

Université de Montréal

**Tectonique moléculaire : Vers l'utilisation du dispirofluorène-
indénofluorène comme unité de construction pour bâtir des réseaux
cristallins poreux**

par

João-Nicolas Blair-Pereira

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

Janvier 2013

© João-Nicolas Blair-Pereira, 2013

Résumé

La chimie supramoléculaire est un domaine qui suscite depuis quelques années un intérêt grandissant. Le domaine s'appuie sur les interactions intermoléculaires de façon à contrôler l'organisation moléculaire et ainsi moduler les propriétés des matériaux. La sélection et le positionnement adéquat de groupes fonctionnels, utilisés en combinaison avec un squelette moléculaire particulier, permet d'anticiper la façon dont une molécule interagira avec les molécules avoisinantes. Cette stratégie de construction, nommé tectonique moléculaire, fait appel à la conception de molécules appelées tectons (du mot grec signifiant bâtisseur) pouvant s'orienter de façon prévisible par le biais d'interactions faibles et ainsi générer des architectures supramoléculaires inédites. Les tectons utilisent les forces intermoléculaires mises à leur disposition pour s'orienter de façon prédéterminée et ainsi contrecarrer la tendance à s'empiler de la manière la plus compacte possible. Pour ce faire, les tectons sont munies de divers groupes fonctionnels, aussi appelés groupes de reconnaissance, qui agiront comme guide lors de l'assemblage moléculaire. Le choix du squelette moléculaire du tecton revêt une importance capitale puisqu'il doit permettre une orientation optimale des groupes de reconnaissance.

La stratégie de la tectonique moléculaire, utilisée conjointement avec la cristallisation, ouvre la porte à un domaine de la chimie supramoléculaire appelé le génie cristallin. Le génie cristallin permet l'obtention de réseaux cristallins poreux soutenus par des

interactions faibles, pouvant accueillir des molécules invitées. Bien que toutes les interactions faibles peuvent être mises à contribution, le pont hydrogène est l'interaction prédominante en ce qui a trait aux réseaux cristallins supramoléculaires. La force, la directionnalité ainsi que la versatilité font du pont hydrogène l'interaction qui, à ce jour, a eu le plus grand impact dans le domaine du génie cristallin.

Un des groupements de reconnaissance particulièrement intéressants en génie cristallin, faisant appel aux ponts hydrogène et offrant plusieurs motifs d'interaction, est l'unité 2,4-diamino-1,3,5-triazinyle. L'utilisation de ce groupement de reconnaissance conjointement avec un cœur moléculaire en forme de croix d'Onsager, qui défavorise l'empilement compact, permet l'obtention de valeurs de porosités élevées, comme c'est le cas pour le 2,2',7,7'-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-9,9'-spirobi[9*H*-fluorène].

Nous présentons ici une extension du travail effectué sur les cœurs spirobifluorényles en décrivant la synthèse et l'analyse structurale de molécules avec une unité dispirofluorène-indénofluorényle comme cœur moléculaire. Ce cœur moléculaire exhibe les mêmes caractéristiques structurales que le spirobifluorène, soit une topologie rigide en forme de croix d'Onsager défavorisant l'empilement compact. Nous avons combiné les cœurs dispirofluorène-indénofluorényles avec différents groupements de reconnaissance de façon à étudier l'influence de l'élongation du cœur moléculaire sur le réseau cristallin, en particulier sur le volume accessible aux molécules invitées.

Mots clés : Chimie supramoléculaire, génie cristallin, pont hydrogène, interactions faibles, dispirofluorène-indénofluorène, auto-assemblage, porosité.

Abstract

Supramolecular chemistry is a field of rapidly increasing interest in recent years. The field uses weak intermolecular interactions to control molecular organisation and therefore modulate the properties of materials. Adequate selection and positioning of functional groups, combined with a carefully selected molecular core to which the groups are attached, allows for the creation of molecules with a high degree of predictability in the way they will interact with their neighbours. This approach to the design and construction of materials, called molecular tectonics, is based on subunits called tectons (derived from the Greek word for builder), which use weak interactions to organise themselves in a predictable manner and generate novel supramolecular architectures. In favorable cases, the interactions can counter the general tendency shown by molecules to pack together in a compact manner. Instead, specific functional groups direct molecular recognition and help guide the process of auto-assembly. At the same time, the molecular core of the tecton is also of capital importance as it must allow an optimal orientation of the recognition groups.

The molecular tectonics approach, used jointly with crystallisation, opens the door to new opportunities in crystal engineering. For example, crystal engineering now allows the logical creation of porous crystalline networks that can accept guest molecules. Although any type of weak interaction can hold such networks together, the hydrogen bond is

avored for constructing porous supramolecular networks. The strength, directionality and versatility of the hydrogen bond accounts for its special importance in the domain of crystal engineering.

A recognition group of particular interest in crystal engineering is the 2,4-diamino-1,3,5-triazinyl unit. This unit forms hydrogen bonds according to various standard motifs. The use of this recognition group, joined to molecular cores specifically designed to inhibit close packing, such as Onsager crosses, allows for the construction of supramolecular networks with high porosity, as shown by the behaviour of 2,2',7,7'-tetrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-9,9'-spirobi[9*H*-fluorene].

We present here an extension of previous studies of spirobifluorenyl cores by describing the synthesis and structural analysis of molecules with related dispirofluorene-indenofluorenyl cores. This new core offers the same characteristics as the spirobifluorenyl core, namely rigid topology and an Onsager cross molecular shape which are known to inhibit close packing. We have combined this core with a variety of recognition groups to verify the influence of the molecular core on the crystalline networks generated, particularly on the volume accessible to guest molecules.

Keywords : Supramolecular chemistry, crystal engineering, hydrogen bond, weak interactions, dispirofluorène-indenofluorene, self-assembly, porosity.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Liste des figures	viii
Liste des schémas	xiii
Liste des tableaux	xv
Liste des abréviations	xvi
Remerciements.....	xvii
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Le principe d'association	1
1.2 Introduction à la chimie supramoléculaire.....	5
1.3 Les débuts du génie cristallin	7
1.4 La tectonique moléculaire	12
1.5 Les groupes de reconnaissance	15
1.6 Étude des molécules formant des complexes d'inclusion.....	16
1.7 Études des composés dispirofluorène-indénofluorényles	23
1.8 Les principales interactions faibles.....	25
1.8.1. Les ponts hydrogène	26
1.8.2 Les interactions aromatiques	30
Chapitre 2 : La synthèse	32
2.1 Synthèse des dérivés du 2,2'',7,7''-dispirofluorène-indénofluorène.....	32
2.1.1 Synthèse du dispirofluorène-indénofluorène	32
2.1.2 Synthèse du tecton 11 via le composé 2,2'',7,7''-tétrabromé (9).....	44
2.1.3 Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (19).....	54
2.2 Synthèse des dérivés 3,3'',6,6''-dispirofluorène-indénofluorényles.....	57
Chapitre 3 : Étude cristallographique du dispirofluorène-indénofluorène et de ses dérivés	63
3.1 Composés synthétisés et étudiés par la diffraction des rayons-X.....	63
3.2 Analyse de la structure du dispirofluorène-indénofluorène (5).....	66
3.3 Analyse de la structure du 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-octanitro-dispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (22)	72
3.3.1 Les interactions impliquant les groupements nitro.....	72
3.3.2 Analyse structurale du 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-octanitrodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (22).....	74

3.4	Analyse des structures des dispirofluorène-indénofluorènes tétrabromés et leurs analogues (8 , 9 et 15).....	84
3.4.1	Les interactions impliquant des halogènes (C-Br... π , C-H...Br).....	84
3.4.2	Analyse structurale du 9,9'-(1,1':4',1''-terphényl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9 <i>H</i> -fluoren-9-ol) (8)	85
3.4.3	Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (9).....	92
3.4.4	Analyse structurale du 3,3'',6,6''-tétrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (15).....	98
3.5	Analyse des composés tétraméthoxy et tétraphénol (19 et 21).....	103
3.5.1	Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétraméthoxydispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (21).....	103
3.5.2	Analyse structurale 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (19).....	108
3.6	Analyse des composés tétracyano (10 et 16).....	113
3.6.1	Interaction impliquant les groupements nitriles.....	113
3.6.2	Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétracyanodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (10).....	114
3.6.3	Analyse structurale du 3,3',6,6''-tétracyanodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (16).....	121
3.7	Analyse du composé tétrakisdiaminotriazinyle (11)	126
3.7.1	Interactions des groupements diaminotriazinyles (DAT)	126
3.7.2	Analyse structurale du tecton 2,2'',7,7''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (11).....	127
	Chapitre 4 : Conclusion et perspectives futures.....	133
	Bibliographie.....	138
	Chapitre 5 : Experimental Section	xviii
5.1	General Information	xviii
5.2	X-Ray Crystallographic Analyses.....	xix
5.3	Modified Syntheses of Known Compounds	xxi
5.3.1	Synthesis of 2,5-Diphenyl- <i>p</i> -xylene (1).....	xxi
5.3.2	Synthesis of 2,2''-Dibromo-1,1':4',1''-terphenyl (6).....	xxii
5.4	Syntheses of New Compounds.....	xxiii
5.4.1	Synthesis of 9,9'-(1,1':4',1''-Terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9 <i>H</i> -fluoren-9-ol) (8).	xxiii
5.4.2	Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2-b]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (9).....	xxiv

5.4.3 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetracyanodispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (10).....	xxv
5.4.4 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (11).	xxvi
5.4.5 Synthesis of 9,9'-(1,1':4',1''-Terphenyl-2,2''-diyl)bis(3,6-dibromo-9 <i>H</i> -fluoren-9-ol).....	xxvii
5.4.6 Synthesis of 3,3'',6,6''-Tetrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (15).....	xxviii
5.4.7 Synthesis of 3,3'',6,6''-Tetracyanodispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (10).....	xxix
5.4.8 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetramethoxydispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (21).....	xxx
5.4.9 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetrahydroxydispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (19).....	xxxi
5.4.10 Synthesis of 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-Octanitro-dispiro[9 <i>H</i> -fluorene-9,6'(12' <i>H</i>)-indeno[1,2- <i>b</i>]fluorene-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorene] (22).....	xxxii

Liste des figures

Figure 1.1. Lobanovskiy lors de son premier passage en tant qu'entraîneur du Dynamo Kiev (gauche) et le monument en son honneur situé devant le stade de l'équipe qui porte son nom (droite).	1
Figure 1.2. Emil Fischer (gauche) et une représentation schématique de son modèle clé et serrure (droite).	4
Figure 1.3. Exemple d'un cryptand [2.2.2] (gauche) et une représentation tridimensionnelle d'un cryptand encapsulant un atome de Ge^{2+}	5
Figure 1.4. Ponts hydrogène formés entre groupes COOH (gauche) et représentation de l'architecture hexagonale formée par l'acide trimésique (droite).	8
Figure 1.5. Motifs d'auto-assemblage observés pour les deux dipyrindones dans l'étude de Wuest et Ducharme. Formation d'un dimère pour la dipyrindone asymétrique (A) et formation du motif polymérique planaire en forme de ruban pour la dipyrindone symétrique (B).	9
Figure 1.6. Motif d'auto-assemblage diamantoïde observé lors de la cristallisation de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.....	11
Figure 1.7. Représentation schématique du phénomène de cristallisation dans le cas de molécules dépourvues de groupes de reconnaissance (A), résultant en un empilement compact, et dans le cas de tectons (B), qui forment typiquement des réseaux supramoléculaires poreux munis de cavités ou de canaux.....	13
Figure 1.8. Unités de reconnaissance choisies qui seront discutées dans cet ouvrage.....	15
Figure 1.9. Structure du tecton tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]méthane (gauche) et représentation ORTEP du réseau cristallin formé par cette molécule le long de l'axe c mettant en évidence les canaux présents dans la structure (droite).	18
Figure 1.10. Représentation schématique d'une croix d'Onsager (gauche) et la structure du 9,9'-spirobifluorène, un exemple de molécule ayant une topologie se rapprochant à une croix d'Onsager (droite).	19
Figure 1.11. Molécules préalablement étudiées et cristallisées avec une unité spirobifluorényle comme cœur tectonique et différents groupes de reconnaissance. Les groupes de reconnaissance sont aux positions 2,2',7,7' sur les molécules de gauche et aux positions 3,3',6,6' sur les molécules de droite.	20

