

Université de Montréal

**Nouveaux tétraoxa[8]circulènes ayant une géométrie de
double-bol : synthèse, cristallisation et interactions avec
invités électropauvres**

par

Nino Petrov Gueorguiev

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

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

Mai 2020

© Nino Petrov Gueorguiev, 2020

Université de Montréal

Département de Chimie, Faculté des Arts et Sciences

Ce mémoire intitulé

**Nouveaux tétraoxa[8]circulènes ayant une géométrie de double-bol : synthèse,
cristallisation et interactions avec invités électropauvres**

Présenté par

Nino Petrov Gueorguiev

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Andreea Schmitzer

Présidente-rapporteure

James D. Wuest

Directeur de recherche

Garry S. Hanan

Membre du jury

Résumé

L'aromaticité et l'antiaromaticité demeurent un sujet d'actualité au niveau fondamental puisque ces concepts permettent d'expliquer la réactivité de diverses classes de molécules. Certains composés polycycliques ayant une conjugaison π étendue, comme par exemple les tétraoxa[8]circulènes, ont des cycles aromatiques et antiaromatiques qui affectent leurs propriétés physicochimiques. Les oxacirculènes sont formés d'un anneau de quatre furanes et de quatre benzènes positionnés en alternance et créant un cœur formellement antiaromatique de cyclooctatétraène (COT). Malgré cela, ces composés démontrent une grande stabilité et peuvent servir en tant que composantes de dispositifs optoélectroniques comme des diodes électroluminescentes. Les propriétés optoélectroniques de ces composés et leur organisation moléculaire à l'état solide sont à l'origine d'un comportement unique.

Le présent mémoire décrit la synthèse de tétraoxa[8]circulènes par une réaction très spéciale de cyclocondensation de 1,4-quinones catalysée par des acides, permettant d'accéder à des grandes molécules conjuguées en une étape. Les composés synthétisés ont une géométrie qui empêche leur empilement efficace et crée des vides dans la structure cristalline pouvant servir à l'inclusion de molécules invitées. En particulier, l'inclusion de C_{60} effectuée par cocrystallisation cause l'uniformisation des longueurs des liens du cœur COT des oxacirculènes, suggérant des interactions de transfert de charge. Enfin, les propriétés optiques étudiées par spectroscopie UV-vis et par fluorescence indiquent que les oxacirculènes sont sensibles à leur environnement moléculaire et pourraient donc être utilisés comme des senseurs chimiques.

Mots-clés: aromaticité, PAHs, tétraoxa[8]circulènes, conjugaison π étendue, cyclocondensation des 1,4-quinones, chimie hôte-invité, cocrystallisation, C_{60} , senseurs chimiques.

Abstract

Aromaticity and antiaromaticity remain important topics of chemical research because these concepts explain the reactivity of various classes of molecules. For instance, certain polycyclic compounds with π -extended conjugation, such as tetraoxa[8]circulenes, contain both aromatic and antiaromatic rings, which affect their physicochemical properties. Oxacirculenes consist of a circular arrangement of four furan and four benzene rings positioned in an alternating fashion, thus creating a formally antiaromatic cyclooctatetraene (COT) core. Despite this, oxacirculenes exhibit great stability. They can serve as components in optoelectronic devices such as electroluminescent diodes, and their molecular organisation in the solid state can be controlled in ways that influence their properties.

The present memoir describes the synthesis of tetraoxa[8]circulenes by a very special acid-catalysed cyclocondensation reaction starting from suitable 1,4-quinones, thereby allowing the preparation of large conjugated molecules in a single step. The compounds prepared have an awkward molecular structure that inhibits efficient packing and creates voids in the crystal structure, allowing the inclusion of guests. In particular, the inclusion of C_{60} , achieved by cocrystallization, appears to create charge-transfer interactions as indicated by uniformization of bond lengths in the COT core. Optical properties studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence show that oxacirculenes are sensitive to their local chemical environment, suggesting that they can be used as chemical sensors for the rapid detection of guests.

Key words: aromaticity, PAHs, tetraoxa[8]circulenes, π -extended conjugation, cyclocondensation of 1,4-quinones, host-guest chemistry, cocrystallization, C_{60} , chemical sensors.

Table of Contents

Résumé.....	I
Abstract.....	II
Table des figures.....	VI
Table des tableaux et des <i>tables</i>	XVI
Liste des définitions des abréviations et symboles.....	XVI
Remerciements.....	XXI
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Hydrocarbures polycycliques conjugués : aromaticité et antiaromaticité.....	2
1.2 Circulènes – propriétés générales et synthèse.....	9
1.2.1 Prédire la courbure des circulènes à l'aide d'un modèle simple.....	10
1.3 Synthèse des [n]circulènes à base de carbone.....	12
1.3.1 [5]Circulène : corannulène.....	12
1.3.2 [6]Circulène : coronène.....	15
1.3.3 [8]Circulène.....	17
1.4 Tétraoxa[8]circulènes I: Cyclocondensation des 1,4-quinones et aspects mécanistiques.....	19
1.4.1 Condensation des 1,4-quinones et premiers oxacirculènes : perspectives historiques.....	20
1.4.2 Mécanisme détaillé.....	24

1.5	Tétraoxa[8]circulènes II : Synthèse moderne, propriétés électrooptiques et applications	29
1.6	Synthèse de 1,4-benzoquinones-2,3-disubstituées à l'aide de la réaction de Diels-Alder	39
1.7	Structures cristallines pertinentes et étude d'aromaticité par XRD	44
1.7.1	Étude des interactions intermoléculaires et conséquences sur la structure cristalline.....	45
1.7.2	Interactions intramoléculaires et évaluation qualitative de l'aromaticité	49
1.7.3	Évaluation quantitative d'aromaticité par des calculs théoriques (NICS) et des méthodes semi-empiriques (HOMA).....	52
1.8	Conclusions générales sur les différents aspects de la chimie des oxacirculènes	54
1.9	Objectifs du mémoire	55
	Références.....	57
Chapitre 2 : Tétraoxa[8]circulènes comportant des unités triptycènes : cocrystallisation avec des C₆₀ et sensibilité à l'environnement chimique local		62
	References.....	104
Chapitre 3 : Conclusions et perspectives		109
3.1	Résumé et retour sur les objectifs	110
3.2	Perspectives sur le projet.....	111
3.2.1	Expériences de détection de divers composés avec la pentacyl-1,4-benzoquinone	

3.2.2	Cocrystallisation des oxacirculènes avec des anions de fullerènes	113
3.2.3	Incorporation de multiples quinones et d'hétéroatomes dans de nouveaux oxacirculènes.....	114
3.2.4	Cyclotrimérisation des 1,4-quinones : poursuivre sur la réactivité spéciale des 1,4-quinones	118
	Références.....	121
Chapitre 4: Annexes		123
4.1	Additional Crystallographic Information.....	125
4.2	Structure of Compound 15 • 3 o-xylene	127
4.3	Thermal Atomic Displacement Parameter Plots	128
4.4	¹ H and ¹³ C NMR Spectra	135
4.5	References	154

Table des figures

- Figure 1.1** : Illustration des concepts d'aromaticité et d'antiaromaticité. a) Formes limites de Kékulé et hybride de résonance pour le benzène. b) Construction des orbitales moléculaires (OM) par recouvrement d'orbitales atomiques (OA). c) Niveaux d'énergie des OM pour un composé aromatique, antiaromatique et non-aromatique..... 3
- Figure 1.2**: Exemples d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs). 5
- Figure 1.3**: Différents types d'aromaticité dans les molécules polycycliques conjuguées. a) Sextets de Clar dans l'anthracène et conséquences sur sa réactivité. b) Illustration de l'aromaticité monocyclique de Clar et de l'aromaticité étendue (en bleu) dans le cas du pyrène. c) Conséquences de l'incorporation de cycles non-benzéniques et d'hétéroatomes. Le cycle antiaromatique cyclooctatétrène est en rouge. 6
- Figure 1.4**: Définitions des [n]circulènes et exemples de circulènes de carbone ayant des cœurs de 4 à 8 atomes de carbone. Des dérivés du corannulène et du coronène existent aussi. Figure tirée et adaptée de la référence 16..... 9
- Figure 1.5**: Divers exemples d'hétéro[8]circulènes avec le [8]circulènes parent en comparaison . Figure tirée et adaptée de la référence 16..... 10
- Figure 1.6**: Modèle proposé par le groupe de Pittelkow afin de prédire la géométrie des circulènes à partir des angles issus des hétérocycles constituants. Figure tirée et adaptée de la référence 16. 11
- Figure 1.7**: Propriétés géométriques du corannulène. a) Le corannulène peut être vu comme un fragment d'un fullerène. b) Interconversion bol-bol étudiée sur un dérivé. Figure b tirée de la référence 23. 13

- Figure 1.8:** Propriétés optiques des oxacirculènes de Rathore. a) Spectres d'absorption UV-Vis pris dans le CH₂Cl₂ des oxacirculènes **52a** (en bleu) et **52b** (en rouge). b) Spectres d'excitation et d'émission de **52a** (en bleu) et **52b** (en rouge). Figure tirée et adaptée de la référence 65. 34
- Figure 1.9:** Spectres UV-Vis d'absorption (lignes pleines) et de fluorescence (lignes pointillées) des oxacirculènes mixtes issus de la cyclocondensation de la naphtoquinone avec la 2,3-undécyl-1,4-benzoquinone. Figure tirée et adaptée de la référence 70..... 37
- Figure 1.10:** a) Spectres d'électroluminescence des OLEDs préparées avec les différents oxacirculènes. b) Photo de la OLED contenant le composé **4B**. c) Coordonnées de couleur pour la EL des dispositifs. Figure tirée et adaptée de la référence 70.... 38
- Figure 1.11:** Particularités de la réaction de Diels-Alder. a) Triptycène-1,4-quinones et adduit d'anhydride maléique substitués à diverses positions. b) Facteurs influençant chaque côté de l'équilibre formé par la réaction Diels-Alder de l'anhydride maléique et des dérivés d'anthracène. T = température. 42
- Figure 1.12:** Structures cristallines des oxacirculènes classiques. a) Structure moléculaire et maille élémentaire du phényloxacirculène **27a**. b) Maille élémentaire du naphtyloxacirculène **27e**. Figures tirées des références 58 et 80. 45
- Figure 1.13:** Structures cristallines qui montrent différents types d'interactions intermoléculaires. a) Structure du corannulène illustrant l'empilement- π de type « herringbone ». b) Introduction d'unités triptycène pour briser cet empilement. c) Exemple d'un cocrystal de C₆₀ qui montre la complémentarité géométrique des surfaces π -étendues. Figures tirées et adaptées des références 81, 82 et 83. 47

Figure 1.14: Exemples de composés, avec leur structures XRD, qui ont un caractère antiaromatique clair et qui exhibent une forte alternance des liens du cœur COT.

Figures tirées et adaptées des références 87 et 88..... 50

Figure 1.15: Échelle de stabilisation aromatique (zones bleue et cyan) et de déstabilisation antiaromatique (zones rouge et orange) de différents composés polycycliques conjugués. La zone grise correspond aux composés possédant des caractéristiques intermédiaires. COT = cyclooctatétrène; R = mésityle. 52

Figure 2.1: Representative views of the π -stacked structures of tetraoxa[8]circulenes **3** and **5**, as determined by X-ray crystallography.^{25,26} (a) View of two adjacent π -stacked molecules of tetraoxa[8]circulene **3**. (b) View along the b-axis of the structure of tetraoxa[8]circulene **3**, showing the cross section of a central stack (in red) and four canted adjacent stacks. (c) View along the c-axis of the structure of tetraoxa[8]circulene **5**, showing the cross section of a central stack (in red) and six canted adjacent stacks. Unless indicated otherwise, atoms of carbon appear in gray, atoms of hydrogen in white, and atoms of oxygen in red. 68

Figure 2.2: Representative view of the structure of crystals of compound **15** grown from o-xylene, showing two nearly coplanar molecules paired by hydrogen bonding of phenolic OH groups. Hydrogen bonds are indicated by broken lines, O...O distances are given in Å, atoms appear in standard colors, and guest molecules of o-xylene are omitted for clarity. 75

Figure 2.3: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **7** grown from 1,2-dichlorobenzene. (a) Image showing how molecules of compound **7** stack along the b-axis to form columns with cavities that each include four

partially disordered molecules of 1,2-dichlorobenzene. (b) View along the b-axis showing the cross section of a central column (red) and six adjacent columns, with guest molecules of 1,2-dichlorobenzene omitted for clarity. Unless indicated otherwise, atoms of carbon appear in gray, hydrogen in white, oxygen in red, and chlorine in green..... 79

Figure 2.4: Representative view of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **7** grown from CHCl_3 , showing part of a layer parallel to the ab-plane, with a central molecule (red) and six neighbors that form convergent arrays of triptycyl groups held together by multiple $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions. Guest molecules of CHCl_3 are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise. 81

Figure 2.5: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **8** grown from 1,2-dichlorobenzene/MeOH. (a) Image showing how molecules are aligned in columns with the tetraoxa[8]circulene cores perpendicular to the b-axis (vertical) and how partial self-inclusion (highlighted by the molecules in red) links adjacent columns into layers. (b) Side view of three adjacent layers, with the central layer highlighted in red. Guest molecules are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise..... 84

Figure 2.6: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **8** grown from CHCl_3 . (a) Image showing how each face of the tetraoxa[8]circulene core defines the bottom of a bowl that partly accommodates two neighboring molecules of compound **8**. (b) View showing the cross sections of channels aligned with the c-axis, with a single molecule of compound **8** highlighted in red. Guest molecules

of CHCl₃ are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise..... 86

Figure 2.7: UV/vis absorption (black) and emission spectra (red) of solutions of tetraoxa[8]circulenes **7**, **8**, and **9** in CHCl₃, with λ_{ex} = 400 nm, 395 nm, and 300 nm respectively. 89

Figure 2.8: Representative views of the structure of cocrystals of tetraoxa[8]circulene **7** and C₆₀ grown from CS₂. (a) Image showing how two molecules of C₆₀ occupy offset positions on both faces of the tetraoxa[8]circulene core of compound **7** and are simultaneously embraced by triptycyl units. (b) Corresponding orthogonal view. (c) Image showing how four other molecules of C₆₀ (red) are clasped by outwardly directed triptycyl units of tetraoxa[8]circulene **7** and how two additional molecules of C₆₀ (gray) form C-H··· π interactions with paired triptycyl units that act as pincers. Unless indicated otherwise, atoms are drawn in standard colors. Molecules of C₆₀ are disordered and are shown using a simplified representation. Guest molecules of CS₂ are omitted for clarity..... 91

Figure 2.9: Representation of the environment of molecules of C₆₀ in the structure of cocrystals with tetraoxa[8]circulene **7** grown from CS₂. The image shows a central molecule of C₆₀ (red), four interacting molecules of compound **7**, and four neighboring fullerenes (lavender) with centroid-centroid separations shorter than the distance signifying van de Waals contact. Of the four molecules of compound **7**, one (space filling) uses its tetraoxa[8]circulene core to bind the central molecule of C₆₀, two others employ triptycyl units to clasp the central fullerene, and the fourth uses paired triptycyl units as pincers to hold the central fullerene with C-H··· π

interactions. Unless indicated otherwise, atoms are drawn in standard colors. Molecules of C_{60} are disordered and are shown using a simplified representation. Guest molecules of CS_2 are omitted for clarity..... 92

Figure 3.1: Structure moléculaire de la pentacyl-1,4-benzoquinone **1** avec différentes régions pouvant interagir avec des molécules invitées. Les régions A (rouge) sont un peu électropauvres à cause de la quinone. La région B (bleu) est plutôt électroriche et grande, lui permettant d'interagir avec des fullerènes. 112

Figure 4.1: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **15 • 3** o-xylene grown from o-xylene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size..... 128

Figure 4.2: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **7 • 5** 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size. 129

Figure 4.3: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **7 • 4** $CHCl_3$ grown from $CHCl_3$. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size. 130

Figure 4.4: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **7 • 2** C_{60} • 2 CS_2 grown from CS_2 . The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size. 131

Figure 4.5: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals 8 • 6 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.....	132
Figure 4.6: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals 7 • 9 CHCl ₃ grown from CHCl ₃ . The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.....	133
Figure 4.7: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals 9 • 9 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.....	134
Figure 4.8: ¹ H NMR Spectrum of compound 11 CDCl ₃ solution (400 MHz).....	135
Figure 4.9: ¹ H NMR Spectrum (expanded) of compound 11 CDCl ₃ solution (400 MHz)....	136
Figure 4.10: ¹³ C NMR Spectrum of compound 11 CDCl ₃ solution (100 MHz).....	137
Figure 4.11: ¹ H NMR Spectrum of compound 12 CDCl ₃ solution (300 MHz).....	138
Figure 4.12: ¹ H NMR Spectrum (expanded) of compound 12 CDCl ₃ solution (300 MHz)..	139
Figure 4.13: ¹³ C NMR Spectrum of compound 12 CDCl ₃ solution (75 MHz).....	140
Figure 4.14: ¹ H NMR Spectrum of compound 14 CDCl ₃ solution (400 MHz).....	141
Figure 4.15: ¹ H NMR Spectrum (expanded) of compound 14 CDCl ₃ solution (400 MHz)..	142
Figure 4.16: ¹³ C NMR Spectrum of compound 14 CDCl ₃ solution (100 MHz).....	143
Figure 4.17: ¹ H NMR Spectrum of oxacirculene 7 CDCl ₃ solution (400 MHz).....	144
Figure 4.18: ¹ H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene 7 CDCl ₃ solution (400 MHz).	145

Figure 4.19: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene 7 CDCl_3 solution (176 MHz).	146
Figure 4.20: ^1H NMR Spectrum of oxacirculene 8 CDCl_3 solution (400 MHz).....	147
Figure 4.21: ^1H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene 8 CDCl_3 solution (400 MHz). 148	
Figure 4.22: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene 8 in CDCl_3 solution (176 MHz).	149
Figure 4.23: ^1H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene 9 CDCl_3 solution (400 MHz). 150	
Figure 4.24: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene 9 in CDCl_3 solution (176 MHz).	151
Figure 4.25: ^1H NMR Spectrum of trimeric compound 15 in CDCl_3 solution (400 MHz). ..	152
Figure 4.26: ^1H NMR Spectrum (expanded) of trimeric compound 15 in CDCl_3 solution (400 MHz).	153

Table des schémas et des *schemes*

Schéma 1.1: Synthèse moderne optimisée du corannulène mise au point par Scott et al. ²⁶ Cp = cyclopentadiényle; FVP = pyrolyse ultra-rapide sous vide (flash vacuum pyrolysis).....	14
Schéma 1.2: Synthèse moderne optimisée du coronène mise au point par les groupes de Scott ³² et de Liu. ³⁴ DCE = 1,2-dichloroéthane; TMS = triméthylsilyl; Tp = trispyrazolylborate.....	16
Schéma 1.3: Première synthèse d'un dérivé de [8]circulène faite par le groupe de Wu. ³⁵	17
Schéma 1.4: Stratégies de synthèse des tétrabenzocirculènes par deux voies développées par les groupes de Suzuki ³⁶ (en bleu) et de Whalley ³⁷⁻³⁸ (en rouge). Le composé 22a a été préparé par les deux groupes. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène.	18
Schéma 1.5: Réaction de cyclocondensation en milieu acide des 1,4-benzoquinones.	20
Schéma 1.6: Réactions donnant des produits de cyclocondensation à partir des 1,4-quinones qui sont à l'origine de la découverte de la structure correcte des oxacirculènes.	21
Schéma 1.7: Conditions utilisées (méthode A ou B) par Högberg et Erdtman ^{46, 48-49} pour obtenir des oxacirculènes et des trimères phénoliques à partir des différentes 1,4-quinones.	23
Schéma 1.8: Mécanisme pour la formation du dimère furanique. taut. = tautomérisation.	25
Schéma 1.9: Mécanisme pour la formation du tétraoxa[8]circulène à partir du dimère furanique. taut. = tautomérisation.....	27
Schéma 1.10: Synthèse des oxacirculènes solubles ayant des chaînes alkyles par Christensen et al. ⁶¹ NBS = N-bromosuccinimide.	30

Schéma 1.11: Synthèse des oxacirculènes à doubles chaînes alkyles par les groupes de Mejlsoe et de Christensen. ⁶⁴ CAN = nitrate d'ammonium cérique.	31
Schéma 1.12: Synthèse des oxacirculènes ayant des substituants bicycloalcanes par Rathore et Abdelwahed ⁶⁵ en utilisant la réaction de Diels-Alder pour préparer les 1,4-quinones-2,3-disubstituées de départ.	33
Schéma 1.13: Synthèse des oxacirculènes mixtes par cyclocondensation de la naphthoquinone avec la bis(2,3-undécyl)-1,4-benzoquinone effectuée par Pittelkow et ses collaborateurs. ⁷⁰	37
Schéma 1.14: Préparation des triptycène-1,4-quinones par cycloaddition de Diels-Alder, tautomérisation et oxydation. a) Synthèse en trois étapes (en bleu) et voie directe one-pot (en rouge). b) Synthèse de la 9,10-diméthyltriptycène-1,4-hydroquinone avec tautomérisation basique.	40
Schéma 1.15: Synthèse des oxacirculènes portant des substituants triptycène par cyclocondensation en milieu acide des triptycène quinones.	56
Scheme 2.1: Mesomeric structures (1 and 1') of tetraoxa[8]circulenes. Compound 1 is formed by the sequential addition of quinone molecules formic acyclic intermediates exemplified by benzofuran 2.	65
Schéma 2.2: Synthesis of tetraoxa[8]circulenes 7-9 by acid-catalyzed cyclocondensation of the corresponding triptycene-1,4-quinones.	72
Scheme 2.4: Synthesis of quinone 12 by a Diels-Alder reaction followed by a tautomerization/oxidation step.	74
Scheme 2.5: Proposed mechanism for the formation of tetraoxa[8]circulenes by initial dimerization of p-benzoquinone (or substituted derivative) forming a	

quinhydrone, and by subsequent quinone additions and dehydrations. The intermediates formed are dimeric, trimeric and tetrameric before final macrocyclic ring closure..... 76

Schéma 3.1: Synthèse proposée pour l'oxacirculène **5** contenant quatre quinones internes. La quinhydrone **3** a été préparée par Swager et al.⁷ PIFA = [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène..... 115

Schéma 3.2: Synthèse proposée pour l'oxacirculène **9** à partir du mélange d'oxacirculènes tert-butylés **6** provenant des travaux de Pittelkow.¹⁰ La forme réduite du composé **9** (indiquée en bleu) et sa forme entièrement oxydée **10** (en rouge) sont stabilisées par des cycles aromatiques. m-CPBA = acide méta-chloroperbenzoïque. 117

Schéma 3.3: Structure et synthèse des cyclotriquinones par cyclotrimérisation en conditions basiques. Les doubles liaisons en rouge dans le composé **11** sont réactives vis-à-vis l'addition de Michael et le benzène central est non-plan.¹¹ 118

Table des tableaux et des *tables*

Tableau 1.1: Rendements obtenus pour la réaction de cyclocondensation du schéma 1.7..... 23

Table 2.1: Crystallographic Data for Structures Incorporating Tetraoxa[8]circulene **7** 77

Table 2.2: Crystallographic Data for Structures Incorporating Tetraoxa[8]circulenes **8-9**..... 82

Liste des définitions des abréviations et symboles

<i>et al.</i>	: <i>et alii</i> (et les autres auteurs)
Å	: Angström (= 1×10^{-10} m)
Ac	: acétyl
ASD	: alternance de liaisons simples et doubles
Bu	: butyl
°C	: degré Celsius
cal	: calorie
CAN	: <i>ceric ammonium nitrate</i> / nitrate d'ammonium cérique
cat.	: catalytique
cd	: candela
COT	: cyclooctatétrène
δ	: déplacement chimique dans un spectre RMN
ΔG	: énergie libre de Gibbs
ΔH	: enthalpie
DBU	: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène
dd	: doublet de doublets (dans un spectre RMN)
DMF	: <i>N,N'</i> -diméthylformamide
DSC	: <i>differential scanning calorimetry</i> / calorimétrie différentielle à balayage
E	: énergie
EL	: électroluminescence
éq.	: équivalent molaire

Et	: éthyl
FT-IR	: <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> / spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FVP	: <i>flash vacuum pyrolysis</i> / pyrolyse ultra-rapide sous vide
g	: gramme
GoF	: <i>goodness-of-fit</i> (en XRD)
h	: heure
$h\nu$: irradiation avec de la lumière ultraviolette
HOMA	: <i>harmonic oscillator model of aromaticity</i> / modèle d'aromaticité de l'oscillateur harmonique
HOMO	: <i>highest occupied molecular orbital</i> / orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
HRMS	: <i>high-resolution mass spectrometry</i> / spectrométrie de masse à haute résolution
Hz	: hertz
nJ	: constante de couplage entre noyaux séparés de n liens (en RMN)
λ	: longueur d'onde
LC	: <i>liquid crystal</i> / cristal liquide
LUMO	: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> / orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
m/z	: ratio masse sur charge (en MS)
Me	: méthyl
MHz	: mégahertz

min.	: minute
mL	: millilitre
mmol	: millimole
mol	: mole
MS	: <i>mass spectrometry</i> / spectrométrie de masse
nm	: nanomètre
ns	: nanoseconde
NICS	: <i>nucleus-independent chemical shifts</i> / déplacements chimiques indépendants du noyau
NMR / RMN	: <i>nuclear magnetic resonance</i> / résonance magnétique nucléaire
OLED	: <i>organic light-emitting diode</i> / diode électroluminescente organique
[Ox]	: réaction d'oxydation
PAH	: <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i> / hydrocarbure polycyclique aromatique
Ph	: phényle
PhMe	: toluène
oPhCl ₂	: orthodichlorobenzène
ppm	: partie par million
Pr	: propyle
R ₁	: facteur d'accord entre les facteurs de structure obtenus à partir des réflexions mesurées (en XRD) et les facteurs de structure calculés
[Red]	: réaction de réduction
Rend.	: rendement

Rx	: réaction
s	: singulet (dans un spectre RMN) ; aussi : seconde
SCE	: <i>saturated calomel electrode</i> / electrode à calomel saturé
τ	: temps de vie de fluorescence
t	: triplet (dans un spectre RMN)
T	: température
TBAF	: fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
PIFA	: [Bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène
taut.	: tautomérisation
Tf	: triflyl / trifluorométhanesulfonyl
THF	: tétrahydrofurane
TMS	: triméthylsilyle
Tp	: ligand trispyrazolylborate
UV-Vis	: ultraviolet et visible (spectroscopie électronique)
wR ₂	: facteur d'accord pondéré (en XRD)
XRD	: <i>X-ray diffraction</i> / diffraction des rayons-X

Remerciements

La première personne à remercier est sans doute mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest, qui est connu dans le groupe simplement sous le nom de Jim. Il y a quatre et demi, il m'a donné un projet qui paraissait bien simple sur papier lors d'une réunion de groupe. Après ma première année, on s'est rendu compte qu'il en était bien autrement. J'ai dû travailler fort pour relire de la vieille littérature, parfois en allemand, afin de comprendre ce qui se passait dans mes réactions. Le projet a commencé avec le but initial de faire des matériaux rédox-actifs pour des applications de type batteries organiques. Cependant, les diverses difficultés ont fait en sorte que j'ai changé la direction pour étudier davantage les aspects fondamentaux qui m'intéressaient plus, tels que l'aromaticité et le mode de cristallisation. Je remercie mon professeur pour m'avoir permis ainsi de diriger mon projet par moi-même. La volonté de Jim d'aller au fond des choses m'a poussé à persévérer même lorsque cela faisait longtemps qu'on n'avait pas obtenu de bons résultats. De plus, son optimisme et mon envie de réussir sans abandonner ont été des facteurs déterminants pour mener à terme ma maîtrise malgré le temps qu'elle a duré. Jim est un chimiste qui n'a pas peur de se lancer dans des domaines complexes et mal compris de la chimie organique et sa volonté de faire de la recherche fondamentale m'a inspiré à une époque où trop de scientifiques essaient uniquement d'avoir le plus grand nombre d'articles sans se soucier suffisamment de la qualité de leurs résultats. Enfin, je respecte grandement qu'il ait apprécié mes connaissances et qu'il ait pu voir mon potentiel en tant que chimiste.

Ensuite, il est très important de souligner le travail de Thierry Maris, le cristallographe qui a depuis longtemps résolu les structures cristallines de notre groupe par diffraction des rayons-X. En effet, lorsque j'ai reçu les premiers résultats confirmant la structure du premier tétraoxacirculène que j'ai synthétisé, le nom de *miracle man* m'est venu à l'esprit, tant le travail

de Thierry m'a plu. En plus, cet échantillon contenait des cristaux de qualité moyenne et il a tout de même réussi à en trouver la structure. Cela a été le premier moment auquel le projet avait réellement fonctionné. Il est donc clair pourquoi Thierry est très apprécié de tous les membres du groupe et j'ai beaucoup de respect pour lui.

Parmi mes collègues du groupe Wuest, la doctorante Alice Heskia (maintenant docteure), qui est également mon amie, mérite son propre paragraphe. Elle m'a aidé au début de ma maîtrise au laboratoire quand j'avais des questions au sujet de techniques de purification, entre autres. J'ai apprécié son sens de l'organisation dans le groupe et aussi de manière générale. D'autre part, j'ai beaucoup appris de son savoir quant à l'utilisation de logiciels utilisés pour la rédaction et son aide a été très utile pour la rédaction de ce mémoire. Alice a eu un projet de doctorat qui a été tout un défi, mais elle l'a réussi malgré toutes les difficultés et elle sert, à mon avis, d'inspiration à tous ceux qui ont persévéré pour finir leurs études graduées.

Les autres membres du groupe m'ont donné des suggestions durant nos réunions de groupe et j'ai aimé échanger avec eux par rapport à nos projets de recherche respectifs. Parmi eux, je dois mentionner mon collègue et ami, Patrick Chartier, qui est le second auteur du manuscrit présenté au chapitre 2. Sa plus grande contribution a été de faire la première tentative de synthétiser un des oxacirculènes étendus (composé **8** au chapitre 2) durant son stage que j'ai supervisé en 2017. Il m'a aussi aidé dans la purification de certains composés et mérite, à juste titre, son nom dans l'article.

Au niveau des instruments, je dois remercier le groupe du professeur Garry Hanan, dont j'ai utilisé les spectromètres de UV-Vis et de fluorescence pour étudier mes composés. Je remercie

particulièrement Olivier Schott, ainsi que Daniel Chartrand pour m'avoir aidé à faire mes expériences et pour m'avoir donné des idées pour l'interprétation des résultats.

Cette section de remerciements ne serait pas complète sans remercier particulièrement mon ami Valentyn Skrypnik avec lequel j'ai fait mon baccalauréat. Il a complété sa maîtrise dans le domaine du stockage d'énergie dans le groupe du professeur Dominic Rochefort et il travaille maintenant pour la compagnie Delmar Chemicals. Valentyn m'a aidé pour faire des analyses électrochimiques sur les oxacirculènes, et malgré que ces études n'ont pas mené à des résultats présentés dans ce mémoire, on a passé d'innombrables heures à discuter de nos projets respectifs. Sa curiosité dans la compréhension de phénomènes chimiques complexes, particulièrement en chimie physique, est sans aucun doute son plus grand atout en tant que chimiste.

Je dois aussi remercier le directeur du responsable des études supérieures au Département de chimie, le professeur Christian Reber. Il m'a aidé dans mes démarches pour obtenir des prolongations quand j'en avais besoin pour terminer mon projet. Je me rappellerai de cette aide qui m'a été donnée au bon moment.

Enfin, je remercie ma mère avec qui on a immigré au Canada en l'an 2000. Elle a effectué son baccalauréat en sciences infirmières de 2002 à 2006 avec une très bonne moyenne alors qu'elle devait apprendre le français et s'occuper de moi alors que j'étais enfant. Cela est certainement un exploit en soi. C'est une femme forte et elle a toujours été là pour moi et c'est la personne à laquelle je fais le plus confiance.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Hydrocarbures polycycliques conjugués : aromaticité et antiaromaticité

La chimie des composés aromatiques et le concept même d'aromaticité remontent à très longtemps, au tout début de la chimie organique. En 1828, Friedrich Wöhler a réalisé la synthèse de l'urée à partir du cyanate d'ammonium, un composé inorganique.¹ Parallèlement, le premier composé aromatique, le benzène (**1**), a été découvert en 1825 par le chimiste et physicien Michael Faraday à partir d'un gaz d'éclairage obtenu par pyrolyse de l'huile de baleine. À l'époque, Faraday ne connaissait pas la structure du benzène mais dans les décennies qui ont suivi, les chimistes ont remarqué que ce composé et ses dérivés sont fortement insaturés en hydrogène et leur réactivité est très différente des composés dits aliphatiques, même ceux ayant une forte insaturation.¹ Ce n'est qu'en 1865 qu'August Kékulé propose une structure pour le benzène avec deux formes composées d'une alternance de liens simples et doubles dans un cycle à 6 carbones tel que montré à la figure 1.1a. Il a cru que les formes étaient en équilibre alors qu'il s'agit en réalité de formes limites de résonance avec comme hybride une structure dans laquelle tous les 6 électrons π sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule. Avec ce constat, les chimistes ont tenté de découvrir d'autres molécules ayant la remarquable stabilité du benzène et ainsi en 1911, Richard Willstätter a synthétisé le cyclooctatétrène (**2**) mais il a rapidement réalisé que sa réactivité est celle d'un alcène plutôt que d'un composé aromatique.¹

L'avènement de la mécanique quantique au début du XX^e siècle a permis d'expliquer ces résultats avec la théorie des orbitales moléculaires.² En effet, tel qu'illustré à la figure 1.1b, les 6 orbitales moléculaires (OM) π du benzène peuvent être construites à partir des 6 orbitales atomiques (OA) 2p provenant de chaque carbone sp^2 du cycle, les OA étant assez proches pour

interagir entre elles. Les OM formées de cette façon montrent visuellement la délocalisation sur l'ensemble du cycle comme la OM de plus basse énergie composée de deux lobes (rouge et bleu) de part et d'autre du benzène.

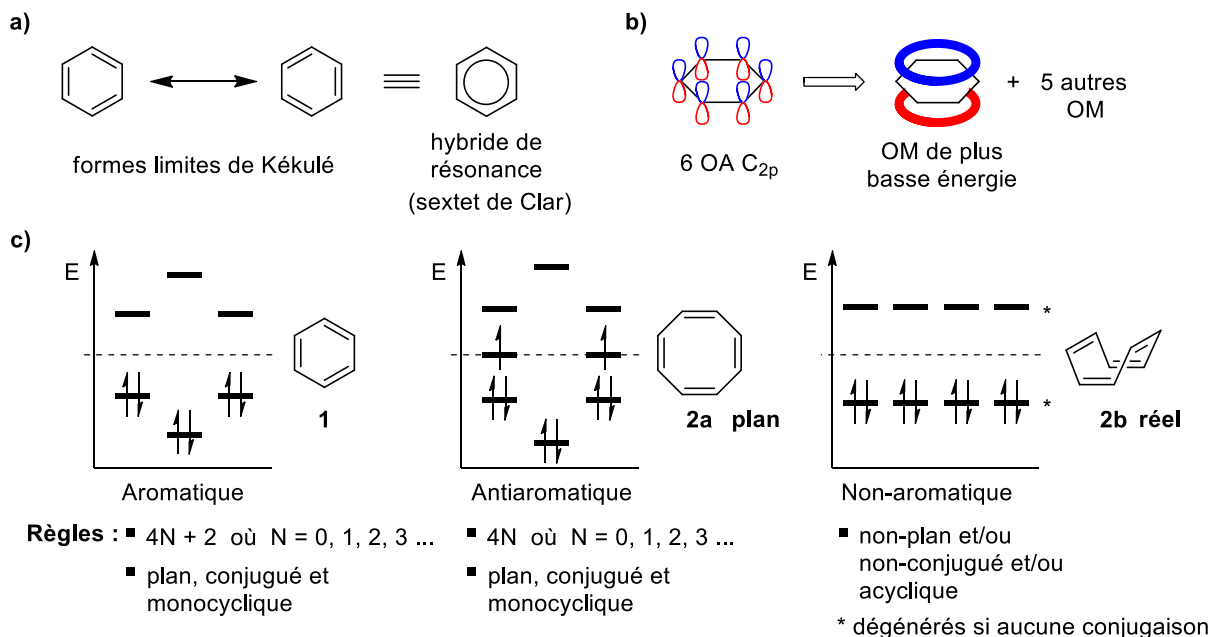


Figure 1.1 : Illustration des concepts d'aromaticité et d'antiaromaticité. a) Formes limites de Kékulé et hybride de résonance pour le benzène. b) Construction des orbitales moléculaires (OM) par recouvrement d'orbitales atomiques (OA). c) Niveaux d'énergie des OM pour un composé aromatique, antiaromatique et non-aromatique.

En poursuivant ces analyses quantiques, Erich Hückel a développé en 1931 une méthode pour obtenir les OM et leurs niveaux d'énergie par certaines approximations dans la combinaison linéaire des OA². L'énergie de ces OM, calculées avec sa méthode sont montrées à la figure 1.1c pour le benzène et les deux formes du cyclooctatétrène (COT) : la forme plane **2a** et la forme de « baignoire » réelle **2b**.¹ Dans le cas du benzène, le fait d'avoir 6 électrons π de valence signifie que la couche électronique de plus haute énergie occupée ou HOMO est pleine et

Chapitre 1 : Introduction

l'énergie totale des électrons π devient inférieure comparée à celle pour un alcène conjugué; la délocalisation circulaire est donc stabilisante et les composés de ce type sont appelés aromatiques.

Le COT, *s'il était plan* (**2a**), aurait une configuration électronique où, en ayant 8 électrons π , se retrouverait avec 2 électrons célibataires dans des niveaux non-liants, ce qui provoque une déstabilisation. Le composé est de cette façon antiaromatique. Pour cette raison et aussi pour baisser la tension créée par l'inclusion de 8 carbones d'hybridation sp^2 dans un cycle à 8, la molécule se tord pour donner la forme **2b** dans laquelle les niveaux électroniques sont dégénérés puisqu'il n'y a pas (ou très peu) de conjugaison. Le composé est non-aromatique dans cette forme. Il est ainsi possible d'établir la règle de Hückel qui stipule qu'un composé est aromatique lorsqu'il possède $4N + 2$ électrons de valence (où $N = 0, 1, 2, 3 \dots$) en plus d'être plan, monocyclique et conjugué.¹

Dans l'esprit d'étendre la théorie à d'autres composés, Eric Clar a effectué de la recherche extensive dans la synthèse et la caractérisation des hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs) dont des exemples classiques sont illustrés à la figure 1.2.³ Les PAHs sont des composés conjugués généralement plans et composés de carbone et d'hydrogène. Les plus petits exemples sont l'anthracène et le phénanthrène et ils sont généralement extraits d'un mélange d'hydrocarbures, le goudron de houille ou *coal tar*.⁴ Il faut aussi mentionner que les PAHs représentent la forme la plus abondante de carbone dans l'univers représentant 10 à 30% du carbone cosmique.⁵ Une autre source des PAHs est en tant que sous-produits issus de la combustion incomplète de combustibles fossiles et ils sont ainsi des polluants toxiques et parfois cancérigènes comme par exemple le benzo[*a*]pyrène.¹ Leurs dérivés peuvent être synthétisés en

laboratoire à partir des PAHs naturels à l'aide de diverses réactions (cyclisation oxydative de Scholl, Diels-Alder, photocyclisation intramoléculaire, etc.) et des revues existent à ce sujet.³

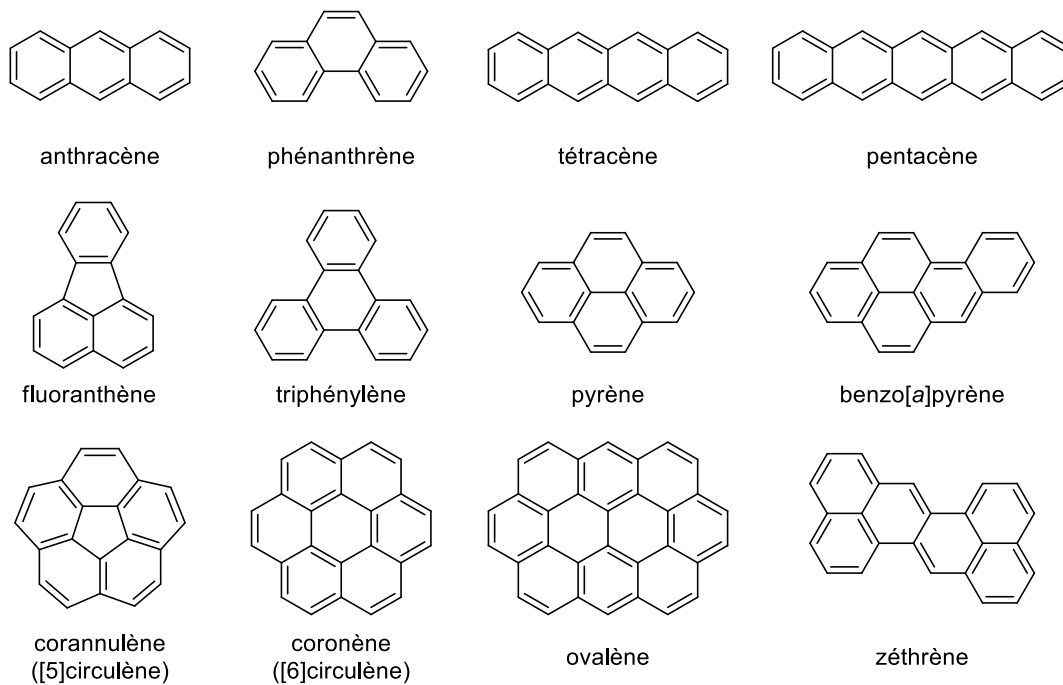


Figure 1.2: Exemples d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (PAHs).

Les PAHs ont aussi des propriétés physicochimiques intéressantes. Leurs couleurs peuvent varier grandement; l'anthracène est incolore alors que le tétracène est rouge-orange et le pentacène est bleu foncé. D'autre part, l'anthracène, le phénanthrène, le pyrène et le fluoranthène, entre-autres, sont fluorescents (bleu ou bleu-violet).⁴

Clar a écrit plusieurs livres sur l'aromaticité des PAHs, notamment *The Aromatic Sextet*⁶ où est introduit le concept de sextet aromatique (ou sextet de Clar) qui est un cycle ayant 6 électrons π comme l'hybride de résonance du benzène (figure 1.3a) et qui est aromatique de cette façon.

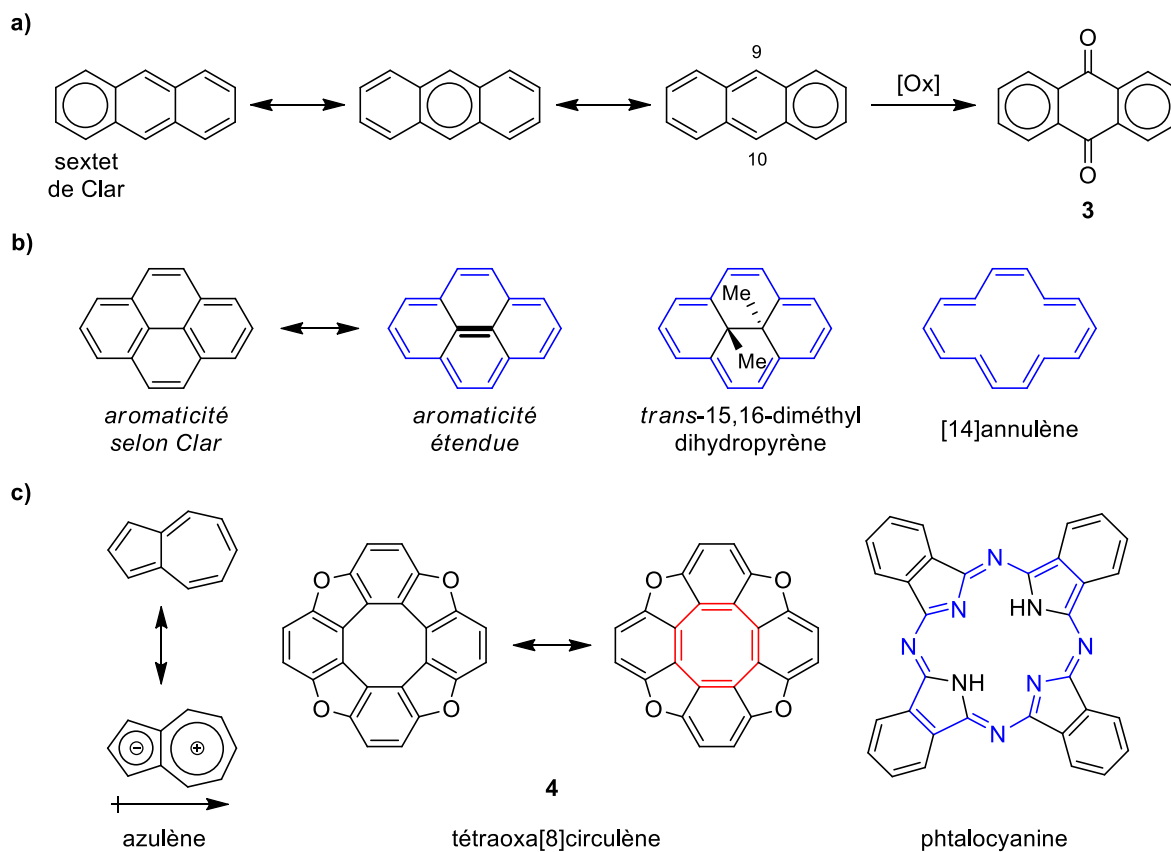


Figure 1.3: Différents types d'aromaticité dans les molécules polycycliques conjuguées. a) Sextets de Clar dans l'anthracène et conséquences sur sa réactivité. b) Illustration de l'aromaticité monocyclique de Clar et de l'aromaticité étendue (en bleu) dans le cas du pyrène. c) Conséquences de l'incorporation de cycles non-benzéniques et d'hétéroatomes. Le cycle antiaromatique cyclooctatétraène est en rouge.

Le sextet aromatique ne peut être présent que sur un cycle à la fois et doit se « déplacer » dans la molécule suivant les règles de valence tel que montré à la figure 1.3a avec l'anthracène. En conséquence, ce composé s'oxyde pour former l'antraquinone **3** qui possède désormais deux sextets expliquant ainsi la réactivité accrue de l'anthracène aux positions 9 et 10. Clar stipule donc que la forme de résonance ayant le plus de sextets aromatiques sera celle qui décrit le mieux la réactivité et les propriétés du PAH en question.⁶⁻⁷ Un autre exemple illustrant ce concept est le zéthène, montré à la figure 1.2 : les unités périphériques de naphthalène sont

Chapitre 1 : Introduction

aromatiques alors que les doubles liens au milieu sont localisés (non-aromaticité) tel que l'indiquent les structures cristallines obtenues par diffraction des rayons-X (XRD) des dérivés.⁸

Il existe dans certains cas d'aromaticité dite étendue tel que montré à la figure 1.3b et 1.3c en bleu. Le cas du pyrène est intéressant puisqu'il a deux formes de résonance : une avec deux sextets de Clar et une autre avec une alternance de liens doubles et simples en périphérie où la double liaison centrale (en gras) est davantage localisée. L'existence de cette aromaticité étendue a été vérifiée par Boekelheide et Phillips qui ont synthétisé le *trans*-15,16-diméthylidihydropyrène et ont démontré son aromaticité par ses signaux de protons en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), par sa planarité, par les longueurs quasi identiques de ses liens périphériques (pour un dérivé) et par sa réactivité.⁹ Il faut malgré tout comprendre que l'aromaticité de Clar demeure le meilleur modèle pour les PAHs étendus. D'ailleurs le groupe de Liu a récemment synthétisé des larges PAHs ayant peu de sextets de Clar. Leurs propriétés spectroscopiques ont montré qu'ils sont moins aromatiques et ont avec un faible gap HOMO-LUMO, comme pour les polyènes conjugués.¹⁰

Outre les PAHs composés d'unités benzéniques, il en existe d'autres contenant des cycles à 4, 5, 7 ou même 8 carbones et cela affecte leurs propriétés de différentes manières comme illustré à la figure 1.3c. L'azulène, constitué d'un cycle à 5 et d'un cycle à 7 carbones est non-aromatique dans sa forme neutre mais le transfert d'un électron du cycle à 7 à celui à 5 le rend aromatique. En raison de cette structure électronique, l'azulène est bleu et il possède un moment dipolaire.¹ Il est également possible d'introduire des hétéroatomes (O, N, S) dans les PAHs et en 2017 a été publiée une longue revue complète sur la vaste chimie des composés polycycliques hétéroaromatiques.¹¹ Ce domaine est en forte croissance et les composés étudiés deviennent de

plus en plus compliqués avec un nombre grandissant de cycles aromatiques, antiaromatiques et hétérocycliques. Un exemple de cette complexité est le tétraoxa[8]circulène (**4**) dont la structure comporte un cycle formellement antiaromatique, le COT indiqué en rouge (figure 1.3c) et des hétéroatomes d'oxygène formant quatre unités furanes. Ce système devient intéressant étant donné l'ambiguïté sur l'aromaticité des furanes et sur l'antiaromaticité du cœur. Certains composés hétéroaromatiques comme la phtalocyanine¹² (figure 1.3c) montrent une stabilité remarquable et sont des candidats prometteurs pour des composantes de dispositifs optoélectroniques. Des cellules photovoltaïques organiques ont été préparées par Xue *et al.*¹³⁻¹⁴ avec le système de phtalocyanine de cuivre et de C₆₀ (CuPC : C₆₀) et les efficacités de conversion d'énergie lumineuse sont de 4,2 et de 5,7%. Cela est comparable avec l'efficacité de la photosynthèse naturelle qui est de 4,6 à 6,0% en définissant 100% comme la totalité de l'énergie reçue du soleil.¹⁵ Du côté pratique, les PAHs naturels qui sont extraits du goudron de houille ont des applications industrielles pour la fabrication de colorants et de pigments, de plastiques et de précurseurs pharmaceutiques.⁴

Dans les sections suivantes, la synthèse et les propriétés de certains circulènes de carbone et des tétraoxa[8]circulènes seront explorées. De plus, le mécanisme de formation de ces derniers sera montré en détail et les propriétés à l'état solide seront montrées et comparées à des molécules modèles afin de donner un certain verdict sur l'aromaticité.

1.2 Circulènes – propriétés générales et synthèse

Les [n]circulènes sont des hydrocarbures polycycliques conjugués constitués de n cycles aromatiques fusionnés en *ortho* dans un arrangement circulaire créant ainsi un anneau central à n côtés.¹⁶⁻¹⁷ Le nombre de cycles fusionnés *n* peut varier de 4 à 8 donnant lieu à des structures de différentes tailles (5-9) tel qu'illustré à la figure 1.4.

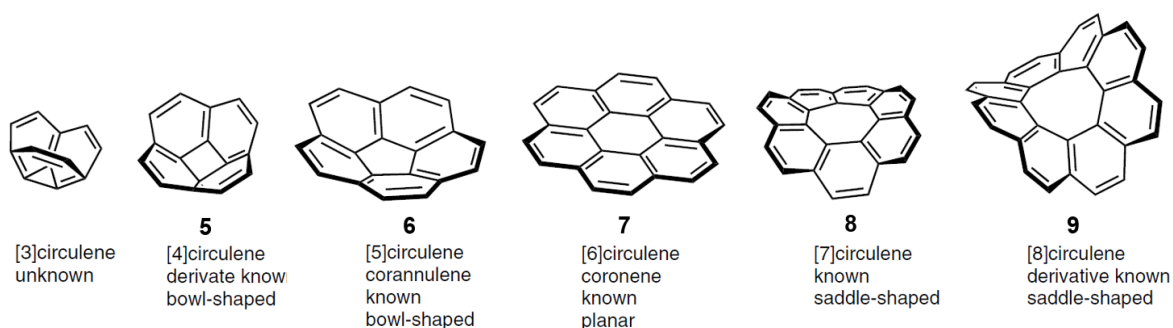


Figure 1.4: Définitions des [n]circulènes et exemples de circulènes de carbone ayant des cœurs de 4 à 8 atomes de carbone. Des dérivés du corannulène et du coronène existent aussi. Figure tirée et adaptée de la référence 16.

