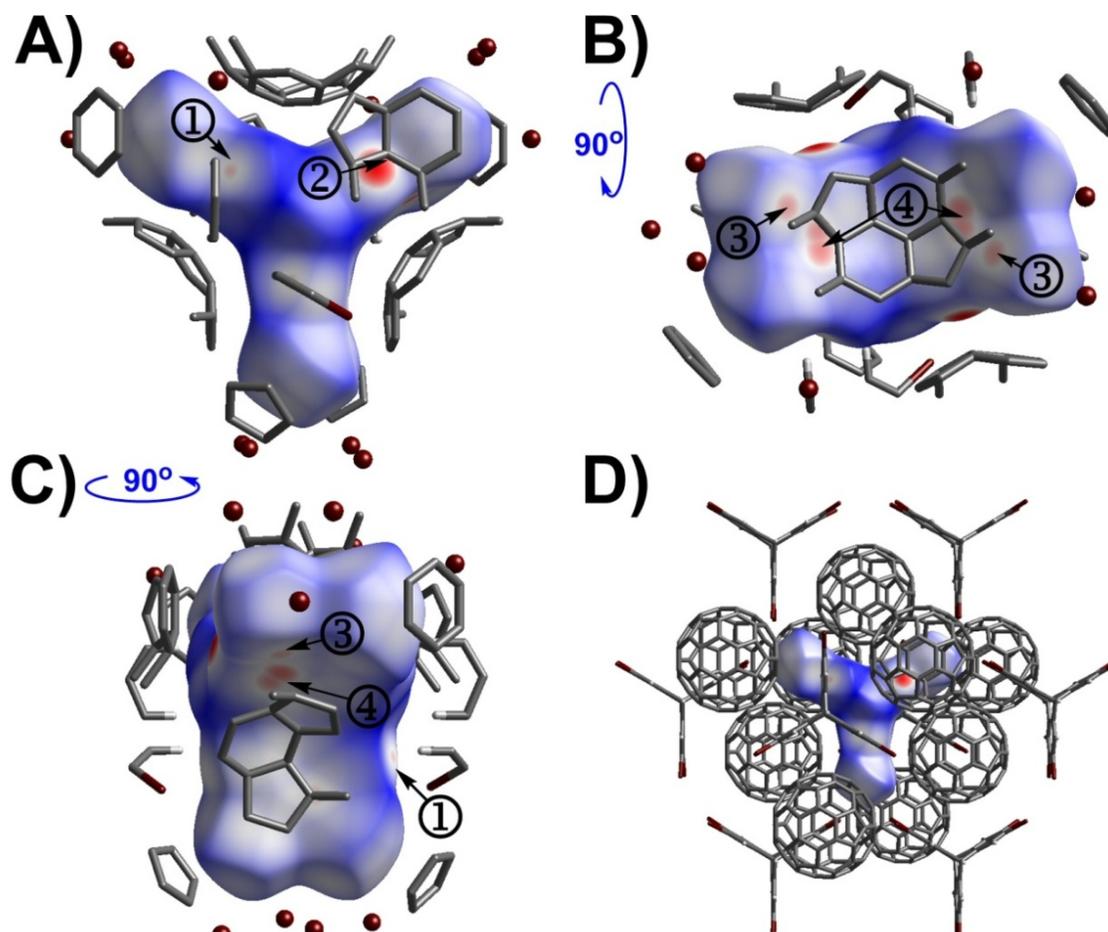


Figure 81: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotrypticène dans le cristal JW1355. **A)** L'étiquette ① indique un point rouge qui résulte d'un contact rapproché $H \cdots Br$. L'étiquette ② montre une grande tache rouge qui indique un contact rapproché $H_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** L'étiquette ③ pointe vers des taches qui résultent de contacts $Br_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ④ exhibe des marques qui identifient des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$ issus des empilements de type π . **C)** Rotation de 90° par rapport à l'image A. **D)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du dérivé triptycényle considéré.

La Figure 82A illustre le graphique 2D des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour de l'hexabromotrypticène. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone de points en forme de griffe ($d_i = 0.97 \text{ \AA}$, $d_e = 1.44 \text{ \AA}$) qui est issue de contacts rapprochés $H_{33} \cdots C_{15_{\text{fullerène}}}$. La Figure 82B est une représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, on note une grande quantité de paires (d_i , d_e) possèdent des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 \AA). L'extrémité de cette zone est localisée sur le point ($d_i =$

1.57 Å, $d_e = 1.52$ Å, étiquette ②). Étant donné que plusieurs points respectent le critère de sélection défini plus haut, ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés entre des atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (dérivé triptycényle) avec d'autres atomes de carbone situés à l'extérieur de la surface (C_{60}).

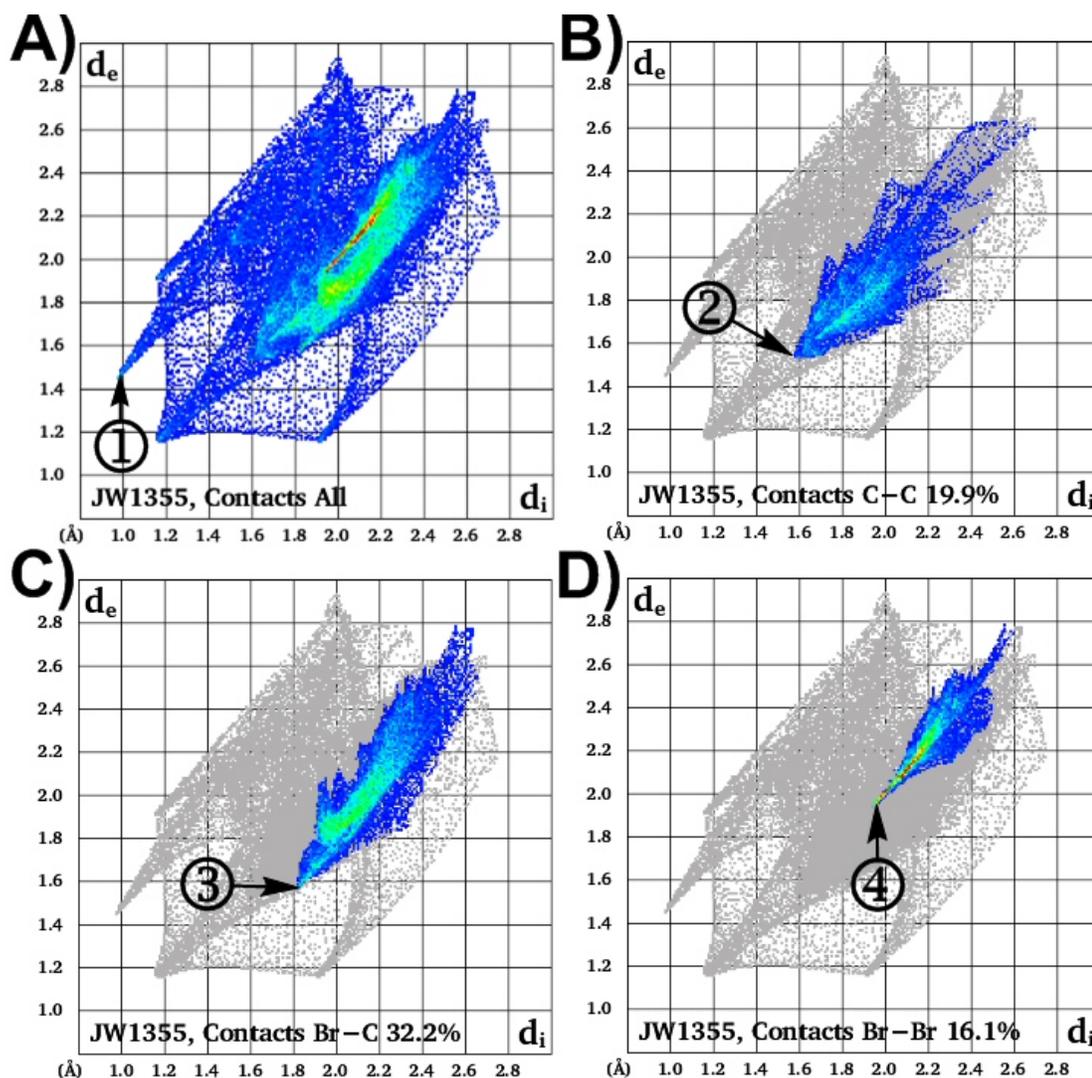


Figure 82: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $H \cdots C_{fullerène}$. **B)** Détail des points (d_i , d_e) qui découlent des contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② identifie les points issus des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. **C)** Contacts interatomiques rapprochés $Br \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ③ pointe vers l'extrémité de la zone construite à partir de ces contacts. **D)** Détail des points qui résultent des contacts $Br \cdots Br$. L'étiquette ④ identifie la région limite où les valeurs (d_i , d_e) sont trop élevées pour conclure à la présence de contacts rapprochés.

Le graphique, dépeint à la Figure 82C, illustre la relation existant entre les atomes de brome situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de carbone logés à l'extérieur de celle-ci (C_{60}). L'extrémité de la zone représentée dans ce graphique est localisée sur le point ($d_i = 1.80 \text{ \AA}$, $d_e = 1.56 \text{ \AA}$). Ces valeurs supportent la présence de contacts rapprochés entre les atomes considérés. Le graphique de la Figure 82D répertorie les paires (d_i , d_e) des contacts entre les atomes de brome. L'extrémité de la pointe est localisée sur le point ($d_i = 1.93 \text{ \AA}$, $d_e = 1.93 \text{ \AA}$). Étant donné que ces valeurs sont plus élevées que le rayon de van der Waals de l'atome de brome (1.85 \AA), il n'y a évidemment pas de contacts rapprochés entre les atomes de brome.

10.1.4- Constatations générales

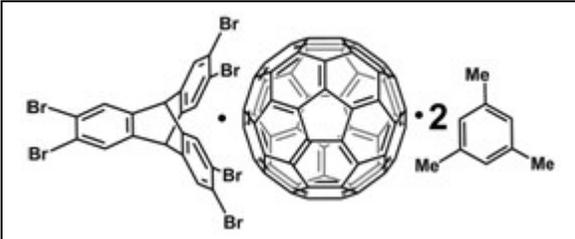
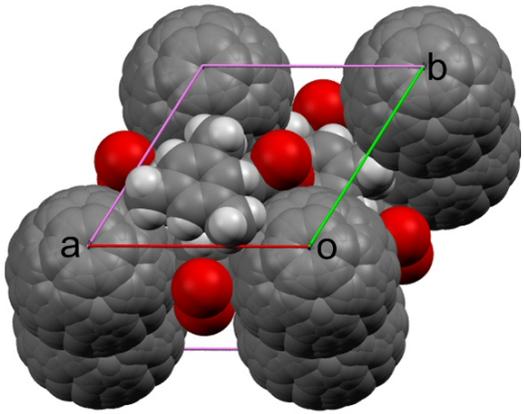
Suivant l'analyse de la structure JW1355, voici quelques commentaires qui résument les observations faites quant aux interactions responsables de l'association supramoléculaire dans le cristal. Il y a présence d'empilements de type π entre les bras du dérivé triptycényle et la surface courbée du C_{60} . De même, il y a des contacts rapprochés entre certains atomes de brome et la surface du C_{60} qui sont associés à des interactions $C-Br \cdots \pi$. De plus, on note qu'il y a présence de contacts rapprochés entre quelques atomes d'hydrogène et la surface du C_{60} qui découlent d'interactions de type $C-H \cdots \pi$. Finalement, il n'y a pas d'interactions entre les atomes de brome dans l'arrangement cristallin.

10.2- Structure du cristal JW1347, $C_{60} \cdot C_{20}H_8Br_6 \cdot 2 C_9H_{12}$

10.2.1- Analyse générale

En utilisant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexabromotriptycène s'associe avec le C_{60} et le 1,3,5-triméthylbenzène pour former des cristaux constitués d'un ratio moléculaire de 1:1:2. Le système cristallin obtenu est de type hexagonal et auquel est associé le groupe d'espace $P63/m$. L'arrangement des molécules dans le cristal s'apparente grandement avec ce qui a été observé dans le cas du cristal JW1231 contenant le triptycène hexachloré.

Tableau 42: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{20}H_8Br_6 \cdot 2 C_9H_{12}$ dans le cristal JW1347

		
Système cristallin	Hexagonal	
Groupe d'espace	$P63/m$	
$a = b$	13.2370(1) Å	
c	20.0401(4) Å	
$\alpha = \beta$	90°	
γ	120°	
Volume	3040.95(7) Å ³	
Densité (calculée)	1.599 g/cm ³	
R_1	0.0400	
wR_2	0.1091	
Distance C_{60} - C_{60} bras	13.237 Å	
Distance C_{60} - C_{60} tranche	10.020 Å	

Dans ce cristal, la distance séparant deux molécules de C_{60} de part en part de l'un des bras d'un hexabromotriptycène est de 13.237 Å. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle notée dans le cristal JW1231 (13.112 Å).

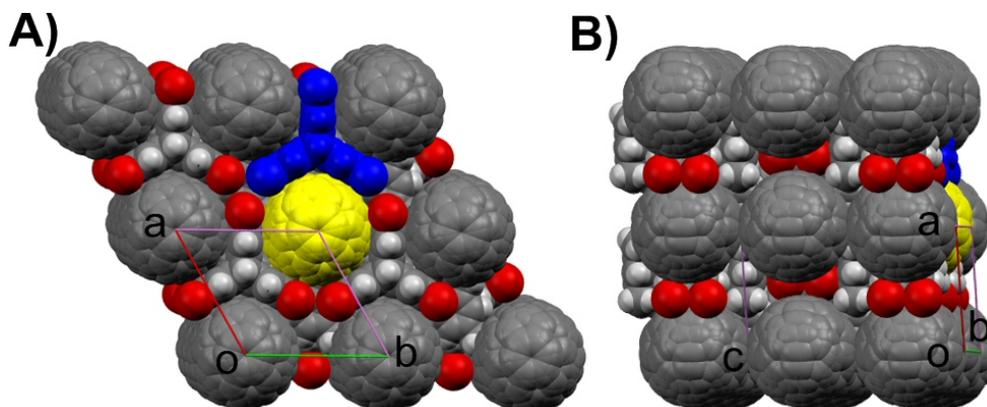


Figure 83: Réseau tridimensionnel du cristal JW1347. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules de triptycène ceignent une molécule de C₆₀ dépeinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches.

La Figure 83 illustre l'arrangement des molécules dans le cristal JW1347. À l'intérieur d'une tranche, chaque C₆₀ est ceinturée par trois molécules d'hexabromotriptycène. Un exemple de cet arrangement est montré à la Figure 83A où le fullerène est encerclé par trois triptycènes. Par ailleurs, chaque molécule d'hexabromotriptycène englobe une section des trois molécules de C₆₀ qui s'insèrent dans les cavités. Ces tranches se juxtaposent pour compléter la troisième dimension du réseau, tel qu'illustré à la Figure 83B. Il y a contact entre les C₆₀ qui se positionnent l'un à côté de l'autre. Ceux-ci sont séparés de 10.020 Å. Cette valeur est légèrement plus élevée que la distance mesurée dans le cristal JW1231 (9.919 Å). Encore une fois, les molécules de 1,3,5-triméthylbenzène sont logées entre les tranches et surmontent les atomes d'hydrogène situés en tête de pont des molécules d'hexabromotriptycène.

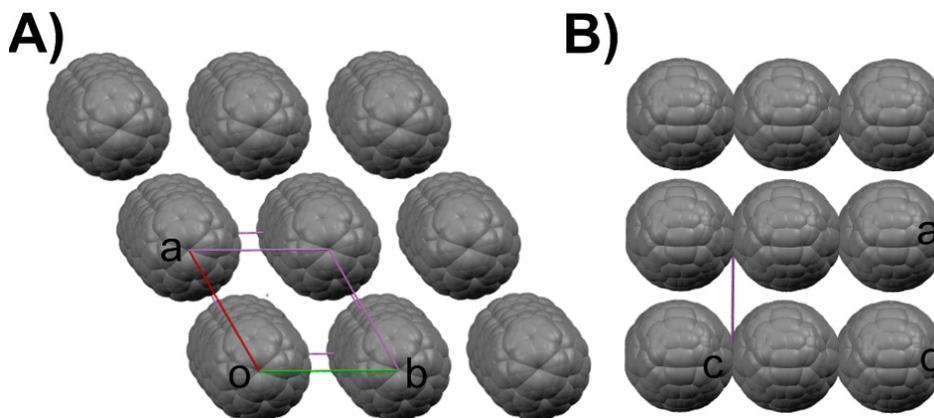


Figure 84: Dispersion des molécules de C₆₀ dans le cristal JW1347. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C₆₀ sont formées par la juxtaposition des tranches.

La Figure 84A exhibe l'agencement des molécules de C_{60} à l'intérieur d'une tranche du réseau. Du point de vue choisi, il n'y a pas de contacts entre les molécules de fullerène. Cela découle de l'intercalation des hexabromotriptycènes entre les molécules de C_{60} . Une vue selon le plan **aoc** (Figure 84B) exhibe la présence de l'agencement colonnaire de C_{60} suivant la superposition des tranches analogue à celui observé dans le cristal JW1231.

La Figure 85 exhibe les distances qui séparent le centroïde du C_{60} de certains atomes de l'hexabromotriptycène ceinturant le fullerène. Les données sont consignées dans le Tableau 43. La distance atome-centroïde pour l'atome Br1 est de 6.949 Å. La longueur résiduelle A est de 1.90 Å et la longueur résiduelle B est de 1.78 Å. En considérant le rayon de van der Waals de l'atome de brome (1.85 Å), on peut conclure à une légère interpénétration de cet atome avec la surface du C_{60} . L'angle défini par les atomes C73-Br1-centroïde est de 72.81°.

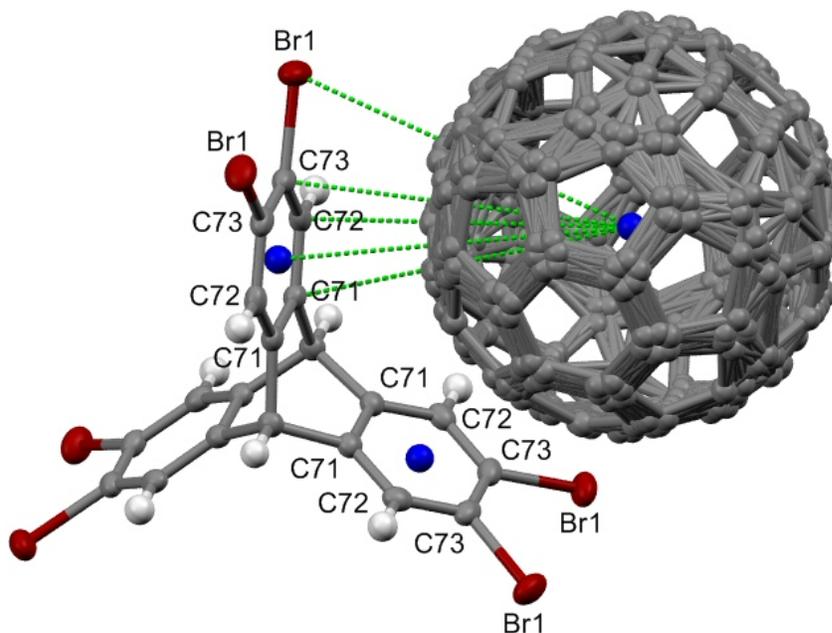


Figure 85: Positionnement relatif d'une molécule d'hexabromotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1347.

Les atomes C71, qui sont situés à l'intérieur de la molécule, sont trop éloignés de la surface du C_{60} pour établir des contacts rapprochés. Cela est appuyé par une distance résiduelle B de 1.93 Å. Il en est de même pour les atomes C72 qui exhibent une valeur

de 1.72 Å, qui est légèrement supérieure au rayon de van der Waals de l'atome de carbone. Les atomes C73, situés en périphérie de la molécule, sont suffisamment près du C₆₀ pour établir des contacts rapprochés significatifs compte tenu de la longueur résiduelle A qui est de 1.59 Å. Le centroïde du cycle à six membres possède une longueur résiduelle A de 1.69 Å.

Tableau 43: Distance entre le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexabromotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1347

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
Br1	6.949	1.90	1.78
C71	7.096	2.05	1.93
C72	6.885	1.84	1.72
C73	6.641	1.59	1.47
Centroïde	6.735	1.69	1.57

La Figure 86 illustre la superposition de l'un des cycles aromatiques de l'hexabromotriptycène sur le C₆₀. Ce cycle recouvre les atomes C10 et C20. La distance entre l'atome C10 et le centroïde du cycle aromatique est de 3.320 Å. La distance entre l'atome C20 et ce centroïde considéré est de 3.304 Å. Ce sont là des grandeurs qui sont dans le domaine des empilements de type π impliquant des fullerènes (3.0 à 3.5 Å).⁵⁹

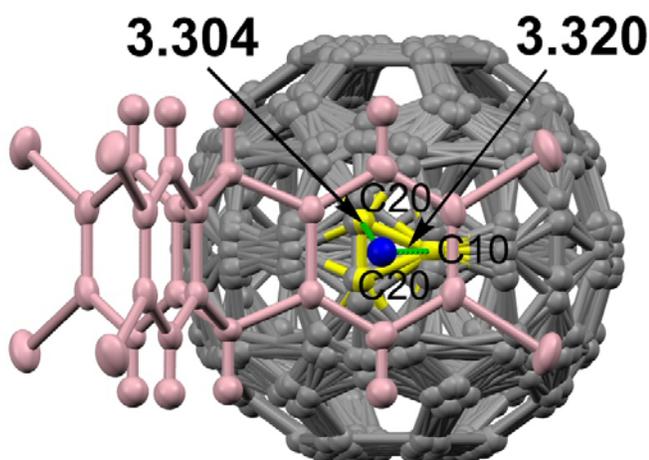


Figure 86: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347. Ce bras recouvre les atomes C10 et C20. La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexabromotriptycène (distances en Å).

L'angle de déviation à la tangente associé à l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347 est de 11.2° . Il s'agit d'une valeur légèrement inférieure à celle mesurée dans le cristal JW1355 (11.6°). Les données servant à la détermination de cette valeur sont notées dans le Tableau 44.

Tableau 44: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347

Atome	Distance AC (Å)					
C71	7.096					
C72	6.885					
C73	6.641					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 ($^\circ$)	α_1 et α_2 ($^\circ$)	α ($^\circ$)	Dist. ACC (Å)
C71-C73	2	6.735	78.67, 101.02	11.33, 11.02	11.2	6.641 (C73)

10.2.2- Surface d'Hirshfeld du C_{60}

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld entourant le C_{60} est montrée à la Figure 87A. Dans cette image, on remarque de grandes taches rouges qui résultent des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C73_{triptycène}$ (étiquette ①). Les points rouges, identifiés par l'étiquette ②, sont issus de contacts $C_{fullerène} \cdots Br$. Les marques identifiant des contacts rapprochés entre les atomes de carbone appartenant à des fullerènes voisins sont identifiés par l'étiquette ③. La Figure 87B illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant la molécule de C_{60} . Dans le graphique présenté à la Figure 87, il y a une grande quantité de paires (d_i , d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ④ identifie la région qui est issue des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$ alors que la vignette ⑤ pointe vers une région qui résulte des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. L'analyse du graphique dépeint à la Figure 87D illustre la relation

existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld (C_{60}) et les atomes de brome logés à l'extérieur de celle-ci (tritycène). La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 1.56 \text{ \AA}$, $d_e = 1.94 \text{ \AA}$) met en évidence quelques paires (C, Br) dont les valeurs sont dans le domaine des contacts rapprochés (étiquette ⑥).

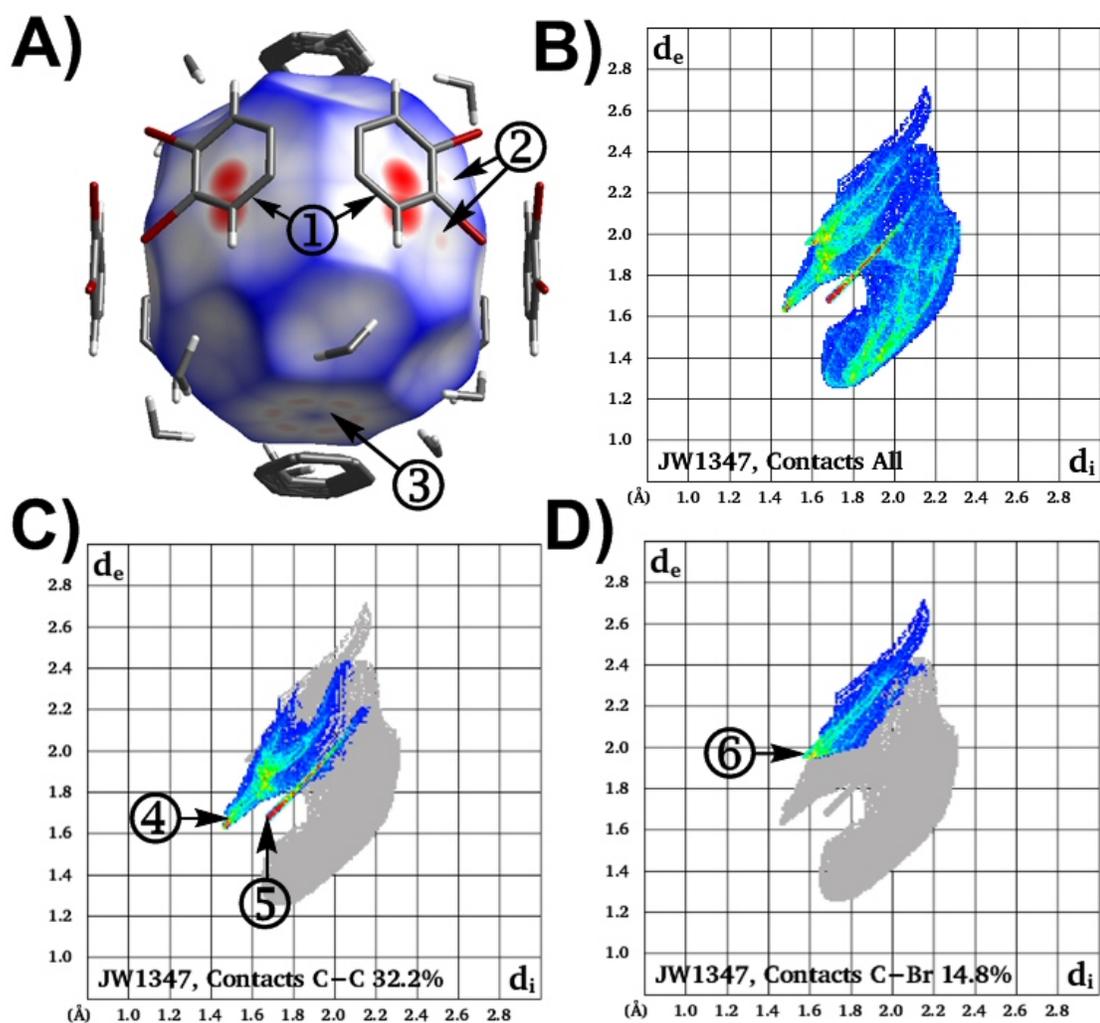


Figure 87: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1347. **A)** L'étiquette ① identifie des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{tritycène}$. L'étiquette ② identifie des contacts $C_{fullerène} \cdots Br$. L'étiquette ③ exhibe des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{tritycène}$. L'étiquette ⑤ identifie les points résultants des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** Zone révélant des contacts interatomiques $C_{fullerène} \cdots Br$ identifiés par l'étiquette ⑥.

10.2.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexabromotriptycène

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld entourant l'hexabromotriptycène est montrée à la Figure 88A. Dans cette image, on peut voir de grandes taches rouges qui résultent des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$ (étiquette ①). Les points rouges, qui sont identifiés par l'étiquette ②, sont issus de contacts $C_{fullerène} \cdots Br$. Dans cette figure, on remarque une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène recouvrant la tête de pont du triptycène. La distance entre l'atome d'hydrogène et le centroïde du cycle à six membres est de 2.631 Å.

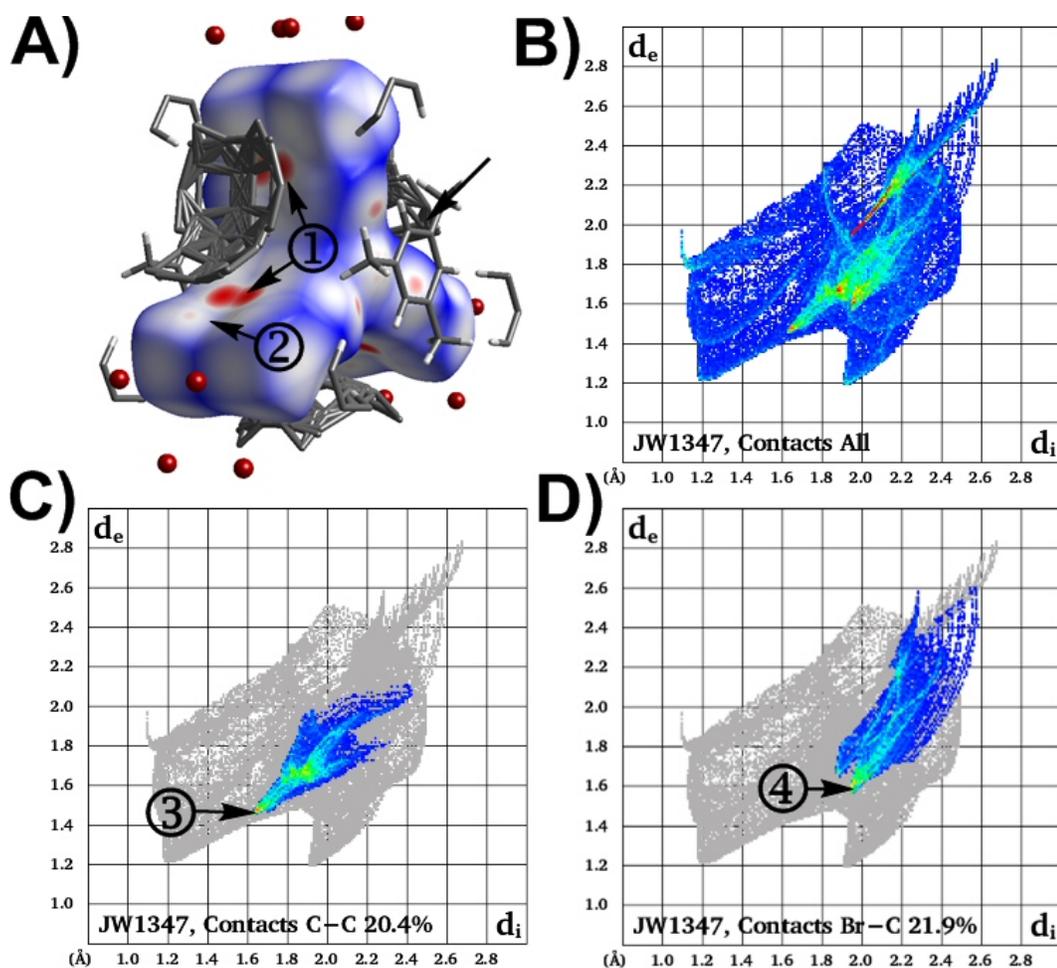


Figure 88: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347. **A)** L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② montre des points rouges qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots Br$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone de points des interatomiques $Br \cdots C_{fullerène}$.

La Figure 88B illustre le graphique 2D des contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour d'une molécule d'hexabromotriptycène. La Figure 88C exhibe le graphique de la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbones situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, il y a plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ③ identifie la région qui est issue des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'analyse du graphique dépeint à la Figure 88D fait apparaître la relation existant entre les atomes de brome situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de carbone logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) qui est située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 1.94$ Å, $d_e = 1.56$ Å) met en évidence quelques paires (Br, C) dont les valeurs sont dans le domaine des contacts rapprochés (étiquette ④).

10.2.4- Constatations générales

Dans la structure JW1337, il y a présence d'empilements de type π entre les bras de l'hexabromotriptycène et la surface courbée du C_{60} . Des plus, il y a présence de contacts rapprochés entre certains atomes de brome et la surface du C_{60} qui peuvent être associés à des interactions de type $C-Br \cdots \pi$. Finalement, il n'y a pas d'interaction de type $Br \cdots Br$ entre les dérivés triptycényles.

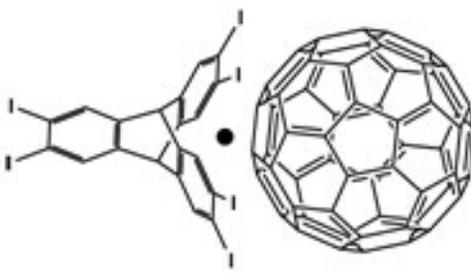
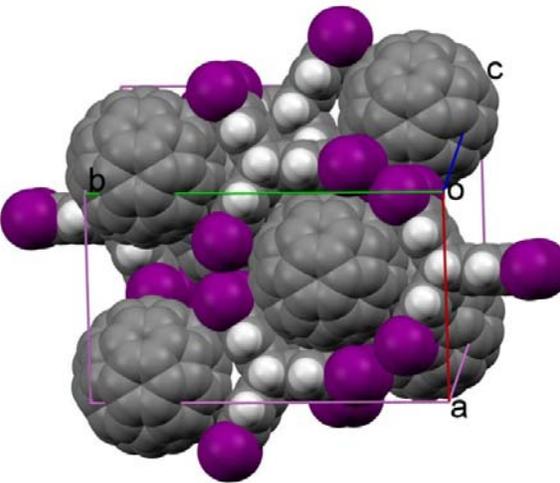
***11- Association du C₆₀ avec
l'hexaiodotriptycène***

11.1- Structure du cristal JW1340, $C_{60} \bullet C_{20}H_8I_6$

11.1.1- Analyse générale

En employant comme solvant le 1,1,2,2-tétrachloroéthane lors de la cristallisation dans un tube à échantillon étiré, l'hexaiodotriptycène s'associe avec le fullerène pour former des cristaux composés exclusivement du C_{60} et du dérivé triptycényle dans un ratio de 1:1.

Tableau 45: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \bullet C_{20}H_8I_6$ dans le cristal JW1340

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$C2/c$	
a	13.5911(3) Å	
b	23.2320(5) Å	
c	16.1076(5) Å	
α, γ	90°	
β	107.314(1)°	
Volume	4855.5(2) Å ³	
Densité (calculée)	2.367 g/cm ³	
R_1	0.0663	
wR_2	0.1870	
Distance C_{60} - C_{60} bras	13.458 Å	

L'arrangement des composantes du réseau est analogue à celui observé pour l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. Le système cristallin observé est de type monoclinique auquel est associé le groupe d'espace $C2/c$. Les paramètres de maille sont compilés dans le Tableau 45.

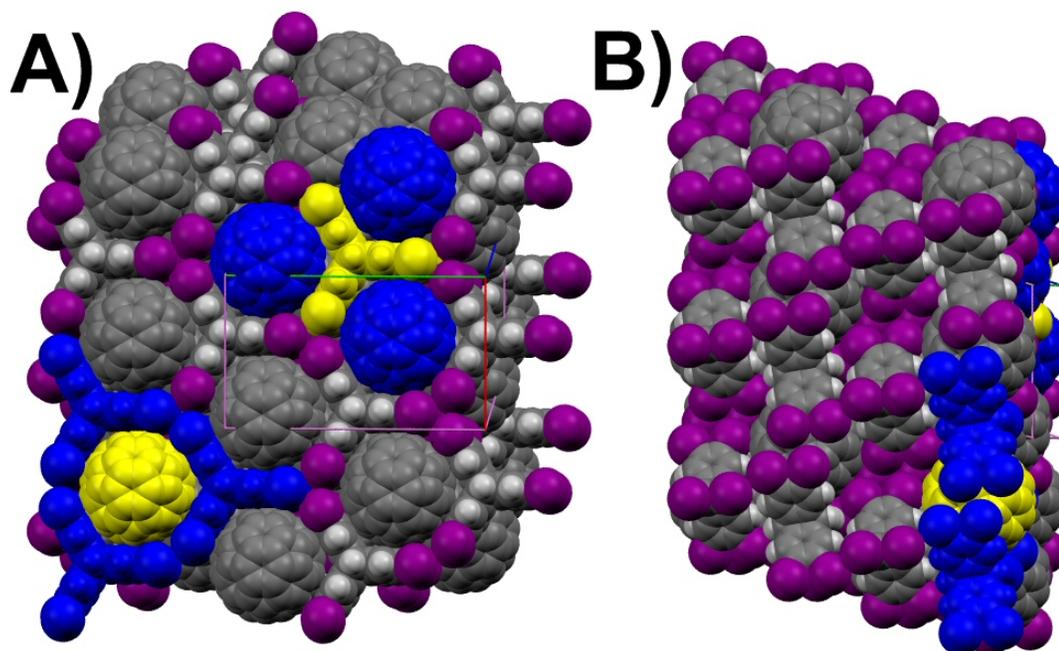


Figure 89: Détail du réseau observé dans le cristal JW1340. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle chaque molécule de C_{60} est ceinturée par trois molécules d'hexaiodotriptycène. **B)** Juxtaposition des tranches.

La Figure 89 illustre un segment du cristal JW1340. Le réseau peut être décrit comme résultant de la juxtaposition de tranches qui sont composées d'hexaiodotriptycène et de fullerène dans un ratio équimolaire. Le détail de l'une de ses tranches est illustré à la Figure 89A. Dans un plan, chaque molécule de C_{60} est entourée par trois molécules de triptycène. Dans cette figure, on peut constater que les C_{60} se logent en partie à l'intérieur des cavités engendrées par l'ouverture des bras des hexaiodotriptycènes. Les dernières molécules semblent liées entre elles par le biais des atomes d'iode qui convergent les uns vers les autres. Nous verrons plus loin qu'il y a effectivement des contacts rapprochés entre ces atomes. La Figure 89B illustre la juxtaposition de ces tranches qui complètent la troisième dimension du réseau.

L'arrangement des molécules de C_{60} à l'intérieur du réseau est illustré à la Figure 90. De part en part de l'un des bras du triptycène, les fullerènes sont distants de 13.458 Å. Il s'agit là d'une distance plus grande que celles observées précédemment dans les cristaux JW1226 (13.329 Å, hexachlorotriptycène) et JW1355 (13.242 Å, hexabromotriptycène). À la Figure 90C, on peut noter que les molécules de C_{60}

s'arrangent en zigzag à l'intérieur d'un plan. La distance entre les centroïdes varie de 10.099 Å à 10.518 Å. Dans le premier cas, il s'agit d'une distance relativement courte qui se rapproche du diamètre frontière considéré dans ce travail afin d'identifier des contacts rapprochés significatifs (10.10 Å). Étant donné que la seconde valeur est plus grande que 10.34 Å, les molécules sont trop éloignées pour conclure à la présence d'un quelconque contact rapproché.

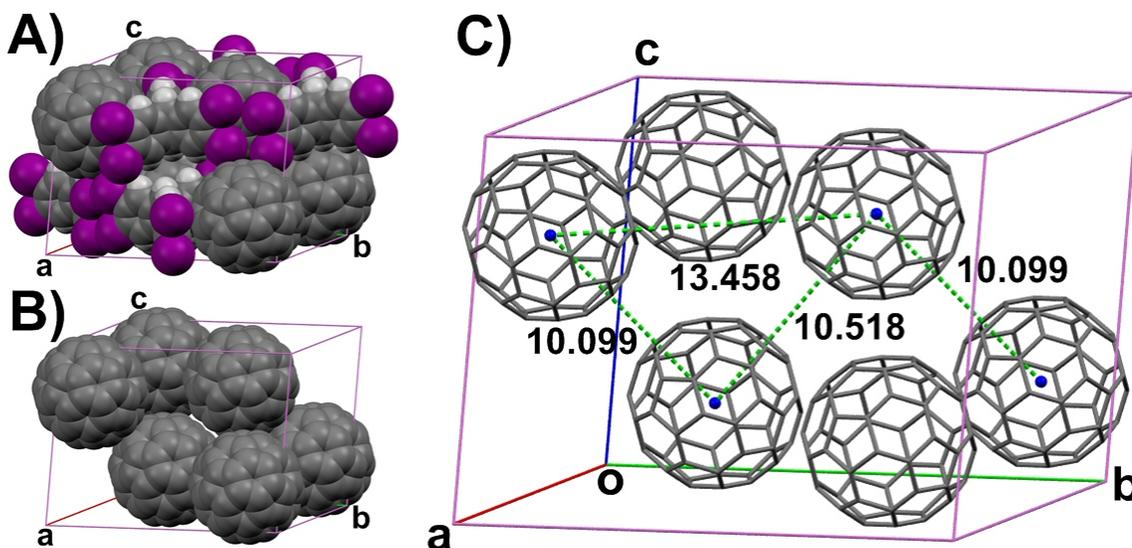


Figure 90: Dispersion des molécules de C₆₀ dans le cristal JW1340. **A)** Molécules composant la maille élémentaire. **B)** Représentation de type occupation de l'espace des C₆₀ dans une maille élémentaire. **C)** Représentation de type bâtonnets des C₆₀ dans une maille élémentaire (distances en Å).