Figure 1.12. Structure du tecton 1 (haut) vue le long de l'axe <i>a</i> du réseau cristallin qu'il engendre. Structure du tecton 2 (bas) et réseau cristallin formé vu le long de l'axe <i>c</i> .	21
Figure 1.13. Structure du tecton 3 .	22
Figure 1.14. Comparaison des structures du spirobifluorène (gauche) et du DSF-IF (droite).	23
Figure 1.15. Structure tridimensionnelle du squelette du cœur tectonique DSF-IF vue de haut (gauche) et de côté (droite). Les atomes d'hydrogène ont été omis.	24
Figure 1.16. Structure des tectons cibles établis pour ce projet.	25
Figure 1.17. Représentation classique d'un pont hydrogène.	27
Figure 1.18. Représentations de certaines interactions aromatiques, illustrées par l'auto-association du benzène.	30
Figure 3.1. Composés cristallisés dans ce projet dont la structure a été étudiée par diffraction des rayons-X.	64
Figure 3.2. Représentation d'un pont hydrogène (haut) ainsi que de trois motifs d'interaction aromatique (bas).	65
Figure 3.3. Vue de la structure cristalline du composé 5 montrant deux interactions C-H \cdots π de motif II (Figure 3.2) avec une distance H \cdots centroïde de 2,576(1) Å entre deux molécules voisines.	69
Figure 3.4. Vue de la structure cristalline du composé 5 montrant deux interactions C-H \cdots π de motif II (Figure 3.2) avec une distance H \cdots centroïde de 3,363 (1) Å entre deux molécules.	70
Figure 3.5. Motifs d'interaction sélectionnées de type C-H \cdots O (motif IV à VII) et N-O \cdots π (motif VII) mettant en jeu des groupements nitro.	73
Figure 3.6. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO, montrant deux interactions C-H \cdots O de motif VI (Figure 3.5) entre deux molécules voisines (distance H \cdots O est de 2,331(2) Å).	76
Figure 3.7. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions C-H \cdots O de motif V (Figure 3.5) entre deux molécules voisines (distance H \cdots O est de 2,701(3) Å).	77
Figure 3.8. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO montrant des interactions C-H \cdots O de motif IV (Figure 3.5) entre deux molécules voisines.	78

Figure 3.9. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions N-O...centroïde (motif VII , Figure 3.5) entre deux molécules voisines.....	79
Figure 3.10. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions N-O...centroïde (motif VII , Figure 3.5) entre deux molécules voisines.....	80
Figure 3.11. Vue de la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO démontrant l'entourage d'une molécule sélectionnée. La molécule centrale est représentée en couleur blanche par sa surface de van der Waals.	81
Figure 3.12. Vue le long de l'axe <i>b</i> d'un empilement de 3 x 4 x 4 mailles dans la structure du composé 22 cristallisé dans le DMSO.	83
Figure 3.13. Exemple d'interactions C-Br... π et C-H...Br.	84
Figure 3.14. Une des deux structures moléculaires non-équivalentes du composé 8 telle que trouvée dans des cristaux obtenus dans le CHCl ₃ , démontrant l'angle entre le cycle aromatique central et les cycles terminaux de l'unité terphényle.	87
Figure 3.15. Vue de la structure du composé 8 démontrant les ponts hydrogène présents.....	89
Figure 3.16. Vue de la structure du composé 8 démontrant l'interaction de type C-H...Br représentée par la ligne pointillée (2,93925(5) Å) entre deux molécules de symétrie différente.	90
Figure 3.17. Vue de la structure du composé 8 démontrant deux interactions de type C-Br... π représentées par les lignes pointillées (4,098(5) Å) entre deux molécules de même symétrie.	91
Figure 3.18. Vue de la structure des cristaux du composé 9 obtenus dans le THF, démontrant les interactions de type C-H...O représentées par des lignes pointillées (2,274(7) Å) entre les molécules de THF et le composé 9	93
Figure 3.19. Vue de la structure du composé 9 démontrant deux interactions de type C-Br... π représentées par des lignes pointillées (distance Br...centroïde de 3,635(8) Å) entre deux molécules voisines.	94
Figure 3.20. Vue de la structure du composé 9 démontrant deux interactions de type C-Br... π représentées par des lignes pointillées (distance Br...centroïde de 3,476(8) Å) entre deux molécules voisines.	95
Figure 3.21. Vue de la structure du composé 9 démontrant deux interactions de type C-H... π représentées par les lignes pointillées (distance H...centroïde = 3,276(8) Å) entre deux molécules adjacentes.	96

Figure 3.22. Vue de la structure du composé 9 démontrant l'empilement- π de type face-à-face décalé représenté par la ligne pointillée (distance centroïde-centroïde de 4,551(8) Å) entre deux molécules adjacentes.	97
Figure 3.23. Vue de la structure du composé 15 démontrant une interaction de type C-H $\cdots\pi$ représentée par la ligne pointillée (distance H \cdots centroïde de 2,673(3) Å) entre deux molécules voisines.	100
Figure 3.24. Vue de la structure du composé 15 démontrant deux interactions de type C-H \cdots Br représentées par les lignes pointillées (distance H \cdots Br de 3,083(3) Å) entre deux molécules voisines.	101
Figure 3.25. Vue de la structure du composé 15 démontrant les interactions avec le solvant de type C-H \cdots O représentées par les lignes pointillées (distances H \cdots O de 2,547(2) Å et 2,614(2) Å).	102
Figure 3.26. Vue de la structure du composé 21 démontrant deux interactions de type C-H \cdots O représentées par les lignes pointillées (2,548(3) Å).....	104
Figure 3.27. Vue de la structure du composé 21 démontrant une interaction de type C-H $\cdots\pi$ représentée par la ligne pointillée.	106
Figure 3.28. Vue de la structure du composé 21 le long de l'axe <i>b</i> représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules sont représentées sous forme de sphères de van der Waals.....	107
Figure 3.29. Vue de la structure du composé 19 démontrant deux ponts hydrogène différents de type O-H \cdots O. Le premier est entre deux molécules 19 (distance O \cdots H = 2,160(2) Å) et le deuxième est entre une molécule de 19 et le solvant (distance O \cdots H de 1,859(2) Å).....	109
Figure 3.30. Vue de la structure du composé 19 démontrant deux interactions C-H $\cdots\pi$ différentes (distance H \cdots centroïde de 2,560(2) Å et de 3,163(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	111
Figure 3.31. Vue le long de l'axe <i>b</i> représentant un empilement de 3 x 3 x 3 formé par le composé 19 illustrant les canaux accessibles au solvant.	112
Figure 3.32. Motifs d'interaction sélectionnés mettant en jeu la fonction nitrile.	113
Figure 3.33. Vue de la structure du composé 10 démontrant deux interactions C-H \cdots N différentes (distance H \cdots N de 2,494(2) Å et de 2,538(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	115
Figure 3.34. Vue de la structure du composé 10 démontrant deux interactions C-H \cdots N (distances H \cdots N 2,523(2) et 2,597(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	116

Figure 3.35. Vue de la structure du composé 10 démontrant deux interactions de type C-H \cdots π (distance H \cdots centroïde = 2,922(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	118
Figure 3.36. Vue le long de l'axe <i>a</i> représentant un empilement de 3 x 3 x 2 du réseau formé par le composé 10 illustrant les canaux accessibles au solvant.	120
Figure 3.37. Vue de la structure du composé 16 démontrant deux interactions de type C-H \cdots N (distance H \cdots N 2,681(2) Å) représentée par les lignes pointillées.	122
Figure 3.38. Vue de la structure du composé 16 démontrant deux interactions de type C-H \cdots N (distance H \cdots N 2,572(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	123
Figure 3.39. Vue de la structure du composé 16 démontrant les interactions de type C-H \cdots N (distance H \cdots centroïde 2,709(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	124
Figure 3.40. Motifs d'interaction mettant en jeu les groupements diaminotriazinyles.	126
Figure 3.41. Vue de la structure du composé 11 démontrant les interactions de type face-à-face (motif XI) (distances H \cdots N de 2,082(2) et 2,133(2) Å) représentées par les lignes pointillées.	128
Figure 3.42. Vue de la structure du composé 11 le long de l'axe <i>b</i> représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules de DMSO ont été omises par soucis de clarté.	130
Figure 3.43. Vue de la structure du composé 11 le long de l'axe <i>c</i> représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules de DMSO ont été omises par soucis de clarté.	131

Liste des schémas

Schéma 2.1. Stratégie rétrosynthétique pour l'obtention du dispirofluorène-indénofluorène 5	33
Schéma 2.2. Synthèse de l'indénofluorénone 3	34
Schéma 2.3. Synthèse du 2-iodobiphényle (4).....	36
Schéma 2.4. Synthèse du dispirofluorène-indénofluorène (5).....	37
Schéma 2.5. Chemin synthétique prévu devant mener au produit 2,2'',7,7''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (tecton 11).	38
Schéma 2.6. Sites favorisés (X) pour une addition électrophile au spirobifluorène (A) et au dispirofluorène-indénofluorène (B).....	40
Schéma 2.7. Nitration du composé 5 menant à la formation du composé octanitré 22	43
Schéma 2.8. Chemin rétrosynthétique pour l'obtention du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (9).....	45
Schéma 2.9. Synthèse du 2,2''-dibromo[1,1';4',1'']terphényle (6).....	46
Schéma 2.10. Synthèse de la 2,7-dibromofluorénone (7).	47
Schéma 2.11. Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (9).....	48
Schéma 2.12. Représentation des deux produits possibles lors de la cyclisation du composé 8 en milieu acide. Le produit de cyclisation désiré est le composé A et le produit B un sous-produit non désirable résultant de la rotation du lien C-C. Les atomes de brome ont été omis par soucis de clarté.	49
Schéma 2.13. Essai de cyanation infructueux du composé 9 dans le diméthylformamide à reflux.....	51
Schéma 2.14. Essai de cyanation infructueux du composé 9 dans la pyridine à reflux.....	51
Schéma 2.15. Formation du 2,2'',7,7''-tétracyanodispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (10).....	53
Schéma 2.16. Formation du tecton 11 à partir du tétranitrile 10	53
Schéma 2.17. Synthèse de la 2,7'-diméthoxyfluorénone (18).....	55

Schéma 2.18. Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9 <i>H</i> -fluorène-9,6'(12' <i>H</i>)-indéno[1,2- <i>b</i>]fluorène-12',9''-[9 <i>H</i>]fluorène] (19).....	56
Schéma 2.19. Chemin rétrosynthétique menant au composé 15	58
Schéma 2.20. Synthèse de la 3,6-dibromofluorénone (14) à partir de la phénanthraquinone disponible commercialement.....	59
Schéma 2.21. Synthèse multi-étapes menant au tecton 17	61

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Système de classification de Jeffrey pour les différents types de ponts hydrogène.	28
Tableau 3.1. Données cristallographiques du cristal du composé 5 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	66
Tableau 3.2. Données cristallographiques du cristal du composé 22 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	74
Tableau 3.3. Données cristallographiques du cristal du composé 8 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	85
Tableau 3.4. Données cristallographiques du cristal du composé 9 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	92
Tableau 3.5. Données cristallographiques du cristal du composé 15 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	98
Tableau 3.6. Données cristallographiques du cristal du composé 21 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	103
Tableau 3.7. Données cristallographiques du cristal du composé 19 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	108
Tableau 3.8. Données cristallographiques du cristal du composé 10 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	114
Tableau 3.9. Données cristallographiques du cristal du composé 16 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	121
Tableau 3.10. Données cristallographiques du cristal du composé 11 et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire.	127
Tableau 4.1. Sommaire des nouvelles molécules synthétisées et apport scientifique de chacune d'elle.	135

Liste des abréviations

Å	Ångstrom
Anal.	analysis
CPK	modèle moléculaire par Corey, Pauling et Koltun
°C	degré Celsius
3D	tridimensionnel
DMSO	diméthyl sulfoxyde
g	gramme
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
M	mol/L
MHz	mégahertz
mg	milligramme
mL	millilitre
mmol	millimole
mp	melting point
m/z	ratio masse/charge
NMR	nuclear magnetic resonance
ppm	partie par millions
R ₁	facteur d'accord sur les réflexions observées
RMN	résonance magnétique nucléaire
THF	tétrahydrofurane
wR2	facteur d'accord pondéré
δ	déplacement chimique

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier le professeur James D. Wuest pour son soutien ainsi que la confiance qu'il m'a accordée, et ce depuis notre première rencontre pour un stage d'été jusqu'à la rédaction de ce mémoire. Mes études graduées furent un long processus truffé d'embuches tant professionnelles que personnelles et le support du professeur Wuest fut un élément important tout au long de mon parcours. Je tiens également à remercier particulièrement le Dr. Thierry Maris pour son apport scientifique essentiel en cristallographie et j'aimerais souligner la qualité exceptionnelle du travail qu'il effectue. J'aimerais également remercier Daniel Beaudoin pour sa contribution à l'aspect synthétique du projet.