Mis à part les circulènes constitués uniquement de carbone et d'hydrogène, il existe des dérivés collectivement nommés hétéro[n]circulènes dans lesquels sont introduits des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de sélénium. Dans ces composés, plusieurs cycles de benzène sont remplacés par des cycles à 5 atomes tels que des furanes, des pyrroles, des thiophènes ou des sélénophènes, créant de cette manière des géométries et des propriétés différentes des [n]circulènes carbonés.¹⁶ En raison de la facilité géométrique d'arranger des cycles à 5 seuls ou bien une alternance de cycles à 5 avec des cycles à 6 dans un anneau de [8]circulène, il y a une grande variété d'hétéro[8]circulènes qui ont été synthétisés et étudiés et ces motifs sont présentés à la figure 1.5.

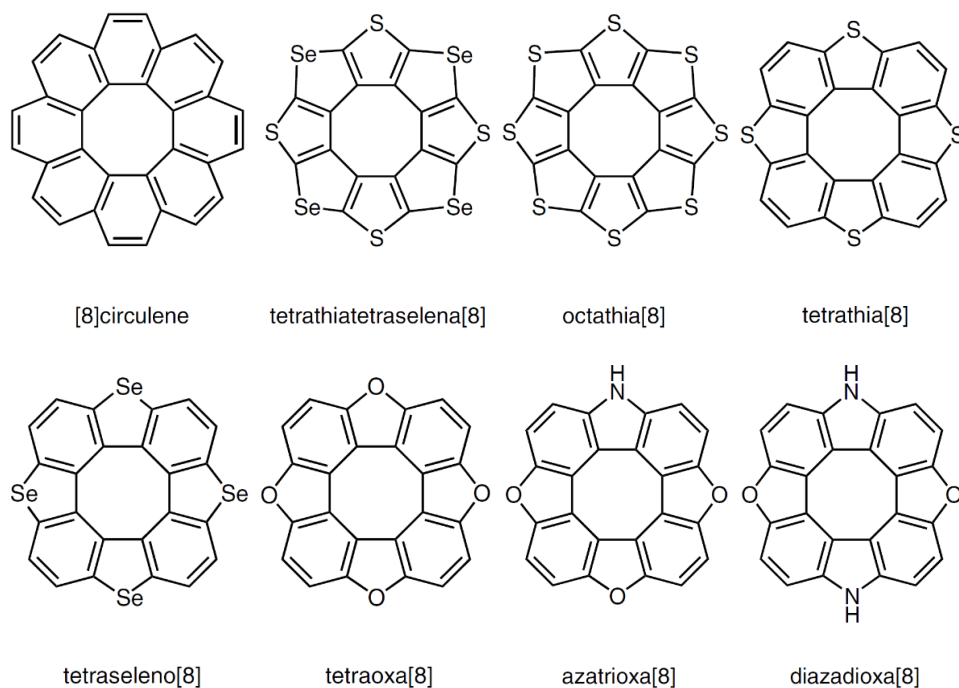


Figure 1.5: Divers exemples d'hétéro[8]circulènes avec le [8]circulène parent en comparaison. Figure tirée et adaptée de la référence 16.

1.2.1 Prédire la courbure des circulènes à l'aide d'un modèle simple

Une propriété remarquable des circulènes est sans doute la diversité de leur géométrie moléculaire qui dépend de la taille de l'anneau central ainsi que des atomes présents sur l'anneau périphérique. Afin de prédire si un circulène sera plan ou courbé à partir de sa structure chimique, il existe plusieurs modèles dont le premier a été proposé par Wynberg et Dopper.¹⁷ Le modèle qu'ils décrivent est simple et se base sur les rayons internes et externes des circulènes. Il permet ainsi de prédire avec succès la géométrie plane ou courbée en forme de bol (courbure positive).¹⁷ Toutefois, pour les circulènes de carbone plus grands que le coronène, le modèle ne permet pas de prédire la courbure en forme de selle (courbure négative) qui les caractérise, étant donné qu'il est souvent difficile de définir avec précision le rayon extérieur d'une selle.¹⁶ Pour

contourner ce problème et estimer la géométrie des hétéro[7]circulènes qu'ils ont synthétisés, les auteurs proposent l'addition des angles internes d'une manière similaire à celle montrée¹⁶⁻¹⁷ à la figure 1.6. Suivant la suggestion originale de Wynberg et Dopper, le groupe de Pittelkow *et al.*¹⁶ a récemment généralisé cette idée en l'appliquant des circulènes variés et les chercheurs ont en conséquence proposé un modèle plus robuste.

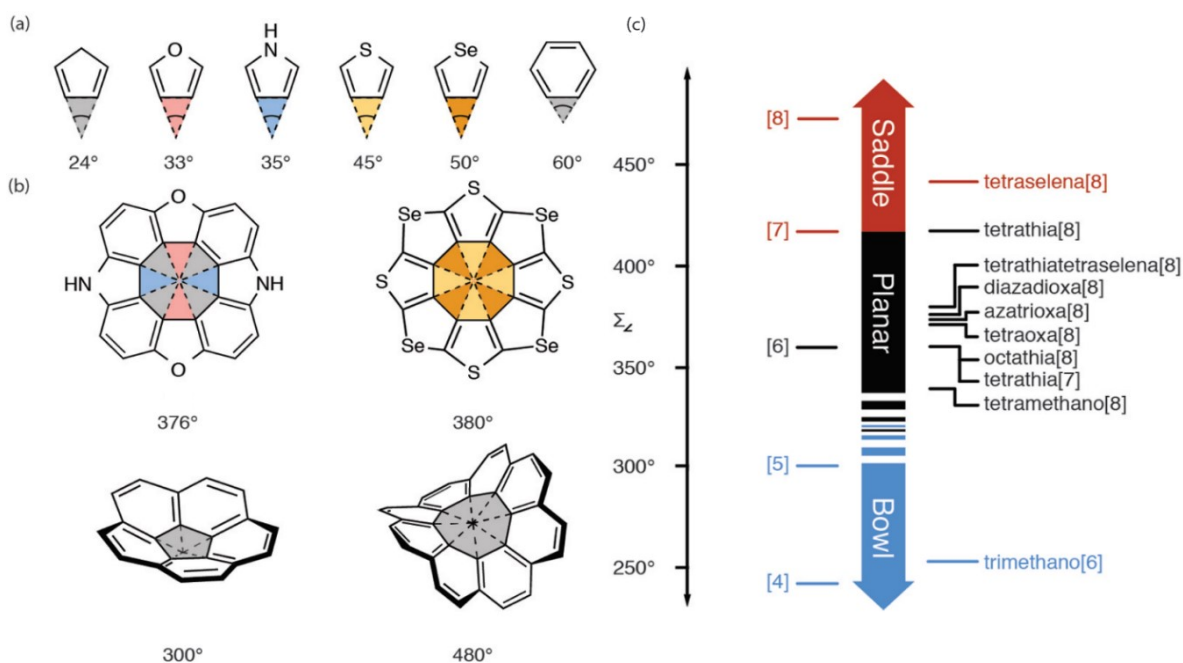


Figure 1.6: Modèle proposé par le groupe de Pittelkow afin de prédire la géométrie des circulènes à partir des angles issus des hétérocycles constituants. Figure tirée et adaptée de la référence 16.

D'abord, les angles internes ou *wedge angles* sont formés par le prolongement des côtés des cycles tel qu'illustré à la figure 1.6 et leurs valeurs spécifiques proviennent de calculs DFT.¹⁸⁻²⁰ Ensuite, ces angles internes sont additionnés de manière à former le cœur du circulène voulu à partir des fragments qui le constituent. La somme des angles, notée $\Sigma_{<}$, permet d'en déterminer la géométrie.

Ainsi, avec les valeurs pour 15 circulènes, Pittelkow et son groupe¹⁶ ont déterminé qu'ils sont plans pour des valeurs de $\Sigma_{<}$ variant entre 336° et 380°, ce qui est proche de 360°, la valeur attendue pour un cercle plan. La seule exception est le tétrathia[8]circulène qui est plan malgré que sa somme $\Sigma_{<}$ est de 420°. Cette exception s'explique par les angles internes pour les fragments thiophènes, qui diffèrent significativement de ceux pour le thiophène modèle (45°). Le modèle prédit également que le corannulène est courbé en forme de bol avec une $\Sigma_{<}$ de 300° alors que le [8]circulène et le tétraséléna[8]circulène sont en forme de selle avec leur valeurs $\Sigma_{<}$ de 480° et de 440°. Le faible nombre de [5] et [6]circulènes synthétisés empêche toutefois d'établir clairement la limite de $\Sigma_{<}$ en dessous de laquelle la géométrie passe de plane à courbée en bol. Donc, ce modèle prédit avec succès la géométrie des circulènes sauf lorsque les angles internes dans les composés diffèrent grandement des valeurs pour les monocycles de référence.

1.3 Synthèse des [n]circulènes à base de carbone

Dans cette section, les synthèses modernes de certains [n]circulènes carbonés présentés à la figure 1.4 seront explorées. En particulier, outre les plus étudiés et connus que sont le corannulène et le coronène, les synthèses des dérivés de [8]circulène seront montrées pour être comparées à celles de tétraoxa[8]circulène. Les préparations d'un dérivé de [4]circulène²¹ et du [7]circulène²² sont rapportés dans la littérature mais elles ne seront pas montrées ici.

1.3.1 [5]Circulène : corannulène

Le [5]circulène, plus communément connu sous le nom de corannulène (**6**), est un anneau de 5 carbones entouré de 5 cycles benzéniques. En conséquence des angles impliqués, il est un des

composés polycycliques aromatiques courbés les plus simples et sa structure lui confère deux propriétés intéressantes. Le corannulène peut être vu comme une tranche d'un fullerène (C_{60}) tel que montré à la figure 1.7a et peut s'interconvertir d'une forme bol à l'autre tel que montré en b.

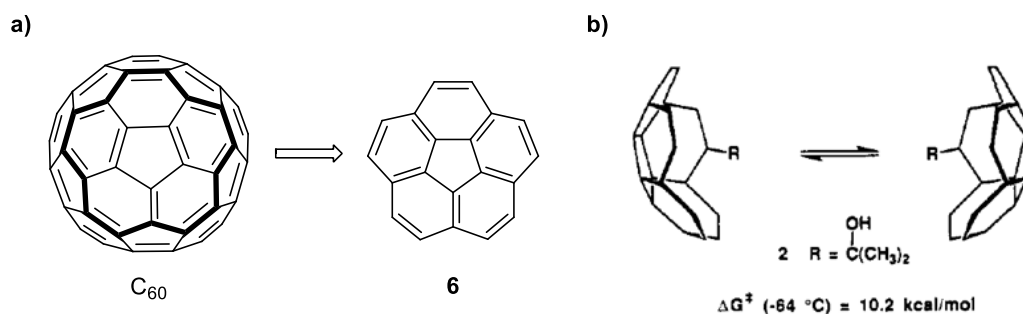


Figure 1.7: Propriétés géométriques du corannulène. a) Le corannulène peut être vu comme un fragment d'un fullerène. b) Interconversion bol-bol étudiée sur un dérivé. Figure b tirée de la référence 23.

L'interconversion bol-bol a d'ailleurs été étudiée par le groupe de Scott²³ par spectroscopie RMN ^1H à température variable effectuée sur le dérivé hydroxypropyle (figure 1.7b) et ils ont déterminé une valeur de 10.2 ± 0.2 kcal/mol pour l'énergie libre d'activation à $-64\text{ }^\circ\text{C}$. Assumant une faible contribution négative de ΔS^\ddagger , cela correspond à 200 000 inversions bol-bol par seconde à température pièce!

La première synthèse du corannulène a été effectuée en 1966 par Barth et Lawton.²⁴ Dans leur synthèse, les anneaux benzéniques sont additionnés successivement, un cycle à la fois, et elle est en conséquence composée d'environ 13 étapes.

Une synthèse plus directe et rapide a été développée dans les années 90 par Scott *et al.*²⁵ en utilisant la pyrolyse ultra-rapide sous vide (*flash vacuum pyrolysis*) ou FVP. Cette technique consiste à faire passer très rapidement l'échantillon sous forme gazeuse dans un compartiment

sous-vide à très haute température, typiquement dans les 1000 °C. Après des années d'optimisation, la synthèse en 3 étapes seulement a été rapportée en 1997 et elle est montrée au schéma 1.1.²⁶

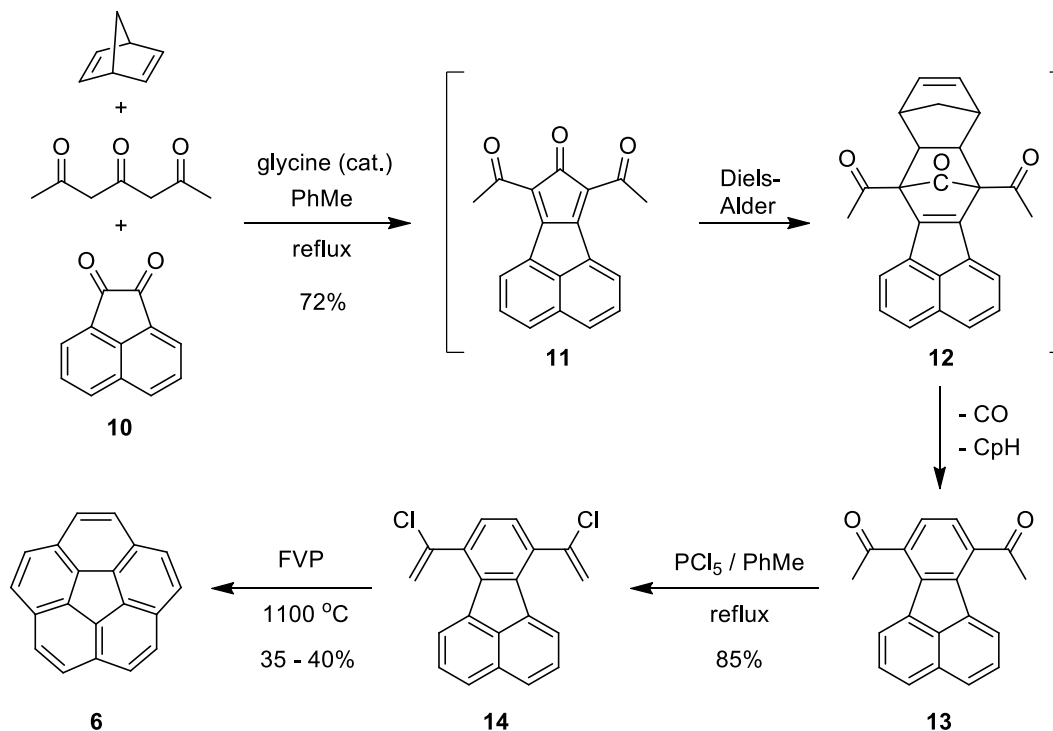


Schéma 1.1: Synthèse moderne optimisée du corannulène mise au point par Scott et al.²⁶ Cp = cyclopentadiényle; FVP = pyrolyse ultra-rapide sous vide (flash vacuum pyrolysis).

Le norbornadiène et l'acénaphtoquinone (**10**) sont disponibles commercialement alors que la heptane-2,4,6-trione²⁷⁻²⁸ se prépare facilement en deux étapes à partir de l'acide déhydroacétique. La dione **10**, l'heptane-2,4,6-trione et le norbornadiène ont d'abord été chauffés en présence de glycine, comme catalyseur acide, dans une réaction multicomposantes (*one-pot*) pour générer *in situ* la cyclopentadione instable **11** par une condensation de Knoevenagel. Ensuite, une réaction de Diels-Alder a lieu entre le diène réactif **11** et le

norbornadiène pour donner l'adduit **12** qui subit une réaction de *rétro*-Diels-Alder et une perte chélétropique de CO pour fournir enfin le 7,10-diacétylfluoranthène (**13**) avec un bon rendement de 72%. Celle-ci a été traitée avec PCl₅ pour générer le précurseur dichloré **14** qui a été pyrolysé avec la FVP. De cette façon, il est possible de préparer 250-300 mg de corannulène pur sous forme de cristaux jaunes.²⁶

Dans une autre optique, les travaux les plus récents du groupe de Siegel²⁹ décrivent une synthèse du corannulène en solution à l'échelle du kilogramme en 9 étapes et ce sans utiliser des étapes de pyrolyse. Ainsi donc, avec ces méthodes courtes ou longues, à grande ou à petite échelle, ce circulène peut être étudié plus facilement que jamais.

1.3.2 [6]Circulène : coronène

Le [6]circulène, couramment appelé coronène (**7**), est le premier circulène de carbone à avoir été synthétisé et il peut être considéré comme un fragment du graphène³⁰ de la même manière que le corannulène peut être considéré comme un fragment de fullerène. En 1932, Scholl et Meyer³¹ ont publié la première synthèse du coronène à partir d'un chlorure d'acide dérivé de l'antraquinone et du *m*-xylène. Leur synthèse multi-étapes implique, entre autres, des réactions de décarboxylation à très haute température (500 °C) et ce en présence de chaux ainsi que des oxydations à l'acide nitrique à 220 °C, ce qui montre la grande stabilité thermique et chimique du coronène. Depuis ce temps une synthèse moderne et courte a été proposée à partir de l'antraquinone par Donovan et Scott³² en s'inspirant des travaux de Merlic *et al.*³³ pour effectuer des cyclisations catalysées au ruthénium. L'année suivante, le groupe de Liu³⁴ a optimisé la dernière étape résultant en la synthèse en 4 étapes montrée au schéma 1.2.

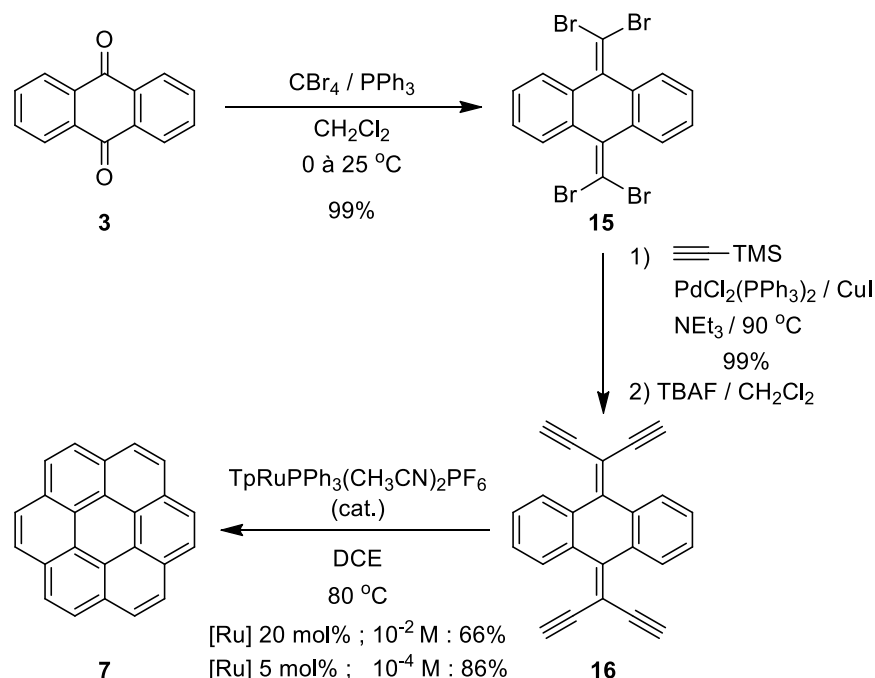


Schéma 1.2: Synthèse moderne optimisée du coronène mise au point par les groupes de Scott³² et de Liu.³⁴ DCE = 1,2-dichloroéthane; TMS = triméthylsilyl; Tp = trispyrazolylborate.

En partant de l'antraquinone **3**, une réaction de Corey-Fuchs a fourni la bis-dibromoalcène **15** et une réaction de Sonogashira a ensuite été effectuée pour donner le tétraalcyne silylé correspondant avec d'excellents rendements. Après une désilylation avec le fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF), le tétraalcyne **16** a été obtenu et il a été immédiatement cyclisé avec le catalyseur de ruthénium $\text{TpRuPPh}_3(\text{MeCN})_2\text{PF}_6$. Cette dernière réaction permet de construire quatre cycles benzéniques en une étape. La réaction a toutefois été effectuée en conditions diluées pour éviter la réaction parasite de dimérisation de **16** qui est aussi catalysée par le même complexe de Ru. Pour cette raison entre autres, il y a une dépendance entre la concentration, la quantité de catalyseur et le rendement de coronène.³⁴

1.3.3 [8]Circulène

Enfin, le plus grand circulène à base de carbone, le [8]circulène, a été synthétisé avec des substituants récemment par trois groupes³⁵⁻³⁸ à partir de 2013. Étant donné que la somme des angles internes est supérieure à 360°, ce circulène a une géométrie en forme de selle tel que montré à la figure 1.6. La première synthèse a été mise au point par le groupe de Wu³⁵ qui a préparé trois [8]circulènes entièrement substitués. Au schéma 1.3 est montrée la synthèse de celui ayant le meilleur rendement global de 7,6% à partir du 4,5-dibromoveratrole.

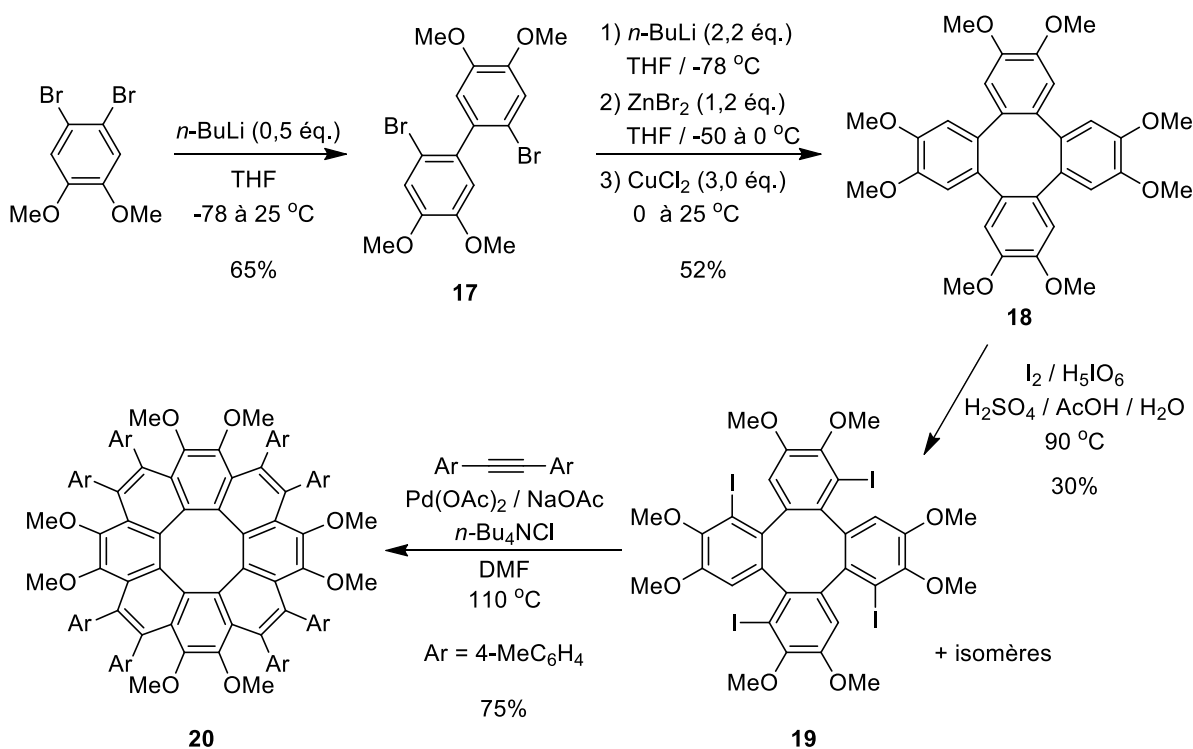


Schéma 1.3: Première synthèse d'un dérivé de [8]circulène faite par le groupe de Wu.³⁵

Suivant les travaux du groupe de Iyoda³⁹, le 4,5-dibromoveratrole a été couplé avec 0,5 équ. de n -butyllithium pour fournir le biphenyle 17. Par la suite, celui-ci a successivement été traité avec du n -butyllithium, du ZnBr_2 et finalement du CuCl_2 à des températures spécifiées pour donner

l'octaméthoxytétraphénylène **18**. De manière analogue au couplage d'Ullmann, la réaction avec CuCl_2 pour faire le tétraphénylène et d'autres polyphényles a d'ailleurs été étudiée en détail par Wittig et Klar.⁴⁰ Avec le composé **18** en main, Wu et son groupe ont procédé à une iodation non-régiosélective pour fournir un mélange de composés tétraiodés tels que **19** et enfin, la cyclisation avec un alcyne aromatique, le ditolylacétylène, a été accomplie à l'aide d'un catalyseur de palladium pour obtenir le [8]circulène **20**.

Dans un autre plan, les groupes de Suzuki³⁶ et de Whalley³⁷⁻³⁸ ont publié la synthèse du tétrabenzocirculène **22a** par trois voies différentes dont les grandes lignes sont montrées au schéma 1.4.

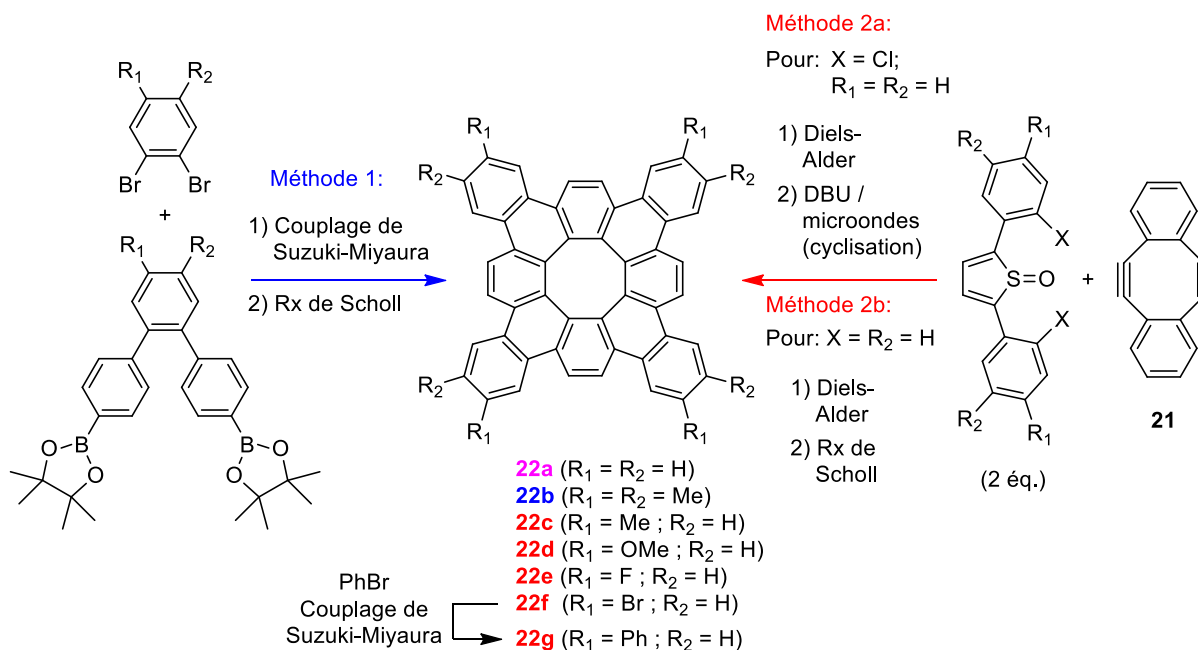


Schéma 1.4: Stratégies de synthèse des tétrabenzocirculènes par deux voies développées par les groupes de Suzuki³⁶ (en bleu) et de Whalley³⁷⁻³⁸ (en rouge). Le composé **22a** a été préparé par les deux groupes. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène.

Le tétrabenz[o]circulène **22a** et le dérivé octaméthylé **22b** ont été faits par Suzuki³⁶ avec une stratégie de coupage croisé suivi d'une oxydation de Scholl intramoléculaire. Whalley³⁷⁻³⁸ a préparé le composé **22a** et les [8]circulènes **22c-g** par une synthèse de deux étapes à partir du composé **21**⁴¹ et des thiophène-1-oxydes. D'abord, une double réaction de Diels-Alder entre le diénophile **21** et les diènes thiophènes-1-oxydes a été effectuée et une réaromatisation a eu lieu *in situ* par réaction chélétropique de SO. Ensuite, les [8]circulènes ont été obtenus par une cyclisation catalysée par la base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU) (pour **22a**)³⁷ ou bien par une oxydation de Scholl (pour **22c-g**).³⁸ Toutefois, les rendements globaux sont très bas avec le meilleur étant 3,7% pour le composé fluoré **22e** à partir du composé **21**, ce qui illustre la difficulté de faire des grands circulènes.

1.4 Tétraoxa[8]circulènes I : Cyclocondensation des 1,4-quinones et aspects mécanistiques

Les tétraoxa[8]circulènes ou oxacirculènes sont des composés définis par un anneau constitué d'une alternance de benzènes et de furanes fusionnés en ortho de manière à former un cœur de cyclooctatétrène. Les oxacirculènes occupent une place importante dans la chimie des circulènes, étant donné qu'ils ont été, avec le coronène, les premiers à avoir été synthétisés et étudiés en détail. Ils sont préparés en une étape par une réaction de cyclocondensation de 1,4-quinones catalysée en milieu acide tel qu'illustré au schéma 1.5. Ainsi, dans cette réaction, une molécule d'eau est formellement enlevée à chaque quinone pour donner le tétraoxa[8]circulène et d'autre part, le produit est dans le même état d'oxydation que la quinone de départ.

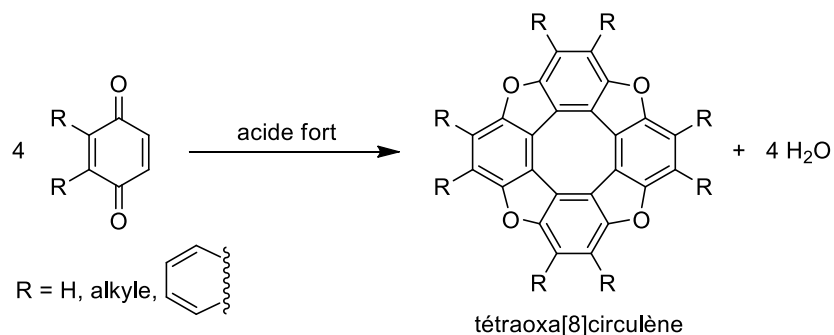


Schéma 1.5: Réaction de cyclocondensation en milieu acide des 1,4-benzoquinones.

Un grand avantage des oxacirculènes est qu'ils sont rapidement synthétisés en une étape à partir des 1,4-quinones, contrairement aux autres circulènes, qui exigent de multiples étapes dont certaines à bas rendements. Dans les sections suivantes, les particularités de la préparation des oxacirculènes seront explorées et ensuite, les synthèses récentes seront montrées.

1.4.1 Condensation des 1,4-quinones et premiers oxacirculènes : perspectives historiques

En 1881, Von Knapp et Schultz⁴² ont remarqué que le traitement de la 1,4-naphtoquinone avec du HCl donne un produit insoluble et amorphe gris et quatre ans plus tard, Liebermann⁴³ a étudié la même réaction en présence d'acide sulfurique. Il s'agit des premiers travaux sur le sujet des réactions des quinones catalysées par les acides. Plus tard dans les années 1930, Erdtman a réexploré cette réaction et il a étudié en détail les produits de condensation en milieu acide des 1,4-quinones.⁴⁴⁻⁴⁵ Il a remarqué que, contrairement à la 1,4-benzoquinone qui polymérise de manière irrégulière en raison de sa symétrie et de l'absence de groupes bloqueurs, les benzoquinones substituées réagissent différemment.

Tel qu'indiqué au schéma 1.6a, la 2-méthoxy-1,4-benzoquinone est très réactive à la position 5 et, en conséquence, donne presque quantitativement la quinhydrone **23** lorsque traitée avec de l'acide sulfurique. Erdtman a noté également que cette réaction est très rapide et que la cristallisation du produit commence quelques secondes après l'addition d'acide.⁴⁴

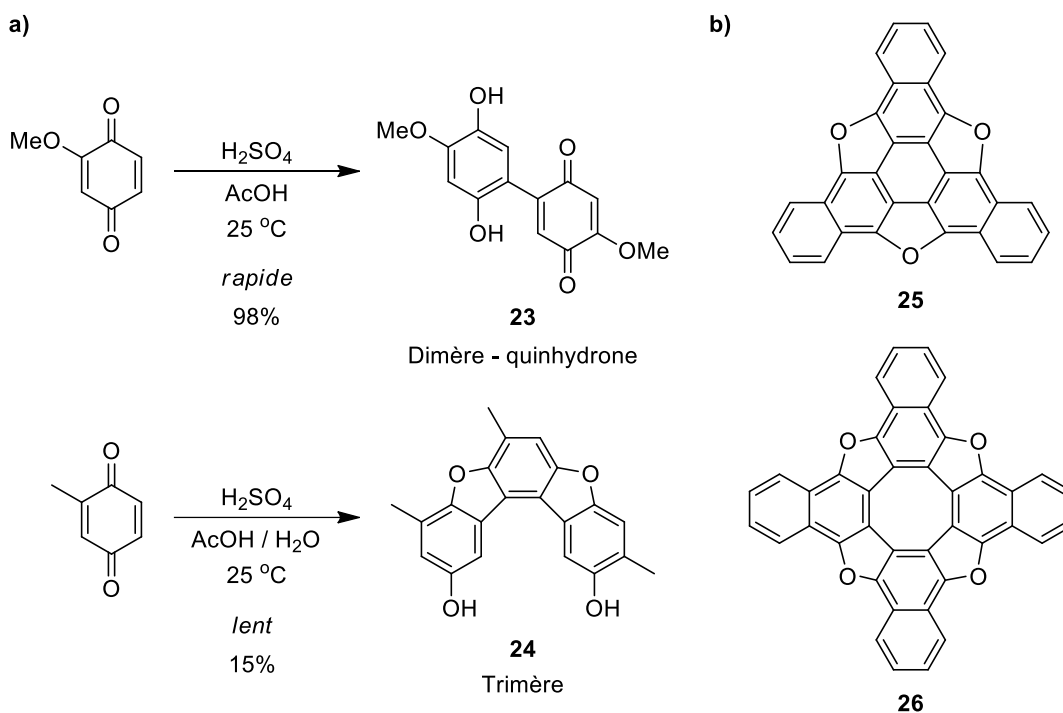


Schéma 1.6: Réactions donnant des produits de cyclocondensation à partir des 1,4-quinones qui sont à l'origine de la découverte de la structure correcte des oxacirculènes.

Par contre, la toluquinone (2-méthyl-1,4-benzoquinone) est moins réactive et réagit beaucoup plus lentement dans des conditions similaires. Ainsi, au début de la réaction, il y a en solution de la toluquinone, de la toluquinhydrone (dimère analogue au composé **23**) et un produit termoléculaire, identifié comme le trimère phénolique **24**, mais au fur et à mesure que la réaction progresse, les deux premiers disparaissent et seuls des produits termoléculaires et amorphes subsistent.⁴⁵ Le trimère **24** a été obtenu de cette manière avec un rendement de 15% et la

Chapitre 1 : Introduction

détection du dimère quinhydrone au début de la réaction laisse supposer qu'elle est un intermédiaire pour la formation du trimère.⁴⁵⁻⁴⁶

Erdtman a aussi analysé les produits issus de la cyclocondensation de la 1,4-napthoquinone et a trouvé deux produits cristallins : un trimère phénolique semblable au composé **24** et un produit quasi-insoluble dont la structure proposée a été celle du composé **25**. La faible solubilité de ce composé a grandement retardé l'élucidation correcte de sa structure qui, par une collaboration avec Högberg, a finalement été déduite en 1968 par spectrométrie de masse.⁴⁷ Ainsi, la structure tétramérique **26** est suggérée et il s'agit de la découverte du premier tétraoxa[8]circulène.

Suivant sa collaboration avec Erdtman,⁴⁷⁻⁴⁸ Högberg a publié dans les années 1970 une série d'articles portant sur la réaction de cyclocondensation en mettant l'accent sur le mécanisme et sur la synthèse de différents oxacirculènes à partir des 1,4-quinones-2,3-disubstituées.^{46, 49-51} Ainsi, au tableau 1.1 sont comptabilisés les rendements obtenus d'oxacirculènes **27** et de trimères phénoliques **28** par les deux méthodes A et B montrées au schéma 1.7.

Il est important de noter que ces rendements en oxacirculènes sont pour des produits qui ne sont pas complètement purifiés étant donné la très faible solubilité des structures planes conjuguées. D'autre part, les trimères phénoliques ont été isolés sous forme de diacétates par une acétylation réductive (Zn / Ac₂O / pyr) des produits bruts.

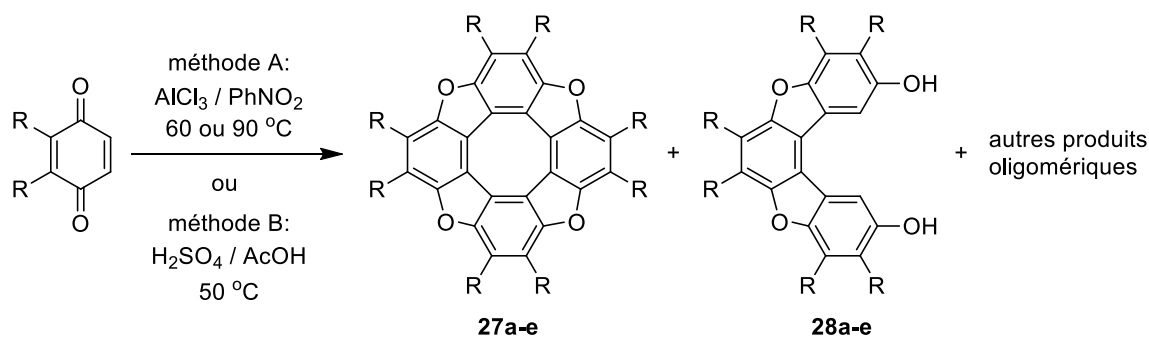


Schéma 1.7: Conditions utilisées (méthode A ou B) par Högberg et Erdtman^{46, 48-49} pour obtenir des oxacirculènes et des trimères phénoliques à partir des différentes 1,4-quinones.

Tableau 1.1: Rendements obtenus pour la réaction de cyclocondensation du schéma 1.7

Composé	Substituants R	Méthode A ^a :	Méthode B ^a :		Références
		Rend. de 27	Rend. de 27	Rend. de 28	
a	H	0%	0,1 – 0,2%	5%	46, 48
b	Me	70%	54% ^b	30% ^b	46
c	Pr	67%	4% ^b	58% ^b	46
d		39%	—	—	46
e		82%	52%	15%	49
			45% ^b	33% ^b	

a : Méthode A : $\text{AlCl}_3 / \text{PhNO}_2$ 60 ou 90 °C; Méthode B : $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{AcOH}$. *b* : Réaction effectuée avec 0,5 éq. de l'hydroquinone correspondante présente initialement. Rend. = rendement.

La méthode A ($\text{AlCl}_3 / \text{PhNO}_2$) a été mise au point par Marschalk⁵² pour obtenir un bon rendement en naphtyloxacirculène **27e** et Högberg a appliqué avec succès ces conditions à d'autres quinones pour obtenir les composés **27b-d**.^{46, 48-49} Étant donné qu'il s'agit d'une réaction complexe, les rendements sont variables sans pouvoir établir une tendance claire en fonction de la nature des groupes R. Dans certains cas, avec la méthode B ($\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{AcOH}$) la cyclocondensation a été effectuée en présence de l'hydroquinone correspondante à 0,5 éq. par

rapport à 1 éq. de quinone. Cela a affecté le ratio des rendements de **27** et de **28** malgré que la cyclocondensation se produit aussi en absence d'hydroquinone ajoutée. Par exemple, une plus grande quantité de trimère **28e** a été obtenue en présence d'hydroquinone (33% vs 15%).

Lorsque R = H (1,4-benzoquinone), les rendements en trimère **28a** et en oxacirculène **27a** ont été très bas en raison de la symétrie du réactif de départ qui peut réagir pour donner des produits de condensation linéaires. Par opposition, la présence de groupes autres que H aux positions 2 et 3 permet de diriger la réaction pour favoriser la formation de **27** et de **28** dans les cas **b** à **e** dans le tableau 1.1. Toutefois, certaines quinones telles que la 2,3-dichlorobenzoquinone, la 2,3-diméthoxybenzoquinone et la 1,4-anthraquinone n'ont pas fourni de produits de cyclocondensation.⁴⁸

1.4.2 Mécanisme détaillé

L'étude du mécanisme de la réaction de cyclocondensation est compliquée par deux grands facteurs. D'abord, les quinones peuvent participer à de diverses réactions : des additions 1,2 (sur le carbonyle) ou des additions-1,4 (additions de Michael), des oxydoréductions, des cycloadditions de Diels-Alder et d'autres. Ensuite, la réaction peut se produire sans l'ajout d'hydroquinone et il faut donc trouver un nucléophile au départ qui peut être généré dans les conditions réactionnelles afin d'initier la réaction. En se basant principalement sur les travaux de Högberg^{46, 49-50, 53} et, à une moindre mesure, ceux de Hewgill et Kennedy,⁵⁴ le mécanisme proposé est montré en deux parties aux schémas 1.8 et 1.9.

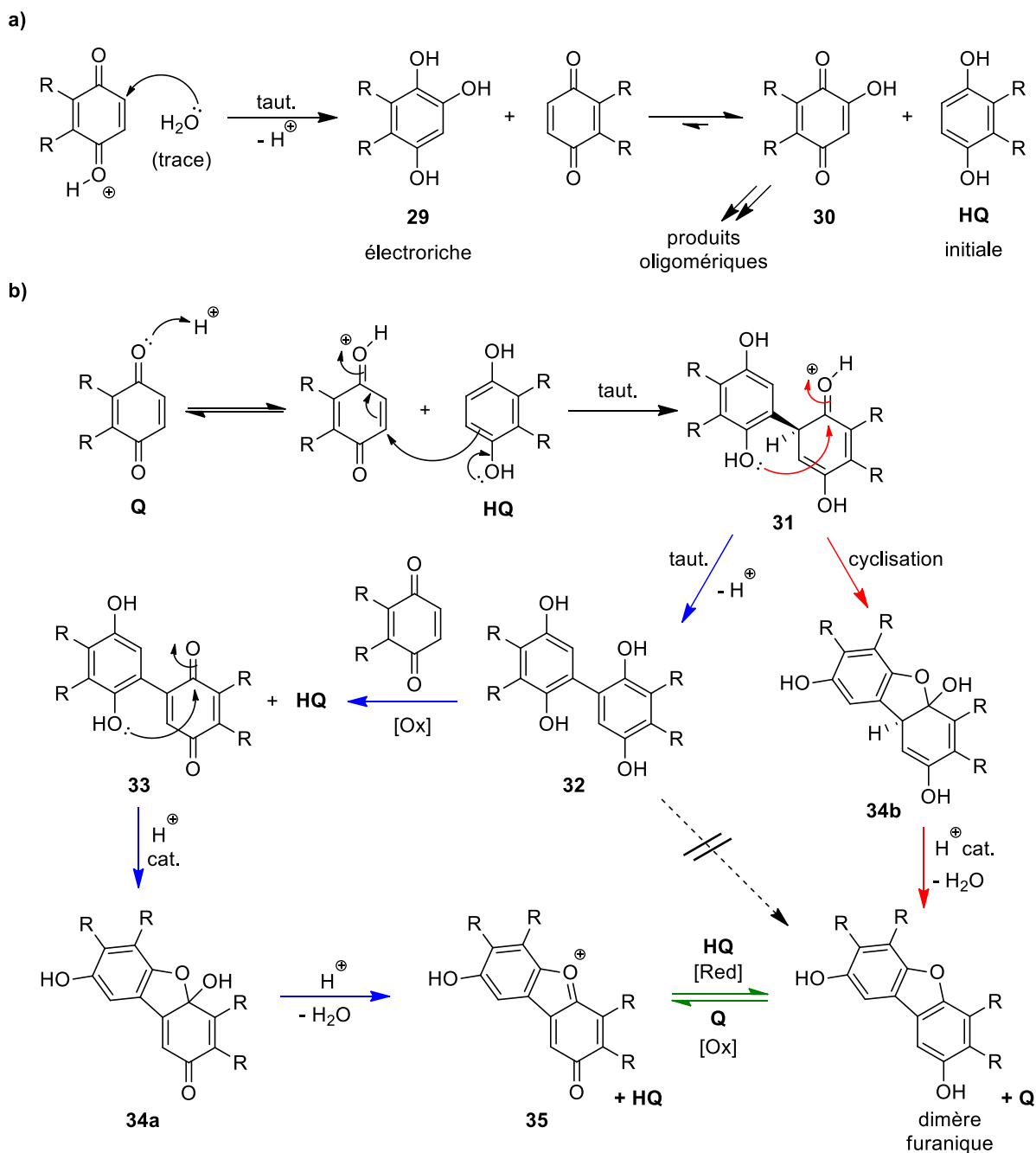


Schéma 1.8: Mécanisme pour la formation du dimère furanique. taut. = tautomérisation.

Ainsi, Högberg suggère que l'hydroquinone est présente initialement en tant qu'impureté ou elle peut être ajoutée au mélange réactionnel contenant la 1,4-quinone pour commencer la

Chapitre 1 : Introduction

cyclocondensation. Il est possible qu'elle soit produite par l'addition 1,4 d'eau présente à l'état de trace tel qu'illustré au schéma 1.8a. Cette addition forme le benzène-1,2,4-triol (**29**) qui, étant électroriche, subit une oxydation par la quinone de départ pour donner l'hydroxyquinone **30** et l'hydroquinone initiale **HQ**. L'addition de petites quantités de **HQ** permet pour la cyclocondensation de la toluquinone et de la 2,3-diméthylquinone d'accélérer la réaction et d'obtenir des produits plus propres.⁵³

Suivant la protonation de la 1,4-quinone **Q** par un acide fort, l'hydroquinone s'additionne en mode 1,4 pour fournir après tautomérisation la cétone **31** qui peut tautomériser pour donner la dihydroquinone **32** selon le chemin indiqué en bleu au schéma 1.8b. Cette dernière peut se faire oxyder par la quinone de départ pour fournir la quinhydrone **33** et de l'hydroquinone qui peut revenir au tout début de la réaction. À partir de la quinhydrone, la formation du cycle furanique s'effectue par la formation de l'hémicétal **34a**, catalysée en milieu acide,⁵⁴ suivie d'une déshydratation pour donner le dimère oxydé cationique **35**. Dans le cas où la tautomérisation de **31** est lente, il est possible qu'une cyclisation directe à l'hémicétal **34b** se produise par le chemin en rouge. Une déshydratation de ce dernier donne directement le dimère furanique qui a été observé dans les expériences de Högberg. Il faut aussi noter que la déshydratation directe de **32** pour donner ce dimère, dénotée par la flèche pointillée, requiert des conditions drastiques⁵⁵ (HBr / H₂O reflux) et donc, ne se produit pas ici.⁴⁹ D'autre part, la structure **35** et le dimère furanique peuvent s'interconvertir par des réactions d'oxydation et de réduction avec **Q** et **HQ** respectivement tel qu'indiqué en vert.

poursuit par la formation d'un autre cycle furanique par les deux chemins indiqués auparavant : par le chemin bleu comportant des oxydoréductions ou par le chemin direct rouge. Avec le premier, la dihydroquinone **36** subit une oxydation à la quinone **Q** pour donner la quinhydrone **37** et une déshydratation fournit le trimère oxydé **38**. Avec le chemin rouge, la cétone **39** qui n'a pas encore complètement tautomérisé cyclise directement pour donner le trimère phénolique, observé dans les études de Högberg et Erdtman. Ensuite, les deux trimères possibles subissent la même suite de réactions en incorporant une autre unité quinoïde pour obtenir le tétramère ouvert **40**, dont la forme neutre sans les oxygènes terminaux a une structure hélicoïdale déterminée par XRD.⁵⁶ La cyclisation intramoléculaire par déshydratation de l'intermédiaire **40** fournit enfin l'oxacirculène.

Mis à part l'observation du dimère furanique et du trimère dans les mélanges réactionnels (isolés en tant qu'acétates suivant un parachèvement par acétylation réductive), plusieurs expériences mécanistiques ont été effectuées par Högberg pour supporter ce mécanisme.⁴⁹ Entre autres, lorsque la quinhydrone **33**, issue de la dimérisation de la naphtoquinone, a été assujettie aux conditions $\text{AlCl}_3 / \text{PhNO}_2$, de l'oxacirculène a été isolé. D'autre part, il est possible d'obtenir ce dernier par une réaction du trimère avec de la quinone. Aussi, l'ajout d'un oxydant tel le *p*-chloranil a inhibé la réaction impliquant que l'hydroquinone **HQ** joue un rôle important dans le mécanisme. Dans un autre plan, la nature du solvant est importante puisque tous les réactifs et intermédiaires doivent être en solution; une cyclocondensation de la 1,4-naphtoquinone avec $\text{AlCl}_3 / \text{CS}_2$ faite par Musgrave et Buchan⁵⁷ fournit seulement 2% en oxacirculène, 18% en une biquinone, qui est le dérivé complètement oxydé du composé **33**, et plusieurs autres oligomères oxydés. Toutes ces observations montrent que la réaction de cyclocondensation est une réaction

complexe comme en témoigne le mécanisme proposé et elle est sensible aux conditions réactionnelles telles que la solubilité des intermédiaires.

1.4.3 Tétraoxa[8]circulènes II : Synthèse moderne, propriétés électrooptiques et applications

Les premiers oxacirculènes synthétisés par Högberg et Erdtman⁴⁶⁻⁵¹ dans les années 1970 et les études subséquentes de leurs structures cristallines faites par Söderholm *et al.* ont montré que ce sont des molécules planes ayant de larges surfaces aromatiques.^{56, 58} Cependant, cette planarité leur confère aussi une très faible solubilité rendant leur purification et caractérisation difficiles, et ces caractéristiques réduisent considérablement leurs applications potentielles. La découverte des fullerènes en 1985 par Kroto *et al.*⁵⁹ et la recherche de nouveaux matériaux π -conjugués pouvant s'auto-assembler pour des applications dans le domaine de l'électronique organique⁶⁰ ont engendré en revanche un nouvel intérêt au XXI^e siècle pour la chimie des circulènes. Par conséquent, il est important de solutionner les problèmes de solubilité, de purification et de caractérisation rencontrés dans les premiers exemples énoncés à la section 1.4.

En 2000, Christensen et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse des premiers oxacirculènes bien solubles à partir de 1,4-benzoquinones ayant de longues chaînes alkyles aux positions 2 et 3. L'objectif de cette étude était de tester si ces composés pourraient former des cristaux liquides discotiques.⁶¹ Dans leur synthèse montrée au schéma 1.10, ils ont introduit de nouvelles conditions douces ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ / CH_2Cl_2) pour la cyclocondensation ainsi qu'une nouvelle méthode pour préparer des quinones 2,3-disubstituées.