La Figure 91 illustre les distances séparant le centroïde du C₆₀ de certains atomes d'un hexaiodotriptycène englobant le fullerène. À noter que les molécules de triptycène n'adoptent pas exactement la même disposition en rapport aux trois molécules de C₆₀ logées entre ses bras. À titre d'exemple particulier, la distance qui sépare l'atome C36 du centroïde illustré à la Figure 91 est de 6.815 Å alors qu'elle est de 6.975 Å en rapport au centroïde du fullerène situé de l'autre côté du bras triptycényle (non illustré). Cependant, l'analyse des distances révèle des données équivalentes quelle que soit la cavité étudiée. Afin d'alléger le texte, une seule cavité est analysée en détail.

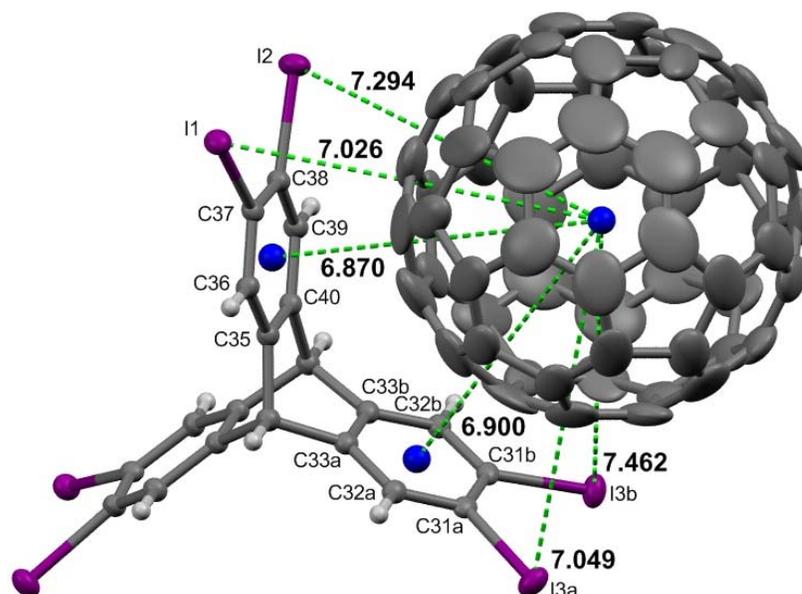


Figure 91: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaiodotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1340. Illustration des distances (en Å) entre le centroïde du C_{60} et certains atomes du dérivé triptycényle.

Les données de l'analyse du positionnement relatif des atomes sont consignées dans le Tableau 46. La distance atome-centroïde pour l'atome I1 est de 7.026 Å alors qu'elle est de 7.294 Å pour l'atome I2. Les longueurs résiduelles A qui correspondent à ces valeurs sont respectivement de 1.98 Å et de 2.24 Å. Compte tenu du rayon de van der Waals de l'atome d'iode (1.98 Å), l'atome I1 se trouve dans le domaine d'un contact rapproché significatif. Pour l'atome I2, la longueur résiduelle B (2.12 Å) suggère qu'il n'y a pas de contacts entre cet atome et la surface du C_{60} . L'angle défini par les atomes C37-I1-centroïde est de 72.13° et est de 69.74° pour les atomes C38-I2-centroïde.

Pour un autre bras de la molécule, la distance AC pour l'atome I3a est de 7.049 Å alors qu'elle est de 7.462 Å pour l'atome I3b. Les longueurs résiduelles A associées à ces valeurs sont respectivement de 2.00 Å et 2.41 Å. On peut donc avancer que l'atome I3a se trouve à la limite d'un contact rapproché significatif. Pour l'atome I3b, la longueur résiduelle B (2.29 Å) implique qu'il y a absence de contact entre cet atome et la surface du fullerène. L'angle défini par les atomes C31a-I3a-centroïde est de 72.93° et est de 67.17° pour les atomes C31b-I3b-centroïde. Ces observations supportent l'existence d'une interaction de type $C-I \cdots \pi$ entre les atomes I1 et I3a avec la surface du C_{60} .

Tableau 46: Distances séparant le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexaiodotriptycène situés près de la surface du fullerène.

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
I1	7.026	1.98	1.86
I2	7.294	2.24	2.12
C36	6.815	1.77	1.65
C37	6.687	1.64	1.52
C38	6.856	1.81	1.69
C39	7.223	2.17	2.05
Centroïde 1	6.870	1.82	1.70
I3a	7.049	2.00	1.88
I3b	7.462	2.41	2.29
C31a	6.923	1.87	1.75
C32a	6.841	1.79	1.67
C31b	6.738	1.69	1.57
C32b	7.234	2.18	2.06
Centroïde 2	6.900	1.85	1.73

Les atomes de carbone C37 et C38, situés à l'une des extrémités du dérivé triptycényle, sont relativement près de la surface du fullerène. La distance AC pour l'atome C37 est de 6.687 Å alors que cette mesure est de 6.856 Å pour l'atome C38. Les longueurs résiduelles A sont respectivement de 1.64 Å et de 1.81 Å. L'atome C37 est suffisamment près de la surface pour considérer la présence d'un contact rapproché significatif entre cet atome et le fullerène. Pour ce qui est de l'atome C38, la longueur résiduelle B de 1.69 Å indique la présence d'un contact superficiel. Pour les atomes C36 et C39, situés plus à l'intérieur du triptycène, les longueurs résiduelles A sont respectivement de 1.77 Å et de 2.17 Å. Il n'y a donc pas de contact rapproché significatif entre ces atomes et la surface du C₆₀. Par ailleurs, les longueurs résiduelles B sont respectivement de 1.65 Å et de 2.05 Å. Ces données indiquent qu'il y a un contact superficiel impliquant l'atome C36 alors que l'atome C39 est trop éloigné de la surface. Afin d'alléger le texte, nous avons omis l'analyse des atomes C35 et C40 bien qu'ils

fassent partie du cycle aromatique. Nous notons cependant que la position de ces atomes ne les situe pas dans le domaine des contacts superficiels.

À l'intérieur d'un autre bras de la molécule, les atomes C31a et C31b présentent des distances AC respectives de 6.923 Å et 6.738 Å. Les longueurs résiduelles A associées à ces valeurs sont de 1.87 Å et de 1.69 Å. L'atome C31b est suffisamment près de la surface pour considérer la présence d'un contact rapproché significatif entre cet atome et le fullerène. La longueur résiduelle B associée à cet atome est de 1.75 Å. Pour les atomes C32a et C32b, les longueurs résiduelles A sont respectivement de 1.79 Å et de 2.18 Å. Il n'y a pas de contact rapproché significatif entre ces atomes et la surface du C₆₀. Par ailleurs, les longueurs résiduelles B sont respectivement de 1.67 Å et de 2.06 Å. Ces valeurs indiquent qu'il y a un contact superficiel impliquant l'atome C32a alors que l'atome C32b est trop éloigné de la surface. Les atomes C33a et C33b sont trop distants du C₆₀ pour établir des interactions significatives. La distance AC mesurée pour le centroïde 1 est de 6.840 Å. Cette grandeur correspond à des longueurs résiduelles A et B respectives de 1.82 Å et de 1.70 Å. De façon analogue, le centroïde 2 est caractérisé par des données très similaires à celles mentionnées. En effet, la distance AC est de 6.900 Å. Toutes ces valeurs confirment la présence d'empilements de type π impliquant le fullerène et les bras aromatiques des hexaiodotriptycènes englobant le C₆₀.

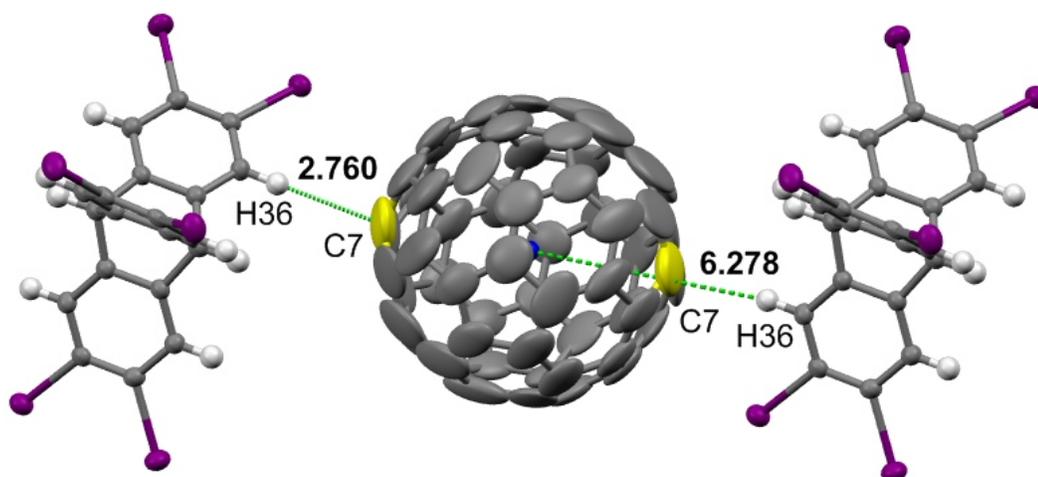


Figure 92: Contact rapproché impliquant les atomes H36 et C7 dans le cristal JW1340 (distances en Å).

La Figure 92 dépeint un contact rapproché significatif entre les atomes H36 et C7. La distance entre ces atomes est de 2.760 Å. Cette valeur est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes (2.90 Å). L'atome H33 présente une distance AC de 6.278 Å, ce qui correspond à des longueurs résiduelles A et B de 1.23 Å et 1.11 Å. En raison du rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène (1.20 Å), il y a donc là présence d'un contact rapproché issu d'une interaction de type C-H... π .

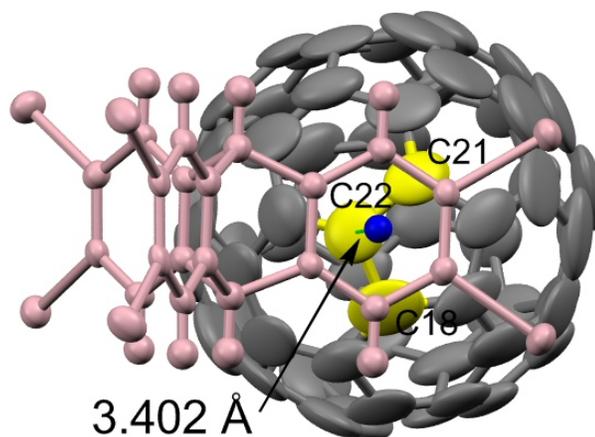


Figure 93: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. Ce bras recouvre les atomes C18, C21 et C22 (liens de type 5,6). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré du dérivé triptycényle.

Tableau 47: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340

Atome	Distance AC (Å)					
C35	7.247					
C36	6.815					
C37	6.687					
C38	6.856					
C39	7.223					
C40	6.815					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C35-C40	2	6.900	79.54, 100.96	10.44, 10.96	10.7	6.687 (C37)

La Figure 93 exhibe le recouvrement de l'un des cycles aromatiques de l'hexaiodotriptycène sur le C_{60} . Ce cycle surmonte les atomes C18, C21 et C22 qui sont liés entre eux par des liens de type 5,6. La distance entre l'atome C22 et le centroïde du fullerène est de 3.402 Å. Cette grandeur est incluse dans le domaine des mesures associées aux empilements de type π impliquant des fullerènes (3.0 à 3.5 Å).⁵⁹ Tel que cela est consigné dans le Tableau 47, l'angle de déviation à la tangente est de 10.7° suivant un mode de recouvrement de type 2.

11.1.2- Surface d'Hirshfeld du C_{60}

La Figure 94 illustre la surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{60} . L'étiquette ① accolée à la Figure 94A exhibe les dérivés triptycényles qui ceinturent le fullerène situé sous la surface d'Hirshfeld. L'étiquette ② pointe vers une zone qui dépeint l'importance du contact rapproché impliquant l'atome H36 et la surface du fullerène. L'étiquette ③ révèle un contact avec une molécule de C_{60} située à l'extérieure de la surface d'Hirshfeld. Toujours dans cette image, on peut observer des atomes d'iode qui s'enfoncent dans la surface (étiquette ④).

L'image dépeinte à la Figure 94B fait étalage de l'environnement moléculaire entourant la surface d'Hirshfeld étudiée. Dans la Figure 94C, l'étiquette ⑤ exhibe des taches rouges qui sont issues de contacts rapprochés entre le fullerène et des atomes d'iode. Dans cette même image, l'étiquette ⑥ révèle des taches rouges correspondant aux contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. La Figure 94D résulte d'une rotation de 180° par rapport la figure précédente. Dans cette image, on peut voir que la superposition des molécules n'est pas exactement la même que celle dépeinte plus haut. En effet, la plus petite taille des taches rouges implique des contacts interatomiques moins prononcés que ceux observés à la Figure 94C.

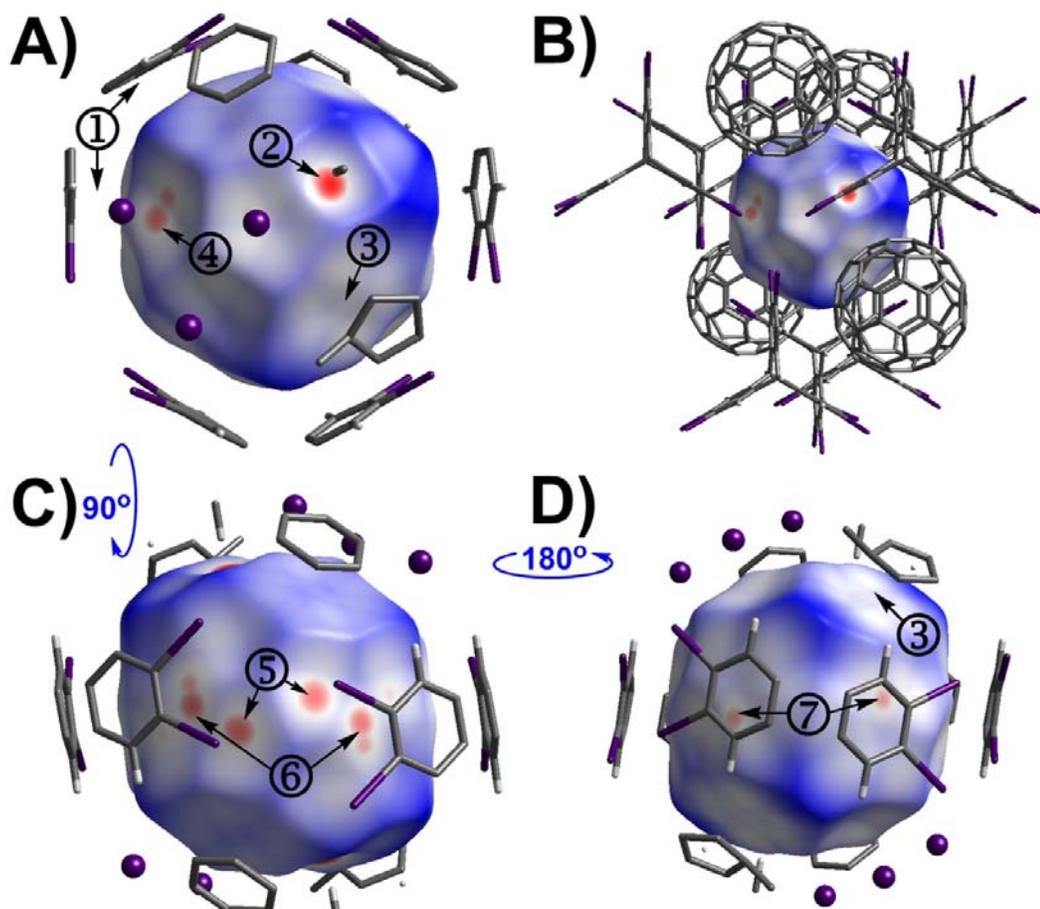


Figure 94: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant une molécule de C_{60} dans le cristal JW1340. **A)** L'étiquette ① identifie la section d'une molécule d'hexaiodotriptycène ceinturant le C_{60} . L'étiquette ② révèle une tache rouge intense qui résulte d'une interaction $C-H \cdots \pi$. L'étiquette ③ marque une zone illustrant un contact rapproché entre des molécules de C_{60} . La surface concave, qui résulte de la proximité d'atomes d'iode, est identifiée par l'étiquette ④. **B)** Illustration des molécules entourant le C_{60} . **C)** L'étiquette ⑤ indique des taches rouges qui sont issues des contacts $I \cdots C$. L'étiquette ⑥ pointe vers des taches rouges qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. **D)** Vue de la face opposée. Les taches rouges qui sont issues des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$ sont identifiées par l'étiquette ⑦.

La Figure 95A illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant le C_{60} . La Figure 95B est la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, on peut noter une grande quantité de paires (d_i, d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å) tel qu'exhibé par l'étiquette ①. Étant donné que plusieurs points respectent le critère défini plus haut, ce graphique démontre la

présence de contacts rapprochés impliquant certains atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (appartenant au C_{60}) avec d'autres situés à l'extérieur de la surface (appartenant à des triptycènes et à des C_{60} voisins). Le graphique de la Figure 95C illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes d'hydrogène logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 1.44 \text{ \AA}$, $d_e = 0.96 \text{ \AA}$, étiquette ②) est associée au contact rapproché entre l'atome H36 et l'atome C7 tel que décrit précédemment. À la Figure 95D, la position de l'extrémité de la lame bleue, située à la gauche du graphique ($d_i = 1.57 \text{ \AA}$, $d_e = 1.80 \text{ \AA}$, étiquette ③), identifie des paires (C, I) dont les valeurs sont dans le domaine des contacts rapprochés.

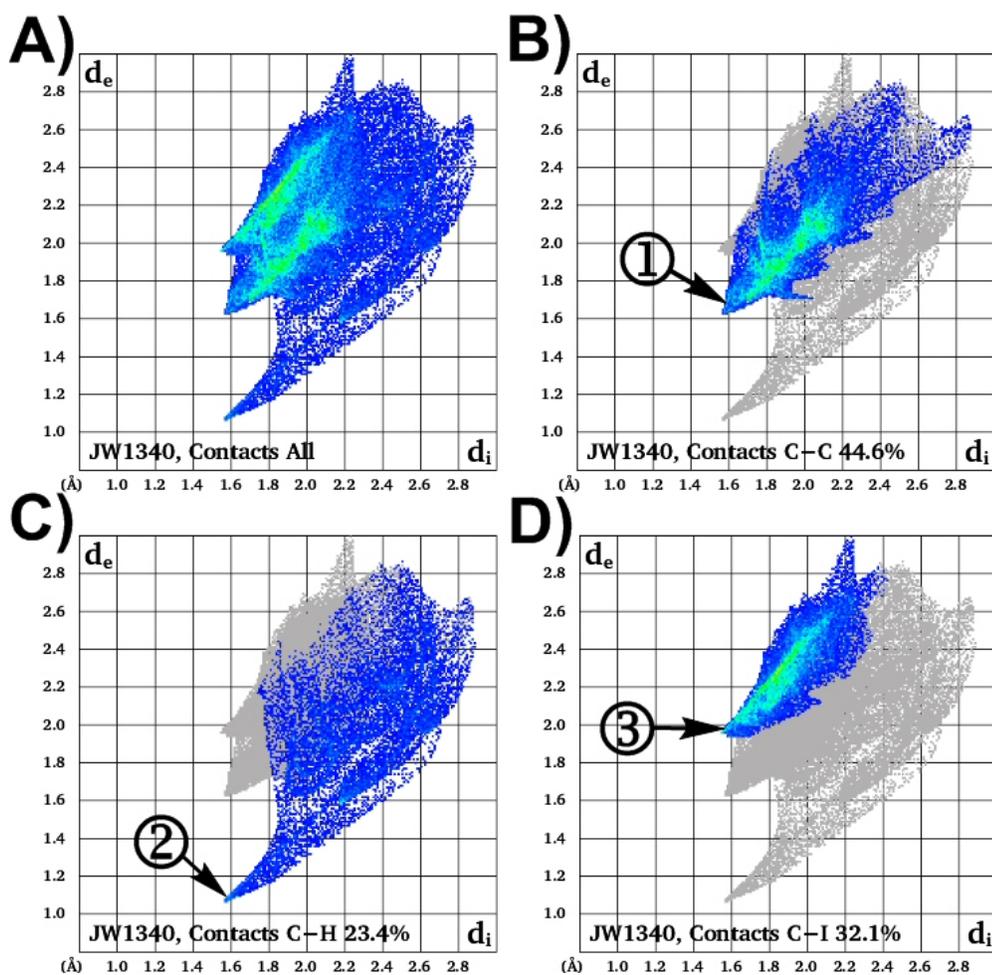


Figure 95: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld du C_{60} dans le cristal JW1340. **A)** Totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld. **B)** Contacts interatomiques $C\cdots C$. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone considérée. **C)** Contacts interatomiques $C\cdots H$ (étiquette ②). **D)** Contacts interatomiques $C\cdots I$ (étiquette ③).

11.1.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène

L'examen du mode de représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld entourant l'hexaiodotriptycène (Figure 96) met en évidence des contacts rapprochés entre cette molécule et les atomes de son entourage immédiat.

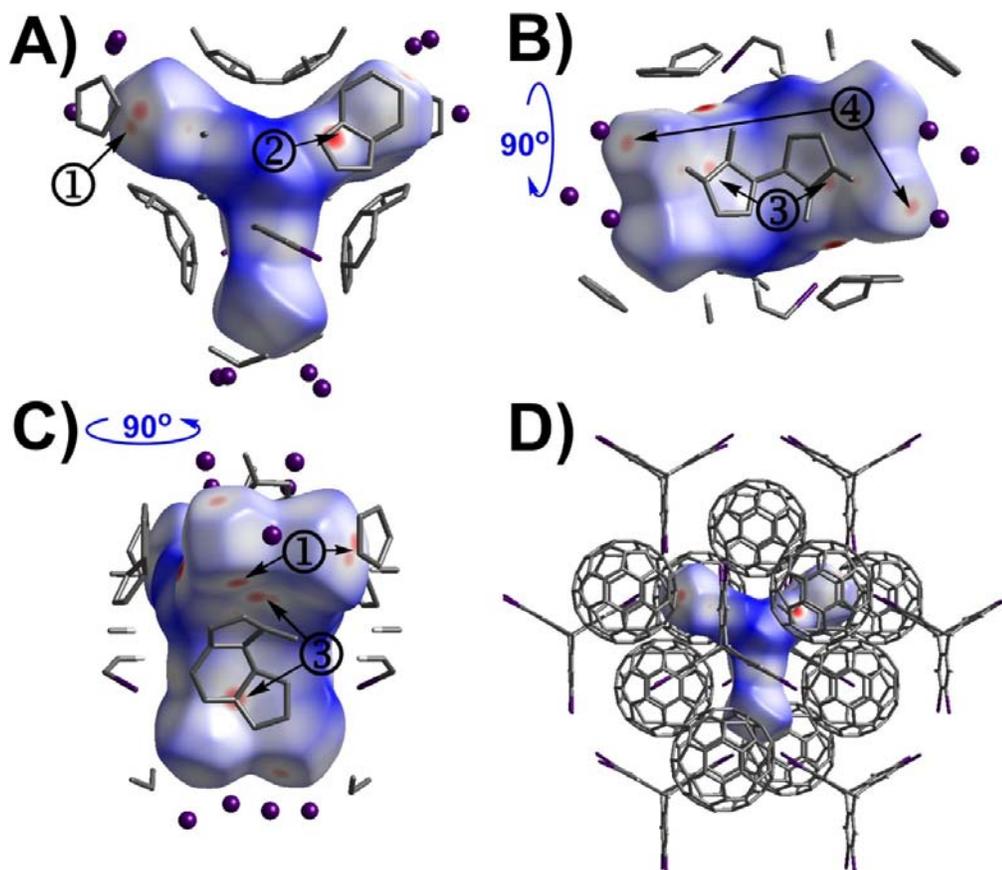


Figure 96: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) autour de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. **A)** L'étiquette ① indique des points rouges qui résultent des contacts rapprochés $I \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② identifie un contact rapproché $H_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** L'étiquette ③ exhibe des taches qui résultent de contacts $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. Les taches rouges, qui sont identifiées par l'étiquette ③, résultent de contacts $I \cdots I$. **C)** Rotation de 90° par rapport à l'image A. **D)** Illustration de l'environnement autour du dérivé triptycényle considéré.

L'étiquette ① à la Figure 96A exhibe des taches rouges qui révèlent des contacts rapprochés entre un atome d'iode et des atomes de carbone appartenant à un C_{60} . L'étiquette ② dévoile une grande tache rouge qui découle d'un contact rapproché entre un atome d'hydrogène, situé en position *ortho* d'un iode, et un atome de carbone situé sur le C_{60} . Il s'agit du contact réciproque de celui montré à la Figure 94A. En procédant à

l'examen des images présentées dans les Figure 96B et C, on observe de petites taches rouges, identifiées par l'étiquette ③, qui marquent la présence de contacts rapprochés entre des atomes de carbone situés de deux côtés de la frontière. Par ailleurs, l'étiquette ④ identifie un second groupe de taches qui indiquent la présence de contacts rapprochés entre des atomes d'iode localisés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. La Figure 96D illustre l'environnement moléculaire autour de l'hexaiodotriptycène étudié.

La Figure 97A illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour de l'hexaiodotriptycène. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone de points en forme de griffe ($d_i = 1.06 \text{ \AA}$, $d_e = 1.56 \text{ \AA}$) qui est issue du contact rapproché $\text{H36} \cdots \text{C7}_{\text{fullerène}}$. La Figure 97B est une représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, on remarque une grande quantité de paires (d_i , d_e) possèdent des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 \AA). L'extrémité de cette zone est localisée sur le point ($d_i = 1.63 \text{ \AA}$, $d_e = 1.55 \text{ \AA}$, étiquette ②). Étant donné que plusieurs points respectent le critère de sélection défini antérieurement, ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés entre des atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (dérivé triptycényle) avec d'autres atomes de carbone situés l'extérieur de la surface (C_{60}).

Le graphique de la Figure 97C illustre la relation existant entre les atomes d'iode situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de carbone logés à l'extérieur de celle-ci. L'extrémité de la zone représentée dans ce graphique est localisée sur le point ($d_i = 1.94 \text{ \AA}$, $d_e = 1.56 \text{ \AA}$). Ces valeurs supportent la présence de contacts rapprochés entre les atomes en question. Le graphique représenté à la Figure 97D répertorie les paires (d_i , d_e) des contacts entre les atomes d'iode. L'extrémité de la pointe est localisée sur le point ($d_i = 1.91 \text{ \AA}$, $d_e = 1.91 \text{ \AA}$). Comme ces valeurs sont inférieures au rayon de van der Waals de l'iode (1.98 \AA), il y a là des contacts rapprochés entre les atomes étudiés

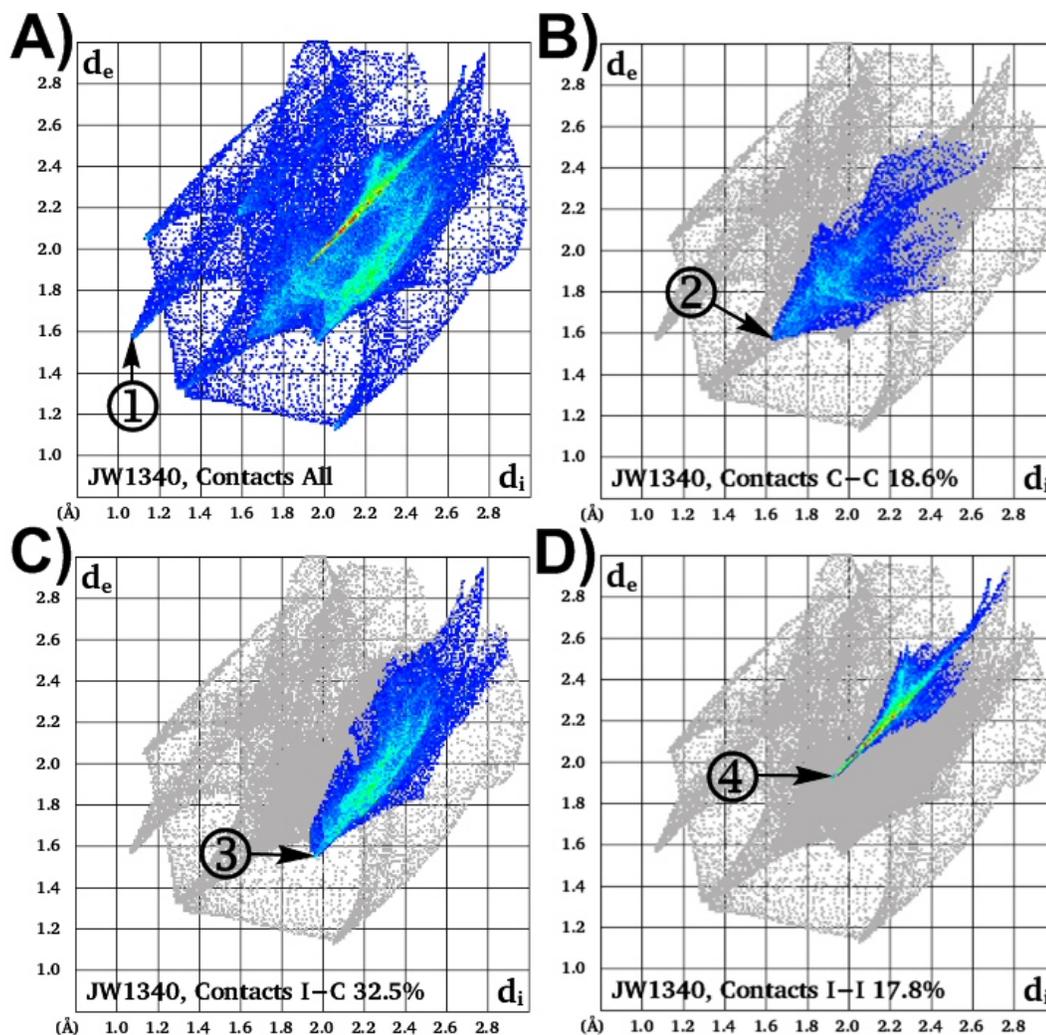


Figure 97: Empreintes 2D de la surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1340. **A)** Couples (d_i , d_e) de tous les contacts interatomiques. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $H \cdots C_{\text{fullerène}}$. **B)** Détail des points qui découlent des contacts $C_{\text{tritycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② dévoile les points issus des contacts rapprochés significatifs entre ces atomes. **C)** Contacts interatomiques rapprochés $I \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone construite à partir de ces contacts. **D)** Détail des points qui résultent des contacts $I \cdots I$. L'étiquette ④ montre l'extrémité de la région où les valeurs (d_i , d_e) identifient des contacts rapprochés.

11.1.4- Constatations générales

Suivant l'analyse de la structure JW1340, voici une courte synthèse des interactions responsables de l'association dans le cristal. Il y a présence d'empilements de type π entre les bras du dérivé triptycényle et la surface courbée du C_{60} . De plus, on observe des contacts rapprochés entre certains atomes d'iode et la surface du C_{60} qui

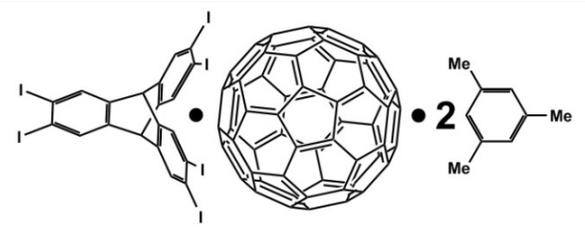
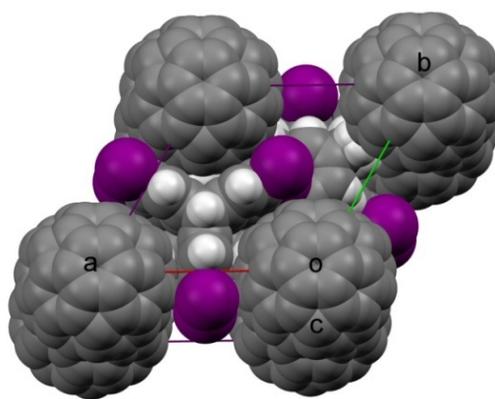
sont associés à des interactions de type C-I... π . Il y a présence de contacts rapprochés entre des atomes d'hydrogène et la surface du C₆₀ qui résultent d'interactions C-H... π . Finalement, dans cet arrangement on y retrouve aussi des interactions de type I...I entre les molécules d'hexaiodotriptycène.

11.2- Structure du cristal JW1338, C₆₀ • C₂₀H₈I₆ • 2 C₉H₁₂

11.2.1- Analyse générale

Des cristaux, composés d'hexaiodotriptycène, de C₆₀ et de 1,3,5-triméthylbenzène dans un ratio de 1:1:2, ont été obtenus en employant la technique de diffusion de solvant à l'intérieur de tubes à échantillons étirés. Le système cristallin obtenu est de type hexagonal avec un groupe d'espace P63/m. L'agencement des molécules s'apparente avec ce qui a été observé dans les cristaux JW1231 (hexachlorotriptycène) et JW1347 (hexabromotriptycène).

Tableau 48: Données cristallographiques du complexe C₆₀ • C₂₀H₈I₆ • 2 C₉H₁₂ dans le cristal JW1338

		
Système cristallin	Hexagonal	
Groupe d'espace	P63/m	
<i>a, b</i>	13.5211(1) Å	
<i>c</i>	20.4124(5) Å	
α, β	90°	
γ	120°	
Volume	3231.83(9) Å ³	
Densité (calculée)	2.025 g/cm ³	
R ₁	0.0438	
wR ₂	0.1025	
Distance C ₆₀ -C ₆₀ bras	13.521 Å	
Distance C ₆₀ -C ₆₀ tranche	10.206 Å	

À l'intérieur de ce cristal, la distance entre deux molécules de C_{60} de part en part de l'un des bras d'un d'hexaiodotriptycène est de 13.521 Å. Cette valeur est plus élevée que celle notée dans les cristaux JW1231 (hexachlorotriptycène, 13.112 Å) et JW1347 (hexabromotriptycène, 13.237 Å). Ce paramètre augmente donc suivant l'augmentation de la taille des atomes d'halogène greffés sur le noyau triptycényle.

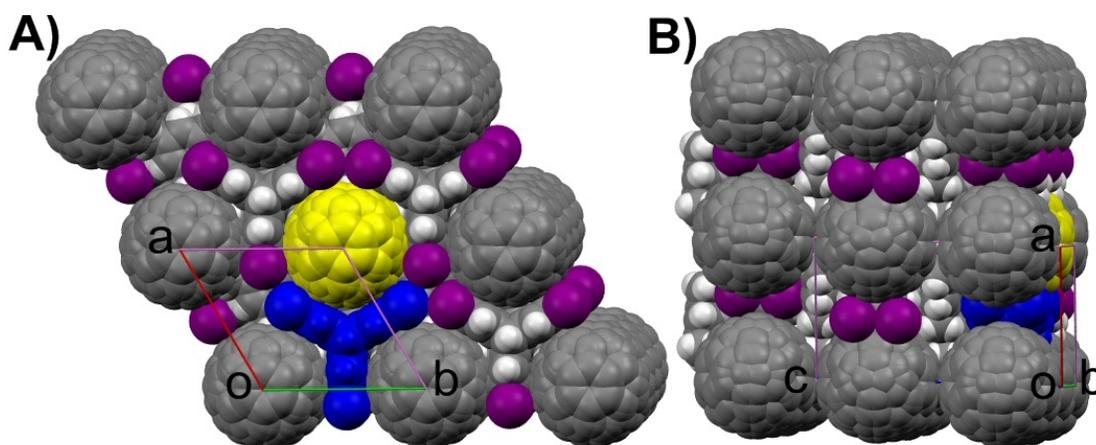


Figure 98: Réseau tridimensionnel du cristal JW1338. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules d'hexaiodotriptycène ceinturent une molécule de C_{60} peinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches.

La Figure 98 illustre l'arrangement des molécules dans le cristal JW1338. À l'intérieur d'une tranche, chaque C_{60} est ceinturé par trois molécules d'hexaiodotriptycène. Un exemple cet assemblage est montré à la Figure 98A alors que le fullerène (en jaune) est entouré par trois molécules hôtes. Par ailleurs, chaque hexaiodotriptycène enrobe une section de trois C_{60} qui s'insèrent partiellement dans les cavités formées par positionnement particulier des bras. Ces tranches se juxtaposent et complètent ainsi la troisième dimension du réseau, tel que cela est illustré à la Figure 98B. Il y a contact superficiel entre les C_{60} qui se positionnent l'un à côté de l'autre. Les centroïdes de ceux-ci sont séparés de 10.206 Å. Il s'agit d'une valeur plus élevée que celle observée dans le cristal JW1231 (hexachlorotriptycène, 9.919 Å) et que celle mesurée dans le cristal JW1347 (hexabromotriptycène, 10.020 Å). De nouveau, les molécules de 1,3,5-triméthylbenzène sont insérées entre les tranches et surmontent les atomes d'hydrogène localisés en tête de pont des molécules d'hexaiodotriptycène.

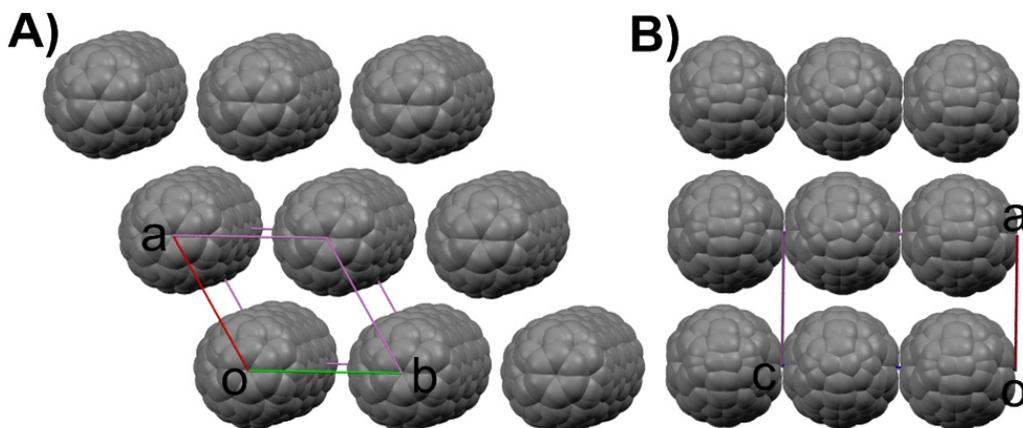


Figure 99: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1338. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches.

La Figure 99A illustre la disposition des molécules de C_{60} à l'intérieur d'une tranche du réseau cristallin. Du point de vue choisi, il n'y a pas de contacts entre les C_{60} . Cet arrangement résulte de l'intercalation des molécules d'hexaiodotriptycène entre les fullerènes. Une vue selon le plan aoe (Figure 99B) exhibe l'agencement colonnaire des C_{60} suivant la juxtaposition des tranches. Il s'agit d'un agencement tout à fait analogue à ceux observés dans les cristaux JW1231 et JW1347.

La Figure 100 illustre les distances qui séparent le centroïde du C_{60} de certains atomes d'un hexaiodotriptycène qui entoure le fullerène. Les données sont consignées dans le Tableau 49. La distance atome-centroïde pour l'atome I1 est de 7.179 Å. Les longueurs résiduelles A et B sont respectivement de 2.13 Å et de 2.01 Å. En considérant le rayon de van der Waals de l'atome d'iode (1.98 Å), on ne peut conclure à une légère interpénétration entre cet atome avec la surface du C_{60} . Les atomes C71, qui sont situés à l'intérieur de la molécule, sont trop éloignés de la surface du C_{60} pour établir des contacts rapprochés avec le fullerène. Cela est révélé par une longueur résiduelle B de 2.08 Å qui est beaucoup plus élevée que le rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). Avec une longueur résiduelle B de 1.78 Å, les atomes C72 sont eux aussi trop éloignés du fullerène. Les atomes C73, localisés plus à l'extérieur de la molécule, sont suffisamment près du C_{60} pour observer des contacts superficiels. En effet, la longueur résiduelle A est de 1.74 Å alors que la longueur résiduelle B est de

1.62 Å. Le centroïde du cycle à six membres possède une longueur résiduelle B de 1.69 Å, qui est légèrement inférieure au rayon de van der Waals de l'atome de carbone.