Merci également à tous les membres du groupe Wuest qui ont contribué, de près ou de loin, à ma réussite. Parmi ceux-ci, j'aimerais remercier plus particulièrement François Raymond, Pierre-Louis Brunner, Pierre-Marc Arsenault, Huy Che-Quang et Fatima Helzy.

Je tiens également à remercier mes parents, Suzanne Blair et José Pereira, pour avoir rendu possible cette aventure. Leurs encouragements constants, tout au long de mon parcours académique, m'ont motivé à poursuivre mon parcours. Pour terminer, j'aimerais remercier ma petite Kathie qui a toujours su m'encourager durant les inévitables moments sombres qui ont parsemés mes études graduées et qui m'a fourni l'énergie nécessaire pour mener à bien ce projet.

Merci à tous.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Le principe d'association

Dans le monde du soccer, le nom Valeriy Vasylyovich Lobanovskyi est synonyme d'innovations et d'excellence (Figure 1.1). Après une distinguée carrière de joueur dans les années 1960, Lobanovskyi se consacra à la profession d'entraîneur au niveau professionnel pendant une trentaine d'années, jusqu'à sa mort en 2002. En tant que joueur, Lobanovskyi était doté d'un rare talent naturel qui l'amena à développer un style de jeu plutôt individualiste sur le terrain. Cependant, comme entraîneur, sa pensée et sa méthodologie évoluèrent et les nouvelles idées qu'il apporta lui permirent d'atteindre de nouveaux sommets.^{1,2}

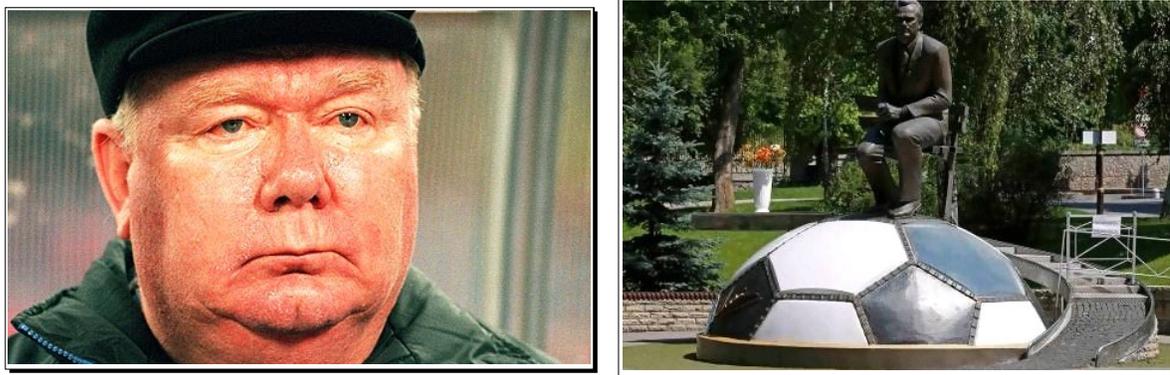


Figure 1.1. Lobanovskyi lors de son premier passage en tant qu'entraîneur du Dynamo Kiev (gauche)³ et le monument en son honneur situé devant le stade de l'équipe qui porte son nom (droite).⁴

¹ Wilson, J. *Inverting The Pyramid: The History of Football Tactics*; Orion Books: London, 2009.

² Wells, A. *Football and Chess: Tactics Strategy Beauty*; Hardinge Simpole Publishing, London, 2007.

³ Dave Joyner, *Popfoto*.

⁴ Eddie Keogh, *Reuters*.

Grandement influencé par ses études en ingénierie à l'institut Polytechnique de Kiev et le boom informatique des années 60, Lobanovskyi alia ses deux passions (mathématiques et soccer) pour développer un système de jeu révolutionnaire à l'époque. Il voyait son équipe en tant qu'un sous-système de onze unités (les joueurs) soumises à certaines restrictions (telles que les règles du jeu et les dimensions du terrain).

La pensée qui distinguait Lobanovskyi des autres entraîneurs de l'époque est la suivante : *L'efficacité du sous-système est supérieure à la somme des efficacités individuelles.* Lobanovskyi s'est efforcé, tout au long de sa carrière d'entraîneur, à développer des automatismes, des affinités et des patrons de reconnaissance entre les joueurs sur le terrain. Les associations ainsi développées par les unités du système ont permis des mouvements coordonnés tant en offensive qu'en défensive et des patrons de jeux jusqu'à lors inatteignables par onze unités individuelles, aussi talentueuses soient-elles. Lobanovskyi est aujourd'hui reconnu comme un révolutionnaire qui a permis à des équipes possédant des ressources limitées de faire concurrence aux géants du domaine.

Les principes de reconnaissance, d'affinité et d'association entre les unités d'un système ne sont pas propres aux sports. Ces concepts peuvent aussi être utilisés en sciences, particulièrement au niveau moléculaire, où les molécules individuelles agissent comme les unités du système : On parle alors de la chimie supramoléculaire. Dans ce domaine, les associations (ou reconnaissances) entre les molécules deviennent alors des interactions

intermoléculaires qui vont définir certaines propriétés d'un système basées sur le comportement collectif.

La chimie supramoléculaire s'appuie sur le contrôle des interactions faibles, non covalentes, entre deux ou plusieurs molécules d'un système donné. Les principales interactions faibles accessibles aux chimistes travaillant dans le domaine sont les ponts hydrogène, les forces de van der Waals, les interactions $\pi \cdots \pi$, les liaisons de coordination et les liens électrostatiques. Ces interactions sont de manière générale plus faibles que les liaisons covalentes qui assurent la cohésion interatomique des molécules. La moins grande force de ces interactions n'est pas tant un obstacle qu'un avantage dans le domaine puisqu'elle permet aux molécules de participer aux associations de manière réversible.

La nature a depuis toujours mis à profit ces interactions faibles en prenant avantage du principe de réversibilité. Émil Fischer, le célèbre chimiste qui remporta le prix Nobel de chimie en 1902, entre autres pour ces travaux innovateurs sur les sucres, fut un des premiers à décrire un système bâti autour des interactions intermoléculaires (Figure 1.2). En proposant le modèle de clé et de serrure pour décrire l'interaction enzyme-substrat, il faisait référence à la forme complémentaire de ces deux molécules plutôt qu'aux interactions intermoléculaires stabilisantes entre-elles. Cependant, nous savons aujourd'hui qu'en plus de la forme complémentaire, les interactions intermoléculaires sont d'une importance primordiale en permettant de fixer, de façon réversible, le substrat

sur l'enzyme en question. La réversibilité ici est un aspect essentiel, puisqu'elle permet à une enzyme de catalyser un très grand nombre de réactions en chaînes. Ce phénomène s'agit d'un exemple typique du système de molécules *hôtes-invités* impliquant une molécule hôte (l'enzyme) et une molécule invitée (substrat).

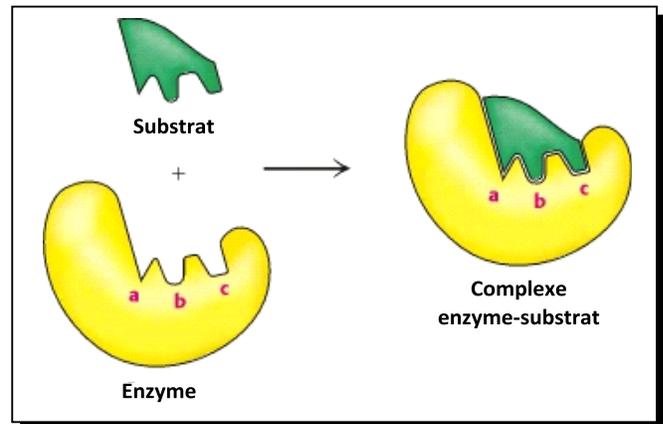


Figure 1.2. Emil Fischer (gauche)⁵ et une représentation schématique de son modèle clé et serrure (droite).⁶

Toutes ces interactions non-covalentes, si cruciales à tant de phénomènes chimiques, biologiques et physiques, sont restées sous le radar des chercheurs pendant bien des années. En effet, que l'on pense à des propriétés physiques aussi simples que la température d'ébullition d'un liquide ou bien des aspects biologiques aussi importants que

⁵ Nicola Perscheid.

⁶ Stryer, L.; Berg, J. M.; Tymoczko, J. L. *Biochemistry (5^e édition)*; W. H. Freeman: New York, 2002.

la structure tridimensionnelle des protéines et de l'ADN, les forces intermoléculaires jouent un rôle prépondérant.

1.2 Introduction à la chimie supramoléculaire

Le domaine de la chimie supramoléculaire fut mis à l'avant-plan pour la première fois avec le prix Nobel de chimie de 1987 offert conjointement à Jean-Marie Lehn, Donald J. Cram et Charles J. Pedersen. Ces trois distingués chercheurs furent des pionniers pour le domaine avec leurs travaux sur les éthers couronnes et les cryptands, des molécules démontrant une affinité hors du commun pour des cations particuliers et possédant la capacité d'encapsuler ces derniers (Figure 1.3).

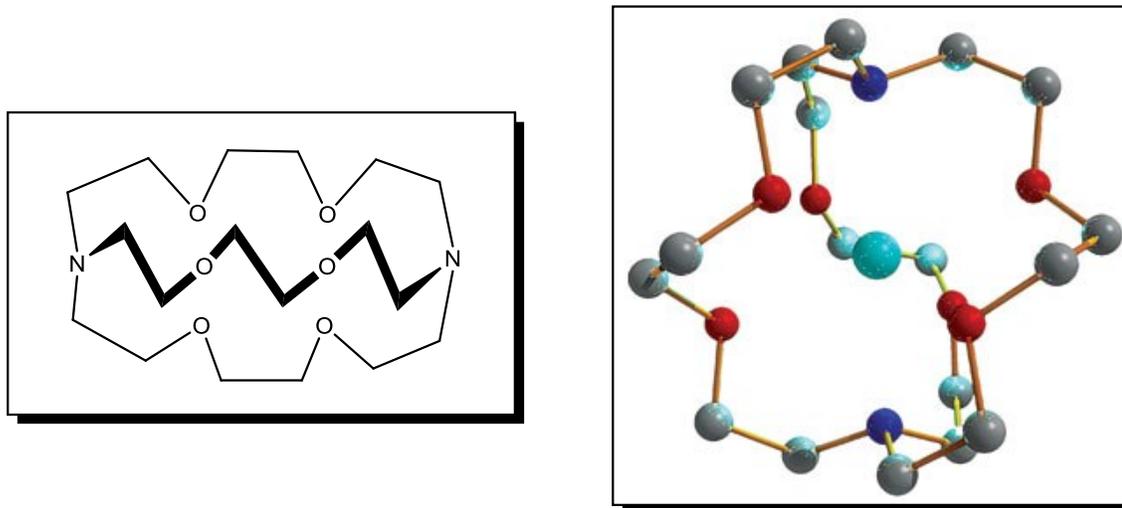


Figure 1.3. Exemple d'un cryptand [2.2.2]⁷ (gauche) et une représentation tridimensionnelle d'un cryptand encapsulant un atome de Ge^{2+} . Les atomes de carbone sont en gris, les azotes en bleu, les oxygènes en rouge et le germanium en turquoise.⁸

⁷ Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1647-1658.

⁸ Rugar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M. *Science* **2008**, *322*, 1360-1363.

Les avancements et raffinements technologiques permettent aujourd'hui d'observer, de comprendre et, jusqu'à un certain point, de moduler ces interactions de façon à les utiliser dans une panoplie d'applications différentes. La reconnaissance moléculaire,⁹ l'auto-assemblage moléculaire et les machines moléculaires¹⁰ ne sont que trois des nombreux domaines scientifiques qui ont vu le jour grâce au contrôle des interactions intermoléculaires.

L'auto-assemblage moléculaire fait référence à l'organisation spontanée des molécules d'un système donné, se positionnant de façon à maximiser les interactions intermoléculaires stabilisantes. Les chercheurs utilisent fréquemment ce concept conjointement avec la cristallisation des molécules de façon à bâtir des réseaux cristallins possédant des architectures particulières. On parle alors de génie cristallin.¹¹

Lors du phénomène de cristallisation, les molécules démontrent une prédisposition naturelle à s'empiler de façon compacte pour maximiser les surfaces de contact entre-elles et, par le fait même, pour maximiser les interactions intermoléculaires qui stabilisent le système en diminuant son énergie. Les interactions faibles jouent donc un rôle fondamental dans la façon dont les molécules vont s'organiser dans la phase cristalline. De ce fait, le contrôle de l'orientation des molécules permet d'obtenir des organisations cristallines prévisibles et douées de propriétés uniques.

⁹ Rebek, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 10423-10424.

¹⁰ Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Durot, S.; Frey, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Tock, C. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 315-328.