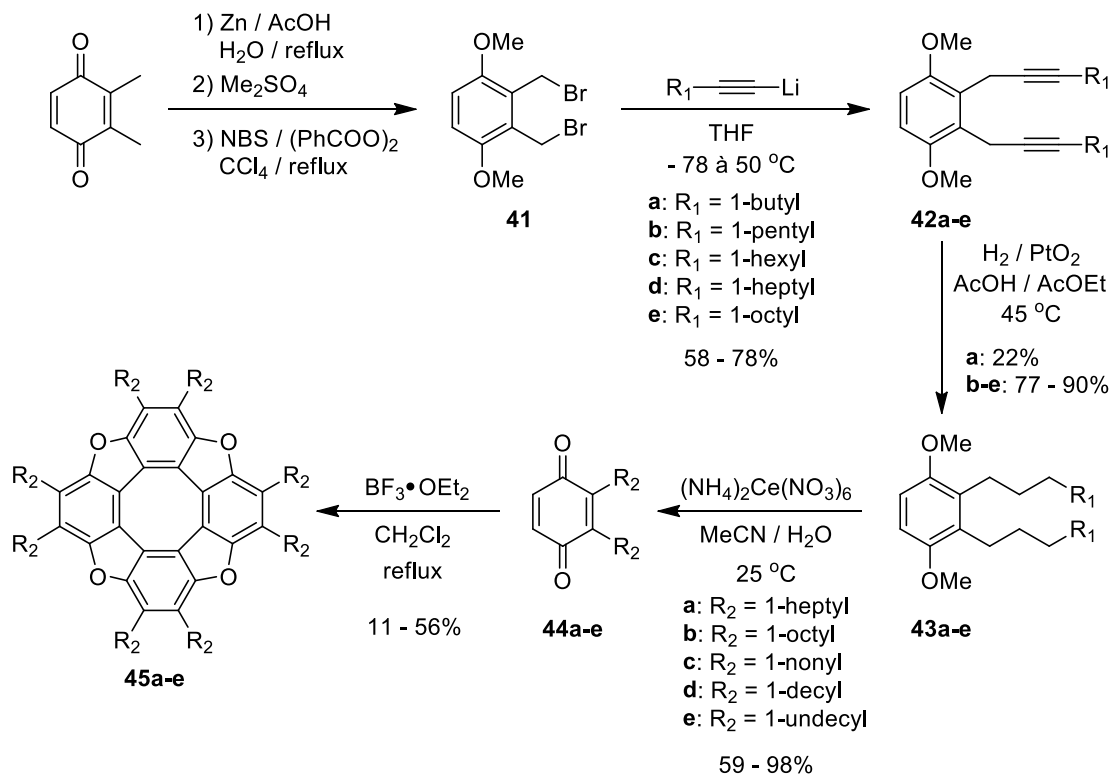


Schéma 1.10: Synthèse des oxacirculènes solubles ayant des chaînes alkyles par Christensen *et al.*⁶¹
NBS = N-bromosuccinimide.

La synthèse débute avec la 2,3-diméthyl-1,4-benzoquinone qui se prépare à partir de l'*o*-xylène par nitration, réduction du groupe nitro et oxydation de l'amine en quinone.⁶² Ensuite, cette quinone est réduite en hydroquinone avec du zinc, suivie d'une méthylation et d'une bromation radicalaire pour fournir le 2,3-bis(bromométhyl)-1,4-diméthoxybenzène (**41**).⁶²⁻⁶³ Par la suite, Christensen *et al.* ont alkylé les acétylures de lithium préparés *in situ* avec *n*-BuLi et différents alcynes pour obtenir les diynes **42a-e** avec de bons rendements. La réduction avec le catalyseur d'Adams (PtO₂) a fourni les diméthoxybenzènes **43a-e** qui ont par la suite été oxydés avec le nitrate d'ammonium cérique ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou CAN) pour donner les quinones **44a-e** ayant

de longues chaînes alkyles allant de 7 à 11 carbones. Enfin, les oxacirculènes solubles **45a-e** ont été préparés avec des rendements bas à modérés par cyclocondensation au $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.⁶¹

Ces oxacirculènes ainsi que celui ayant des chaînes propyles **27c**, préparé auparavant par Högberg et Erdtman,⁴⁶ ont été étudiés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ainsi, les composés **45a** à **45d** qui ont de 7 à 10 carbones dans leurs chaînes latérales ont une phase cristalline liquide (LC) atteinte à 193 °C (**45a**) baissant avec l'élongation des chaînes jusqu'à 133 °C (**45d**) avant de fondre totalement (état isotrope). Les oxacirculènes **27c** et **45e** qui ont les chaînes latérales les plus courtes et les plus longues ont fondu sans passer par une phase LC. La plage de températures pour la phase LC, définie comme la différence entre la température de fusion et celle de l'atteinte de la phase LC, varie de 21 à 32 °C; il s'agit donc de plages restreintes de cristallinité liquide.⁶⁴ Malgré cela, cette stratégie d'ajouter de longues chaînes alkyles montre qu'il est possible de préparer des cristaux liquides discotiques avec des oxacirculènes.

Poursuivant sur cette idée, le groupe de Christensen a aussi préparé quatorze ans plus tard les oxacirculènes **48c-e** dont la synthèse abrégée montrée au schéma 1.11.⁶⁴

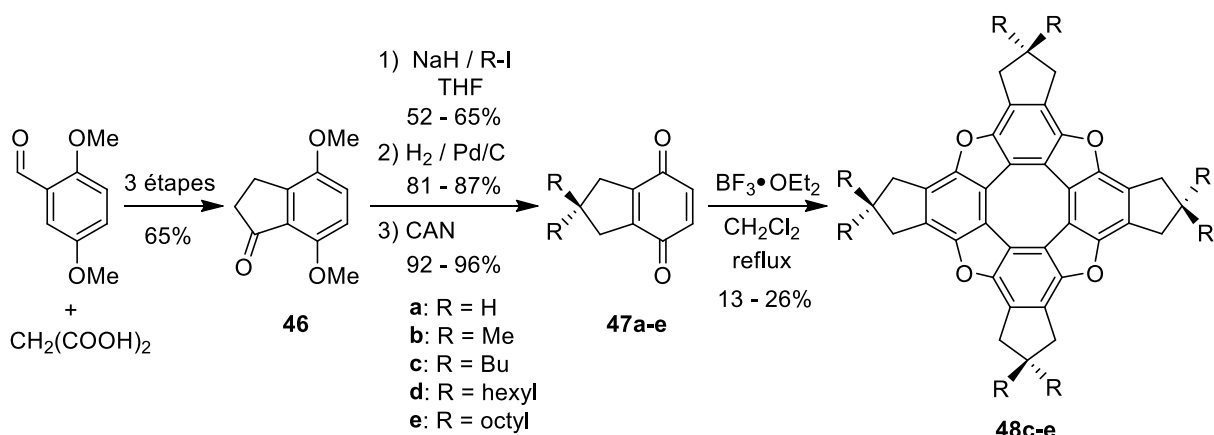


Schéma 1.11: Synthèse des oxacirculènes à doubles chaînes alkyles par les groupes de Mejlsoe et de Christensen.⁶⁴ CAN = nitrate d'ammonium cérique.

L'ajout d'espaceurs de cyclopentane et de chaînes alkyles émanant quasi-perpendiculairement du plan conjugué des composés **48c-e** a été effectué par les chercheurs dans l'espoir de diminuer le point de fusion pour atteindre la phase LC des composés. Le but a été d'étendre de cette manière la plage de températures entre la fusion initiale, qui donne lieu aux phases LC discotiques, et la fusion finale isotrope. En effet, les chaînes alkyles géminales quasi-perpendiculaires devraient défavoriser l'association intermoléculaire induite par les interactions π - π entre les plans des molécules. L'étude des trois oxacirculènes **48c-e** par DSC n'a malheureusement pas montré de phase cristalline liquide. Malgré tout, l'alkylation de **46** avec des réactifs autres que les iodoalcanes permet en principe d'accéder à d'intéressantes quinones 2,3-disubstituées.

Une autre façon d'augmenter la solubilité est l'addition de groupes volumineux tels les t-butyles qui réduisent les interactions $\pi \cdot \pi$ entre les plans polycycliques conjugués. En 2004, Rathore et Abdelwahed, ont exploité cette stratégie pour préparer des oxacirculènes ayant des bicycloalcanes comme groupes latéraux.⁶⁵ Leur synthèse, montrée au schéma 1.12, ne révèle que les rendements pour la cyclocondensation finale.

Ainsi, une réaction de Diels-Alder entre la 1,4-benzoquinone et le cyclopentadiène **a** ou le 1,3-cyclohexadiène **b** a été effectuée pour donner les adduits **49a** et **49b**. À titre indicatif, le composé **49a** peut être préparé à grande échelle (164 g) avec d'excellents rendements de 94 à 97%.⁶⁶ Ensuite, suivant une méthodologie inspirée de Schmid et Rabai⁶⁷, les adduits ont été acétylés puis hydrogénés pour fournir les diesters **50a-b**. L'hydrolyse acide de ces derniers a donné les hydroquinones qui ont subi une oxydation à l'oxygène catalysée par le NO₂ pour obtenir les quinones **51a-b**. Cette oxydation a été développée par Kochi, et donne généralement des

rendements quantitatifs.⁶⁸ Enfin, la cyclocondensation avec $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a permis de préparer les oxacirculènes **52a** (en tant que mélange inséparable d'isomères) et **52b**.

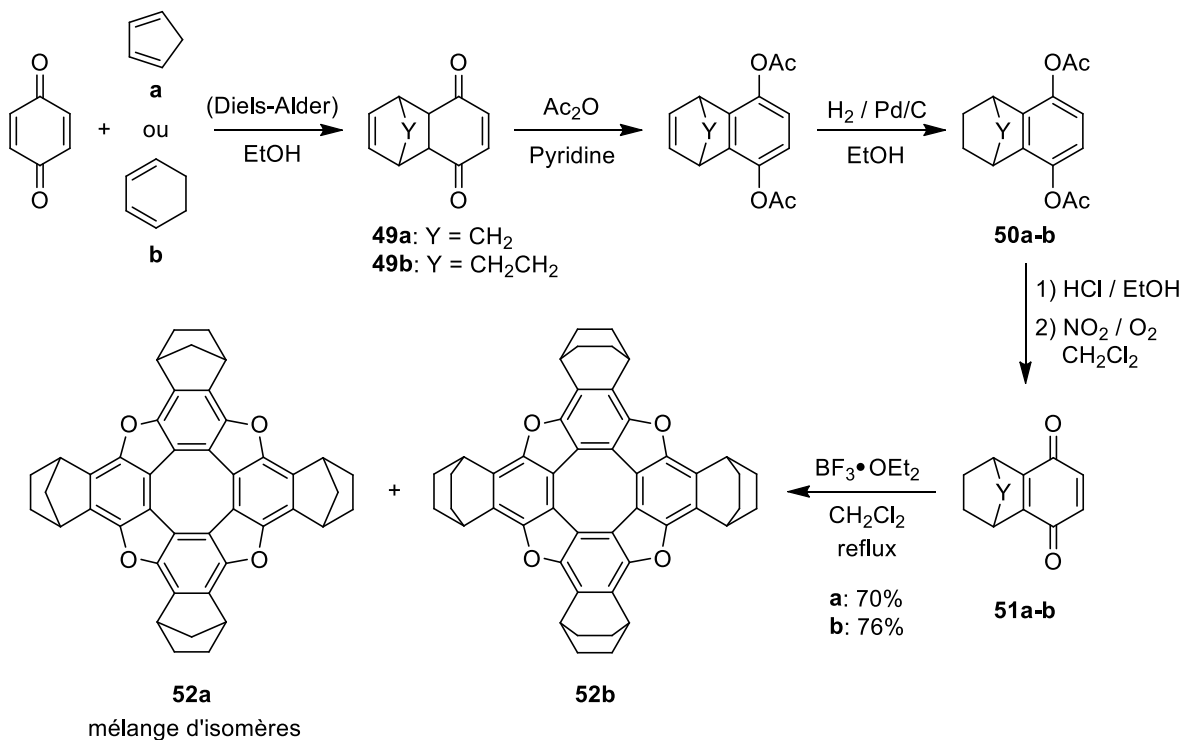


Schéma 1.12: Synthèse des oxacirculènes ayant des substituants bicycloalcanes par Rathore et Abdelwahed⁶⁵ en utilisant la réaction de Diels-Alder pour préparer les 1,4-quinones-2,3-disubstituées de départ.

Le groupe de Rathore a ensuite analysé les propriétés spectroscopiques et électrochimiques du mélange d'isomères **52a** et de **52b**. Les deux spectres d'absorption UV-Vis, montrés à la figure 1.8a, sont très similaires pour les deux composés montrant la faible influence des substituants.

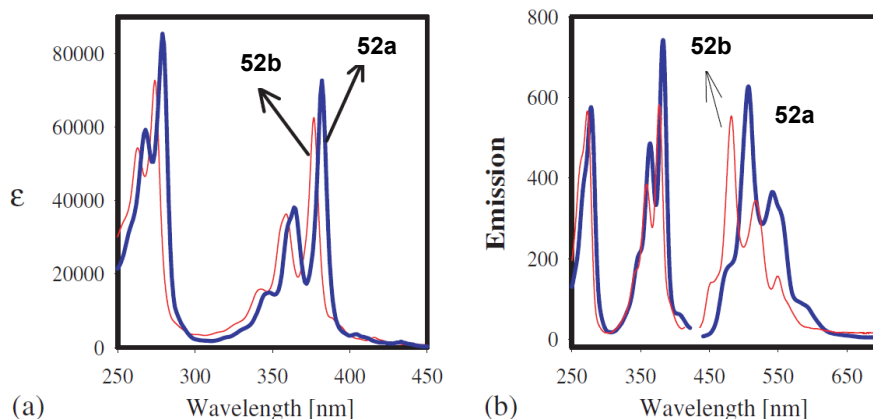
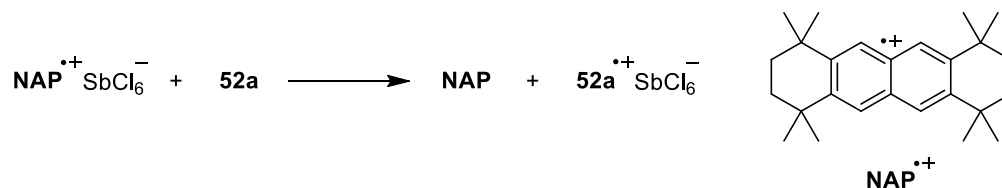


Figure 1.8: Propriétés optiques des oxacirculènes de Rathore. a) Spectres d'absorption UV-Vis pris dans le CH₂Cl₂ des oxacirculènes **52a** (en bleu) et **52b** (en rouge). b) Spectres d'excitation et d'émission de **52a** (en bleu) et **52b** (en rouge). Figure tirée et adaptée de la référence 65.

Il y a deux séries de bandes d'absorption à $\lambda_{\max} \approx 270$ nm et à $\lambda_{\max} \approx 380$ nm qui présentent deux transitions électroniques avec une structure fine bien définie. Dans celles-ci, les bandes plus fines montrent des transitions vibroniques; c'est-à-dire dont les états vibrationnels diffèrent d'une bande fine à l'autre au sein de la même transition électronique. Les spectres d'émission montrés à la figure 1.8b présentent cette même structure fine avec des bandes dont la différence d'énergie est $\Delta\nu \sim 1300$ cm⁻¹. D'autre part, la structure fine de bandes vibroniques ainsi que le fait que les spectres d'excitation soient identiques aux spectres d'absorption montrent la rigidité des oxacirculènes qui est typique de plusieurs PAHs. En effet, les spectres d'absorption UV-Vis des [8]circulènes **22a-f** de Whalley *et al.*, montrés au schéma 1.4, sont très similaires à ceux ci-dessus.³⁸

Dans un autre plan, Rathore et Abdelwahed ont également examiné le comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique dans le CH₂Cl₂. Leur étude a révélé deux oxydations réversibles à 1,09 et 1,38 V pour l'oxacirculène **52a** et à 1,10 et 1,49 V pour le

mélange d'isomères **52b** par rapport à l'électrode à calomel saturé (SCE). Cette réversibilité ainsi que la stabilité générale des oxacirculènes ont poussé Rathore et son groupe à essayer de préparer des radicaux-cations selon la réaction suivante.



Avec l'oxydant organique **NAP^{•+}**, le radical cation **52a^{•+} SbCl₆⁻** a été préparé de manière quantitative. La réaction a été suivie par absorption UV-Vis et montre plusieurs points isobestiques, signifiant qu'il s'agit d'un processus simple et efficace. Ce radical cation ainsi que **52b^{•+} SbCl₆⁻** sont persistants à température ambiante. Ils peuvent aussi être préparés par oxydation directe avec **SbCl₅** pour être ensuite isolés sous forme de sels de **SbCl₆⁻** en tant que poudres microcristallines.⁶⁵

Récemment, Pittelkow et son groupe ont synthétisé deux oxacirculènes tétra-*tert*-butylés par cyclocondensation de la 2-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone.⁶⁹ Ils ont étudié par UV-Vis l'agrégation en solution (1,2-dichloroéthane) du mélange d'oxacirculènes et ont déterminé qu'elle suit un mécanisme coopératif; l'étape lente est d'abord la formation d'un dimère et ensuite la « polymérisation » est rapide.

En 2010, le même groupe de Pittelkow a poussé l'étude des oxacirculènes solubles encore plus loin en fabriquant et en étudiant des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) bleues avec des oxacirculènes comme composantes fluorescentes.⁷⁰ En utilisant les conditions douces (**BF₃•OEt₂** / **CH₂Cl₂**), la cyclocondensation a été effectuée sur un mélange 1:1 de la naphthoquinone et de la bis(2,3-undécyl)-1,4-benzoquinone pour donner tous les oxacirculènes

mixtes possibles montrés au schéma 1.13. Le composé **4N** insoluble a été séparé par filtration et les autres ont été isolés et purifiés attentivement par chromatographie sur colonne avec élution par gravité pour donner 8 à 20 mg de chacun des oxacirculènes **4B**, **3B1N**, **1B3N** et des isomères *o*-**2B2N** et *p*-**2B2N**. Leur comportement photophysique a été investigué par spectroscopie UV-Vis par absorption et par émission tel qu'illustré à la figure 1.9.

Les spectres d'absorption (lignes pleines) sont similaires à ceux obtenus par Rathore⁶⁵ à la figure 1.8 avec les mêmes transitions vibroniques présentes aussi dans les spectres d'émission (lignes pointillées). Deux différences s'imposent toutefois. D'une part, les composés autres que **4B** ont des spectres d'absorption plus compliqués que ce dernier et ils comportent plus de transitions électroniques. D'autre part, la fluorescence des composés comportant une unité naphthalène (tous excepté **4B**) est fortement déplacée vers les longueurs d'ondes bleues avec les pics d'émission à quasiment la même énergie que ceux d'absorption. Les chercheurs suggèrent que ces observations s'expliquent par la plus basse symétrie des composés avec les naphthalènes. Donc, ces composés fluorescent dans le bleu alors que **4B** fluoresce plutôt dans le vert.

Ensuite, les rendements quantiques ont aussi été mesurés et se sont très avérés variables, allant de 9% pour **4B** jusqu'à 83% pour *p*-**2B2N**. Les temps de vie de fluorescence τ observés pour tous les oxacirculènes solubles ont pu être décrits par une combinaison de deux composantes avec différentes contributions à la fluorescence totale. La première composante ($\tau = 3.1$ à 5.5 ns) est courte et contribue majoritairement alors que la seconde composante ($\tau = 5.7$ à 10.0 ns) est plus longue et minoritaire. Le composé **3B1N** fait exception en ayant un seul temps de vie intermédiaire ($\tau = 7.2$ ns).

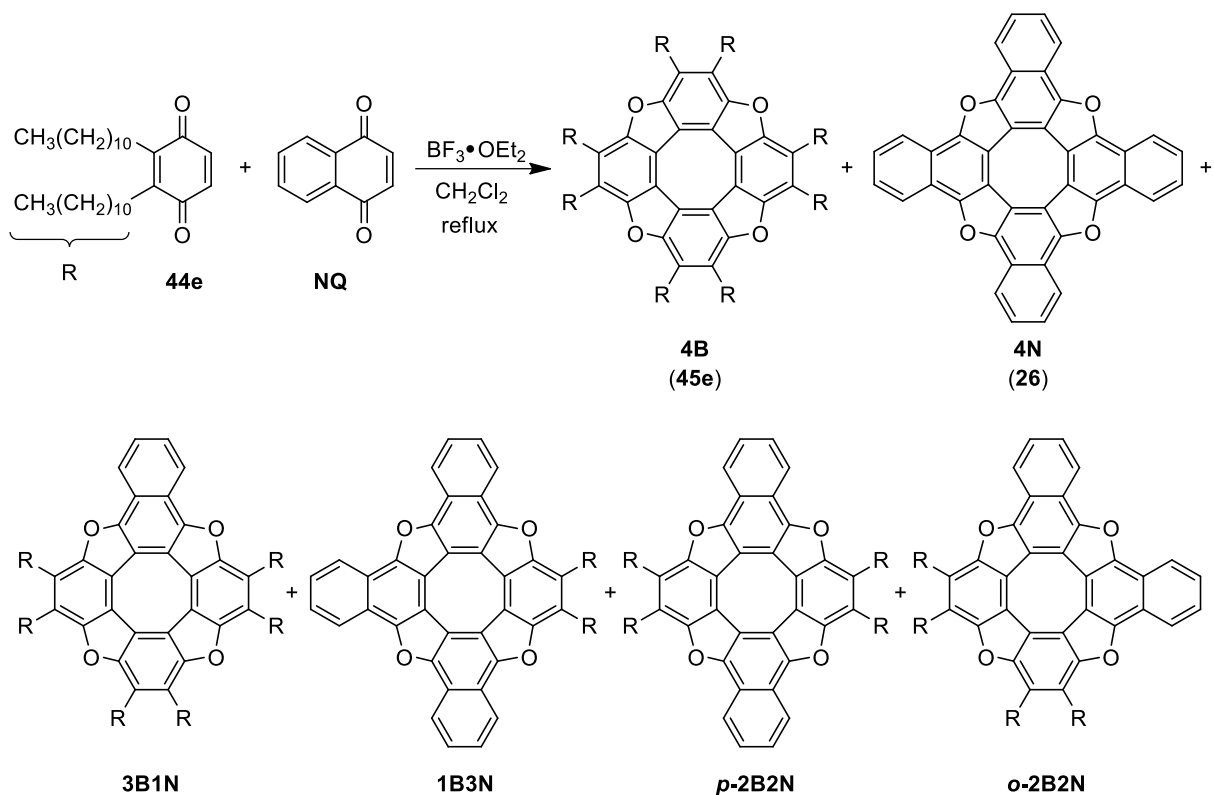


Schéma 1.13: Synthèse des oxacirculènes mixtes par cyclocondensation de la naphtoquinone avec la bis(2,3-undécyl)-1,4-benzoquinone effectuée par Pittelkow et ses collaborateurs.⁷⁰

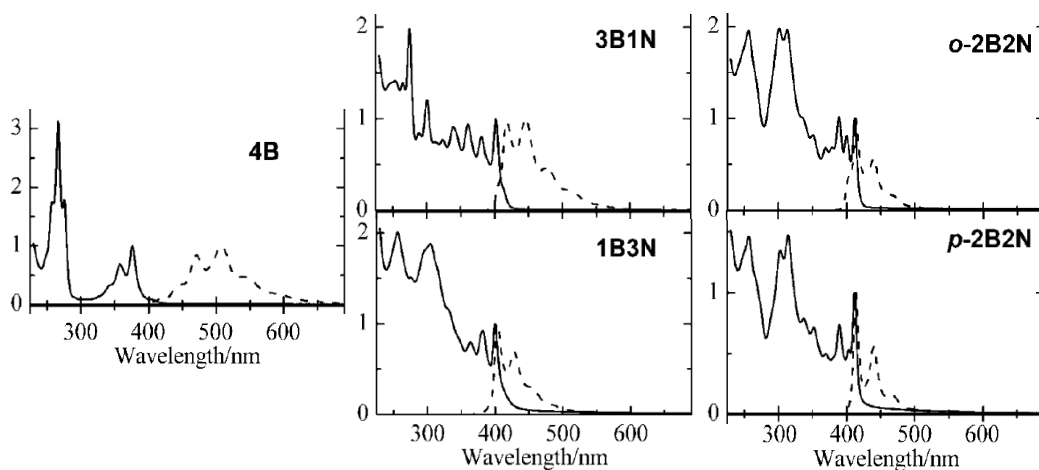


Figure 1.9: Spectres UV-Vis d'absorption (lignes pleines) et de fluorescence (lignes pointillées) des oxacirculènes mixtes issus de la cyclocondensation de la naphtoquinone avec la 2,3-undécyl-1,4-benzoquinone. Figure tirée et adaptée de la référence 70.

Les chercheurs stipulent que la présence de deux contributions à l'émission peut être expliquée par le déclin de fluorescence provenant d'états électroniques excités ayant des niveaux d'énergie proches. D'autre part, les temps de vie observés (de l'ordre de la nanoseconde) sont courts, supportant la thèse que l'émission est de la fluorescence.

Les chercheurs ont aussi étudié le comportement électrochimique par voltampérométrie cyclique à ondes carrées. Ils ont observé des oxydations comme Rathore; par exemple, le composé **4B** s'oxyde, mais ils ont aussi pu réduire trois fois tous les composés à des potentiels variant de -2.81 V à -2.38 V vs ferrocène/ferrocénium dans le CH_2Cl_2 .

Finalement, les chercheurs ont préparé des dispositifs OLED avec les différents oxacirculènes et les couleurs de la lumière produite par électroluminescence (EL) des dispositifs est montrée par le diagramme à la figure 1.10c. Étant donné que le composé **4B** a le potentiel d'oxydation le plus élevé comparé aux autres oxacirculènes, sa EL sera déplacée vers le bleu comme l'illustre la figure 1.10a. De cette façon, cette OLED contenant le composé **4B** comme composante fluorescente a été la plus intéressante puisque les auteurs voulaient obtenir une OLED bleue.

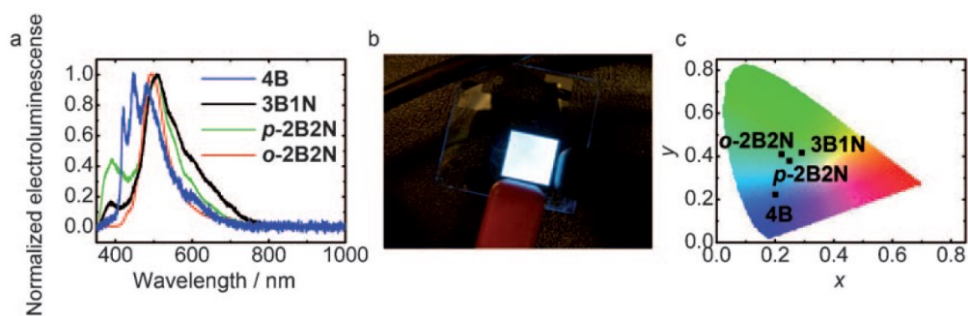


Figure 1.10: a) Spectres d'électroluminescence des OLEDs préparées avec les différents oxacirculènes. b) Photo de la OLED contenant le composé **4B**. c) Coordonnées de couleur pour la EL des dispositifs. Figure tirée et adaptée de la référence 70.

En abrégé, une OLED fonctionne en émettant de la lumière lorsqu'un courant circule à travers le dispositif en appliquant un potentiel donné; c'est l'inverse d'une cellule solaire. Les charges opposées (électrons et trous électroniques) voyagent à partir des électrodes à travers les différentes couches du dispositif et finissent par se rencontrer et s'annihiler, produisant de la chaleur ou de la lumière par électroluminescence, le but étant de favoriser cette dernière. La EL provient donc du transfert de charge des autres couches à l'oxacirculène. Pittelkow et son groupe notent que les intensités de lumière obtenues sont moyennes au voltage maximal opérationnel et la OLED contenant le composé **4B** produit une intensité lumineuse de $276 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ à 10 V. Les comparaisons avec les autres OLEDs non-polymériques sont difficiles toutefois à faire puisque les manières de préparer les couches diffèrent (*spin coating* dans ce cas-ci vs évaporation thermique). En fin de compte donc, les oxacirculènes solubles présentent des motifs intéressants pour être utilisés dans des dispositifs optoélectroniques.⁷⁰

1.5 Synthèse de 1,4-benzoquinones-2,3-disubstituées à l'aide de la réaction de Diels-Alder

Pour obtenir des oxacirculènes par cyclocondensation des quinones, il faut être en mesure de synthétiser aisément les 1,4-quinones 2,3-disubstituées de départ. Il n'existe pas de méthodes générales pour cela et les méthodes employées impliquent souvent plusieurs étapes comme tel que montré aux schémas 1.10, 1.11 et 1.12. Malgré cela, la réaction de Diels-Alder, qui est une cycloaddition [4 + 2], permet de faire des adduits à partir d'un diène et d'un diénophile (alcène) et elle peut être utilisée pour faire rapidement des quinones 2,3-disubstituées.

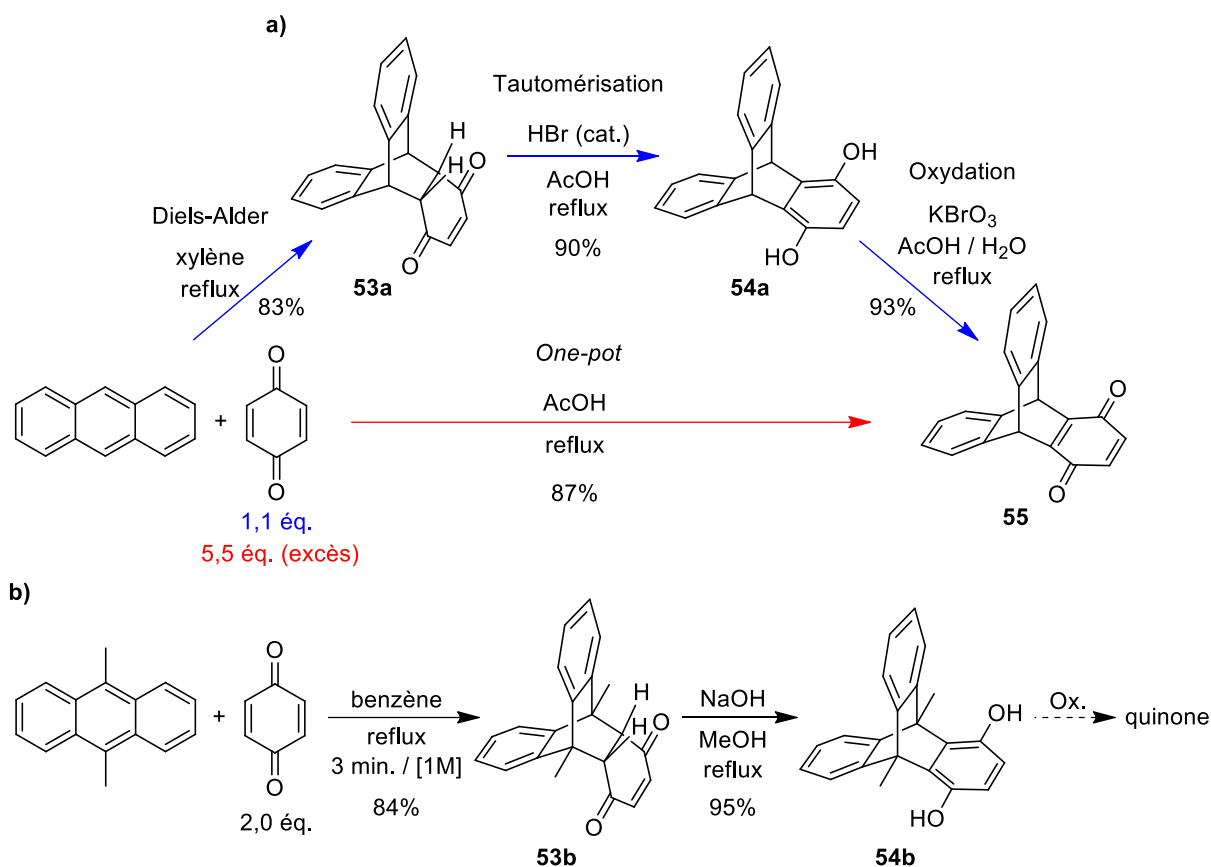


Schéma 1.14: Préparation des triptycène-1,4-quinones par cycloaddition de Diels-Alder, tautomérisation et oxydation. a) Synthèse en trois étapes (en bleu) et voie directe one-pot (en rouge). b) Synthèse de la 9,10-diméthyltriptycène-1,4-hydroquinone avec tautomérisation basique.

Ainsi, un tel cas d'une réaction de Diels-Alder est montré au schéma 1.14a par le chemin bleu pour préparer l'adduit **53a** à partir de l'anthracène et la 1,4-benzoquinone en les faisant bouillir dans le xylène. Cet adduit peut être tautomérisé en milieu acide pour donner l'hydroquinone **54a** et celle-ci peut subir une oxydation avec du KBrO₃ pour donner la triptycène-1,4-quinone **55** qui a servi à Bartlett *et al.* pour faire le triptycène.⁷¹ Cette stratégie en trois étapes donne des bons rendements mais elle nécessite l'isolation de chaque intermédiaire ce qui a poussé d'autres chercheurs à trouver une voie plus directe. Tel qu'indiqué au schéma 1.14a en rouge, le groupe

de Kurreck⁷² a développé une méthode *one-pot*, généralisée par Zhu et Chen,⁷³ où les réactions de Diels-Alder, de tautomérisation et d'oxydation se produisent dans le même milieu. L'emploi d'un solvant protique permet la tautomérisation et la benzoquinone en excès sert d'oxydant. Dans un autre plan, Theilacker *et al.*⁷⁴ ont préparé une série d'adduits de Diels-Alder avec la benzoquinone et des dérivés d'anthracène. Par exemple, au schéma 1.14b est montrée la réaction très rapide de 3 min. avec le diène 9,10-diméthylanthracène pour donner l'adduit **53b**. La nature électroriche du diène ainsi que la haute concentration de 1 M, considérant que c'est une réaction bimoléculaire, ont permis de grandement l'accélérer. D'autre part, une tautomérisation basique a été utilisée pour obtenir l'hydroquinone **54b**.

Mis à part ces triptycènes quinones simples, il existe une série de dérivés possédant des groupes méthoxy positionnés symétriquement qui pourraient potentiellement donner des oxacirculènes par cyclocondensation. Ces composés, montrés à la figure 1.11a, permettent d'illustrer la particularité de la réaction de Diels-Alder entre la benzoquinone et les anthracènes substitués. La quinone **56a** a été préparée par le groupe de Chen⁷⁵ par une procédure *one-pot* très similaire à celle décrite au schéma 1.14a. Le dérivé diméthylé **56b** n'est toutefois pas connu malgré que l'anthracène de départ, le 2,3,6,7-tétraméthoxy-9,10-diméthylanthracène se prépare aisément en une étape.⁷⁶ Le composé **57** a été isolé en tant qu'intermédiaire pour préparer la triquinone correspondante mais n'a pas été purifié ou caractérisé.⁷³ Ensuite, la quinone **58** ayant des groupes méthoxy aux positions pontantes n'a pas été synthétisée alors que l'adduit **59** préparé avec l'anhydride maléique comme diénophile est connu.⁷⁷

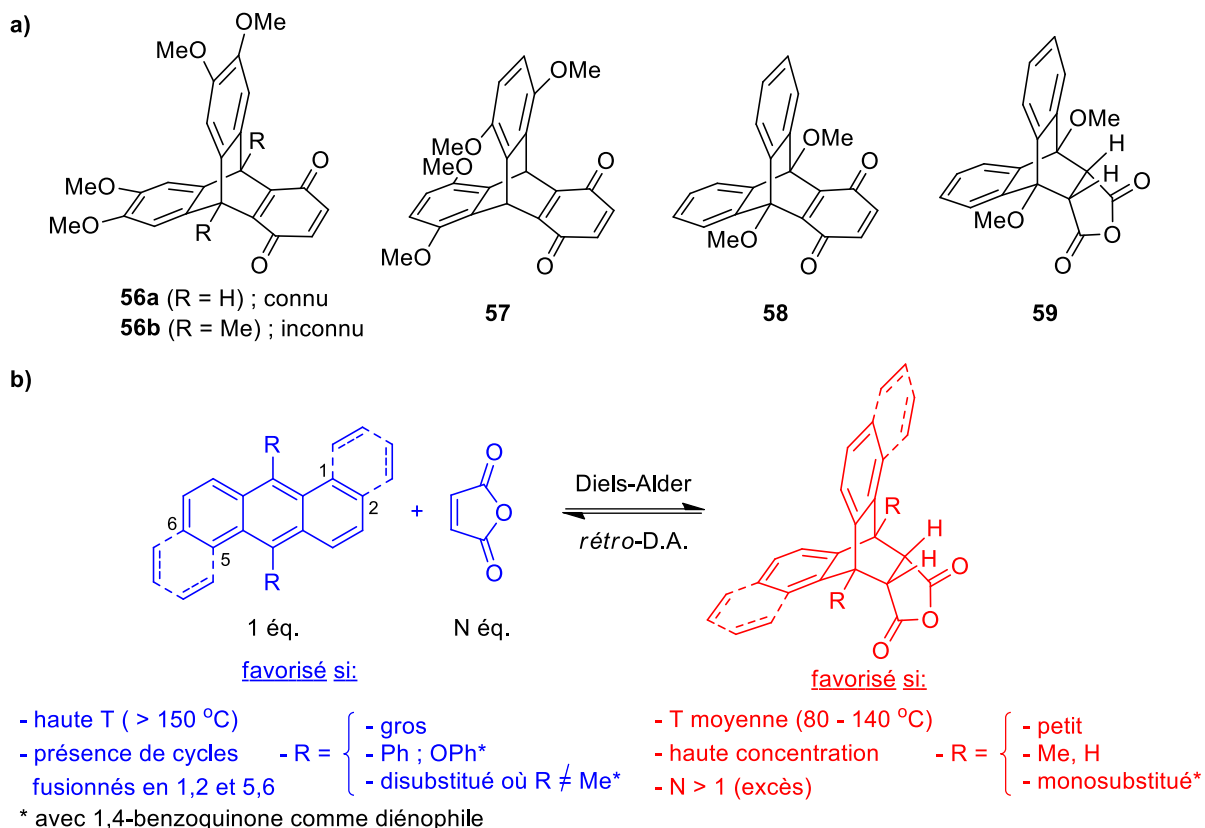


Figure 1.11: Particularités de la réaction de Diels-Alder. a) Triptycène-1,4-quinones et adduit d'anhydride maléique substitués à diverses positions. b) Facteurs influençant chaque côté de l'équilibre formé par la réaction Diels-Alder de l'anhydride maléique et des dérivés d'anthracène. T = température.

Ces observations montrent les différences de réactivité avec le même diène et soulèvent des questions qui exigent une analyse plus poussée de la réaction de Diels-Alder afin qu'elle puisse être efficacement utilisée dans la synthèse de 1,4-quinones substituées qui serviront à la préparation d'oxacirculènes.

Pour clarifier les différentes influences sur la réaction de Diels-Alder avec des dérivés d'anthracène, Kloetzel et Bachmann ont effectué plusieurs expériences avec l'anhydride maléique.⁷⁸ Ils ont montré que la réaction atteint un équilibre dont chaque côté peut être favorisé selon les conditions tel qu'indiqué à la figure 1.11b. De manière générale, un chauffage est

Chapitre 1 : Introduction

souvent nécessaire pour franchir la barrière d'activation et pour transformer le diène et le diénophile (en bleu) en adduit (en rouge). Les réactions de Diels-Alder sont généralement exothermiques, étant donné que trois liens π dans les réactifs (diène et diénophile) sont transformés en deux liens π et un lien σ dans le produit (adduit); l'enthalpie (ΔH) favorise de cette manière la formation de ce dernier. Pour les réactions des anthracènes et d'autres diènes similaires cependant, l'élimination d'un cycle aromatique rend le processus moins exothermique et la formation du produit devient plus difficile. Pour toute réaction de Diels-Alder intermoléculaire, une température trop élevée va favoriser la réaction inverse de *rétro*-Diels-Alder pour des raisons entropiques. Ce problème est encore plus important avec les anthracènes et leurs analogues parce qu'une température assez élevée pour donner une vitesse réactionnelle acceptable risque de créer des conditions dans lesquelles la formation de l'adduit n'est plus favorisée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Pour remédier à cette situation, une bonne stratégie est d'utiliser une haute concentration de réactifs qui va accélérer la réaction puisqu'il s'agit d'un processus bimoléculaire.

Les chercheurs ont aussi noté que si le système aromatique de l'anthracène est étendu par l'ajout de cycles aromatiques fusionnés aux positions 1,2 et 5,6 tel que montré à la figure 1.11b, la réaction devient beaucoup plus lente et l'équilibre favorise les réactifs.⁷⁸ Une stratégie assez générale pour favoriser l'adduit est ainsi d'avoir un excès en diénophile qui permet aux réactions avec des substrats difficiles d'arriver à complétion. Les substituants jouent également un rôle important : les groupes petits tels les méthyles aux positions 9 et 10 accélèrent la réaction alors que les phényles la ralentissent grandement et favorisent le côté gauche de l'équilibre. Theilacker et son groupe ont observé des tendances similaires à celles énumérées ci-dessus avec la benzoquinone comme diénophile.⁷⁴ En plus, ils ont noté que les anthracènes monosubstitués

permettent de faire les adduits correspondants même avec des groupes fortement électroattracteurs comme NO₂ et CN en utilisant un excès de quinone (5 et 10 équ.) et des longs temps de réaction (120 ou 210 h respectivement).

Afin de favoriser les réactions de Diels-Alder avec des diènes aromatiques, il est important de trouver des conditions plus douces avec lesquelles l'adduit se forme à une vitesse adéquate. La catalyse devient alors une option intéressante et il existe à cette fin des conditions pour catalyser la réaction de Diels-Alder par l'addition d'acides de Lewis tels que AlCl₃ / CH₂Cl₂.⁷⁹ Ces dernières sont par contre inadaptées avec la benzoquinone puisque les adduits formés avec celle-ci peuvent tautomériser, s'oxyder et participer à diverses réactions de condensation et d'oligomérisation pour donner des mélanges complexes.

1.6 Structures cristallines pertinentes et étude d'aromaticité par XRD

Une propriété intéressante à regarder pour des grandes molécules polycycliques aromatiques comme les oxacirculènes est la structure moléculaire qui est habituellement obtenue à partir de l'analyse de diffraction des rayons-X (XRD). Les structures obtenues à l'aide de cette technique donnent des informations quant à la forme (planarité/courbure), l'arrangement intermoléculaire, les distances et les angles dans le composé sous étude. Par contre, il faut disposer de cristaux uniques (non-maclés) de bonne qualité pour obtenir de bons résultats.

L'organisation intermoléculaire et les interactions importantes des oxacirculènes classiques **27a** et **27e**, dont les structures sont présentées à la figure 1.12a et b respectivement, seront expliquées dans les pages suivantes.^{56, 58, 80} Ensuite, leur aromaticité sera évaluée par les longueurs des liaisons des cycles, surtout du cœur de COT, ainsi que par d'autres méthodes.

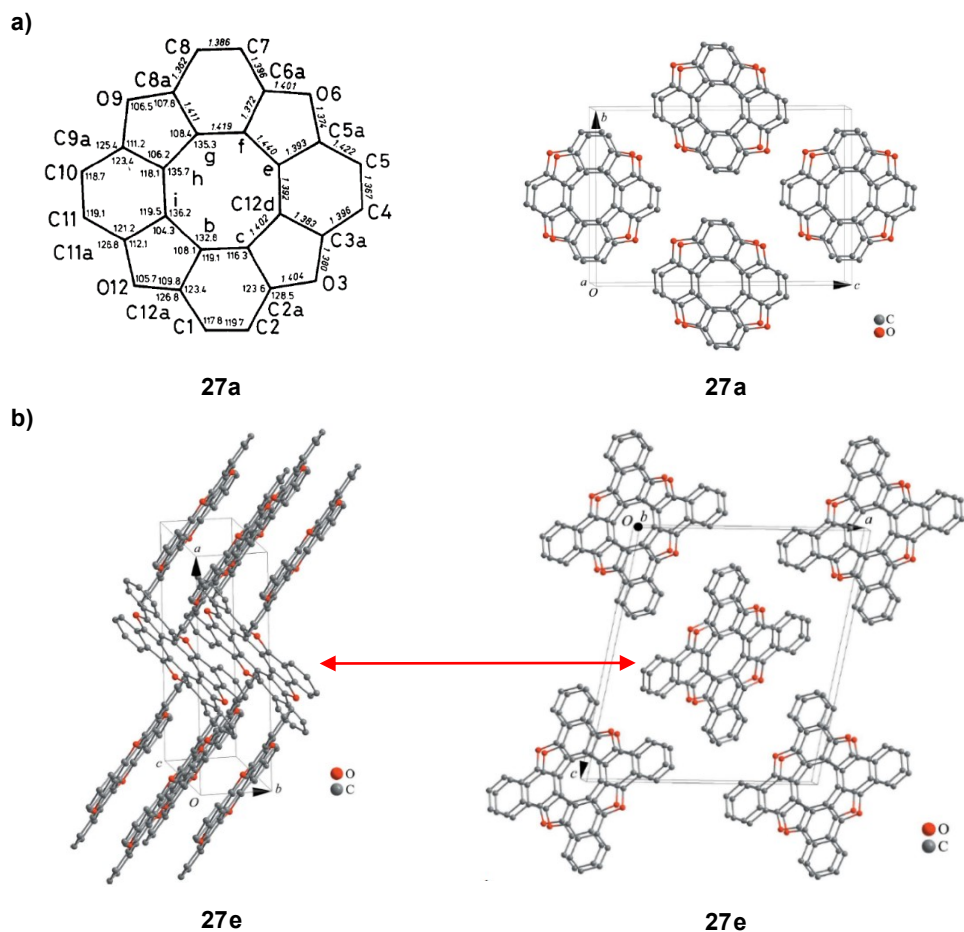


Figure 1.12: Structures cristallines des oxacirculènes classiques. a) Structure moléculaire et maille élémentaire du phényloxacirculène **27a**. b) Maille élémentaire du naphtyloxacirculène **27e**. Figures tirées des références 58 et 80.

1.6.1 Étude des interactions intermoléculaires et conséquences sur la structure cristalline

Après la proposition de la structure tétramérique du naphtyloxacirculène **27e** par spectrométrie de masse par Högberg et Erdtman en 1968⁴⁷, une étude par diffraction-X était nécessaire pour s'assurer de la planarité de cette classe de composés.

Chapitre 1 : Introduction

En 1977, Söderholm, Berg et leurs collaborateurs ont ainsi obtenu par XRD la structure du phényloxacirculène **27a** et ce dernier s'est avéré plan.⁵⁶ Cette structure a été étudiée plus en détail en 1983⁵⁸ et récemment, Twieg et ses collaborateurs ont comparé l'arrangement dans cette structure à celle qu'ils ont obtenu pour le naphtyloxacirculène **27e** tel que montré à la figure 1.12.⁸⁰

Les deux structures sont très similaires puisqu'ils forment des colonnes de molécules empilées les unes sur les autres avec leur surface π plane (empilement- π ou π -stacking). Les contacts rapprochés ou *short contacts* entre deux molécules voisines sont définis comme les distances entre les atomes qui sont plus courtes que la somme des rayons de van der Waals des deux atomes; dans le cas d'un contact C-C, cette somme est de 3,40 Å. Au sens strict, il n'y a pas de tels contacts dans les structures mais le contact le plus court est de 3,41 Å entre les molécules dans les colonnes du composé **27e** (figure 1.12b). Il y a aussi 26 contacts de moins de 3,5 Å, ce qui indique un empilement- π relativement efficace. Les oxacirculènes qui s'empilent de cette façon sont en conséquence des semiconducteurs organiques potentiels,⁸⁰ étant donné que l'empilement- π permet aux charges de circuler plus facilement dans la direction de la colonne. Des interactions similaires ont été observées dans le cas de l'oxacirculène **27a**.

Il y a par contre des différences dans l'orientation des colonnes l'une relativement à l'autre; dans le cas du composé **27e** (figure 1.12b) les molécules dans la colonne du milieu, indiquée par la flèche rouge, sont tournés de 79,3° par rapport aux colonnes voisines alors que dans le cas du composé **27a** (figure 1.12a), les colonnes sont déviées de seulement 20° les unes des autres. Les cœurs plans forment donc des empilements colonnaires, alors que les substituants affectent leur orientation relative.⁸⁰

Les colonnes formées par empilement- π forment un arrangement appelé *herringbone*, qui est très commun chez les molécules polycycliques conjuguées ayant une grande surface aromatique. La structure du naphtyloxacirculène est par conséquent très similaire à celle du coronène, qui est montrée à la figure 1.13a avec les molécules vues de côté.⁸¹

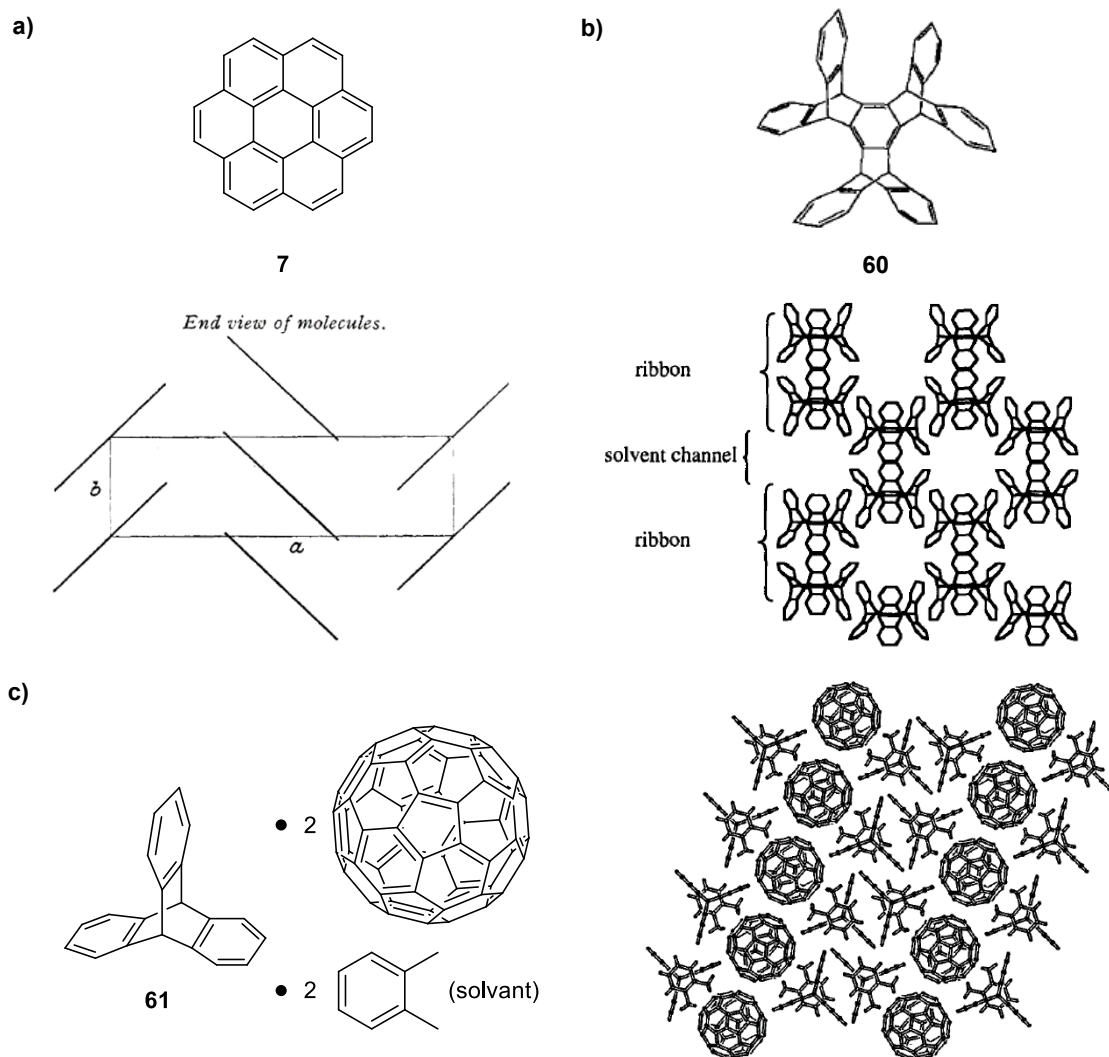


Figure 1.13: Structures cristallines qui montrent différents types d'interactions intermoléculaires. a) Structure du coronène illustrant l'empilement- π de type « herringbone ». b) Introduction d'unités triptycène pour briser cet empilement. c) Exemple d'un cocrystal de C_{60} qui montre la complémentarité géométrique des surfaces π -étendues. Figures tirées et adaptées des références 81, 82 et 83.