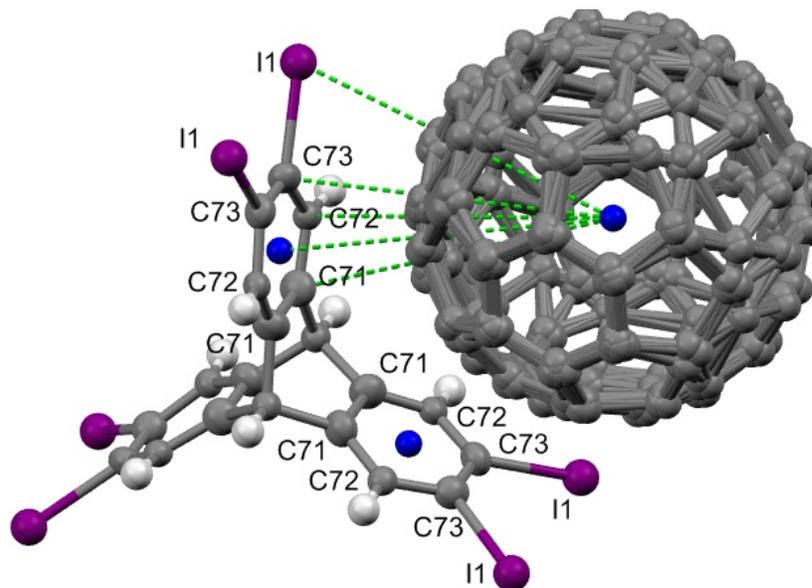


Figure 100: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaiodotriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1338.

Tableau 49: Distances entre le centroïde du C_{60} et les atomes de l'hexaiodotriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1338

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
I1	7.179	2.13	2.01
C71	7.249	2.20	2.08
C72	6.950	1.90	1.78
C73	6.789	1.74	1.62
Centroïde	6.864	1.81	1.69

La Figure 101 illustre le superposition de l'un des cycles aromatiques de l'hexaiodotriptycène recouvrant le C_{60} . Ce cycle surmonte les atomes C38 et C47. La distance entre l'atome C38 et le centroïde du cycle aromatique est de 3.521 Å alors que la distance séparant l'atome C47 de ce centroïde est de 3.297 Å. Cette valeur est contenue dans le domaine des empilements de type π impliquant des fullerènes (3.0 à 3.5 Å).⁵⁹

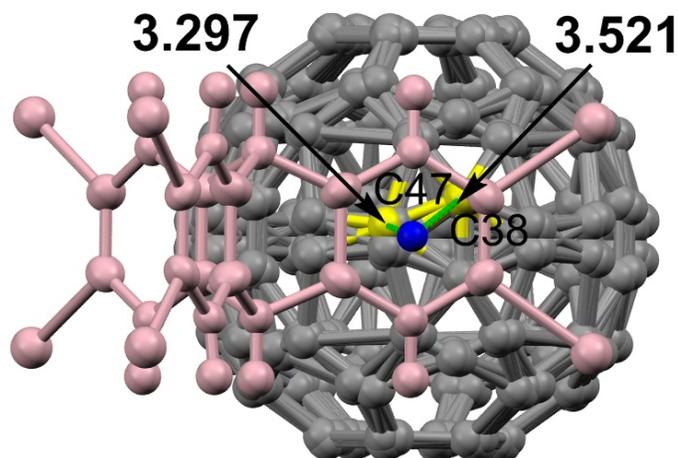


Figure 101: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338. Ce bras recouvre les atomes C38 et C47 (distances en Å). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexaiodotriptycène.

L'angle de déviation à la tangente de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338 est difficile à déterminer. En effet, le positionnement des atomes de carbone dans le cycle considéré conduit à des valeurs α_1 et α_2 de 10.12° et 12.47° . L'écart de 2.35° nous amène à retenir uniquement la valeur de α_1 , car cette donnée est issue des atomes interagissant directement avec la surface du fullerène. Les données servant à la détermination de cette valeur sont consignées dans le Tableau 50.

Tableau 50: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338

Atome	Distance AC (Å)					
C71	7.249					
C72	6.950					
C73	6.789					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C71-C73	2	6.864	79.88, 102.47	10.12, 12.47	10.1	6.789 (C73)

11.2.2- Surface d'Hirshfeld du C_{60}

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C_{60} est illustrée à la Figure 102A. Dans cette image, on remarque de grandes taches rouges qui résultent des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{73triptycène}$ (étiquette ①). Les taches blanches, qui sont identifiées par l'étiquette ②, sont issues de la proximité des atomes $C_{fullerène} \cdots I$. L'étiquette ③ montre une région ayant l'apparence d'une fleur à six pétales qui dévoile la proximité d'atomes de carbone appartenant à des fullerènes voisins.

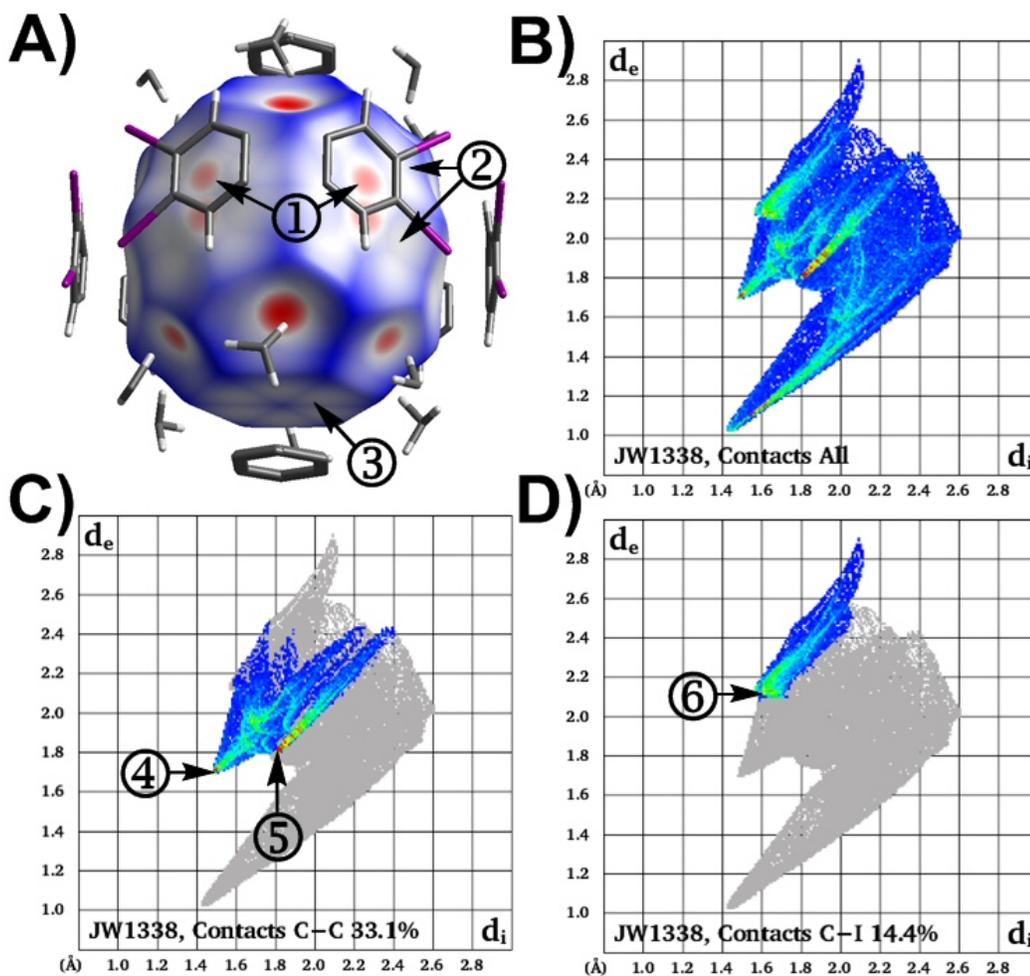


Figure 102: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1338. L'étiquette ① montre des taches rouges qui identifient des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{73triptycène}$. L'étiquette ② pointe vers des zones blanchâtres qui identifient des contacts superficiels $C_{fullerène} \cdots I$. L'étiquette ③ exhibe des régions qui sont issues de contacts superficiels $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C-C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{73triptycène}$. L'étiquette ⑤ exhibe la zone construite par la proximité des atomes $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** Contacts interatomiques superficiels $C_{fullerène} \cdots I$ identifiés par l'étiquette ⑥.

La Figure 102B illustre le graphique 2D de tous les contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C_{60} . La Figure 102C est la représentation qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone campés des deux côtés de la surface étudiée. Il y a plusieurs paires (d_i , d_e) avec des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ④ montre la région qui est issue des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'extrémité de la région étudiée est localisée sur le point ($d_i = 1.48$ Å, $d_e = 1.69$ Å). L'étiquette ⑤ pointe vers une zone qui résulte de la proximité des atomes $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. Ces derniers ne sont pas suffisamment accolés pour établir des contacts rapprochés significatifs. L'extrémité de la zone analysée est située sur le point ($d_i = 1.80$ Å, $d_e = 1.78$ Å). Le graphique de la Figure 102D illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld (C_{60}) et les atomes d'iode logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe ($d_i = 1.61$ Å, $d_e = 2.09$ Å) identifie quelques paires (C, I) dont les valeurs s'approchent de la définition d'un contact rapproché significatif.

11.2.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexaiodotriptycène

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld entourant l'hexaiodotriptycène est représentée à la Figure 103A. Dans cette image, on remarque des taches rouges qui résultent de contacts rapprochés $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$ (étiquette ①). Dans cette figure, on constate la présence d'une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène qui recouvre la tête de pont du dérivé triptycényle exhibé. La distance entre l'atome d'hydrogène et le centroïde du cycle à six membres est de 2.602 Å.

La Figure 103B illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant l'hexaiodotriptycène. La Figure 103C exhibe le graphique de la représentation simplifiée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, il y a plusieurs paires (d_i , d_e) dont les valeurs d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ③ montre la région

qui est issue des contacts $C_{\text{tritycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. Le graphique de la Figure 103D illustre la relation qui existe entre les atomes d'iode situés de part et d'autre de la surface d'Hirshfeld. La paire (d_i, d_e) , située à l'extrémité de la distribution de points en forme de griffe acérée ($d_i = 1.98 \text{ \AA}$, $d_e = 1.98 \text{ \AA}$, étiquette ④), met en évidence quelques paires dont les valeurs sont à la limite des données répertoriant des contacts rapprochés.

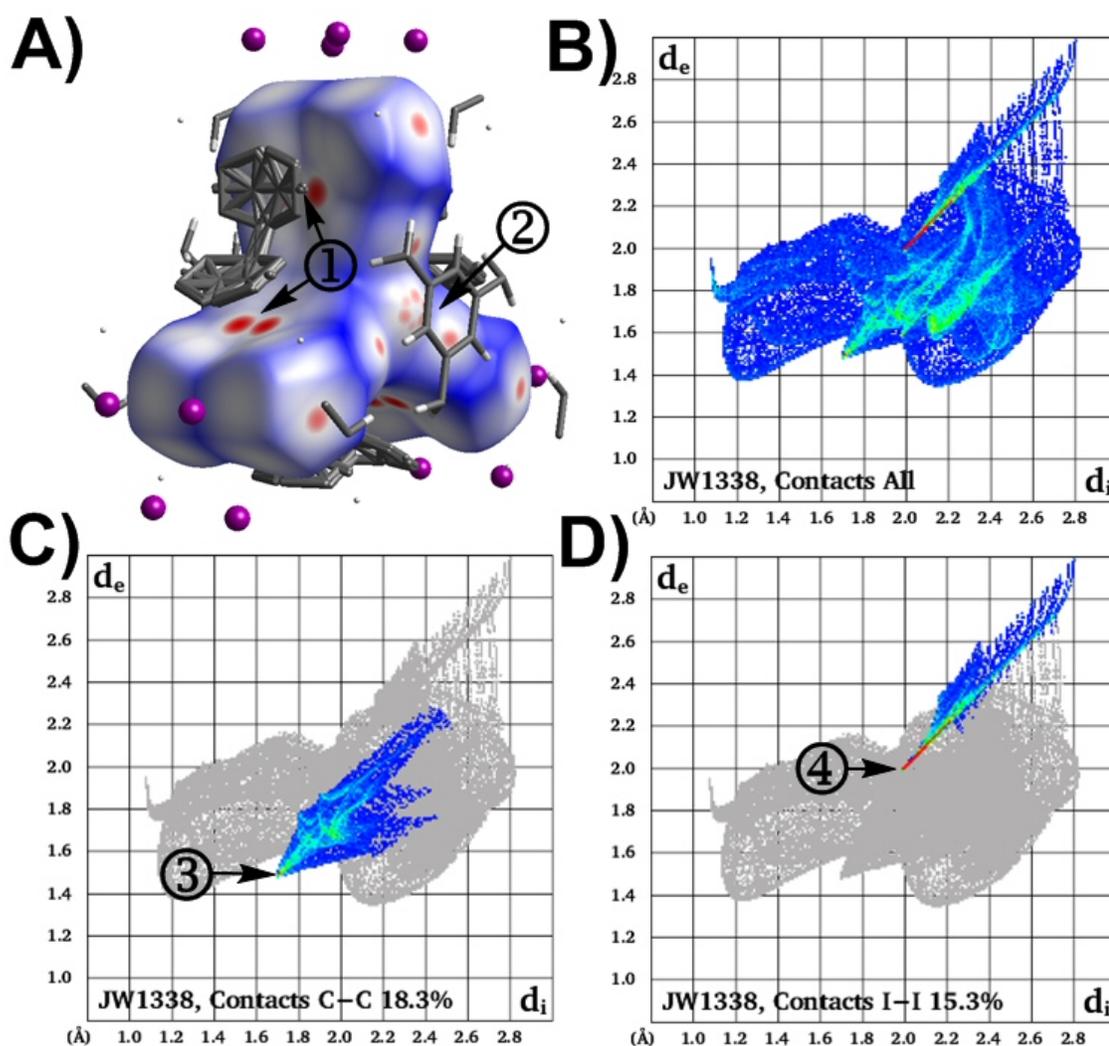


Figure 103: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338. L'étiquette ① identifie les contacts rapprochés $C_{\text{tritycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② montre une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Distribution de points issus des contacts interatomiques C-C. L'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone de points construite à partir des contacts $C_{\text{tritycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région qui répertorie les contacts interatomiques I-I.

11.2.4- Constatations générales

Voici les grandes lignes concernant l'analyse de la structure JW1338. Comme cela fut noté lors de l'analyse des structures précédentes, il y a présence d'empilements de type π entre les bras de l'hexaiodotriptycène et la surface courbée du C_{60} . Dans ce cristal, on observe des contacts superficiels entre certains atomes d'iode et la surface du C_{60} . Ces contacts sont associés à des interactions $C-I \cdots \pi$. De plus, il y a des interactions de type $I \cdots I$ entre les molécules d'hexaiodotriptycène. Il y a donc des interactions supplémentaires dans ce cristal qui sont localisées aux extrémités des bras des dérivés triptycényles, comparativement à ce qui a été observé dans les cristaux composés des dérivés chlorés et bromés.

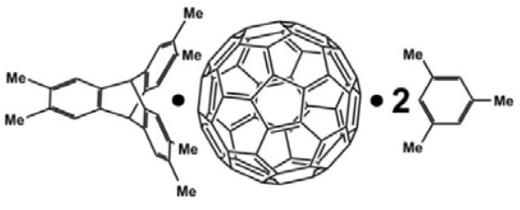
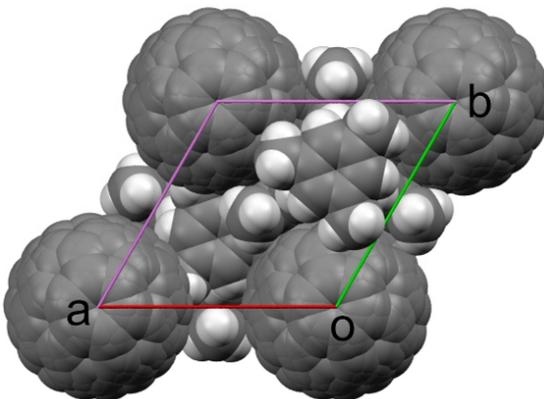
***12- Association du C₆₀ avec
l'hexaméthyltriptycène***

12.1- Structure du cristal JW1343, $C_{60} \cdot C_{26}H_{26} \cdot 2 C_9H_{12}$

12.1.1- Analyse générale

En employant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexaméthyltriptycène s'assemble avec le C_{60} et le 1,3,5-triméthylbenzène pour former des cristaux d'un ratio moléculaire de 1:1:2. Le système cristallin est hexagonal avec un groupe d'espace $P63/m$. L'arrangement moléculaire est similaire à ceux observés dans les cristaux JW1231 (hexachlorotriptycène), JW1347 (hexabromotriptycène) et JW1338 (hexaiodotriptycène).

Tableau 51: Données cristallographiques du complexe $C_{60} \cdot C_{26}H_{26} \cdot 2 C_9H_{12}$ dans le cristal JW1343

		
Système cristallin	Hexagonal	
Groupe d'espace	$P63/m$	
a	20.0839(3) Å	
b, c	13.1587(1) Å	
α, β	90°	
γ	120°	
Volume	3011.65(6) Å ³	
Densité (calculée)	1.433 g/cm ³	
R_1	0.0777	
wR_2	0.2256	
Distance C_{60} - C_{60} bras	13.159 Å	
Distance C_{60} - C_{60} tranche	10.043 Å	

Dans ce cristal, la distance entre deux molécules de C_{60} à travers l'un des bras d'un hexaméthyltriptycène est de 13.159 Å. Il s'agit d'une valeur dont la grandeur se situe entre celle mesurée dans le cristal JW1231 (hexachlorotriptycène, 13.112 Å) et celle déterminée dans le cristal JW1347 (hexabromotriptycène, 13.237 Å).

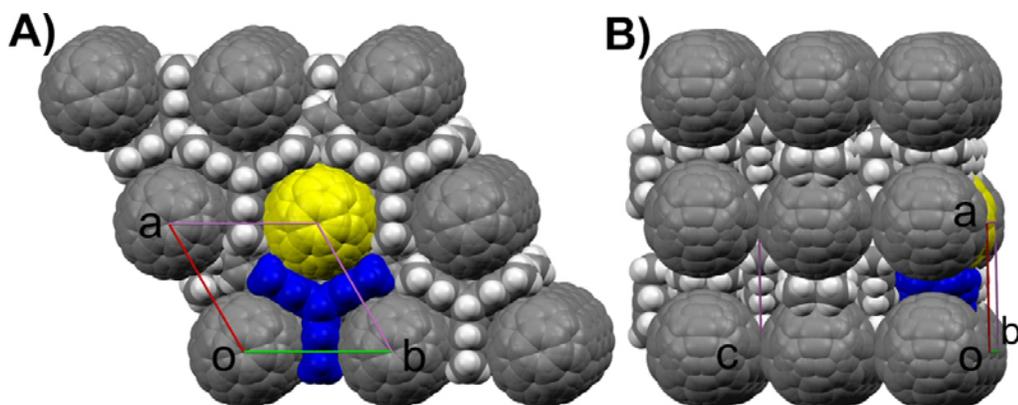


Figure 104: Réseau tridimensionnel du cristal JW1343. **A)** Vue d'une tranche à l'intérieur de laquelle trois molécules d'hexaméthyltriptycène ceinturent une molécule de C_{60} dépeinte en jaune. **B)** Juxtaposition des tranches.

La Figure 104 montre l'arrangement des molécules dans le cristal JW1343. À l'intérieur d'une tranche, chaque molécule de C_{60} est ceinturée par trois molécules d'hexaméthyltriptycène. Un exemple particulier est exposé à la Figure 104A où le fullerène (dépeint jaune) est bordé par trois dérivés triptycényles. De plus, chaque molécule d'hexaméthyltriptycène englobe une section de trois molécules de C_{60} qui s'insèrent dans les cavités. Le réseau est complété par la juxtaposition de ces tranches, tel que représenté à la Figure 104B. Il y a contact entre les C_{60} qui se positionnent l'un à côté de l'autre. Ceux-ci sont séparés de 10.042 Å. Cette valeur est légèrement plus élevée que la distance mesurée dans le cristal JW1347 (10.020 Å). De nouveau, les molécules de 1,3,5-triméthylbenzène sont insérées entre les tranches et surmontent les atomes d'hydrogène qui sont situés en tête de pont des dérivés triptycényles.

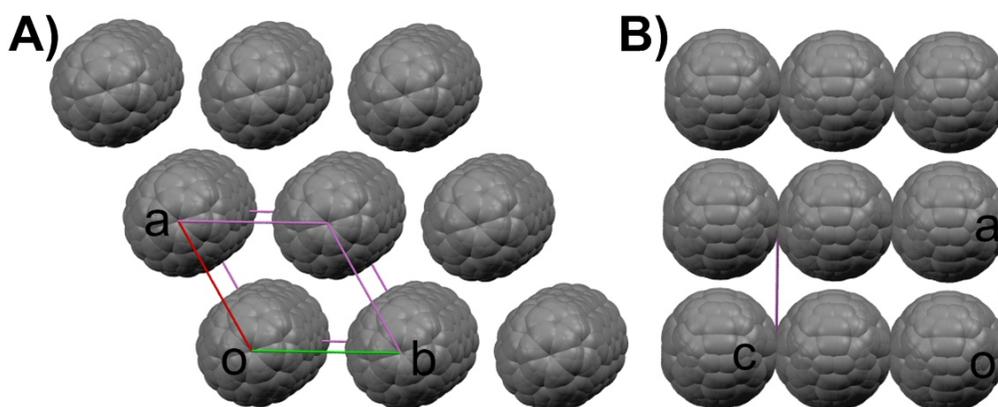


Figure 105: Dispersion des molécules de C_{60} dans le cristal JW1343. **A)** Vue du dessus d'une tranche. **B)** Des colonnes de C_{60} sont formées par la juxtaposition des tranches.

La Figure 105A montre la disposition des C_{60} à l'intérieur d'une tranche du réseau cristallin JW1343. Tel que représenté, il n'y a pas de contacts entre les fullerènes. Cela résulte de l'intercalation des molécules d'hexaméthyltriptycène entre les C_{60} . Une vue selon le plan aoc (Figure 105B) expose l'agencement en colonne des C_{60} . Il s'agit d'un arrangement tout à fait semblable à ceux observés antérieurement dans ce travail.

La Figure 106 illustre les distances entre le centroïde du C_{60} et certains atomes ceinturant le fullerène. Les données sont notées dans le Tableau 52. Les atomes C2, situés vers l'intérieur de la molécule, sont trop éloignés de la surface du C_{60} pour établir des contacts rapprochés avec le fullerène. Les atomes C5 exhibent des longueurs résiduelles A et B respectives de 1.77 Å et de 1.65 Å. Compte tenu des critères établis, on parlera d'un contact superficiel entre ces atomes et la surface du C_{60} . Les atomes C2 sont suffisamment près du fullerène pour conclure à la présence de contacts rapprochés intermoléculaire. En effet, la longueur résiduelle A de 1.57 Å est nettement inférieure au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). Le centroïde du cycle à six membres présente une longueur résiduelle A de 1.63 Å, qui est légèrement inférieure au rayon de van der Waals de l'atome de carbone.

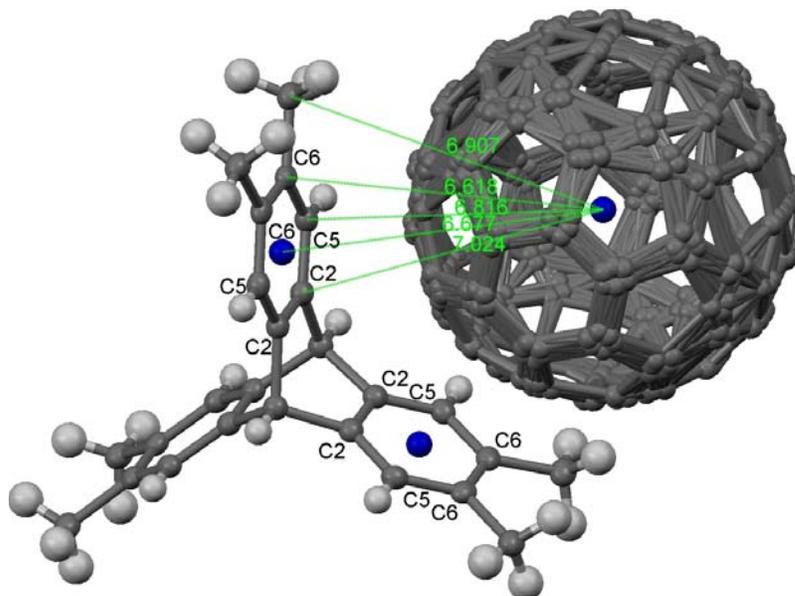


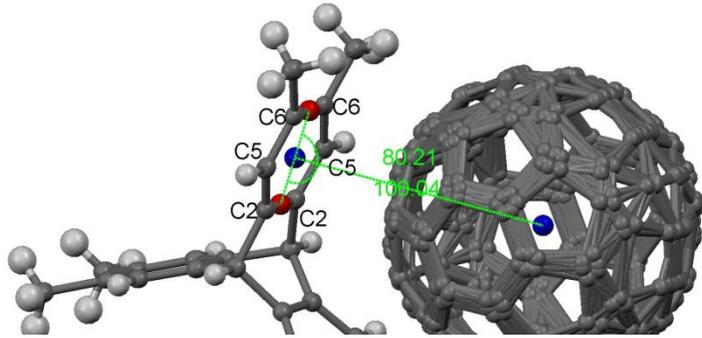
Figure 106: Positionnement relatif d'une molécule d'hexaméthyltriptycène et d'un C_{60} dans le cristal JW1343 (distances en Å).

Tableau 52: Distance entre le centroïde du C₆₀ et les atomes de l'hexaméthyltriptycène situés près de la surface du fullerène dans le cristal JW1343

Atome	Distance AC (Å)	Longueur résiduelle A (Å)	Longueur résiduelle B (Å)
		Distance AC - 5.05 Å	Distance AC - 5.17 Å
C2	7.024	1.97	1.85
C5	6.816	1.77	1.65
C6	6.618	1.57	1.45
Centroïde	6.677	1.63	1.51

Le bras de l'hexaméthyltriptycène surmonte le C₆₀ en adoptant un angle de déviation à la tangente de 9.9°. Les données servant à la détermination de cet angle sont consignées dans Tableau 53.

Tableau 53: Données servant à la détermination de l'angle α d'une molécule d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343

Atome	Distance AC (Å)					
C2	7.024					
C5	6.816					
C6	6.618					
Cycle	Mode	Dist. CC (Å)	ϕ_1 et ϕ_2 (°)	α_1 et α_2 (°)	α (°)	Dist. ACC (Å)
C2, C5, C6	2	6.677	80.21, 100.04	9.79, 10.04	9.9	6.618 (C6)

La Figure 107 illustre la superposition de l'un des cycles aromatiques de l'hexaméthyltriptycène recouvrant le C₆₀. Ce cycle surmonte les atomes C21 et C78. La distance entre l'atome C21 et le centroïde du cycle aromatique est de 3.286 Å alors que la distance séparant l'atome C47 de ce centroïde est de 3.216 Å. Ce sont là des grandeurs incluses dans le domaine des empilements de type π impliquant des fullerènes (3.0 à 3.5 Å).⁵⁹

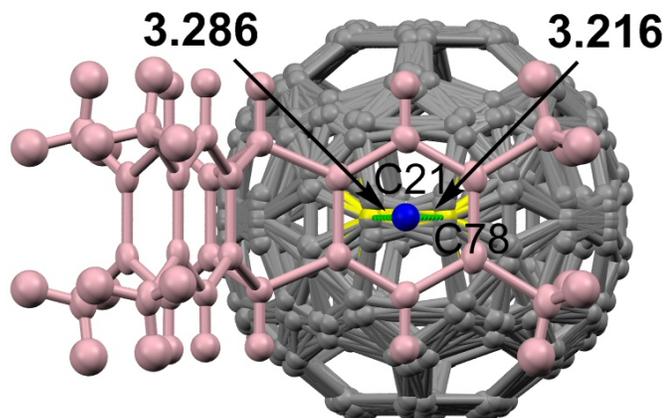


Figure 107: Superposition d'un bras d'une molécule d'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343. Ce bras recouvre les atomes C21 et C78 (distances en Å). La bille bleue localise le centroïde du cycle aromatique considéré de l'hexaméthyltriptycène.

12.1.2- Surface d'Hirshfeld du C₆₀

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C₆₀ est illustrée à la Figure 108A. Dans cette image, l'étiquette ① montre de grandes taches rouges qui résultent des contacts rapprochés C_{fullerène}...C_{triptycène}. L'étiquette ② exhibe des taches rouges issues de contacts C_{fullerène}...H. L'étiquette ③ montre une région ayant l'apparence d'une fleur à six pétales qui dévoile la proximité d'atomes de carbone appartenant à des fullerènes voisins. La Figure 108B illustre le graphique 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C₆₀. Dans le graphique présenté à la Figure 108C, il y a plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ④ identifie la région qui est issue des contacts C_{fullerène}...C_{triptycène}. L'extrémité de la région étudiée est localisée sur le point ($d_i = 1.47$ Å, $d_e = 1.57$ Å). La vignette ⑤ pointe vers une région qui résulte de la proximité des atomes C_{fullerène}...C_{fullerène}. L'extrémité de la zone analysée est située sur le point ($d_i = 1.68$ Å, $d_e = 1.68$ Å). Le graphique dépeint à la Figure 108D illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld (C₆₀) et les atomes d'hydrogène logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points ($d_i = 1.48$ Å, $d_e = 1.09$ Å) identifie des paires (C, H) dont les valeurs correspondent à des contacts rapprochés

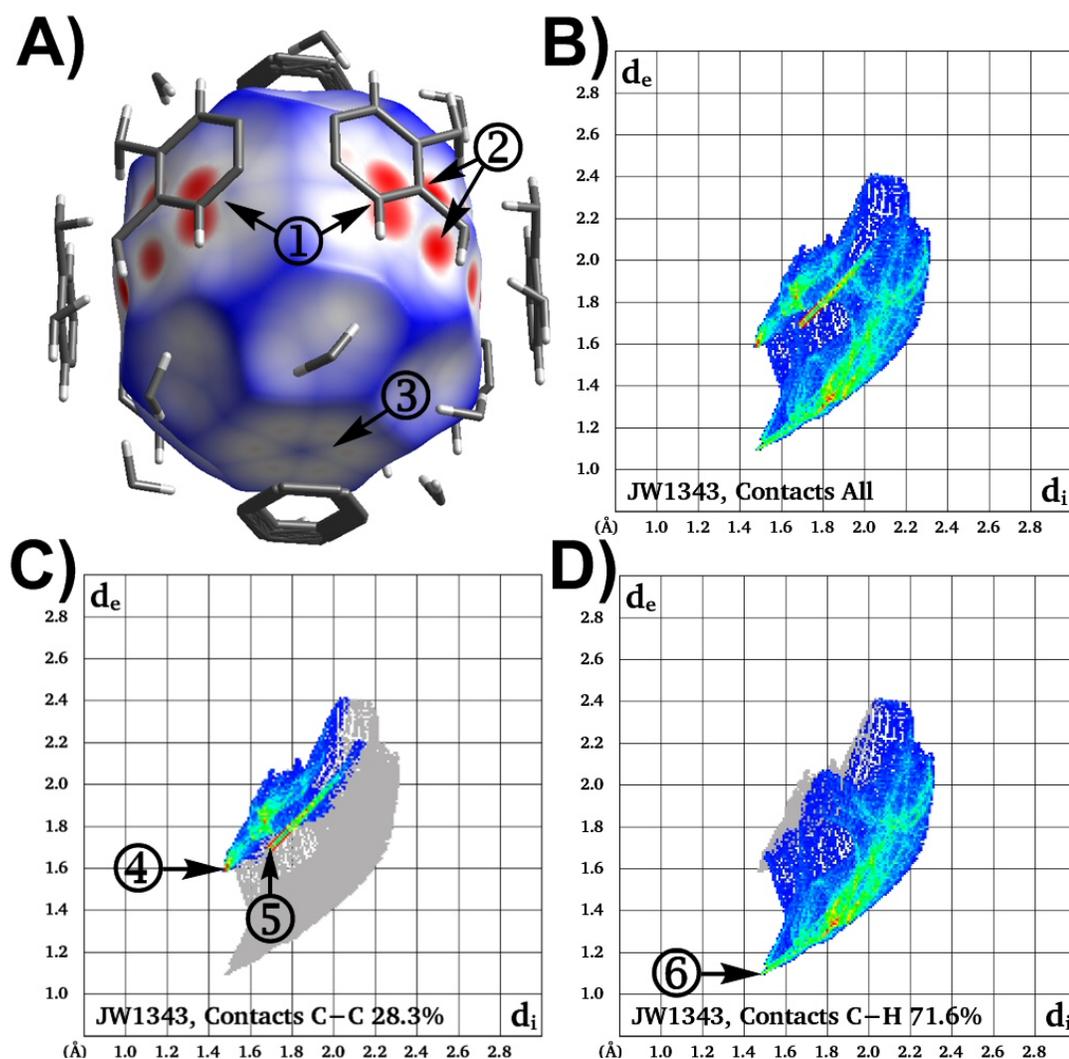


Figure 108: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) du C_{60} dans le cristal JW1343. L'étiquette ① identifie des taches rouges issues de contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ② montre des marques rouges qui résultent de contacts $C_{fullerène} \cdots H$. L'étiquette ③ exhibe des points rouges qui marquent des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Contacts interatomiques C...C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ⑤ exhibe la zone de points construite par la proximité des atomes $C_{fullerène} \cdots C_{fullerène}$. **D)** L'étiquette ⑥ montre l'extrémité de la zone de points qui identifie des contacts $C_{fullerène} \cdots H$.

12.1.3- Surface d'Hirshfeld de l'hexaméthyltriptycène

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour de l'hexaméthyltriptycène est montrée à la Figure 109A. Dans cette image, l'étiquette ① exhibe des taches rouges qui résultent de contacts rapprochés $C_{triptycène} \cdots C_{fullerène}$. L'étiquette ② exhibe une marque rouge qui est issue d'un contact rapproché

$H\cdots C_{\text{fullerène}}$. Dans cette image, on remarque en plus une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène qui recouvre la tête de pont du dérivé triptycényle exhibé. La distance entre l'atome d'hydrogène et le centroïde du cycle à six membres est de 2.700 Å.

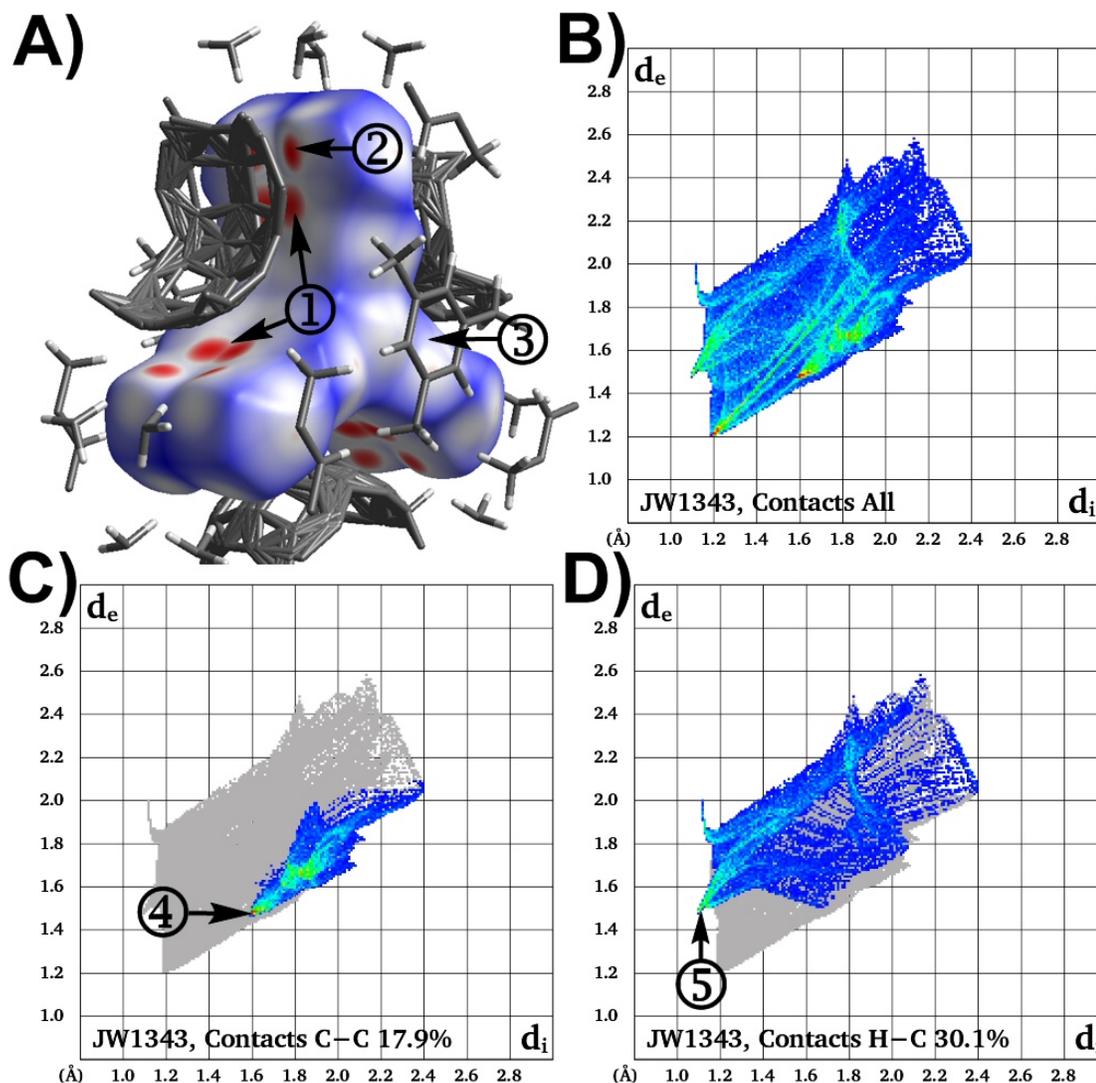


Figure 109: **A)** Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) de l'hexaméthyltriptycène dans le cristal JW1343. L'étiquette ① montre des taches rouges issues de contacts rapprochés $C_{\text{triptycène}}\cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ② indique une tache qui résulte d'un contact $H\cdots C_{\text{fullerène}}$. L'étiquette ③ identifie une molécule de 1,3,5-triméthylbenzène. **B)** Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld. **C)** Distribution de points issus des contacts interatomiques C-C. L'étiquette ④ identifie l'extrémité de la zone construite à partir des contacts $C_{\text{triptycène}}\cdots C_{\text{fullerène}}$. **D)** Distribution de points résultants des contacts interatomiques H-C. L'étiquette ⑤ identifie l'extrémité de la région qui répertorie les contacts interatomiques $H\cdots C_{\text{fullerène}}$.

La Figure 109B illustre le graphique 2D des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant l'hexaméthyltriptycène. La Figure 109C exhibe le graphique répertoriant les contacts entre les atomes de carbones situés de part et d'autre de la surface. Dans ce graphique, il y a plusieurs paires (d_i , d_e) dont les valeurs de d_i et d_e sont plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'étiquette ④ montre une région dont l'extrémité est localisée sur le point ($d_i = 1.59$ Å, $d_e = 1.45$ Å) révélant des contacts $C_{\text{triptycène}} \cdots C_{\text{fullerène}}$. Le graphique dépeint à la Figure 109D illustre la relation existant entre les atomes d'hydrogène situés sous la surface d'Hirshfeld et les atomes de carbone situés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points ($d_i = 1.09$ Å, $d_e = 1.47$ Å, étiquette ⑤) met en évidence des paires dont les valeurs confirment l'existence de contacts rapprochés attribuables à des interactions $C-H \cdots \pi$.