¹¹ Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647-648.

1.3 Les débuts du génie cristallin

Le génie cristallin est un domaine multidisciplinaire qui doit en grande partie sa fulgurante ascension à l'avènement des techniques d'analyses structurales, notamment la diffraction des rayons-X, qui permet une étude efficace et précise des positions atomiques dans des assemblages moléculaires périodiques.

De nos jours, les chercheurs travaillant dans le domaine du génie cristallin ont à leur disposition une gamme impressionnante d'interactions faibles différentes pouvant être exploités. On remarque cependant un penchant marqué pour l'emploi du pont hydrogène comme force directrice. Depuis sa découverte en 1920 par Latimer et Rodebush,¹² il fallait attendre presque quarante ans pour que le terme *pont hydrogène* fasse son apparition, nommé ainsi par le célèbre Linus Pauling.¹³ Depuis ce temps, notre compréhension du pont hydrogène est en évolution constante et la définition de ce dernier devient de moins en moins restrictive. Néanmoins, une propriété caractéristique de l'interaction, primordiale pour les chimistes supramoléculaires, reste constante : Sa directionalité.^{14,15,16}

Étant donné le contexte historique et fonctionnel du pont hydrogène, il n'y a rien de surprenant dans le fait que cette interaction faible soit à la base des premiers développements dans le domaine du génie cristallin. Les travaux de Duchamp et Marsh

¹² Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.

¹³ Pauling, L. *The Nature of The Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry (3^e edition)*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1960.

¹⁴ Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

¹⁵ Kennard, O.; Taylor, R. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320-326.

¹⁶ Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126.

publiés en 1969 figurent parmi les premières études de réseaux supramoléculaires soutenus par des ponts hydrogène.¹⁷ L'acide trimésique (acide 1,3,5-benzènetricarboxylique) forme une structure hexagonale bien définie en s'orientant de façon à maximiser les ponts hydrogène (Figure 1.4).

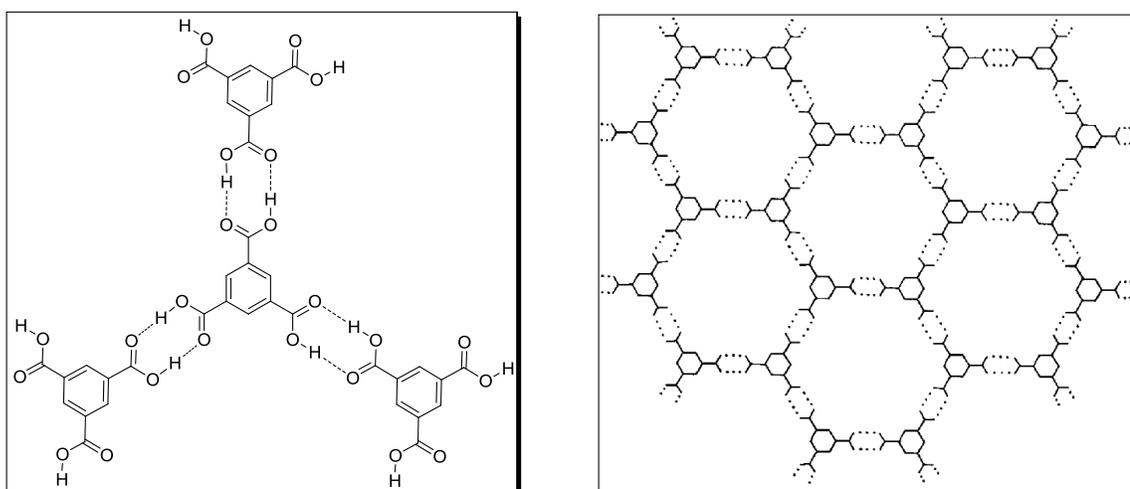


Figure 1.4. Ponts hydrogène formés entre groupes COOH (gauche) et représentation de l'architecture hexagonale formée par l'acide trimésique (droite).¹⁷

Malgré ces travaux de pionniers, le domaine du génie cristallin demeurera relativement tranquille jusqu'à la fin des années 80 où une hausse importante du nombre de publications peut être remarquée, l'année 1988 étant particulièrement riche en matériel innovateur. Wuest et Ducharme¹⁸ conçurent une étude établissant que la variation logique d'orientation des groupements fonctionnels sur une molécule donnée résulte en l'obtention d'architectures supramoléculaires différentes. Pour ce faire, ils effectuèrent la

¹⁷ Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 5-19.

¹⁸ Ducharme, Y.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5787-5789.

synthèse de deux dipyridones et observèrent la formation d'un dimère et d'un polymère (Figure 1.5).

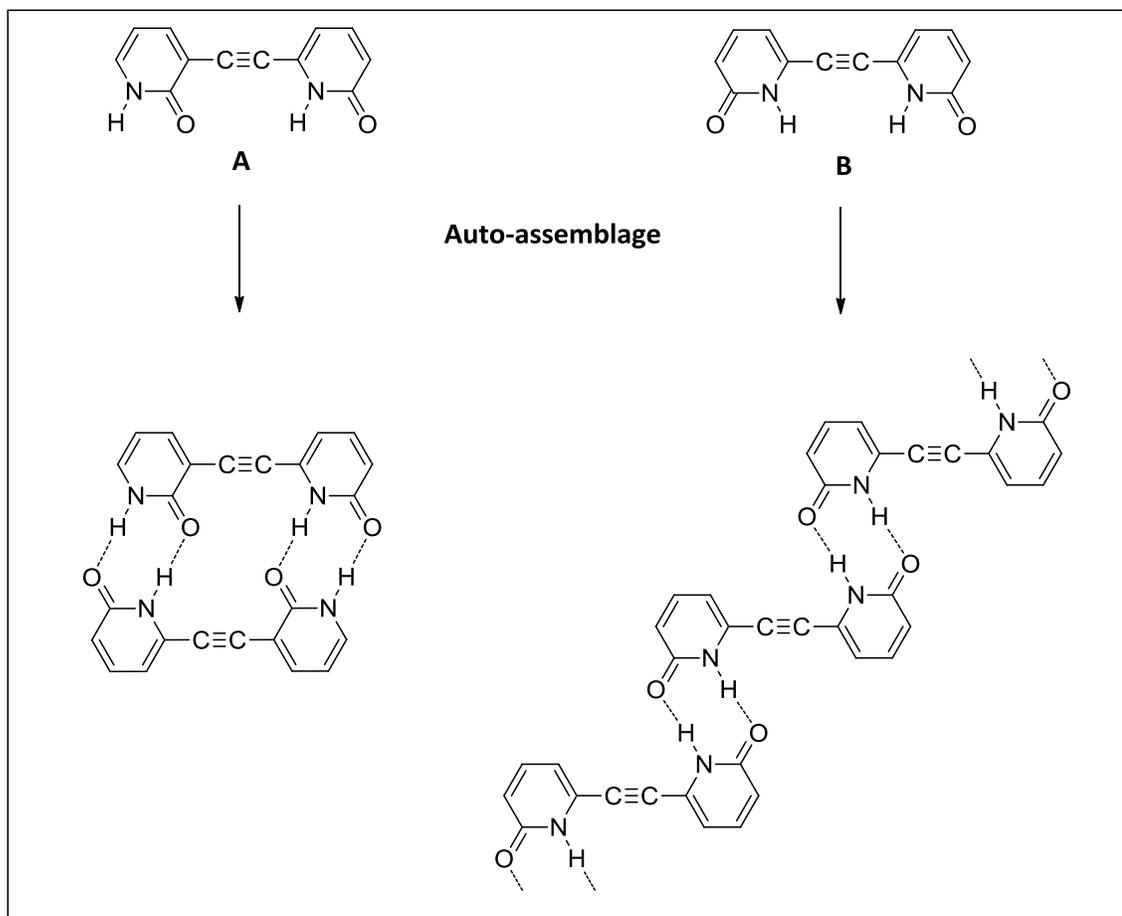


Figure 1.5. Motifs d'auto-assemblage observés pour les deux dipyridones dans l'étude de Wuest et Ducharme.¹⁸ Formation d'un dimère pour la dipyridone asymétrique (A) et formation du motif polymérique planaire en forme de ruban pour la dipyridone symétrique (B).

Bien que le nom ne fasse son apparition que trois ans plus tard,¹⁹ il s'agit là de la synthèse des premiers *tectons* (du mot grecque *tekton* signifiant bâtisseur). En d'autres mots, les tectons sont des molécules spécifiquement conçues pour engendrer des architectures

¹⁹ Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696-4700.

supramoléculaires particulières. Cette approche synthétique, basée sur l'utilisation concertée de la géométrie moléculaire et le caractère directionnel des interactions bien orientées, est nommée *tectonique moléculaire*.

Toujours en 1988, Ermer amène le génie cristallin à un niveau supérieur en développant la synthèse de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.²⁰ Cette molécule particulière possède des groupements acides carboxyliques orientés de façon tétraédrique en périphérie du squelette de carbone (Figure 1.6). Le positionnement bien déterminé des unités acides carboxyliques, qui agissent comme groupements de reconnaissance moléculaire, a pour effet de maximiser le potentiel d'interactions intermoléculaires et mener à l'obtention d'un réseau supramoléculaire de forme diamantoïde.

²⁰ Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747-3754.

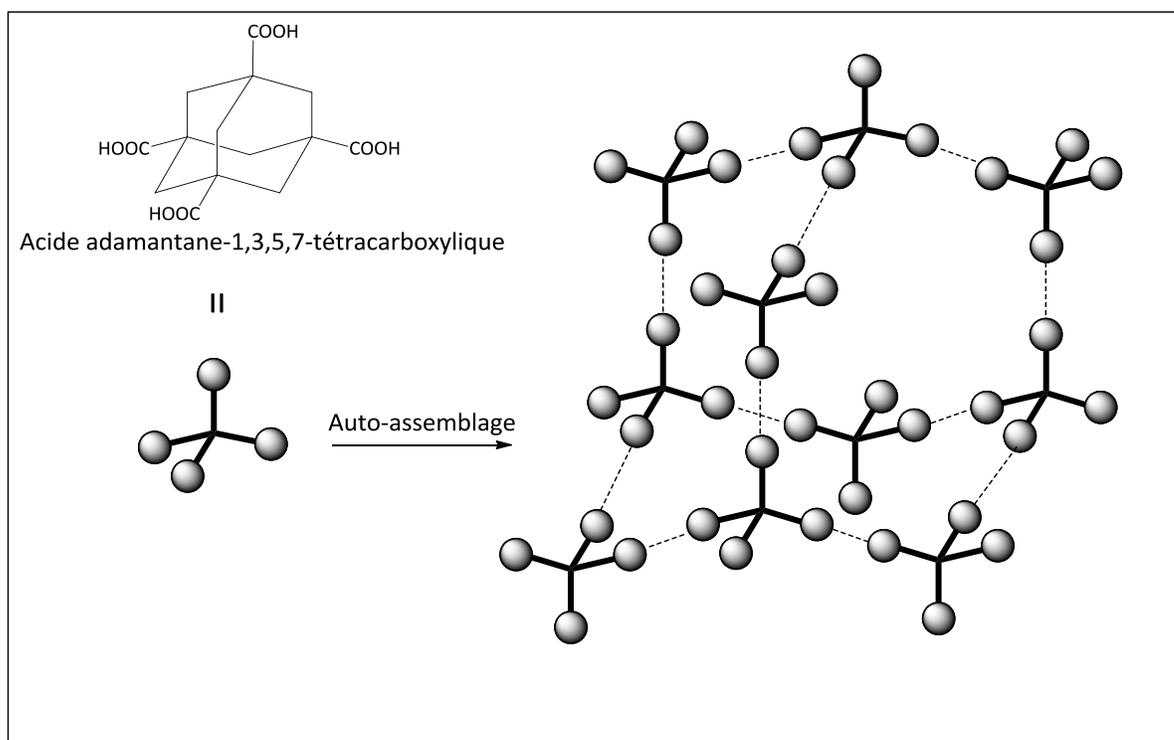


Figure 1.6. Motif d'auto-assemblage diamantoïde observé lors de la cristallisation de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.²⁰

Ces travaux innovateurs pavèrent la voie à d'autres chercheurs faisant preuve d'imagination pour élaborer de nouvelles molécules démontrant des habiletés spécifiques pour la conception de réseaux supramoléculaires complexes. Dès le début des années 90, le groupe Wuest fut un des premiers à s'investir dans le domaine avec des publications relatant la formation de réseaux d'architecture diamantoïde similaires à celui observé dans le cas de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.^{19,21}

²¹ Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12199-12120.