Les structures cristallines sont toutefois très sensibles aux substituants et à la nature exacte des molécules composantes et il est donc possible de briser les interactions π - π en introduisant des unités volumineuses non-planes.

Par exemple, l'incorporation d'unités triptycène empêche l'empilement- π dans le cas de l'heptiptycène **60** avec sa structure illustrée à la figure 1.13b. Ce dernier a le même nombre de cycles benzéniques que le coronène mais il cristallise en formant un solvate de chlorobenzène et forme des doubles rubans de molécules séparées de canaux de solvant.⁸² Les contacts principaux dans cette structure sont donc des interactions CH- π entre les hydrogènes du chlorobenzène et les cycles aromatiques de l'heptiptycène, alors que dans le coronène et les oxacirculènes **27a** et **27b** ce sont les contacts π - π entre les surfaces planes.

Outre ces changements supramoléculaires dans la structure cristalline, la présence des unités triptycènes facilite l'incorporation d'autres molécules dans la structure pour former des cocristaux dans lesquels un invité de surface convexe, comme un fullerène (C₆₀), peut se placer dans la cavité concave formée par le triptycène, qui a de cette manière le rôle de l'hôte. Cette chimie dite « hôte-invité » est utilisée pour inciter les molécules à cristalliser de manière prévisible et ordonnée.

Dans cette optique, Feringa et son groupe⁸³ a préparé deux cocristaux de C₆₀ : un avec le triptycène (**61**) qui est montré à la figure 1.13c, et un autre avec l'azatriptycène (N au lieu de C-H en tête de pont). La structure du cocrystal avec le triptycène est formée par une double couche de molécules de triptycène orientées antiparallèlement avec de l'*o*-xylène comme solvant et d'une couche de C₆₀. Les contacts les plus rapprochés entre la surface concave du triptycène et le fullerène sont de 3,27 Å, ce qui est inférieur aux distances dans les cocristaux avec d'autres

hôtes comme les calixarènes (3,51–3,62 Å). Chaque molécule de C₆₀ est entourée de deux triptycènes opposés et les distances C₆₀–C₆₀ sont quant à elles de 3,08 Å. Le changement d'un atome de carbone en tête de pont par un NH (azatriptycène) change toutefois radicalement la structure du cocrystal dans lequel les fullerènes ont un arrangement hexagonal et sont entourés de trois azatriptycènes.⁸³ Ceci est un constat très important : un changement mineur dans la nature des molécules peut provoquer un changement majeur dans la structure des cocristaux ce qui rend la cristallisation basée sur le design rationnel une tâche souvent très difficile. Pour plus de détails, il est possible de consulter la thèse de Raymond, qui décrit et explique différentes structures de cocristaux entre des fullerènes et divers dérivés du triptycène.⁸⁴

1.6.2 Interactions intramoléculaires et évaluation qualitative de l'aromaticité

La diffraction des rayons-X permet aussi d'étudier la structure moléculaire par l'analyse des longueurs de liaisons précises et des angles. Dans le cas des oxacirculènes, cette méthode peut être utilisée pour examiner la nature du cœur de cyclooctatétraène (COT), qui est formellement antiaromatique. Les longueurs des liens dans le cœur COT de l'oxacirculène **27a** varient de 1,392 à 1,440 Å (figure 1.12a) sans alternance de liens simples et doubles (ASD) et dans le cas du composé **27e**, les liaisons du COT présentent une très faible alternance avec les liens « doubles » de 1,412 et 1,416 Å et les liens « simples » de 1,427 et 1,433 Å.^{58, 80} Ces valeurs sont comparables à celles dans le tétraaza[8]circulène, préparé par Osuka et ses collaborateurs,⁸⁵ dans lequel les quatre oxygènes sont remplacés par des azotes. Dans cette molécule analogue aux oxacirculènes, les liens du cœur varient de 1,428 à 1,438 Å sans véritable ASD. Toutefois, dans un dérivé de tétrathia[8]circulène synthétisé et cristallisé par Wong *et al.*, les liens varient

de manière plus marquée (de 1,42 à 1,47 Å) mais sans ASD. Le dérivé analogue tétraséléna n'est plus plan et donc, la comparaison n'est plus pertinente.⁸⁶

Dans un autre plan, il faut mentionner que les liens dans les quatre benzènes du pourtour des oxacirculènes ont des longueurs pour le composé **27a** variant de 1,362 à 1,422 Å avec une moyenne de 1,391 Å et pour la molécule **27e**, de 1,369 à 1,442 Å avec une moyenne de 1,407 Å.^{58, 80} Ces valeurs sont proches de celles du benzène qui sont de 1,39 Å.¹ Les cycles à 6 des oxacirculènes sont donc bien aromatiques.

Une comparaison finale de la nature du cœur COT peut être faite avec les composés carbonés **62** et **63** préparés respectivement par les groupes de Tobe⁸⁷ et de Komatsu,⁸⁸ et montrés avec leur structure à la figure 1.14.

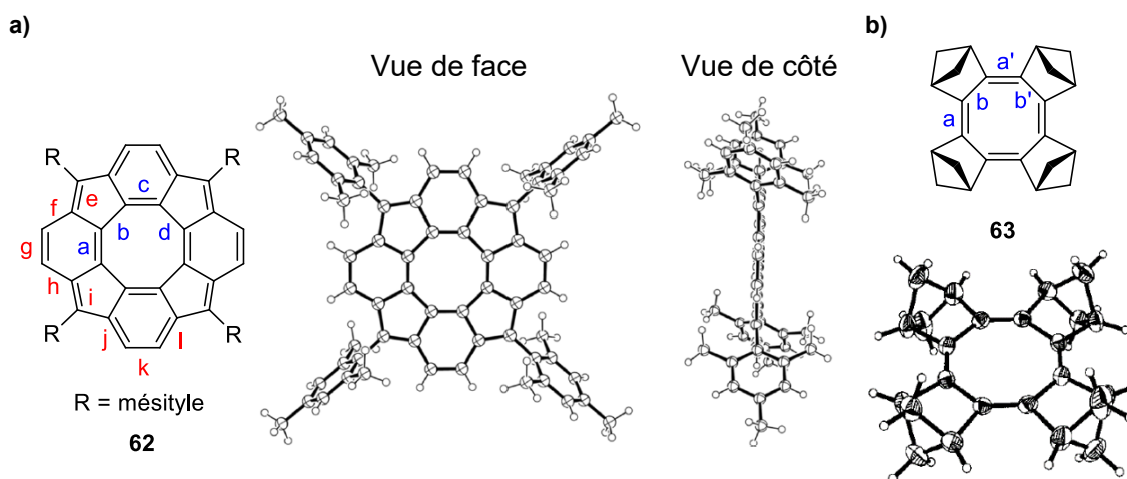


Figure 1.14: Exemples de composés, avec leur structures XRD, qui ont un caractère antiaromatique clair et qui exhibent une forte alternance des liens du cœur COT. Figures tirées et adaptées des références 87 et 88

Le [8]circulène **62** est plan et il montre ce que le remplacement des oxygènes par des carbones dans les cycles à 5 génère : une structure avec seulement deux sextets de Clar dans sa forme

neutre et non radicalaire. En effet, les longueurs des liens supportent cette interprétation : les liens e, g et i sont plus courts (1,364 Å en moyenne) alors que les liens f et h sont plus longs (1,437 Å en moyenne), ce qui confirme la forme quinoïde de deux cycles à 6. Les deux autres cycles sont plus aromatiques avec les liens j, k et l ayant des longueurs allant de 1,380 à 1,391 Å. Le cœur COT illustre une forte ASD avec les liens a et c doubles courts de 1,369 Å en moyenne et des liens b et d simples longs de 1,483 Å.⁸⁷ En allant encore plus loin, le cœur COT plan dans le composé aliphatique **63** illustre ce qui se passe lorsque tous les cycles aromatiques sont enlevés. En effet, l'alternance est extrême : les liaisons a et a' sont doubles et localisés (1,331 Å en moyenne) et les liaisons b et b' sont simples (1,500 Å en moyenne).⁸⁸ Les composés antiaromatiques essaient donc d'éviter la déstabilisation électronique en réduisant la conjugaison soit par localisation des liens π ou bien en se courbant pour éviter la planarité comme dans le COT sans substituants (**2b**).

En lumière de toutes ces informations, il devient possible d'estimer la nature de la stabilisation aromatique des oxacirculènes par rapport aux autres composés tel qu'illustré dans la figure 1.15. La zone aromatique y est notée en bleu foncé pour les composés monocycliques qui se rapprochent de la stabilité exceptionnelle du benzène alors que les PAHs couvrent la zone cyan d'aromaticité moyenne comme par exemple l'anthracène et l'azulène (dont la forme neutre n'est pas aromatique). À l'opposé, les composés antiaromatiques sont dans les zones rouge et orange. Les COTs **62** et **63** présentent la ASD mentionnée plus tôt. Pour le composé **63**, une absorption de lumière à des plus longues longueurs d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 459 \text{ nm}$) implique un gap HOMO-LUMO petit,⁸⁸ une caractéristique typique des composés antiaromatiques.

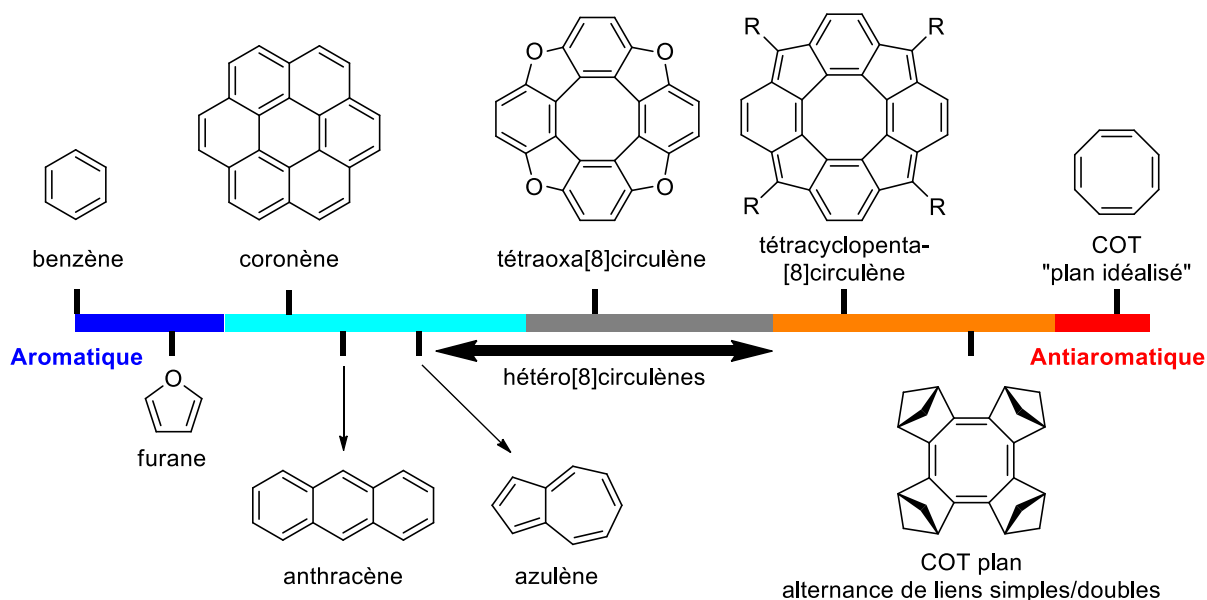


Figure 1.15: Échelle de stabilisation aromatique (zones bleue et cyan) et de déstabilisation antiaromatique (zones rouge et orange) de différents composés polycycliques conjugués. La zone grise correspond aux composés possédant des caractéristiques intermédiaires. COT = cyclooctatétraène; R = mésityle.

Enfin, la zone grise est celle des molécules ayant une aromaticité ambiguë comme pour la famille des hétéro[8]circulènes. L'oxacirculène est donc le mieux décrit comme ayant une aromaticité réduite puisque son cœur COT est conjugué, mais les cycles benzéniques et furaniques demeurent aromatiques. Malgré cela, ces composés sont très robustes et très stables.

1.6.3 Évaluation quantitative d'aromaticité par des calculs théoriques (NICS) et des méthodes semi-empiriques (HOMA)

Il existe des méthodes quantitatives pour mesurer l'aromaticité de chaque cycle dans un composé polycyclique conjugué. Parmi celles-ci, deux sont habituellement utilisées, les indices d'aromaticité du *harmonic oscillator model of aromaticity* ou HOMA qui est une méthode

semi-empirique et la méthode computationnelle des *nucleus-independent chemical shifts* ou NICS.⁷ Les indices HOMA permettent de vérifier à quel point il y a de l'alternance de liens simples et doubles dans un cycle donné puisqu'ils sont calculés en faisant la moyenne des différences de longueur de chaque lien et d'une longueur de référence optimale qui est de 1,388 Å pour des liens CC dans le benzène. L'indice varie ainsi de 0 à 1, 0 indiquant une localisation des liens doubles et pas d'aromaticité et 1 indiquant des liens de même ordre que dans le benzène et donc une parfaite aromaticité.⁷ Les calculs NICS indiquent l'influence du champ magnétique induit sur un atome « fantôme » placé au milieu du cycle (NICS(0)) ou à 1 Å au-dessus du centre du cycle (NICS(1)).^{7, 16} L'idée est qu'un cycle aromatique, lorsque placé dans champ magnétique fort, va créer un courant de cycle qui va blinder cette position (par le champ magnétique induit) alors qu'un courant d'un cycle antiaromatique va la déblinder. En bref, une valeur en ppm grande et négative indique qu'un cycle est aromatique comme le benzène pour lequel NICS(0) = -8,02 ppm, alors qu'une valeur forte et positive indique qu'un cycle est antiaromatique comme pour le COT plan, qui a un NICS de +30.1 ppm.⁸⁹ Une valeur proche de 0 est indicatrice de non-aromaticité. Il faut prendre soin par contre de comparer les valeurs de NICS(0) entre elles uniquement et de même pour NICS(1). Dans l'idéal, il faut aussi comparer des valeurs calculées au même niveau de théorie.¹⁶

Baryshnikov et ses collaborateurs⁸⁹ ont effectué des calculs NICS pour sept oxacirculènes (**27a**, **27e**, **52b** et des dérivés des composés présentés à la schéma 1.13) et ils ont trouvé que les cœurs de COT sont très faiblement antiaromatiques (NICS(0) = +6,55 à +9,23 ppm), tandis que les cycles du pourtour et de furane (NICS(0) = -7,69 à -6,85 ppm) sont aromatiques mais leur aromaticité est affaiblie par rapport à celle du furane seul (NICS(0) = -11,91 ppm). Enfin, les quatre benzènes (NICS(0) = -10,53 à -7,56 ppm) ont une aromaticité similaire ou même

supérieure à celle du benzène. Donc, selon les valeurs NICS, les benzènes composant le macrocycle des oxacirculènes tentent de former une aromaticité locale avec des sextets de Clar, ce qui renforce la confiance dans ce concept.

1.7 Conclusions générales sur les différents aspects de la chimie des oxacirculènes

En conclusion, la cyclocondensation en milieu acide des 1,4-quinones est une réaction ayant un mécanisme complexe qui n'est pas encore tout à fait élucidé où des réactions d'addition séquentielles de quinone et des oxydoréductions entre intermédiaires se produisent. Une substitution aux positions 2 et 3 avec des groupes alkyles et aryles favorise la formation de trimères et d'oxacirculènes, mais les rendements sont variables comme le montre le tableau 1.1. La synthèse des oxacirculènes possède l'avantage d'être rapide puisque le cycle COT est formé en une étape à partir des 1,4-quinones 2,3-disubstituées. En comparaison, les synthèses du corannulène, du coronène et du [8]circulène (schémas 1.1 à 1.4) exigent soit des techniques spécialisées comme la FVP, soit des réactions sensibles aux conditions catalysées par des métaux dispendieux ou soit au moins une réaction à faible rendement. Les études cristallographiques indiquent que les oxacirculènes sont plans et les longueurs des liaisons suggèrent qu'ils possèdent une stabilisation aromatique réduite tout en étant stables chimiquement. Enfin, certains chercheurs ont montré qu'il est possible de faire des cristaux liquides discotiques avec ce type de composés,⁶¹ d'autres ont préparé des radicaux cations stables⁶⁵ et un groupe a réussi à faire une OLED bleue dont l'électroluminescence provient d'oxacirculènes solubles.⁷⁰ Ainsi, il s'agit d'une classe spéciale de composés conjugués π -étendus dont les propriétés électrooptiques en font d'intéressants candidats pour être testés dans

des dispositifs et dont la stabilité permet d'étendre l'étude fondamentale de l'aromaticité pour des molécules ayant des cycles formellement antiaromatiques.

1.8 Objectifs du mémoire

Malgré que la réaction de cyclocondensation des quinones soit connue depuis plus de 100 ans, elle n'est toujours pas très bien comprise; la complexité de son mécanisme et les différences de rendements obtenus pour les différents composés témoignent de cela. Cependant, cette réaction est spéciale puisqu'elle permet de rapidement créer en une étape des grandes molécules ayant des surfaces π -étendues et des propriétés intéressantes pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques. Un objectif est ainsi d'étudier la réaction en explorant diverses conditions dans le but d'élargir le nombre de conditions existantes pour permettre la synthèse de nouveaux oxacirculènes. À cette fin, il faut être en mesure de préparer les 1,4-quinones de départ et la réaction de Diels-Alder, montrée à la section 1.6, est une excellente méthode pour avoir accès à diverses quinones 2,3-disubstituées. Ainsi, le projet consiste dans un premier temps de préparer ces triptycène-1,4-quinones par la voie Diels-Alder, tautomérisation et oxydation, tel que montré au schéma 1.14, et d'essayer de synthétiser les grands oxacirculènes de type **64** avec différentes conditions tel qu'illustré au schéma 1.15.

Ensuite, ces oxacirculènes ont une forme de double-bol et ne s'empileront pas bien. Pour cette raison, leurs structures cristallines, qui seront étudiées par diffraction-X, devraient incorporer des vides qui peuvent être comblés par le solvant ou par des molécules invitées. Pour cela, des cocrisalliations avec des fullerènes seront essayées pour étudier l'arrangement supramoléculaire et les interactions de transfert de charge possibles entre l'hôte et l'invité.

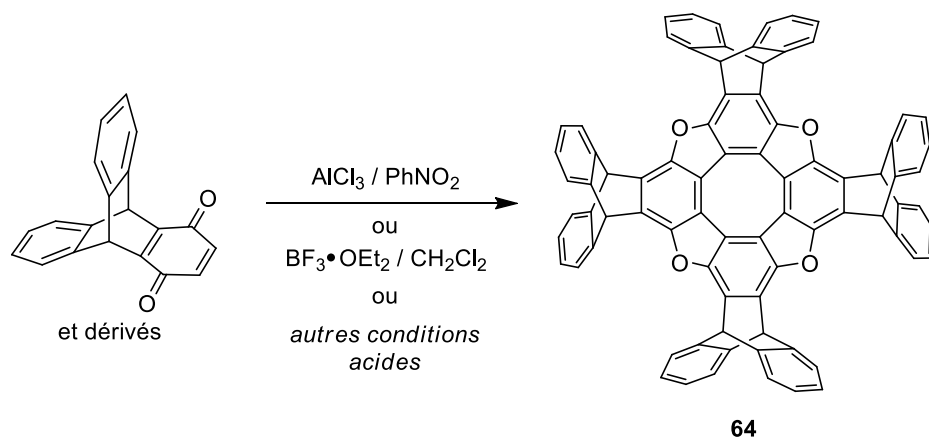


Schéma 1.15: Synthèse des oxacirculènes portant des substituants triptycène par cyclocondensation en milieu acide des triptycène quinones.

Enfin, l'oxacirculène **64** est rigide et devrait être suffisamment soluble pour permettre l'étude de sa fluorescence, de son absorption UV-Vis et de l'effet de la présence d'invités sur les propriétés spectroscopiques. De cette façon, il est en principe possible de faire des senseurs moléculaires et à ce sujet, Swager et Yang⁹⁰ ont montré que des macromolécules avec des unités triptycène peuvent détecter diverses molécules électropauvres.

Références

1. Graham, S.; Craig, F., *Chimie Organique*. Modulo: Mont-Royal (QC), Canada, 2000; p 1151.
2. Atkins, P.; Julio, D. P., *Chimie Physique*. 3e ed.; De Boeck Bruxelles, Belgique, 2008; p 1064.
3. Feng, X.; Pisula, W.; Müllen, K., *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203-2224.
4. Griesbaum, K.; Behr, A.; Biedenkapp, D.; Voges, H.-W.; Garbe, D.; Paetz, C.; Collin, G.; Mayer, D.; Höke, H., Hydrocarbons. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000; Vol. 18, pp 134-182.
5. Allamandola, L.; Sandford, S.; Mattioda, A.; Gudipati, M. Cosmic Distribution of Chemical Complexity.
<https://web.archive.org/web/20140227184503/http://amesteam.arc.nasa.gov/Research/cosmic.html> (accédé le 07 avril 2020).
6. Clar, E., *The Aromatic Sextet*. J. Wiley: London, UK, 1972; p 128.
7. Portella, G.; Poater, J.; Solà, M., *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (8), 785-791.
8. Wu, T.-C.; Chen, C.-H.; Hibi, D.; Shimizu, A.; Tobe, Y.; Wu, Y.-T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (39), 7059-7062.
9. Boekelheide, V.; Phillips, J. B., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1964**, *51* (4), 550-552.
10. Chen, T.-A.; Liu, R.-S., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (29), 8023-8027.
11. Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N., *Chem. Rev.* **2017**, *117* (4), 3479-3716.
12. Dahlen, M. A., *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31* (7), 839-847.
13. Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17* (1), 66-71.
14. Xue, J.; Uchida, S.; Rand, B. P.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85* (23), 5757-5759.
15. Blankenship, R. E.; Tiede, D. M.; Barber, J.; Brudvig, G. W.; Fleming, G.; Ghirardi, M.; Gunner, M. R.; Junge, W.; Kramer, D. M.; Melis, A.; Moore, T. A.; Moser, C. C.; Nocera, D. G.; Nozik, A. J.; Ort, D. R.; Parson, W. W.; Prince, R. C.; Sayre, R. T., *Science* **2011**, *332* (6031), 805.
16. Hensel, T.; Andersen, N. N.; Plesner, M.; Pittelkow, M., *Synlett* **2016**, *27* (04), 498-525.

Chapitre 1 : Introduction

17. Dopper, J. H.; Wynberg, H., *J. Org. Chem.* **1975**, *40* (13), 1957-1966.
18. Kwiatkowski, J. S.; Leszczyński, J.; Teca, I., *J. Mol. Struct.* **1997**, *436-437*, 451-480.
19. Kanakaraju, R.; Kolandaivel, P., *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3* (7).
20. O'Sullivan, P. S.; Hameka, H. F., *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4* (3), 123-125.
21. Bharat; Bholá, R.; Bally, T.; Valente, A.; Cyrański, M. K.; Dobrzycki, Ł.; Spain, S. M.; Rempała, P.; Chin, M. R.; King, B. T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (2), 399-402.
22. Yamamoto, K.; Harada, T.; Nakazaki, M.; Naka, T.; Kai, Y.; Harada, S.; Kasai, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (24), 7171-7172.
23. Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (5), 1920-1921.
24. Barth, W. E.; Lawton, R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (2), 380-381.
25. Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Meyer, D. T.; Warren, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (18), 7082-7084.
26. Scott, L. T.; Cheng, P.-C.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S.; Meyer, D. T.; Warren, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (45), 10963-10968.
27. Feist, F.; Belart, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28* (2), 1817-1829.
28. Cook, D., *Can. J. Chem.* **1963**, *41* (6), 1435-1440.
29. Butterfield, A. M.; Gilomen, B.; Siegel, J. S., *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16* (4), 664-676.
30. Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K., *Nature* **2012**, *490* (7419), 192-200.
31. Scholl, R.; Meyer, K., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1932**, *65* (5), 902-915.
32. Donovan, P. M.; Scott, L. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (10), 3108-3112.
33. Merlic, C. A.; Pauly, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11319-11320.
34. Shen, H.-C.; Tang, J.-M.; Chang, H.-K.; Yang, C.-W.; Liu, R.-S., *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (24), 10113-10116.
35. Feng, C.-N.; Kuo, M.-Y.; Wu, Y.-T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (30), 7791-7794.
36. Sakamoto, Y.; Suzuki, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (38), 14074-14077.
37. Miller, R. W.; Duncan, A. K.; Schneebeli, S. T.; Gray, D. L.; Whalley, A. C., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (13), 3705-3711.

Chapitre 1 : Introduction

38. Miller, R. W.; Averill, S. E.; Van Wyck, S. J.; Whalley, A. C., *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (23), 12001-12005.
39. Humayun Kabir, S. M.; Hasegawa, M.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M.; Matsuyama, H.; Iyoda, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, (2), 159-165.
40. Wittig, G.; Klar, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704* (1), 91-108.
41. Chaffins, S.; Brettreich, M.; Wudl, F., *Synthesis* **2002**, *2002* (09), 1191-1194.
42. Knapp, H.; Schultz, G., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1881**, *210* (2), 164-191.
43. Liebermann, C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18* (1), 966-968.
44. Erdtman, H. G. H.; Robinson, R., *Proc. R. Soc. London, A* **1933**, *143* (848), 191-222.
45. Erdtman, H. G. H.; Robinson, R., *Proc. R. Soc. London, A* **1933**, *143* (848), 228-241.
46. Högberg, H. E., *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2752-2758.
47. Erdtman, H.; Högberg, H. E., *Chem. Commun. (London)* **1968**, (14), 773-774.
48. Erdtman, H.; Högberg, H. E., *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11* (38), 3389-3392.
49. Högberg, H. E., *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 309-316.
50. Högberg, H. E., *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2559-2566.
51. Högberg, H. E., *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2591-2596.
52. Marshalk, C., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1938**, *5*, 304-305.
53. Erdtman, H.; Högberg, H.-E., *Tetrahedron* **1979**, *35* (4), 535-540.
54. Hewgill, F. R.; Kennedy, B. R., *J. Chem. Soc. C* **1966**, (0), 362-366.
55. Pring, B. G.; Stjernström, N. E., *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 538-548.
56. Berg, J.-E.; Erdtman, H.; Högberg, H.-E.; Karlsson, B.; Pilotti, A.-M.; Söderholm, A.-C., *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18* (21), 1831-1834.
57. Buchan, R.; Musgrave, O. C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, (0), 90-92.
58. Karlsson, B.; Pilotti, A.-M.; Soderholm, A.-C., *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39* (9), 1273-1275.
59. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
60. Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J., *Nature* **2002**, *419* (6905), 353-354.
61. Eskildsen, J.; Reenberg, T.; Christensen, Jørn B., *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000* (8), 1637-1640.
62. Emerson, O. H.; Smith, L. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62* (1), 141-142.

63. Horner, L.; Subramaniam, P. V.; Eiben, K., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 714 (1), 91-111.
64. Mejlsoe, S. L.; Christensen, J. B., *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, 51 (4), 1051-1057.
65. Rathore, R.; Abdelwahed, S. H., *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 (27), 5267-5270.
66. Oda, M. K.; Takeshi; Okada, Tomoaki; Enomoto, Tetsuya, *Org. Synth.* **1996**, 73, 253-261.
67. Schmid, G. H.; Rabai, J., *Synthesis* **1988**, 1988 (04), 332-333.
68. Bosch, E.; Rathore, R.; Kochi, J. K., *J. Org. Chem.* **1994**, 59 (9), 2529-2536.
69. Brock-Nannestad, T.; Nielsen, C. B.; Schau-Magnussen, M.; Hammershøj, P.; Reenberg, T. K.; Petersen, A. B.; Trpceviski, D.; Pittelkow, M., *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011 (31), 6320-6325.
70. Nielsen, C. B.; Brock-Nannestad, T.; Reenberg, T. K.; Hammershøj, P.; Christensen, J. B.; Stouwdam, J. W.; Pittelkow, M., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (44), 13030-13034.
71. Bartlett, P. D.; Ryan, M. J.; Cohen, S. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64 (11), 2649-2653.
72. Wiehe, A.; Senge, M. O.; Kurreck, H., *Liebigs Ann.* **1997**, 1997 (9), 1951-1963.
73. Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F., *J. Org. Chem.* **2005**, 70 (3), 917-924.
74. Theilacker, W.; Berger-Brose, U.; Beyer, K.-H., *Chem. Ber.* **1960**, 93 (7), 1658-1681.
75. Cao, J.; Lu, H.-Y.; Chen, C.-F., *Tetrahedron* **2009**, 65 (39), 8104-8112.
76. Müller, A.; Raltschewa, M.; Papp, M., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, 75 (6), 692-703.
77. Meek, J. S.; Monroe, P. A.; Bouboulis, C. J., *J. Org. Chem.* **1963**, 28 (10), 2572-2577.
78. Bachmann, W. E.; Kloetzel, M. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 481-485.
79. Yates, P.; Eaton, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (16), 4436-4437.
80. Fouad, F.; Bunge, S. D.; Ellman, B. D.; Twieg, R. J., *Acta Crystallogr. C* **2012**, 68 (11), o465-o467.
81. Robertson, J. M.; White, J. G., *J. Chem. Soc.* **1945**, (0), 607-617.
82. Venugopalan, P.; Bürgi, H.-B.; Frank, N. L.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S., *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36 (14), 2419-2422.
83. Marc Veen, E.; L. Feringa, B.; M. Postma, P.; T. Jonkman, H.; L. Spek, A., *Chem. Commun.* **1999**, (17), 1709-1710.

Chapitre 1 : Introduction

84. Raymond, F. Étude de l'association supramoléculaire à l'état solide des fullerènes C60 et C70 avec des dérivés triptycényles fonctionnalisés. Université de Montréal, Montréal, 2011.
85. Chen, F.; Hong, Y. S.; Shimizu, S.; Kim, D.; Tanaka, T.; Osuka, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (36), 10639-10642.
86. Xiong, X.; Deng, C.-L.; Minaev, B. F.; Baryshnikov, G. V.; Peng, X.-S.; Wong, H. N. C., *Chem. Asian J.* **2015**, *10* (4), 969-975.
87. Nobusue, S.; Miyoshi, H.; Shimizu, A.; Hisaki, I.; Fukuda, K.; Nakano, M.; Tobe, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (7), 2090-2094.
88. Matsuura, A.; Komatsu, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (8), 1768-1769.
89. Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F.; Minaeva, V. A., *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84* (5), 455-484.
90. Yang, J.-S.; Swager, T. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (46), 11864-11873.

Chapitre 2 :

Tétraoxa[8]circulènes comportant des unités triptycènes : cocrystallisation avec des C₆₀ et sensibilité à l'environnement chimique local

Manuscrit sera soumis bientôt dans

J. Am. Chem. Soc.

**Designing Tetraoxa[8]circulenes to Cocrystallize with Fullerenes
and to Serve as Sensors**

Nino G. Petrov, Patrick Chartier, Thierry Maris, and James D. Wuest*

Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7

Canada

*Author to whom correspondence may be addressed. E-mail:

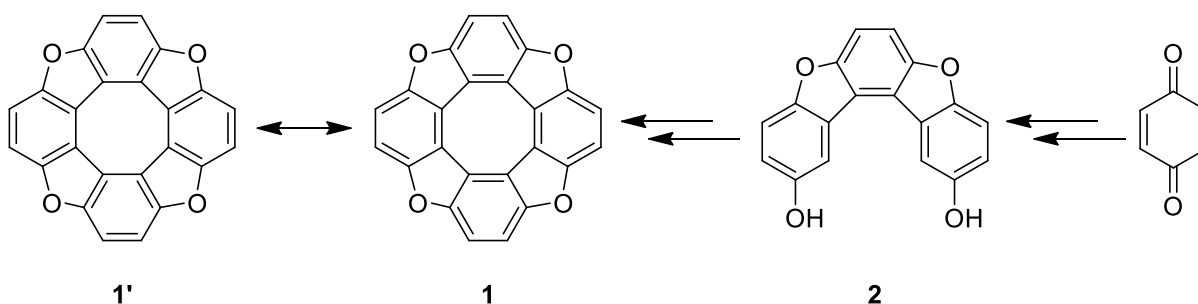
james.d.wuest@umontreal.ca

Abstract

In tetraoxa[8]circulenes, a circle of alternating fused benzene and furan rings surrounds an octagonal core. The chemistry of tetraoxacirculenes remains little explored, even though the compounds have many interesting features, including a large planar system of π -conjugation and a formally antiaromatic cyclooctatetraene core. Tetraoxa[8]circulenes can be made in one step by the acid-induced cyclocondensation of suitable quinones, but the yields are often low. In addition, simple tetraoxa[8]circulenes favor π -stacking, thereby reducing solubility and inhibiting the formation of blends or cocrystals with other substances. To solve these problems, we have developed better ways to synthesize tetraoxa[8]circulenes and have made awkwardly-shaped derivatives with large concave aromatic surfaces. Crystallizing these compounds produces structures with significant volumes for including guests. Of particular interest is the inclusion of C₆₀, which appears to create charge-transfer interactions that are strong enough to aromatize the cyclooctatetraene core of the host, as indicated by significant changes in the C-C bond lengths. Unexpectedly, the tetraoxa[8]circulene core has proven to be a remarkably sensitive tool for probing the local molecular environment, and its characteristic fluorescence and ability to interact with electron-deficient species can be used in concert to create effective optical sensors for rapidly detecting guests.

Introduction

[*n*]Circulenes and their heterocyclic analogues form an intriguing class of unsaturated compounds, in which a circle of *n* fused aromatic rings surrounds a polygonal core with *n* sides.¹⁻³ For example, tetraoxa[8]circulene **1** incorporates eight alternating benzene and furan rings arrayed around an octagonal core (Scheme 2.1). The chemistry of tetraoxacirculenes has not been explored extensively, but the compounds have many features of interest, including a large π -conjugated core. Compound **1** can be represented in various ways, such as a radialene (as shown by resonance structure **1'**) or as an annulene-within-annulene, with an antiaromatic cyclooctatetraene core surrounded by an antiaromatic 24-electron perimeter (as represented by structure **1**).



Scheme 2.1: Mesomeric structures (**1** and **1'**) of tetraoxa[8]circulenes. Compound **1** is formed by the sequential addition of quinone molecules formic acyclic intermediates exemplified by benzofuran **2**.

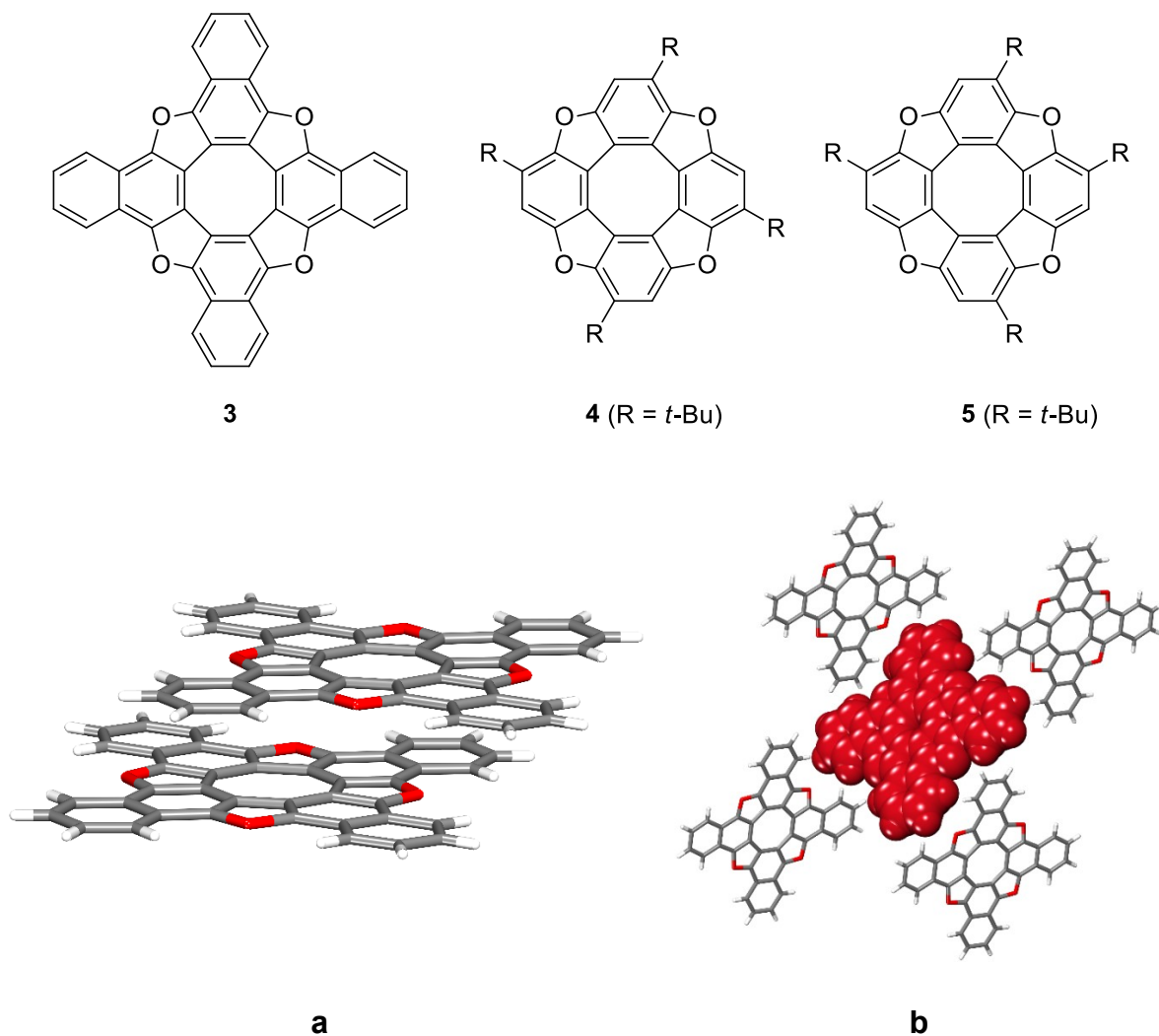
Early work by Erdtman and Högberg showed that tetraoxa[8]circulene **1** and certain substituted derivatives can be prepared in one step by the cyclocondensation of suitable quinones induced by Lewis or Brønsted acids, as illustrated in Scheme 2.1.⁴⁻¹⁴ Unfortunately, the yields are typically low, and the isolation of pure products is difficult. For example, the yield of tetraoxacirculene **1** from 1,4-benzoquinone is only 0.35%.⁴ The mechanism of this

transformation and analogous reactions has not yet been elucidated in detail, but it must involve both dehydration and redox processes, and acyclic intermediates have been characterized, as exemplified by benzofuran **2**.^{2,4} Because compound **2** incorporates an odd number of benzene rings, tetraoxa[8]circulenes must result at least in part from processes in which quinones (or reduced forms) are added one at a time.

Since the early work of Erdtman and Högberg, tetraoxa[8]circulenes have been studied only sporadically, and the compounds remain little known, despite the novelty and potential utility of their structural features. In part, the slow progress can be attributed to difficulties encountered in the synthesis and purification of tetraoxacirculenes. Nevertheless, recent studies have investigated their aromatic and antiaromatic character,^{3,15-17} redox properties,¹⁸ use as emitters in OLEDs,^{19,20} liquid crystallinity,²¹ and other aspects of their chemistry.²²⁻²⁷ This work confirms that further exploration of the field of tetraoxacirculenes is likely to be highly productive.

Tetraoxa[8]circulene **1** is virtually planar, and the central cyclooctatetraene ring is considered to be antiaromatic on the basis of the computational method of nucleus-independent chemical shift values, whereas the surrounding benzene and furan rings are aromatic. The antiaromatic and aromatic characters of compound **1** appear to be balanced, and calculations of gauge-including magnetically-induced currents suggest that the compound as a whole is nonaromatic.³ In contrast, the corresponding dication is considered to be fully aromatic, and derivatives of tetraoxa[8]circulene **1** have been converted into isolable cation radical salts.¹⁸

Given the intriguing potential of tetraoxacirculenes, it is surprising that structures determined by X-ray crystallography have been reported for only four examples: the parent compound **1**^{7,27} and three substituted derivatives, compound **3** (produced by the cyclocondensation of 1,4-naphthoquinone)²⁵ and compounds **4** and **5** (both derived from *tert*-butyl-1,4-benzoquinone as part of a mixture of regioisomers).²⁶ In all cases, the tetraoxa[8]circulene core is virtually planar, and the structures generally consist of closely packed arrangements of canted π -stacks, as illustrated in Figure 2.1. This preference presumably underlies the ability of suitably substituted tetraoxa[8]circulenes to serve as discotic mesogens.²¹



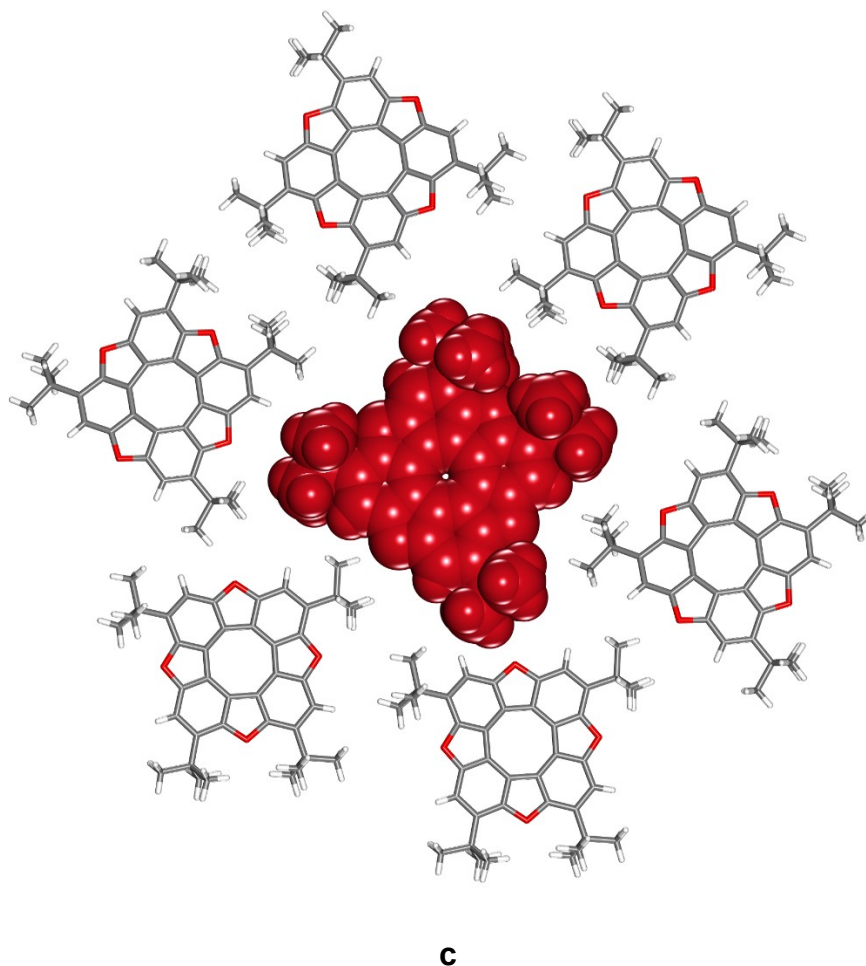
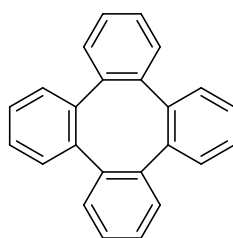


Figure 2.1: Representative views of the π -stacked structures of tetraoxa[8]circulenes **3** and **5**, as determined by X-ray crystallography.^{25,26} (a) View of two adjacent π -stacked molecules of tetraoxa[8]circulene **3**. (b) View along the *b*-axis of the structure of tetraoxa[8]circulene **3**, showing the cross section of a central stack (in red) and four canted adjacent stacks. (c) View along the *c*-axis of the structure of tetraoxa[8]circulene **5**, showing the cross section of a central stack (in red) and six canted adjacent stacks. Unless indicated otherwise, atoms of carbon appear in gray, atoms of hydrogen in white, and atoms of oxygen in red.

The structures provide no indication that tetraoxa[8]circulenes can accommodate significant curvature of the type observed in many other circulenes. Close examination of the reported data reveals that C-C bond lengths in the cyclooctatetraene cores vary in unexpected ways, despite the apparent molecular similarity of tetraoxa[8]circulenes **3–5**. For example, lengths in the central 8-membered ring of compound **3** show no conspicuous alternation between single and double bonds, and all lie in the narrow range 1.412–1.433 Å.²⁵ These values are between the average lengths of alternating C-C single and double bonds in the cyclooctatetraene core of tetraphenylene (**6**), which are 1.494 and 1.400 Å, respectively.²⁸ In contrast, bond lengths in the 8-membered ring of compound **5** show clear alternation, and the C-C bonds shared with benzene rings (1.400 Å) are shorter than those shared with furan rings (1.432 Å).²⁶ These differences have not been noted before, and they indicate that the tetraoxa[8]circulene core is unexpectedly sensitive to factors such as the identity of substituents or intermolecular interactions arising from the mode of packing. The ability of the core to adopt different geometries in response to changes in its environment suggests that tetraoxacirculenes can be used in sensors.



6

Tetraoxa[8]circulene **1** and simple analogues have large flat surfaces, which promote molecular self-association and allow efficient packing; simultaneously, however, the relatively rigid planar

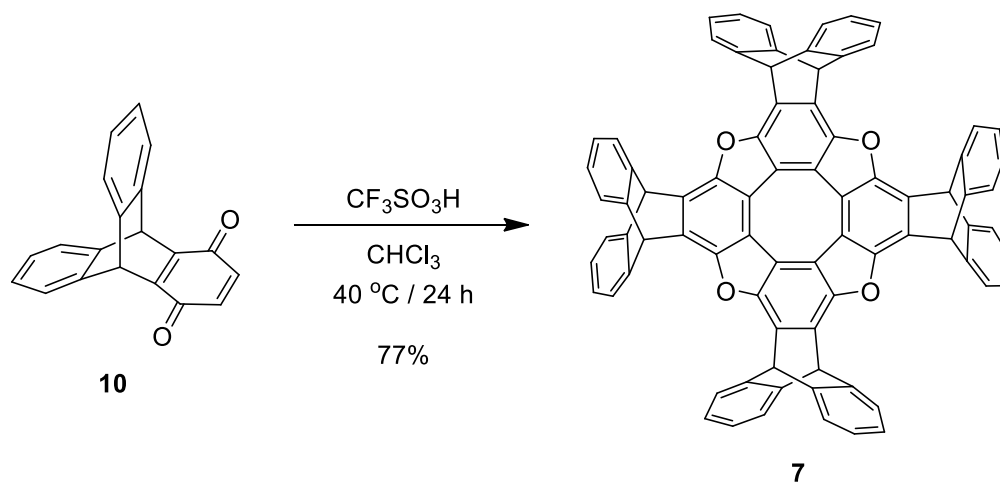
topology is expected to lead to low solubility and to disfavor the formation of homogenous blends or cocrystals with other substances. We reasoned that we could interfere with the normal behavior of simple tetraoxa[8]circulenes by turning to the dark side of crystal engineering and making analogues with awkward shapes specifically devised to block π -stacking, increase solubility, and favor cocrystallization.²⁹⁻³³ The ease of oxidizing tetraoxa[8]circulenes to give stable radical cations and dications made us particularly eager to synthesize derivatives designed to interact with electronically complementary partners that are correspondingly easy to reduce.

Attractive partners include fullerenes and their derivatives, which are widely used as electron acceptors in organic thin-film optoelectronic devices such as solar cells. Irradiation of the active layers of such devices converts chromophores into their excited states, which can then transfer electrons to suitably positioned fullerenes or their derivatives, and the electrons can be transported to the cathode via chains of fullerene-fullerene contacts.³⁴⁻³⁶ Moreover, crystalline salts of fulleride anions can display high-temperature superconductivity, as shown by various cubic phases of Cs_3C_{60} .³⁷ These examples show that for optimal effectiveness as components of electronic materials, fullerenes and their derivatives must be properly positioned with respect to neighboring molecules.

Fullerenes are globular molecules that cannot be packed with high efficiency. Nevertheless, they have characteristically poor solubility,³⁸ largely because their low surface-to-volume ratio inhibits solvation and because they engage in extensive intermolecular aromatic interactions in the solid state. As a result, it is challenging to induce fullerenes to form homogeneous composite materials and to prevent them from undergoing self-association, phase separation, and

crystallization. Useful guidelines for overcoming these obstacles can be gleaned by studying cocrystals, as a way to identify compounds that can interact with fullerenes, prevent them from crystallizing on their own, and help direct how they are ordered. Reported cocrystallizations have typically involved partners with concave aromatic surfaces that are topologically complementary to the convex shape of fullerenes.^{39–43}

Simple flat tetraoxa[8]circulenes are unpromising partners, even though their electron-rich π -conjugated core can be expected to have an affinity for the electron-poor surface of fullerenes. Indeed, no cocrystals of tetraoxa[8]circulenes with fullerenes have been reported. Our experience with the dark side of crystal engineering suggested that cocrystallization might be achieved by interfering with the normal stacking of simple tetraoxa[8]circulenes. Specifically, we targeted derivatives **7–9** (Scheme 2.2), which have two key features: (1) Awkward shapes (to prevent efficient packing, increase solubility, and favor open structures with significant volume for accommodating guests); and (2) large concave π -surfaces (to offer electronic and topological complementarity to the convex electron-poor surfaces of fullerenes and their derivatives).