12.1.4- Constatations générales

Suite à l'analyse de la structure JW1343, voici quelques éléments qui résument les observations relatives aux interactions responsables de l'association supramoléculaire. Tel que cela a été observé à maintes reprises plus avant dans cette thèse, il y a présence d'empilements de type π entre les bras du dérivé triptycényle et la surface courbée du C_{60} . Dans ce cristal particulier, on observe des contacts entre des atomes d'hydrogène (benzyliques) et la surface du C_{60} qui sont tributaires d'interactions $C-H \cdots \pi$.

***13- Généralités sur l'association des
dérivés triptycène avec le C₆₀***

Dans les précédents chapitres, nous avons démontré que les dérivés triptycényles portant des groupements méthyle ou des atomes de chlore, de brome ou d'iode s'associent avec le C_{60} pour ainsi former des co-cristaux. L'emploi de solvants aromatiques (benzène ou mésitylène) a permis d'obtenir des cristaux incluant des molécules de solvant à l'intérieur des structures. L'usage du 1,1,2,2-tétrachloroéthane, un solvant non aromatique et non planaire, a permis d'obtenir des cristaux composés exclusivement de C_{60} et du dérivé triptycényle étudié lorsque l'hexabromotriptycène et l'hexaiodotriptycène furent employés. Dans cette étude, nous avons démontré que les dérivés triptycényles utilisés interagissent avec la surface des C_{60} par des interactions de type π . Ce sont principalement les atomes de carbone, situés aux extrémités des bras des molécules étudiées, qui établissent des contacts rapprochés avec la surface des fullerènes.

Lorsque l'hexachlorotriptycène fut employé, nous avons observé des contacts rapprochés limites entre les atomes de chlore et certains atomes de carbone du C_{60} . Avec l'emploi des dérivés hexabromés et hexaiodés, nous avons observé des contacts rapprochés significatifs entre les atomes de brome et d'iode avec certains atomes de carbone du C_{60} . Nous avons relié ces contacts à des interactions de type C-halogène... π . De plus, nous avons procédé à une étude de la structure cristalline lorsque le dérivé hexaméthylé fut employé. Dans ce cristal, nous avons observé des contacts H...C résultant d'interactions de type C-H... π .

Compte tenu du positionnement des contacts rapprochés entre les halogènes et la surface du fullerène, nous avons donc observé une extension de la cavité pouvant accommoder le C_{60} . En effet, nous avons observé à maintes reprises que les contacts halogènes... $C_{\text{fullerène}}$ impliquant des atomes de carbone voisins de ceux établissant des contacts rapprochés avec les cycles aromatiques des dérivés triptycényles.

Par ailleurs, il est important de noter que nous avons mené des expériences de cristallisation de contrôle afin d'examiner le rôle des atomes d'halogène. Dans ces expériences, nous avons utilisé comme témoin le triptycène non substitué et employé

les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées lors de la formation des différents co-cristaux précédemment étudiés. En aucun cas, nous n'avons obtenu la formation de quelconque solide dans les tubes à échantillon qui contenaient le triptycène non substitué. Cela nous laisse croire que l'ajout des halogènes (ou des groupements méthyle) a pour effet de favoriser l'association de dérivés triptycényles fonctionnalisés avec le C₆₀ en rapport au triptycène lui-même. Des études cinétiques exhaustives nous permettraient de juger de l'effet relatif des groupements employés. En effet, il serait approprié de mener ce genre d'étude en employant comme solvant le 1,3,5-triméthylbenzène car celui-ci contribue à former des structures cristallines tout à fait semblables dans le cas des quatre dérivés triptycényles fonctionnalisés étudiés. Compte tenu de l'absence d'association du C₆₀ avec le triptycène non fonctionnalisé dans les mêmes conditions expérimentales, alors que les quatre dérivés fonctionnalisés étudiés ont produit des cristaux, nous présumons donc que l'extension des récepteurs a produit l'effet désiré, à savoir une augmentation de l'affinité de la surface d'interaction avec le fullerène. Étant donné les résultats obtenus, nous sommes à même de confirmer notre hypothèse que l'emploi de groupement spécifique positionné à l'extrémité du noyau triptycényle favorise l'interaction du C₆₀ avec la cavité créée par l'espacement des bras du noyau étudié.

Tableau 54: Distances entre les molécules de C₆₀ à l'intérieur des cristaux JW1231, JW1343, JW1347 et JW1338.

Cristal	Dérivé triptycényle	Distance C ₆₀ -C ₆₀ bras (Å)	Distance C ₆₀ -C ₆₀ tranche (Å)
JW1231	Hexachlorotriptycène	13.112	9.919
JW1343	Hexaméthyltriptycène	13.159	10.043
JW1347	Hexabromotriptycène	13.237	10.020
JW1338	Hexaiodotriptycène	13.521	10.206

L'emploi du 1,3,5-triméthylbenzène a permis d'obtenir des structures cristallines tout à fait similaires dans le cas des quatre dérivés triptycényles fonctionnalisés étudiés. Cela nous a permis de comparer sur même un pied d'égalité l'étendue des contacts

rapprochés et des interactions présentes dans les structures. Les données consignées dans le Tableau 54 répertorient les distances séparant les centroïdes des C_{60} à l'intérieur des structures étudiées. Dans le cas de la série des dérivés triptycényles halogénés, on remarque que la distance entre les centroïdes des C_{60} à travers le bras d'un triptycène augmente avec la taille de l'halogène employé. En effet, cette valeur passe de 13.112 Å pour le dérivé hexachloré jusqu'à atteindre 13.521 Å pour le dérivé hexaiodé, tout en passant par une valeur intermédiaire dans le cas du dérivé hexabromé (13.237 Å). La valeur mesurée pour le cristal contenant l'hexaméthylbenzène (13.159 Å) est légèrement supérieure à la valeur notée dans le cas du dérivé hexachloré. On peut présumer que dans les systèmes étudiés l'occupation de l'espace de groupement méthyle se situe entre les atomes de chlore et de brome.

La distance entre les centroïdes de deux C_{60} juxtaposés est de 9.919 Å dans le cas du dérivé hexachloré. Cette mesure atteint 10.206 Å lorsque le dérivé hexaiodé est intercalé dans la structure étudiée. De nouveau, ces valeurs progressent suivant une augmentation de la taille des groupements halogénés greffés sur le noyau triptycényle. Pour ce qui en est de l'hexaméthylbenzène, on note une valeur de 10.043 Å. Cette donnée est légèrement supérieure à la valeur consignée lorsque le dérivé hexabromé est employé (10.020 Å). Dans tous les cas, on peut conclure que les fullerènes sont en contacts lorsque les tranches sont juxtaposées. Cependant, on parlera de contacts superficiels entre les atomes de carbone dans le cristal qui inclut les molécules d'hexaiodotriptycène. En effet, pour les molécules de C_{60} dans le cristal JW1338, les centroïdes sont plus éloignés que la distance limite de 10.1 Å établie plus avant dans ce travail.

Lors des analyses préliminaires, nous avons supposé que la contrainte géométrique imposée, quant à la position des cycles aromatiques des bras triptycényles, pouvait réduire l'habileté de l'interaction de cette surface aromatique avec la surface des fullerènes. Cependant, plus avant dans cette thèse, nous avons répertorié une pléthore de cycles aromatiques possédant de plus grands degrés de

libertés qui surmontaient la surface des C_{60} en adoptant un angle de déviation à la tangente non nul. En fait, lors de cette démarche analytique, nous avons constaté que c'était la norme d'observer une déviation d'environ 6.5° à 9.5° .

Les données d'angle de déviation à la tangente des cycles aromatiques appartenant aux dérivés triptycényles étudiés sont consignées dans le Tableau 55. Les valeurs mesurées varient de 8.3° pour l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1231 à 11.6° pour l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1355. Dans la plupart des cas, ce sont des valeurs qui s'apparent à celle mesurée pour l'azatriptycène dans le cristal CEMPAL (11.2°).¹²⁹

Tableau 55: Compilation des angles α , distances CC et distances ACC des cristaux étudiés dans les chapitres 9 à 12

Molécule	Étiquette	Angle α ($^\circ$)	Distance CC (Å)	Distance ACC (Å)
Hexachlorotriptycène, mésitylène, JW1231	Cl6T B	8.3	6.625	6.567
Hexaméthyltriptycène, mésitylène, JW1343	Me6T	9.9	6.677	6.618
Hexaiodotriptycène, mésitylène, JW1338	I6T B	10.1	6.864	6.789
Hexaiodotriptycène, JW1340	I6T A	10.7	6.900	6.687
Hexabromotriptycène, mésitylène, JW1347	Br6T B	11.2	6.735	6.641
Hexachlorotriptycène, benzène, JW1226	Cl6T A	11.2	6.755	6.640
Hexabromotriptycène, JW1355	Br6T A	11.6	6.783	6.655

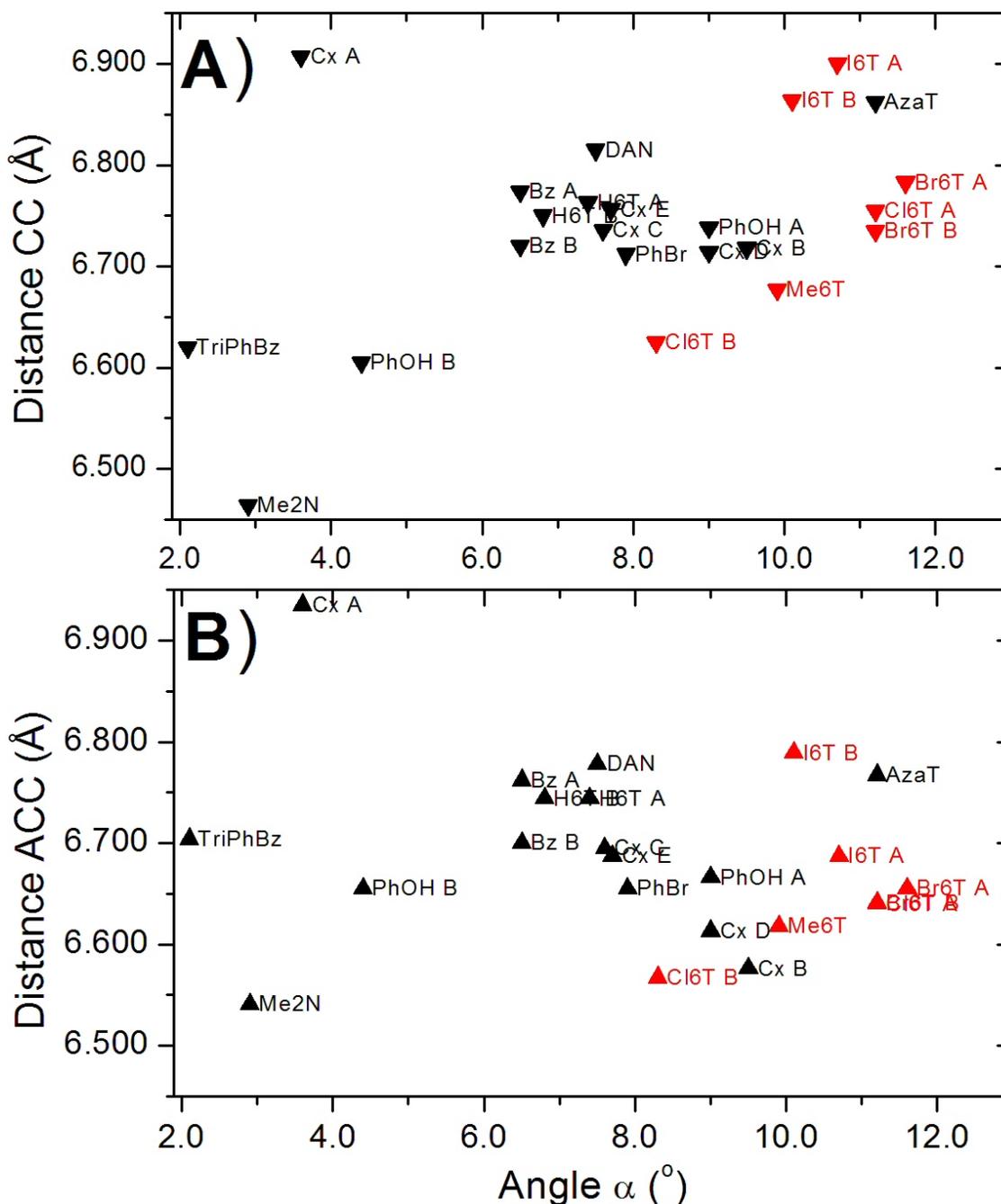
Le Graphique 3A compile les valeurs d'angle de déviation à la tangente des dérivés triptycényles étudiés en fonction de la distance CC mesurée à l'intérieur des différentes structures. Mis à part les dérivés iodés, on remarque que les distances CC mesurées pour les dérivés triptycényles fonctionnalisés se retrouvent à l'intérieur d'un domaine de valeurs qui regroupe plusieurs données compilées pour de molécules ne

possédant pas de contrainte géométrique majeure. À titre d'exemple, la distance CC de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1347 est de 6.735 Å alors que la distance CC du bromobenzène dans le cristal HOSJAA⁹⁸ est de 6.715 Å. Il s'agit d'un écart d'à peine 0.020 Å. Par ailleurs, la distance ACC est de 6.641 Å pour le dérivé triptycényle hexabromé alors qu'elle est légèrement supérieure pour le bromobenzène à 6.655 Å. Dans les deux cas, l'atome le plus rapproché est un carbone aromatique auquel est greffé un atome de brome.

Compte tenu de ces observations, il appert que la contrainte géométrique imposée aux cycles aromatiques des dérivés triptycényles ne semble pas induire une augmentation de l'espacement entre le centroïde des cycles aromatiques étudiés et le centroïde des C₆₀. Cependant, il semble que l'iodure augmente légèrement la distance CC entre le cycle aromatique étudié et le C₆₀. En effet, on observe des données de distances CC pour les échantillons I6T A et B similaires à la valeur consignée pour l'azatriptycène (AzaT, 6.862 Å).

De façon générale, on remarque que les dérivés triptycényles fonctionnalisés présentent un angle de déviation à la tangente plus élevé que ceux mesurés pour des molécules ne possédant pas autant de contraintes. Cependant, mis à part les dérivés iodés, nous avons observé que les centroïdes des cycles aromatiques des dérivés triptycényles étudiés ne sont pas significativement plus éloignés du centroïde du C₆₀ que dans le cas des molécules ne possédant pas ces mêmes contraintes géométriques. En étudiant les données consignées dans le Graphique 3B, on remarque que pour les dérivés triptycényles fonctionnalisés, les distances ACC sont dispersées à l'intérieur du domaine des valeurs collectées lors de l'étude effectuée dans chapitre 8 (6.541 Å à 6.907 Å).

Graphique 3: A) Distance CC en fonction de l'angle α B) Distance ACC en fonction de l'angle α



Dans le cas des quatre dérivés triptycényles étudiés, nous avons observé que les distances ACC mesurées s'avéraient similaires à plusieurs des valeurs mesurées pour des molécules aromatiques ne possédant pas les mêmes contraintes géométriques. À titre d'exemple, la distance ACC pour l'hexachlotriptycène dans le cristal JW1231 (Cl6T

B) est de 6.567 Å alors que la distance ACC pour le benzène B dans le cristal JUGCET (Bz B) est de 6.700 Å.²⁴⁰ Il s'agit là d'un écart assez important de 0.15 Å. Il est à noter que pour tous les co-cristaux étudiés dans ce travail, seul l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1338 (I6T B) possède une distance ACC plus élevée que la valeur mesurée pour le benzène B. En effet, dans le cas du dérivé hexaiodé (I6T B) on note une valeur de 6.789 Å pour la distance ACC. Il s'agit d'une donnée légèrement plus élevée que la distance ACC notée pour le benzène A (Bz A) dans le cristal JUGCET (6.762 Å).²⁴⁰ Pour ce qui est des distances ACC des autres dérivés triptycényles, elles sont inférieures à 6.700 Å. Compte tenu de ces observations, il appert que le positionnement des cycles aromatiques imposé par le noyau triptycényle n'affecte pas la proximité des atomes de carbone établissant des contacts rapprochés.

En résumé, par analogie avec le positionnement d'une pléthore de noyaux aromatiques interagissant avec des C₆₀, nous avons confirmé l'efficacité du recouvrement des cycles aromatiques des triptycènes fonctionnalisés avec la surface du C₆₀. Il serait approprié de procéder à l'étude de co-cristaux composés de C₆₀ et d'analogues benzéniques orthodisubstitués afin de comparer les valeurs des distances CC et ACC de molécules plus libres d'interagir avec la surface des C₆₀.

***14- Association des dérivés
tritycényles halogénés avec le C₇₀***

14.1- Introduction

Nous avons procédé à des expériences de cristallisation en employant le C₇₀. La géométrie oblongue de ce fullerène a pour effet d'accroître la complexité des structures obtenues. Il en est ainsi, car ce fullerène ne possède pas la même courbure en tout point de la molécule comme c'est le cas pour le C₆₀. Nous avons donc fait croître des co-cristaux afin d'étudier l'habileté des triptycènes fonctionnalisés à interagir avec la surface du C₇₀. En employant le triptycène ainsi que nos quatre dérivés triptycényles fonctionnalisés, nous avons procédé à plusieurs essais de cristallisation et nous avons récolté quelques structures cristallines. Nous avons uniquement recueilli des cristaux lorsque les dérivés triptycényles hexabromé et hexaiodé furent employés. Nous n'avons pas obtenu de co-cristaux à base de C₇₀ dans les tubes à échantillon contenant le triptycène, l'hexachlorotriptycène ou l'hexaméthyltriptycène. Dans les pages qui vont suivre, nous avons choisi d'étudier plus spécifiquement trois structures obtenues ayant comme point commun l'inclusion du C₇₀.

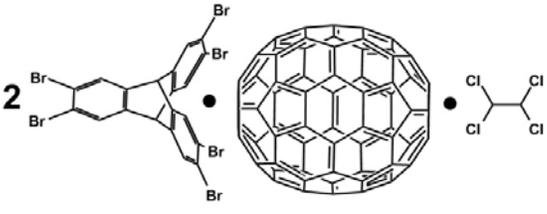
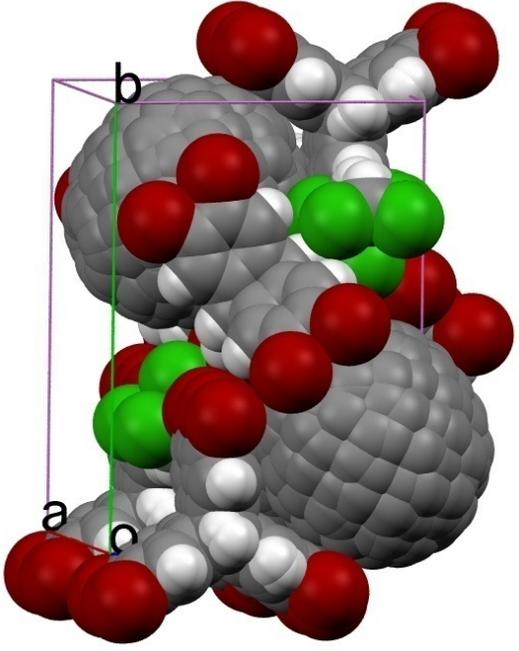
Afin de simplifier l'analyse des structures comportant le C₇₀, il nous est apparu pratique d'étudier en profondeur les surfaces d'Hirshfeld entourant le fullerène considéré. Au cours des précédents chapitres, nous avons fait le lien entre les surfaces d'Hirshfeld autour du C₆₀ et le type de contacts interatomiques présents dans les structures. Il nous apparaît donc approprié d'étudier les surfaces entourant le C₇₀ et de relier les observations faites avec les interactions intermoléculaires de type empilement π , C-H $\cdots\pi$ et C-halogène $\cdots\pi$ qui ont été identifiées au sein des structures incluant le C₆₀.

14.2- Structure du cristal JW1436, C₇₀ • 2 C₂₀H₈Br₆ • C₂H₂Cl₄

14.2.1- Analyse générale

En utilisant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexabromotriptycène s'associe avec le C₇₀ et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane pour former des cristaux composés de ces trois molécules dans un ratio de 2:1:1. Le système cristallin ainsi formé est orthorhombique avec un groupe d'espace *Pmn*21. Les paramètres de maille usuels sont compilés dans le Tableau 56.

Tableau 56: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \bullet 2 C_{20}H_8Br_6 \bullet C_2H_2Cl_4$ dans le cristal JW1436

		
Système cristallin	Orthorhombique	
Groupe d'espace	$Pmn21$	
a	13.3334(17) Å	
b	20.138(3) Å	
c	14.0150(19) Å	
α	90°	
β	90°	
γ	90°	
Volume	3763.2(9) Å ³	
Densité (calculée)	2.174 g/cm ³	
R_1	0.0709	
wR_2	0.2035	

La Figure 110A illustre une partie du réseau cristallin étudié. Dans cette représentation, le solvant a été retiré afin de simplifier l'étude de cette structure. On remarque que le dérivé hexabromé est entouré par trois molécules de C_{70} dont une section de leur surface s'insère dans les cavités de la molécule hôte. Dans le cristal, ce mode d'association est observé dans le cas d'une molécule d'hexabromotriptycène sur deux. Dans l'autre cas, deux des cavités sont occupées par une section d'un C_{70} alors que la troisième cavité est occupée par le bras d'un hexabromotriptycène voisin. Cet arrangement particulier est illustré à la Figure 110B. L'atome de brome pointant vers le centroïde du cycle aromatique est séparé de ce point par une distance de 3.472 Å. Ce contact rapproché est associé à une interaction $C-Br \cdots \pi$.

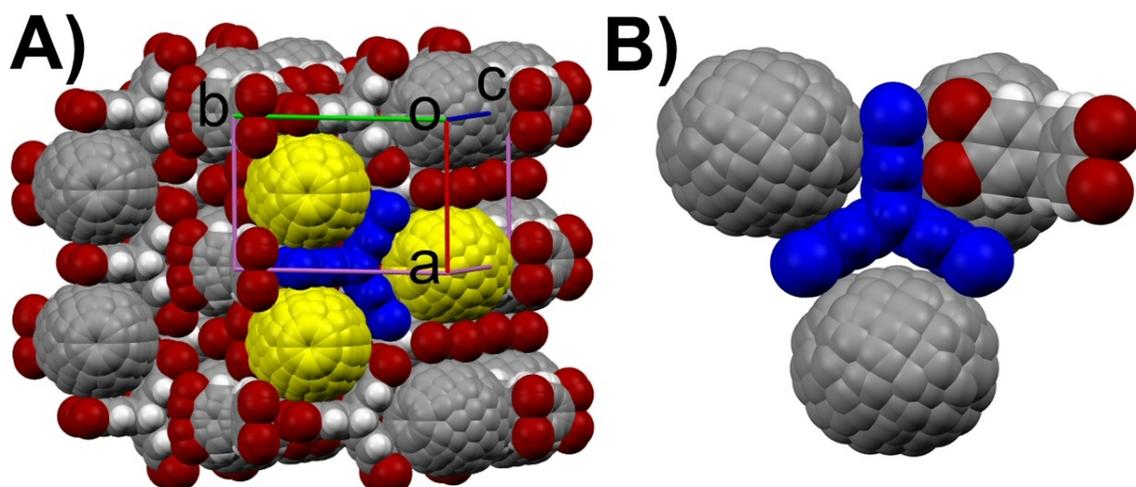


Figure 110: Réseau tridimensionnel du cristal JW1436. **A)** Vue d'une partie du cristal à l'intérieur de laquelle trois molécules de C₇₀ entourent l'hexabromotriptycène peint en bleu. Le solvant a été retiré pour simplifier la représentation. **B)** Voisinage autour d'une seconde molécule d'hexabromotriptycène.

L'arrangement des C₇₀ à l'intérieur du cristal est représenté à la Figure 111. Dans ce cristal, les fullerènes ne sont pas en contact entre eux et ne sont pas tous positionnés selon la même orientation. En fait, tous les C₇₀ sont orientés de la même façon à l'intérieur d'une tranche dans le plan *oac*. Cependant, les molécules de C₇₀ occupant une tranche voisine adoptent une position différente. Les deux orientations sont illustrées par l'emploi des couleurs jaune et bleu dans la Figure 111B. On remarque une alternance de l'orientation des C₇₀ d'une tranche à l'autre.

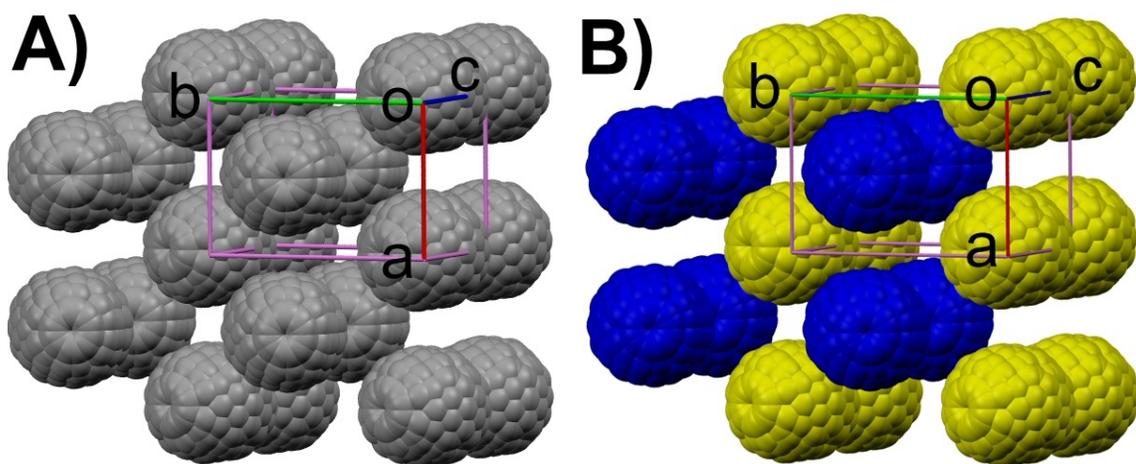


Figure 111: **A)** Dispersion des molécules de C₇₀ à l'intérieur d'une partie du cristal JW1436. **B)** Les couleurs illustrent l'orientation respective adoptée par les C₇₀.

14.2.2- Surface d'Hirshfeld du C_{70}

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1436 est illustrée à la Figure 112. L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui identifient des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. Ces contacts résultent du positionnement particulier des dérivés triptycényles qui enlacent le C_{70} . L'étiquette ② indique une marque rouge qui résulte d'un contact $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{Br}$ attribué à une interaction $\text{C-Br} \cdots \pi$. Il est à noter que ce contact particulier est juxtaposé à une zone indiquant des empilements de type π entre une section concave du dérivé triptycényle et une section convexe du fullerène. Ce contact $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{Br}$ illustre bien l'extension du récepteur par l'addition des halogènes aux extrémités du noyau triptycényle.

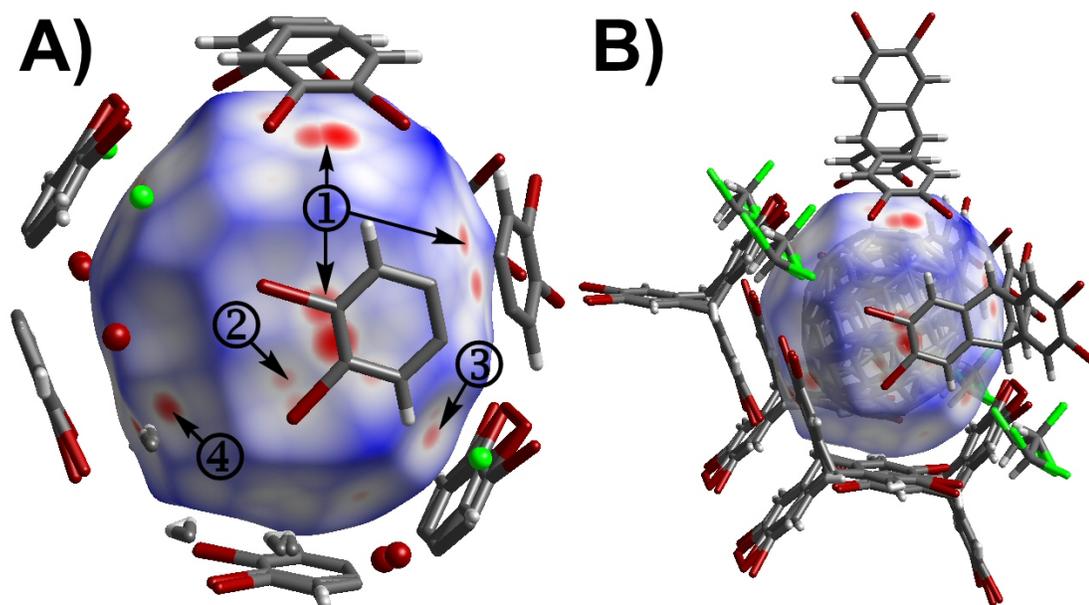


Figure 112: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{70} dans le cristal JW1436. **A)** L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui identifient des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$. L'étiquette ② indique une marque rouge qui résulte d'un contact $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{Br}$ attribué à une interaction $\text{C-Br} \cdots \pi$. L'étiquette ③ révèle une zone qui indique un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{Cl}$. L'étiquette ④ exhibe une tache rouge qui est tributaire d'un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{H}_{\text{triptycène}}$ résultant d'une interaction de type $\text{C-H} \cdots \pi$. **B)** Illustration de l'environnement autour du C_{70} .

L'étiquette ③ révèle une zone qui indique un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{Cl}$. Cet atome de chlore provient d'une molécule de solvant. L'étiquette ④ marque un contact rapproché $C_{\text{fullerène}} \cdots \text{H}_{\text{triptycène}}$ qui résulte d'une interaction de type $\text{C-H} \cdots \pi$. L'atome

d'hydrogène impliqué dans ce contact est adjacent à un atome de brome sur le dérivé triptycényle. La Figure 112B illustre l'environnement moléculaire autour du C_{70} . Dans cette image, on remarque que les dérivés triptycényles entourant le C_{70} ne sont pas tous positionnés dans un même plan, comme c'est souvent le cas dans les structures composées de C_{60} .

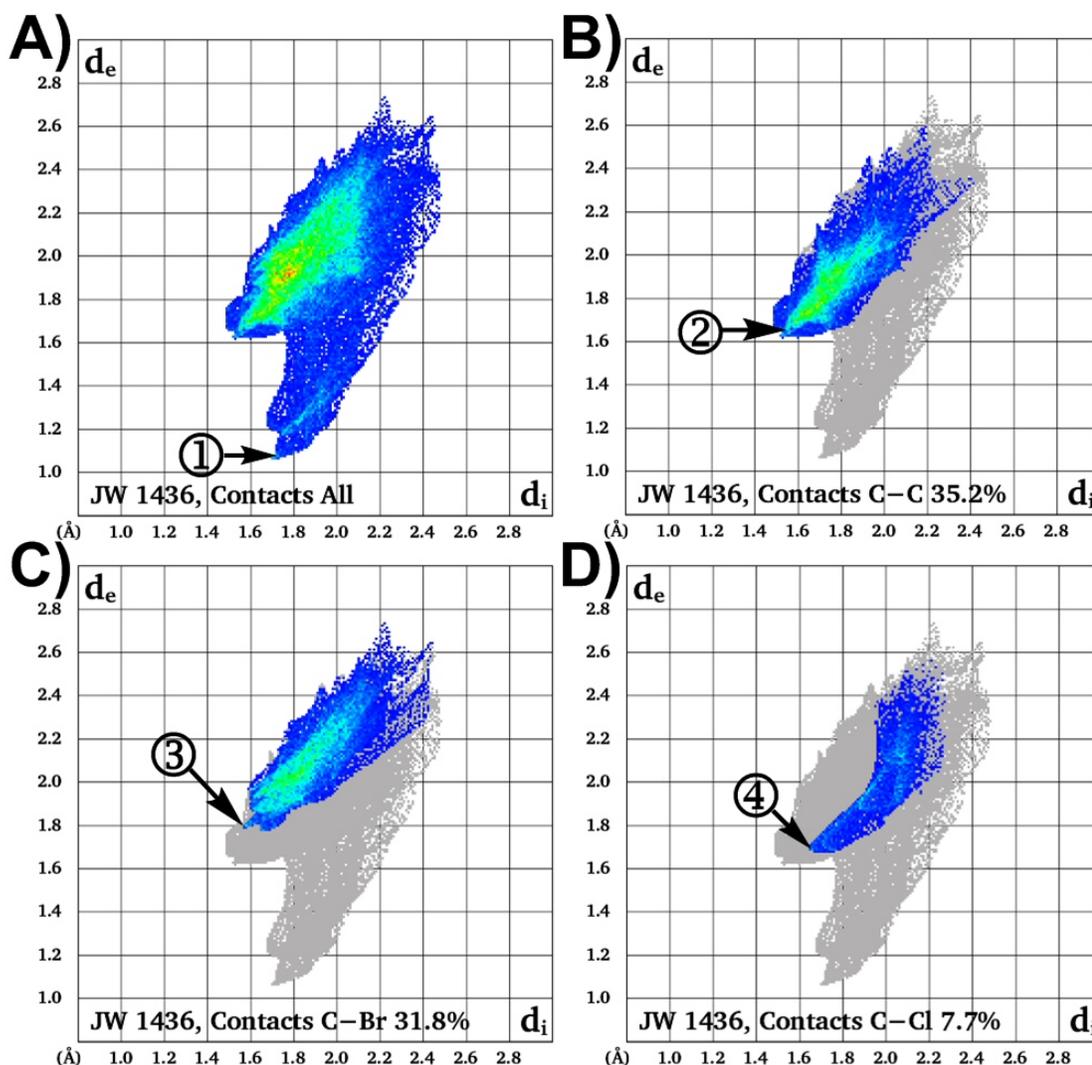


Figure 113: Diagramme 2D de la totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1436. **A)** Totalité des contacts interatomiques qui contribuent à la surface. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone de points qui résultent des contacts $C_{fullerène} \cdots H_{triptycène}$. **B)** Contacts interatomiques $C \cdots C$. L'étiquette ② identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. **C)** Contacts interatomiques $C_{fullerène} \cdots Br$ dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ③. **D)** Contacts interatomiques $C_{fullerène} \cdots Cl$.

La Figure 113A illustre le graphique 2D de l'ensemble des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld entourant le C₇₀ dans le cristal JW1436. L'étiquette ① identifie l'extrémité de la zone de points qui résulte des contacts C_{fullerène}⋯H_{triptycène} ($d_i = 1.69 \text{ \AA}$, $d_e = 1.05 \text{ \AA}$). La somme de ces valeurs est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène (2.90 Å). Ces données confirment la présence d'une interaction C-H⋯π. La Figure 113B est la représentation épurée qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la surface d'Hirshfeld. Dans ce graphique, on remarque une grande quantité de paires (d_i , d_e) dont les valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone (1.70 Å). L'extrémité de la région considérée est localisée sur le point ($d_i = 1.53 \text{ \AA}$, $d_e = 1.63 \text{ \AA}$) tel qu'exhibé par l'étiquette ②. Ce graphique démontre la présence de contacts rapprochés impliquant des atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface (appartenant au C₇₀) et d'autres situés à l'extérieur de la surface (appartenant à des dérivés triptycényles). Le graphique dépeint à la Figure 113C illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de brome logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i , d_e) située à l'extrémité de la distribution de points ($d_i = 1.56 \text{ \AA}$, $d_e = 1.78 \text{ \AA}$, étiquette ③) identifie un contact rapproché C_{fullerène}⋯Br. En effet, la somme des composantes d_i et d_e est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués ($3.34 \text{ \AA} < 3.55 \text{ \AA}$). À la Figure 113D, la position de l'extrémité de la lame bleue située à la gauche du graphique ($d_i = 1.63 \text{ \AA}$, $d_e = 1.67 \text{ \AA}$, étiquette ④) met en évidence quelques paires d'atomes (C, Cl) dont les valeurs sont dans le domaine des contacts rapprochés. L'atome de chlore est attaché à une molécule de 1,1,2,2-tetrachloroéthane.

14.2.3- En résumé

Dans le cristal JW1436, nous avons observé des surfaces d'Hirshfeld autour du C₇₀ analogues à celles entourant les C₆₀. Il en est de même pour les valeurs des couples (d_i , d_e) répertoriés qui sont issus de contacts rapprochés significatifs. Nous avons omis d'analyser la surface d'Hirshfeld autour du dérivé triptycényle afin d'alléger l'étude. De plus, nous avons omis de procéder à l'analyse des distances entre les atomes et le

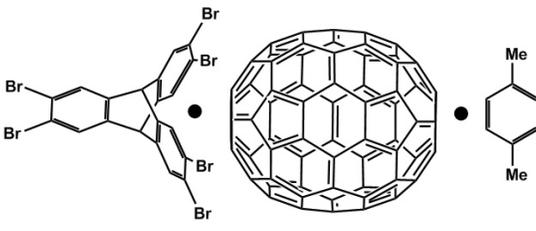
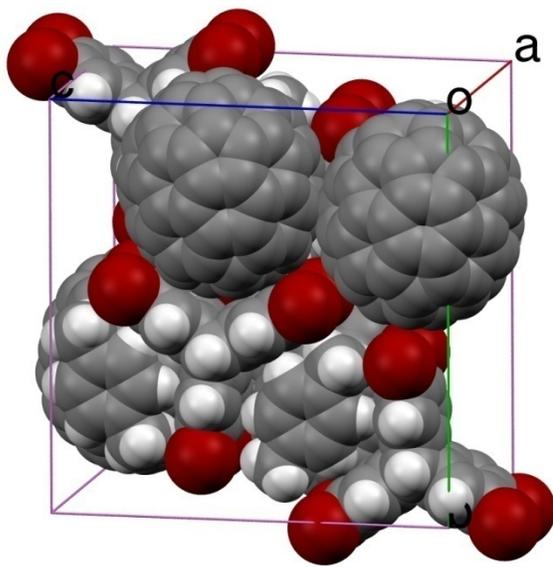
centroïde du fullerène étant donné la symétrie différente du C_{70} par rapport à celle du C_{60} . En effet, dans le cas du C_{70} , les atomes de carbone ne sont pas tous équidistants du centroïde de ce fullerène. Cependant, il est bien évident que l'étude des surfaces d'Hirshfeld complète l'identification des interactions non covalentes dans ce cristal.

14.3- Structure du cristal JW1208, $C_{70} \bullet C_{20}H_8Br_6 \bullet C_8H_{10}$

14.3.1- Analyse générale

En utilisant la technique de diffusion de solvant dans un tube à échantillon étiré, l'hexabromotriptycène s'associe avec le C_{70} et le 1,4-diméthylbenzène pour former des cristaux constitués par ces trois composés dans un ratio de 1:1:1. Le système cristallin ainsi formé est monoclinique avec un groupe d'espace $P21/c$. Les paramètres de maille usuels sont compilés dans le Tableau 57.

Tableau 57: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \bullet C_{20}H_8Br_6 \bullet C_8H_{10}$ dans le cristal JW1208

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P21/c$	
a	13.180(2) Å	
b	21.177(4) Å	
c	20.293(4) Å	
α	90°	
β	92.463(5)°	
γ	90°	
Volume	5658.9(17) Å ³	
Densité (calculée)	1.966 g/cm ³	
R_1	0.0546	
wR_2	0.1301	

La Figure 114A illustre une section du réseau cristallin étudié. Dans cette représentation, on remarque que le C_{70} est entouré par quatre molécules d'hexabromotriptycène. Une seule de ces molécules interagit avec la surface du fullerène selon le mode d'association concave/convexe. Les trois autres molécules interagissent avec la surface du C_{70} en dirigeant l'extrémité des bras halogénés vers cette surface. La Figure 114B illustre la disposition des C_{70} à l'intérieur du cristal. Il s'agit d'une disposition plus compacte que celle observée dans le cas du cristal JW1436 vu la présence de contacts entre les molécules de C_{70} .