1.4 La tectonique moléculaire

Il est maintenant évident que le génie cristallin permet d'engendrer des architectures tridimensionnelles uniques en utilisant des molécules possédant des groupements de reconnaissance. Ces architectures sont rendues possibles grâce aux groupements de reconnaissances qui, lorsque positionnés adéquatement, viennent contrecarrer la tendance générale qu'ont les molécules à s'empiler de façon compacte. Les molécules s'organisent préférentiellement de manière à maximiser les contacts entre les sites de reconnaissance qui agissent comme force directrice lors de la cristallisation. Une conséquence directe de cette organisation moléculaire est la tendance de créer des espaces libres entre les molécules causés par la difficulté d'optimiser l'empilement et les interactions directionnelles en même temps.

En effet, alors que des molécules normales s'empilent de façon compacte, les tectons réussissent à s'organiser lors de la cristallisation de façon à laisser des espaces libres qui, lorsque l'agencement le permet, donnent naissance à des cavités. Habituellement, cet espace n'est pas vide mais plutôt occupé par des molécules de solvant ou d'autres espèces qui agissent en tant que molécules invitées dans le système. Une représentation schématique de ce phénomène est illustrée à la Figure 1.7.

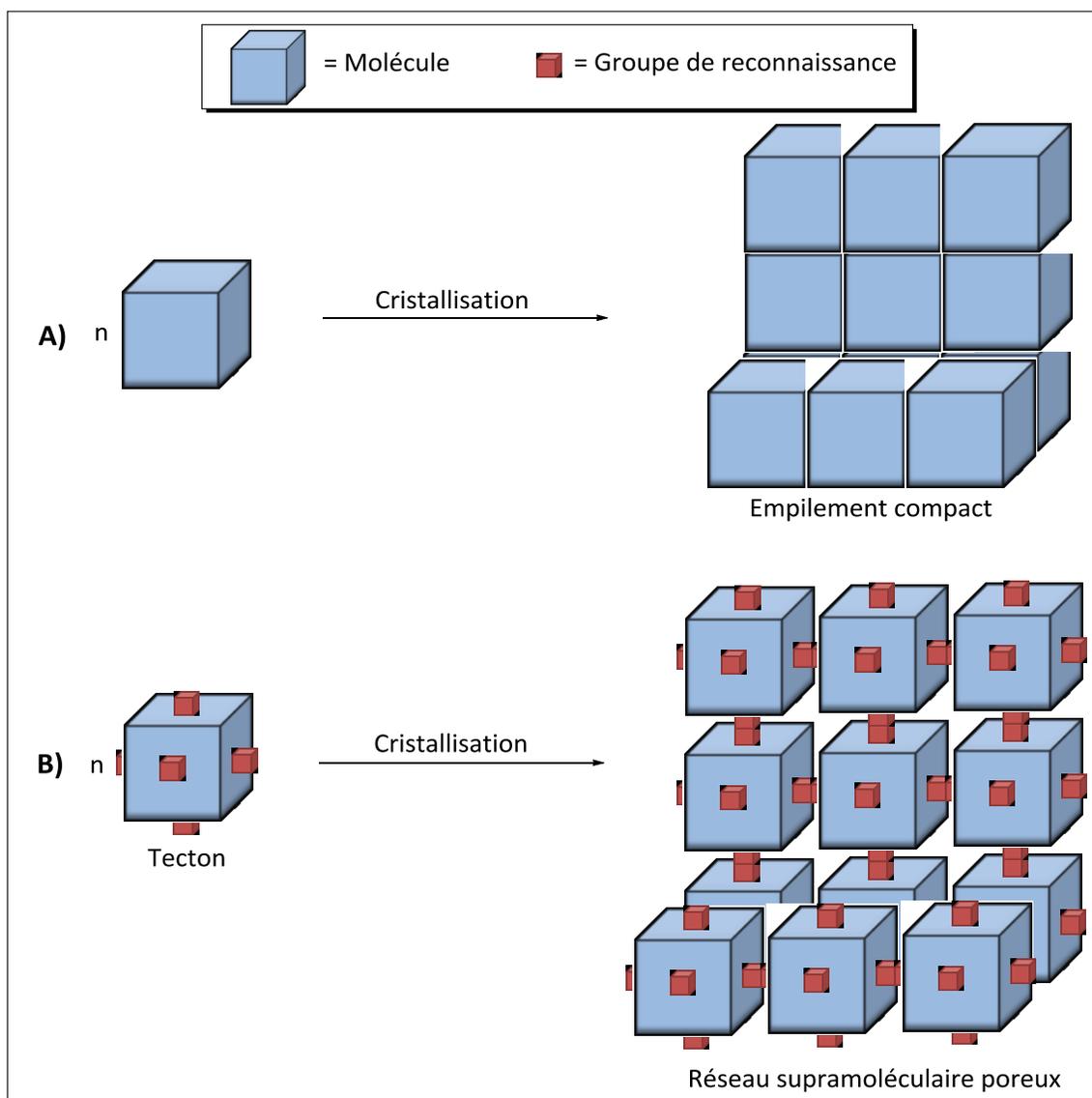


Figure 1.7. Représentation schématique du phénomène de cristallisation dans le cas de molécules dépourvues de groupes de reconnaissance (A), résultant en un empilement compact, et dans le cas de tectons (B), qui forment typiquement des réseaux supramoléculaires poreux munis de cavités ou de canaux.

La porosité potentielle de ces réseaux supramoléculaires cristallins correspond à l'espace ou au volume libre disponible pour les molécules invitées et peut être mesurée par la fraction de la maille qui n'est pas occupée par les atomes provenant des tectons eux-mêmes.

Étant donné la forme irrégulière de plusieurs molécules, leur cristallisation génère typiquement des structures qui ont un certain volume libre, même lorsque les molécules sont dépourvues des caractéristiques des tectons, notamment la présence de multiples groupements de reconnaissance intermoléculaire. Toutefois, ces volumes ne sont habituellement que des petits espaces qui sont restreints, isolés et incapables d'accueillir des molécules invitées. La tectonique moléculaire permet d'obtenir des valeurs de porosité potentiellement beaucoup plus élevée, et des espaces libres avec un volume assez important pour accueillir des molécules invitées. Lorsque les réseaux cristallins poreux soutenus par des interactions faibles sont suffisamment forts, il est possible de retirer le solvant du milieu tout en maintenant la cristallinité. Une étude récente démontre cette facette intéressante des cristaux supramoléculaires en mesurant la capacité du tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)phényl]méthane à séparer un mélange d'éthylène et d'acétylène.²² Les résultats impressionnants de cette étude démontrent bien les capacités des matériaux cristallins organiques poreux à séparer des mélanges gazeux, stocker des gaz par adsorption ou encore catalyser des réactions chimiques à l'intérieur des canaux formés.

²² He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.

1.5 Les groupes de reconnaissance

La création de nouvelles structures périodiques par cette stratégie demande la conception et la synthèse des molécules de géométrie bien définie, portant des groupes de reconnaissance qui s'engagent de manière prévisible dans des interactions intermoléculaires directionnelles. Il est donc important de présenter un répertoire des différentes unités de reconnaissance qui offrent le potentiel de bien diriger l'orientation des molécules adjacentes. Bien que n'importe quel fragment moléculaire démontrant une affinité pour des interactions intermoléculaires puisse être considéré comme un groupe de reconnaissance, on remarque un penchant marqué pour certaines unités particulières. Idéalement, un site de reconnaissance doit pouvoir agir à la fois en tant que receveur et donneur dans les motifs d'interaction, ce qui lui confère une plus grande versatilité et la possibilité accrue de former des réseaux robustes et rigides. Deux de ces unités ont déjà été présentées, soit les groupements pyridone (**A**) et acides carboxyliques (**B**), qui participent à la formation de multiples ponts hydrogène selon des motifs fiables (Figure 1.8).

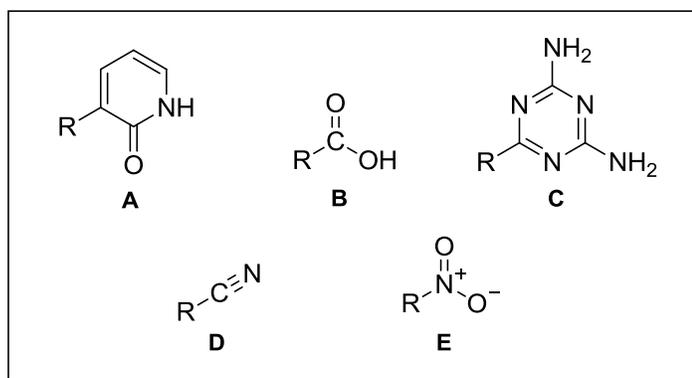


Figure 1.8. Unités de reconnaissance choisies qui seront discutées dans cet ouvrage.

Une autre unité particulièrement efficace lors de la reconnaissance moléculaire est le groupe 2,4-diamino-1,3,5-triazinyle (**C**). Cette unité possède la particularité de former plusieurs ponts hydrogène avec les molécules voisines en plus de pouvoir interagir selon différents motifs, ce qui lui confère une plus grande flexibilité. L'unité 2,4-diamino-1,3,5-triazinyle (DAT) est facilement accessible à partir de fonctions organiques simples, un avantage non négligeable en synthèse.²³ Parmi les autres unités de reconnaissance qui seront présentées dans cet ouvrage, on remarque les unités nitro (**E**) et les nitriles (**D**) qui interagissent plus faiblement avec les molécules voisines mais qui peuvent tout de même être utiles en génie cristallin.²⁴

1.6 Étude des molécules formant des complexes d'inclusion

Il en va de soi que le positionnement et la nature des groupes de reconnaissance sur une molécule revêtent d'une importance primordiale dans la planification de l'architecture qui résultera de l'association moléculaire. De plus, la forme même du squelette moléculaire, aussi appelé *cœur tectonique*, influence grandement le type de réseau qui sera formé. Le groupe Wuest fut très inventif dès les balbutiements du génie cristallin et participa activement à la progression du domaine en étudiant une variété de cœurs tectoniques, surtout ceux pouvant favoriser une porosité élevée et la formation des complexes

²³ Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762-1775.

²⁴ Demers, E.; Maris, T.; Cabana, J.; Fournier, J.-H.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1237-1245.

d'inclusion. Un article classique dans le domaine, publié en 1997,²⁵ démontre toute la rigidité potentielle des réseaux supramoléculaires maintenus par des ponts hydrogène. Le réseau formé à partir du tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]méthane (Figure 1.9) démontre un espace accessible au solvant de 42% sous forme de canaux. Il est possible d'échanger les molécules invitées en faisant diffuser un nouveau solvant dans les mêmes canaux sans perte de cristallinité. Encore mieux, en soumettant le cristal à une très basse pression, il est possible de retirer plus de 60% du solvant tout en maintenant la même cristallinité. Ces résultats probants témoignent de la solidité des réseaux formés à partir d'interactions faibles. Depuis, de nombreuses structures analogues retenues par la formation de multiples ponts hydrogène pour générer des réseaux potentiellement poreux ont été rapportées.^{26,27,28}

²⁵ Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 2737-2738.

²⁶ Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2005**, 5830-5837.

²⁷ McGrail, B. P.; Tian, J.; Thallapally, P. K. *CrystEngComm* **2012**, 14, 1909-1919.

²⁸ Atwood, J. L.; Dalgarno, S. J.; Thallapally, P. K.; Barbour, L. J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 236-245.

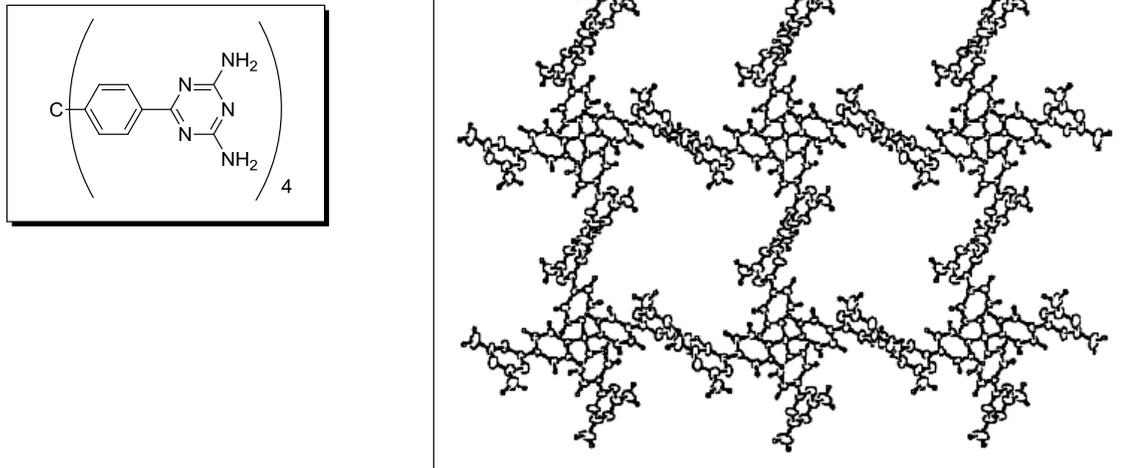


Figure 1.9. Structure du tecton tétrakis[4-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)phényl]méthane (gauche) et représentation ORTEP du réseau cristallin formé par cette molécule le long de l'axe *c* mettant en évidence les canaux présents dans la structure (droite).