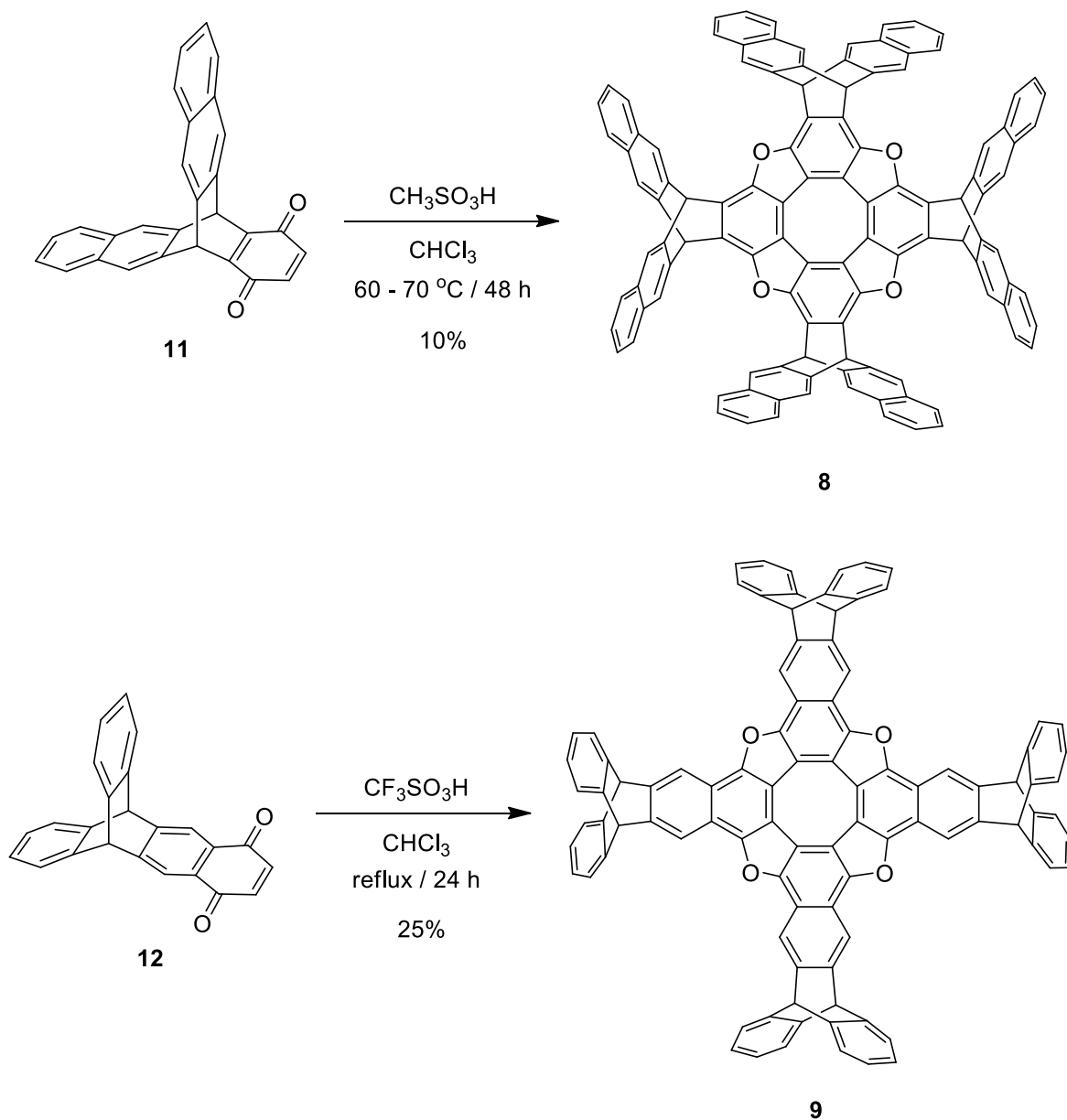


Schéma 2.2: Synthesis of tetraoxa[8]circulenes 7-9 by acid-catalyzed cyclocondensation of the corresponding triptycene-1,4-quinones

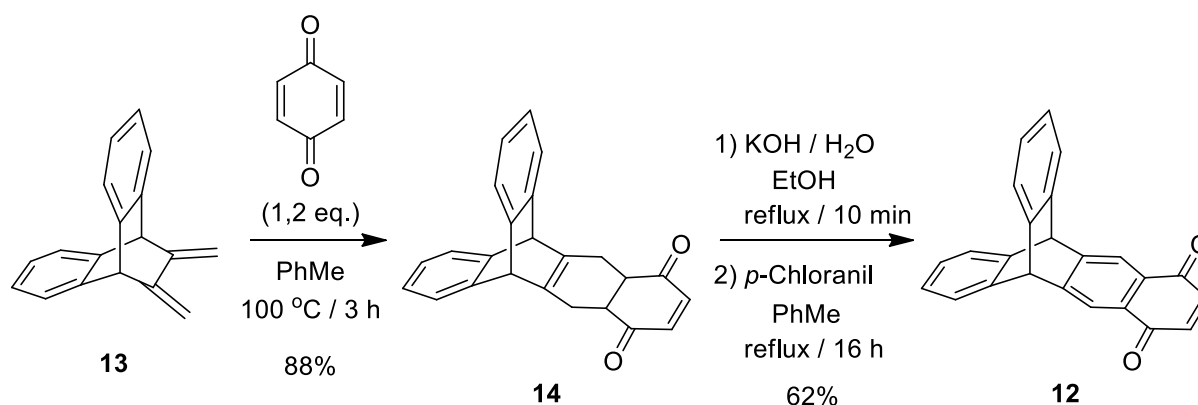
In our work, we have devised improved methods for synthesizing tetraoxa[8]circulenes and used them to make targets **7–9** from the corresponding quinones **10–12** in one step in acceptable yields. In addition, we have crystallized tetraoxacirculenes **7–9**, solved their structures, found

that all three compounds form cocrystals with C₆₀, and determined the structures of the cocrystals. Moreover, we have established that the tetraoxa[8]circulene core is a remarkably sensitive tool for probing the local molecular environment. This allows the characteristic fluorescence of compounds **7–9** and their ability to interact with electron-deficient partners to be used in concert to create optical sensors for rapidly detecting nitroaromatic compounds.

Results and Discussion

Syntheses of Tetraoxa[8]circulenes 7–9. As set out in Scheme 2.2, compounds **7–9** were synthesized in one step from the corresponding quinones **10–12**. Initially, we tested methods used by Högberg for making tetraoxa[8]circulenes by Lewis acid-induced cyclocondensation (AlCl₃/PhNO₂),¹¹ as well as related procedures devised by subsequent researchers (BF₃ • OEt₂/CH₂Cl₂).²¹ These methods provided only low yields of the desired products, and the isolation of pure products was difficult. We explored many alternatives and eventually found that the use of CF₃SO₃H or CH₃SO₃H as Brønsted acids was substantially more effective than methods used previously. With these improvements, tetraoxa[8]circulene **7** was obtained in good yield (77%) while tetraoxa[8]circulene **8–9** were obtained in moderate yields (10%, and 25% respectively) after purification by either trituration or flash chromatography. Oxacirculene **8** can be obtained in 10–20% yield with CF₃SO₃H but due to reproducibility issues for that particular compound, CH₃SO₃H was used instead. It is noteworthy that such complex molecular structures can be made reliably by a simple one-step protocol.

The requisite quinone precursors can be synthesized by straightforward routes. Compound **10** was prepared in 84% yield by the one-pot reaction of anthracene with excess 1,4-benzoquinone, using a modification of a method described by Zhu and Chen.⁴⁴ The impressive molecular architecture of tetraoxa[8]circulene **7** can therefore be created in two steps from inexpensive precursors, with an overall yield of 65%. Quinone **11** is also a known compound,⁴⁵ but we were able to make it in much higher yield (56%) by an improved method, involving the reaction of pentacene (made by a convenient published procedure)⁴⁶ with excess 1,4-benzoquinone in the presence of CF₃COOH. Quinone **12** was made in 55% overall yield by treating diene **13**⁴⁷ with 1,4-benzoquinone to give adduct **14**, followed by base-induced tautomerization and oxidation with *p*-chloranil (Scheme 2.3).



Scheme 2.3: Synthesis of quinone **12** by a Diels-Alder reaction followed by a tautomerization/oxidation step.

We suggest that the mechanism of the acid-induced cyclocondensations of quinones **10–12** to give tetraoxa[8]circulenes involves stepwise dehydration and redox processes, as postulated in simpler cases. The filtrates obtained from the purification of tetraoxa[8]circulene **7** by precipitation and trituration contained small amounts (20 mg) of an impure acyclic compound

(**15**), which is presumably an intermediate in the overall cyclocondensation. After purification by chromatography and trituration, the structure of compound **15** was initially established by spectroscopic methods and then confirmed by X-ray diffraction, using crystals grown from *o*-xylene.⁴⁸ A distinctive feature of the structure is pairing of nearly coplanar molecules by hydrogen bonding of phenolic OH groups, with an average O···O distance of 2.77 Å (Figure 2.2).

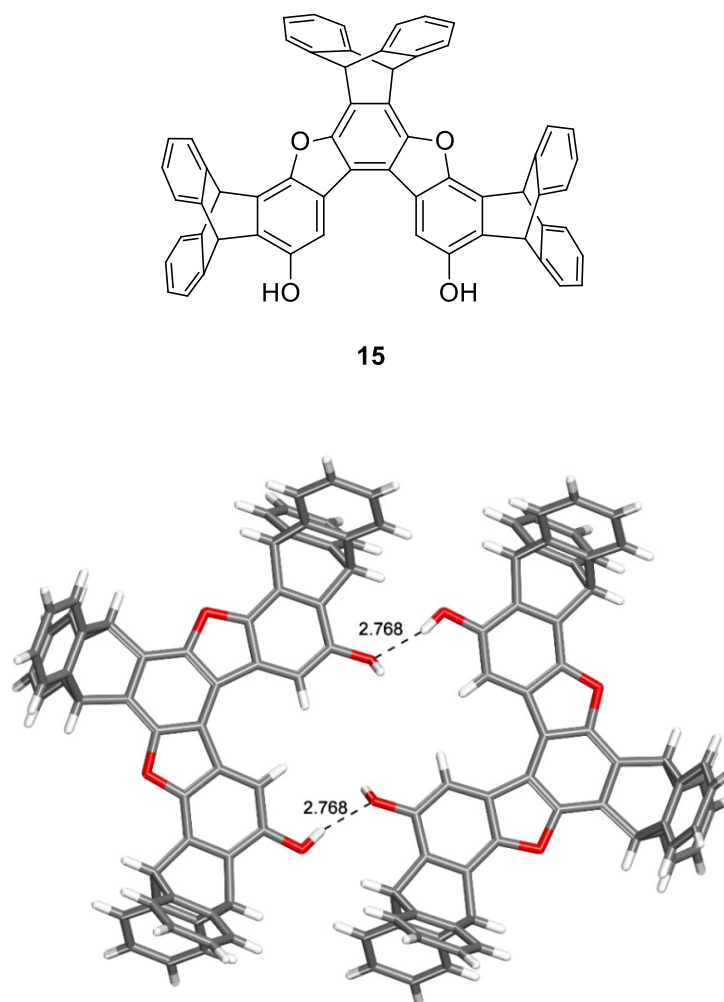
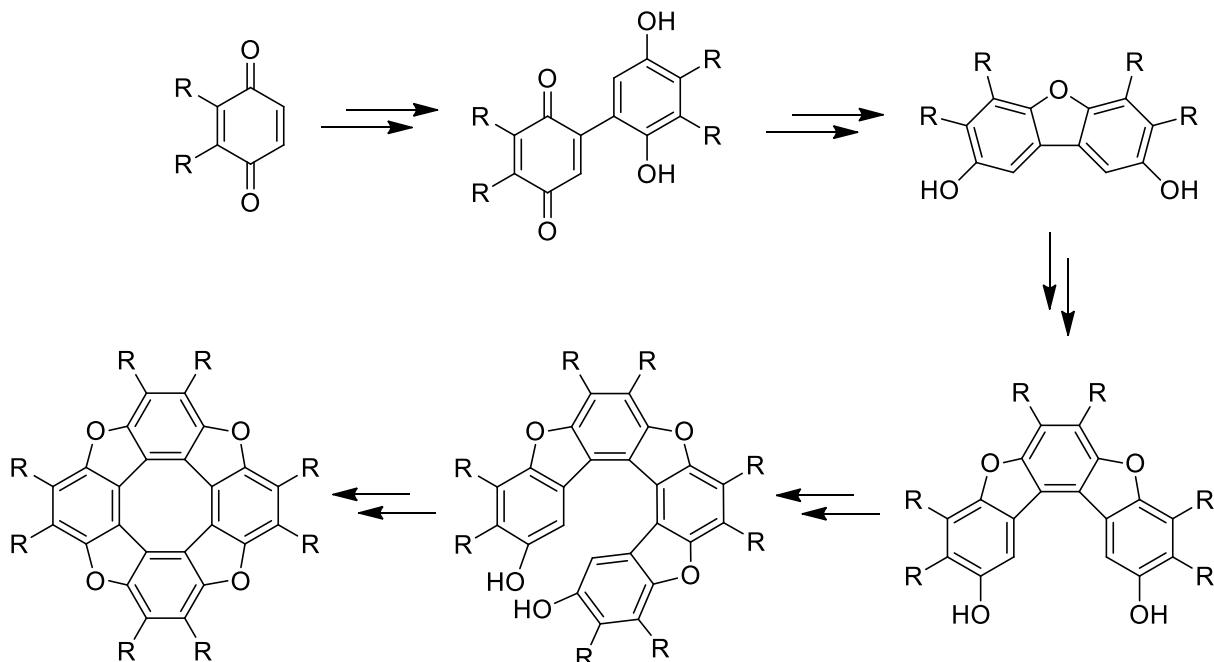


Figure 2.2: Representative view of the structure of crystals of compound **15** grown from *o*-xylene, showing two nearly coplanar molecules paired by hydrogen bonding of phenolic OH groups. Hydrogen bonds are indicated by broken lines, O···O distances are given in Å, atoms appear in standard colors, and guest molecules of *o*-xylene are omitted for clarity.

Compound **15** is derived from an odd number of quinone subunits, so its presence helps confirm that tetraoxa[8]circulenes are produced at least in part by stepwise growth, possibly involving the successive addition of individual subunits as outlined in Scheme 2.4. In principle, isolated samples of compound **15** or analogous acyclic structures can be exposed to new quinones under the standard conditions of cyclocondensation to give unsymmetric tetraoxa[8]circulenes. So far, however, the low yields of partly cyclized products and the modest overall efficiency of cyclocondensations have kept us from taking advantage of this opportunity.



Scheme 2.4: Proposed mechanism for the formation of tetraoxa[8]circulenes by initial dimerization of *p*-benzoquinone (or substituted derivative) forming a quinhydrone, and by subsequent quinone additions and dehydrations. The intermediates formed are dimeric, trimeric and tetrameric before final macrocyclic ring closure.

Structures of Tetraoxa[8]circulenes 7–9

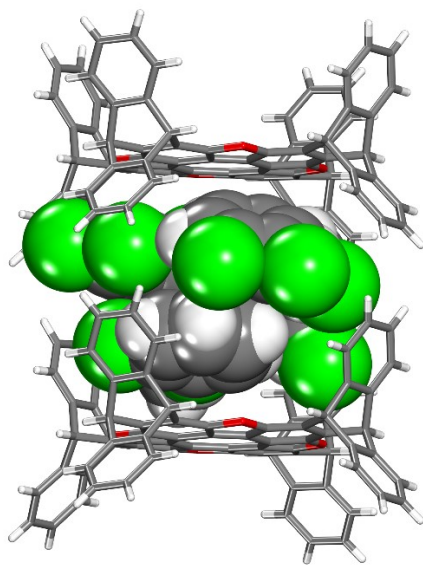
Tetraoxa[8]circulene 7 • 5 1,2-Dichlorobenzene. Crystallization of tetraoxa[8]circulene 7 from 1,2-dichlorobenzene yielded yellow needles that proved to belong to the monoclinic space group *Cc* and to have the composition 7 • 5 1,2-dichlorobenzene. Additional crystallographic data are provided in Table 1, and views of the structure appear in Figure 2.3. As expected, the tetraoxa[8]circulene core is essentially planar, although it shows a slight degree of bowing not found in the small set of previously reported structures. The lengths of the C-C bonds in the central 8-membered ring span a wide range (1.382–1.446 Å), with no clear alternation or other obvious pattern. Together, these observations confirm that (1) the tetraoxa[8]circulene core is inherently deformable, (2) C-C bond lengths in the core can vary in response to changes in substitution, packing, or other factors, and (3) a small amount of curvature can be introduced, as observed in many other [*n*]circulenes.

Table 2.1: Crystallographic Data for Structures Incorporating Tetraoxa[8]circulene 7

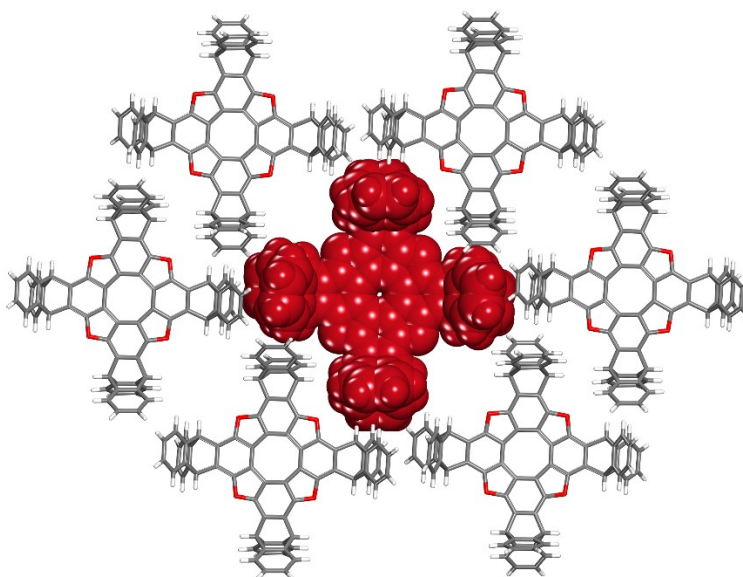
Compound	7 • 5 1,2-dichlorobenzene	7 • 4 CHCl ₃	7 • 2 C ₆₀ • 6 CS ₂
crystallization medium	1,2-dichlorobenzene	CHCl ₃	CS ₂
formula	C ₁₁₀ H ₆₀ Cl ₁₀ O ₄	C ₈₄ H ₄₄ Cl ₁₂ O ₄	C ₁₀₃ H ₂₀ O ₂ S ₆
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
space group	<i>Cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/m</i>
<i>a</i> (Å)	30.4743(11)	13.7614(5)	18.6097(5)
<i>b</i> (Å)	10.2536(4)	14.9731(6)	19.5333(5)
<i>c</i> (Å)	27.1459(10)	17.3086(7)	16.7214(4)
α (°)	90	78.771(2)	90
β (°)	104.9909(19)	78.615(2)	96.1449(15)
γ (°)	90	75.028(2)	90

Chapitre 2 : Tétraoxa[8]circulènes comportant des unités triptycènes

V (Å ³)	8193.6(5)	3338.5(2)	6043.5(3)
Z	4	2	2
Z'	1	1	1
T (K)	100	150	100
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.459	1.535	1.628
λ (Å)	1.34139	1.34139	1.34139
μ (mm ⁻¹)	2.382	3.327	1.724
measured reflections	133914	43606	43415
R_{int}	0.0890	0.0480	0.1077
R_{σ}	0.0321	0.0539	0.0699
independent reflections	7286	15276	5469
observed reflections	6884	11067	3875
$R_I, I > 2\sigma(I)$	0.0874	0.0947	0.0978
$R_I, \text{all data}$	0.0926	0.1151	0.1386
$wR_2, I > 2\sigma(I)$	0.2254	0.2925	0.2166
$wR_2, \text{all data}$	0.2310	0.3206	0.2449
max/min (e Å ⁻³)	0.663/-0.538	0.850/-1.151	0.670/-0.697
GoF	1.031	1.254	0.827
Flack parameter	0.09(4)	n/a	n/a



a



b

Figure 2.3: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **7** grown from 1,2-dichlorobenzene. (a) Image showing how molecules of compound **7** stack along the *b*-axis to form columns with cavities that each include four partially disordered molecules of 1,2-dichlorobenzene. (b) View along the *b*-axis showing the cross section of a central column (red) and six adjacent columns, with guest molecules of 1,2-dichlorobenzene omitted for clarity. Unless indicated otherwise, atoms of carbon appear in gray, hydrogen in white, oxygen in red, and chlorine in green.

In the structure of compound **7**, the tetraoxa[8]circulene cores are all perpendicular to the *b*-axis, but π -stacking is prevented, as planned. Instead, the molecules form columns aligned with the *b*-axis (Figure 2.3a), and each column is surrounded by six neighbors (Figure 2.3b). Another characteristic feature of the structure is participation of the four triptycyl groups of each molecule of compound **7** in convergent arrays involving multiple neighbors (Figure 2.3b). Cavities between adjacent molecules in each column accommodate four partially disordered molecules of 1,2-dichlorobenzene (Figure 2.3a), and additional molecules of solvent are included between the columns. Multiple stabilizing intermolecular interactions are present in

the structure, including π -stacking, C-H $\cdots\pi$ interactions, C-H \cdots O interactions, and C-H \cdots Cl interactions. Approximately 48% of the volume of the crystal is accessible to guests.⁴⁹⁻⁵¹ Together, these observations demonstrate that compound **7** is judiciously designed to allow the tetraoxacirculene core to be exposed to other molecules. In particular, π -stacking is obstructed, the compound has significant solubility in organic solvents even though its molecular structure is large and poorly flexible, and efficient packing in crystals is impossible, leading to the formation of structures that accommodate guests.

Tetraoxa[8]circulene 7 • 4 CHCl₃. Irregular yellow crystals produced by crystallizing tetraoxa[8]circulene **7** from CHCl₃ were found to belong to the triclinic space group $P\bar{1}$ and to have the composition **7** • 4 CHCl₃. Table 1 summarizes other crystallographic data, and Figure 2.4 provides a view of the structure. Again, the tetraoxa[8]circulene core is planar, and the lengths of the C-C bonds in the central 8-membered ring vary within the limits 1.379–1.445 Å, which is closely similar to the range of values observed in crystals grown from 1,2-dichlorobenzene (1.382–1.446 Å). However, although the bond lengths in crystals grown from 1,2-dichlorobenzene show no pattern, those in crystals grown from CHCl₃ unexpectedly exhibit a clear alternation, and the average length of C-C bonds shared with benzene rings (1.387 Å) is much shorter than for those shared with furan rings (1.437 Å). These surprising structural differences underscore the remarkable deformability of the tetraoxa[8]circulene core and show its high sensitive to the molecular environment in which it is located. In this case, the variations in bond lengths arise not in two different molecular structures, but rather in the same molecule in two crystalline environments.

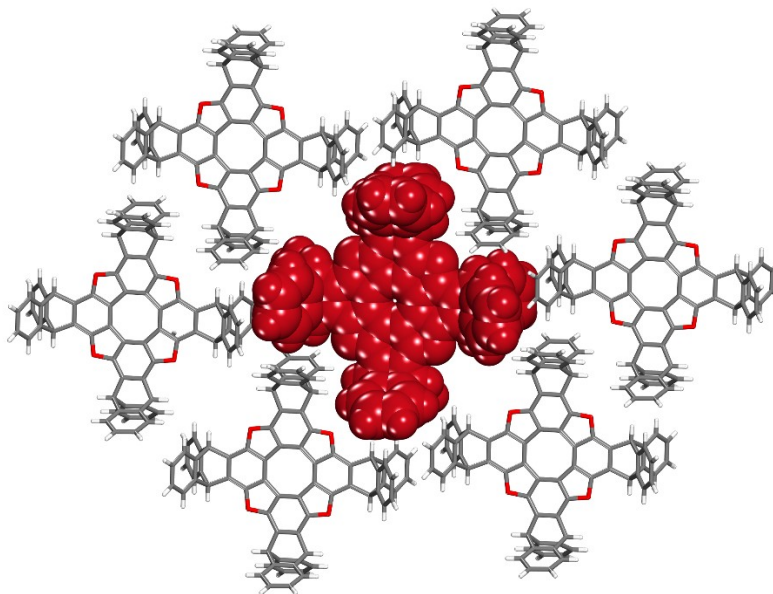


Figure 2.4: Representative view of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **7** grown from CHCl_3 , showing part of a layer parallel to the *ab*-plane, with a central molecule (red) and six neighbors that form convergent arrays of triptycyl groups held together by multiple $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions. Guest molecules of CHCl_3 are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise.

Molecules of the tetraoxa[8]circulene are packed in layers parallel to the *ab*-plane (Figure 2.4). Within the layers, the triptycyl groups of each molecule engage in multiple $\text{C-H}\cdots\pi$ interactions to produce convergent arrays similar to those observed in crystals grown from 1,2-dichlorobenzene (Figure 2.3b). Spaces within the layers and between them accommodate partially disordered molecules of CHCl_3 , and about 31% of the volume of the crystal is accessible to guests.^{49–51}

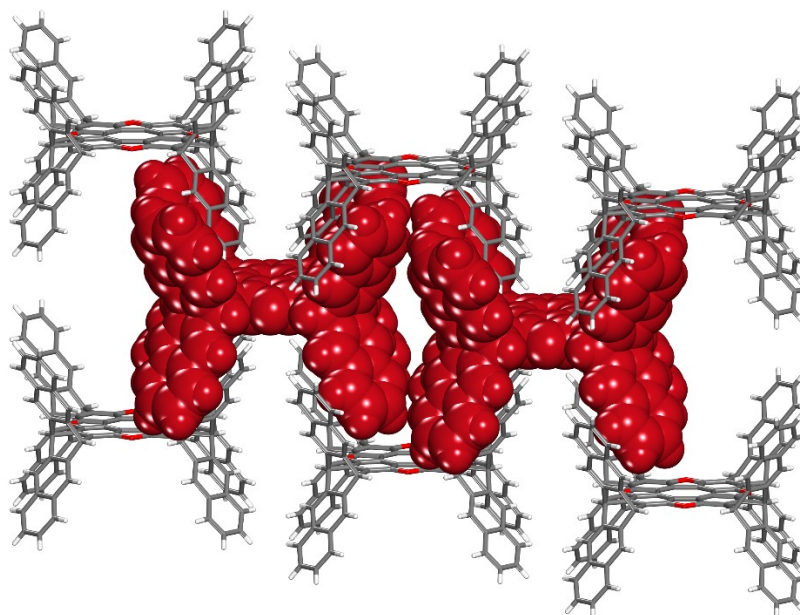
Tetraoxa[8]circulene 8 • 6 1,2-dichlorobenzene. Adding MeOH to a solution of tetraoxa[8]circulene **8** in 1,2-dichlorobenzene yielded thin yellow lozenges, which proved to belong to the monoclinic space group *C2/m* and to have the composition **8 • 6** 1,2-dichlorobenzene. Additional crystallographic data are presented in Table 2, and views of the structure are shown in Figure 2.5. The tetraoxa[8]circulene cores of the two symmetry-inequivalent molecules of compound **8** are planar, and the lengths of C-C bonds in the central 8-membered rings lie in the range 1.364–1.454 Å. A distinct alternation is observed in both symmetry-inequivalent molecules, with short bonds being shared with the benzene rings (average length = 1.376 and 1.386 Å in the two molecules) and longer bonds being shared with the furan rings (average length = 1.438 Å in both cases).

Table 2.2: Crystallographic Data for Structures Incorporating Tetraoxa[8]circulenes **8–9**

Compound	8 • 6 1,2-dichlorobenzene	8 • 9 CHCl ₃	9 • 9 1,2-dichlorobenzene
crystallization medium	1,2-dichlorobenzene	CHCl ₃	1,2-dichlorobenzene
formula	C ₁₄₈ H ₈₀ Cl ₁₂ O ₄	C ₁₁₂ H ₆₅ Cl ₂₇ O ₄	C ₁₅₀ H ₈₄ Cl ₁₈ O ₄
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>C2/m</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	19.5697(9)	18.667(2)	43.4297(17)
<i>b</i> (Å)	17.9147(9)	19.234(2)	13.7993(6)
<i>c</i> (Å)	38.807(2)	16.2905(19)	20.6059(9)
<i>α</i> (°)	90	90	90
<i>β</i> (°)	104.474(2)	108.354(5)	102.772(2)
<i>γ</i> (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	13173.4(11)	5551.3(12)	12043.6(9)
<i>Z</i>	4	2	4
<i>Z'</i>	0.5	0.5	1
<i>T</i> (K)	150	100	100
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.184	1.519	1.427
λ (Å)	1.34139	1.54178	1.54178

μ (mm ⁻¹)	1.770	6.507	4.221
measured reflections	67535	46843	77769
R_{int}	0.0952	0.0818	0.0483
R_{σ}	0.1080	0.0768	0.0296
independent reflections	67535*	10341	11403
observed reflections	43412	5650	9770
$R_I, I > 2\sigma(I)$	0.0892	0.0884	0.0697
$R_I, \text{all data}$	0.1131	0.1504	0.0782
$wR_2, I > 2\sigma(I)$	0.2359	0.2433	0.1852
$wR_2, \text{all data}$	0.2532	0.2903	0.1934
max/min (e Å ⁻³)	0.740/-0.347	0.978/-0.864	0.582/-0.607
GoF	1.038	1.058	1.030

*Refined as a two-component twin; final data not merged



a

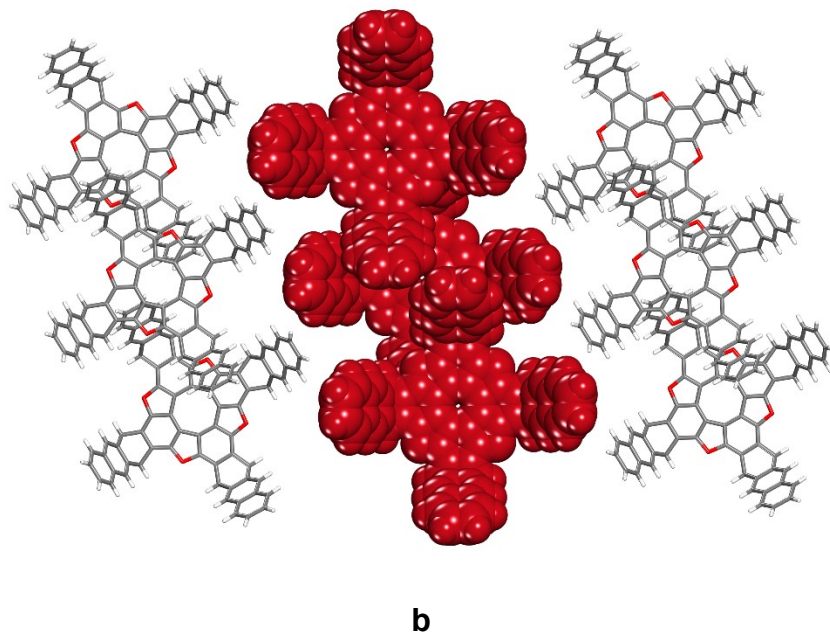
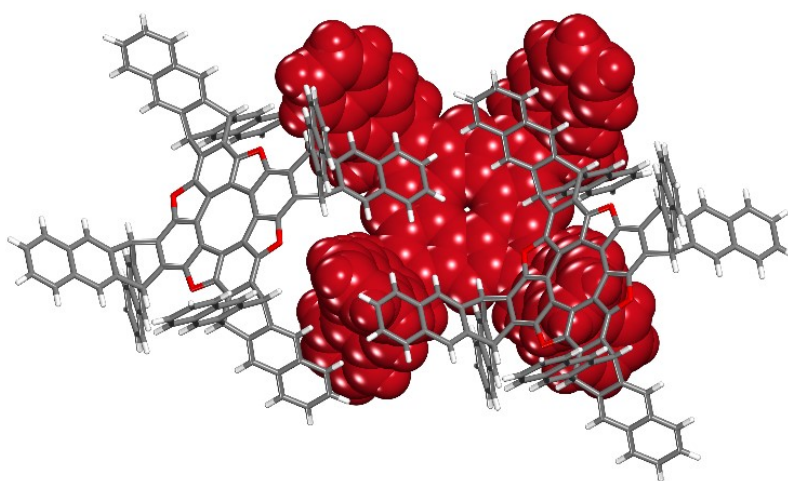


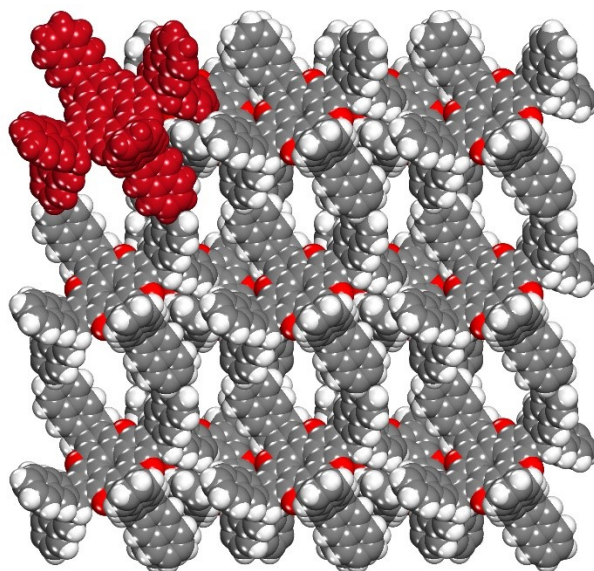
Figure 2.5: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **8** grown from 1,2-dichlorobenzene/MeOH. (a) Image showing how molecules are aligned in columns with the tetraoxa[8]circulene cores perpendicular to the *b*-axis (vertical) and how partial self-inclusion (highlighted by the molecules in red) links adjacent columns into layers. (b) Side view of three adjacent layers, with the central layer highlighted in red. Guest molecules are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise.

As in crystals of analogue **7** grown from 1,2-dichlorobenzene, molecules of compound **8** are arranged in columns, with the tetraoxa[8]circulene cores perpendicular to the *b*-axis (Figure 2.5a). Cavities between molecules in the columns are large enough to allow partial self-inclusion of molecules in adjacent columns, thereby linking the columns into thick layers that lie parallel to the *ab*-plane (Figure 2.5b). Space within the layers and between them includes partially disordered molecules of 1,2-dichlorobenzene, and approximately 56% of the volume of the crystal is accessible to guests.^{49–51}

Tetraoxa[8]circulene **8 • 9 CHCl₃.** Crystallization of tetraoxa[8]circulene **8** from CHCl₃ yielded yellow plates, which were determined to belong to the monoclinic space group $P2_1/c$ and to have the composition **8** • 9 CHCl₃. Additional crystallographic data are compiled in Table 2, and views of the structure are provided in Figure 2.6. The tetraoxa[8]circulene core of compound **8** is nearly planar, and the lengths of C-C bonds in the central 8-membered ring vary from 1.385 to 1.444 Å. Alternation is again observed, with short bonds shared with the benzene rings (average length = 1.388 Å) and longer bonds with the furan rings (average length = 1.438 Å). Both faces of the core define the bottom of a nanosized bowl, and each bowl partly accommodates two neighboring molecules of compound **8**, which form multiple C-H... π interactions and aromatic interactions (Figure 2.6a). Partially disordered molecules of CHCl₃ are located in conspicuous channels aligned with the *c*-axis (Figure 2.6b), as well as in other spaces not occupied by molecules of compound **8**. Approximately 45% of the volume of the crystal is accessible to guests.⁴⁹⁻⁵¹



a



b

Figure 2.6: Representative views of the structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **8** grown from CHCl_3 . (a) Image showing how each face of the tetraoxa[8]circulene core defines the bottom of a bowl that partly accommodates two neighboring molecules of compound **8**. (b) View showing the cross sections of channels aligned with the c -axis, with a single molecule of compound **8** highlighted in red. Guest molecules of CHCl_3 are omitted for clarity, and atoms are shown in standard colors unless indicated otherwise.

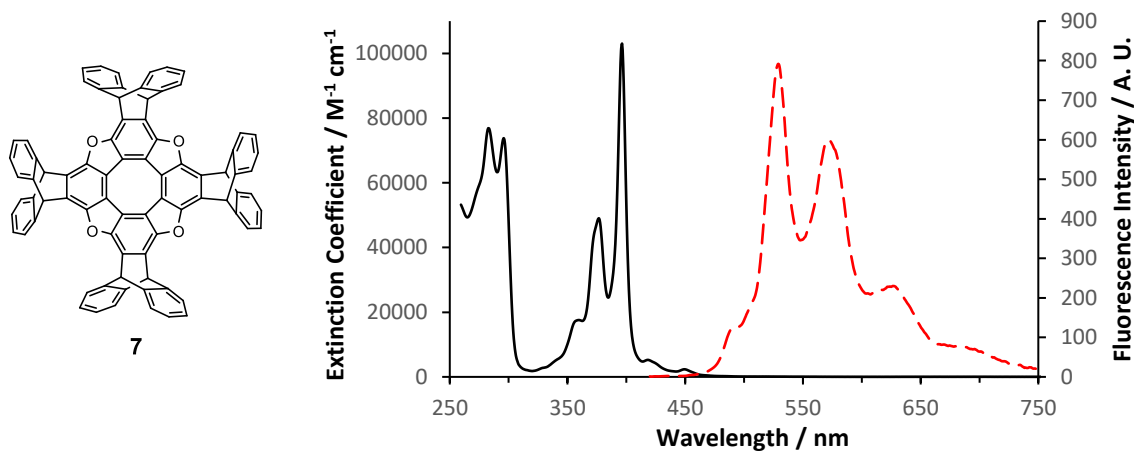
Tetraoxa[8]circulene 9 • 9 1,2-Dichlorobenzene. Crystallization of tetraoxa[8]circulene **9** from 1,2-dichlorobenzene yielded colorless prisms, which were found to belong to the monoclinic space group $C2/c$ and to have the composition **9** • 9 1,2-dichlorobenzene. Table 2 summarizes additional crystallographic data. The tetraoxa[8]circulene core is virtually planar, and the lengths of all C-C bonds in the central 8-membered ring are very similar (1.413–1.425 Å). It is interesting to note that in the structures of tetraoxa[8]circulenes **5**, **7**, and **8**, the lengths of C-C bonds in the cyclooctatetraene core vary markedly, and a clear alternation is typically observed. In contrast, the bond lengths in both benzannelated derivatives **3** and **9** are nearly

uniform. The structure of crystals of tetraoxa[8]circulene **9** is not illustrated because it is closely analogous to that of crystals of analogue **8** when obtained under similar conditions. Molecules of compound **9** are again arranged in columns that allow the partial self-inclusion of molecules in adjacent columns, thereby merging the columns into thick layers. Partially disordered molecules of 1,2-dichlorobenzene occupy space within the layers and between them, and about 59% of the volume of the crystal is accessible to guests.⁴⁹⁻⁵¹

Other Properties of Tetraoxa[8]circulenes 7–9

Without exception, our structural studies show that tetraoxacirculenes **7–9** are properly designed to prevent π -stacking, to have significant solubility in organic solvents, and to form crystals that are inefficiently packed and must include guests. This has been achieved without substantially altering the distinctive optoelectronic properties of the tetraoxa[8]circulene core, which remains essentially planar in every structure. As expected, the UV/vis absorption and emission spectra of compounds **7–9** in solution are similar to those reported for analogous tetraoxa[8]circulenes. In particular, the spectra of compounds **7** and **8**, which have simple tetraoxacirculene cores, show characteristic electronic transitions near 290 and 375 nm, whereas compound **9**, which has an extended tetrabenzotetraoxacirculene core, has a broad band in the UV region with transitions near 280 and 330 nm (Figure 2.7). Distinctive vibronic fine structure is present in the absorption and emission spectra of all three compounds, as observed in the spectra of other tetraoxacirculenes and, more generally, in the spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons.^{18,20,26,52} However, Stokes shifts in the emission spectra of compounds **7–9** show striking differences. In compounds **7** and **8**, the shifts are abnormally large (6349 and

6086 cm^{-1} , respectively), and yellow-green fluorescence is observed; in contrast, the π -extended tetraoxacirculene **9** has virtually no shift and therefore exhibits blue fluorescence. The behavior of compound **9** resembles that of other large polycyclic aromatics, which have relatively small Stokes shifts,^{52,53} whereas the properties of analogues **7** and **8** are anomalous. Similarly large differences in Stokes shifts have been noted in related series of tetraoxacirculenes and their benzo-substituted derivatives, and the behavior has been attributed to differences in molecular symmetry.²⁰ However, compounds **7–9** have the same symmetry, so the explanation offered in previous work cannot be correct..^{52,53} Computational studies of simple tetraoxacirculene **1** and its tetrabenzo derivative **3** have revealed significant differences in the nature of the HOMOs and LUMOs, suggesting that the anomalously large Stokes shifts in compounds **7–8** and their analogues may arise from the generation of excited states with particularly unfavorable initial geometries or solvation.^{3,19}



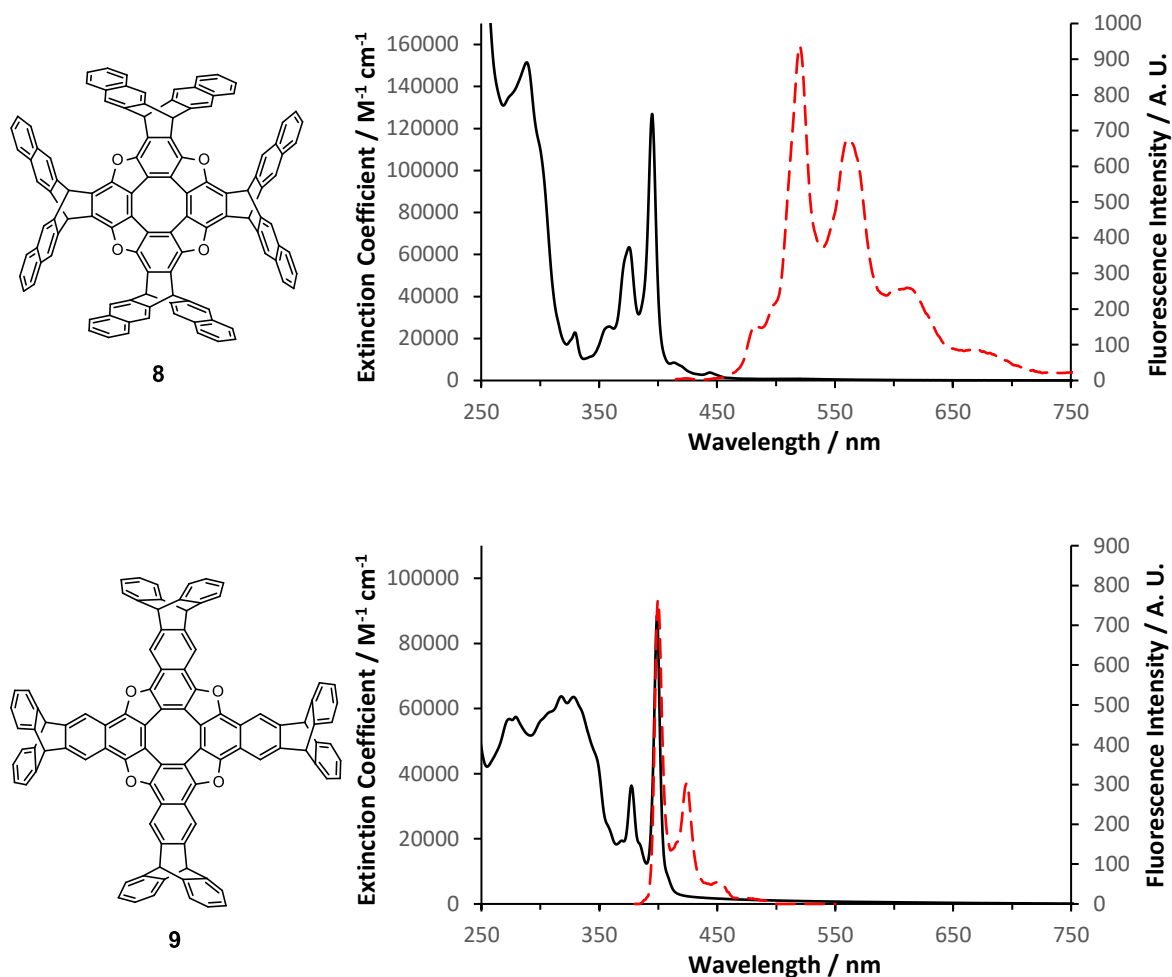


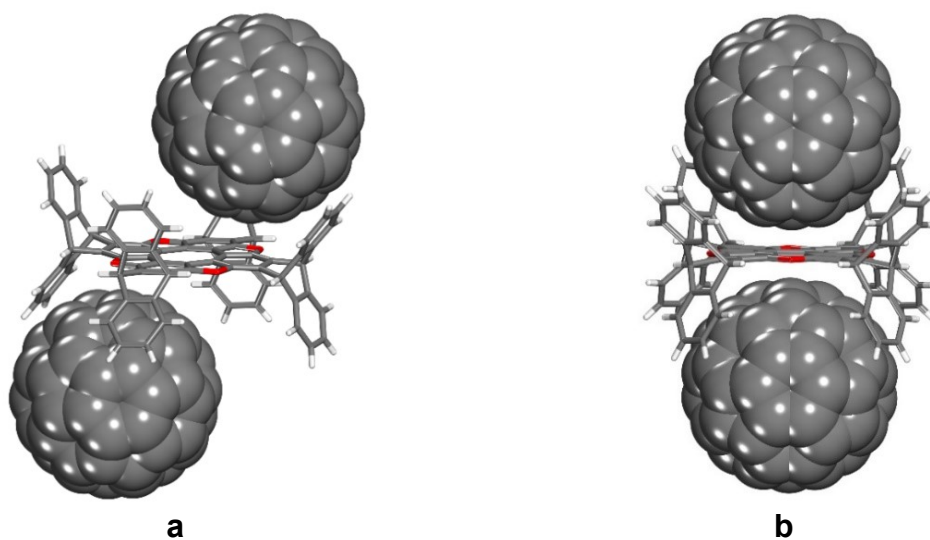
Figure 2.7: UV/vis absorption (black) and emission spectra (red) of solutions of tetraoxa[8]circulenes 7, 8, and 9 in CHCl₃, with λ_{ex} = 400 nm, 395 nm, and 300 nm respectively.

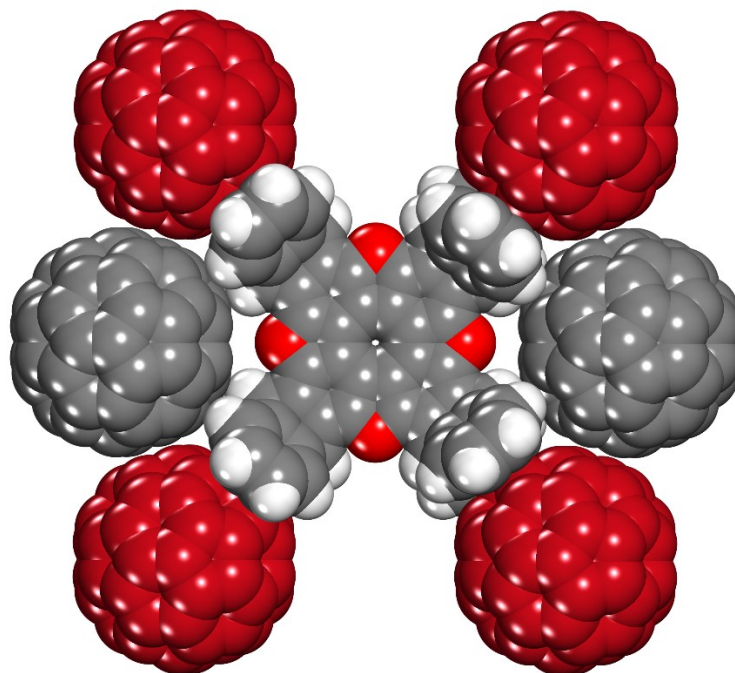
Cocrystallization of Tetraoxa[8]circulene 7 with C₆₀

Our initial structural studies of tetraoxa[8]circulenes 7–9 confirmed that their awkward shape prevents efficient packing and forces them to crystallize in ways that leave substantial volume available for including guests. In addition, the compounds have extensive concave electron-rich π -surfaces that are topologically and electronically complementary to the electron-poor convex

surfaces of fullerenes. As a result, tetraoxa[8]circulenes **7–9** and related compounds appear to be well designed to serve as partners for the cocrystallization of fullerenes and for controlling how they are positioned in ordered solid materials.

Tetraoxa[8]circulene 7 • 2 C₆₀ • 6 CS₂. Complete evaporation of solvent from a 1:2 solution of tetraoxa[8]circulene **7** and C₆₀ in CS₂ resulted in the formation of dark red crystals, which proved to belong to the monoclinic space group *C2/m* and to have the composition **7 • 2 C₆₀ • 6 CS₂**. Other crystallographic data are compiled in Table 1, and views of the structure appear in Figures 8–9. Each molecule of tetraoxa[8]circulene **7** interacts directly with a total of eight molecules of C₆₀. Two of the fullerenes occupy offset positions just above and below the tetraoxa[8]circulene core, and each is simultaneously embraced by two triptycyl units (Figures 8a–b). Four other molecules of C₆₀ form aromatic interactions with the concave surfaces of triptycyl substituents directed outwardly from the tetraoxa[8]circulene core of compound **7** (Figure 8c). The remaining two associated fullerenes are held in position by multiple C-H··· π interactions involving paired triptycyl units acting as pincers (Figure 8c).





c

Figure 2.8: Representative views of the structure of cocrystals of tetraoxa[8]circulene **7** and C_{60} grown from CS_2 . (a) Image showing how two molecules of C_{60} occupy offset positions on both faces of the tetraoxa[8]circulene core of compound **7** and are simultaneously embraced by triptycyl units. (b) Corresponding orthogonal view. (c) Image showing how four other molecules of C_{60} (red) are clasped by outwardly directed triptycyl units of tetraoxa[8]circulene **7** and how two additional molecules of C_{60} (gray) form $C-H\cdots\pi$ interactions with paired triptycyl units that act as pincers. Unless indicated otherwise, atoms are drawn in standard colors. Molecules of C_{60} are disordered and are shown using a simplified representation. Guest molecules of CS_2 are omitted for clarity.

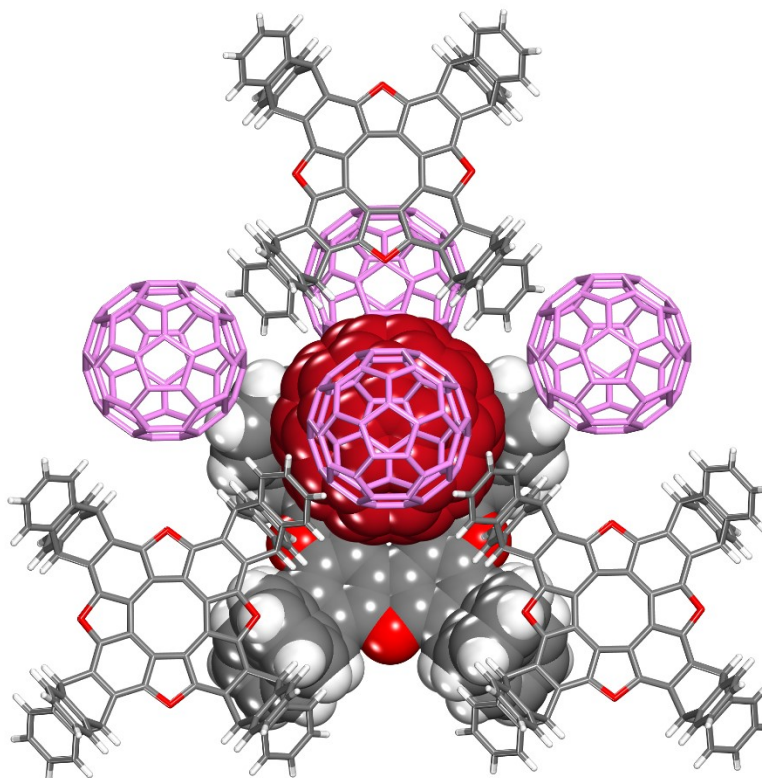


Figure 2.9: Representation of the environment of molecules of C_{60} in the structure of cocrystals with tetraoxa[8]circulene **7** grown from CS_2 . The image shows a central molecule of C_{60} (red), four interacting molecules of compound **7**, and four neighboring fullerenes (lavender) with centroid-centroid separations shorter than the distance signifying van de Waals contact. Of the four molecules of compound **7**, one (space filling) uses its tetraoxa[8]circulene core to bind the central molecule of C_{60} , two others employ triptycyl units to clasp the central fullerene, and the fourth uses paired triptycyl units as pincers to hold the central fullerene with $C-H \cdots \pi$ interactions. Unless indicated otherwise, atoms are drawn in standard colors. Molecules of C_{60} are disordered and are shown using a simplified representation. Guest molecules of CS_2 are omitted for clarity.

If 3.55 \AA is considered to be the radius of C_{60} , and if 3.35 \AA is the separation of layers in graphite,^{54,55} then 6.90 \AA is the distance between the centroid of C_{60} and an atom of carbon in van der Waals contact. Similarly, 6.40 \AA can be taken to be the distance between the centroid of C_{60} and an atom of hydrogen in van der Waals contact. Many distances between

tetraoxa[8]circulene **7** and the eight surrounding fullerenes are significantly shorter than these standard values. In particular, the two molecules of C₆₀ near the tetraoxa[8]circulene core are positioned close to a furan ring (Figure 8a), with a short centroid–centroid distance of 6.628 Å. Similarly, for the four peripheral molecules of C₆₀ clasped by outwardly directed triptycyl substituents of compound **7** (Figure 8c), the centroid–centroid distances are 6.701 and 6.743 Å. Finally, the two molecules of C₆₀ that are held pincer-fashion by paired triptycyl units participate in four C-H···π interactions each, with H···centroid distances of 6.246 and 6.327 Å. The large number of surrounding molecules of C₆₀, as well as their short contacts, confirms that tetraoxa[8]circulene **7** is a highly effective partner for forming cocrystals with fullerenes.