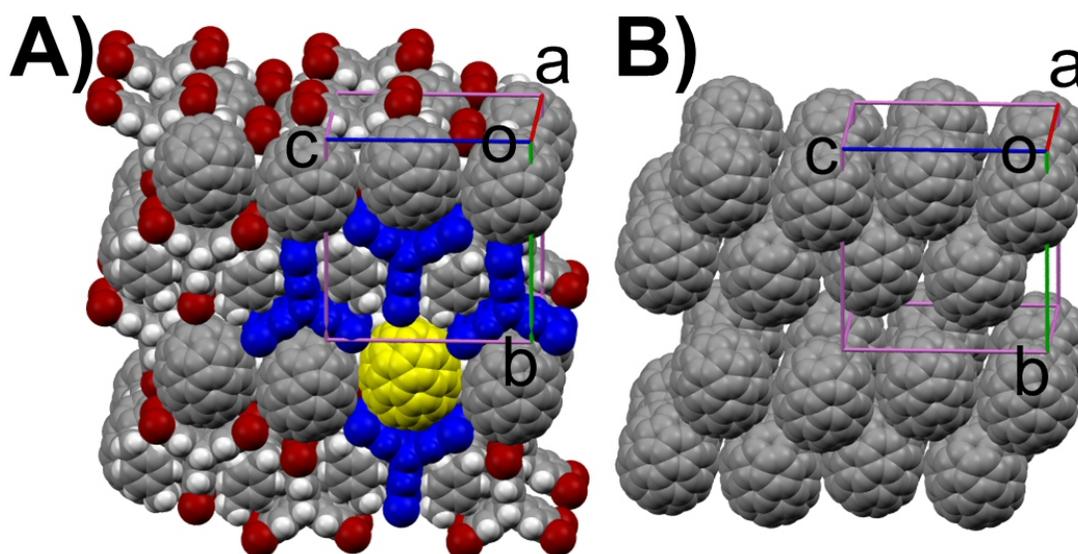


Figure 114: Réseau tridimensionnel du cristal JW1208. **A)** Vue d'une section du cristal à l'intérieur de laquelle quatre molécules d'hexabromotriptycène entourent le C_{70} dépeint en jaune. **B)** Disposition des molécules de C_{70} dans le cristal.

La Figure 115A illustre les molécules qui se logent dans les cavités de l'hexabromotriptycène dépeint en jaune. Deux cavités sont occupées par des molécules de 1,4-diméthylbenzène. Les composés interagissent entre eux par des interactions $C-H \cdots \pi$. Les distances entre les atomes d'hydrogène et les centroïdes considérés varient de 2.732 Å (H72) et 2.889 Å (H75). La troisième cavité est occupée par l'une des extrémités de la molécule de C_{70} . Le dérivé triptycényle chapeaute donc ce fullerène. La Figure 115B illustre l'environnement moléculaire autour du C_{70} qui est dépeint en jaune. On remarque que ce fullerène établit des contacts avec deux autres molécules de C_{70} de

façon à créer un empilement en colonne. En plus des quatre molécules d'hexabromotriptycène qui entourent le C_{70} étudié, on remarque qu'une molécule de 1,4-diméthylbenzène entre en contact avec la surface du C_{70} analysée. Il y a présence de la même interaction sur l'autre versant de la molécule oblongue.

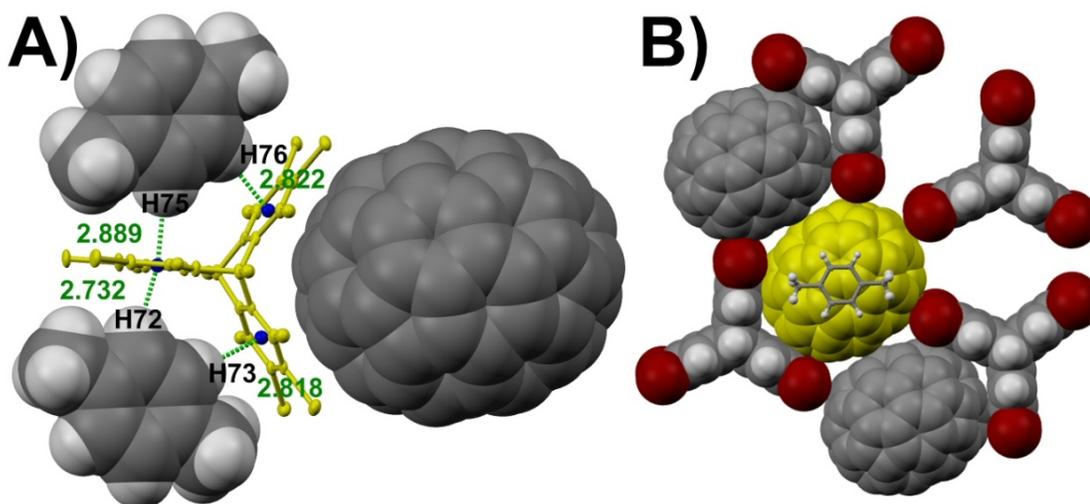


Figure 115: **A)** Environnement moléculaire entre les bras de l'hexabromotriptycène dans le cristal JW1208. Deux molécules de 1,4-diméthylbenzène occupent deux cavités alors que la troisième cavité chapeaute l'une des extrémités d'un C_{70} (distances en Å). **B)** Distribution de molécules autour d'un C_{70} .

Les distances interatomiques entre certains atomes de carbone des C_{70} contigus sont représentées à la Figure 116A. La distance entre les atomes C30 et C65 est de 3.207 Å alors que la distance séparant les atomes C27 et C64 est de 3.213 Å. Ces grandeurs sont largement inférieures à la somme des rayons de van der Waals de deux atomes de carbone (3.40 Å). Il y a donc là des contacts rapprochés entre les atomes mentionnés. La Figure 116B représente la molécule d'hexabromotriptycène chapeautant le C_{70} . La distance entre les atomes Br6 et C20 est de 3.471 Å tandis que celle séparant les atomes Br5 et C19 est de 3.441 Å. Ces valeurs confirment la présence de contacts rapprochés, car elles sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes de brome et de carbone (3.55 Å). Il y a aussi contact rapproché entre les atomes C84 et C5, de même qu'entre les atomes C85 et C5, car les distances mesurées (3.296 Å et 3.245 Å) sont inférieures à 3.40 Å.

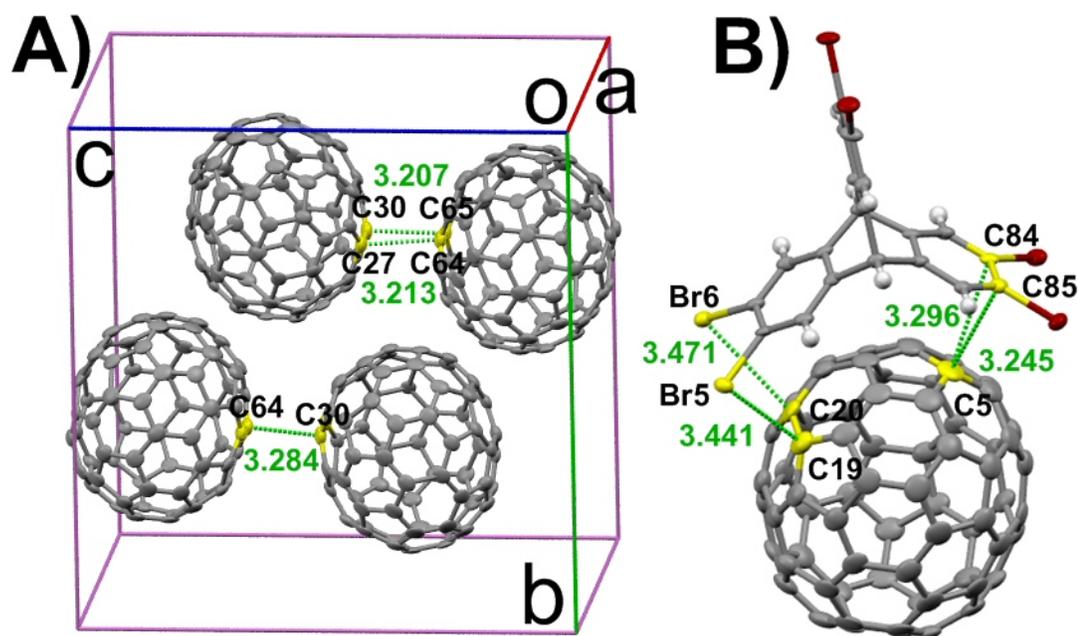


Figure 116: **A)** Distances (en Å) entre les atomes de carbone établissant des contacts rapprochés entre les molécules de C₇₀. **B)** Distances interatomiques (en Å) entre certains atomes du dérivé triptycényle et du C₇₀.

14.3.2- Surface d'Hirshfeld du C₇₀

La représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C₇₀ dans le cristal JW1208 est dépeinte à la Figure 117. L'étiquette ① exhibe une tache rouge qui identifie un contact rapproché C_{fullerène}...C_{triptycène}. Ce contact résulte du positionnement particulier du dérivé triptycényle coiffant le C₇₀. Les marques rouges identifiées par l'étiquette ② résultent de contacts C_{fullerène}...C_{diméthylbenzène}. La vignette ③ exhibe une tache rouge indiquant un contact C_{fullerène}...Br qui découle d'une interaction C-Br... π . À noter que ce contact particulier correspond à une région marquant des empilements de type π entre la section concave de l'hexabromotriptycène et une section convexe du fullerène. L'étiquette ④ exhibe la région révélant des contacts interatomiques entre les molécules de C₇₀. L'étiquette ⑤ révèle un contact rapproché C_{fullerène}...H_{triptycène} qui résulte d'une interaction C-H... π .

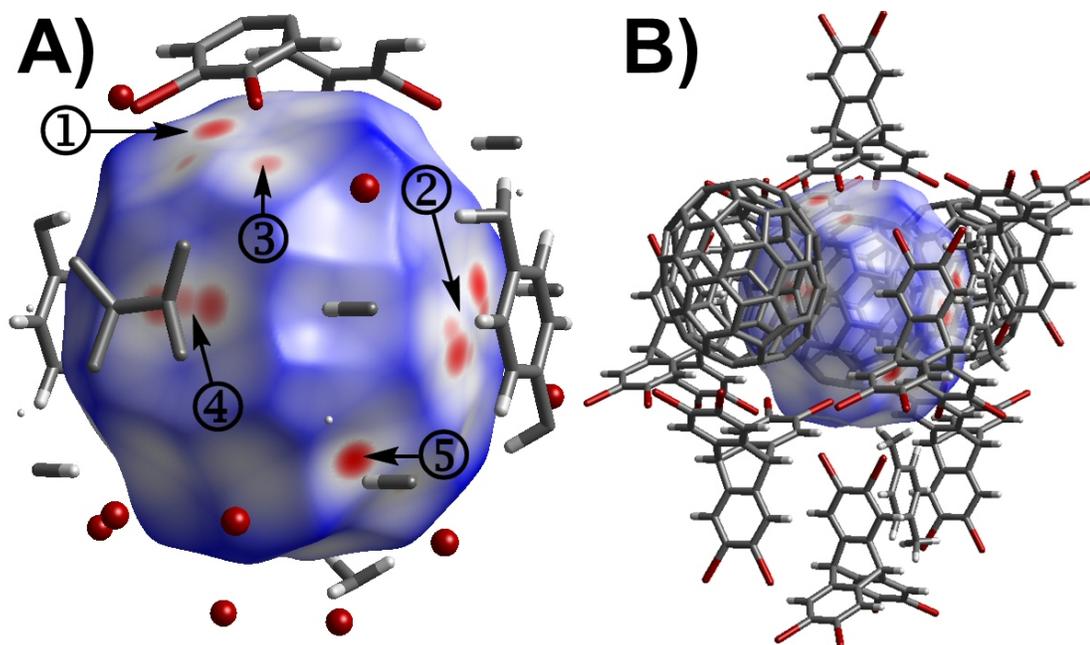


Figure 117: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) autour du C_{70} dans le cristal JW1208. **A)** L'étiquette ① exhibe une tache rouge qui marque un contact rapproché $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ② indique des marques rouges qui résultent de contacts $C_{fullerène} \cdots C_{diméthylbenzène}$. Ces contacts $C \cdots C$ sont tributaires d'empilements de type π . L'étiquette ③ révèle des contacts $C_{fullerène} \cdots Br$ qui indiquent une interaction de type $C-Br \cdots \pi$. L'étiquette ④ identifie la région révélant des contacts interatomiques entre les C_{70} . La vignette ⑤ indique un contact rapproché $C_{fullerène} \cdots H_{triptycène}$ qui résulte d'une interaction $C-H \cdots \pi$. **B)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du C_{70} .

La Figure 118A illustre le graphique 2D de la totalité des contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1208. Dans le graphique de la Figure 118B, on remarque plusieurs paires (d_i , d_e) possédant des valeurs inférieures au rayon de van der Waals de l'atome de carbone. L'extrémité de la région considérée est localisée sur le point ($d_i = 1.51 \text{ \AA}$, $d_e = 1.56 \text{ \AA}$) tel que l'indique l'étiquette ①. Ce graphique démontre l'existence de contacts rapprochés impliquant des atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface avec d'autres localisés à l'extérieur de celle-ci et qui appartiennent à des dérivés triptycényles et des molécules de C_{70} . Cela résulte d'interactions de type π entre les surfaces aromatiques étudiées.

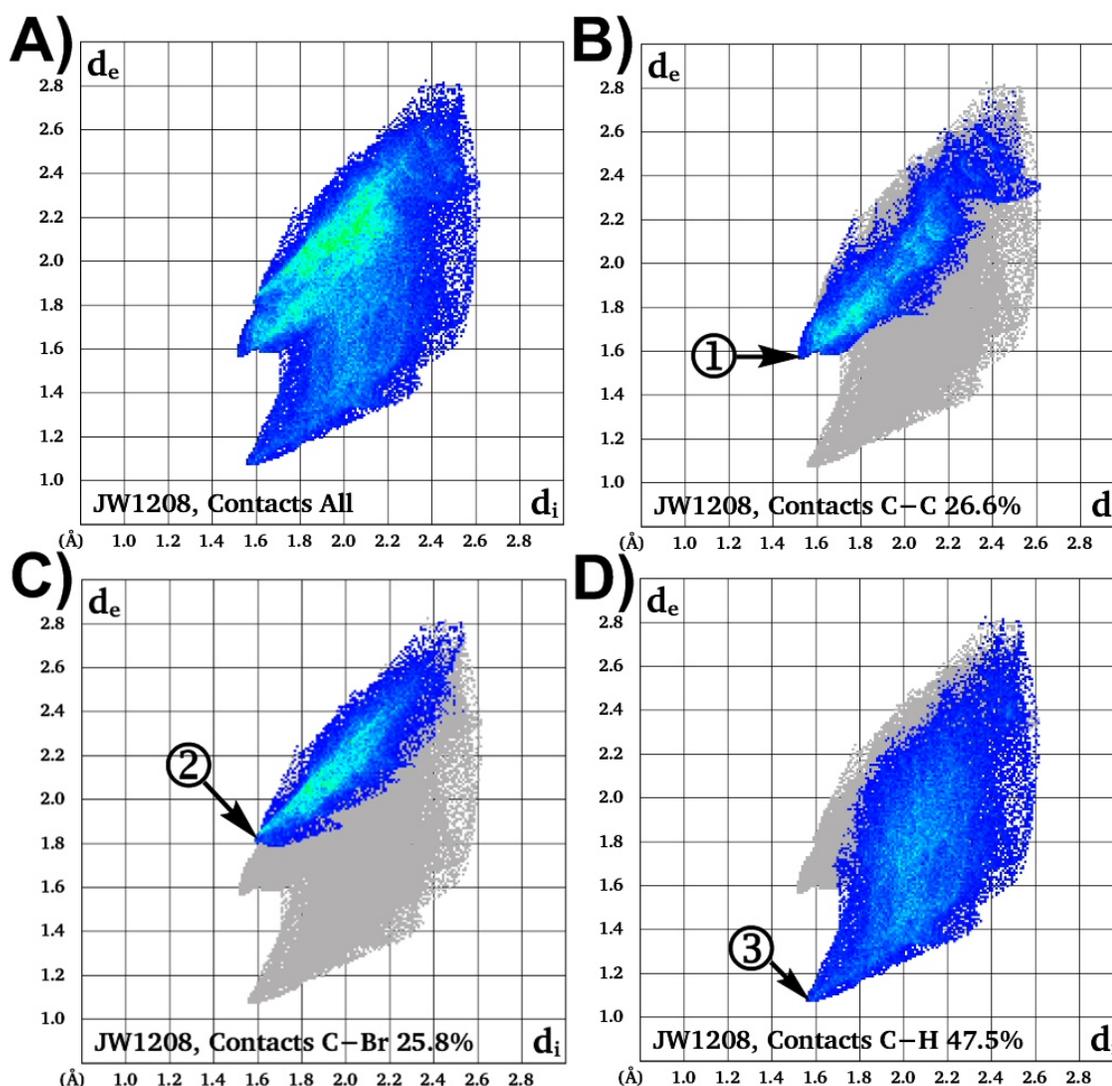


Figure 118: Diagramme 2D des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1208. **A)** Totalité des contacts interatomiques liés à cette surface. **B)** L'étiquette ① identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{fullerène} \cdots C$. **C)** Contacts interatomiques $C_{fullerène} \cdots Br$ dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ②. **D)** Contacts interatomiques $C_{fullerène} \cdots H$ (étiquette ③).

Le graphique de la Figure 118C illustre la relation existant entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes de brome logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i, d_e) identifiée par l'étiquette ②, située à l'extrémité de la distribution de points ($d_i = 1.58 \text{ \AA}$, $d_e = 1.79 \text{ \AA}$), résulte de contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots Br$. En effet, la somme des composantes d_i, d_e est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés ($3.37 \text{ \AA} < 3.55 \text{ \AA}$). À la Figure 118D, l'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone de points qui résultent des contacts

$C_{\text{fullerène}} \cdots H_{\text{triptycène}}$ ($d_i = 1.55 \text{ \AA}$, $d_e = 1.06 \text{ \AA}$). Ces données confirment l'existence d'une interaction $C-H \cdots \pi$ car le résultat de l'addition des valeurs d_i et d_e est inférieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène ($2.59 \text{ \AA} < 2.90 \text{ \AA}$).

14.3.3- En résumé

Pour le cristal JW1208, nous avons observé des surfaces d'Hirshfeld entourant le C_{70} analogues à celles observées autour des C_{60} plus avant dans ce travail. En effet, nous avons constaté des recouvrements analogues qui sont associés à des empilements de type π et à des interactions $C-Br \cdots \pi$ et $C-H \cdots \pi$. On remarque aussi la similitude des distributions de points et des valeurs des couples (d_i , d_e) répertoriés. De nouveau, nous avons omis d'étudier la surface d'Hirshfeld autour du dérivé triptycényle afin d'alléger l'analyse. L'étude de la surface d'Hirshfeld ceinturant le C_{70} complète l'étude des interactions non covalentes dans ce cristal.

14.4- Structure du cristal JW1439, $C_{70} \cdot C_{20}H_8I_6 \cdot C_2H_2Cl_4$

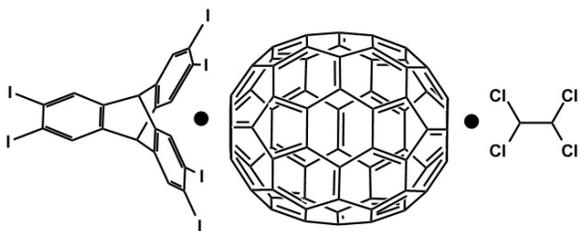
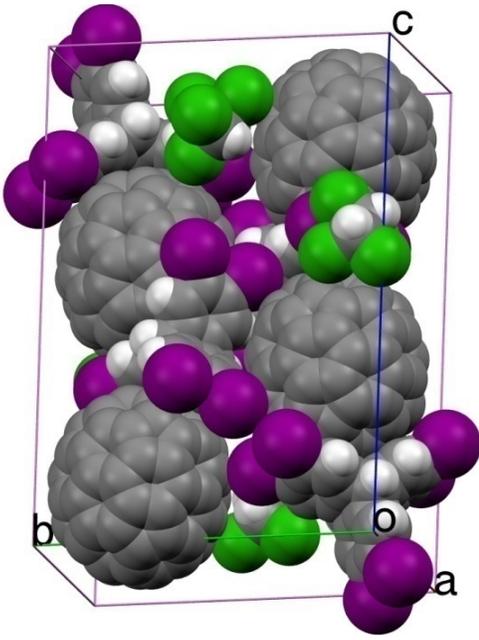
14.4.1- Analyse générale

En utilisant la technique de cristallisation de diffusion dans un tube à échantillon étiré, l'hexaiodotriptycène s'assemble avec le C_{70} et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane pour former des cristaux composés de ces trois molécules dans un ratio 1:1:1. Le système cristallin ainsi obtenu est monoclinique et le groupe d'espace est de type $P21/c$. Les paramètres de maille usuels sont compilés dans le Tableau 58.

La Figure 119A illustre une section du réseau cristallin étudié. Dans cette représentation, le solvant a été retiré afin de simplifier l'analyse. À l'intérieur de ce cristal, chaque C_{70} est entouré par quatre molécules d'hexaiodotriptycène qui entrent en contact avec la surface du fullerène. Deux de ces molécules (dépeintes en bleu) interagissent avec le C_{70} selon le mode d'association concave/convexe. Les deux autres molécules d'hexaiodotriptycène interagissent avec la surface du C_{70} en dirigeant l'extrémité d'un bras halogéné vers cette surface. La Figure 119B illustre la disposition

des C_{70} à l'intérieur du cristal. Il y a contact entre les molécules de C_{70} qui sont orientées de la même façon.

Tableau 58: Données cristallographiques du complexe $C_{70} \bullet C_{20}H_{8}I_6 \bullet C_2H_2Cl_4$ dans le cristal JW1439

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P21/n$	
a	10.0402(16) Å	
b	20.47(3) Å	
c	28.684(4) Å	
α, γ	90°	
β	$99.065(8)^\circ$	
Volume	$5821.6(15) \text{Å}^3$	
Densité (calculée)	2.303 g/cm^3	
R_1	0.0646	
wR_2	0.1709	

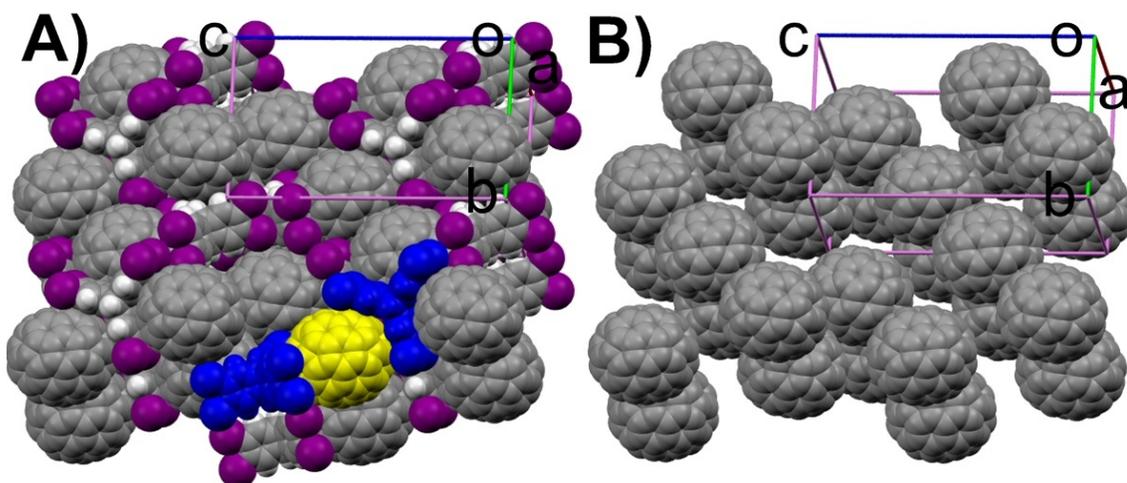


Figure 119: Réseau tridimensionnel du cristal JW1439. **A)** Vue d'une section du cristal à l'intérieur de laquelle deux molécules d'hexaiodotriptycène entourent le C_{70} , dépeint en jaune, selon le mode d'association concave/convexe. **B)** Disposition des C_{70} dans le cristal.

La Figure 120A dépeint la disposition de trois molécules de C_{70} autour d'un fullerène ainsi que les contacts rapprochés $C\cdots C$ entre ces molécules. La distance entre les atomes de carbone varie de 3.148 Å (C61-C51) à 3.297 Å (C56-C57). Ce sont là des valeurs qui sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes impliqués (3.40 Å). Quelques contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}}\cdots I$ sont représentés à la Figure 120B. L'atome I3 est en contact avec l'atome C74 et ceux-ci sont séparés par une distance de 3.665 Å. Cette valeur est inférieure à la somme du rayon de van der Waals de l'atome d'iode et de carbone (3.70 Å). Il est à noter que ce contact s'établit avec l'hexaiodotriptycène chapeautant le C_{70} . La valeur de l'angle C7-I3-C74 est de 69.14°. Cela confirme l'extension du récepteur par l'ajout des atomes d'iode en périphérie du dérivé triptycényle. Par ailleurs, la distance entre les atomes I1 et C69 est de 3.485 Å alors que l'angle C1-I1-C69 est de 167.90°. Cette valeur, qui s'approche de 180°, est représentative de la position particulière de l'hexaiodotriptycène dont l'une des extrémités pointe en direction du fullerène.

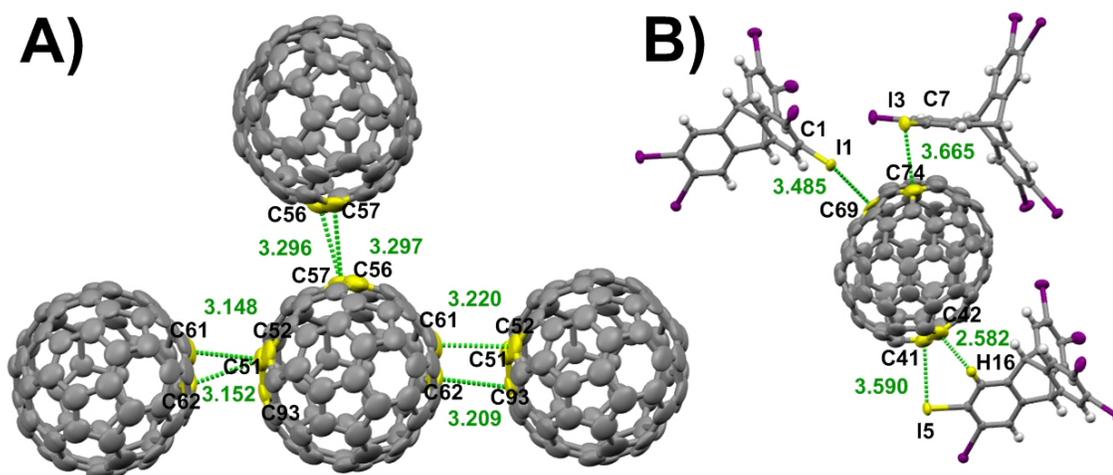


Figure 120: **A)** Illustration des contacts rapprochés entre les molécules de C_{70} dans le cristal JW1439 (distances en Å). **B)** Représentation des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}}\cdots I$ issus de l'interaction du C_{70} avec trois molécules d'hexaiodotriptycène entourant le fullerène. L'un de ces dérivés triptycényles établit un contact rapproché $C_{\text{fullerène}}\cdots H$.

L'atome H16 est très rapproché de l'atome C42. En effet, ils sont distants de seulement 2.582 Å, ce qui est inférieur à la valeur de 2.90 Å qui limite la présence d'un

contact rapproché entre ces atomes. Ces données révèlent la présence d'une interaction de type C-H... π .

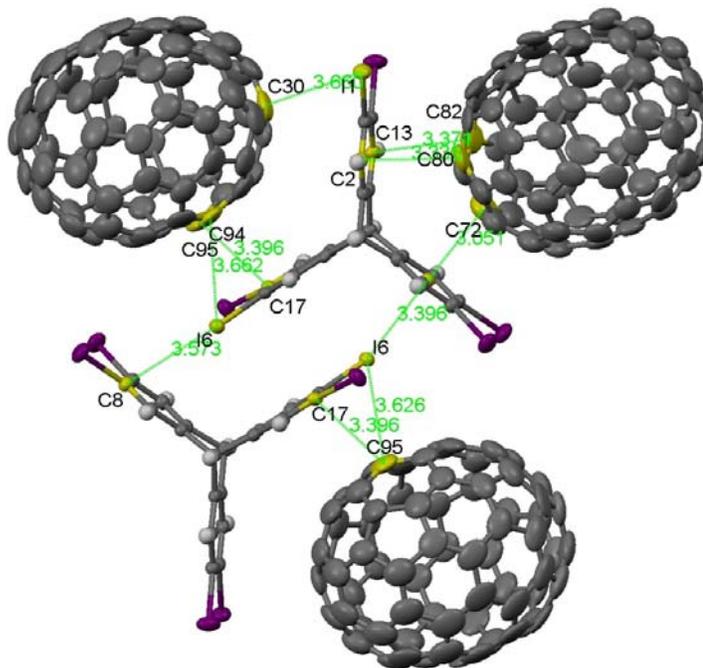


Figure 121: Environnement moléculaire entre les bras de l'hexaiodotriptycène dans le cristal JW1439. Deux molécules de C_{70} remplissent deux des cavités alors que la troisième est occupée par l'un des bras d'un dérivé triptycényle voisin (distances en Å).

L'environnement moléculaire entre les bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène est représenté à la Figure 121. L'étude de cette illustration révèle la présence de deux molécules de C_{70} qui se logent à l'intérieur de deux des cavités alors que la troisième ouverture est occupée par l'un des bras d'un dérivé triptycényle voisin. On remarque qu'il y a plusieurs contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C_{\text{triptycène}}$ dont les distances interatomiques sont inférieures à 3.40 Å. Les deux bras se superposant interagissent entre eux via des interactions de type C-I... π analogues à celles qui ont été observées dans le cristal composé exclusivement d'hexaiodotriptycène (JW1412). En effet, l'atome I6 pointe en direction d'un cycle aromatique et est séparé du centroïde de ce cycle par une distance de 3.396 Å. Cette valeur est inférieure à celle mesurée dans le cristal JW1412 (3.521 Å). Le centroïde des cycles aromatiques est séparé par une distance de 4.847 Å. Il n'y a donc pas d'empilement de type π entre ces cycles qui sont trop éloignés l'un de l'autre pour interagir de cette façon.

14.4.2- Surface d'Hirshfeld du C_{70}

L'analyse de la représentation d_{norm} de la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1439 permet d'étudier tous les contacts rapprochés interatomiques dans l'environnement du fullerène. Cette surface est illustrée à la Figure 122. L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui marquent des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. Ce patron particulier provient de l'un des bras d'une molécule d'hexaiodotriptycène coiffant le fullerène. L'étiquette ② révèle un contact $C_{fullerène} \cdots I$ qui indique une interaction de type $C-I \cdots \pi$ impliquant un bras aromatique pointant vers le fullerène. L'étiquette ③ identifie la région qui révèle des contacts interatomiques entre des C_{70} .

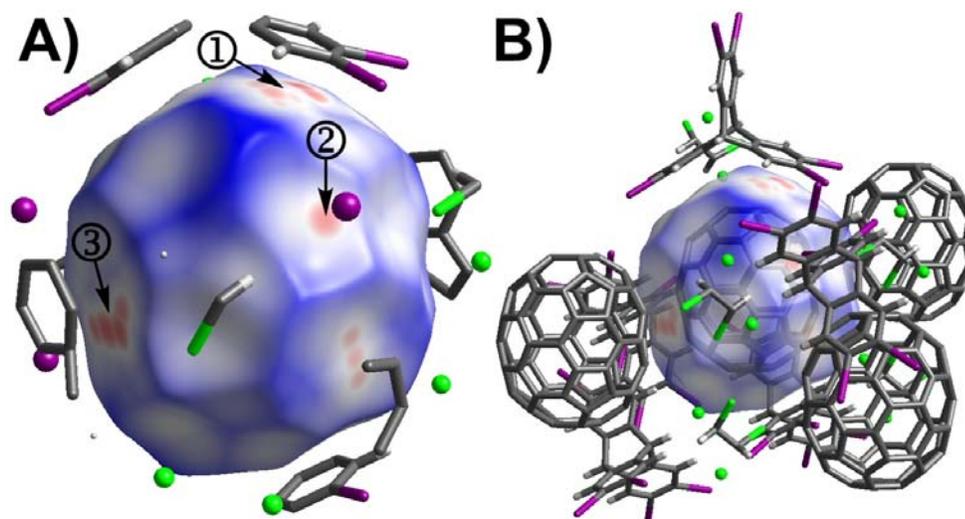


Figure 122: Surface d'Hirshfeld (d_{norm}) entourant le C_{70} dans le cristal JW1439. **A)** L'étiquette ① exhibe des taches rouges qui marquent des contacts rapprochés $C_{fullerène} \cdots C_{triptycène}$. L'étiquette ② révèle un contact $C_{fullerène} \cdots I$ qui indique une interaction de type $C-I \cdots \pi$. L'étiquette ③ identifie la région révélant des contacts interatomiques entre les C_{70} . **B)** Illustration de l'environnement moléculaire autour du C_{70} .

La Figure 123A illustre le graphique 2D de tous les contacts qui contribuent à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1439. La Figure 123B présente le graphique qui tient compte exclusivement des contacts entre les atomes de carbone situés des deux côtés de la frontière. Dans ce graphique, on peut noter une grande quantité de paires (d_i , d_e) possédant des valeurs de d_i et d_e plus petites ou égales au rayon de van der Waals de l'atome de carbone. L'étiquette ① exhibe l'extrémité de la région considérée qui est localisée sur le point ($d_i = 1.57 \text{ \AA}$, $d_e = 1.57 \text{ \AA}$). Ce graphique

démontre la présence de contacts rapprochés impliquant des atomes de carbone situés des deux côtés de la surface. Cela résulte d'interactions de type π entre les cycles aromatiques.

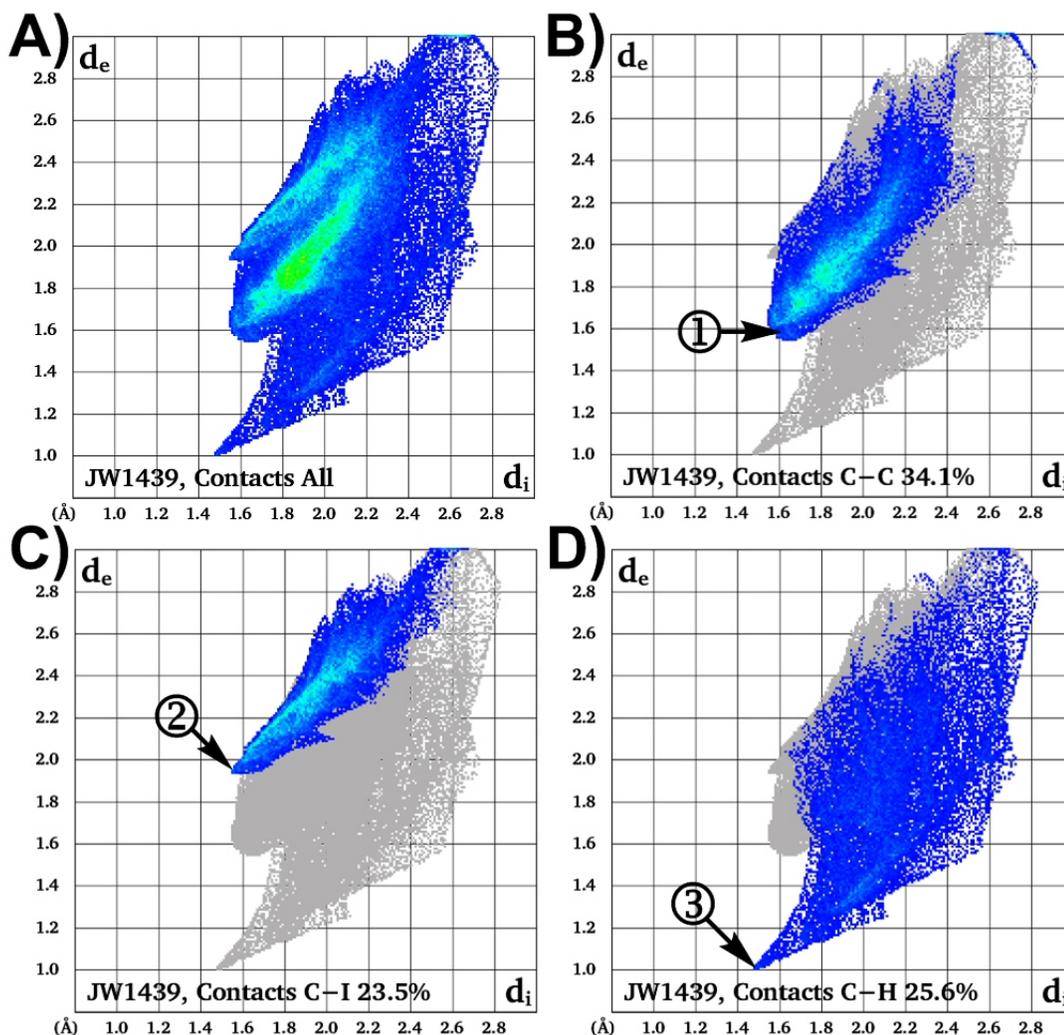


Figure 123: Diagramme 2D des contacts interatomiques contribuant à la surface d'Hirshfeld autour du C_{70} dans le cristal JW1439. **A)** Totalité des contacts interatomiques liés à cette la surface. **B)** L'étiquette ① identifie l'extrémité de la région construite à partir des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots C$. **C)** Contacts interatomiques $C_{\text{fullerène}} \cdots I$ dont l'extrémité de la distribution de points est identifiée par l'étiquette ②. **D)** Contacts interatomiques $C_{\text{fullerène}} \cdots H$ (étiquette ③).

Le graphique dépeint à la Figure 123C illustre la relation qui existe entre les atomes de carbone situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes d'iode logés à l'extérieur de celle-ci. La paire (d_i, d_e) , identifiée par l'étiquette ② ($d_i = 1.55 \text{ \AA}$, $d_e = 1.93 \text{ \AA}$), résulte des contacts rapprochés $C_{\text{fullerène}} \cdots I$. En effet, la somme des composantes d_i, d_e est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes

considérés ($3.48 \text{ \AA} < 3.70 \text{ \AA}$). À la Figure 123D, l'étiquette ③ identifie l'extrémité de la zone de points qui résultent des contacts $C_{\text{fullerène}} \cdots H_{\text{triptycène}}$ ($d_i = 1.47 \text{ \AA}$, $d_e = 0.99 \text{ \AA}$). La somme de ces valeurs est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone et d'hydrogène ($2.46 \text{ \AA} < 2.90 \text{ \AA}$). Ces données confirment la présence d'une interaction de type C-H $\cdots\pi$.

14.4.3- En résumé

Dans le cas du cristal JW1439, nous avons observé des surfaces d'Hirshfeld autour du C_{70} analogues à celles observées autour des C_{60} plus avant dans ce travail. En effet, nous avons constaté des patrons de recouvrement tout à fait analogues qui sont associés à des empilements de type π et aux interactions C-I $\cdots\pi$ et C-H $\cdots\pi$. On remarque aussi la similitude des distributions de points et des valeurs des couples (d_i , d_e) répertoriés. Par ailleurs, en plus des associations de type concave/convexe entre le fullerène et le dérivé triptycényle, nous avons observé que certaines molécules d'hexaiodotriptycène interagissent avec le C_{70} en dirigeant l'extrémité d'un bras vers la surface du fullerène. Nous avons omis d'étudier la surface d'Hirshfeld autour de l'hexaiodotriptycène afin d'alléger l'analyse. De nouveau, l'étude des surfaces d'Hirshfeld autour du C_{70} complète l'analyse des interactions non covalentes dans ce cristal.

***15- Solubilité du C₆₀ dans certains
composés aromatiques halogénés
liquides à température de la pièce***

15.1- Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons démontré que des interactions empilement π , C-halogène $\cdots\pi$ et C-H $\cdots\pi$ sont responsables de l'association ayant lieu entre les fullerènes C_{60} et C_{70} avec certains dérivés triptycényles fonctionnalisés. Nous avons démontré que certains substituants (chlorures, bromures, iodures et groupements méthyle), judicieusement positionnés aux extrémités des bras du noyau triptycényle, augmentent la surface de contact du récepteur concave.

Suivant ces observations, nous avons présumé que les interactions ayant lieu entre les halogènes (et groupements méthyle) avec la surface du fullerène peuvent s'avérer être un indicateur de la solubilité du C_{60} au sein de différents halogénures aromatiques. Divers facteurs peuvent influencer cette propriété physique. En effet, plusieurs auteurs ont employé des approches multifactorielles pour expliquer la solubilité mesurée dans différents solvants.^{161,163,164} Il est bien évident que l'analyse des interactions non covalentes à l'intérieur de structures cristallines ne suffit pas à prédire le comportement du C_{60} au sein de n'importe quel solvant. Cependant, l'étude cristallographique nous a permis de confirmer l'habileté des halogènes et des groupements méthyle à interagir avec le C_{60} . C'est en fait ce qui nous a mis en route pour mener une étude de solubilité du C_{60} dans plusieurs solvants aromatiques halogénées n'ayant pas encore été testés à cet effet.