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un prérequis²⁹ pour former des réseaux cristallins poreux, la plupart des tectons étudiés possèdent des cœurs tectoniques rigides auxquels sont greffés des groupements de reconnaissance. La rigidité des cœurs favorise un empilement moins compact en réduisant les possibilités offertes à la molécule d'adopter une conformation pouvant accommoder en même temps un empilement efficace et des interactions intermoléculaires normales.

En plus de la rigidité, le cœur tectonique doit posséder une forme défavorisant l'empilement compact en minimisant la surface de contact accessible à des molécules

²⁹ Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *CrystEngComm* **2005**, 7, 158-160. Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1776-1787.

voisines. Les molécules en forme de croix d'Onsager ou ayant une topologie analogue à ces structures ont démontré des propriétés intéressantes à ce sujet (Figure 1.10).^{30,31} Une croix d'Onsager est un objet rigide, non-convexe et formé de trois tubes allongés connectés ensemble et orientés perpendiculairement.³¹ En général, une topologie moléculaire qui comprend différents plans rigides orthogonaux empêche l'empilement efficace lors de la cristallisation et favorise la formation de réseaux poreux et par conséquent l'inclusion de molécules invitées.²⁶

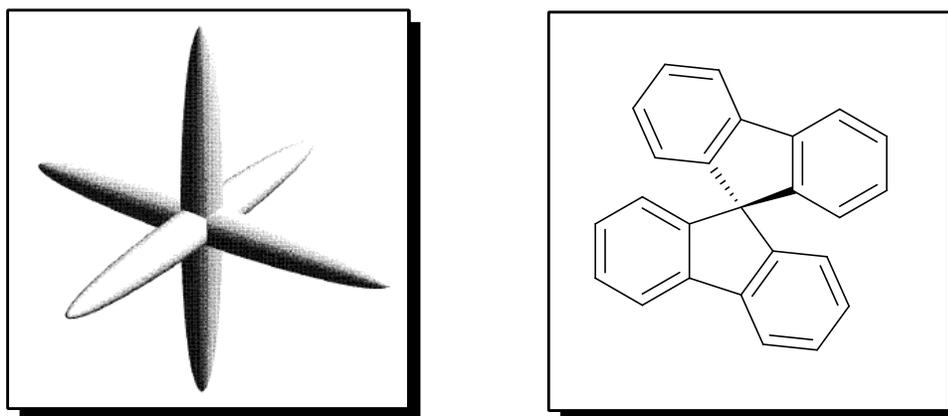


Figure 1.10. Représentation schématique³¹ d'une croix d'Onsager (gauche) et la structure du 9,9'-spirobifluorène, un exemple de molécule ayant une topologie se rapportant à une croix d'Onsager (droite).

Le 9,9'-spirobifluorène est un exemple de molécule ayant une architecture se rapportant à une croix d'Onsager. Ce cœur tectonique fut étudié dans le groupe Wuest en combinaison avec divers groupes de reconnaissance et a démontré des résultats forts intéressants.

³⁰ Aujard, I.; Baltaze, J.-P.; Baudin, J.-B.; Cogné, E.; Ferrage, F.; Jullien, L.; Perez, E.; Prévost, V.; Qian, L. M.; Ruel, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8177-8188.

³¹ Mulder, B. M.; Blaak, R. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 5873-5884.

Quelques exemples notoires de ces molécules sont représentés à la Figure 1.11. Ces composés ont tous été synthétisés et cristallisés dans le groupe Wuest et leurs structures ont été étudiées au cours de la dernière décennie. Tous ces composés forment des réseaux supramoléculaires ouverts et potentiellement très poreux.^{23,24}

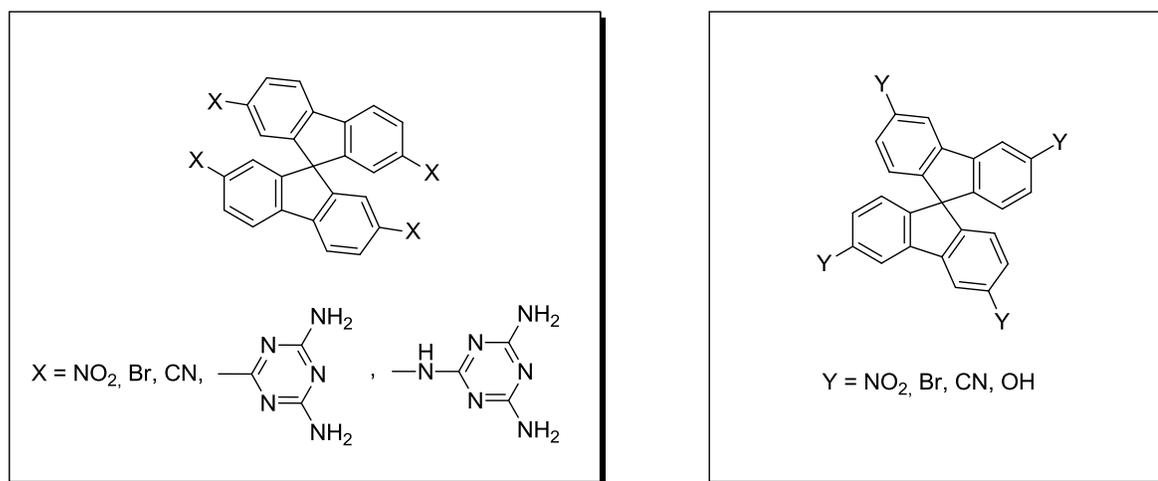


Figure 1.11. Molécules préalablement étudiées et cristallisées avec une unité spirobifluorényle comme cœur tectonique et différents groupes de reconnaissance.^{29,30} Les groupes de reconnaissance sont aux positions 2,2',7,7' sur les molécules de gauche et aux positions 3,3',6,6' sur les molécules de droite.

Les résultats les plus impressionnants en termes de porosité ont été obtenus avec les groupes DAT comme unité de reconnaissance. En effet, le 2,2',7,7'-(2,4-diamino-1,3,5-triazinyl)spirobifluorène (tecton **1**, Figure 1.12) forme un réseau cristallin avec une multitude de canaux offrant un espace accessible au solvant de 60%. Le record du monde en ce qui concerne la porosité dans une structure moléculaire retenue par des interactions faibles appartient cependant au tecton **2** (Figure 1.12), qui affiche la valeur étonnante de 75%.

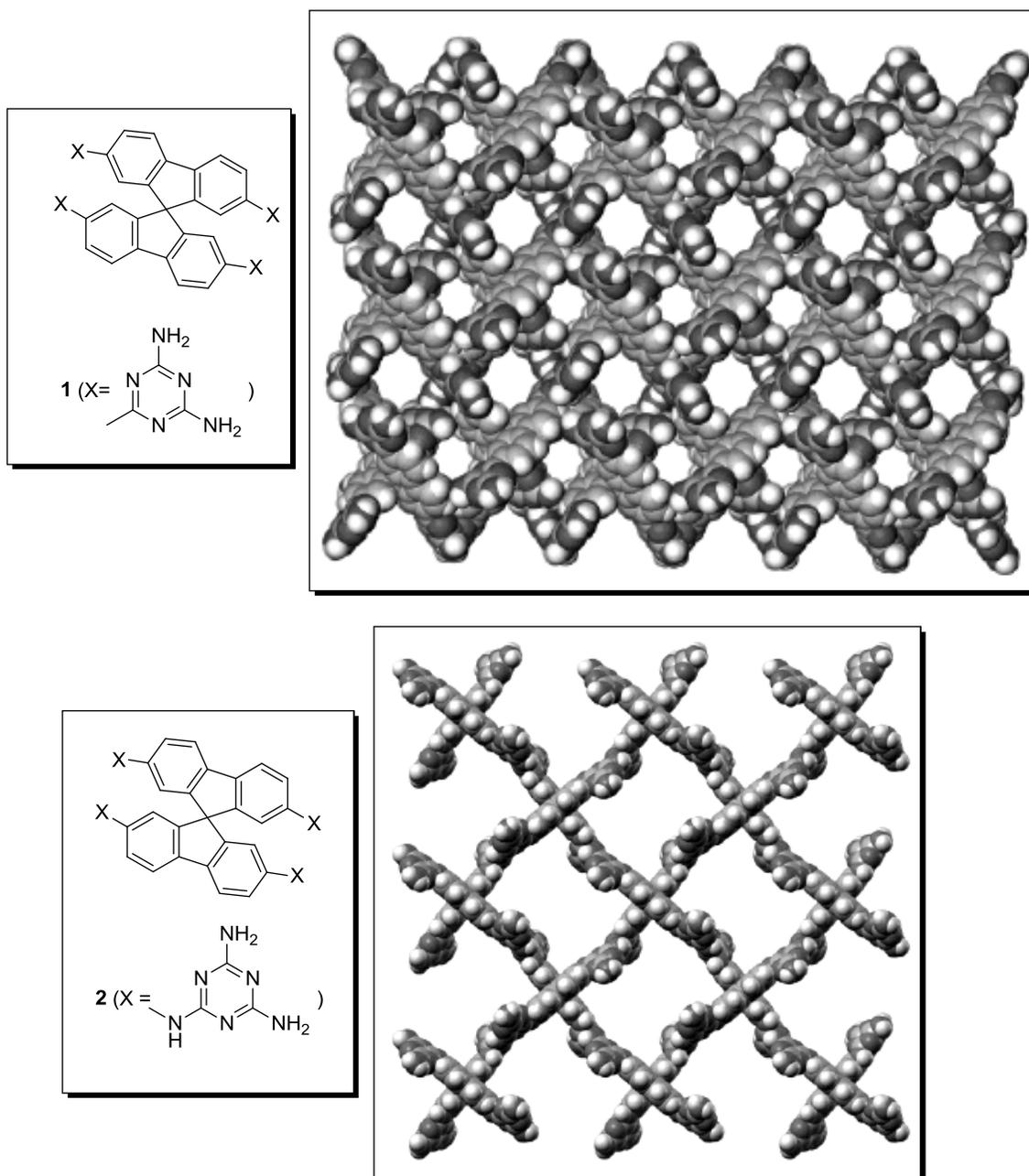


Figure 1.12. Structure du tecton **1** (haut) vue le long de l'axe *a* du réseau cristallin qu'il engendre. Structure du tecton **2** (bas) et réseau cristallin formé vu le long de l'axe *c*.²³ Les molécules invitées ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont en gris pâle, les azotes en gris foncé et les hydrogènes en blanc. Les atomes sont représentés sous forme de sphères de rayons de van der Waals.

L'unique différence structurale entre les tectons **1** et **2** est la présence de l'atome d'azote qui agit en tant qu'espaceur entre la fonction DAT et le cœur tectonique. Néanmoins, la différence importante de porosité entre les deux réseaux témoigne de l'importance de cette particularité. De façon à vérifier l'effet d'un groupe espaceur sur la géométrie du réseau, le groupe Wuest synthétisa des spirobifluorènes sur lesquels des phényles furent insérés entre le cœur tectonique et les sites de reconnaissance.

La structure du tecton **3** est l'extension du tecton **1** et possède une distance supérieure entre le site de reconnaissance et le cœur tectonique (Figure 1.13). Bien que le tecton **3** forme un réseau supramoléculaire poreux lié par des ponts hydrogène comme prévu, on remarque une diminution de l'espace accessible au solvant de 60% pour le tecton **1** à 51% pour le tecton **3**.³²

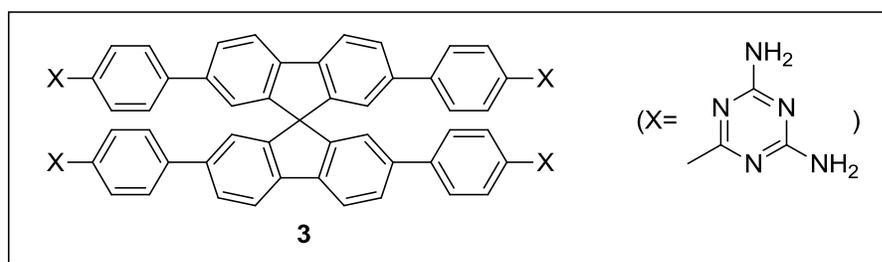


Figure 1.13. Structure du tecton **3**.²⁹

L'obtention de porosités élevées n'est donc pas une chose facile à faire étant donné le nombre de facteurs qui entrent en jeu lors de la cristallisation. L'augmentation de la distance entre le cœur tectonique et le site de reconnaissance n'est pas garant d'une

³² Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1227-1235.

porosité accrue puisque l'espaceur peut lui aussi interagir avec des molécules voisines et favoriser un type d'empilement plus compact.²³

1.7 Études des composés dispirofluorène-indénofluorényles

La prochaine étape logique pour augmenter la porosité semble donc se situer au niveau de la modification du cœur tectonique lui-même. La topologie du spirobifluorène ayant déjà fait ses preuves, l'évolution ne doit pas se situer au niveau de la géométrie du cœur tectonique mais plutôt sur les dimensions de ce dernier. Le dispirofluorène-indénofluorène (DSF-IF) est similaire au spirobifluorène dû au fait qu'il démontre le même type de géométrie tétraédrique qui s'oppose à l'empilement compact (Figure 1.14).