The tetraoxa[8]circulene core of compound **7** is observed to be essentially planar in the cocrystal with C₆₀, as in solvates with 1,2-dichlorobenzene and CHCl₃. The demonstrated pliancy of the core, which accommodates in-plane deformations of the type needed to change C-C bond lengths, does not appear to allow significant curvature required to partially encapsulate a fullerene. However, molecules of C₆₀ interact with the core on both surfaces, so any bending that occurs to favor encapsulation by creating concavity would weaken bonding with the fullerene located on the convex face.

As shown in Figure 9, the immediate environment of each molecule of C₆₀ includes four molecules of tetraoxa[8]circulene **7**. One holds C₆₀ close to its core, two others are linked by aromatic interactions involving the outwardly directed concave surfaces of triptycyl units, and the fourth acts pincer-fashion to form multiple C-H···π interactions. Each molecule of C₆₀ is also close to four neighboring fullerenes, and all five lie approximately parallel to the *ab*-plane.

The centroid–centroid separation of molecules of C₆₀ in van der Waals contact can be considered to be 10.45 Å.⁵⁵ In the structure of cocrystals of tetraoxa[8]circulene **7** with C₆₀, the distances between each molecule of fullerene and its four closest neighbors are all shorter (9.857, 9.964, 10.348, and 10.348 Å).

Each molecule in *Pa* $\bar{3}$ crystals of pure C₆₀ is surrounded in three dimensions by twelve close neighbors, with centroid-centroid distances ranging from 9.577 Å to 10.235 Å.⁵⁶ Cocrystallization with tetraoxa[8]circulene **7** necessarily reduces the number of neighbors but nevertheless allows layers of fullerenes to remain in direct electronic contact. Previous work has often targeted agents that bind fullerenes or induce them to cocrystallize by enveloping a large part of their surface. However, successful encapsulation eliminates contacts between fullerenes needed to allow conductivity or superconductivity. Our results show that tetraoxa[8]circulenes can be designed to interact with fullerenes and control how they are organized, without necessarily eliminating fullerene-fullerene contacts altogether.

Cocrystallization with C₆₀ has a noteworthy effect on the length of C-C bonds in the tetraoxa[8]circulene core of compound **7**. In the solvates formed by crystallization from 1,2-dichlorobenzene and CHCl₃, bonds in the central 8-membered ring vary widely in length (1.382–1.446 Å and 1.379–1.445 Å, respectively). In remarkable contrast, bonds in the cyclooctatetraene core of compound **7** in its cocrystal with C₆₀ have virtually identical lengths (1.407–1.409 Å). This unexpected observation appears to be a further manifestation of the high sensitivity of the tetraoxa[8]circulene core to changes in its environment. The uniformity of the bond lengths is consistent with the hypothesis that charge is transferred from the electron-

donating core to the two nearby electron-accepting molecules of C₆₀. This may tip the balance between aromaticity and antiaromaticity in tetraoxa[8]circulenes by giving the cyclooctatetraene core a degree of the electronic character of the corresponding cation radical or fully aromatic dication.

Evidence of a strong interaction between C₆₀ and the tetraoxa[8]circulene core of compound **7** is provided by the striking uniformity of C-C bond lengths in the central 8-membered ring, as well as by the fact that C₆₀ is separated from the core by a centroid-centroid distance that is much shorter (6.641 Å) than those corresponding to related interactions of C₆₀ with aromatic rings elsewhere in the structure.

If the aromatic and antiaromatic natures of the tetraoxa[8]circulene core are closely balanced (as suggested by computation), and if the balance can be shifted in favor of aromaticity by interactions with C₆₀ (as indicated by structural parameters and by changes in UV-vis spectra in solution), then π -acceptors that are flat instead of curved should be bound with particularly high affinity by tetraoxa[8]circulenes **7–9**.

Moreover, if dications and dianions derived from tetraoxa[8]circulenes are both fully aromatic (as indicated by computational studies), and if the neutral forms are essentially nonaromatic because the antiaromaticity of their planar cyclooctatetraene cores is balanced by the aromaticity of the encircling benzene and furan rings, then interactions with strong electron donors should also be able to tip the balance in favor of aromaticity. In this way, tetraoxa[8]circulenes **7–9** are

well designed to serve as sensitive probes of the electronic characteristics of guest molecules, both in solution and in the solid state.

Conclusions

Our work adds valuable new understanding of tetraoxa[8]circulenes to the current modest base of knowledge. We have provided improved methods of synthesis and used them to convert readily available quinones into tetraoxa[8]circulenes **7–9**, which have awkward shapes and large concave aromatic surfaces. Crystallizing these compounds produces structures with significant volumes for including guests. Of particular interest is the inclusion of C₆₀, which appears to create charge-transfer interactions that are strong enough to aromatize the cyclooctatetraene core of the host, as indicated by significant changes in the C-C bond lengths. Unexpectedly, the tetraoxa[8]circulene core has proven to be a remarkably sensitive tool for probing the local molecular environment, and its characteristic fluorescence and ability to interact with electron-deficient species can be used in concert to create effective optical sensors for rapidly detecting guests.

Experimental Section

All standard reagents and solvents were obtained from commercial sources and used without further purification unless otherwise indicated. Triptycenequinone **10** was prepared by a modification of a published procedure,⁴⁴ and pentacene⁴⁶ and diene **13**⁴⁷ were synthesized by reported methods. 1,4-Benzoquinone was sublimed before use. Anthracene was recrystallized

from toluene. Pentacene was purified by sonicating and filtering a CHCl_3 suspension of impure pentacene in the absence of light. After washing the filtered solid with more CHCl_3 and hexane, the product was dried at 60 °C under vacuum for several hours to obtain pure pentacene.

9,10-[1,2]Benzenoanthracene-13,16(9H,10H)dione (10). Anthracene (1.80 g, 10.1 mmol) and 1,4-benzoquinone (3.30 g, 30.5 mmol) were mixed in toluene (11 mL), and the mixture was heated at 110 °C for 2 h. Acetic acid (70 mL) was then added, and heating at reflux was continued for 1 h. The resulting dark brown solution was allowed to cool, and solvent was removed by evaporation under reduced pressure. Excess 1,4-benzoquinone was extracted from the solid residue by adding hot water (250 mL), agitating, filtering, washing the filtered solid with more hot water (450 mL), and filtering again. The resulting orange-brown solid was further purified by flash chromatography (CH_2Cl_2 , silica). The component with $R_f = 0.8$ was dried at 100 °C for 40 h under vacuum, giving triptycenequinone **10** as a yellow solid (2.42 g, 84%). The ^1H and ^{13}C NMR spectra were identical to those reported previously.⁵⁷

6,13-[1,2]Benzenopentacene-17,20(6H,13H)dione (11).⁴⁵ Pentacene (1.60 g, 5.75 mmol)⁴⁶ and 1,4-benzoquinone (1.90 g, 17.6 mmol) were mixed in dry toluene (8.0 mL), and the mixture was heated at 100 °C under N_2 for 4 h. Trifluoroacetic acid (25 mL) was then added, and the mixture was heated at reflux for 1 h. The resulting dark brown solution was allowed to cool, and the solvent was evaporated under reduced pressure. Excess 1,4-benzoquinone was extracted from the black residue by adding hot water (250 mL), sonicating, filtering, and washing the filtered solid with more hot water (450 mL). The remaining brown solid dissolved in CH_2Cl_2 , dried over MgSO_4 , and the solvent was evaporated. The crude quinone was then purified by

flash chromatography (CH₂Cl₂, silica). All fractions containing the desired quinone ($R_f = 0.80$) were combined, and activated carbon (0.70 g) was added. The suspension was sonicated for 1 min, stirred at 25 °C for 5 min, and filtered through diatomaceous earth. The activated carbon was washed with CH₂Cl₂ (2 × 50 mL), and the solvent from the combined filtrate and washings was evaporated under reduced pressure. The yellow residue was then dried for 45 h at 100 °C under vacuum to give pure quinone **11** (1.25 g, 56%) as an orange solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.99 (s, 2H), 6.65 (s, 2H), 7.42 (dd, ⁴J = 3.3 Hz, ³J = 6.3 Hz, 4H), 7.73 (dd, ⁴J = 3.3 Hz, ³J = 6.3 Hz, 4H), 7.88 (s, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 46.36, 123.08, 126.33, 127.60, 131.76, 135.58, 139.02, 150.26, 183.65; HRMS (ESI-TOF) m/z [M+H]⁺ calcd for C₂₈H₁₇O₂ 385.12231, found 385.12325.

6,6a,10a,11-Tetrahydro-5,12-[1,2]benzenotetracene-7,10(5H,12H)dione (14).

11,12-Dimethylene-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene (**13**; 0.800 g, 3.47 mmol)⁴⁷ and 1,4-benzoquinone (0.450 g, 4.16 mmol) were mixed in toluene (3.5 mL). The mixture was heated at 100 °C for 3 h, allowed to cool to 25 °C, and further cooled in an ice bath for 20 min. The precipitated solid was separated by filtration, washed with toluene (2 mL) and with hexane (2 × 5 mL), and dried at 60 °C under vacuum for 10 h to give compound **14** (1.03 g, 88%) as a white solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.38–2.48 (m, 2H), 2.67–2.78 (m, 2H), 3.08–3.17 (m, 2H), 4.74 (s, 2H), 6.57 (s, 2H), 6.93 (dd, ⁴J = 3.2 Hz, ³J = 5.3 Hz, 2H), 6.95 (dd, ⁴J = 3.2 Hz, ³J = 5.4 Hz, 2H), 7.20–7.27 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 26.25, 46.51, 54.89, 122.58 (2C), 124.48, 124.51, 139.12, 139.85, 145.24, 145.81, 199.13; HRMS (ESI-TOF) m/z [M+H]⁺ calcd for C₂₄H₁₉O₂ 339.13796, found 339.13754.

5,12-Dihydro-5,12-[1,2]benzenotetracene-7,10-dione (12). A suspension of 6,6a,10a,11-tetrahydro-5,12-[1,2]benzenotetracene-7,10(5*H*,12*H*)dione (**14**; 0.800 g, 2.36 mmol) in anhydrous ethanol (40 mL) was treated with aqueous KOH (4.0 mL, 2.0 M, 8.0 mmol) at 25 °C, and the mixture was heated to reflux, which caused the solid to dissolve and yielded a red solution. After 10 min at reflux, the hot solution was poured onto aqueous H₂SO₄ (4.0 mL of concentrated acid added to 40 mL of water), causing a pink solid to precipitate. More water (40 mL) was added, the mixture was filtered, and the solid was washed with water (2 × 20 mL) and dried briefly (15 min). *p*-Chloranil (1.19 g, 4.84 mmol) and toluene (10 mL) were added to the solid, and the mixture was heated to reflux. Within 10 min, the solids dissolved to give a red solution, and after 10 min more, a solid began to precipitate. After 16 h at reflux, the mixture was allowed to cool to 25 °C and was then filtered. The solid was washed with toluene (2 × 25 mL), and the solvent from the red filtrate was evaporated under reduced pressure. The pinkish residue was dissolved in CHCl₃ (80 mL), and the solution was shaken with saturated aqueous NaHCO₃ (4 × 50 mL) to remove unreacted *p*-chloranil. Solvent was removed from the organic phase by evaporation under reduced pressure, and the solid residue was purified by flash chromatography (CH₂Cl₂, silica). The crude product, a pinkish solid with R_f = 0.60, was dried under vacuum at 120 °C for 20 h. This yielded quinone **12** (0.488 g, 62%) as a yellow solid: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.61 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 7.05 (dd, ⁴J = 3.2 Hz, ³J = 5.4 Hz, 4H), 7.43 (dd, ⁴J = 3.2 Hz, ³J = 5.4 Hz, 4H), 8.05 (s, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 54.14, 121.18, 124.07, 125.88, 129.89, 138.42, 143.42, 151.46, 185.05; HRMS (ESI-TOF) *m/z* [M+H]⁺ calcd for C₂₄H₁₅O₂ 335.10666, found 335.10643.

Tetraoxa[8]circulene 7. To a stirred solution of triptycenequinone **10** (1.00 g, 3.52 mmol) in CHCl₃ (28 mL) was added triflic acid (0.65 mL, 7.3 mmol) at 25 °C, which caused the solution to darken. The mixture was heated at 40 °C for 24 h, allowed to cool to 25 °C, and then poured into a sat. aq. NaHCO₃ (150 mL). CHCl₃ (300 mL) was added, the phases were shaken together and separated, and the organic phase was washed with water (150 mL). The combined aqueous phases and solids were extracted with CHCl₃ (75 mL). The combined organic phases were concentrated under reduced pressure until the volume was 100 mL. Anhydrous ethanol (400 mL) was added to precipitate the crude product as a yellow solid, which was recovered by filtration (filtrate A). This solid was washed with water (15 mL), and anhydrous ethanol (3 × 50 mL). The crude oxacirculene was suspended in acetone (80 mL), sonicated, heated, and filtered (filtrate B). After washing with more acetone (2 x 15 mL), the circulene was further purified by suspending in CH₂Cl₂ (20 mL), sonicating, and then adding hexane (60 mL). The mixture was filtered and the solid was washed with a 4:1 CH₂Cl₂/hexane solution (15 mL), and with hexane (2 x 15 mL) The filtered product was dried at 60 °C under vacuum for 21 h to give pure oxacirculene **7** (0.724 g, 77%) as a yellow solid.

The trimeric compound **15** was recovered by combining filtrates A and B and evaporating the solvents under reduced pressure. The resulting brown solid was subjected to flash chromatography (CHCl₃, then 10% MeOH / CHCl₃; silica) and crude compound **15** (21 mg) was recovered by collecting and evaporating under reduced pressure the polar blue-violet fluorescent fractions (R_f = 0.7 in 10% MeOH / CHCl₃). Acetone (1.5 mL) was added to the resulting brown residue and the mixture was cooled to 0 °C for 30 min. After decantation, the remaining beige solid was dried at 40 °C for 4 h to give purified compound **15** (6 mg).

Tetraoxa[8]circulene **7**: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.39 (s, 8H), 7.05 (dd, ⁴J = 3.2 Hz, ³J =

5.4 Hz, 16H), 7.64 (dd, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 5.4$ Hz, 16H); ^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3) δ 48.38, 114.63, 124.05, 125.35, 129.73, 145.03, 148.70; HRMS (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{80}\text{H}_{40}\text{O}_4$ 1065.29994, found 1065.30199. Compound **15**: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.22 (br s, 2H), 5.98 (s, 2H), 6.29 (s, 2H), 6.38 (s, 2H), 6.96-7.10 (m, 12H), 7.34 (s, 2H), 7.46 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 4H), 7.61 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 4H), 7.64 (dd, $^4J = 3.4$ Hz, $^3J = 5.0$ Hz, 4H).

Tetraoxa[8]circulene 8. To a stirred solution of quinone **11** (1.18 g, 3.07 mmol) in CHCl_3 (22 mL) was added methanesulfonic acid (2.0 mL, 31 mmol) at 25 °C, which caused the solution to darken. The mixture was heated at 60 °C for 24 h, after which time more methanesulfonic acid (1.0 mL, 15 mmol) was added and heating continued at 70 °C for another 24 h. After cooling to 25 °C, the mixture was poured into sat. aq. NaHCO_3 (100 mL). CHCl_3 (150 mL) was added, the biphasic mixture was rapidly stirred at 25 °C for a few minutes, and the phases were separated. Water (10 mL) was added to the organic phase, the mixture was again rapidly stirred, and the phases were separated. The combined aqueous phases and residual solid material were extracted with CHCl_3 (75 mL), and the solvent from the combined organic phases was evaporated under reduced pressure. The resulting brown residue was purified by flash chromatography (CHCl_3 , silica) by collecting and evaporating under reduced pressure the apolar yellow-green fluorescent fractions ($R_f = 0.9\text{--}1.0$). A suspension of the yellow-brown crude product in CH_2Cl_2 (20 mL) was sonicated for 1 min, and filtered. The solid was washed with hexane (2 x 15 mL) and dried at 60 °C under vacuum for 24 h to give tetraoxacirculene **8** (0.111 g, 10%) as a yellow solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.66 (s, 8H), 7.39 (dd, $^4J = 3.2$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 16H), 7.79 (dd, $^4J =$

3.2 Hz, $^3J = 6.2$ Hz, 16H), 8.14 (s, 16H); ^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3) δ 47.79, 115.15, 122.54, 125.88, 127.57, 128.44, 131.96, 140.88, 148.72.

Tetraoxa[8]circulene 9. To a stirred solution of quinone **12** (0.600 g, 1.79 mmol) in CHCl_3 (20 mL) was added triflic acid (0.33 mL, 3.7 mmol) at 60 °C, which caused the solution to darken. The mixture was heated at reflux for 24 h, allowed to cool to 25 °C, and then poured into sat. aq. NaHCO_3 (80 mL). CHCl_3 (80 mL) was added, the phases were shaken together and separated, and the organic phase was washed with water (80 mL). The combined aqueous phases and precipitated solids were extracted with CHCl_3 (40 mL), and the solvent from the combined organic phases was evaporated under reduced pressure. The resulting brown solid was purified by flash chromatography (CHCl_3 , silica) by collecting and evaporating under reduced pressure the apolar blue fluorescent fractions ($R_f = 0.9\text{--}1.0$). A suspension of the resulting light yellow-brown solid in acetone (60 mL) was sonicated for 1 min, heated at reflux for 5 min, and filtered while hot. The solid was washed with acetone (2×15 mL), washed with hexane (2×15 mL), and dried at 100 °C under vacuum for 21 h to provide pure tetraoxacirculene **9** (0.142 g, 25%) as a beige solid: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.82 (s, 8H), 7.05-7.24 (m, 16H), 7.51-7.69 (m, 16H), 8.67 (br s, 8H); ^{13}C NMR (176 MHz, CDCl_3) δ 54.37, 113.09, 116.25, 118.27, 123.96, 125.80, 142.67, 144.62, 148.98; HRMS (ESI-TOF) m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ calcd for $\text{C}_{96}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 1265.3625, found 1265.3576.

Supporting Information Available: Additional experimental information and crystallographic details, including ORTEP drawings and tables of structural data in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Acknowledgments. We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, the Ministère de l'Éducation et de l'Enseignement supérieur (Québec), the Canada Foundation for Innovation, the Canada Research Chairs Program, and Université de Montréal for financial support.

Notes. The authors declare no competing financial interest.

References

1. Stępień, M.; Gońka, E.; Żyła, M.; Sprutta, N. Heterocyclic Nanographenes and Other Polycyclic Heteroaromatic Compounds: Synthetic Routes, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
2. Hensel, T.; Andersen, N. N.; Plesner, M.; Pittelkow, M. Synthesis of Heterocyclic [8]Circulenes and Related Structures. *Synlett* **2016**, *27*, 498–525.
3. Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F.; Minaeva, V. A. Electronic Structure, Aromaticity and Spectra of Hetero[8]circulenes. *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84*, 455–484.
4. Erdtman, H.; Högberg, H.-E. The Acid-Catalysed Oligomerisation of *p*-Benzoquinone. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 535–540.
5. Högberg, H.-E. The Formation of Dibenzofurans in Acid-Catalysed Quinone-Phenol Reactions and Quinone Oligomerisations: Evidence for Quinone Hemiacetal Intermediates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2517–2520.
6. Erdtman, H. G. H.; Högberg, H.-E. The Structure of a Termolecular Condensation Product Obtained by the Action of Strong Acids on Toluquinone. *Heterocycles* **1977**, *8*, 171–174.
7. Berg, J.-E.; Erdtman, H.; Högberg, H.-E.; Karlsson, B.; Pilotti, A.-M.; Söderholm, A.-C. Quinone Oligomerization. An X-Ray Study. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 1831–1834.
8. Högberg, H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. VI. The Synthesis and Cyclization of a Furohelicene. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2591–2596.
9. Högberg, H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. V. The Acid Catalyzed Reactions of α -Naphthoquinone with Phenols. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 2559–2566.
10. Högberg, H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. IV. The Action of Strong Acids on 2,3-Dialkyl-*p*-Benzoquinones. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2752–2758.
11. Högberg, H.-E. Cyclo-oligomerization of Quinones. III. The Action of Strong Acids on 1,4-Naphthoquinone. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 309–316.
12. Erdtman, H.; Högberg, H.-E. Cyclooligomerisation of Quinones. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3389–3392.
13. Erdtman, H.; Högberg, H.-E. Tetranaphthocyclo-octatetraene Tetra-oxide, a Cyclisation Product from α -Naphthoquinone. *Chem. Commun.* **1968**, 773–774.

14. Erdtman, H. G. H. Studies on the Formation of Complex Oxidation and Condensation Products of Phenols. Part IV. Termolecular Polymerization Products of *p*-Benzoquinone, Toluquinone, and α -Naphthoquinone. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1933**, *143*, 228–241.
15. Valiev, R. R.; Baryshnikov, G. V.; Sundholm, D. Relations Between the Aromaticity and Magnetic Dipole Transitions in the Electronic Spectra of Hetero[8]circulenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 30239–30246.
16. Baryshnikov, G. V.; Valiev, R. R.; Karaush, N. N.; Minaev, B. F. Aromaticity of the Planar Hetero[8]circulenes and their Doubly Charged Ions: NICS and GIMIC Characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15367–15374.
17. Radenković, S.; Gutman, I.; Bultinck, P. Comparative Study of Aromaticity in Tetraoxa[8]circulenes. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 9421–9430.
18. Rathore, R.; Abdelwahed, S. H. Soluble Cycloannulated Tetraoxa[8]circulane Derivatives: Synthesis, Optical and Electrochemical Properties, and Generation of their Robust Cation–Radical Salts. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5267–5270.
19. Baryshnikov, G. V.; Valiev, R. R.; Karaush, N. N.; Minaeva, V. A.; Sinelnikov, A. N.; Pedersen, S. K.; Pittelkow, M.; Minaev, B. F.; Ågren, H. Benzoannelated Aza-, Oxa- and Azaoxa[8]circulenes as Promising Blue Organic Emitters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 28040–28051.
20. Nielsen, C. B.; Brock-Nannestad, T.; Reenberg, T. K.; Hammershøj, P.; Christensen, J. B.; Stouwdam, J. W.; Pittelkow, M. Organic Light-Emitting Diodes from Symmetrical and Unsymmetric π -Extended Tetraoxa[8]circulenes. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13030–13034.
21. Eskildsen, J.; Reenberg, T.; Christensen, J. B. Substituted Tetraoxa[8]circulenes – New Members of the Liquid Crystal Family. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1637–1640.
22. Kuklin, A. V.; Baryshnikov, G. B.; Minaev, B. F.; Ignatova, N.; Ågren, H. Strong Topological States and High Charge Carrier Mobility in Tetraoxa[8]circulene Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22216–22222.
23. Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F.; Karaush, N. N.; Minaeva, V. A. Design of Nanoscaled Materials Based on Tetraoxa[8]circulene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 6555–6559.

24. Mejlsoe, S. L.; Christensen, J. B. Synthesis and Characterization of Geminally Dialkylsubstituted Tetraindanotetraoxa[8]circulenes. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 1051–1057.
25. Fouad, F.; Bunge, S. D.; Ellman, B. D.; Tweig, R. J. Tetranaphthyleno[5,6-*bcd*:11,12-*b'c'd'*:17,18-*b''c''d''*:23,24-*b'''c'''d'''*]tetrafurane. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2012**, *68*, o465–o467.
26. Brock-Nannestad, T.; Nielsen, C. B.; Schau-Magnussen, M.; Hammershoj, P.; Reenberg, T. K.; Petersen, A. B.; Trpcevski, D.; Pittelkow, M. Tetra-*tert*-butyltetraoxa[8]circulene and Its Unusual Aggregation Behaviour. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6320–6325.
27. Karlsson, B.; Pilotti, A.-M.; Söderholm, A.-C. Quinone Oligomerization. IV. Structure of Tetraphenyleno[1,16-*bcd*:4,5-*b'c'd'*:8,9-*b''c''d''*:12,13-*b'''c'''d'''*]tetrafurane, C₂₄H₈O₄. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 1273–1275.
28. Irgartinger, H.; Reibel, W. R. K. Structures of Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraene and Tetrabenzo[*a,c,e,g*]cyclooctatetraene (*o*-Tetraphenylene). *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, *37*, 1724–1728.
29. Heskia, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Foiling Normal Patterns of Crystallization by Design. Polymorphism of Phosphangulene Chalcogenides. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5390–5406.
30. Maly, K. E.; Gagnon, E.; Wuest, J. D. Engineering Molecular Crystals with Abnormally Weak Cohesion. *Chem. Commun.* **2011**, 5163–5165.
31. Gagnon, E.; Halperin, S. D.; Métivaud, V.; Maly, K. E.; Wuest, J. D. Tampering with Molecular Cohesion in Crystals of Hexaphenylbenzenes. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 399–406.
32. Zhou, H.; Dang, H.; Yi, J.-H.; Nanci, A.; Rochefort, A.; Wuest, J. D. Frustrated 2D Molecular Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13774–13775.
33. Lebel, O.; Maris, T.; Perron, M.-È.; Demers, E.; Wuest, J. D. The Dark Side of Crystal Engineering: Creating Glasses from Small Symmetric Molecules that Form Multiple Hydrogen Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10372–10373.
34. Lee, H.; Park, C.; Sin, D. H.; Park, J. H.; Cho, K. Recent Advances in Morphology Optimization for Organic Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800453.

35. Lai, Y.-Y.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. Applications of Functional Fullerene Materials in Polymer Solar Cells, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1866–1883.
36. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric Acid Methyl Ester System. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734–3765.
37. Ganin, A. Y.; Takabayashi, Y.; Jeglič, P.; Arčon, D.; Potočnik, A.; Baker, P. J.; Ohishi, Y.; McDonald, M. T.; Tzirakis, M. D.; McLennan, A.; Darling, G. R.; Takata, M.; Rosseinsky, M. J.; Prassides, K. Polymorphism Control of Superconductivity and Magnetism in Cs₃C₆₀ Close to the Mott Transition. *Nature* **2010**, *466*, 221–225.
38. Ruoff, R. S.; Tse, D. S.; Malhotra, R.; Lorents, D. C. Solubility of Fullerene (C₆₀) in a Variety of Solvents. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
39. Macovez, R. Physical Properties of Organic Fullerene Cocrystals. *Front. Mater.* **2018**, *4*, 46.
40. Wang, L. Solvated Fullerenes, a New Class of Carbon Materials Suitable for High-Pressure Studies: A Review. *J. Phys. Chem. Solids* **2015**, *84*, 85–95.
41. Neretin, I. S.; Slovokhotov, Yu. L. Chemical Crystallography of Fullerenes. *Russ. Chem. Rev.* **2004**, *73*, 455–486.
42. Heskia, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Putting Fullerenes in Their Place: Cocrystallizing C₆₀ and C₇₀ with Phosphangulene Chalcogenides. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 5418–5428.
43. Heskia, A.; Maris, T.; Aguiar, P. M.; Wuest, J. D. Building Large Structures with Curved Aromatic Surfaces by Complexing Metals with Phosphangulene. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18740–18753.
44. Zhu, X.-Z.; Chen, C.-F. Iptycene Quinones: Synthesis and Structure. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 917–924.
45. Kitaguchi, N. Effects of Substituents and Solvents on the Electronic Spectra of 9,10-Dihydro-9,10-*o*-benzenoanthracene-1,4-diones: Intramolecular Charge Transfer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 800–807.
46. Pramanik, C.; Miller, G. P. An Improved Synthesis of Pentacene: Rapid Access to a Benchmark Organic Semiconductor. *Molecules* **2012**, *17*, 4625–4633.

47. Hart, H.; Bashir-Hashemi, A.; Luo, J.; Meador, M. A. Iptycenes. Extended Triptycenes. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1641–1654.
48. See the Supporting Information for details.
49. The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program (References 50 and 51). PLATON calculates the accessible volume by allowing a spherical probe of variable radius to roll over the van der Waals surface of the network. PLATON uses a default value of 1.20 Å for the radius of the probe, which is an appropriate model for small guests such as water. The van der Waals radii used to define surfaces for these calculations are C: 1.70 Å, H: 1.20 Å, and O: 1.52 Å. The percentage of accessible volume is given by $100V_g/V$, where V is the volume of the unit cell and V_g is the guest-accessible volume as calculated by PLATON.
50. Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001.
51. van der Sluis, P.; Spek, A. L. BYPASS: an Effective Method for the Refinement of Crystal Structures Containing Disordered Solvent Regions. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194–201.
52. Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. 2nd edition; Academic Press: New York (NY), United States, **1971**; p 473.
53. Nijegorodov, N.; Mabbs, R.; Downey, W. S. Evolution of Absorption, Fluorescence, Laser and Chemical Properties in the Series of Compounds Perylene, Benzo(ghi)perylene and Coronene *Spectrochim. Acta, A* **2001**, *57* (13), 2673-2685.
54. Johnson, R. D.; Bethune, D. S.; Yannoni, C. S. Fullerene Structure and Dynamics: A Magnetic Resonance Potpourri. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 169–175.
55. Langis-Barsetti, S.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization of 2,1,3-Benzothiadiazoles in the Solid State. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5034–5045.
56. Bürgi, H.-B.; Blanc, E.; Schwarzenbach, D.; Liu, S.; Lu, Y.-j.; Kappes, M. M.; Ibers, J. A. The Structure of C₆₀: Orientational Disorder in the Low-Temperature Modification of C₆₀. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 640–643.
57. Yang, J.S.; Swager, T. M. Fluorescent Porous Polymer Films as TNT Chemosensors: Electronic and Structural Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864–11873.

Chapitre 3 :

Conclusions et perspectives

3.1 Résumé et retour sur les objectifs

Le but premier du projet était de produire rapidement et facilement des grandes molécules ayant des surfaces π -étendues pour qu'elles puissent servir à la fabrication de nouveaux dispositifs optoélectroniques. À cette fin, la synthèse des tétraoxa[8]circulènes à partir des 1,4-quinones a été effectuée par une réaction de cyclocondensation en milieu acide, une réaction complexe connue depuis un siècle. Nous l'avons utilisée pour préparer de nouveaux oxacirculènes solubles et rigides.

Ainsi, trois nouveaux grands oxacirculènes ayant de larges surfaces π -conjuguées ont été synthétisés et décrits au chapitre 2 avec un très bon rendement (77%) dans le cas du triptycyl-oxacirculène (composé **7** au chapitre 2) et des rendements modérés (10–25%) pour le pentacyl-oxacirculène et le benzotriptycyl-oxacirculène respectivement (composés **8** et **9** au chapitre 2). En optimisant la réaction de cyclocondensation, des nouvelles conditions acides ont été développées (TfOH / CHCl₃ et MeSO₃H / CHCl₃) et celles-ci viennent s'ajouter aux conditions déjà existantes (AlCl₃ / PhNO₂ ; BF₃•OEt₂ / CH₂Cl₂ et H₂SO₄ / AcOH). Les futurs chercheurs dans le domaine auront donc un plus grand choix, leur facilitant la préparation de nouveaux oxacirculènes. D'autre part, les triptycène-1,4-quinones de départ ont été synthétisées avec une nouvelle méthode *one-pot* séquentielle, les rendant encore plus accessibles. En particulier, le rendement pour la pentacyl-1,4-benzoquinone **1**, montrée à la figure 3.1, a atteint 56%, ce qui est trois fois plus élevé que la méthode de la littérature.¹

La forme géométrique spéciale (double bol) des oxacirculènes présentés au chapitre 2 permet d'éviter l'empilement- π et explique la cristallisation de ces composés en incorporant des vides

permettant l'inclusion de molécules invitées. Cette propriété a été exploitée pour obtenir des cocristaux avec C₆₀ dont la forme convexe sphérique est complémentaire à la forme concave des unités triptycyles présentes sur les oxacirculènes. Au niveau électronique, ces derniers sont électroriches alors que les fullerènes sont électropauvres. En conséquence, les longueurs des liens du cœur cyclooctatétraène (COT) quasi identiques dans la structure XRD du cocrystal suggèrent un transfert de charge partiel entre la molécule hôte et le C₆₀ invité. Par opposition, les structures dans les oxacirculènes sous forme de solvates de CHCl₃ et d'*ortho*-dichlorobenzène montrent une légère alternance de liens simples et doubles du cœur COT ce qui illustre la flexibilité à l'état solide du cœur. Ainsi, ces données cristallographiques viennent combler en partie le manque d'information sur l'organisation à l'état solide des oxacirculènes.

D'autres aspects intéressants de ces composés sont leurs propriétés optiques (absorption UV-Vis et fluorescence). Ces propriétés ont été étudiées dans ce projet et elles ressemblent à celles obtenues pour des composés analogues par d'autres chercheurs,²⁻³ confirmant l'influence de la rigidité sur les propriétés optiques par la présence de bandes vibroniques dans les spectres. Un résultat notable a été la fluorescence fortement déplacée vers le bleu pour l'oxacirculène tétrabenzannulé π -étendu (composé **9** du chapitre 2) comparée à celle des deux autres oxacirculènes. Ce phénomène a d'ailleurs déjà été observé par Pittelkow *et al.*³ et nos résultats le confirment pour davantage d'oxacirculènes.

3.2 Perspectives sur le projet

Le projet sur les oxacirculènes peut être poursuivi dans différentes directions pour aller au-delà des objectifs principaux. Dans les sections suivantes seront explorées certaines de ces directions

qui impliquent la chimie des senseurs, la synthèse, l'électrochimie et la cocrystallisation. Enfin, une extension à d'autres molécules macrocycliques analogues sera suggérée.

3.2.1 Expériences de détection de divers composés avec la pentacyl-1,4-benzoquinone

La pentacyl-1,4-benzoquinone **1** a servi à préparer un des oxacirculènes étendus montrés au chapitre 2. Durant les manipulations en laboratoire avec cette quinone, un changement de couleur, d'orange à jaune, a été observé lorsqu'une goutte de CH_2Cl_2 ou de chloroforme était ajoutée au solide. De plus, après évaporation d'une solution du composé **1** dans le CH_2Cl_2 , un solide jaune a été obtenu (solvate de CH_2Cl_2) et celui-ci est devenu orange après séchage sous vide pour donner la quinone pure orange. Ces observations solvatochromiques n'ont pas été étudiées plus en détail, mais elles indiquent que le composé **1** semble être un potentiel senseur chimique simple et sa structure permet des interactions dans différentes régions tel que montré à la figure 3.1.

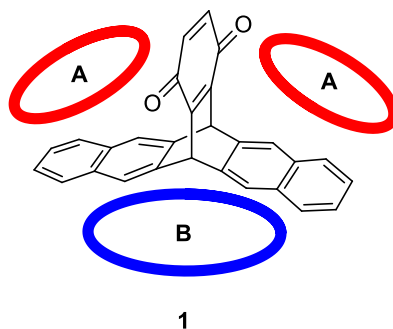
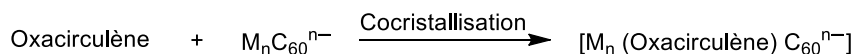
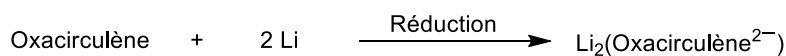
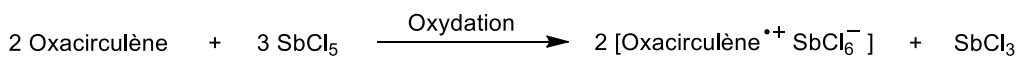


Figure 3.1: Structure moléculaire de la pentacyl-1,4-benzoquinone **1** avec différentes régions pouvant interagir avec des molécules invitées. Les régions A (rouge) sont un peu électropauvres à cause de la quinone. La région B (bleu) est plutôt électroriche et grande, lui permettant d'interagir avec des fullerènes.

Le quinone **1** possède une unité quinoïde qui peut faire des ponts hydrogène avec ses oxygènes et interagir avec des composés polaires électroriches comme des hydroquinones par complémentarité électronique. De plus, les surfaces concaves A (figure 3.1) légèrement électropauvres et la cavité B peuvent faire des interactions de type CH- π et π - π avec divers composés aromatiques tels les fullerènes, qui ont une surface convexe complémentaire. La quinone **1** pourrait de cette manière cristalliser avec des molécules invitées et d'autre part, servir comme senseur pour divers composés.

3.2.2 Cocrystallisation des oxacirculènes avec des anions de fullerènes

Les travaux de Rathore et Abdelwahed,² montrés à la section 1.5 au chapitre 1, décrivent la préparation de radicaux-cations stables d'oxacirculènes solubles, obtenus par oxydation avec des oxydants organiques ou avec SbCl₅. Les solides qu'ils ont obtenus ont toutefois été microcristallins empêchant ainsi l'élucidation de la structure par XRD. Avec les nouveaux oxacirculènes préparés par notre groupe et décrits au chapitre 2, il est possible de réessayer l'oxydation avec SbCl₅ et la cristallisation de tels radicaux-cations selon la première réaction ci-dessous.



M = métal alcalin

n = 1, 2, 3, 4

Nos oxacirculènes possèdent des unités triptycyles, ce qui les rend rigides, facilite leur cristallisation et rend plus probable l'obtention de cristaux de qualité suffisamment bonne pour

être étudiés par diffraction-X. Mis à part l'oxydation, une double réduction avec des métaux alcalins comme le lithium est également envisageable pour aromatiser le cœur COT, qui aura de cette manière 10 électrons π et sera donc aromatique selon règle de Hückel ($4N + 2$, avec $N = 2$). Des calculs NICS(0) ont été faits sur le dianion du phényloxacirculène par Baryshnikov *et al.*⁴ et le COT doublement réduit est effectivement aromatique.

Une cocrystallisation des oxacirculènes radical-cations avec des fullerures⁵ (C_{60}^{n-}) est impossible en raison des potentiels d'oxydoréduction, provenant des travaux de Rathore,² de Pittelkow³ et d'Echegoyen,⁶ suggérant que le fullerure réduira le cation d'oxacirculène en solution (recombinaison de charges). Ce qui est possible malgré cela est la cocrystallisation des fullerures avec des oxacirculènes neutres pour donner un cocrystal dans lequel le C_{60}^{n-} sera potentiellement séparé de ses cations. De plus, malgré qu'il soit possible de réduire jusqu'à six fois le C_{60} , les penta et hexaanions ($n = 5$ ou 6) ont un potentiel de réduction trop grand et vont probablement réduire l'oxacirculène. Les structures obtenues par des études XRD de tels cocristaux pourront ainsi être comparées à celles des espèces $M_nC_{60}^{n-}$ où M est un métal alcalin et $n = 1, 2, 3, 4$.⁵

3.2.3 Incorporation de multiples quinones et d'hétéroatomes dans de nouveaux oxacirculènes

Tous les oxacirculènes déjà préparés, incluant ceux présentés dans le chapitre 2, ont en commun l'absence de groupes fonctionnels dans leurs chaînes latérales. Cela s'explique notamment par les conditions drastiques de leur synthèse impliquant des acides forts ($AlCl_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$, TFOH, $MeSO_3H$) et ce en présence d'eau libérée par la réaction de cyclocondensation, qui est elle-même compliquée et donne des rendements souvent faibles. D'autre part, il existe peu de

méthodes pour préparer les quinones 2,3-disubstituées nécessaires à la préparation de nouveaux oxacirculènes. Cependant, les quinones internes, qui sont fusionnées à des cycles aromatiques, ont une plus faible réactivité seront stables dans les conditions fortement acides. Suivant cette logique, l'oxacirculène **5** contenant quatre quinones internes peut être imaginé et une proposition de sa synthèse est illustrée au schéma 3.1.

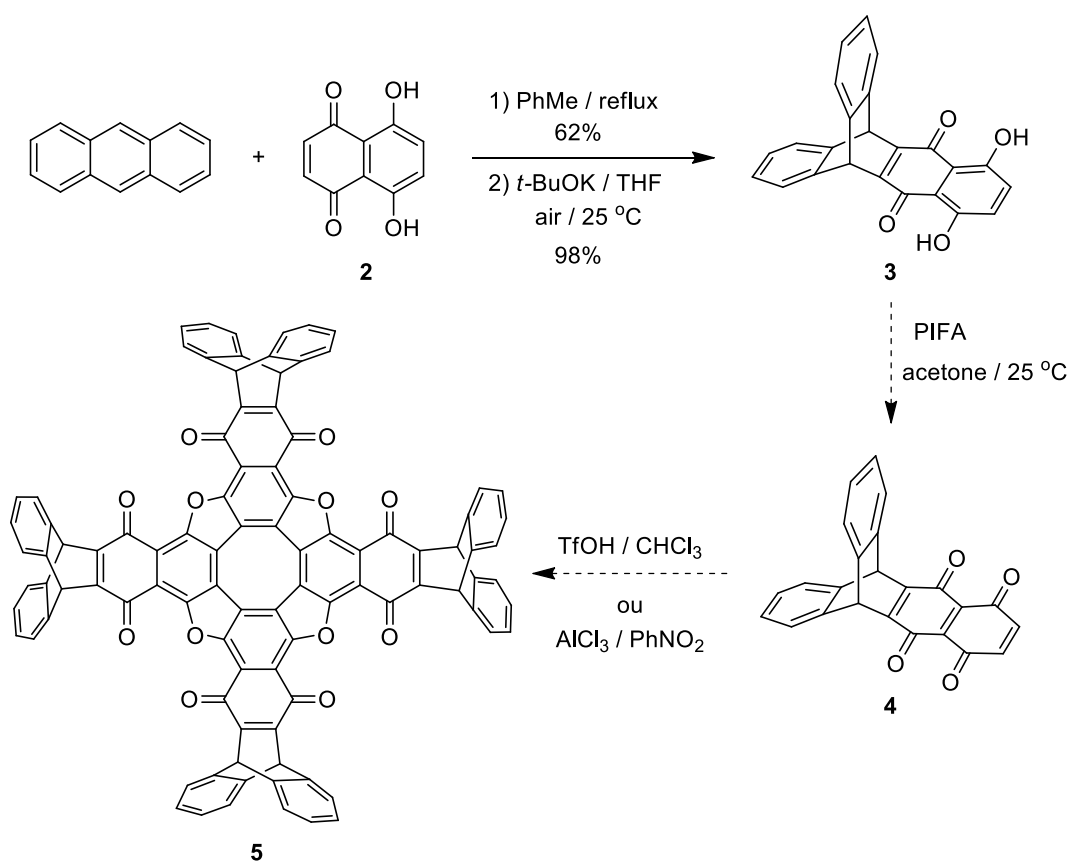


Schéma 3.1: Synthèse proposée pour l'oxacirculène **5** contenant quatre quinones internes. La quinhydrone **3** a été préparée par Swager et al.⁷ PIFA = [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène.

Suivant les travaux récents du groupe de Swager,⁷ le dérivé de triptycène **3** a été synthétisé à partir de la naphthazarine **2** et de l'antracène par une réaction de Diels-Alder suivie d'une tautomérisation basique et d'une oxydation à l'air. Ensuite, la diquinone **4** peut être obtenue en

s'inspirant de l'oxydation du composé **2** avec le [bis(trifluoroacétoxy)iodo]benzène (PIFA) pour donner la naphtodiquinone faite par Kanematsu et ses collaborateurs.⁸ Enfin, la cyclocondensation peut être effectuée avec l'acide triflique (ou les protocoles déjà rapportés tels que le $\text{AlCl}_3 / \text{PhNO}_2$) pour obtenir le composé **5**, qui incorpore maintenant quatre quinones internes conjuguées au cœur de l'oxacirculène. Ce composé est idéalement conçu pour des études électrochimiques puisqu'en principe, il peut accepter 10 électrons lors de la réduction complète des quinones (8 électrons) et de la double réduction du cœur COT pour l'aromatiser. De plus, ce cœur peut aussi se faire oxyder deux fois pour être aromatisé. Au total donc, 12 états d'oxydation deviennent accessibles et la stabilité chimique inhérente des oxacirculènes en ferait un excellent candidat pour des composantes d'électrodes de batteries organiques.

Suivant cette idée de préparer des matériaux électroactifs pour des batteries, le composé **9** octahydroxylé pourrait être préparé selon la synthèse proposée au schéma 3.2. Ce composé ne peut se préparer simplement par cyclocondensation de la 2,3-diméthoxy-1,4-benzoquinone ou de la 2,3-dichloro-1,4-benzoquinone, étant donné que Högberg et Erdtman⁹ ont mentionné dans leurs études dans les années 70 que ces quinones ne forment pas d'oxacirculènes dans les conditions classiques ($\text{AlCl}_3 / \text{PhNO}_2$). Les produits de cyclocondensation seraient insolubles de toute façon et seraient très difficiles à utiliser par la suite pour arriver au composé **9**. Pour pallier à ces problèmes, la synthèse proposée se base sur la post-fonctionnalisation du mélange d'oxacirculènes *tert*-butylés solubles **6** préparés récemment par Pittelkow *et al.* à partir de la 2-*tert*-butyl-1,4-benzoquinone.¹⁰ Ces chercheurs ont effectué une déprotection des *tert*-butyles pour donner le phényloxacirculène en conditions douces ce qui laisse supposer qu'il serait possible de faire une acylation de Friedel-Crafts/déprotection avec l'anhydride butyrique pour former l'octacétone soluble **7**.

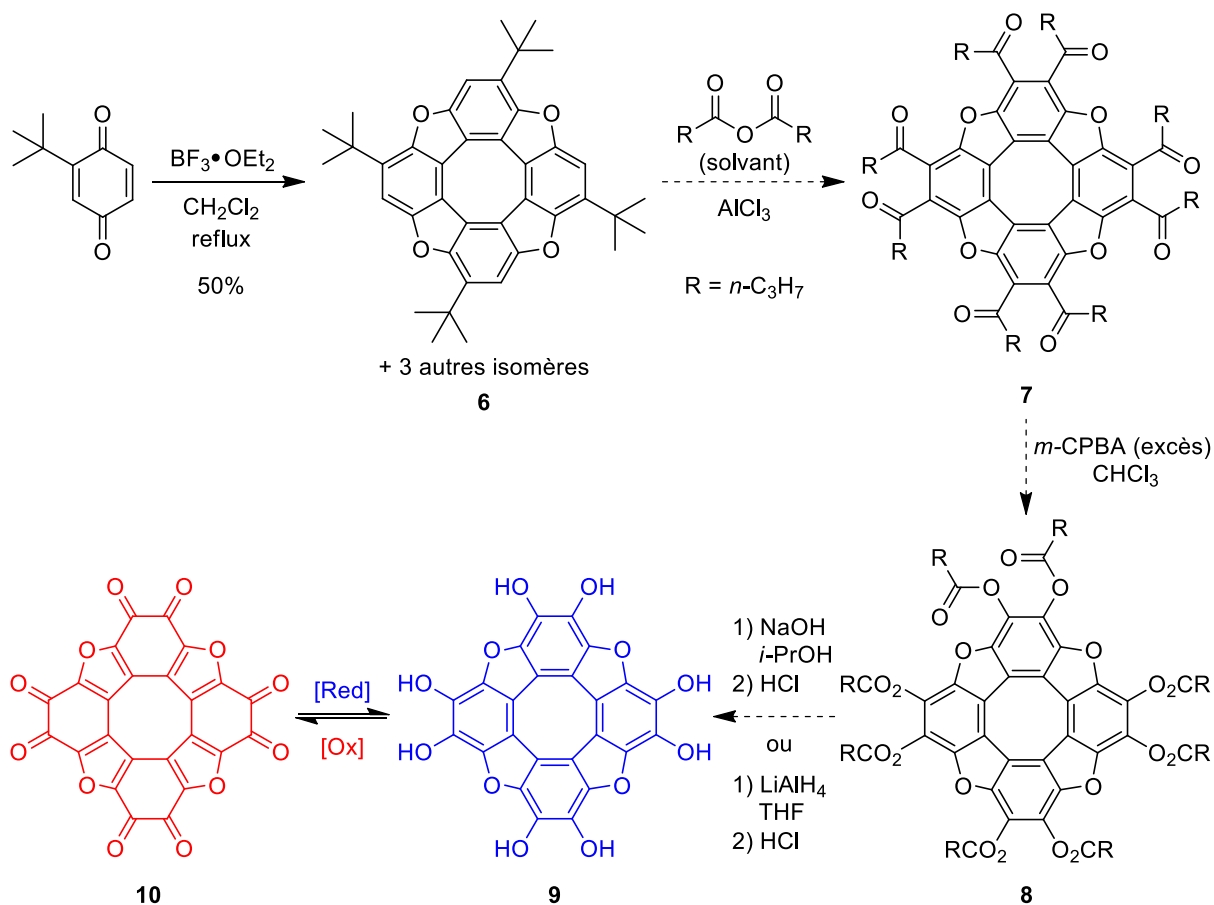


Schéma 3.2: Synthèse proposée pour l'oxacirculène **9** à partir du mélange d'oxacirculènes tert-butylés **6** provenant des travaux de Pittelkow.¹⁰ La forme réduite du composé **9** (indiquée en bleu) et sa forme entièrement oxydée **10** (en rouge) sont stabilisées par des cycles aromatiques. *m*-CPBA = acide méta-chloroperbenzoïque.

Une réaction subséquente de Baeyer-Villiger fournirait l'octaester **8** qui peut être clivé en conditions basiques pour donner l'oxacirculène octahydroxylé **9**. À l'étape finale, un clivage des esters en milieu réducteur avec $\text{LiAlH}_4 / \text{THF}$ aurait l'avantage de limiter l'oxydation du composé **9** dont la structure suggère qu'il sera fortement électroriche. Son oxydation complète où 8 électrons sont enlevés donnera le composé **10** contenant quatre 1,2-quinones stabilisées par quatre furanes aromatiques. Ainsi, en étant électroactifs, insolubles et probablement stables

chimiquement, les composés **9** et **10** ont les atouts nécessaires pour être des composantes d'électrodes de batteries.

3.2.4 Cyclotrimérisation des 1,4-quinones : poursuivre sur la réactivité spéciale des 1,4-quinones

Tout au long de ce projet, la cyclocondensation des 1,4-quinones a été effectuée avec des acides forts car ils sont nécessaires à la formation de trimères et d'oxacirculènes comportant des cycles furaniques. Cependant, l'utilisation de conditions basiques et nucléophiles donne lieu à différents produits macrocycliques, appelés cyclotriquinones, dans lesquels les unités quinoïdes sont conservées comme dans le composé **11** illustré au schéma 3.3a.