15.2- La courbe d'étalonnage

Afin de procéder à cette étude, nous avons choisi d'analyser les résultats par la technique de chromatographie liquide à haute pression (HPLC) en employant une colonne à phase inverse et un détecteur ultraviolet réglé à 330 nm. Il s'agit d'une méthode d'analyse analogue à celle employée par Ruoff et collaborateurs.¹⁵⁸ Nous avons initialement construit une courbe d'étalonnage à partir d'une série d'échantillons de concentration connue de C_{60} dans le toluène. Tout d'abord, nous avons fabriqué cinq solutions mères, identifiées M1 à M5, dont les concentrations variaient de 0.40 ± 0.01 mg/mL à 2.01 ± 0.01 mg/mL tel que cela est consigné dans le Tableau 59.

Tableau 59: Concentration de C_{60} dans les solutions mères M1 à M5

Entrée	Solution	Masse de C_{60} ± 0.2 mg	Masse de toluène ± 0.0002 g	$[C_{60}]$ ± 0.01 mg/g	$[C_{60}]$ ± 0.01 mg/mL
1	M1	10.0	21.9418	0.45(7)	0.40
2	M2	22.9	21.8381	1.04(9)	0.91
3	M3	30.7	21.6875	1.41(6)	1.23
4	M4	41.1	21.7173	1.89(6)	1.64
5	M5	50.3	21.7329	2.31(4)	2.01

Ensuite, nous avons procédé à une première dilution afin de produire les solutions portant l'inscription M1-D1 à M5-D1 dont les concentrations variaient de 0.0199 ± 0.0005 mg/mL à 0.1070 ± 0.0006 mg/mL. Les données relatives à cette étape sont consignées dans le Tableau 60.

Tableau 60: Concentration en C_{60} dans les solutions diluées M1-D1 à M5-D1

Entrée	Solution	Masse des solutions M1 à M5 ± 0.0002 g	Masse de toluène ajouté ± 0.0002 g	Masse totale de toluène ± 0.0004 g	$[C_{60}]$ ± 0.0005 mg/g	$[C_{60}]$ mg/mL
1	M1-D1	0.4373	8.2435	8.6808	0.0230	0.0199 ± 0.0005
2	M2-D1	0.4372	8.2458	8.6830	0.0528	0.0458 ± 0.0005
3	M3-D1	0.4528	8.2435	8.6963	0.0737	0.0639 ± 0.0006
4	M4-D1	0.4413	8.2436	8.6849	0.0962	0.0834 ± 0.0006
5	M5-D1	0.4642	8.2402	8.7044	0.1234	0.1070 ± 0.0006

À partir de la solution M1-D1, nous avons généré les trois premiers points de la droite d'étalonnage (S1 à S3). Chacun de ces points résulte de la moyenne de quatre mesures issues des solutions étalons S1-01 à S1-04 tel que consigné dans le Tableau 61. Ces solutions ont été injectées dans l'appareillage HPLC et ont engendré un signal détecté par UV suivant l'élution de l'échantillon dans la colonne chromatographique. La mesure de la surface sous la courbe du signal détecté (aire mesurée) nous a permis de quantifier l'intensité du signal correspondant à la concentration connue. Ce même principe a été appliqué afin de générer les points S4 à S6, tel que cela est noté dans le Tableau 62.

Tableau 61: Données collectées pour les standards issus de la solution M1-D1 en vue de l'établissement des points S1 à S3 de la droite d'étalonnage

Entrée	Standard injecté	Masse de la solution M1-D1 ajoutée ± 0.0002 g	Masse de toluène ajouté ± 0.0002 g	Masse totale de la solution ± 0.0004 g	[C ₆₀] calculée (µg/g)	[C ₆₀] calculée (µg/mL)	Aire mesurée (ua)
1	S1-01	0.0090	0.8759	0.8849	0.234	0.202	0.00559
2	S1-02	0.0092	0.8748	0.8840	0.239	0.207	0.00586
3	S1-03	0.0089	0.8771	0.8860	0.231	0.200	0.00614
4	S1-04	0.0089	0.8743	0.8832	0.231	0.201	0.00587
5	S1 moy					0.203	0.00587
6	S2-01	0.0436	0.8404	0.8840	1.132	0.982	0.0275
7	S2-02	0.0433	0.8393	0.8826	1.126	0.976	0.0283
8	S2-03	0.0439	0.8386	0.8825	1.142	0.990	0.0273
9	S2-04	0.0442	0.8319	0.8761	1.158	1.004	0.0295
10	S2 moy					0.988	0.0281
11	S3-01	0.0859	0.8017	0.8876	2.222	1.926	0.0554
12	S3-02	0.0856	0.8000	0.8856	2.219	1.924	0.0543
13	S3-03	0.0878	0.8015	0.8893	2.267	1.965	0.0572
14	S3-04	0.0880	0.7996	0.8876	2.276	1.973	0.0559
15	S3 moy					1.947	0.0557

Tableau 62: Données collectées pour les standards issus des solutions M2-D1, M3-D1 et M5-D1 en vue de l'établissement des points S4 à S6 de la droite d'étalonnage

Entrée	Standard injecté	Masse de la solution M#-D1 ajoutée ± 0.0002 g	Masse de toluène ajouté ± 0.0002 g	Masse totale de la solution ± 0.0004 g	[C ₆₀] calculée (µg/g)	[C ₆₀] calculée (µg/mL)	Aire mesurée (ua)
		M2-D1					
1	S4-01	0.0853	0.7950	0.8803	5.116	4.435	0.1203
2	S4-02	0.0874	0.7939	0.8813	5.236	4.539	Rejet
3	S4-03	0.0871	0.7982	0.8853	5.195	4.503	0.1239
4	S4-04	0.0882	0.7931	0.8813	5.284	4.581	0.1250
5	S4 moy					4.515	0.1231
		M3-D1					
6	S5-01	0.0846	0.7969	0.8815	7.074	6.133	0.1685
7	S5-02	0.0867	0.7949	0.8816	7.249	6.284	0.1799
8	S5-03	0.0868	0.7944	0.8812	7.261	6.294	0.1719
9	S5-04	0.0858	0.7928	0.8786	7.198	6.240	0.1720
10	S5 moy					6.238	0.1731
		M5-D1					
11	S6-01	0.0838	0.7784	0.8622	12.00	10.40	0.2823
12	S6-02	0.0857	0.8026	0.8883	11.91	10.32	0.3020
13	S6-03	0.0870	0.8018	0.8888	12.08	10.47	0.2853
14	S6-04	0.0876	0.7947	0.8823	12.25	10.62	0.2890
15	S6 moy					10.46	0.2897

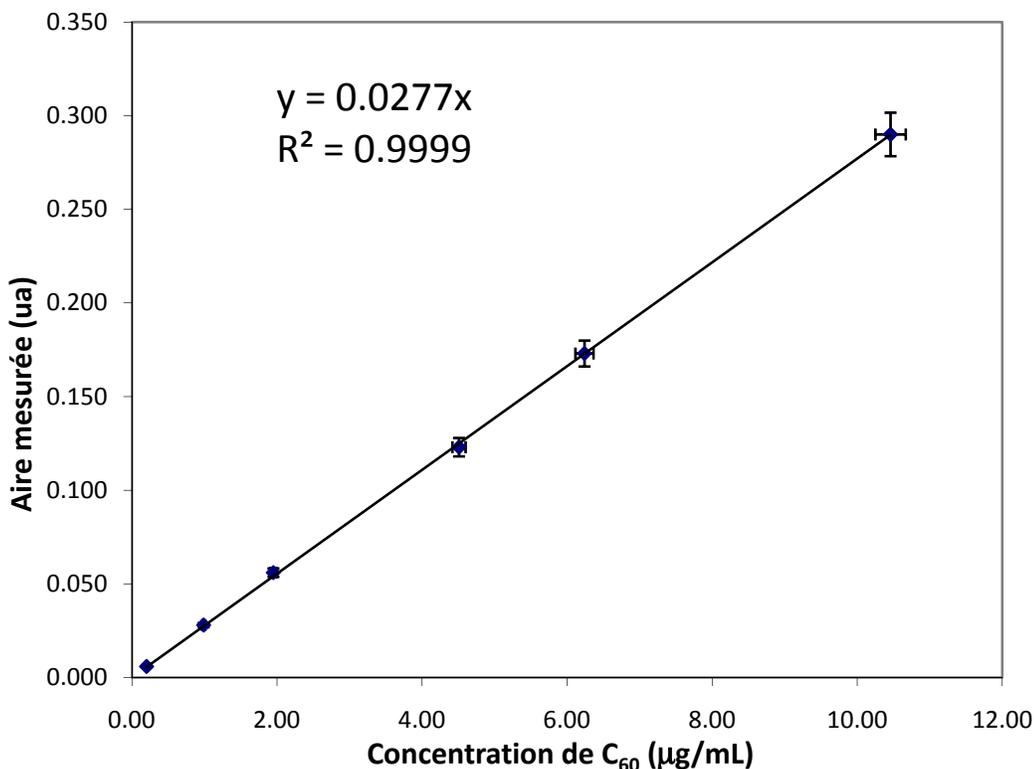
Le Tableau 63 contient toutes les données pertinentes à l'établissement de la droite d'étalonnage. Chacun des standards (S1 à S6) comprend la concentration moyenne de C_{60} calculée ($[C_{60}]_{moy}$) de même l'aire moyenne mesurée (A_{moy}) adjointe à ces valeurs de concentrations. Les valeurs d'écart types, associées aux concentrations de C_{60} ($\sigma_{[C_{60}]}$), illustrent la dispersion de ces données constituant les ensembles S1 à S6. Le pourcentage associé au ratio entre l'écart type de la concentration en rapport à cette concentration moyenne ($\% \sigma_{[C_{60}]} / [C_{60}]_{moy}$) illustre la précision des données recueillies. Ainsi, les faibles valeurs obtenues, allant de 1.2 à 1.6 %, confirment la faible dispersion des données de concentration consignées. Le calcul des intervalles de confiance (IC) à 99 % des données de concentration nous a permis de définir l'incertitude reliée à chacune des valeurs de concentration moyenne de C_{60} . Le pourcentage associé au ratio entre l'intervalle de confiance de la concentration en rapport à cette concentration moyenne ($\% IC_{[C_{60}]} / [C_{60}]_{moy}$) mesure la fiabilité des données rapportées. Tel que cela est consigné dans le Tableau 63, nous avons obtenu des valeurs relativement faibles, allant de 1.5 à 2.1 %, qui confirment la validité des données sur un intervalle étroit.

Tableau 63: Valeurs servant à la construction de la droite d'étalonnage de l'aire mesurée moyenne (A_{moy}) en fonction de la concentration moyenne de C_{60} ($[C_{60}]_{moy}$) des échantillons injectés dans l'appareil HPLC

Entrée	Std	$[C_{60}]_{moy}$ ($\mu\text{g/mL}$)	$\sigma_{[C_{60}]}$ ($\mu\text{g/mL}$)	$\% \frac{\sigma_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$	$IC_{[C_{60}]}$ à 99 % (mg/mL)	$\% \frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$
1	S1	0.203	0.0033	1.6	± 0.004	2.1
2	S2	0.99	0.012	1.2	± 0.02	2.0
3	S3	1.95	0.026	1.3	± 0.03	1.7
4	S4	4.51	0.062	1.4	± 0.08	1.8
5	S5	6.2(4)	0.074	1.2	± 0.1	1.5
6	S6	10.4(6)	0.13	1.2	± 0.2	1.6
Entrée	Std	A_{moy} (ua)	σ_A (ua)	$\% \frac{\sigma_A}{A_{moy}}$	$IC_{A_{moy}}$ à 99 % (ua)	$\% \frac{IC_{A_{moy}}}{A_{moy}}$
7	S1	0.0059	0.00022	3.8	± 0.0003	4.9
8	S2	0.028	0.00097	3.4	± 0.001	4.4
9	S3	0.056	0.0012	2.2	$\pm 0.001(6)$	2.9
10	S4	0.123	0.0025	2.0	± 0.003	2.6
11	S5	0.173	0.0048	2.8	± 0.006	3.6
12	S6	0.29	0.0087	3.0	± 0.01	3.9

Par ailleurs, les valeurs d'écart type associées aux données d'aire moyenne (σ_A) permettent de quantifier la dispersion des données des aires mesurées. Le pourcentage du ratio entre l'écart type associé à l'aire moyenne mesurée en rapport à cette superficie moyenne ($\% \sigma_A/A_{\text{moy}}$), permet de quantifier la précision du signal mesuré. Nous avons obtenu des valeurs allant de 2.0 à 3.8 %. Étant donné que ces valeurs sont inférieures à 4 %, elles confirment la précision des résultats mesurés. Le calcul des intervalles de confiance (IC) à 99 % des aires mesurées nous a permis de définir l'incertitude reliée chacune de ces valeurs. Le pourcentage associé au ratio entre l'intervalle de confiance des aires mesurées en rapport aux aires moyennes ($\% IC_{A_{\text{moy}}}/A_{\text{moy}}$) mesure la fiabilité des données rapportées. Tel que cela est consigné dans le Tableau 63, nous avons obtenu des valeurs relativement faibles, allant de 2.6 à 4.9 %, qui confirment la fiabilité des données sur un domaine d'incertitude relativement restreint.

Graphique 4: Droite d'étalonnage servant à la détermination de la concentration de C_{60} dans le toluène. Aire mesurée (ua) en fonction de $[C_{60}]$



À partir des données consignées dans le Tableau 63, nous avons tracé la droite d'étalonnage (Graphique 4). Afin de relier les points expérimentaux, nous avons procédé à une régression linéaire et forcé la droite à passer par le point (0,0). Ainsi, nous avons obtenu une équation dont la concentration de C_{60} est obtenue à partir du signal mesuré par le détecteur UV ($[C_{60}] = \text{Aire mesurée}/0.0277$). Il est à noter que nous avons obtenu un excellent coefficient de corrélation R^2 de 0.9999 qui valide la relation linéaire établie.

15.3- Validation de la méthode

Afin de valider notre démarche analytique, nous avons entrepris de mesurer la concentration en C_{60} d'une solution de 1,2-dichlorobenzène saturée en vue de comparer les résultats mesurés à ceux déjà publiés. Il est connu que la concentration en C_{60} d'une solution de 1,2-dichlorobenzène saturée avoisine les 25 mg/mL à 25 °C.^{144,158} Nous avons donc préparé six échantillons dont la quantité de C_{60} ajouté dépassait largement la capacité de solvatation du 1,2-dichlorobenzène (oDCB) à la température de la pièce. Tel que consigné dans le Tableau 64, les concentrations en C_{60} à l'intérieur des contenants variaient de 44.8 à 76.4 mg/mL. Ce domaine de concentration correspond à un large excès allant de 1.8 à 3.1 fois la quantité nécessaire pour saturer en C_{60} le 1,2-dichlorobenzène.

Tableau 64: Quantités mesurées lors de la préparation des solutions saturées en C_{60} de 1,2-dichlorobenzène (oDCB)

Entrée	Échantillon	Masse de C_{60} ± 0.2 mg	Volume de solvant ajouté ± 0.004 mL	$[C_{60}]_{\text{échantillon}}$ ± 1 mg/mL	$\frac{[C_{60}]_{\text{échantillon}}}{[C_{60}]_{\text{saturé}}}$
1	oDCB-1	33.6	0.505	67	2.7
2	oDCB-2	26.0	0.581	45	1.8
3	oDCB-3	25.1	0.513	49	2.0
4	oDCB-4	33.5	0.507	66	2.6
5	oDCB-5	25.5	0.503	51	2.0
6	oDCB-6	39.1	0.512	76	3.1

En parallèle, nous avons étudié quelques variables concernant la préparation des échantillons. La méthode standard employée consistait à mettre en contact une quantité de C₆₀ excédentaire avec le solvant étudié dans un contenant d'une capacité de 2 mL. Une fois le contenant fermé hermétiquement, les échantillons ont été désoxygénés en faisant buller de l'azote au travers la phase liquide pour une période de 30 min. Afin de nous assurer de la solubilisation optimale du fullerène, nous avons choisi d'exposer les échantillons à des ultrasons pour une période de 30 min dans l'obscurité. Cette dernière précaution avait pour but d'éviter toute possibilité de réaction photochimique entre les solvants étudiés et le C₆₀.

Tableau 65: Procédure de préparation des échantillons oDCB-1 à oDCB-6

Entrée	Échantillon	Préparation des échantillons
1	oDCB-1	Bullé à l'azote pour 30 min, ultrasons pendant 30 min dans l'obscurité, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm
2	oDCB-2	Bullé à l'azote pour 30 min, ultrasons pendant 30 min dans l'obscurité, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm
3	oDCB-3	Bullé à l'azote pour 30 min, ultrasons pendant 30 min dans l'obscurité, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm
4	oDCB-4	Bullé à l'azote pour 30 min, ultrasons pendant 30 min dans l'obscurité, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm
5	oDCB-5	Ultrasons pendant 30 min dans l'obscurité, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm
6	oDCB-6	Ultrasons pendant 60 min, repos 24 h, filtration sur micropore 0.45 µm

Par la suite, les échantillons ont été entreposés à température de la pièce (22 ± 1 °C) pour une période de 24 h afin de s'assurer de l'état d'équilibre. Les particules solides résiduelles ont été retirées des solutions saturées par filtration en employant des filtres à seringue en PTFE possédant une porosité de 0.45 µm. Les solutions saturées ont ensuite été diluées afin d'atteindre un domaine de concentration couvert par la droite d'étalonnage. Il s'agit d'une méthode de préparation des échantillons légèrement modifiée de celle employée par Tour et collaborateurs.¹⁴⁴ En effet, dans ce cas, les auteurs ont traité les échantillons aux ultrasons pour une période de 30 min à l'air ambiant suivi par une période de repos à température de pièce pendant 24 h avant de

filtrer les échantillons. Par ailleurs, Ruoff et collaborateurs ont généré leurs échantillons en agitant pendant 24 h des solutions contenant un excès de C_{60} .¹⁵⁸ À noter que Mandi et collaborateurs ont, quant à eux, agité leurs échantillons pendant une période de cinq à six jours avant de retirer l'excès de fullerène par filtration.¹⁵⁶

Tel que cela est consigné dans le Tableau 65, les échantillons oDCB-1 à oDCB-4 ont été préparés selon la méthode standard précédemment décrite. L'échantillon oDCB-5 a été préparé sans avoir recours à l'étape de désoxygénation. L'échantillon oDCB-6 a été préparé sans avoir recours au traitement à l'azote et n'a pas été conservé dans l'obscurité lors de la période de traitement aux ultrasons qui a duré un total de 60 min.

Tableau 66: Composition des solutions oDCB-11 à oDCB-14

Entrée	Échantillon	Masse de solution saturée ajoutée ± 0.0002 g	Volume de solution saturée ajoutée ± 0.0005 mL	Masse de toluène ajouté ± 0.0002 g
1	oDCB-11	0.0182	0.0139	13.1512
2	oDCB-12	0.0252	0.0193	13.1292
3	oDCB-13	0.0314	0.0240	12.9053
4	oDCB-14	0.0397	0.0304	13.6005

À partir de chacune des solutions saturées, nous avons préparé quatre échantillons de concentrations différentes avec une seule exception. En effet, nous avons préparé trois solutions diluées à partir de la solution saturée oDCB-6 à cause d'un volume insuffisant de cette solution. Ainsi, nous avons généré un total de 23 solutions. Un exemple de cette première dilution est consigné dans le Tableau 66. Les solutions oDCB-11 à oDCB-14 ont été produites à partir de la solution saturée oDCB-1. Ces nouveaux échantillons ont été dilués afin d'atteindre le domaine de concentration couvert par la droite d'étalonnage. Suivant l'élution dans l'appareillage HPLC, un signal a été mesuré et consigné pour chacun des échantillons injectés.

Telles que le révèlent les données consignées dans le Tableau 67, nous avons obtenu des valeurs de concentration en C_{60} allant de 23.5 ± 0.9 mg/mg pour l'échantillon oDCB-1 à 24.7 ± 0.6 mg/mL pour l'échantillon oDCB-3 en passant par des

valeurs intermédiaires pour les autres essais (Entrées 1 à 6, Tableau 67). Le faible écart observé entre ces résultats implique que les précautions de travailler sous atmosphère inerte et dans l'obscurité sont superflues dans le cas du 1,2-dichlorobenzène. L'Entrée 6 du Tableau 67 est issue des résultats obtenus pour les échantillons oDCB-1 à 4. Pour ce groupe de données, nous avons noté un pourcentage $\sigma_{[C_{60}]}/[C_{60}]_{moy}$ de 2.3 %. Cette faible valeur confirme la reproductibilité de la méthode de préparation des échantillons oDCB-1 à 4. En considérant un niveau de probabilité de 99 %, nous avons calculé une incertitude de ± 0.7 mg/mL, qui se traduit par un pourcentage $IC_{[C_{60}]}99\%/ [C_{60}]_{moy}$ de 2.9 %. Ce faible taux supporte la fiabilité des résultats présentés dans ce travail. En considérant les 16 données expérimentales ayant servi à établir les résultats des échantillons oDCB-1 à 4, nous avons obtenu une concentration en C_{60} de 24.0 ± 0.5 mg/mL à 22 ± 1 °C pour le 1,2-dichlorobenzène (Entrée 8, Tableau 67).

Tableau 67: Concentration en C_{60} des solutions oDCB-1 à oDCB-6 à 22 ± 1 °C

Entrée	Échantillon	$[C_{60}]_{moy}$ (mg/mL)	$\sigma_{[C_{60}]}$ (mg/mL)	$\% \frac{\sigma_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$	$IC_{[C_{60}]}99\%$ (mg/mL)	$\% \frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$
1	oDCB-1	23.5	0.70	3.0	± 0.9	3.9
2	oDCB-2	24.3	0.62	2.5	± 0.8	3.3
3	oDCB-3	24.7	0.45	1.8	± 0.6	2.4
4	oDCB-4	23.7	0.71	3.0	± 0.9	3.8
5	oDCB-5	24.0	0.95	4.0	± 1.2	5.0
6	oDCB-6	23.8	0.90	3.8	± 1.3	5.6
7	oDCB-1 à 4 moy	24.0	0.55	2.3	± 0.7	2.9
8	oDCB-1 à 4	24.0	0.74	3.1	± 0.5	2.0

La comparaison entre les valeurs obtenues dans cette étude à celles déjà publiées permet de valider notre méthode en regard aux résultats obtenus par d'autres groupes de recherche. Ainsi, nous avons choisi de mesurer la concentration d'une solution de chlorobenzène saturée en C_{60} en plus du 1,2-dichlorobenzène. Dans le cas de ces solvants, deux valeurs ont déjà été publiées. Pour le chlorobenzène, Tour et collaborateurs¹⁴⁴ ont consigné une valeur de 5.7 mg/mL à 25.0 ± 0.5 °C (Entrée 1, Tableau 68). Ce résultat est de 8.1 % inférieur à la donnée de 6.2 ± 0.3 mg/mL (Entrée 3,

Tableau 68) mesurée dans le cadre de cette étude. Par ailleurs, Ruoff et collaborateurs¹⁵⁸ ont obtenu une valeur de 7.0 mg/mL à 22 ± 2 °C (Entrée 2, Tableau 68) qui est de 12.1 % supérieure à celle que nous avons obtenue. Compte tenu du fait que notre travail a produit une donnée se situant dans le domaine balisé par les deux valeurs tirées de la littérature, cela confirme la crédibilité de notre méthodologie. Pour ce qui est du 1,2-dichlorobenzène, Tour et collaborateurs¹⁴⁴ ont publié une valeur de 24.6 mg/mL à 25.0 ± 0.5 °C (Entrée 4, Tableau 68). Ce résultat est légèrement supérieur à la donnée de 24.0 ± 0.5 mg/mL (Entrée 6, Tableau 68) que nous avons obtenue. Par ailleurs, Ruoff et collaborateurs¹⁵⁸ ont mesuré une valeur de 27 mg/mL à 22 ± 2 °C (Entrée 5, Tableau 68) qui est de 12.5 % supérieure à celle que nous avons consignée. Encore une fois, la similitude entre ces données supporte la fiabilité de notre approche analytique en regard des résultats présentés par les auteurs mentionnés.

Tableau 68: Concentration de C_{60} dans des solutions saturées de chlorobenzène et de 1,2-dichlorobenzène

Entrée	Solvant étudié	$[C_{60}]$ (mg/mL)	Écart (%)	Température (°C)	Référence
1	Chlorobenzène	5.7	-8.1	25.0 ± 0.5	¹⁴⁴
2	Chlorobenzène	7.0	+12.9	22 ± 2	¹⁵⁸
3	Chlorobenzène	6.2 ± 0.3	-	22 ± 1	Cette étude
4	1,2-Dichlorobenzène	24.6	+2.5	25.0 ± 0.5	¹⁴⁴
5	1,2-Dichlorobenzène	27	+12.5	22 ± 2	¹⁵⁸
6	1,2-Dichlorobenzène	24.0 ± 0.5	-	22 ± 1	Cette étude

15.4- Solubilité du C_{60} dans les dérivés halogénés du toluène

L'étude de la solubilité du C_{60} au sein des dérivés halogénés du toluène permet d'élargir l'éventail des solvants pouvant être employés afin d'observer l'effet de la nature de l'halogène greffé sur le cycle aromatique. En effet, pour chaque halogène étudié, il existe trois isomères au lieu d'un seul comme c'est le cas pour les benzènes halogénés. Les données consignées dans le Tableau 69 ont été produites en employant la méthode standard précédemment décrite.

Tableau 69: Concentration en C₆₀ dans les solutions saturées de différents halotoluènes à 22 ± 1°C – Échantillons préparés selon la méthode standard

Entrée	Solvant étudié, méthode standard	[C ₆₀] _{moy} (mg/mL)	σ _[C₆₀] (mg/mL)	IC _[C₆₀] 99 % (mg/mL)	% $\frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$
1	2-Fluorotoluène	1.81	0.021	± 0.03	1.5
2	3-Fluorotoluène	0.96	0.023	± 0.03	3.0
3	4-Fluorotoluène	1.0	0.082	± 0.1	10
4	2-Chlorotoluène	16.3	0.095	± 0.1	0.8
5	3-Chlorotoluène	5.3	0.053	± 0.1	1.9
6	4-Chlorotoluène	6.9	0.30	± 0.4	5.6
7	2-Bromotoluène	20.3	0.35	± 0.4	2.2
8	3-Bromotoluène	7.2	0.41	± 0.5	7.3
9	2-Iodotoluène	40.9	0.40	± 0.6	1.4
10	3-Iodotoluène	10.7	0.30	± 0.4	3.4

Pour les isomères fluorés saturés en C₆₀, nous avons mesuré une concentration de 1.81 ± 0.03 mg/mL dans le 2-fluorotoluène (Entrée 1), de 0.96 ± 0.03 mg/mL dans le 3-fluorotoluène (Entrée 2) et de 1.0 ± 0.1 mg/mL dans le 4-fluorotoluène (Entrée 3). Dans cette série, c'est la molécule qui porte le fluore en position *ortho* du groupement méthyle qui possède la plus grande habileté à solubiliser le C₆₀. Les deux autres isomères engendrent des résultats similaires.

Pour les isomères chlorés, nous avons noté une concentration en C₆₀ de 16.3 ± 0.1 mg/mL dans le 2-chlorotoluène (Entrée 4), de 5.3 ± 0.1 mg/mL dans le 3-chlorotoluène (Entrée 5) et de 6.9 ± 0.4 mg/mL dans le 4-chlorobenzène (Entrée 6). Encore une fois, c'est la molécule qui porte le chlore en *ortho* du groupement méthyle qui possède la plus grande habileté à solubiliser le C₆₀. Ce qui est particulièrement remarquable dans cette série de résultats est que le 2-chlorotoluène puisse solubiliser plus du double de C₆₀ que les dérivés substitués en *méta* et *para*. Par ailleurs, on se rappelle que la solubilité du C₆₀ dans le toluène est d'environ 3 mg/mL alors qu'elle est de 6.2 ± 0.3 mg/mL dans le chlorobenzène. Le simple fait de juxtaposer le groupement méthyle à un atome de chlore a pour effet d'amplifier la solubilité du C₆₀ dans le solvant étudié.

Concernant les isomères bromés, nous avons noté une concentration en C_{60} de 20.3 ± 0.4 mg/mL dans le 2-bromotoluène (Entrée 7) et de 7.2 mg/mL pour le 3-bromotoluène (Entrée 8). Nous n'avons pas étudié le 4-bromotoluène car celui-ci est à l'état solide à température de la pièce. De nouveau, c'est le dérivé *ortho* bromé qui détient la plus grande valeur. Celle-ci avoisine le triple de la donnée consignée pour le 3-bromotoluène. Finalement, dans le cas des isomères iodés, nous avons mesuré une concentration en C_{60} de 40.9 ± 0.6 mg/mL dans le 2-iodobenzène (Entrée 9) comparativement à 10.7 ± 0.4 mg/mL dans le 3-iodobenzène (Entrée 10). Comme le 4-iodobenzène est un solide à température de la pièce, nous n'avons pas de données pour ce composé. L'iode ne fait pas exception à ce qui a été observé antérieurement. C'est encore le composé portant l'atome d'halogène en position *ortho* du groupement méthyle qui possède la plus grande habileté à solubiliser le C_{60} . En effet, ce solvant contient tout près du quadruple de fullerène que son parent substitué en position *méta*. De plus, il est important de mentionner que le 2-iodotoluène surpasse de beaucoup le 24.0 ± 0.5 mg/mL consigné pour le 1,2-dichlorobenzène. Jusqu'avant cette étude, c'était ce solvant qui détenait le record de solubilité du C_{60} dans la catégorie des molécules aromatiques comportant un seul cycle aromatique.

De façon générale, les composés de la famille des dérivés halogénés du toluène possédant l'halogène en position *ortho* présentent les plus grandes valeurs de solubilité de C_{60} . Pour le moment, nous sommes dans l'impossibilité d'en expliquer la cause. Tel que l'ont démontré les résultats consignés dans le Tableau 69, l'influence de ce groupement varie dans l'ordre $F < Cl < Br < I$. Cette même tendance est observée lorsque l'halogène est situé en position *méta* par rapport à la fonction méthyle.

Afin de nous assurer que les données mesurées illustrent avec précision le point de saturation, nous avons mesuré la solubilité C_{60} dans plusieurs solvants étudiés au fil d'une préparation séquentielle. En effet, ayant pris soin de générer une quantité suffisante en solutions mères, nous avons procédé à la ponction d'une partie des solutions saturées en respectant la procédure standard décrite plus haut. Ce sont ces

résultats qui ont été consignés dans le Tableau 69. Par la suite, nous avons soumis les échantillons résiduels à un nouveau traitement aux ultrasons dans l'obscurité durant 30 min avant de les laisser reposer pendant 24 h. Les nouvelles données de concentration en C_{60} ont été consignées dans le Tableau 70. De cette façon, il nous a été possible de comparer les valeurs issues de la méthode standard avec une seconde méthode qui implique un temps de contact augmenté entre le C_{60} solide et les solvants étudiés.

Tableau 70: Concentration en C_{60} dans les solutions saturées de différents halotoluènes à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ – Échantillons préparés selon la méthode allongée

Entrée	Solvant étudié, méthode allongée	$[C_{60}]_{\text{moy}}$ (mg/mL)	$\sigma_{[C_{60}]}$ (mg/mL)	$IC_{[C_{60}]} 99 \%$ (mg/mL)	$\% \frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{\text{moy}}}$
1	2-Fluorotoluène	1.77	0.053	± 0.07	3.8
2	3-Fluorotoluène	1.10	0.023	± 0.03	2.7
3	4-Fluorotoluène	1.24	0.023	± 0.03	2.4
4	2-Chlorotoluène	17.5	0.16	± 0.2	1.2
5	3-Chlorotoluène	5.1	0.17	± 0.2	4.3
6	4-Chlorotoluène	6.9	0.16	$\pm 0.1(4)$	2.0
7	2-Bromotoluène	18.4	0.52	± 0.7	3.6
8	3-Bromotoluène	6.6	0.19	$\pm 0.2(4)$	3.6
9	2-Iodotoluène	40.3	0.33	± 0.4	1.1
10	3-Iodotoluène	10.4	0.26	± 0.4	3.8

Le Tableau 71 contient les données recueillies lors de ces deux démarches expérimentales. Des résultats statistiquement significatifs concernant les variations des concentrations ont été obtenus pour seulement 4 des 10 solvants étudiés de cette série. En effet, la concentration en C_{60} dans le 3-fluorotoluène a fait un bon de 15 %, passant de 0.96 ± 0.03 à 1.10 ± 0.03 mg/mL (Entrée 2). La donnée de solubilité du 4-fluorotoluène a progressé de 24 %, passant de 1.0 ± 0.1 mg/mL à 1.24 ± 0.03 mg/mL (Entrée 3). Une variation plus modeste (+7.4%) a été consignée pour le 2-chlorotoluène, alors que la concentration en C_{60} est passée de 16.3 ± 0.1 mg/mL à 17.5 ± 0.2 mg/mL. Ces hausses peuvent être expliquées par le fait que le simple traitement aux ultrasons suivi de la période de repos n'est pas tout à fait suffisant pour atteindre le point de saturation. Une diminution a été observée dans le cas du 2-bromotoluène. En effet, la

concentration en C_{60} que nous avons mesurée est passée de 20.3 ± 0.4 mg/mL à 18.4 ± 0.7 mg/mL, ce qui constitue une variation de -9.4%. Compte tenu de ces résultats, il appert que la méthode standard comporte une séquence de préparation des échantillons assurant une solubilisation optimale pour la majorité des solvants.

Tableau 71: Écart sur les concentrations mesurées en conséquence à la méthode de préparation utilisée

Entrée	Solvant étudié	$[C_{60}]_{moy}$ Méthode standard (mg/mL)		$[C_{60}]_{moy}$ Méthode allongée (mg/mL)		% Écart
1	2-Fluorotoluène	1.81	± 0.03	1.77	± 0.07	-2.2
2	3-Fluorotoluène	0.96	± 0.03	1.10	± 0.03	+15
3	4-Fluorotoluène	1.0	± 0.1	1.24	± 0.03	+24
4	2-Chlorotoluène	16.3	± 0.1	17.5	± 0.2	+7.4
5	3-Chlorotoluène	5.3	± 0.1	5.1	± 0.2	-3.8
6	4-Chlorotoluène	6.9	± 0.4	6.9	± 0.1	0.0
7	2-Bromotoluène	20.3	± 0.4	18.4	± 0.7	-9.4
8	3-Bromotoluène	7.2	± 0.5	6.6	± 0.2	-8.3
9	2-Iodotoluène	40.9	± 0.6	40.3	± 0.4	-1.5
10	3-Iodotoluène	10.7	± 0.4	10.4	± 0.4	-2.8

La quantité de matière disponible pour interagir avec le C_{60} est un indicateur de l'habileté du solvant à solubiliser le fullerène. La fraction molaire indique le nombre de molécules de C_{60} par rapport au nombre de molécules du solvant étudié. En étudiant ce type de données, il est possible de comparer l'habileté des solvants étudiés sur une base molaire. Cela permet de faire abstraction des effets de la masse molaire et de la masse volumique lors des démarches comparatives entre les solvants étudiés. Dans le cas des dérivés halogénés du toluène, ces données sont consignées dans le Tableau 72 sous la forme du pourcentage de la fraction molaire. Il est pertinent de comparer ce pourcentage obtenu pour les différents solvants en rapport à celui calculé pour le dérivé halogéné du benzène parent. Concrètement, cela permet de quantifier l'apport du groupement méthyle greffé sur le cycle halogéné.

Tableau 72: Ratio molaire entre la quantité de C₆₀ solubilisée et la quantité de solvant impliquée

Entrée	Solvant	[C ₆₀] solution saturée (mg/mL)	% Fraction molaire	Rapport Fract. Mol. <u>solvant étudié</u> benzène halogéné
1	Benzène	1.5	0.019	-
2	Toluène	2.9	0.043	-
3	1,2-Dichlorobenzène	24.0	0.375	-
4	Fluorobenzène	1.2	0.016	1.0
5	2-Fluorotoluène	1.81	0.028	1.8
6	3-Fluorotoluène	0.96	0.015	0.9
7	4-Fluorotoluène	1.0	0.015	0.9
8	Chlorobenzène	6.2	0.088	1.0
9	2-Chlorotoluène	16.3	0.264	3.0
10	3-Chlorotoluène	5.3	0.087	1.0
11	4-Chlorotoluène	6.9	0.113	1.3
12	Bromobenzène	3.3	0.048	1.0
13	2-Bromotoluène	20.3	0.339	7.1
14	3-Bromotoluène	7.2	0.120	2.5
15	Iodobenzène	2.1	0.032	1.0
16	2-Iodotoluène	40.9	0.722	22.6
17	3-Iodotoluène	10.7	0.191	6.0

De plus, nous avons entrepris de calculer le rapport entre la fraction molaire du solvant étudié et celle du dérivé halogéné du benzène. Ces données indiquent l'amplitude des écarts observés pour les solvants étudiés. Lorsque le rapport est inférieur à 1, cela indique que la fraction molaire du C₆₀ dans solvant étudié est inférieure à la fraction molaire de ce fullerène dans le solvant de référence. Lorsque le rapport est égal à 1, cela indique que les deux solvants contiennent la même quantité de C₆₀. Enfin, lorsque ce rapport est supérieur à 1, il y a une plus grande quantité de fullerène dans le solvant étudié en comparaison du solvant de référence.

Tel que cela est consigné dans le Tableau 72, la fraction molaire du C₆₀ dans le 2-fluorotoluène est de 0.028 % (Entrée 5) alors qu'elle est de 0.016 % dans le fluorobenzène (Entrée 4). Il y a donc 1.8 fois plus de C₆₀ dans un échantillon du dérivé halogéné du toluène par rapport au dérivé halogéné du benzène. Les fractions molaires

du C_{60} dans le 3-fluorotoluène et le 4-fluorotoluène (Entrées 6 et 7, 0.015 %) sont légèrement inférieures à celle calculée dans le fluorobenzène.

La fraction molaire du C_{60} dans le 2-chlorotoluène (Entrée 9, 0.264 %) est trois fois plus élevée que celle de ce fullerène dans le chlorobenzène (Entrée 8, 0.088 %). Les fractions molaires du C_{60} dans le 3-chlorotoluène et le 4-chlorotoluène (Entrées 10 et 11, 0.087 % et 0.113 %) sont analogues à celle mesurée dans le chlorobenzène. Dans le cas du 2-bromotoluène (Entrée 13, 0.339 %), on note une fraction molaire de C_{60} près de sept fois plus élevée que celle observée dans le bromobenzène (Entrée 12, 0.048 %).

Pour l'iodure, l'amplification atteint un sommet. En effet, la fraction molaire du fullerène dans la 2-iodotoluène (Entrée 16, 0.722 %) est près de 23 fois plus élevée que celle mesurée dans l'iodobenzène (Entrée 15, 0.032 %). Il est à noter que ce dérivé halogéné du toluène est en mesure de solubiliser près de double de fullerène que le 1,2-dichlorobenzène.

15.5- Solubilité du C_{60} dans quelques autres solvants aromatiques halogénés

Ayant découvert plusieurs solvants possédant de très bonnes habiletés à solubiliser le C_{60} , nous avons élargi cette étude afin d'y inclure plusieurs autres solvants aromatiques halogénés. Comme la solubilité du C_{60} varie en fonction de l'halogène greffé sur le cycle aromatique en suivant l'ordre $F < Cl < Br < I$, nous avons entrepris de vérifier si cette tendance pouvait être observée pour d'autres groupes de molécules. Nous avons donc mesuré la solubilité de ce fullerène à l'intérieur des membres de la famille des 1-halogéno-2-iodobenzènes de même qu'au sein de la famille des 1-halogénonaphtalènes. De plus, nous avons étendu cette étude à certains autres solvants aromatiques halogénés. Les données de solubilité du C_{60} à l'intérieur de tous ces solvants sont notées dans le Tableau 73.