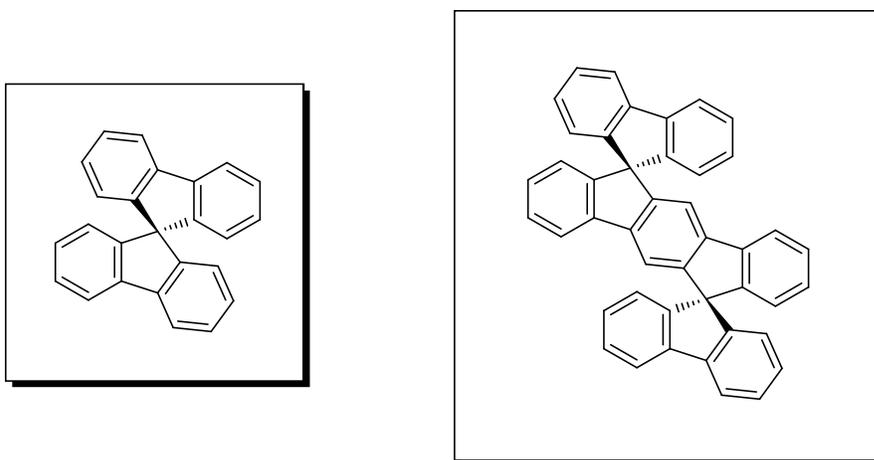


Figure 1.14. Comparaison des structures du spirobifluorène (gauche) et du DSF-IF (droite).

De plus, le DSF-IF possède la même rigidité et détient l'avantage d'éloigner ses sites de reconnaissance les uns des autres grâce à son unité centrale indénofluorényle, qui est plus allongée que celle de son analogue. L'éloignement des sites de reconnaissance devrait

résulter en la formation de réseaux poreux avec des cavités de tailles supérieures, ainsi que des porosités accrues. L'augmentation de la taille du cœur tectonique, contrairement à l'introduction d'espaceurs, ne devrait pas permettre aux molécules de trouver une façon de s'empiler de manière efficace parce que le cœur est blotti à l'intérieur d'une pochette formée par les sites de reconnaissance (Figure 1.15).

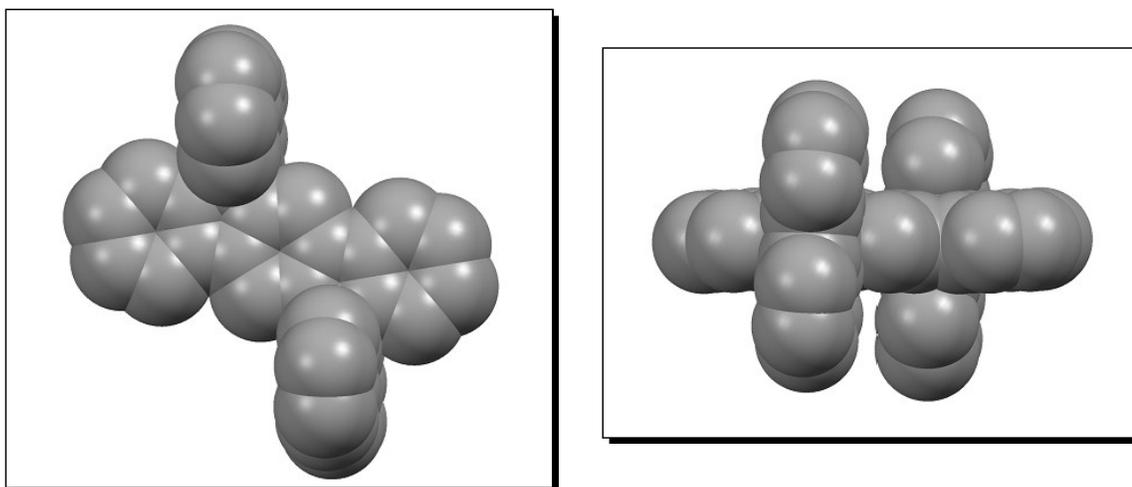


Figure 1.15. Structure tridimensionnelle du squelette du cœur tectonique DSF-IF vue de haut (gauche) et de côté (droite). Les atomes d'hydrogène ont été omis. Les atomes de carbone sont représentés par des sphères de rayon de van der Waals.

Les molécules cibles établies durant ce projet vont mettre en jeu des groupements de reconnaissance connus greffés sur l'unité DSF-IF, de façon analogue à ce qui a déjà été fait pour le spirobifluorène. La partie synthétique du projet se concentrera sur la synthèse des deux molécules cibles présentées à la Figure 1.16. Cependant, lors des parcours synthétiques, d'autres molécules d'intérêt possédant des groupes de reconnaissance vont être obtenus en tant qu'intermédiaires réactionnels. Ces molécules intermédiaires, ainsi

que les tectons cibles, seront cristallisées et leurs structures seront présentées en détail au chapitre 3.

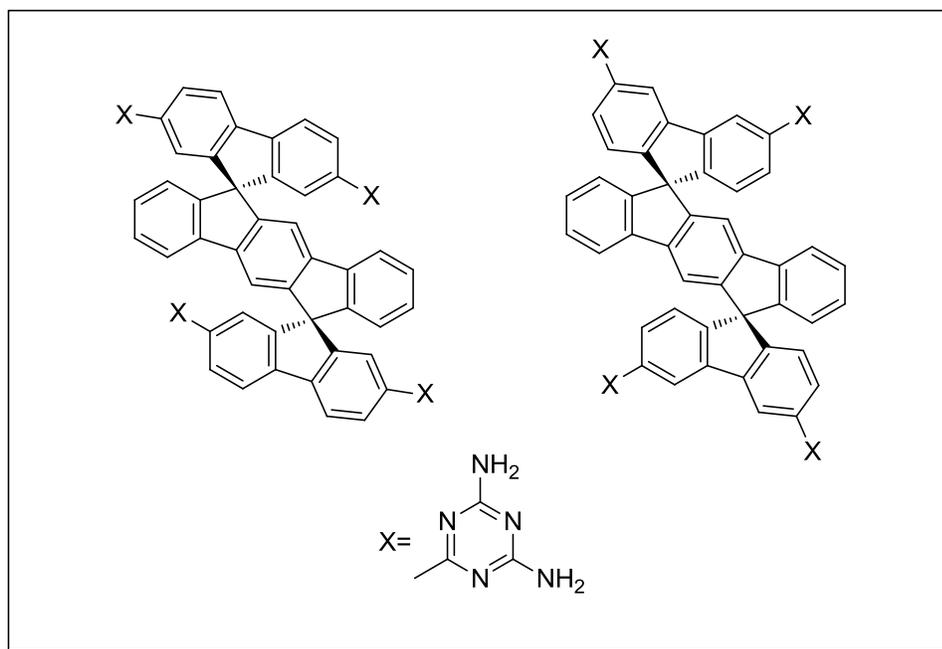


Figure 1.16. Structure des tectons cibles établis pour ce projet.

Il est raisonnable de croire que les tectons construits à partir du DSF-IF pourront engendrer des structures cristallines avec des porosités jusqu'à présent inatteignables. L'étude de multiples structures cristallines analogues devrait également permettre de mieux comprendre les conséquences qu'a l'élongation du cœur tectonique sur l'organisation moléculaire et ainsi offrir plus d'informations sur le phénomène complexe qu'est la cristallisation.

1.8 Les principales interactions faibles

Les forces qui régissent l'organisation des molécules dans l'état cristallin d'un composé sont nombreuses et variées. Les interactions plus fortes, tels les ponts hydrogène, vont souvent avoir une influence plus importante sur l'agencement cristallin que les interactions plus faibles, mais l'ensemble des interactions faibles peuvent quand même avoir un effet cumulatif important si elles sont suffisamment nombreuses. La fréquence de ces forces va aussi jouer un rôle sur l'établissement d'un réseau cristallin poreux.

Il est important de bien baliser les interactions intermoléculaires qui seront discutées dans les structures cristallines présentées. La nature des ponts hydrogène et des interactions aromatiques ainsi que les critères utilisés pour décrire ces forces sont abordés dans cette section. Les motifs d'interaction propres à chaque site de reconnaissance seront quant à eux introduits progressivement dans le texte lorsqu'il sera pertinent de le faire.

1.8.1. Les ponts hydrogène

La description d'un pont hydrogène peut paraître simple à l'origine mais devient ambiguë très rapidement lorsqu'on considère toute la panoplie de ponts hydrogène qui sont répertoriés dans la littérature. La définition sur laquelle l'étude cristallographique est basée est résumée dans le paragraphe suivant (Figure 1.17).³³

Un pont hydrogène implique une interaction entre trois centres différents : Un accepteur de pont hydrogène (A), un donneur de pont hydrogène (D) ainsi qu'un hydrogène (H). Le

³³ Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48-76.

rôle d'accepteur (A) est joué par un centre possédant une paire d'électrons libres pouvant interagir avec l'hydrogène à proximité. L'atome d'hydrogène en question doit également être lié à un atome donneur (D), lui-même plus électronégatif que l'hydrogène. La liaison d'un hydrogène avec un atome plus électronégatif va créer un dipôle et une charge partielle positive sur l'hydrogène, qui pourra attirer et orienter les atomes voisins possédant une paire libre.

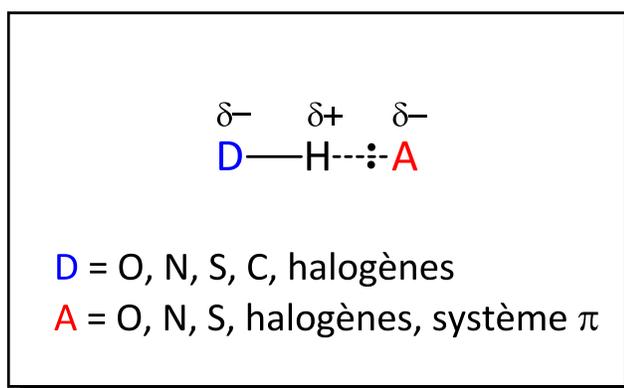


Figure 1.17. Représentation classique d'un pont hydrogène.

Le pont hydrogène a été découvert il y a près d'un siècle maintenant et notre compréhension de celui-ci a bien évolué depuis ses débuts. Contrairement à ce qui était initialement conçu, le rôle de donneur (D) ne requiert pas d'être joué par un atome très électronégatif. En effet, même une légère polarisation du lien D-H peut entraîner la formation d'un moment dipolaire favorisant la formation d'un pont hydrogène. Il en va de même pour l'accepteur pour qui le facteur limitant n'est pas l'électronégativité mais se situe plutôt au niveau de la disponibilité de sa densité électronique.

Il serait trop simple et restrictif de décrire la distance requise pour un pont hydrogène comme étant une distance inférieure à la somme des rayons de van der Waals de H et A

dans la liaison H...A.³³ Le fait qu'il existe une grande variété de types de ponts hydrogène rend difficile l'attribution de valeurs fixes pour identifier les interactions qui sont présentes. Par contre, la force du pont hydrogène varie de manière inversement proportionnelle à la distance H...A, et ce, peu importe la nature du pont hydrogène. Une recherche effectuée par Steiner dans son article de revue³³ démontre que la valeur de l'énergie de stabilisation des ponts hydrogène peut varier de 0,2 kcal/mol à 40 kcal/mol.

Jeffrey a proposé un système³⁴ de classification pour les ponts hydrogène qui les place en trois grandes catégories : Les ponts hydrogène forts, moyens et faibles. Bien qu'ils ne s'agissent pas de frontières parfaitement établies, le tableau 1.1 illustre bien les différences entre chacun des types.