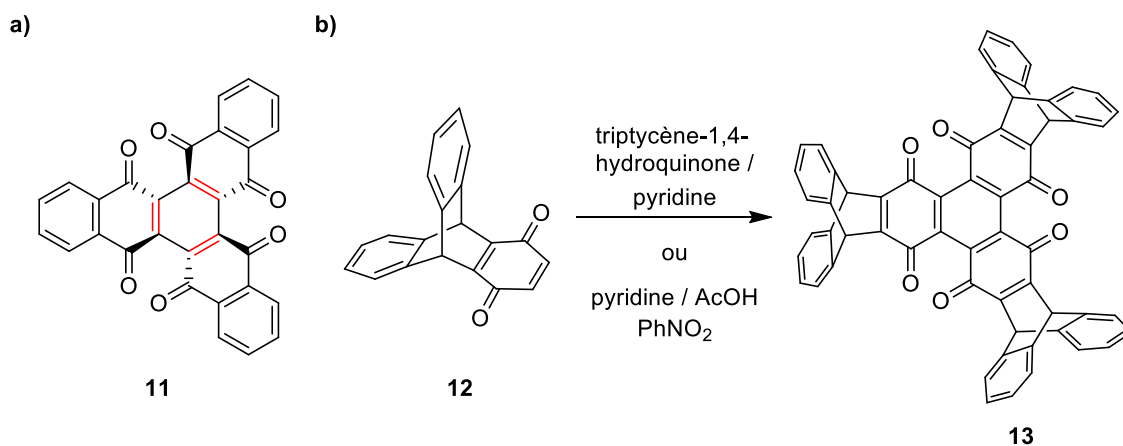


Schéma 3.3: Structure et synthèse des cyclotriquinones par cyclotrimérisation en conditions basiques. Les doubles liaisons en rouge dans le composé **11** sont réactives vis-à-vis l'addition de Michael et le benzène central est non-plan.¹¹

Un dérivé du composé **11** a une forme d'hélice d'après une analyse de sa structure obtenue par XRD¹¹ et cette déformation provient de la répulsion des doublets libres sur les oxygènes.¹² De plus, le cycle benzénique central est non-plan et en conséquence, les doubles liaisons (en rouge)

sont réactives et susceptibles notamment aux additions de Michael, avec par exemple la piperidine.¹¹

Scholl et ses collaborateurs¹³ ont étudié en 1936 les cyclotriquinones et ont obtenu le composé **11** avec un rendement faible. Dans les années qui ont suivi, Rosenhauer *et al.*¹⁴ ainsi que Pummerer *et al.*¹⁵ ont utilisé un milieu nucléophile et légèrement basique (pyridine / AcOH / PhNO₂) pour synthétiser le composé **11**. Ensuite, von Krannichfeldt *et al.*¹⁶ ont préparé une série de cyclotriquinones dérivées de **11** fonctionnalisées avec des halogènes, des groupes méthoxy et des amides avec des rendements allant de 25% à 55% montrant partiellement la généralité de la cyclotrimérisation. En 1973, Brockmann et Laatsch ont synthétisé la cyclotriquinone issue de la 1,4-anthraquinone en chauffant dans la pyridine un mélange de la quinone de départ en présence d'une petite quantité de l'hydroquinone correspondante. Un rendement de 81% de produit microcristallin a été obtenu de cette façon.¹² Enfin, Brockmann a étudié le mécanisme réactionnel avec les différentes espèces oxydées et réduites qui peuvent se former.¹⁷

En s'inspirant de ces travaux, les triptycène-1,4-quinones utilisées dans ce projet pour faire des oxacirculènes pourraient être utilisées pour produire les cyclotriquinones correspondantes en conditions basiques, tel qu'illustré par la conversion de la quinone **12** en cyclotriquinone **13** correspondante (schéma 3.3b). La solubilité accrue de ce composé (comparé à l'analogue **11**) et sa structure non-plane faciliterait sa cristallisation, ainsi que sa cocrystallisation avec des composés électroriches ou avec des fullerènes. La présence de quinones permettrait également des études électrochimiques ainsi que l'exploitation de la réactivité accrue du cœur de ces composés comparativement aux oxacirculènes.

Chapitre 3 : Conclusions et perspectives

En terminant, la réactivité des 1,4-quinones est vaste et témoigne de la riche chimie de ce type de composés. La réactivité spéciale des quinones inclut la cyclocondensation, qui a été découverte il y a un siècle et qui réserve encore des surprises, et aussi la cyclotrimérisation, qui a été décrite dans cette section. L'étude de cette réaction et les composés qui en découlent se présentent donc comme une suite logique au projet effectué ces dernières années et expliqué dans le présent mémoire.

Références

1. Kitaguchi, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62* (3), 800-807.
2. Rathore, R.; Abdelwahed, S. H. *Tet. Lett.* **2004**, *45* (27), 5267-5270.
3. Nielsen, C. B.; Brock-Nannestad, T.; Reenberg, T. K.; Hammershøj, P.; Christensen, J. B.; Stouwdam, J. W.; Pittelkow, M. *Chem.–Eur. J.* **2010**, *16* (44), 13030-13034.
4. Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F.; Minaeva, V. A. *Russ. Chem. Rev.* **2015**, *84* (5), 455-484.
5. Reed, C. A.; Bolskar, R. D. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (3), 1075-1120.
6. Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (10), 3978-3980.
7. Dengiz, C.; Luppino, S. P.; Gutierrez, G. D.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (14), 7470-7480.
8. Yoshino, S.; Hayakawa, K.; Kanematsu, K. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (19), 3841-3846.
9. Erdtman, H.; Högberg, H. E., *Tetrahedron. Lett.* **1970**, *11* (38), 3389-3392.
10. Brock-Nannestad, T.; Nielsen, C. B.; Schau-Magnussen, M.; Hammershøj, P.; Reenberg, T. K.; Petersen, A. B.; Trpceviski, D.; Pittelkow, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, (31), 6320-6325.
11. Laatsch, H.; Beck, H.; Egert, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *1992* (11), 1125-1130.
12. Brockmann, H.; Laatsch, H. *Chem. Ber.* **1973**, *106* (6), 2058-2069.
13. Scholl, R.; Wanka, L.; Dehnert, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1936**, *69* (11), 2428-2433.
14. Rosenhauer, E.; Braun, F.; Pummerer, R.; Riegelbauer, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70* (11), 2281-2295.
15. Pummerer, R.; Lüttringhaus, A.; Fick, R.; Pfaff, A.; Riegelbauer, G.; Rosenhauer, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *71* (12), 2569-2583.

Chapitre 3 : Conclusions et perspectives

16. Fierz-David, H. E.; Blangey, L.; Von Krannichfeldt, W. *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30* (3), 816-838.
17. Brockmann, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, *1988* (1), 1-7.

Chapitre 4: Annexes

Supporting information

Designing Tetraoxa[8]circulenes to Cocrystallize with Fullerenes and to Serve as Sensors

Nino G. Petrov, Patrick Chartier, Thierry Maris, and James D. Wuest*

*†Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7
Canada*

*Author to whom correspondence may be addressed. E-mail:

[*james.d.wuest@umontreal.ca*](mailto:james.d.wuest@umontreal.ca)

4.1 Additional Crystallographic Information

Data were collected on a Bruker Venture Metaljet diffractometer using GaK α radiation ($\lambda = 1.34139 \text{ \AA}$) or a Bruker Smart APEX II diffractometer using an Incoatec Microfocus CuK α source. The second instrument was used for compounds **8** • 9 CHCl₃, **9** • 9 1,2-dichlorobenzene, and **15** • 3 *o*-xylene. During all experiments, the samples were cooled using an Oxford Cryostream liquid-N₂ device at 100 K or 150 K (for compounds **7** • 4 CHCl₃ and **8** • 6 1,2-dichlorobenzene). The cell lattice parameters were determined using reflections taken from three sets of 104 or 180 frames measured and harvested within the APEX3 suite of programs.¹ Integration of frames was performed using *SAINTE*,¹ and a semiempirical absorption correction was applied with *SADABS* in the case of normal samples or with *TWINABS* for twinned samples.² The structures were solved using a dual space and intrinsic phasing approach with *SHELXT*,³ and the refinement was carried out using *SHELXL-2018/3*.⁴

Certain samples were found to be twinned and were refined taking into account the two components. For these samples, the initial unit cell lattices and rotation axes were found using *CELL_NOW*⁵ and the integration was performed using the two components to generate a HKLF5-type reflection file. These samples included crystals of compound **7** • 5 1,2-dichlorobenzene (refined twin fractions of 0.529(3) and 0.471(3)), **7** • 2 C₆₀ • 6 CS₂ (refined twin fractions of 0.879(3) and 0.121(3)), and **8** • 6 1,2-dichlorobenzene (refined twin fractions of 0.7037(16) and 0.2963(16)). In addition, the C₆₀ molecules in crystals of compound **7** • 2 C₆₀ • 6 CS₂ were found disordered. The disorder at each site was modeled using two complete C₆₀

molecules refined as rigid bodies with total occupancy factors adding to 1 for all the independent and symmetry-related molecules sharing the same site.

In crystals of **15** • 3 *o*-xylene, the included molecules of *o*-xylene were found to be disordered. The total number of solvent molecules was determined from the number of electrons recovered with the *mask/squeeze* routine as implemented in *OLEX2*.^{6,7} A total of 338 electrons was found in the unit cell, corresponding roughly to six molecules of *o*-xylene. With $Z = 2$, this gives three molecules of *o*-xylene for each molecule of acyclic compound **15**. The refinement was performed by including four well-resolved molecules of *o*-xylene with adjusted occupancy factors, while the remaining disordered solvent contribution was modeled by applying the *mask/squeeze* routine in *OLEX2*. The quantities reported in Table S1 are calculated using the total number of *o*-xylene molecules (3), as found by the *mask* routine from the model with all the solvent molecules removed.

4.2 Structure of Compound 15 • 3 *o*-xylene

Compound	15 • 3 <i>o</i> -xylene
crystallization medium	<i>o</i> -xylene
formula	C ₈₄ H ₆₄ O ₄
crystal system	triclinic
space group	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10.4352(14)
<i>b</i> (Å)	17.672(2)
<i>c</i> (Å)	19.298(3)
α (°)	68.679(8)
β (°)	86.263(9)
γ (°)	82.937(8)
<i>V</i> (Å ³)	3289.2(8)
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>T</i> (K)	100
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.148
λ (Å)	1.54178
μ (mm ⁻¹)	0.536
measured reflections	35189
R_{int}	0.0754
R_{σ}	0.1651
independent reflections	12076
observed reflections	4184
$R_1, I > 2\sigma(I)$	0.0932
$R_1, \text{all data}$	0.1875
$wR_2, I > 2\sigma(I)$	0.2175
$wR_2, \text{all data}$	0.2420
max/min (e Å ⁻³)	0.519/-0.298
GoF	0.963

4.3 Thermal Atomic Displacement Parameter Plots

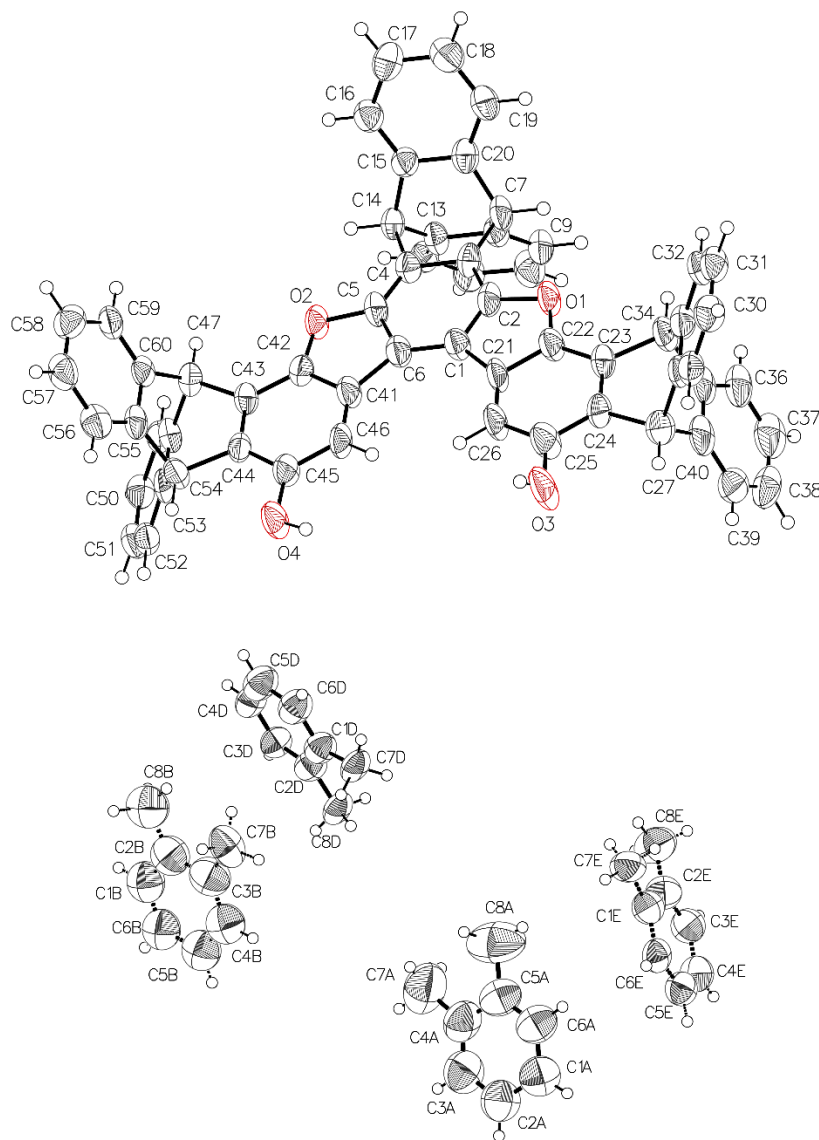


Figure 4.1: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **15 • 3 o-xylene** grown from o-xylene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

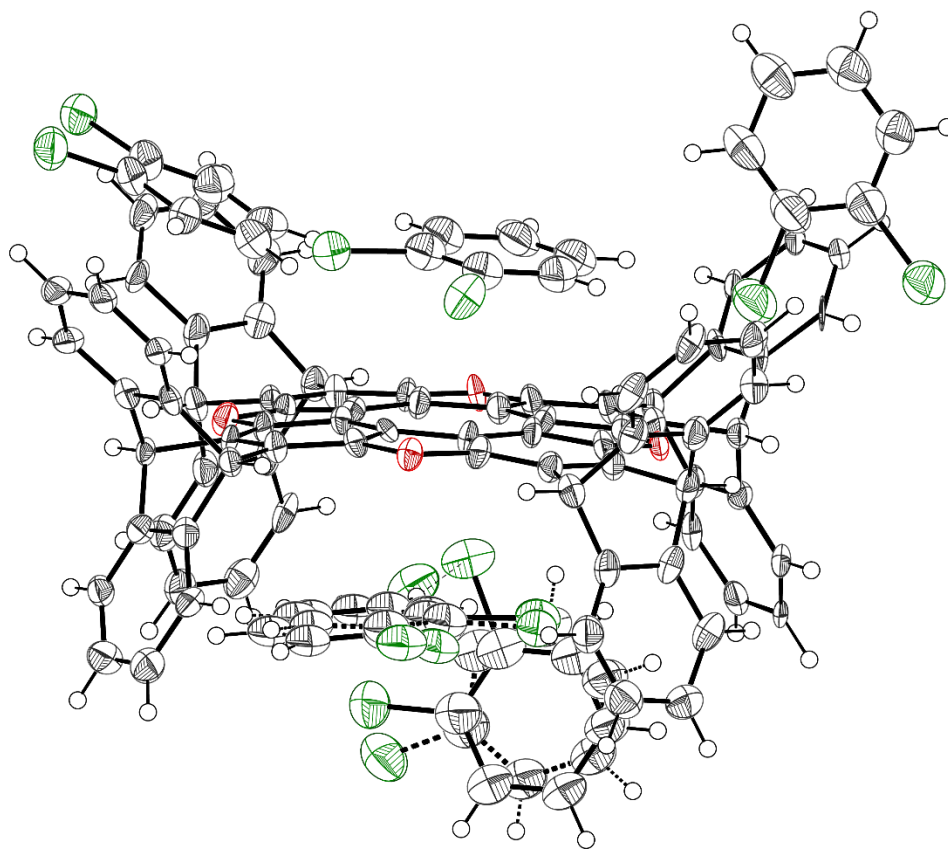


Figure 4.2: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals $7 \bullet 5$ 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

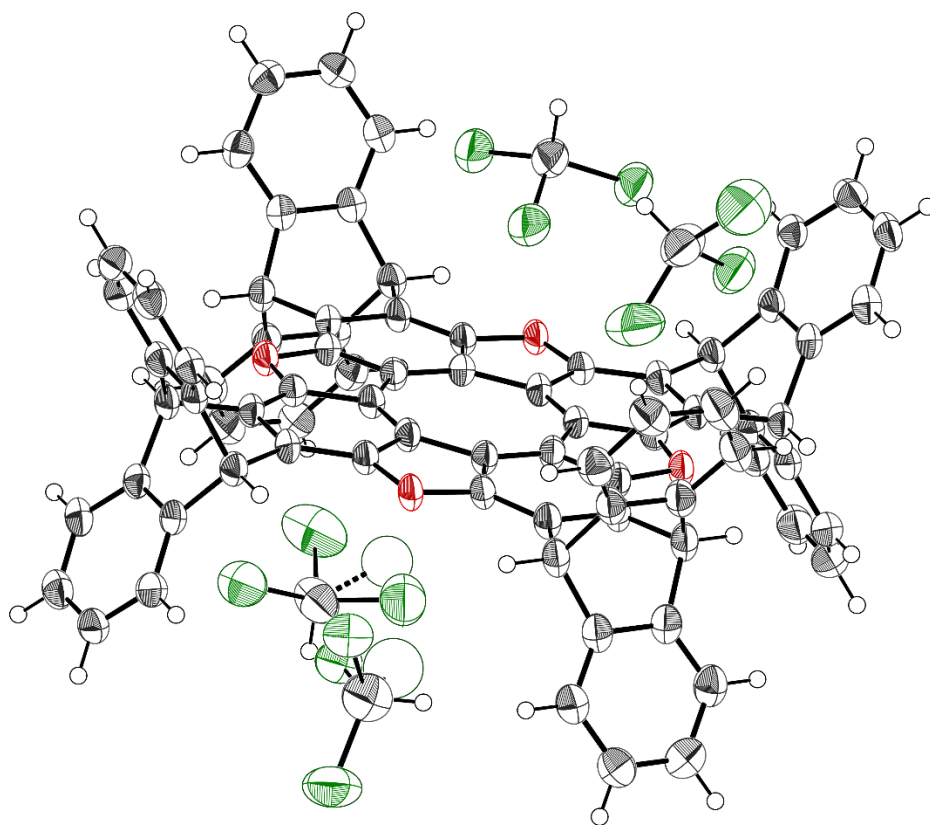


Figure 4.3: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals $7 \cdot 4 \text{CHCl}_3$ grown from CHCl_3 . The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

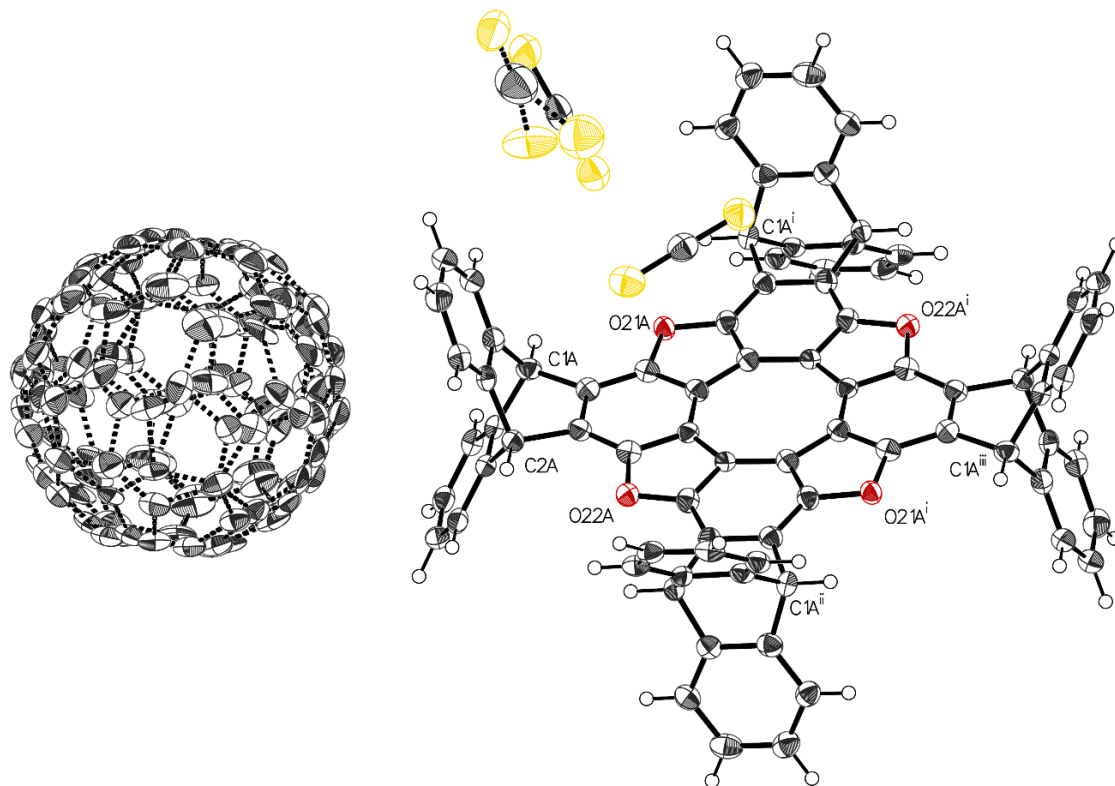


Figure 4.4: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals $7 \cdot 2 C_{60} \cdot 2 CS_2$ grown from CS_2 . The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

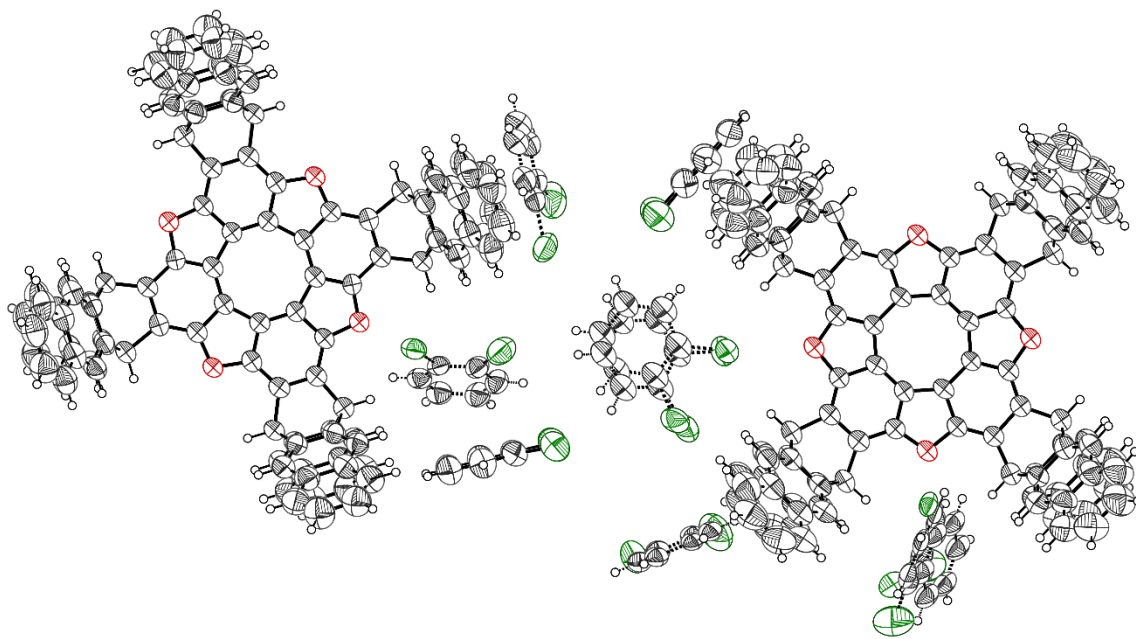


Figure 4.5: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **8 • 6** 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

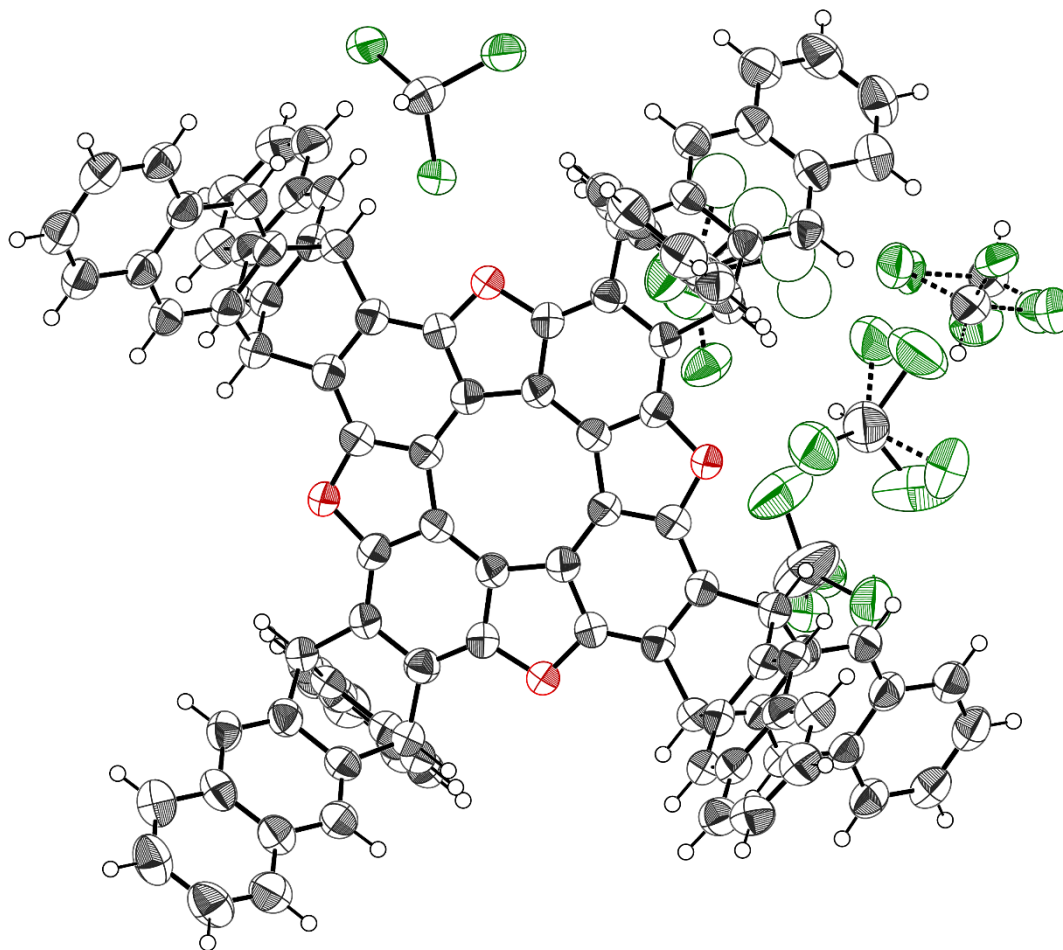


Figure 4.6: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals $7 \cdot 9 \text{CHCl}_3$ grown from CHCl_3 . The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

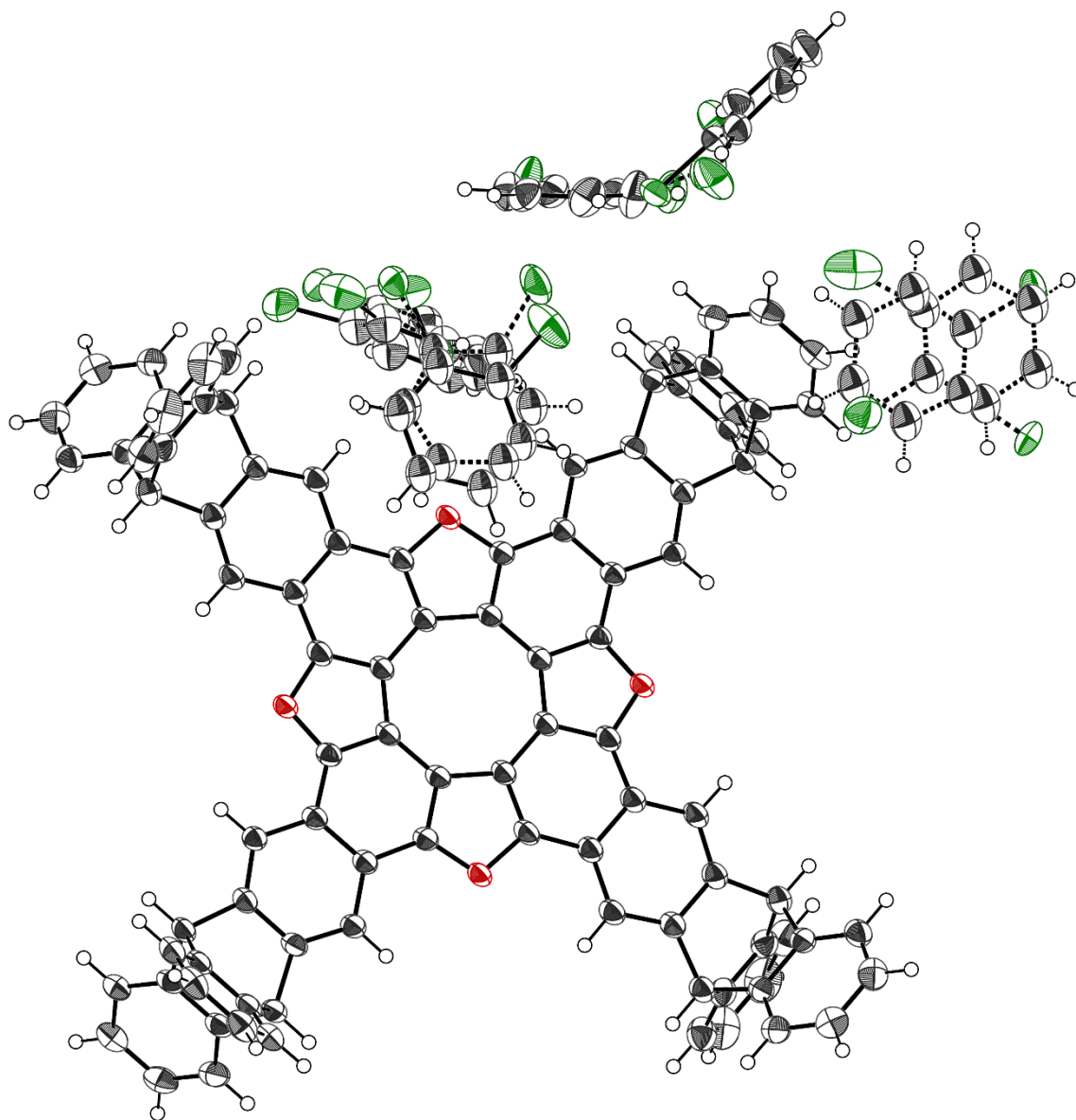


Figure 4.7: Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the structure of crystals **9 • 9** 1,2-dichlorobenzene grown from 1,2-dichlorobenzene. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at the 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

4.4 ^1H and ^{13}C NMR Spectra

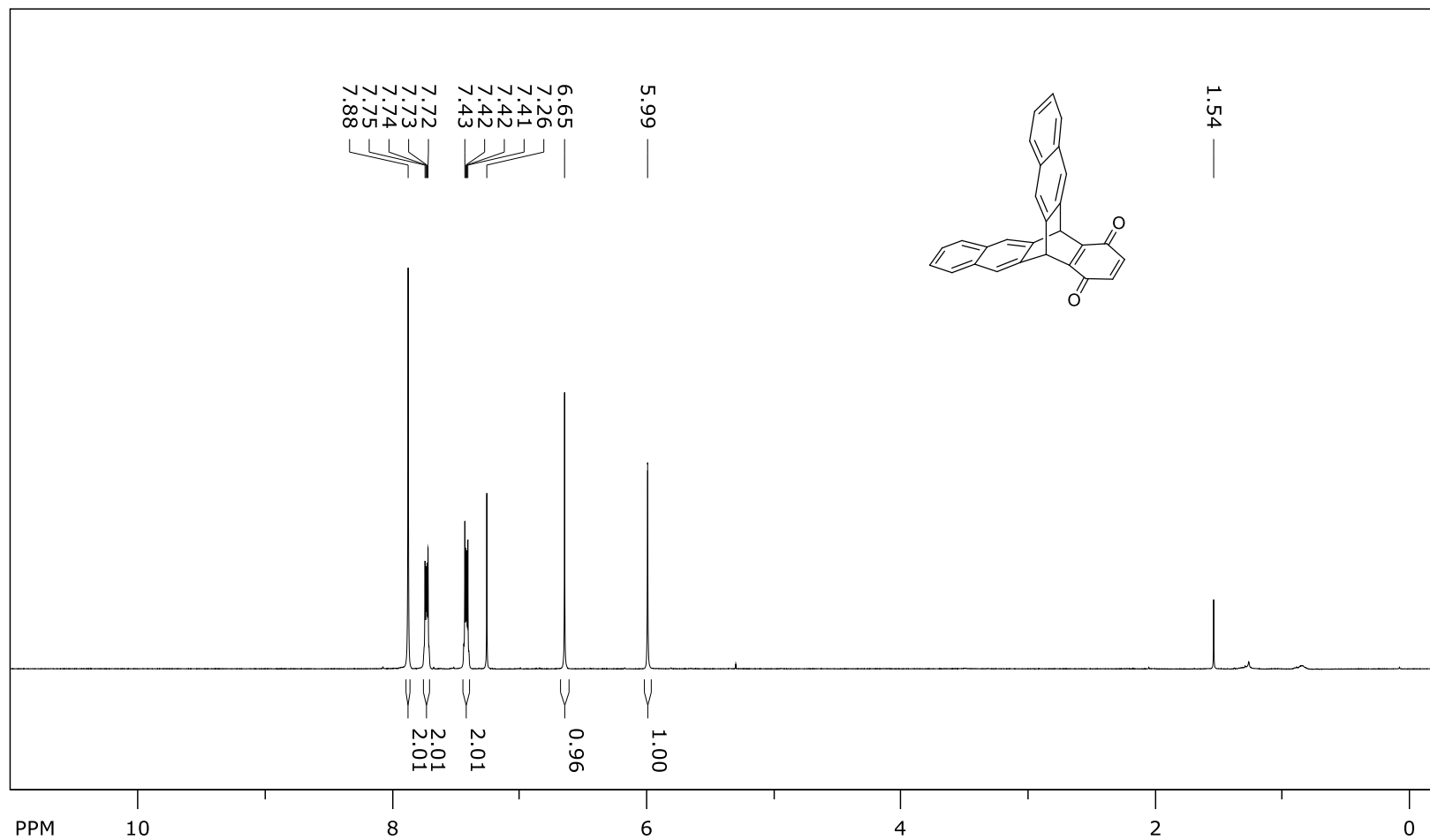


Figure 4.8: ^1H NMR Spectrum of compound 11 CDCl_3 solution (400 MHz).

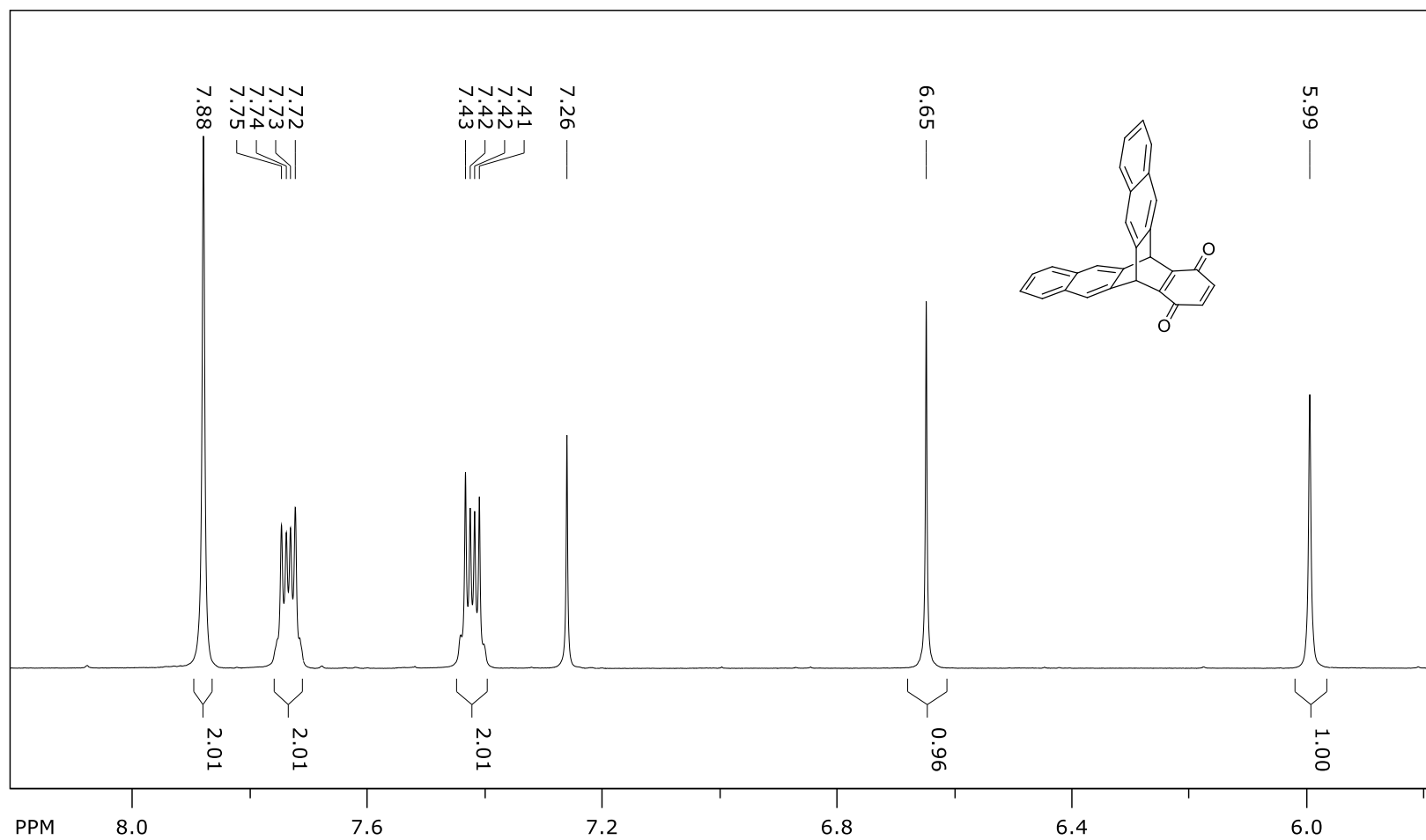


Figure 4.9: ^1H NMR Spectrum (expanded) of compound **11** CDCl_3 solution (400 MHz).

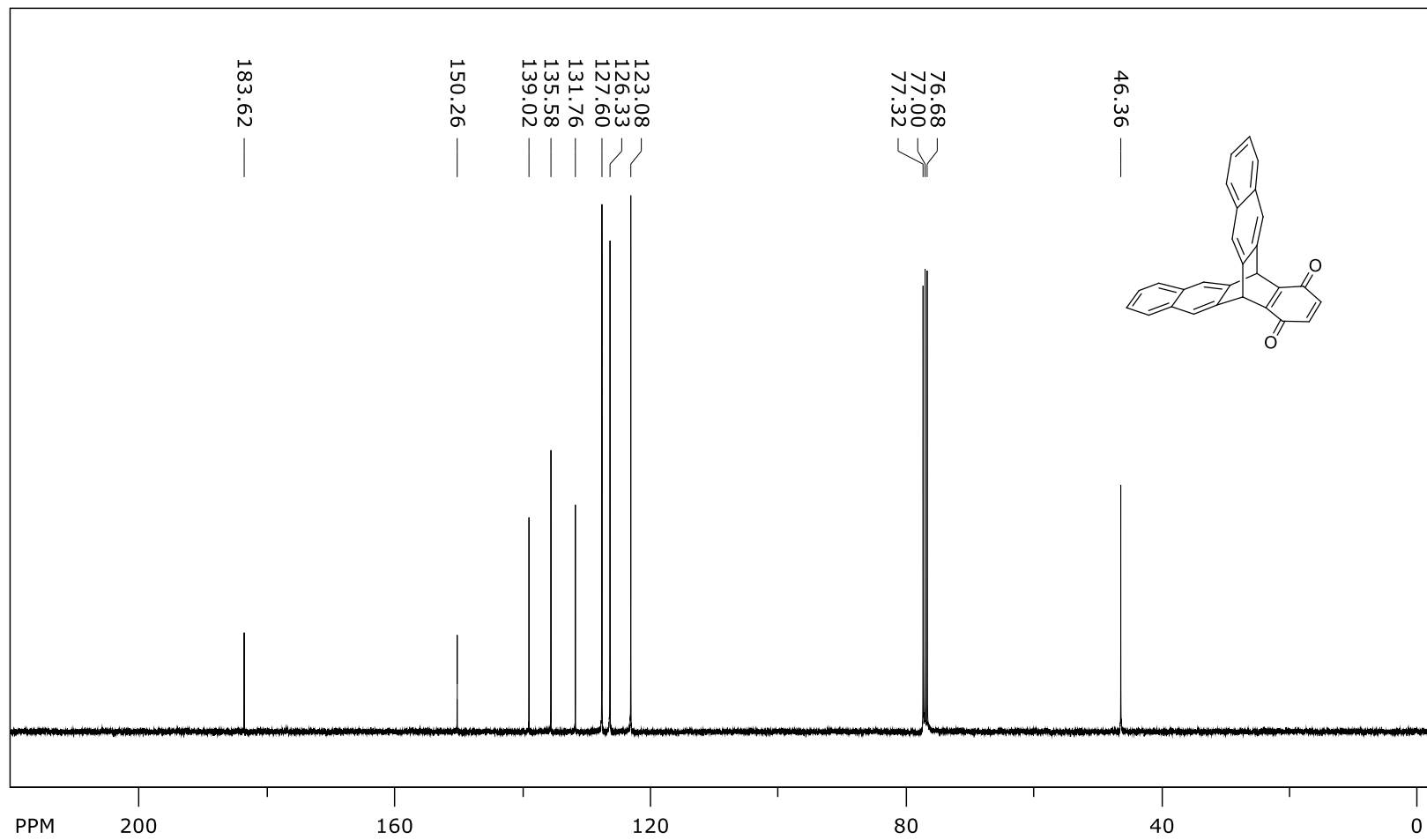


Figure 4.10: ^{13}C NMR Spectrum of compound 11 CDCl_3 solution (100 MHz).

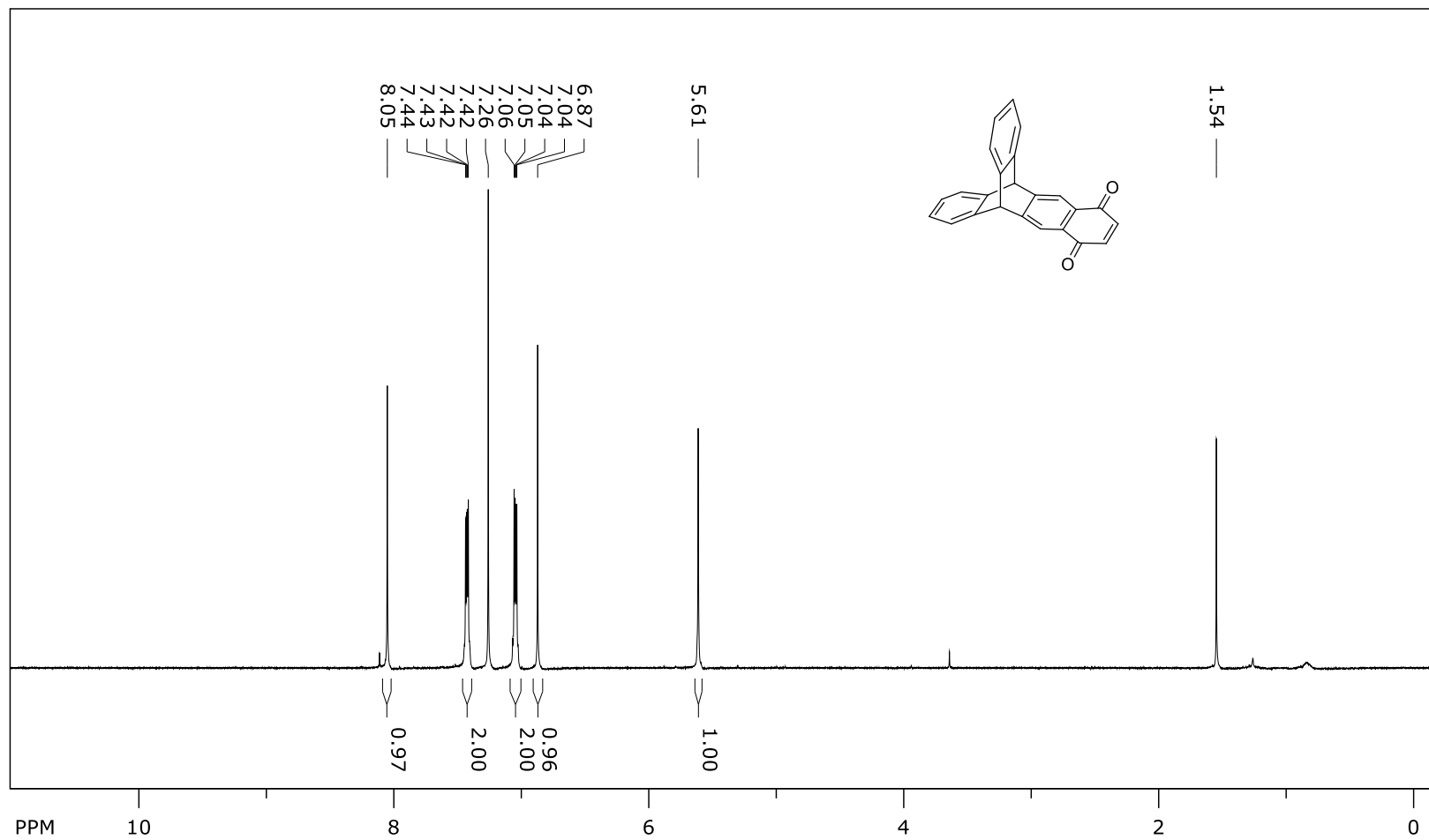


Figure 4.11: ^1H NMR Spectrum of compound 12 CDCl_3 solution (300 MHz).

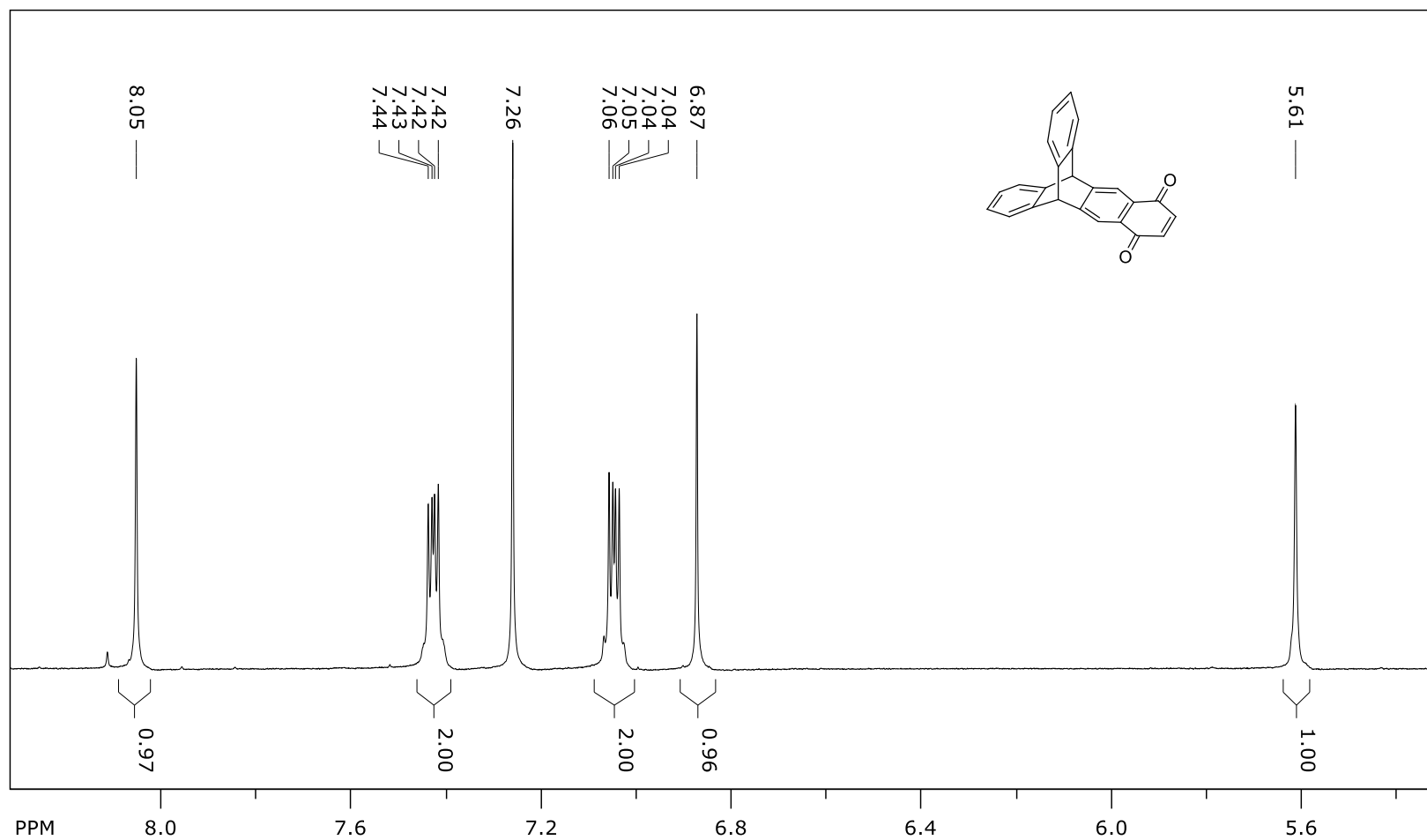


Figure 4.12: ^1H NMR Spectrum (expanded) of compound 12 CDCl_3 solution (300 MHz).

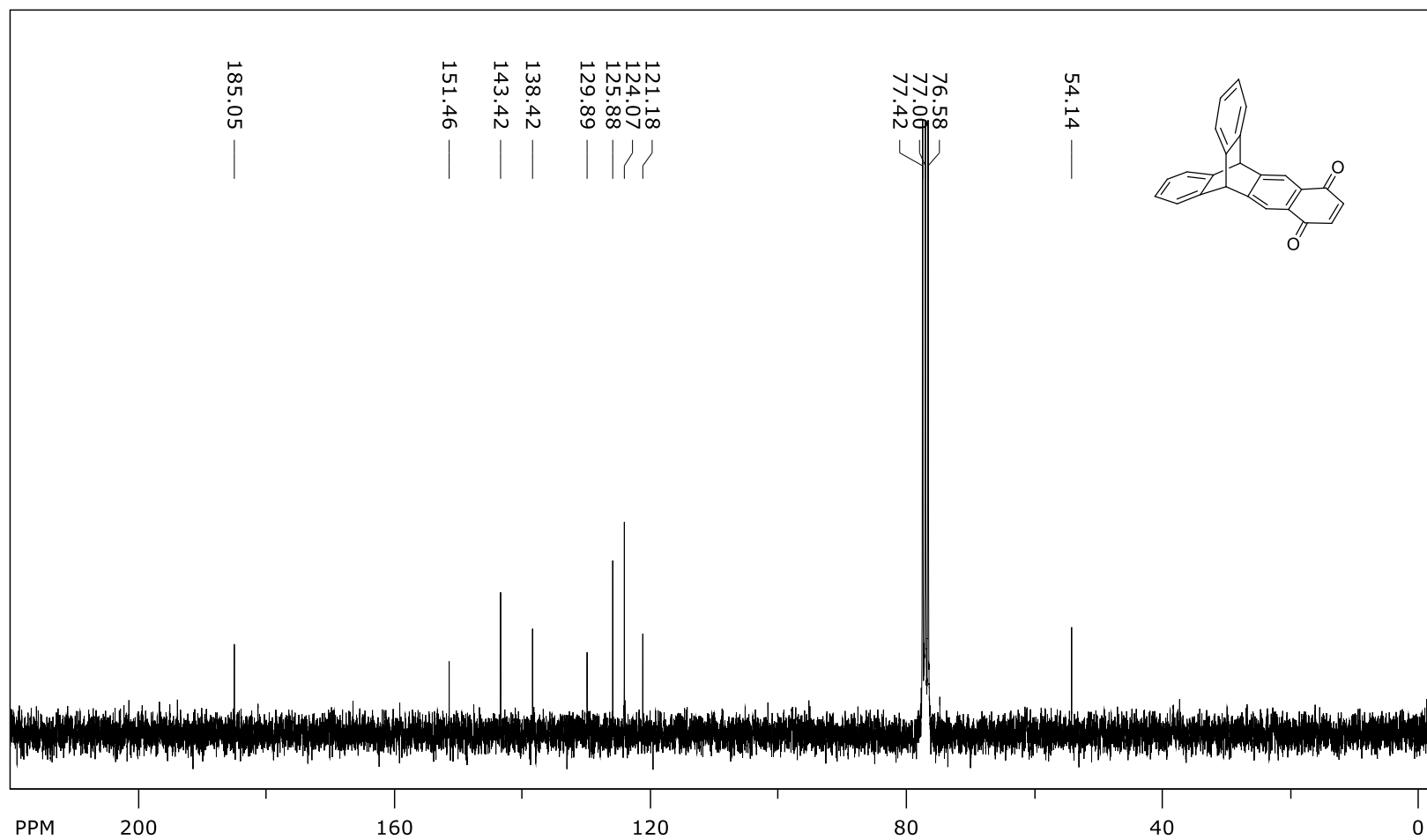


Figure 4.13: ^{13}C NMR Spectrum of compound **12** CDCl_3 solution (75 MHz).