Tableau 73: Concentration en C_{60} dans les solutions saturées de solvants aromatiques halogénés à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ – Échantillons préparés selon la méthode standard

Entrée	Solvant étudié, méthode standard	$[C_{60}]_{\text{moy}}$ (mg/mL)	$\sigma_{[C_{60}]}$ (mg/mL)	$IC_{[C_{60}]} 99\%$ (mg/mL)	$\% \frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{\text{moy}}}$
1	Chlorobenzène	6.2	0.23	± 0.3	4.9
2	1-Fluoro-2-iodobenzène	25.8	1.0	± 1.3	5.1
3	1-Chloro-2-iodobenzène	43.2	0.47	± 0.7	1.6
4	1-Bromo-2-iodobenzène	16.4	0.070	± 0.1	0.6
5	1-Chloronaphtalène >98 %	31.0	0.26	± 0.3	1.1
6	1-Chloronaphtalène 85 %	33.5	0.28	± 0.4	1.1
7	1-Bromonaphtalène	43.7	0.67	± 0.9	2.0
8	1-Iodonaphtalène	26.5	0.57	± 0.9	3.2
9	2-Bromobiphényle	31	1.0	± 1	4.1
10	2-Iodobiphényle	37	1.2	± 2	4.4

Comme nous avons mesuré une valeur très élevée de solubilité du C_{60} dans le 2-iodotoluène, nous avons entrepris de mesurer la concentration de ce fullerène dans des solutions de 1-halogéno-2-iodobenzène saturées. Tel que cela est consigné dans le Tableau 73, nous avons noté une concentration en C_{60} de 26 ± 1 mg/mL dans le 1-fluoro-2-iodobenzène (Entrée 2) et de 43.2 ± 0.7 mg/mL dans le 1-chloro-2-iodobenzène. En considérant l'état de nos connaissances, il s'agit là de la plus grande valeur mesurée à ce jour pour une molécule constituée d'un seul cycle aromatique. Si l'on compare ce composé avec le 1,2-dichlorobenzène, le simple fait de remplacer un atome de chlore par un atome d'iode se traduit par une hausse de 80 % de la quantité de C_{60} solubilisée dans le solvant étudié. Pour le 1-bromo-2-iodobenzène, nous avons noté une valeur de 16.4 ± 0.1 mg/mL (Entrée 4). Dans cette série, il appert que ce composé s'écarte de la tendance générale. En effet, nous observons que la tendance évolue dans l'ordre $\text{Br} < \text{F} < \text{Cl}$. Cette constatation confirme que la solubilité du C_{60} ne dépend pas uniquement de l'identité des halogénures.

Dans le cas du 1-chloronaphtalène (>98 %), nous avons mesuré une concentration en C_{60} de 31.0 ± 0.3 mg/mL (Entrée 5). Cette mesure est inférieure de 39

% à celle publiée par Ruoff et collaborateurs qui ont rapporté une valeur de 51 mg/mL pour un mélange de 1-chloronaphtalène et 2-chloronaphtalène dans un ratio de 9:1. En employant un mélange commercial composé par 85 % de 1-chloronaphtalène et par 15 % de 2-chloronaphtalène, nous avons mesuré une concentration en C_{60} de 33.5 ± 0.4 mg/mL (Entrée 6). Il est probable que les différentes méthodes de préparation des échantillons puissent être à l'origine de l'écart observé. Dans le cas du 1-bromonaphtalène, nous avons mesuré une valeur de 43.7 ± 0.9 mg/mL (Entrée 7) qui est significativement plus importante que celle notée pour l'homologue chloré. Il est à noter qu'il s'agit là de la valeur la plus élevée qui a été consignée dans ce travail. Pour ce qui est de l'iodonaphtalène, nous avons noté une valeur de 26.5 ± 0.9 mg/mL. Cette donnée s'écarte de la tendance observée plus haut alors que le composé iodé possède la moins bonne habileté à solubiliser le C_{60} au sein de la série des 1-halogénaphtalènes. De plus, dans le cadre de cette étude, nous avons mesuré une concentration en C_{60} de 31 ± 1 mg/mL dans le 2-bromobiphényle (Entrée 9) et de 37 ± 2 mg/mL dans le cas du 2-iodobiphényle (Entrée 10).

De nouveau, nous avons produit quelques échantillons en employant la méthode de préparation allongée. Les résultats obtenus pour les composés étudiés sont consignés dans le Tableau 74. Dans le cas de ces molécules, nous n'avons pas observé de changements significatifs en conséquence à un second traitement aux ultrasons suivi d'un nouveau repos d'une durée de 24 h à température de la pièce ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau 74: Écart sur les concentrations mesurées en conséquence à la méthode de préparation utilisée

Entrée	Solvant étudié	$[C_{60}]_{moy}$ Méthode standard (mg/mL)		$[C_{60}]_{moy}$ Double sonication (mg/mL)		% Écart
1	Chlorobenzène	6.2	± 0.3	6.1	± 0.3	-1.6
2	1-Chloro-2-iodobenzène	43.2	± 0.7	44.4	± 0.8	+2.8
3	1-Chloronaphtalène 98 %	31.0	± 0.3	29	± 2	-6.5
4	1-Bromonaphtalène	43.7	± 0.9	43.4	± 0.2	-0.7

Afin de vérifier si la méthode de préparation pouvait être la source de l'écart important relevé entre les données collectées dans ce travail dans le cas du 1-chloronaphtalène avec la valeur publiée par Ruoff et collaborateurs,¹⁵⁸ nous avons entrepris de mesurer la concentration en C_{60} en employant différentes méthodes de préparation des échantillons. Tel que cela a été rapporté par ce groupe, nous avons préparé des échantillons par agitation d'un excès de fullerène dans les solvants étudiés à température de la pièce durant une période de 24 et 48 h. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 75 et sont similaires à ceux mesurés antérieurement. Dans le cas du 1-chloronaphtalène (>98 %), nous avons mesuré 32 ± 1 mg/mL après 24 h (Entrée 3) et 30.6 ± 0.3 mg/mL après 48 h (Entrée 5). Ce sont là des valeurs tout à fait comparables à la valeur de 31.0 ± 0.3 mg/mL issue de la préparation selon la méthode standard (entrée 1). Dans le cas du 1-chloronaphtalène 85 %, nous avons mesuré 33.8 ± 0.6 mg/mL après 24 h (Entrée 4) et 34.8 ± 0.3 mg/mL après 48 h (Entrée 6). Encore une fois, ce sont là des résultats tout à fait comparables à la valeur de 33.5 ± 0.4 mg/mL issue de la préparation suivant la méthode standard (Entrée 1). Compte tenu de ces résultats, il appert que nous ne sommes pas capables de reproduire la valeur rapportée par Ruoff et collaborateurs.¹⁵⁸

Tableau 75: Solubilité du C_{60} dans le 1-chloronaphtalène et influence de la méthode de préparation des échantillons

Entrée	Solvant étudié	$[C_{60}]_{moy}$ (mg/mL)	Méthode	$IC_{[C_{60}]} 99 \%$ (mg/mL)	$\% \frac{IC_{[C_{60}]}}{[C_{60}]_{moy}}$
1	1-Chloronaphtalène >98 %	31.0	Ultrasons	± 0.3	1.1
2	1-Chloronaphtalène 85 %	33.5	Ultrasons	± 0.4	1.1
3	1-Chloronaphtalène >98 %	32	Agitation 24 h	± 1	3.1
4	1-Chloronaphtalène 85 %	33.8	Agitation 24 h	± 0.6	1.7
5	1-Chloronaphtalène >98 %	30.6	Agitation 48 h	± 0.3	0.8
6	1-Chloronaphtalène 85 %	34.8	Agitation 48 h	± 0.3	0.9

Le Tableau 76 comporte les données de fraction molaire du C_{60} pour la seconde série de molécules étudiées. La fraction molaire du fullerène étudié dans le 1-fluoro-2-iodobenzène (Entrée 2, 0.417 %) est treize fois plus élevée que celle mesurée dans

l'iodobenzène (Entrée 1, 0.032 %). Toujours en rapport à ce solvant, la fraction molaire du C₆₀ dans le 1-chloro-2-iodobenzène (Entrée 3, 0.746 %) est près de 23 fois plus élevée. Pour ce qui est du 1-bromo-2-iodobenzène (Entrée 4), l'effet d'amplification est moins spectaculaire avec un rapport entre les fractions molaires de près de neuf fois supérieur. Dans cette étude, le record de molécules de C₆₀ solubilisées dans un composé aromatique liquide est détenu par le 2-iodobiphényle (Entrée 6, 0.907 %). Pour ce solvant, nous avons mesuré une concentration en C₆₀ de 37 mg/mL.

Tableau 76: Ratio molaire entre la quantité de C₆₀ solubilisée et la quantité de solvant impliquée

Entrée	Solvant	[C ₆₀] solution saturée (mg/mL)	% Fraction molaire	Rapport <u>solvant étudié</u> / halogénobenzène
1	Iodobenzène	2.1	0.032	1.0
2	1-Fluoro-2-iodobenzène	26	0.417	13.0
3	1-Chloro-2-iodobenzène	44.0	0.746	23.3
4	1-Bromo-2-iodobenzène	16.4	0.292	9.1
5	2-Bromobiphényle	31	0.752	-
6	2-Iodobiphényle	37	0.901	-
7	1-Chloronaphtalène	31.0	0.586	-
8	1-Bromonaphtalène	43.7	0.848	-
9	1-Iodonaphtalène	26.5	0.550	-

Dans le cas des dérivés naphtalène étudiés, le 1-bromonaphtalène possède la plus grande habileté à solubiliser le C₆₀. En effet, la fraction molaire du C₆₀ dans ce solvant est de 0.848 % (Entrée 8) alors qu'elle est de 0.586 % dans le cas du 1-chloronaphtalène (Entrée 7) et de 0.550 % pour le 1-iodonaphtalène (Entrée 9).

15.6- En résumé

Dans les solvants aromatiques étudiés, l'identité de l'atome d'halogène greffé sur le noyau aromatique influence la solubilité du C₆₀. De façon générale, l'effet évolue dans l'ordre F < Cl < Br < I, mis à part quelques exceptions.

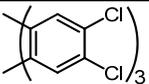
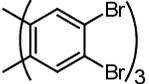
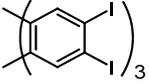
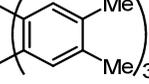
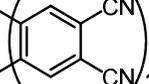
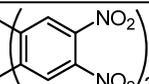
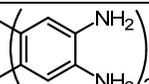
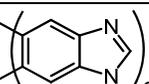
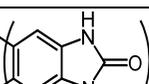
Nous avons découvert deux molécules, constituées d'un seul cycle aromatique, capables de solubiliser plus de 40 mg de C₆₀ par mL de solvant. Il s'agit du 2-iodotoluène et du 1-chloro-2-iodobenzène qui surpassent l'habileté du 1,2-dichlorobenzène. De façon indéniable, nous avons établi une nouvelle marque mondiale dans le petit monde de la solubilité du C₆₀ à l'intérieur d'un solvant aromatique simple.

Nous n'avons pas été en mesure de reproduire les résultats obtenus par Ruoff et collaborateurs concernant la quantité de C₆₀ solubilisée dans le 1-chloronaphtalène.¹⁵⁸ Nous avons découvert que le 1-bromonaphtalène possède une plus grande habileté à solubiliser le fullerène étudié que son homologue chloré.

16- Conclusions et perspectives futures

Suivant une analyse exhaustive des données de solubilité du C_{60} , nous avons développé quatre nouveaux récepteurs à fullerènes construits à partir du noyau triptycényle. Pour ce faire, nous avons positionné aux extrémités des bras de ce noyau des groupements qui, par leur présence, engendrent une extension de la surface de contact entre le C_{60} (ou le C_{70}) et chacun des composés organiques étudiés. Ainsi, nous avons découvert que la présence de deux atomes juxtaposés de chlore, de brome, d'iode ou de deux groupements méthyle engendre un accroissement de la surface de contact entre le fullerène et le récepteur étudié.

Tableau 77 : Molécules synthétisées dans le cadre de cette thèse.

Entrée	Structure	Nom	Innovation
1		Hexachlorotriptycène (8)	Nouvelle molécule, structure rayons-X
2		Hexabromotriptycène (9)	Nouvelle synthèse, structure rayons-X
3		Hexaiodotriptycène (10)	Nouvelle molécule, structure rayons-X
4		Hexaméthyltriptycène (11)	Nouvelle synthèse, structure rayons-X
5		Hexacyanotriptycène (45)	Nouvelle molécule, structure rayons-X
6		Hexanitrotriptycène (43)	Nouvelle synthèse, structure rayons-X
7		Hexaaminotriptycène (44)	Nouvelle synthèse, structure rayons-X
8		Dérivé benzimidazole 46	Nouvelle molécule, structure rayons-X
9		Dérivé benzimidazolone 47	Nouvelle molécule

16.1- Les dérivés triptycényles fonctionnalisés

Dans le cadre de cette thèse, nous avons synthétisé de nouveaux dérivés du triptycène et optimisé la synthèse de quelques autres composés déjà connus. Le Tableau 77 rapporte les innovations apportées à la synthèse de chacun des composés employés au cours de ce travail. Ainsi, nous avons développé la synthèse de l'hexachlorotriptycène (**8**), de l'hexaiodotriptycène (**10**), de l'hexacyanotriptycène (**45**), du dérivé benzimidazole **46** et du dérivé benzimidazolone **47**. Par ailleurs, nous avons optimisé la synthèse de l'hexabromotriptycène (**9**), de l'hexanitrotriptycène (**43**), de l'hexaaminotriptycène (**44**) et de l'hexaméthyltriptycène (**11**). Mis à part le dérivé benzimidazolone **47**, nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux des substances pures ou des solvates et nous avons déterminé les structures par diffraction des rayons-X. L'étude des surfaces d'Hirshfeld (d_{norm}) nous a permis de dresser la topologie des contacts intermoléculaires à l'intérieur des cristaux.

16.2- Associations dérivés triptycényles / fullerènes C₆₀ et C₇₀

En employant des tubes à essai possédant un étranglement dans la zone médiane, nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux composés de C₆₀ (ou C₇₀) et de certains dérivés triptycényles fonctionnalisés. En peaufinant cette procédure, nous avons développé une méthode fiable qui conduit à la formation de co-cristaux comportant des fullerènes qui sont analysables par rayons-X. Dans les conditions employées, nous avons observé que l'hexachlorotriptycène (**8**), l'hexabromotriptycène (**9**), l'hexaiodotriptycène (**10**) et l'hexaméthyltriptycène (**11**) s'assemblent avec le C₆₀. Lors qu'un solvant aromatique fut employé lors de la cristallisation, celui-ci est venu s'insérer dans la structure et s'est positionné sur la tête de pont des dérivés triptycényles présents dans les structures. Lorsque le 1,3,5-triméthylbenzène fut employé comme solvant, nous avons obtenu des cristaux dont les composantes moléculaires sont organisées de façon analogue (JW1231, JW1338, JW1343 et JW1347). Par ailleurs, nous avons été en mesure d'obtenir des cristaux composés exclusivement

de triptycènes fonctionnalisés et de C₆₀ en employant comme solvant le 1,1,2,2-tétrachloroéthane lors des expériences de cristallisation.

De manière générale, mis à part l'hexachlorotriptycène dans le cristal JW1226, dans toutes les structures cristallines étudiées il y a systématiquement trois dérivés triptycényles qui ceinturent une molécule de C₆₀. De façon réciproque, chaque C₆₀ vient se loger en partie dans les cavités offertes par les trois dérivés triptycényles environnants le fullerène. Nous avons donc observé un patron d'association supramoléculaire standard qui est susceptible de se reproduire à l'intérieur d'arrangements analogues. Les éléments d'informations collectés dans cette étude vont contribuer à la prédictibilité des assemblages comprenant des molécules similaires à celles étudiées avec le C₆₀.

Dans les mêmes conditions expérimentales de cristallisation, l'absence de cristaux à l'intérieur des tubes comportant le triptycène non fonctionnalisé nous permet d'avancer l'hypothèse que les dérivés triptycényles halogénés et le dérivé méthylé sont plus aptes à s'associer avec le C₆₀ que le noyau parent. Dans les systèmes étudiés, les interactions de type empilement π , C-X $\cdots\pi$ et C-H $\cdots\pi$ ont été observées à l'intérieur des arrangements cristallins. Plus particulièrement, nous avons démontré de quelle manière les atomes de chlore, de brome et d'iode ainsi que le groupement méthyle bonifient les surfaces moléculaires disponibles pour interagir avec les fullerènes C₆₀ et C₇₀. Par ailleurs, malgré plusieurs essais, les dérivés triptycényles fonctionnalisés par des groupements -NO₂, -NH₂, -CN, benzimidazole ou benzimidazolone n'ont pas formé de co-cristaux avec les C₆₀ dans les conditions étudiées.

Nous avons examiné les interactions intracristallines par la mesure des distances entre les atomes impliqués dans des contacts rapprochés entre les fullerènes et les dérivés triptycényles. De plus, nous avons procédé à l'étude des surfaces d'Hirshfeld (d_{norm}) autour des fullerènes et autour des dérivés triptycényles afin de caractériser les interactions non covalentes à l'intérieur des cristaux. Nous avons ainsi établi des repères topologiques qui ont été employés pour étudier les co-cristaux composés de

C₇₀. En effet nous avons de plus démontré que certaines des molécules étudiées peuvent aussi interagir avec des molécules de C₇₀ avec des interactions similaires à celles observées lorsque le C₆₀ est utilisé. Cependant, nous avons noté que la forme oblongue du C₇₀ induit un plus grand nombre de modes d'association des dérivés triptycényles avec la surface du fullerène étudié. Compte tenu de ces observations, il nous apparaît possible de généraliser l'emploi de ces repères topologiques afin de caractériser les interactions intermoléculaires impliquant des fullerènes plus ou moins organisés au sein de structures cristallines.

16.3- Angle de déviation à la tangente (α)

En analysant les structures cristallines des co-cristaux composés de C₆₀ et de dérivés triptycényles fonctionnalisés, nous avons remarqué que les cycles aromatiques des bras étudiés recouvraient la surface du fullerène en adoptant un angle de déviation à la tangente non nul. Afin de quantifier l'importance des valeurs observées dans les cristaux étudiés, nous avons examiné le recouvrement de plusieurs cycles aromatiques interagissant avec la surface du fullerène. De façon générale, nous avons systématiquement observé un angle de déviation allant de 2.9° à 11.2°. Nous avons développé une ébauche d'explication de ce phénomène en considérant le C₆₀ comme une sphère parfaite. Selon le modèle employé, nous avons identifié l'angle de déviation limite (α_{lim}) pour lequel les centroïdes du cycle aromatique étudié et l'atome le plus rapproché du C₆₀ sont à distance égale du centroïde du fullerène étudié. Cet angle est d'environ 6°. Cela nous a menés à conclure que la contrainte imposée par la rigidité du noyau triptycényle affecte peu le positionnement naturel d'un cycle possédant de plus grands degrés de liberté.

De façon plus générale, l'identification de certains modes de recouvrement (et des angles α qui en découlent) adoptés par des cycles aromatiques interagissant avec le C₆₀ ouvre de nouvelles perspectives quant à l'élaboration de nouveaux récepteurs à fullerènes. En effet, compte tenu des observations consignées, nous pouvons présumer que des récepteurs possédant des cycles aromatiques pouvant s'accommoder d'un

angle α avoisinant 6° seront plus aptes d'épouser efficacement la surface d'un C_{60} lors de recouvrements de type $\pi_{\text{aryle}} \cdots \pi_{\text{fullerène}}$. Cependant, il nous apparaît approprié de procéder à des calculs énergétiques relatifs à la stabilité des cycles aromatiques surmontant un fullerène afin de vérifier s'il s'agit d'un effet local ou engendré par la proximité d'un ensemble de molécules dans le cristal.

16.4- Solubilité du C_{60} dans des solvants aromatiques halogénés

Sur la base des résultats des analyses des structures cristallographiques, nous avons étudié la solubilité du C_{60} au sein d'une panoplie de solvants aromatiques comportant des atomes d'halogène et/ou des groupements méthyle. Nous avons découvert que les dérivés 2-halotoluènes possèdent les plus grandes valeurs de solubilité comparativement aux autres isomères étudiés. De plus, nous avons noté que des solutions saturées en C_{60} de 1-chloro-2-iodobenzène, de 2-iodotoluène et de 1-bromonaphtalène présentaient des valeurs de $[C_{60}]$ supérieures à 40 mg/mL. En fait, nous avons découvert là des solvants pouvant être utilisés dans la mise en œuvre de fullerènes. De plus, nous avons découvert que la concentration en C_{60} d'une solution saturée de 2-chlorotoluène atteignait près de 16 mg/mL. Il s'agit d'un composé possédant des propriétés physiques permettant l'emploi de ce solvant lors de plusieurs processus de mise en œuvre du C_{60} .

16.5- Perspectives futures

La découverte de nouveaux solvants aptes à solubiliser efficacement le C_{60} permet d'entrevoir l'emploi de ceux-ci lors de certains processus de mise en œuvre de dérivés fullerènes. Par exemple, on peut présumer que le 2-chlorotoluène peut être employé comme solvant de réaction à titre de substitut du 1,2-dichlorobenzène. De plus, il serait pertinent de songer à l'emploi de ce solvant lors des processus de mise en œuvre des dérivés fullerène lors de la fabrication de dispositifs photovoltaïques organiques. En effet, le 2-chlorotoluène possède une température d'ébullition de 157-159 °C comparativement à 178-180 °C pour le 1,2-dichlorobenzène. Cette différence de

près de 20 °C nous mène à présumer que le 2-chlorotoluène offre une alternative lorsque l'emploi d'un solvant plus volatil s'avère nécessaire.

Comme suite au travail de détermination de la solubilité du C₆₀ dans les solvants étudiés dans cette thèse, il serait pertinent de procéder à la croissance de co-cristaux composés de ces solvants et de C₆₀. Ainsi, il serait possible d'étudier les interactions intermoléculaires entre ces molécules, ce qui pourrait fournir des éléments d'informations quant à l'efficacité des 2-halotoluènes comparativement aux autres isomères employés. De plus, il serait de mise de procéder à des mesures de solubilité du C₇₀ à l'intérieur de ces solvants, ce qui permettrait d'évaluer l'étendue du pouvoir solvatant de ces molécules envers les fullerènes.

Lors des expériences de cristallisation, nous avons observé que les dérivés triptycényles engendraient des co-cristaux à des rythmes différents. Suivant ces constatations, il serait approprié de mener des études de cinétique de cristallisation afin de quantifier les processus d'association. De plus, il serait intéressant de mener des études de compétition entre les dérivés triptycényles étudiés. Cela permettrait d'évaluer la sélectivité des composés étudiés. De plus, nous avons noté que les co-cristaux comportant les fullerènes C₇₀ prenaient plus de temps à se former que les co-cristaux incluant des C₆₀ lorsqu'exposé au même dérivé triptycényle et ce en utilisant les mêmes conditions expérimentales. Sur la base de ces observations, il serait approprié de mener des études ayant pour objectif de purifier des mixtures de fullerènes par l'emploi de certains des dérivés triptycényles étudiés dans cette thèse. Nous pouvons présumer que certains de ces composés peuvent s'associer préférentiellement avec le C₆₀ lorsque mis en présence de solutions composées de différentes proportions de C₆₀ et de C₇₀. L'emploi des triptycènes peut être envisagé vu la grande accessibilité de ces composés. En effet, les composés d'intérêt sont presque tous fabriqués en une seule étape à partir du noyau triptycényle.

Par ailleurs, au sein de plusieurs structures cristallines, nous avons noté que des molécules du solvant aromatique employé interagissaient avec les atomes d'hydrogène

situés en tête de pont de dérivés triptycényles, s'intercalant ainsi entre des tranches de réseaux cristallins étudiés (JW1231, JW1338, JW1343 et JW1347). Dans la poursuite de ce travail entamé, il serait pertinent de synthétiser de nouveaux dérivés triptycényles fonctionnalisés similaires à ceux étudiés, mais possédant en plus des atomes d'halogène ou des groupements méthyle en tête de pont à la place des atomes d'hydrogène. Il serait intéressant d'évaluer l'effet de l'ajout de ces éléments de structure quant à l'assemblage de ces nouvelles molécules avec le C₆₀.

De façon générale, par ce travail, nous avons ouvert la voie à plusieurs applications potentielles à des molécules simples et très accessibles dans le domaine de la chimie de fullerènes.

17- Références

- (1) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
- (2) Baum, R., *Chemical & Engineering News*, **1996**, *74*, 7-8.
- (3) Curl, R. F.; Kroto, H. W.; Smalley, R. E., *Scientific American*, **1997**, *276*, 14-16.
- (4) Bondi, A., *Journal of Physical Chemistry*, **1964**, *68*, 441-451.
- (5) Ajie, H.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Beck, R. D.; Diederich, F.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R.; Kraetschmer, W.; Rubin, Y., *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 8630-8633.
- (6) Chen, Z.; King, R. B., *Chemical Reviews*, **2005**, *105*, 3613-3642.
- (7) Buhl, M.; Hirsch, A., *Chemical Reviews*, **2001**, *101*, 1153-1184.
- (8) Haddon, R. C., *Science*, **1993**, *261*, 1545-1550.
- (9) Haddon, R. C., *Accounts of Chemical Research*, **1992**, *25*, 127-133.
- (10) Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K., *Chemical Physics Letters*, **1986**, *125*, 459-464.
- (11) Haufler, R. E.; Conceicao, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C., *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 8634-8636.
- (12) Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L., *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 1050-1051.
- (13) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Haufler, R. E.; Chibante, L. P. F.; Wilson, L. J., *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 4364-4366.
- (14) Dubois, D.; Kadish, K. M.; Flanagan, S.; Wilson, L. J., *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, *113*, 7773-7774.
- (15) Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L., *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, 3978-3980.
- (16) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E., *Accounts of Chemical Research*, **1998**, *31*, 593-601.
- (17) Scuseria, G. E., *Chemical Physics Letters*, **1991**, *180*, 451-456.
- (18) Powell, W. H.; Cozzi, F.; Moss, G. P.; Thilgen, C.; Hwu, R. J.-R.; Yerin, A., *Pure & Applied Chemistry*, **2002**, *74*, 629-695.
- (19) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature*, **1985**, *318*, 162-163.
- (20) Britannica, E., Encyclopædia Britannica, R. Buckminster Fuller, <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/221902/R-Buckminster-Fuller>, 28 mai 2009
- (21) Wikipedia, Wikipedia, Buckminster Fuller, [http://en.wikipedia.org/wiki/Buckminster Fuller#cite_note-0](http://en.wikipedia.org/wiki/Buckminster_Fuller#cite_note-0), 28 mai 2009
- (22) Artzybasheff, B., *Time*, **1964**, *83*, Cover.
- (23) Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., *Nature*, **1990**, *347*, 354-358.

-
- (24) Koch, A. S.; Khemani, K. C.; Wudl, F., *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, *56*, 4543-4545.
- (25) Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C.; Murphy, D. W.; Glarum, S. H.; Palstra, T. T. M.; Ramirez, A. P.; Kortan, A. R., *Nature*, **1991**, *350*, 600-601.
- (26) Tanigaki, K.; Ebbesen, T. W.; Saito, S.; Mizuki, J.; Tsai, J. S.; Kubo, Y.; Kuroshima, S., *Nature*, **1991**, *352*, 222-223.
- (27) Kelty, S. P.; Chen, C.-C.; Lieber, C. M., *Nature*, **1991**, *352*, 223-225.
- (28) Margadonna, S.; Prassides, K., *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, *168*, 639-652.
- (29) Holczer, K.; Klein, O.; Huang, S.-M.; Kaner, R. B.; Fu, K.-J.; Whetren, R. L.; Diederich, F., *Science*, **1991**, *252*, 1154-1157.
- (30) Hamel, S.; Timoshevskii, V.; Côté, M., *Physical Review Letters*, **2005**, *95*, 146403.
- (31) Palstra, T. T. M., *Nature Materials*, **2008**, *7*, 350-351.
- (32) Palstra, T. T. M.; Zhou, O.; Iwasa, Y.; Sulewski, P. E.; Fleming, R. M.; Zegarski, B. R., *Solid State Communications*, **1995**, *93*, 327-330.
- (33) Briggs, J. B.; Miller, G. P., *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, 916-927.
- (34) Taylor, R., *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, 982-1000.
- (35) Diederich, F., *Pure & Applied Chemistry*, **1997**, *69*, 395-400.
- (36) Bonifazi, D.; Enger, O.; Diederich, F., *Chemical Society Reviews*, **2007**, *36*, 390-414.
- (37) Hudhomme, P., *Comptes Rendus Chimie* **2006**, *9*, 881-891.
- (38) Troshin, P. A.; Lyubovskaya, R. N., *Russian Chemical Reviews*, **2008**, 323.
- (39) Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, 2005, 423 pages, p.73-411
- (40) Sasaki, T.; Osgood, A. J.; Kiappes, J. L.; Kelly, K. F.; Tour, J. M., *Organic Letters*, **2008**, *10*, 1377-1380.
- (41) Vives, G.; Tour, J. M., *Accounts of Chemical Research*, **2009**, *42*, 473-487.
- (42) Mateo-Alonso, A.; Guldi, D. M.; Paolucci, F.; Prato, M., *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 8120-8126.
- (43) Giacalone, F.; Martin, N., *Chemical Reviews*, **2006**, *106*, 5136-5190.
- (44) Martín, N.; Giacalone, F., *Fullerene Polymers. Synthesis, Properties and Applications*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ed. Weinheim, 2009, 307 pages,
- (45) Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Yu-Hung, C.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Morin, J.-F.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M., *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 4854-4864.
- (46) Core Writing Team; Pachauri, R. K.; Reisinger, A., *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Intergovernmental Panel on Climate Change: Geneva (Switzerland), 2008, 104 pages,

-
- (47) Parry, M. L.; Canziani, O. F.; Palutikof, J. P.; van der Linden, P. J.; Hanson, C. E., *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge (UK), New-York (USA), 2008, 976 pages,
- (48) Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B.; Tignor, M.; Miller, H. L., *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge (UK), New-York (USA), 2008, 996 pages,
- (49) Segura, J. L.; Martin, N.; Guldi, D. M., *Chemical Society Reviews*, **2005**, *34*, 31-47.
- (50) Roncali, J., *Chemical Society Reviews*, **2005**, *34*, 483-495.
- (51) Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo, K., *Applied Physics Letters*, **2009**, *94*, 223307.
- (52) Imahori, H.; Umeyama, T., *The Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, *113*, 9029-9039.
- (53) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., *Chemical Reviews*, **2007**, *107*, 1324-1338.
- (54) Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J., *Angewandte Chemie International Edition in English*, **2008**, *47*, 58-77.
- (55) Imahori, H., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2007**, *80*, 621-636.
- (56) Guldi, D. M.; Illescas, B. M.; Atienza, C. M.; Wielopolski, M.; Martin, N., *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1587-1597.
- (57) Fukuzumi, S.; Kojima, T., *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, *18*, 1427-1439.
- (58) Ito, O.; Yamanaka, K.-I., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2009**, *82*, 316-332.
- (59) Boyd, P. D. W.; Reed, C. A., *Accounts of Chemical Research*, **2005**, *38*, 235-242.
- (60) Chitta, R.; D'Souza, F., *Journal of Materials Chemistry*, **2008**, *18*, 1440-1471.
- (61) Martin, N.; Sanchez, L.; Herranz, M. A.; Illescas, B.; Guldi, D. M., *Accounts of Chemical Research*, **2007**, *40*, 1015-1024.
- (62) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bauerle, P., *Chemical Reviews*, **2009**, *109*, 1141-1276.
- (63) Imahori, H.; Hagiwara, K.; Aoki, M.; Akiyama, T.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Shirakawa, M.; Sakata, Y., *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, *118*, 11771-11782.
- (64) Liu, S.-G.; Shu, L.; Rivera, J.; Liu, H.; Raimundo, J.-M.; Roncali, J.; Gorgues, A.; Echegoyen, L., *The Journal of Organic Chemistry*, **1999**, *64*, 4884-4886.
- (65) Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G., *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5221-5234.
- (66) Mayer, A. C.; Toney, M. F.; Scully, S. R.; Rivnay, J.; Brabec, C. J.; Scharber, M.; Koppe, M.; Heeney, M.; McCulloch, I. M., Michael D., *Advanced Functional Materials*, **2009**, *19*, 1173-1179.
- (67) Kawabata, Y.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Synthetic Metals*, **2009**, *159*, 776-779.

-
- (68) Kawano, K.; Sakai, J.; Yahiro, M.; Adachi, C., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2009**, *93*, 514-518.
- (69) Guldi, D. M.; Zerbetto, F.; Georgakilas, V.; Prato, M., *Accounts of Chemical Research*, **2005**, *38*, 38-43.
- (70) Effing, J.; Jonas, U.; Jullien, L.; Plesniviy, T.; Ringsdorf, H.; Diederich, F.; Thilgen, C.; Weinstein, D., *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1992**, *31*, 1599-1602.
- (71) Kawase, T.; Oda, M., *Pure & Applied Chemistry*, **2006**, *78*, 831-839.
- (72) Perez, E. M.; Martin, N., *Chemical Society Reviews*, **2008**, *37*, 1512-1519.
- (73) Litvinov, A. L.; Konarev, D. V.; Kovalevsky, A. Y.; Neretin, I. S.; Slovokhotov, Y. L.; Coppens, P.; Lyubovskaya, R. N., *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, *4*, 618-622.
- (74) Konarev, D. V.; Lyubovskaya, R. N.; Drichko, N. V.; Yudanov, E. I.; Shulga, Y. M.; Litvinov, A. L.; Semkinb, V. N.; Tarasov, B. P., *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, *10*, 803-818.
- (75) Tashiro, K.; Aida, T., *Chemical Society Reviews*, **2007**, *36*, 189-197.
- (76) Diederich, F.; Gómez-López, M., *Chemical Society Reviews*, **1999**, *28*, 263-277.
- (77) Winterton, R. H. S., *Contemporary Physics*, **1970**, *11*, 559-574.
- (78) Israelachvili, J. N., *Contemporary Physics*, **1974**, *15*, 159-178.
- (79) Allemand, P.-M.; Khemani, K. C.; Koch, A.; Wudl, F.; Holczer, K.; Steven, D.; Gruner, G.; Thompson, J. D., *Science*, **1991**, *253*, 301-302.
- (80) Konarev, D. V.; Neretin, I. S.; Saito, G.; Slovokhotov, Y. L.; Otsuka, A.; Lyubovskaya, R. N., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2003**, 3886-3891.
- (81) Mizoguchi, K.; Takei, M.; Machino, M.; Sakamoto, H.; Tokumoto, M.; Kawamoto, T.; Omerzu, A.; Mihailovic, D., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2004**, *272-276*, E215-E216.
- (82) Kambe, T.; Kajiyoshi, K.; Fujiwara, M.; Oshima, K., *Physical Review Letters*, **2007**, *99*, 177205.
- (83) Kawase, T.; Kurata, H., *Chemical Reviews*, **2006**, *106*, 5250-5273.
- (84) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C., *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, 3379-3383.
- (85) Perez, E. M.; Martin, N., *Chemical Society Reviews*, **2008**, *37*, 1512-1519.
- (86) Makha, M.; Purich, A.; Raston, C. L.; Sobolev, A. N., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 507-517.
- (87) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Heaven, M. W.; Raston, C. L., *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, *42*, 3254-3257.
- (88) Schulz-Dobrick, M.; Panthöfer, M.; Jansen, M., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, *2005*, 4064-4069.

-
- (89) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M., *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, *112*, 5525-5534.
- (90) Hunter, C. A., *Chemical Society Reviews*, **1994**, 101-109.
- (91) Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J., *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **2001**, 651-669.
- (92) Suezawa, H.; Yoshida, T.; Ishihara, S.; Umezawa, Y.; Nishio, M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, 514-518.
- (93) Prasanna, M. D.; Guru Row, T. N., *Crystal Engineering*, **2000**, *3*, 135-154.
- (94) Hosseini, A.; Hodgson, M. C.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. W., *Crystal Growth & Design*, **2006**, *6*, 397-403.
- (95) Olmstead, M. M.; Nurco, D. J., *Crystal Growth & Design*, **2006**, *6*, 109-113.
- (96) Pham, D.; Ceron Bertran, J.; Olmstead, M. M.; Mascal, M.; Balch, A. L., *Organic Letters*, **2005**, *7*, 2805-2808.
- (97) Pham, D.; Ceron-Bertran, J.; Olmstead, M. M.; Mascal, M.; Balch, A. L., *Crystal Growth & Design*, **2007**, *7*, 75-82.
- (98) Korobov, M. V.; Mirakian, A. L.; Avramenko, N. V.; Valeev, E. F.; Neretin, I. S.; Slovokhotov, Y. L.; Smith, A. L.; Olofsson, G.; Ruoff, R. S., *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, *102*, 3712-3717.
- (99) Barbour, L. J.; Atwood, J. L., *Chemical Communications*, **1998**, 1901-1902.
- (100) Collins, C.; Foulkes, J.; Bonda, A. D.; Klinowskia, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**.
- (101) Naydenov, B.; Spudat, C.; Harneit, W.; Süß, H. I.; Hulliger, J.; Nuss, J.; Jansen, M., *Chemical Physics Letters*, **2006**, *424*, 327-332.
- (102) Tanaka, K.; Caira, M. R., *Journal of Chemical Research*, **2002**, *2002*, 642-643.
- (103) Geiser, U.; Kumar, S. K.; Savall, B. M.; Harried, S. S.; Carlson, K. D.; Mobley, P. R.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Botto, R. E., *Chemistry of Materials*, **1992**, *4*, 1077-1082.
- (104) Barbour, L. J.; Orr, G. W.; Atwood, J. L., *Chemical Communications*, **1997**, 1439-1440.
- (105) Kamieth, M.; Klärner, F.-G.; Diederich, F., *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, *37*, 3303-3306.
- (106) Atwood, J. L.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L., *Nature*, **1994**, *368*, 229-231.
- (107) Gutsche, C. D., *Accounts of Chemical Research*, **1983**, *16*, 161-170.
- (108) Gutsche, C. D.; Rogers, J. S.; Stewart, D.; See, K.-A., *Pure & Applied Chemistry*, **1990**, *62*, 485-491.
- (109) Böhmer, V., *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1995**, *34*, 713-745.
- (110) Haino, T.; Yanase, M.; Fukazawa, Y., *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1997**, *36*, 259-260.
- (111) Haino, T.; Yanase, M.; Fukazawa, Y., *Tetrahedron Letters*, **1997**, *38*, 3739-3742.
- (112) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Raston, C. L., *Crystal Growth & Design*, **2002**, *2*, 3-6.

-
- (113) Haino, T.; Yanase, M.; Fukunaga, C.; Fukazawa, Y., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2025-2035.
- (114) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Raston, C. L.; Sudria, I. B. N., *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, *37*, 981-983.
- (115) Suzuki, T.; Nakashima, K.; Shinkai, S., *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, 249-252.
- (116) Tsubaki, K.; Tanaka, K.; Kinoshita, T.; Fuji, K., *Chemical Communications*, **1992**, 895-896.
- (117) Zhang, E.-X.; Wang, D.-X.; Zheng, Q.-Y.; Wang, M.-X., *Organic Letters*, **2008**, *10*, 2565-2568.
- (118) Makha, M.; Scott, J. L.; Strauss, C. R.; Sobolev, A. N.; Raston, C. L., *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 483-487.
- (119) Georghiou, P. E.; Tran, A. H.; Stroud, S. S.; Thompson, D. W., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2036-2044.
- (120) Wang, J.; Bodige, S. G.; Watson, W. H.; Gutsche, C. D., *The Journal of Organic Chemistry*, **2000**, *65*, 8260-8263.
- (121) Wang, J.; Gutsche, C. D., *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 12226-12231.
- (122) Iglesias-Sanchez, J. C.; Fragoso, A.; de Mendoza, J.; Prados, P., *Organic Letters*, **2006**, *8*, 2571-2574.
- (123) Biedermann, P. U.; Pogodin, S.; Agranat, I., *The Journal of Organic Chemistry*, **1999**, *64*, 3655-3662.
- (124) Seiders, T. J.; Baldrige, K. K.; Grube, G. H.; Siegel, J. S., *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 517-525.
- (125) Georghiou, P. E.; Tran, A. H.; Mizyed, S.; Bancu, M.; Scott, L. T., *The Journal of Organic Chemistry*, **2005**, *70*, 6158-6163.
- (126) Mizyed, S.; Georghiou, P. E.; Bancu, M.; Cuadra, B.; Rai, A. K.; Cheng, P.; Scott, L. T., *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 12770-12774.
- (127) Sygula, A.; Fronczek, F. R.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M., *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 3842-3843.
- (128) Kawase, T.; Tanaka, K.; Fujiwara, N.; Darabi, H. R.; Oda, M., *Angewandte Chemie International Edition*, **2003**, *42*, 1624-1628.
- (129) Veen, E. M.; Postma, P. M.; Jonkman, H. T.; Spek, A. L.; Feringa, B. L., *Chemical Communications*, **1999**, 1709-1710.
- (130) Konarev, D. V.; Zubavichus, Y. V.; Valeev, E. F.; Slovokhotov, Y. L.; Shul'ga, Y. M.; Lyubovskaya, R. N., *Synthetic Metals*, **1999**, *103*, 2364-2365
- (131) Andrews, P. C.; Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Nichols, P. J.; Raston, C. L., *Chemistry - A European Journal*, **1998**, *4*, 1384-1387.
- (132) Croucher, P. D.; Nichols, P. J.; Raston, C. L., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1999**, 279-284.

-
- (133) Andrews, P. C.; Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Croucher, P. D.; Nichols, P. J.; Smith, N. O.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Raston, C. L., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1999**, 2927-2932.
- (134) Soldatov, D. V.; Diamente, P. R.; Ratcliffe, C. I.; Ripmeester, J. A., *Inorganic Chemistry*, **2001**, *40*, 5660-5667.
- (135) Nobukuni, H.; Shimazaki, Y.; Tani, F.; Naruta, Y., *Angewandte Chemie International Edition*, **2007**, *46*, 8975-8978.
- (136) Izuoka, A.; Tachikawa, T.; Sugawara, T.; Suzuki, Y.; Konno, M.; Saito, Y.; Hisanori, S., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 1472-1473.
- (137) Izuoka, A.; Tachikawa, T.; Sugawara, T.; Saito, Y.; Shinohara, H., *Chemistry Letters*, **1992**, *21*, 1049-1052.
- (138) Spitsina, N. G.; Gritsenko, V. V.; Dyachenko, O. A.; Yagubskii, E. B., *Synthetic Metals*, **2002**, *126*, 275-276.
- (139) Atwood, J. L.; Barbour, L. J.; Heaven, M. W.; Raston, C. L., *Chemical Communications*, **2003**, 2270-2271.
- (140) Croucher, P. D.; Marshall, J. M. E.; Nichols, P. J.; Raston, C. L., *Chemical Communications*, **1999**, 193-194.
- (141) Makha, M.; McKinnon, J. J.; Sobolev, A. N.; Spackman, M. A.; Raston, C. L., *Chemistry - A European Journal*, **2007**, *13*, 3907-3912.
- (142) Solomon, G.; Fryhle, C., *Chimie Organique*, Voyer, N. Mont-Royal, 2000, 1151 pages, p.230-234
- (143) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L., *The Journal of Organic Chemistry*, **1995**, *60*, 532-538.
- (144) Scrivens, W. A.; Tour, J. M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1993**, 1207-1209.
- (145) Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions* Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co.: Weinheim, 2005, 423 pages, p.6-9 et références citées.
- (146) Grushko, Y.; Sedov, V.; Shilin, V., *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2007**, *80*, 448-455.
- (147) Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co.: Weinheim, 2005, 423 pages, p.11 et références citées.
- (148) Hirsch, A.; Brettreich, M., *Fullerenes: Chemistry and Reactions*; Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co.: Weinheim, 2005, 423 pages, p.24-29 et références citées.
- (149) Doome, R. J.; Fonseca, A.; Richter, H.; Nagy, J. B.; Thiry, P. A.; Lucas, A. A., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1997**, *58*, 1839-1843.
- (150) Nagata, K.; Dejima, E.; Kikuchi, Y.; Hashiguchi, M., *Chemistry Letters*, **2005**, *34*, 178-179.
- (151) Komatsu, N., *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2003**, *1*, 204-209.
- (152) Jovanovic, T.; Koruga, D.; Jovancicevic, B.; Simic-Krstic, J., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2009**, *17*, 135 - 150.

-
- (153) Komatsu, N.; Ohe, T.; Matsushige, K., *Carbon*, **2004**, *42*, 163-167.
- (154) Komatsu, N.; Kadota, N.; Kimura, T., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **2007**, *15*, 217-226.
- (155) Scrivens, W. A.; Bedworth, P. V.; Tour, J. M., *Journal of the American Chemical Society*, **1992**, *114*, 7917.
- (156) Beck, M. T.; Mandi, G., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **1997**, *5*, 291 - 310.
- (157) Sivaraman, N.; Dhamodaran, R.; Kaliappan, I.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R.; Mathews, C. K., *The Journal of Organic Chemistry*, **1992**, *57*, 6077-6079.
- (158) Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C., *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, *97*, 3379-3383.
- (159) Heymann, D., *Carbon*, **1996**, *34*, 627-631.
- (160) Heymann, D., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **1996**, *4*, 509 - 515.
- (161) Kiss, I. Z.; Mandi, G.; Beck, M. T., *The Journal of Physical Chemistry A*, **2000**, *104*, 8081.
- (162) Marcus, Y.; Smith, A. L.; Korobov, M. V.; Mirakyan, A. L.; Avramenko, N. V.; Stukalin, E. B., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, *105*, 2499.
- (163) Hansen, C. M.; Smith, A. L., *Carbon*, **2004**, *42*, 1591-1597.
- (164) Liu, H.; Yao, X.; Zhang, R.; Liu, M.; Hu, Z.; Fan, B., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, *109*, 20565.
- (165) Beck, M. T., *Pure & Applied Chemistry*, **1998**, *70*, 1881-1887.
- (166) Bartlett, P. D.; Ryan, J.; Cohen, S. G., *Journal of the American Chemical Society*, **1942**, *64*, 2649-2653.
- (167) Friedman, L.; Logull, F. M., *The Journal of Organic Chemistry*, **1969**, *31*, 3089-3092.
- (168) Wikipedia, Wax tablet, http://en.wikipedia.org/wiki/Wax_tablet, 1 juillet 2009
- (169) Homère, *L'Iliade*, Laserre, E.; Garnier Frères Paris, 1965, 445 pages, p.113 traduction d'un texte ancien écrit vers VIII ou IX^e Siècle av. J.-C.
- (170) Wikipedia, Triptyque, <http://fr.wiktionary.org/wiki/triptyque>, 1 juillet 2009
- (171) Zhu, Z.; Swager, T. M., *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 9670-9671.
- (172) Swager, T. M., *Accounts of Chemical Research*, **2008**, *41*, 1181-1189.
- (173) Tsui, N. T.; Paraskos, A. J.; Torun, L.; Swager, T. M.; Thomas, E. L., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 3350-3358.
- (174) Tsui, N. T.; Torun, L.; Pate, B. D.; Paraskos, A. J.; Swager, T. M.; Thomas, E. L., *Advanced Functional Materials*, **2007**, *17*, 1595-1602.
- (175) Ohira, A.; Swager, T. M., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 19-25.
- (176) Tsui, N. T.; Yang, Y.; Mulliken, A. D.; Torun, L.; Boyce, M. C.; Swager, T. M.; Thomas, E. L., *Polymer*, **2008**, *49*, 4703-4712.

- (177) Azerraf, C.; Grossman, O.; Gelman, D., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, *692*, 761-767.
- (178) Chong, J. H.; MacLachlan, M. J., *Inorganic Chemistry*, **2006**, *45*, 1442-1444.
- (179) Wen, M.; Munakata, M.; Li, Y.-Z.; Suenaga, Y.; Kuroda-Sowa, T.; Maekawa, M.; Anahata, M., *Polyhedron*, **2007**, *26*, 2455-2460.
- (180) Vagin, S.; Ott, A.; Weiss, H.-C.; Karbach, A.; Volkmer, D.; Rieger, B., *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, *2008*, 2601-2609.
- (181) Khuong, T.-A. V.; Nunez, J. E.; Godinez, C. E.; Garcia-Garibay, M. A., *Accounts of Chemical Research*, **2006**, *39*, 413-422.
- (182) Garcia-Garibay, M. A., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2005**, *102*, 10771-10776.
- (183) Bryan, J. C.; Sachleben, R. A.; Gakh, A. A.; Bunick, G. J., *Journal of Chemical Crystallography*, **1999**, *29*, 513-521.
- (184) Iwamura, H.; Mislou, K., *Accounts of Chemical Research*, **1988**, *21*, 175-182.
- (185) Frantz, D. K.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S., *CHIMIA International Journal for Chemistry*, **2009**, *63*, 201-204.
- (186) Nikitin, K.; Müller-Bunz, H.; Ortin, Y.; Risse, W.; McGlinchey, M. J., *European Journal of Organic Chemistry*, **2008**, *2008*, 3079-3084.
- (187) Kelly, T. R.; Silva, R. A.; Silva, H. D.; Jasmin, S.; Zhao, Y., *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, *122*, 6935-6949.
- (188) Kelly, T. R.; Cai, X.; Damkaci, F.; Panicker, S. B.; Tu, B.; Bushell, S. M.; Cornella, I.; Piggott, M. J.; Salives, R.; Cavero, M.; Zhao, Y.; Jasmin, S., *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *129*, 376-386.
- (189) Kottas, G. S.; Clarke, L. I.; Horinek, D.; Michl, J., *Chemical Reviews*, **2005**, *105*, 1281-1376.
- (190) Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Garcia-Garibay, M. A., *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, *124*, 4701-4707.
- (191) Tsutsumi, O.; Suzuki, F.; Oowaki, M.; Okazaki, Y.; Takeda, K.; Mazaki, Y.; Yamamoto, G., *Thin Solid Films*, **2008**, *517*, 1428-1433.
- (192) Godinez, C. E.; Zepeda, G.; Mortko, C. J.; Dang, H.; Garcia-Garibay, M. A., *The Journal of Organic Chemistry*, **2004**, *69*, 1652-1662.
- (193) Garcia-Garibay, M. A.; Godinez, C. E., *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 3124-3128.
- (194) Kelly, T. R.; Sestelo, J. P.; Tellitu, I., *The Journal of Organic Chemistry*, **1998**, *63*, 3655-3665.
- (195) Nikitin, K.; Müller-Bunz, H.; Ortin, Y.; McGlinchey, M. J., *Chemistry - A European Journal*, **2009**, *15*, 1836-1843.
- (196) Harrington, L. E.; Cahill, L. S.; McGlinchey, M. J., *Organometallics*, **2004**, *23*, 2884-2891.
- (197) Peng, X.-X.; Lu, H.-Y.; Han, T.; Chen, C.-F., *Organic Letters*, **2007**, *9*, 895-898.

-
- (198) Zhang, C.; Chen, C.-F., *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72, 9339-9341.
- (199) Zhao, J.-M.; Zong, Q.-S.; Han, T.; Xiang, J.-F.; Chen, C.-F., *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 73, 6800-6806.
- (200) Zhang, C.; Chen, C.-F., *The Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72, 3880-3888.
- (201) Zong, Q.-S.; Zhang, C.; Chen, C.-F., *Organic Letters*, **2006**, 8, 1859-1862.
- (202) Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F., *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 13158-13159.
- (203) Konarev, D. V.; Drichko, N. V.; Lyubovskaya, R. N.; Shul'ga, Y. M.; Litvinov, A. L.; Semkin, V. N.; Dubitsky, Y. A.; Zaopo, A., *Journal of Molecular Structure*, **2000**, 526, 25-29.
- (204) Lambert, F. L.; Ellis, W. D.; Parry, R. J., *The Journal of Organic Chemistry*, **1965**, 30, 304-306.
- (205) Howells, R. D.; Mc Cown, J. D., *Chemical Reviews*, **1976**, 77, 69-92.
- (206) Olah, G. A.; Wang, Q.; Sandford, G.; Surya Prakash, G. K., *The Journal of Organic Chemistry*, **1993**, 58, 3194-3195.
- (207) Prakash, G. K. S.; Mathew, T.; Hoole, D.; Esteves, P. M.; Wang, Q.; Rasul, G.; Olah, G. A., *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 15770-15776.
- (208) Shalaev, V. K.; Skvarchenko, V. R., *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya*, **1974**, 15, 726-730.
- (209) Hilton, C. L.; Jamison, C. R.; Zane, H. K.; King, B. T., *The Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 74, 405-407.
- (210) Tellenbröcker, J.; Kuck, D., *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, 38, 919-922.
- (211) Tellenbröcker, J.; Kuck, D., *European Journal of Organic Chemistry*, **2001**, 2001, 1483-1489.
- (212) Kuck, D.; Schuster, A.; Krause, R. A.; Tellenbröcker, J.; Exner, C. P.; Penk, M.; Bögge, H.; Müller, A., *Tetrahedron*, **2001**, 57, 3587-3613.
- (213) Keumi, T.; Tomioka, N.; Hamanaka, K.; Kakihara, H.; Morita, T.; Kitajima, H.; Fukushima, M., *The Journal of Organic Chemistry*, **1991**, 56, 4671-4677.
- (214) Wagner, E. C.; W. H. Millett, W. C., *Organic Syntheses*, **1939**, 19, 12.
- (215) Brink, N. G.; Folkers, K., *Journal of the American Chemical Society*, **1950**, 72, 4442-4443.
- (216) Gillespie, H. B.; Engelman, M.; Graff, S., *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, 76, 3531-3533.
- (217) Gillespie, H. B.; Engelman, M.; Spano, F.; Graff, S., *Journal of the American Chemical Society*, **1957**, 79, 2245-2248.
- (218) Karimi, B.; Akhavan, P. F., *Chemical Communications*, **2009**, 3750-3752.
- (219) Ansari, K. F.; Lal, C., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2009**, 44, 4028-4033.
- (220) Choi, H.-J.; Park, Y. S.; Cho, C. S.; Koh, K.; Kim, S.-H.; Paek, K., *Organic Letters*, **2004**, 6, 4431-4433.

-
- (221) Hirshfeld, F. L., *Theoretica Chimica Acta*, **1977**, *44*, 129-138.
- (222) Spackman, M. A.; Byrom, P. G., *Chemical Physics Letters*, **1997**, *267*, 215-220.
- (223) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S., *Acta Crystallographica Section B*, **2004**, *B60*, 627-668.
- (224) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D., *Cryst. Eng. Comm*, **2009**, *11*, 19-32.
- (225) Ferraris, G.; Jones, D. W.; Yerkess, J., *Zeitschrift für Kristallographie*, **1973**, *138*, 113-128.
- (226) McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., *Chemical Communications*, **2007**, 3814-3816.
- (227) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A., Frequently Asked Questions, http://hirshfeldsurface.net/wiki/index.php/Frequently_Asked_Questions, 3 juillet 2009
- (228) Parkin, A.; Barr, G.; Dong, W.; Gilmore, C. J.; Jayatilaka, D.; McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Wilson, C. C., *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, *9*, 648-652.
- (229) Spackman, M. A.; McKinnon, J. J., *Cryst. Eng. Comm*, **2002**, *4*, 378-392.
- (230) Batsanov, A. S.; Marder, T. B., *Private communication*, **2004**.
- (231) Anzenhofer, K., de Boer, J. J., *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **1970**, *131*, 103.
- (232) Hazell, R. G.; Pawley, G. S.; Lund Petersen, C. E., *Journal of Chemical Crystallography*, **1971**, *1*, 319-324.
- (233) Chow, P. C.; Jiang, X.; Reiter, G.; Wochner, P.; Moss, S. C.; Axe, J. D.; Hanson, J. C.; McMullan, R. K.; Meng, R. L.; Chu, C. W., *Physical Review Letters*, **1992**, *69*, 2943-2946.
- (234) Burgi, H.-B.; Blanc, E.; Schwarzenbach, D.; Liu, S.; Lu, Y.-j.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A., *Angewandte Chemie International Edition*, **1992**, *31*, 640-643.
- (235) Liu, S.; Lu, Y.-J.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A., *Science*, **1991**, *254*, 408-410.
- (236) Haddon, R. C., *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, *119*, 1797-1798.
- (237) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: New York, 1996, 965 pages,
- (238) Tomiyama, T.; Uchiyama, S.; Shinohara, H., *Chemical Physics Letters*, **1997**, *264*, 143-148.
- (239) Tanaka, H.; Takeuchi, K., *Applied Physics A*, **2005**, *80*, 759-761.
- (240) Meidine, M. F.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1992**, 1534-1537.
- (241) Konarev, D. V.; Kovalevsky, A. Y.; Litvinov, A. L.; Drichko, N. V.; Tarasov, B. P.; Coppens, P.; Lyubovskaya, R. N., *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, *168*, 474-485.
- (242) Crane, J. D.; Hitchcock, P. B.; Kroto, H. W.; Taylor, R.; Walton, D. R. M., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 1764 - 1765.
- (243) Narymbetov, B. Z.; Khasanov, S. S.; Zorina, L. V.; Rozenberg, L. P.; Shibaeva, R. P.; Konarev, D. V.; Lyubovskaya, R. N., *Kristallografiya(Russ.)(Crystallogr.Rep.)*, **1997**, *42*, 851-853.

- (244) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A., *The Journal of Organic Chemistry*, **1978**, *43*, 2923-2925.
- (245) Taber, D. F., *The Journal of Organic Chemistry*, **1982**, *47*, 1351-1352.
- (246) SMART (2003). Version 5.630. Bruker Molecular Analysis Research Tools. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173
- (247) SAINT (2004). Release 7.01. Integration Software for Single-Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173
- (248) Sheldrick, G. M., SHELX-97, Program for the solution of Crystal Structures and SHELX-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universitat Gottingen, Germany, 1997
- (249) Sheldrick, G. M., (2004), SADABS, Bruker Area Detector Absorption Correction. Bruker AXS inc., Madison, WI 53719-1173
- (250) SHELXTL (1997) Release 6.14. The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173

18- Experimental section

18.1- General information

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without purification unless otherwise indicated. Anhydrous and oxygen-free solvents were obtained by passing them through columns packed with activated alumina and supported copper catalyst (Glass Contour, Irvine, CA). Reactions requiring oxygen-free conditions were carried out under prepurified nitrogen, which was further dried by passing it through a CaSO₄ column. Triptycene was synthesized according to reported procedure.¹⁶⁶

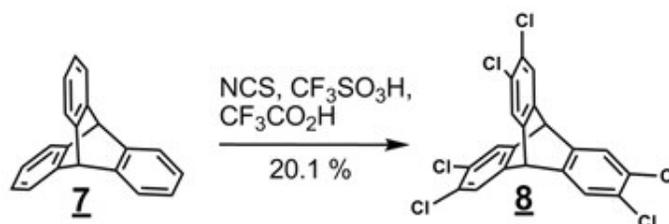
Melting points were measured with a capillary melting point apparatus (Stuart, SMP10) at a heating rate of 2 °C/min and were uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific FTIR apparatus (Nicolet 6700) equipped with an ATR module (Thermo Scientific, Smart orbit). Proton (¹H) and carbon (¹³C) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400 instrument (400 MHz, 100.5 MHz). Chemical shifts (δ) were measured in parts per million (ppm) with reference to an internal standard, which was either chloroform (δ H 7.46, δ C 77.00) or dimethyl sulfoxide (DMSO, δ H 2.49, δ C 39.50). Coupling constants (J) are expressed in Hz. The abbreviations used for the description of peak multiplicities are s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, bs = broadened singlet, dd = doublet of doublets, and m = multiplet. High-resolution mass spectra (HRMS) were measured at the Centre régional de spectrométrie de masse du Département de chimie de l'Université de Montréal. Flash chromatography was accomplished according to the standard procedure^{244,245} using silica gel as stationary phase (Silicycle, Silica Flash P60, 230-400 mesh).

X-ray crystallographic analyses were carried out on a Bruker AXS diffractometer using Cu K α radiation produced from a FR591 rotating anode generator equipped with MONTEL or HELIOS optics. The lattice parameters were optimized from a least-squares calculation on carefully centered reflections. Lattice determination and data collection were carried out using SMART Version 5.630 software.²⁴⁶ Data reduction was performed using SAINT Version 7.01 software.²⁴⁷ The structure refinement was performed using

SHELXL.²⁴⁸ The data were corrected for adsorption using the SADABS program within the SHELXTL 6.14 software package.^{249,250} Crystal structure analyses were performed using Mercury 2.3, and high-resolution images were generated using POV-Ray 3.6. The Hirshfeld surface images and graphics were generated using CrystalExplorer 2.1.

18.2- Synthesis of organic compounds

18.2.1- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexachlorotriptycene (**8**)



A 250 mL round bottomed flask was filled with acetic acid (40 mL) and triptycene (1.00 g, 3.93 mmol). The mixture was heated at 45 °C for 15 min to completely dissolve the solid material. Trifluoroacetic acid (15 mL) and trifluoromethanesulfonic acid (5.20 mL, 59.0 mmol) were successively added to the flask and then *N*-chlorosuccinimide (6.30 g, 47.2 mmol) was added in small portions over a period of 10 min. The reaction flask was heated at 70 °C for 14 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and then poured into water (300 mL). A colorless solid was obtained and separated by filtration. The desired product was purified by chromatography (SiO₂) using a mixture of *n*-hexane and ethyl acetate (93:7) as eluant (*R_f*: 0.49) to give a white powder (0.377 g, 20.1 %). An analytically pure sample was obtained by crystallization from CHCl₃.

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3065, 2978, 1762, 1612, 1561, 1443, 1370, 1299, 1180, 1112, 946, 890, 836, 559 cm⁻¹

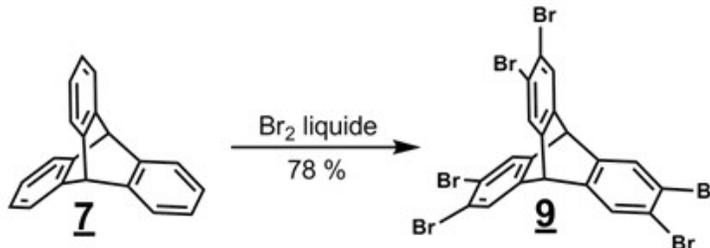
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.44 (s, 6H), 5.25 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.17, 129.60, 125.94, 51.19

HRMS calcd. for C₂₀H₈[35]Cl₆ *m/z*: 457.87517; found: 457.87482

Anal. calcd. for C₂₀H₈Cl₆ (%): C 52.11, H 1.75; found (%): C 52.15, H 1.75.

18.2.2- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexabromotriptycene (**9**)



Triptycene (2.50 g, 9.83 mmol) was added in small portions to liquid bromine (10 mL) over a period of 10 min, and the mixture was stirred at room temperature for 18 h. The resulting mixture was poured into dichloromethane (50 mL), and the mixture was then cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The precipitated orange solid was collected by filtration and washed with fresh dichloromethane (20 mL). The powder was dispersed in methanol (50 mL) and the mixture was stirred for 5 min. The light beige solid was collected by filtration and then dispersed in fresh dichloromethane (20 mL). The resulting suspension was stirred at room temperature for 18 h. The off-white powder was collected by filtration, rinsed with fresh dichloromethane (5 mL) and dried in a vacuum oven ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) for 24 h to provide hexabromotriptycene (5.60 g, 78 %). An analytically pure colorless sample was obtained by sublimation.

MP above $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

ATR-FTIR: 3054, 2973, 1757, 1606, 1555, 1440, 1357, 1290, 1173, 1097, 926, 890, 802, 526 cm^{-1}

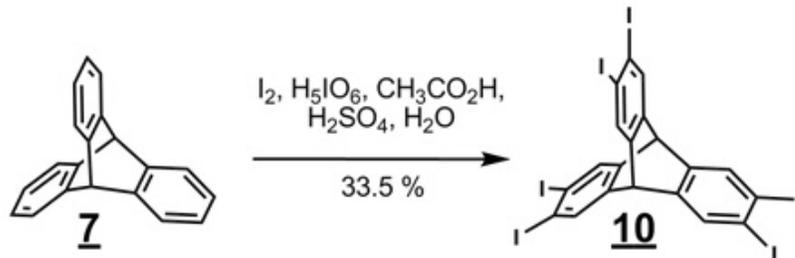
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.61 (s, 6H), 5.22 (s, 2H)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 143.91, 129.04, 121.75, 51.07

HRMS calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_8[79]\text{Br}_4[81]\text{Br}_2$ m/z : 725.56799; found: 725.56785

Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_6$ (%): C 33.01, H 1.11; found (%): C 32.63, H 1.03.

18.2.3- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexaiodotriptycene (**10**)



To a 500 mL three-neck flask were added triptycene (3.00 g, 11.8 mmol) and acetic acid (350 mL). The mixture was warmed to completely dissolve triptycene. Sulfuric acid (15 mL), water (15 mL), periodic acid (16.1 g, 70.7 mmol) and iodine (26.7 g, 106 mmol) were successively added to the flask. The mixture was vigorously stirred at 75 °C for 20 h. The resulting mixture was poured in a 500 mL solution of 10 % water in methanol. The resulting solid was collected by filtration, washed with two portions of fresh methanol (50 mL), and then dissolved in THF (125 mL). The organic phase was washed with a saturated aqueous solution of sodium thiosulfate. The organic phase was concentrated to a volume of 35 mL and then poured into acetonitrile (450 mL). The resulting solid was collected by filtration, and rinsed with fresh acetonitrile (20 mL). The solid was crystallized from tetrahydrofuran at -35 °C to provide the title product as colorless crystals (4.01 g, 3.96 mmol, 33.5 %).

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3037, 2966, 1597, 1431, 1341, 1082, 918, 884, 791, 773, 511 cm^{-1}

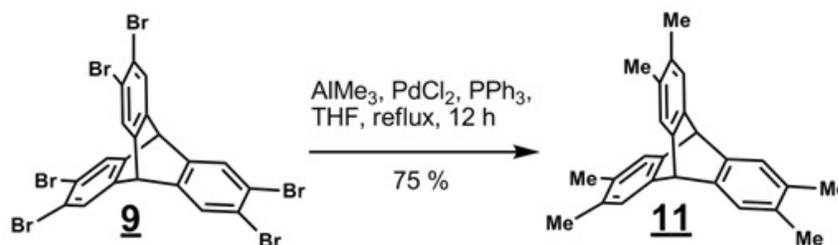
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.86 (s, 6H), 5.13 (s, 2H)

^{13}C NMR (100 MHz, $THF-d_8$) δ : 146.68, 135.83, 105.08, 51.45

HRMS calcd. for $C_{20}H_8I_6$ m/z : 1009.48886; found: 1009.49317

Anal. calcd. for $C_{20}H_8I_6$ (%): C 23.79, H 0.80; found (%): C 23.70, H 0.99.

18.2.4- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexamethyltritycene (**11**)



A dry 500 mL three-neck flask was filled with nitrogen, hexabromotriptycène (2.00 g, 2.75 mmol), palladium chloride (0.15 g, 0.82 mmol), triphenylphosphine (0.450 g, 1.73 mmol), and dry THF (200 mL). Nitrogen was bubbled through the mixture for 30 min at room temperature. The mixture was heated at 75 °C for 30 min and then cooled to 50 °C. Trimethylaluminum (2.0 M in heptanes, 16.5 mL, 33 mmol) was slowly added and the reaction flask was heated at 75 °C for 15 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, and the flask was exposed to ambient air for 24 h. The product was extracted with n-hexane and washed with aqueous hydrochloric acid. The organic phase was dried with MgSO₄, washed over a plug of silica, and then volatiles were removed by evaporation under reduced pressure. The title product was obtained as a colorless solid (0.70 g, 75 %). An analytically pure product was obtained by crystallization from n-hexane.

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3005, 2949, 2918, 2854, 1469, 1387, 1309, 1181, 996, 881, 817, 610 cm⁻¹

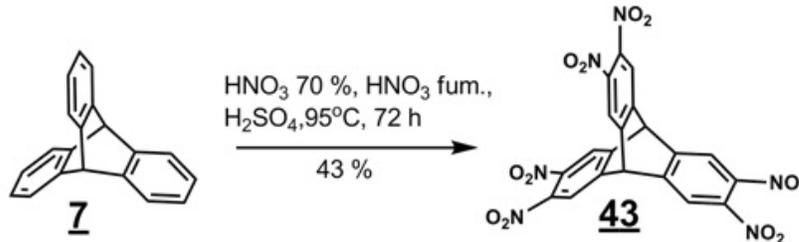
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.15 (s, 6H), 5.23 (s, 2H), 2.15 (s, 18H)

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 143.39, 132.54, 124.74, 52.71, 19.42

HRMS calcd. for C₂₆H₂₇ *m/z*: 339.21073; found: 339.21132

Anal. calcd. for C₂₆H₂₆ (%): C 92.26, H 7.74; found: C 91.62, H 8.62.

18.2.5- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexanitrotritycene (**43**)



In a 100 mL three-neck flask, triptycene (2.50 g, 9.83 mmol) was mixed with 70 % nitric acid (10 mL). To the resulting suspension, 15 mL of fuming nitric acid (90 %) was slowly added at a rate that kept the temperature below 50 °C. Sulfuric acid (25 mL) was then slowly added to the reaction flask. The mixture was stirred for 30 min and then heated at 95 °C for 72 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and then poured into cold water (300 mL). The resulting pale beige solid was collected by filtration and washed with methanol (75 mL) and diethyl ether (50 mL). The solid was dispersed in acetone (35 mL) and stirred for 18 h. The solid was collected by filtration and then dissolved in hot DMSO (20 mL). The solution was added drop by drop to ethyl acetate (200 mL). The desired product was recovered by filtration and dried in vacuum (1.59 g, 30.8 %).

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3088, 3042, 1553, 1535, 1371, 1344, 913, 861, 781, 534 cm⁻¹

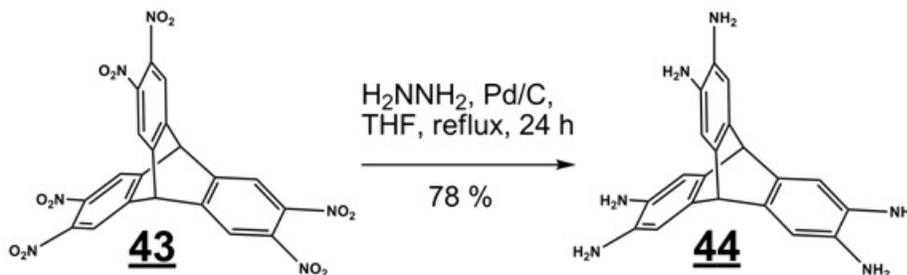
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.86 (s, 6H), 5.13 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.68, 135.83, 105.08, 51.45

HRMS calcd. for C₂₀H₈N₆O₁₂ *m/z*: 524.02057; found: 524.0217

Anal. calcd. for C₂₀H₈N₆O₁₂ (%): C 45.82, H 1.54, N 16.03; found (%): C 46.02, H 1.42, N 16.23.

18.2.6- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexaaminotriptycene (**44**)



To a flame-dried 500 mL three-neck flask topped with a condenser were added dry dioxane (300 mL), dry ethanol (50 mL), hexanitrotriptycene (2.00 g, 3.81 mmol), and 10% Pd on carbon (0.30 g). The mixture was heated to 85 °C and anhydrous hydrazine was slowly added. The resulting mixture was heated at reflux until the complete disappearance of the yellow color. The reaction mixture was filtered, and the black solid was rinsed with several portions of DMSO. Solvent was partially removed under reduced pressure. The residual solution (DMSO) was poured into a 200 mL mixture of THF/Et₂O (1/1). The resulting beige solid was recovered by filtration under nitrogen atmosphere and dried over vacuum. A certain amount of hydrazine was left in the sample to ensure the conservation of the final product. This compound was used without further purification.

MP: 184-188 °C (dec.)

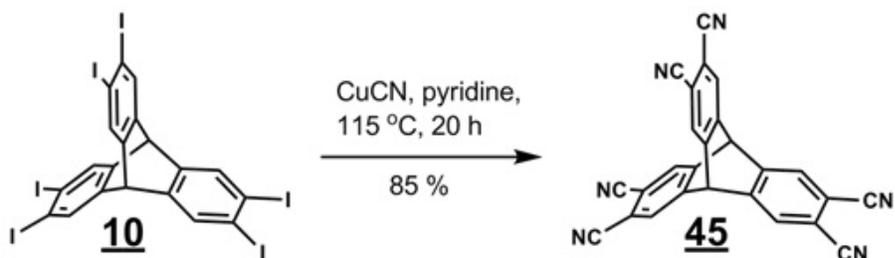
ATR-FTIR: 3390, 3317, 3004, 2946, 1630, 1590, 1480, 1443, 1335, 1302, 1192, 1020, 882, 746, 698, 612 cm⁻¹

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.86 (s, 6H), 5.13 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 146.68, 135.83, 105.08, 51.45

HRMS calcd. for C₂₀H₂₁N₆ *m/z*: 345.18222; found: 345.18344

Anal. calcd. for C₂₀H₂₁N₆ • 3/2 C₂H₆OS (%): C 59.84, H 6.33, N 18.21, S 10.42; found (%): C 59.79, H 6.45, N 18.02, S 9.23.

18.2.7- Synthesis of 2,3,6,7,14,15-hexacyanotriptycene (45)

To a flame dried 250 mL round-bottomed flask were added dry pyridine (80 mL), hexaiodotriptycene (1.0 g, 0.99 mmol) and copper(I) cyanide (2.13 g, 23.8 mmol) under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was heated at 115 °C for 20 h. The reaction mixture was allowed to cool and was then poured into concentrated aqueous ammonia. The resulting solution was stirred for 2 h and the brownish solid was collected by filtration and rinsed with several portions of water and THF. A suspension of the solid was heated at 65 °C for 15 h and the pale brown solid was collected by filtration to afford the desired product (0.45 g, 90 %).

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3092, 3044, 2925, 2854, 2236, 1741, 1315, 1264, 1234, 1473, 917, 529 cm⁻¹

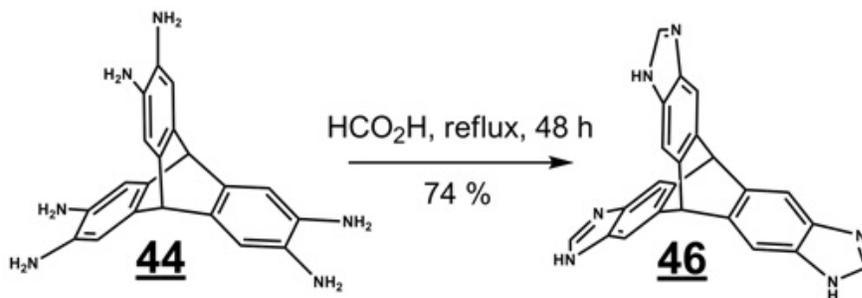
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.32 (s, 6H), 6.40 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 147.35, 130.09, 115.55, 113.15, 50.70

HRMS calcd. for C₂₆H₈N₆ *m/z*: 404.08159; found: 404.08325

Anal. calcd. for C₂₆H₈N₆•H₂O (%): C 73.93, H 2.39, N 19.90; found (%): C 73.84, H 2.45, N 18.66.

18.2.8- Synthesis of benzimidazole derivative **46**



In a 50 mL round-bottomed flask equipped with a condenser, hexaaminotriptycene (1.60 g, 4.65 mmol) was mixed with formic acid (10 mL). The mixture was heated at reflux for 48 h and then cooled to room temperature. The mixture was poured into THF (100 mL), and the resulting suspension was stirred for 15 min. The solid was collected by filtration, dissolved in water (15 mL), and the solution was then poured into 10 % aqueous Na₂CO₃. The resulting solid was collected by filtration, rinsed with several portions of water (neutral) and acetone and then dried under vacuum to afford the desired product (1.29 g, 74.0 %). An analytically pure product (light beige crystals) was obtained by crystallization from DMSO.

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3396, 3106, 3034, 2954, 2885, 2809, 1473, 1361, 1293, 1267, 1187, 960, 876, 754, 629, 588 cm⁻¹

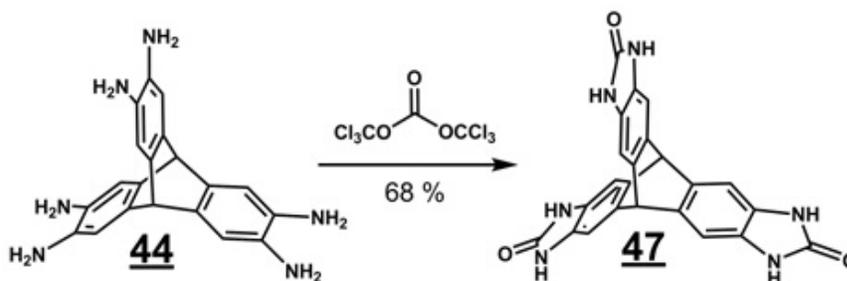
¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.26 (s, 3H), 8.06 (s, 3H), 7.65 (s, 3H), 7.56 (s, 3H), 5.72 (s, 2H)

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 141.47, 140.02, 130.31, 113.69, 106.74, 52.91

HRMS calcd. for C₂₃H₁₅N₆ *m/z*: 375.13527; found: 375.13597

Anal. calcd. for C₂₃H₁₄N₆•H₂O (%): C 70.40, H 4.11, N 21.42; found (%): C 70.90, H 3.88, N 21.46.

18.2.9- Synthesis of benzimidazolone derivative **47**



To a flame-dried 250 mL round-bottomed flask were added dry THF (150 mL), hexaaminotriptycene (0.530 g, 1.54 mmol) and dry triethylamine (1.50 mL, 10.8 mmol) under nitrogen atmosphere. The mixture was cooled to 0 °C and a solution of triphosgene (0.468 g, 1.58 mmol) in dry THF (15 mL) was slowly added. The reaction was stirred at room temperature for 16 h. The resulting solid was collected by filtration, rinsed with several portions of water (neutral) and THF and then dried under vacuum to afford the desired product (0.44 g, 68 %) as a beige powder.

MP above 300 °C

ATR-FTIR: 3222, 1688, 1472, 1324, 1204, 1014, 867, 709, 571 cm^{-1}

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 10.36 (s, 6H), 6.95 (s, 6H), 5.44 (s, 2H)

^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 155.53, 139.29, 125.64, 104.69, 52.15

HRMS calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}_3$ m/z : 423.12001; found: 423.12122

Anal. calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (%): C 57.98, H 4.23, N 17.64; found (%): C 57.78, H 4.01, N 17.12.

18.3- General procedure for the growth of fullerene/triptycene co-crystals

Co-crystallizations of C_{60} with triptycene derivatives were performed in custom-made glass tubes. Borosilicate test tubes (150 mm tall and 20 mm outer diameter) were heated in the middle section (MPS gas) and then pulled to create a narrow section between the two ends. The volume of the bottom and the top sections was about 12 to 15 mL, and the volume of the neck was about 2 to 3 mL.

In a typical experiment, a C₆₀ solution in toluene was placed in the bottom section of the modified tube. The concentration of the fullerene in the selected solvent was 0.5 mg/mL, 1.0 mg/mL or 2.0 mg/mL. For most of the experiments, the C₆₀ concentration was 1.0 mg/mL. Higher concentrations provided a faster crystallization but reduced the quality of the crystals. The neck of the tube was filled with pure solvent, and the top section of the tube was filled with a solution containing an equimolar amount of the triptycene derivative. The tubes were left at room temperature for 3 to 7 days. A higher molar ratio of triptycene to fullerene did not produce crystals with a different stoichiometry.

18.4- HPLC analysis

18.4.1- General procedure for sample preparation

In 2 mL scintillation vials, 40-60 mg samples of fullerene were added to 0.50 mL of the analyzed solvents. The vials were capped with a septum, and nitrogen was bubbled through the mixtures for 15 min. The samples were sonicated in a room temperature water bath for 30 min and then left at room temperature for 24 h. An aliquot of the solutions was passed through a 0.45 µm micropore syringe filter. The saturated solutions were diluted to reach the concentration domain calibration curve. Four samples were prepared for every solvent and then injected into the HPLC apparatus. The reported results are the average of the four measurements.

18.4.2- Extended procedure

In 2 mL scintillation vials containing a magnetic bar, 40-60 mg samples of fullerene were added to 0.50 mL of the analyzed solvents. The vials were capped with a septum, and nitrogen was bubbled through the mixture for 15 min. The samples were sonicated in a room temperature water bath for 30 min and then vigorously stirred at room temperature for 24 h. The mixtures were left at room temperature for 48 h. An aliquot of the solutions was passed through a 0.45 µm micropore syringe filter. The saturated solutions were diluted to bring [C₆₀] within the calibration range. Four

samples were prepared for every solvent and then injected into the HPLC apparatus. The reported results are the average of the four measurements.

18.4.3- HPLC instrumentation

The diluted solutions were analyzed by HPLC using a Waters System 6000 chromatograph equipped with a Waters Bondapak C₁₈ column (3.9 mm X 300 mm), an ultraviolet (UV) detector set at 330 nm (Waters 486), and an autosampler (Agilent 1100 series). A solution of toluene/methanol (55/45) was used as the eluant at a flow rate of 1.5 mL/min. Detector response for [C₆₀] was calibrated using several standard solutions in the range of 0.203 to 10.46 µg/mL.