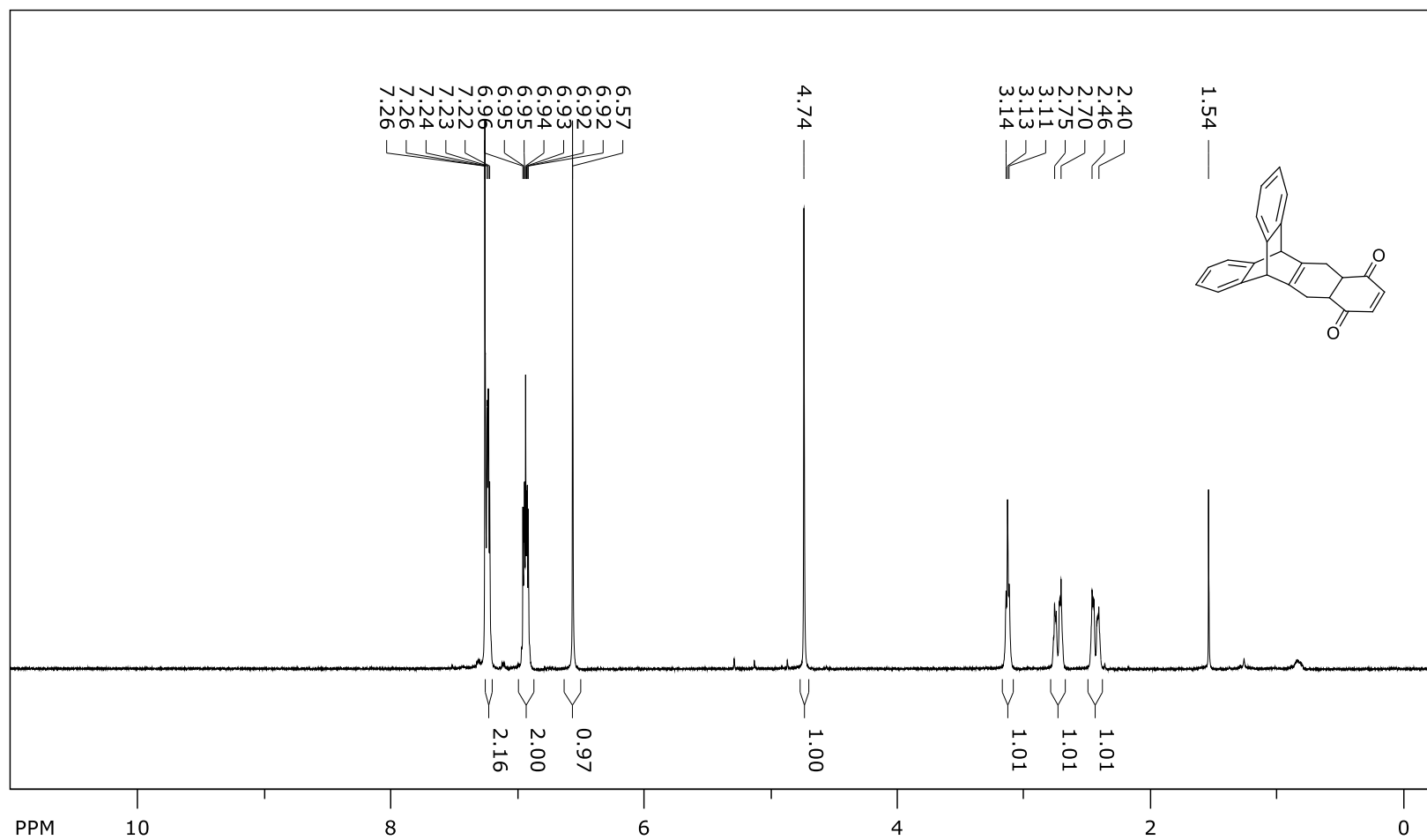


Figure 4.14: ^1H NMR Spectrum of compound 14 CDCl_3 solution (400 MHz).

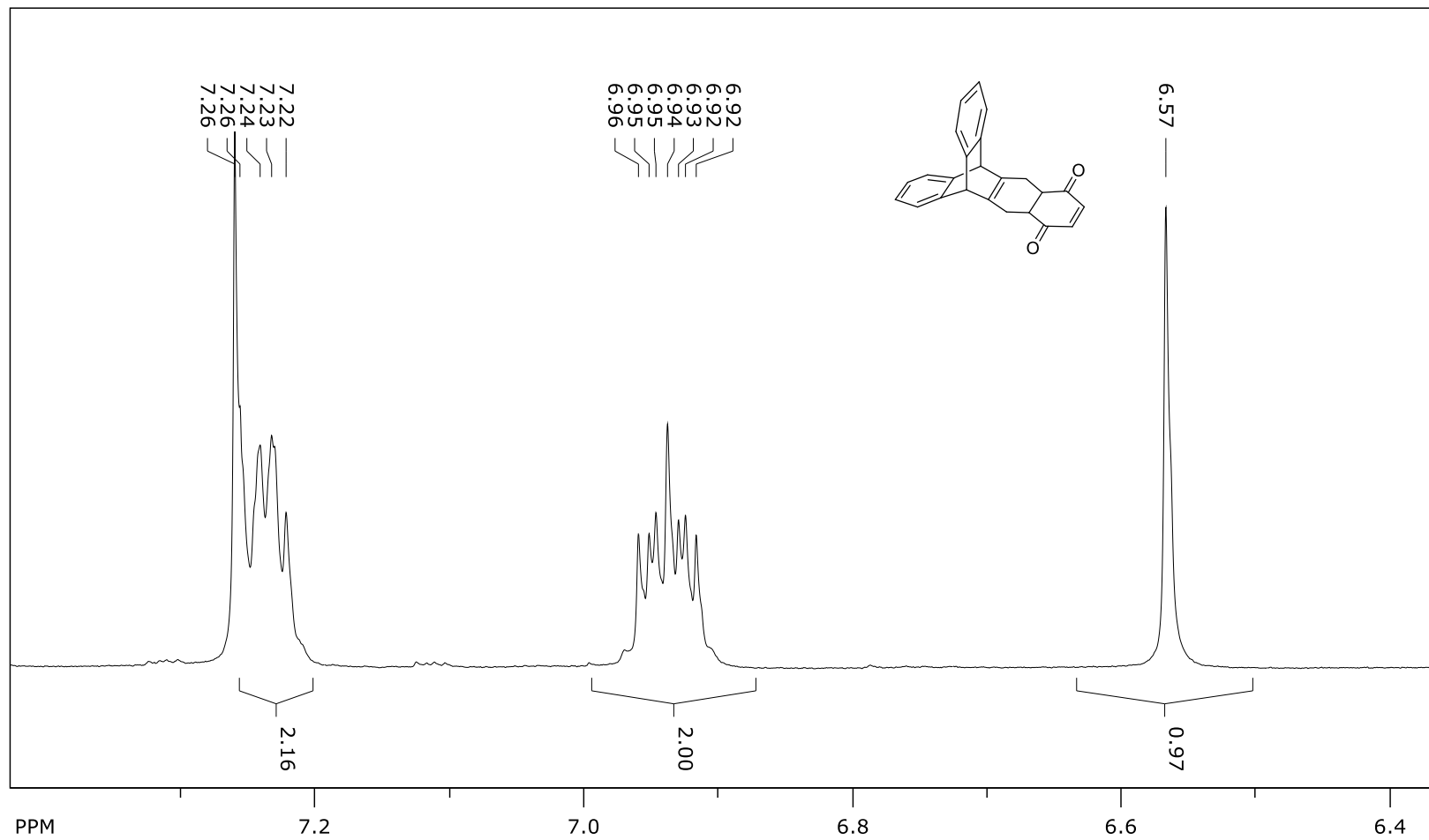


Figure 4.15: ^1H NMR Spectrum (expanded) of compound 14 CDCl_3 solution (400 MHz).

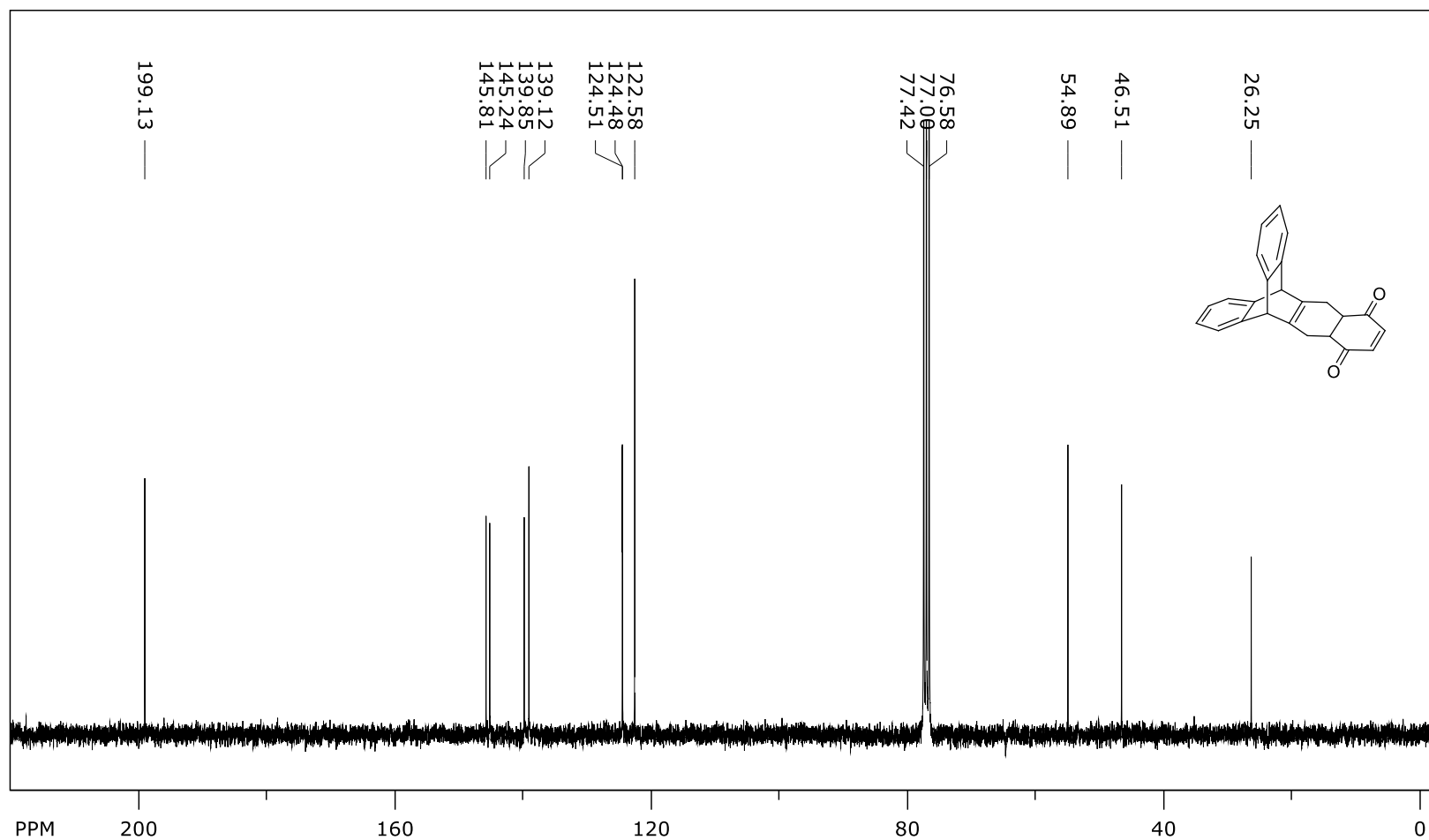


Figure 4.16: ^{13}C NMR Spectrum of compound 14 CDCl_3 solution (100 MHz).

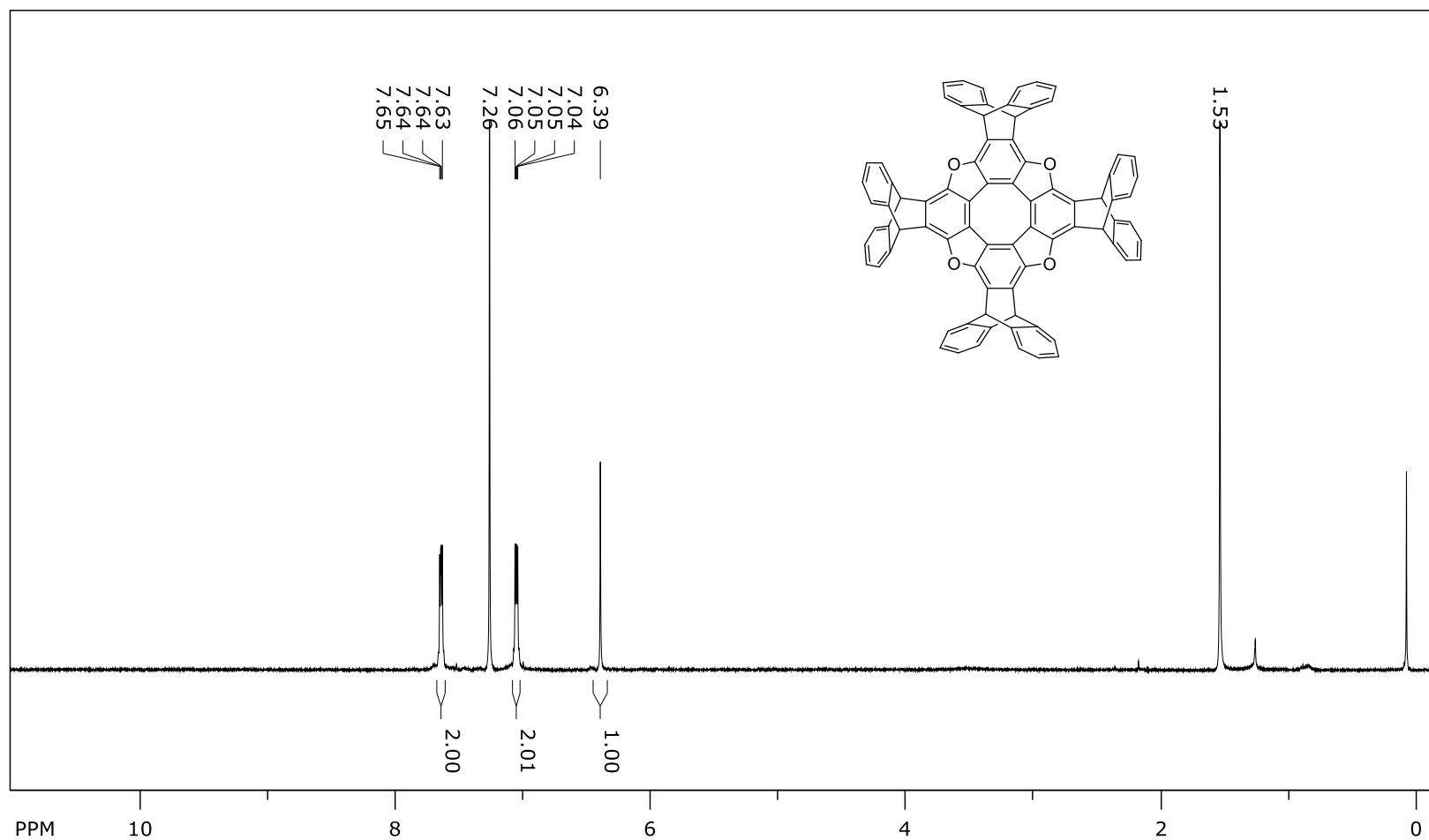


Figure 4.17: ¹H NMR Spectrum of oxacirculene 7 CDCl₃ solution (400 MHz).

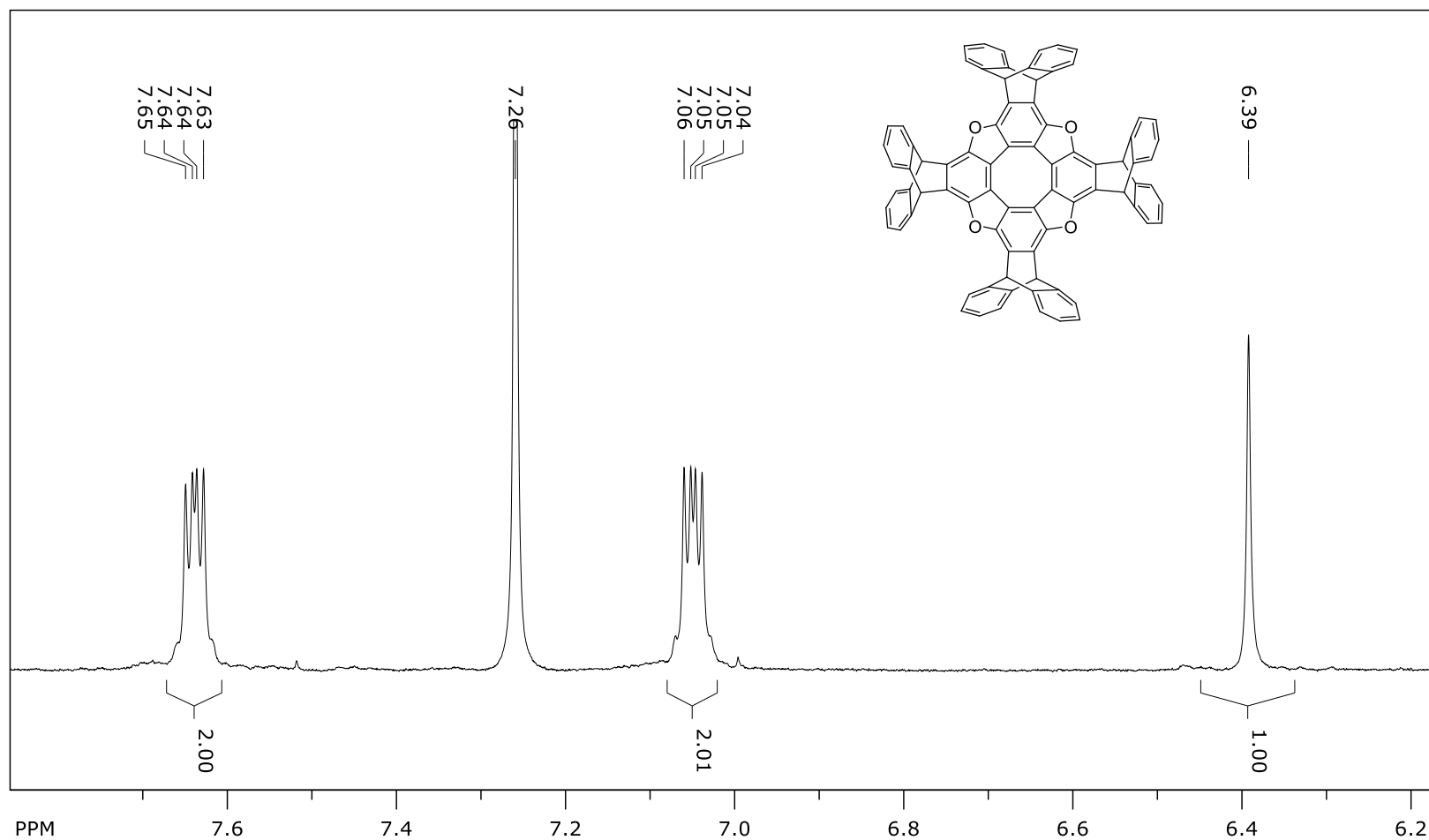


Figure 4.18: ^1H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene 7 CDCl_3 solution (400 MHz).

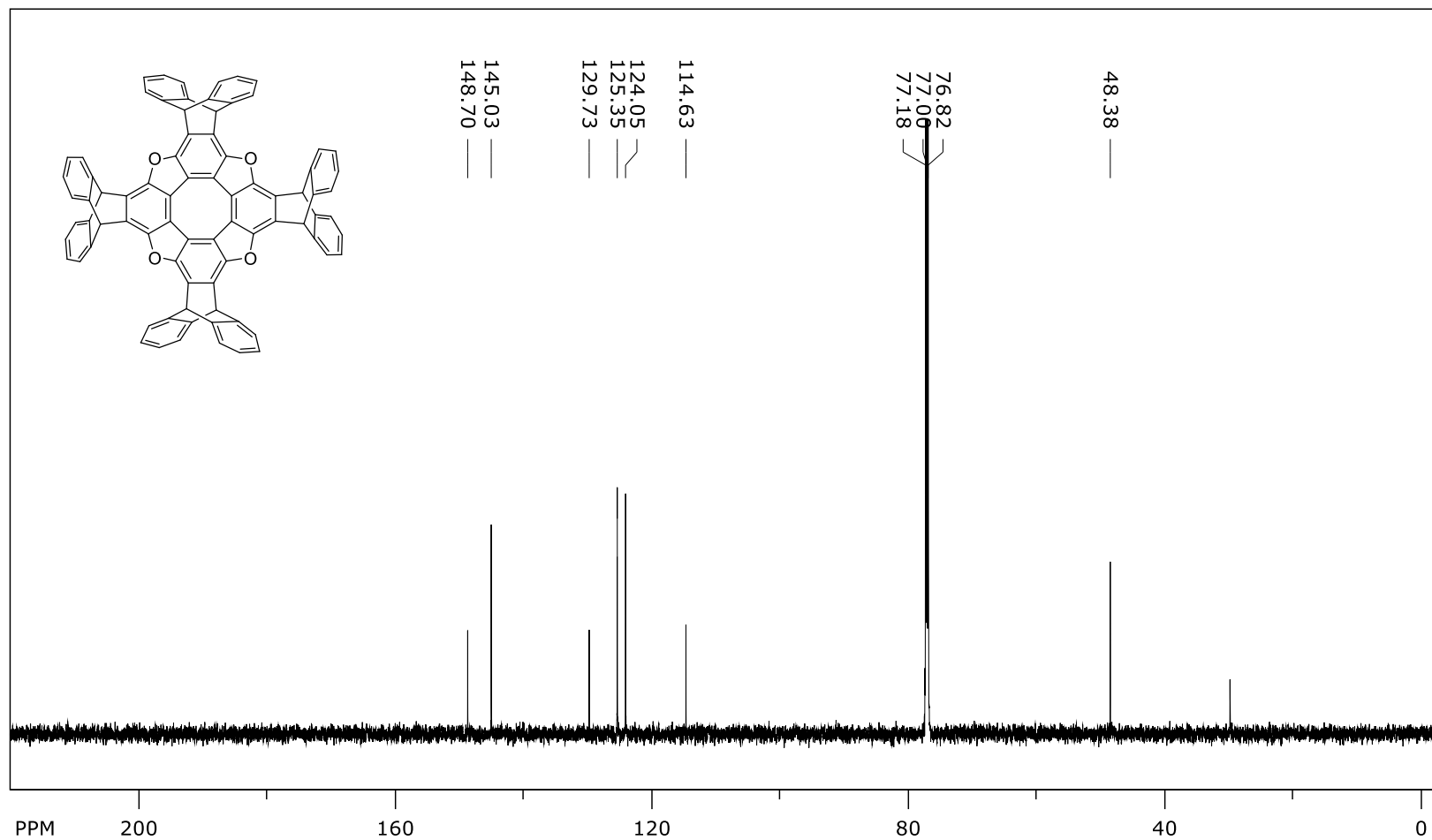


Figure 4.19: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene 7 CDCl_3 solution (176 MHz).

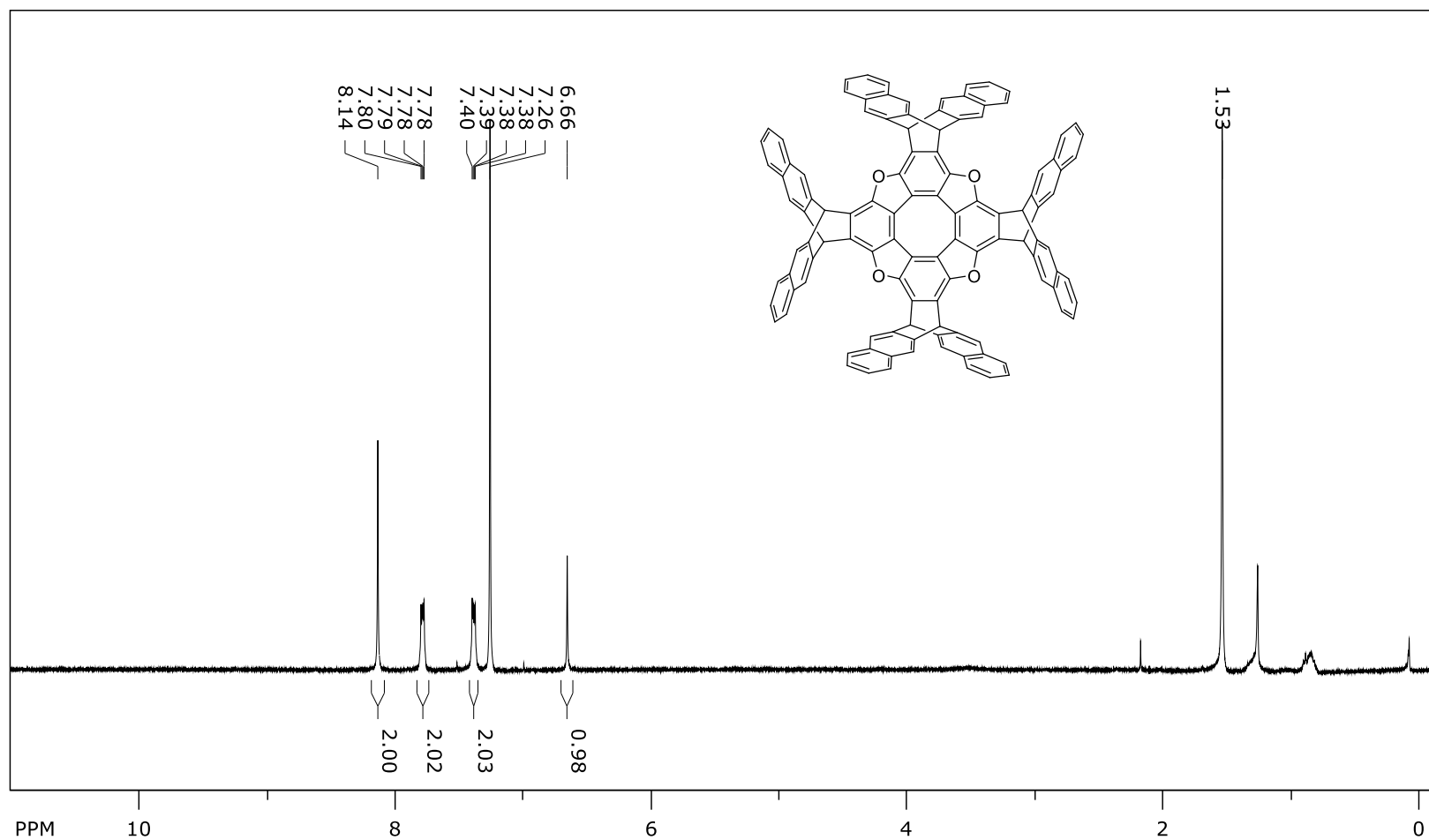


Figure 4.20: ^1H NMR Spectrum of oxacirculene **8** CDCl_3 solution (400 MHz).

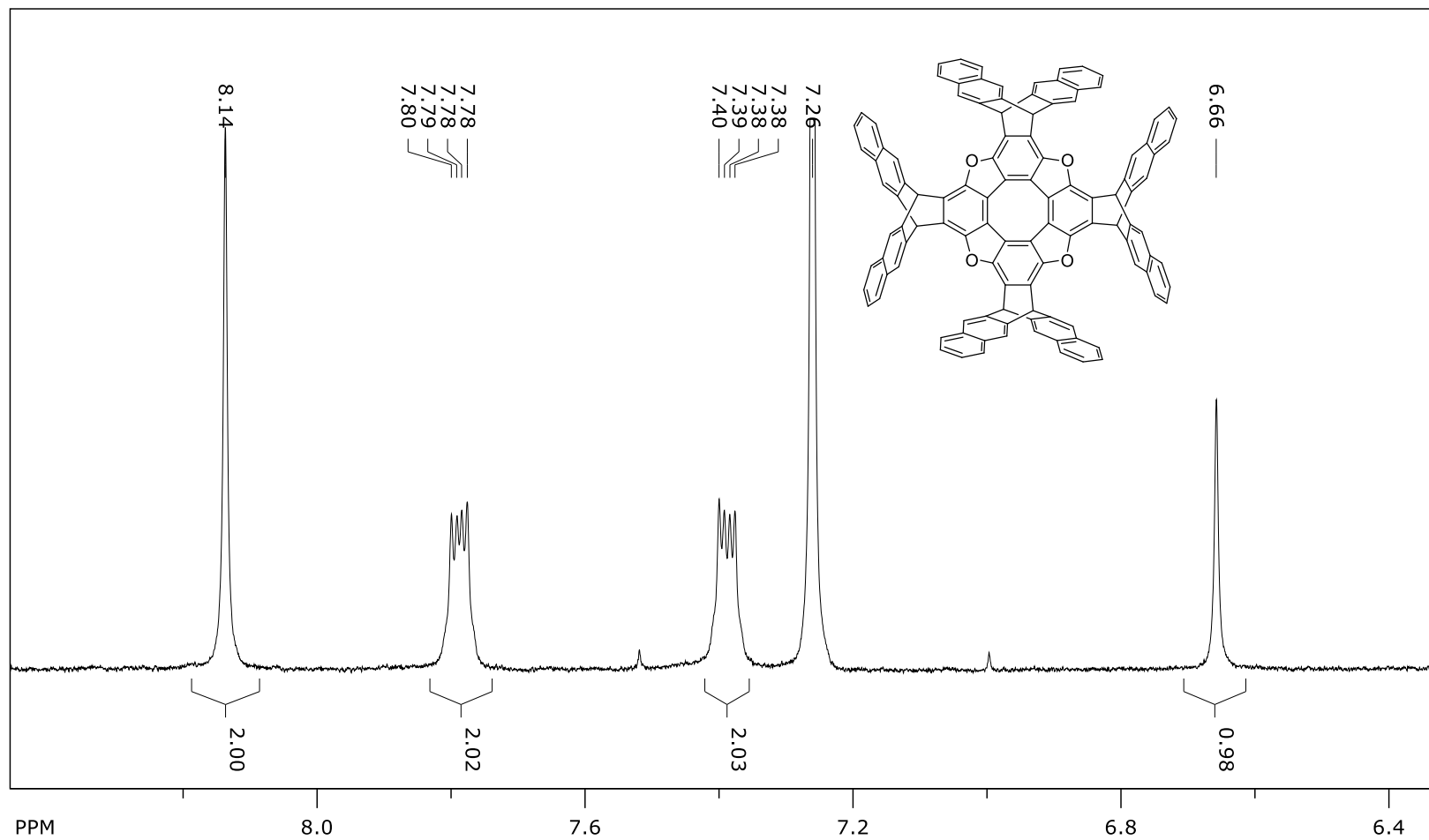


Figure 4.21: ^1H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene **8** CDCl_3 solution (400 MHz).

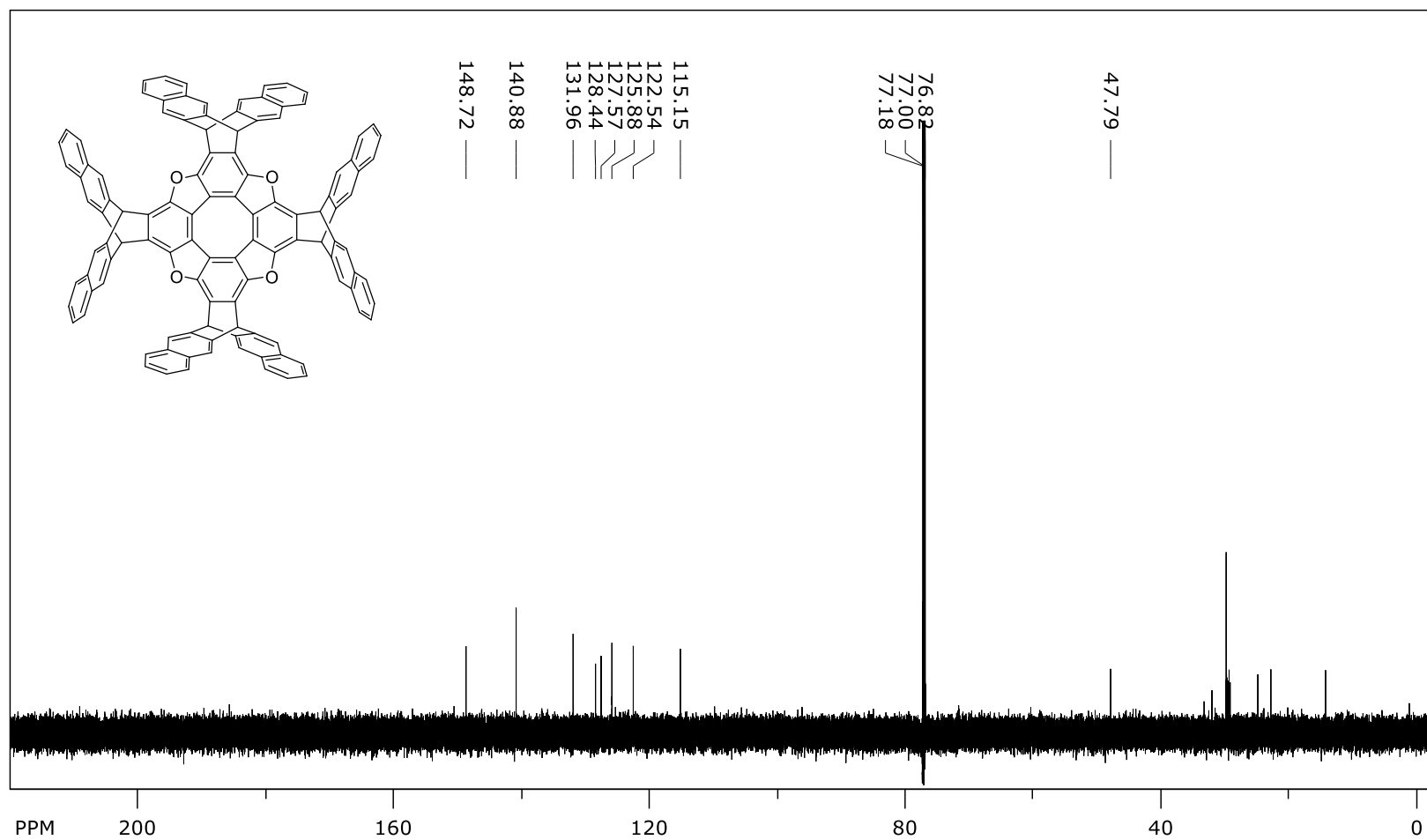


Figure 4.22: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene 8 in CDCl_3 solution (176 MHz).

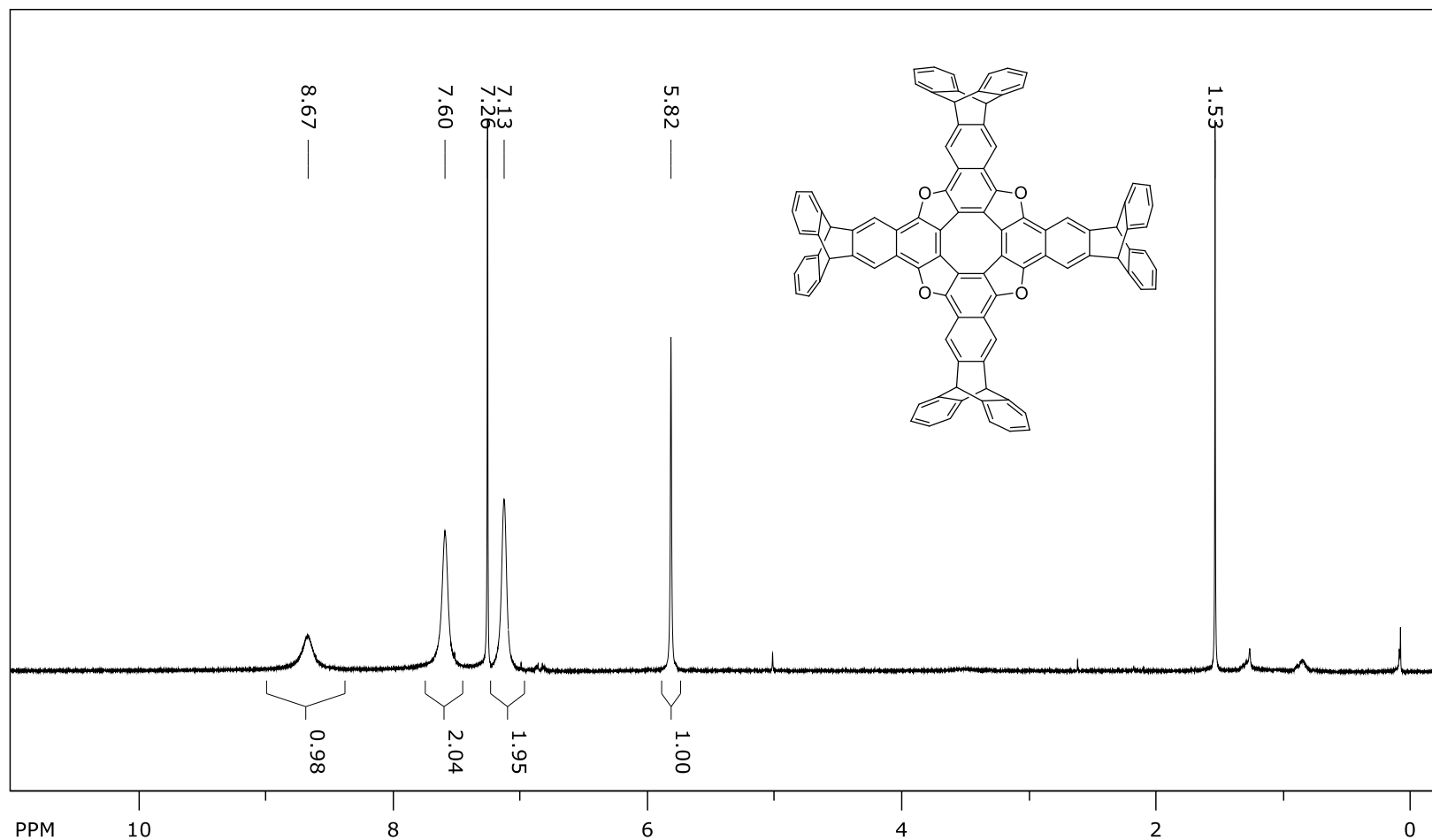


Figure 4.23: ^1H NMR Spectrum (expanded) of oxacirculene **9** CDCl_3 solution (400 MHz).

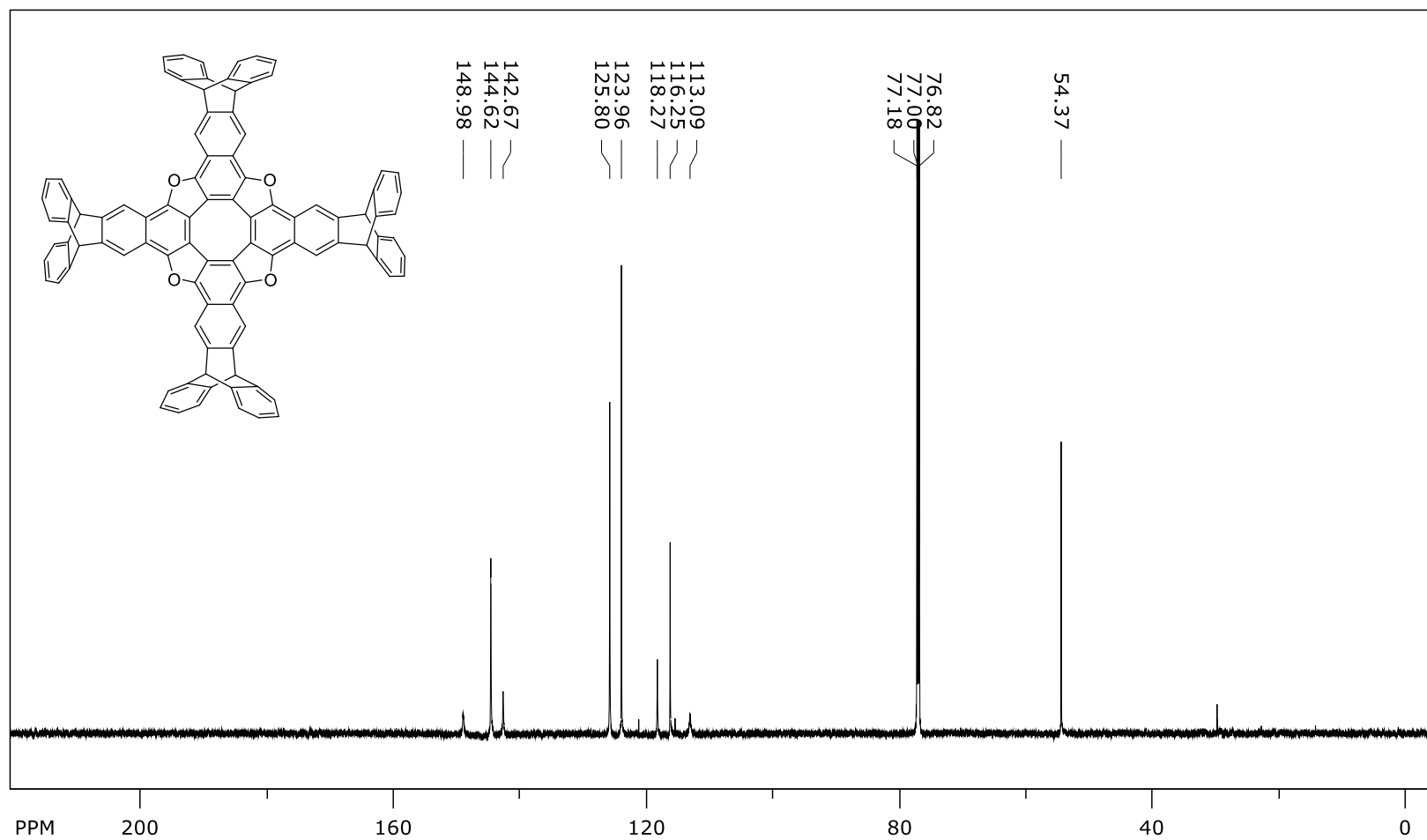


Figure 4.24: ^{13}C NMR spectrum of oxacirculene **9** in CDCl_3 solution (176 MHz).

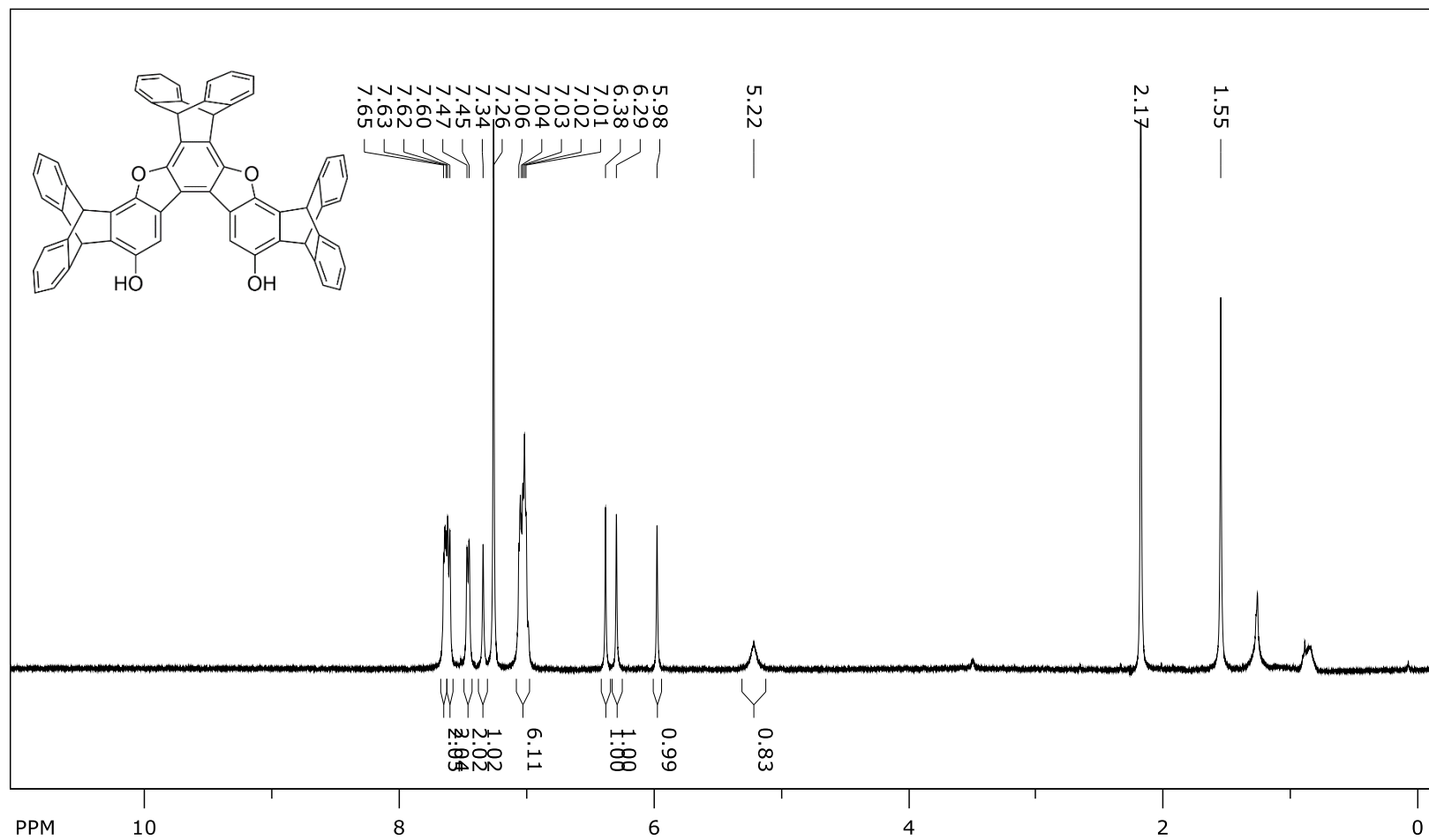


Figure 4.25: ¹H NMR Spectrum of trimeric compound 15 in CDCl₃ solution (400 MHz).

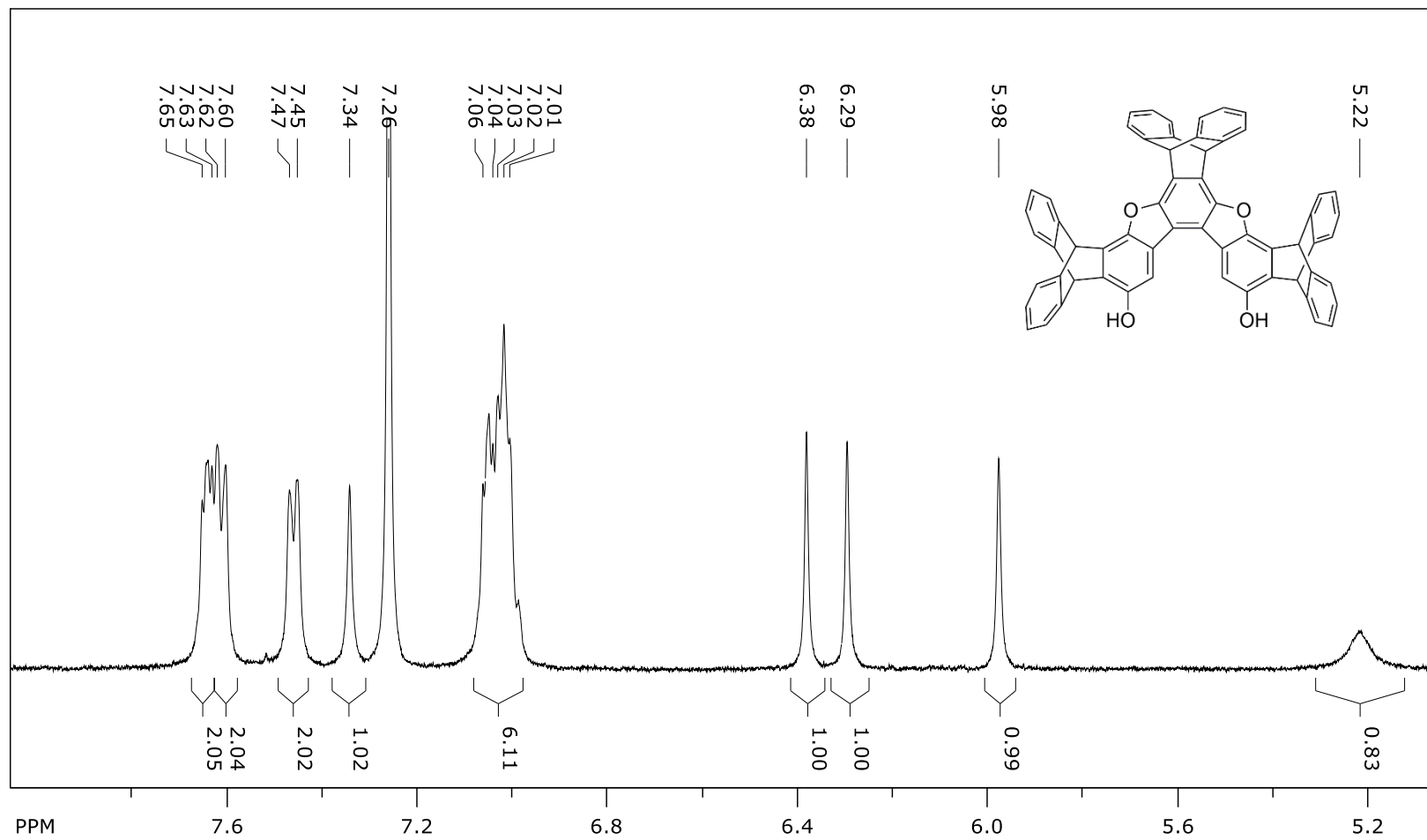


Figure 4.26: ^1H NMR Spectrum (expanded) of trimeric compound **15** in CDCl_3 solution (400 MHz).

4.5 References

1. Bruker (2017). *APEX3* and *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
2. Krause, L.; Herbst-Irmer, R.; Sheldrick, G. M.; Stalke, D. Comparison of Silver and Molybdenum Microfocus X-Ray Sources for Single-Crystal Structure Determination. *J. Appl. Cryst.* **2015**, *48*, 3-10.
3. Sheldrick, G. M. *SHELXT* – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr.* **2015**, *A71*, 3-8.
4. Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3-8.
5. Sheldrick, G. M. *CELL_NOW* Ver. 2008/4.
6. Spek, A. L. *PLATON SQUEEZE*: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors. *Acta Crystallogr.* **2015**, *C71*, 9-18.
7. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.