Tableau 1.1. Système de classification de Jeffrey pour les différents types de ponts hydrogène.³⁴

	Fort	Modéré	Faible
Type d'interaction	Caractère covalent	Principalement électrostatique	Électrostatique et dispersif
H...A (Å)	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2,2 – 3,2
D-H	D-H ≈ H...A	D-H < H...A	D-H << H...A
D...A (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	> 3,2
Directionnalité	Forte	Modérée	Faible
Angles de liaisons (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Éliaison (kcal/mol)	15 – 40	4 – 15	< 4

A : Atome accepteur de pont hydrogène

D : Atome donneur de pont hydrogène

³⁴ Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, 1997.

Les ponts hydrogène dits « forts » s'approchent des liaisons covalentes en termes de distance et possèdent une énergie de liaison comparable à ces dernières. Le pont hydrogène de force moyenne correspond au pont hydrogène « classique » observé entre deux molécules d'eau.

La dernière catégorie, les ponts hydrogène faibles, détient une appellation assez ambiguë. Ces interactions ne démontrent plus la directionnalité propre aux ponts hydrogène « classiques » et sont le résultat de forces dispersives plutôt que électrostatiques,³⁵ ce qui rend la frontière entre ces dernières et les forces de van der Waals embrouillée. Il en vient aux chercheurs de choisir le terme qu'ils leur semblent le plus approprié. Néanmoins, il n'y a plus aucun doute quant au rôle joué par ces ponts hydrogène « faibles » dans l'orientation et l'arrangement cristallin.³⁶ Par soucis de clarté, le système de classification de Jeffrey présenté au tableau 1.1 sera utilisé pour décrire les ponts hydrogène.

La totalité des ponts hydrogène observés dans les cristaux étudiés appartient aux deux dernières catégories. Les plus fréquemment rencontrés sont les interactions C-H... π où un cycle aromatique agit comme accepteur de pont hydrogène. Ces interactions peuvent être considérées comme étant de moyennes à faibles, dépendant de l'acidité de l'atome d'hydrogène.³⁵ Étant donné qu'elles sont plus faibles que les ponts hydrogène classiques, elles ne démontrent pas la même directionnalité rigoureuse que ceux-ci.

³⁵ Tsuzuki, S.; Fujii, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584-2594.

³⁶ Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *31*, 2311-2321.

1.8.2 Les interactions aromatiques

Les molécules étudiées dans ce mémoire étant presque exclusivement aromatiques, les interactions caractéristiques des cycles aromatiques seront vraisemblablement présentes et pourront même détenir un rôle important dans l'arrangement cristallin.

Bien que plus faibles que les ponts hydrogène de force moyenne, les interactions aromatiques peuvent se comparer à certains ponts hydrogène faibles qui seront discutés dans cet ouvrage. De plus, il est bien établi que ces interactions peuvent jouer un rôle crucial dans l'organisation moléculaire.^{36,37} Les différents motifs d'interaction aromatiques possibles sont représentés à la Figure 1.18 pour l'association de deux molécules du benzène.^{38,39}

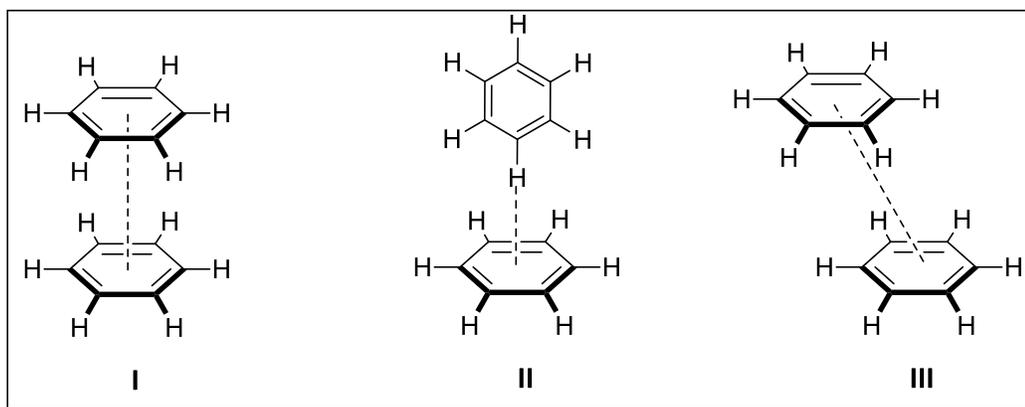


Figure 1.18. Représentations de certaines interactions aromatiques, illustrées par l'auto-association du benzène.

³⁷ Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651-669.

³⁸ Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101-109.

³⁹ Jennings, W. B.; Farrell, B. M.; Malone, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 885-894.

Le motif II correspond une interaction « face-à-côté » et peut être considéré comme un pont hydrogène « faible » de nature C-H... π . Les motifs I et III correspondent respectivement à des interactions de types « face-à-face » et « face-à-face décalée ».

Ceci correspond aux principales interactions faibles qui seront utilisées pour décrire les structures présentées au chapitre 3. Le prochain chapitre décrit la synthèse des composés d'intérêt et aborde les particularités attachées à la synthèse de composés à base d'un cœur dispirofluorène-indénofluorényle.

Chapitre 2 : La synthèse

2.1 Synthèse des dérivés du 2,2'',7,7''-dispirofluorène-indénofluorène

2.1.1 Synthèse du dispirofluorène-indénofluorène

Notre étude porte sur l'effet de l'utilisation de molécules possédant des topologies complexes sur l'organisation cristalline. La famille de composés d'intérêt principal dans cette étude sont dérivés du dispirofluorène-indénofluorène **5** (Schéma 2.1). Des composés similaires, étudiés principalement pour leurs propriétés électroluminescentes, ont déjà été fabriqués.^{40,41} La stratégie de synthèse que nous avons explorée au début s'inspire grandement de celle précédemment utilisée dans le groupe Wuest pour la synthèse des spirobifluorènes fonctionnalisés.²³ Cette stratégie consiste premièrement à l'assemblage du squelette de carbone de la molécule, suivi de la fonctionnalisation du cœur moléculaire menant ultimement au composé possédant quatre groupements diaminotriazinyles. Évidemment, l'incorporation de l'indénofluorène comme unité centrale dans les molécules cibles rend la synthèse plus complexe et requiert quelques étapes supplémentaires. Une fois le squelette assemblé, nous comptons faire des substitutions aromatiques pour avoir accès aux dérivés plus complexes.

⁴⁰ Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 257-260.

⁴¹ Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055-10069.

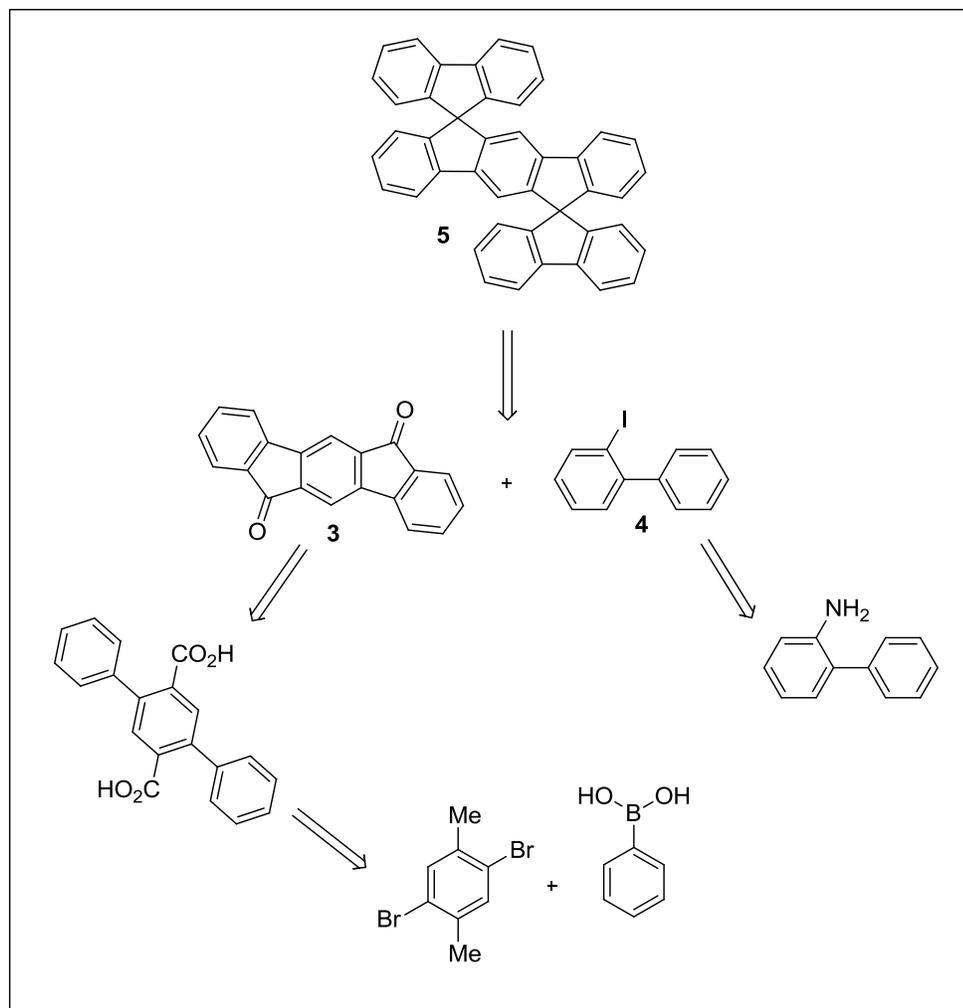


Schéma 2.1. Stratégie rétrosynthétique pour l'obtention du dispirofluorène-indénofluorène **5**.

Dans l'approche initialement envisagée, le dispirofluorène-indénofluorène **5** devait subséquemment servir comme matériel de départ pour la synthèse de dérivés substitués. Le composé **5** devait être préparé à partir de la dicétone **3** et du 2-iodobiphényl (**4**). La

synthèse de l'indénofluorène **3** se fait en trois étapes bien documentées,⁴² qui sont représentées au Schéma 2.2.

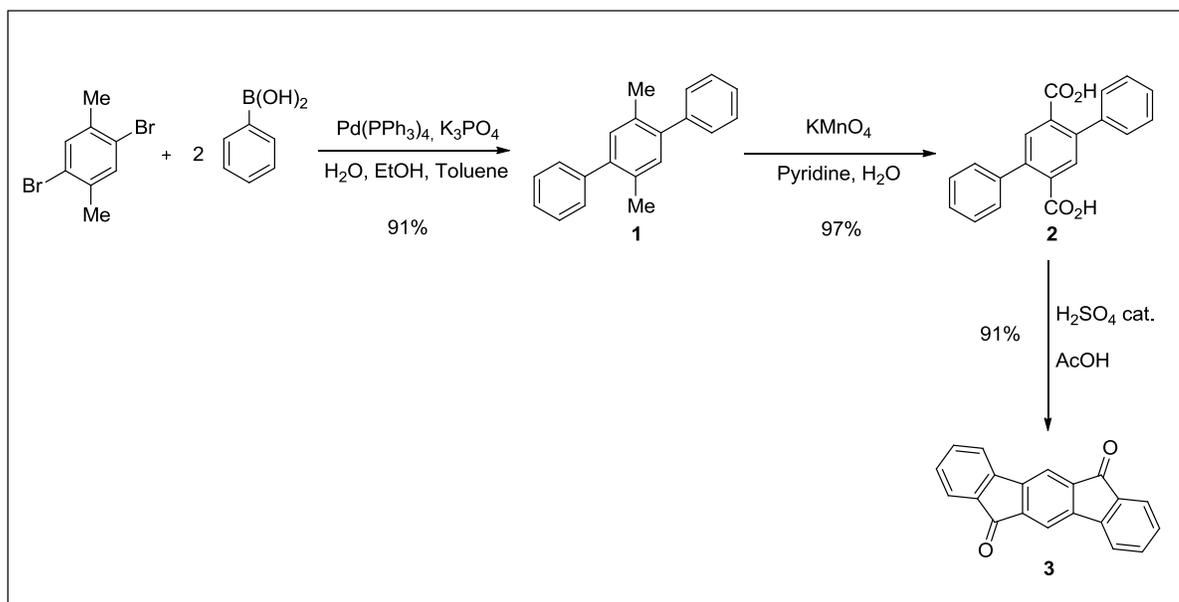


Schéma 2.2. Synthèse de l'indénofluorène **3**.

Bien que cette route synthétique ait été utilisée dans le passé,⁴² nous avons utilisé des conditions réactionnelles différentes pour la première étape, soit le couplage de Suzuki entre le 2,5-dibromo-*p*-xylène et l'acide phénylboronique. Les couplages de Suzuki peuvent être effectués dans une panoplie de conditions différentes.⁴³ En effet, le solvant, la base inorganique et le catalyseur peuvent être modifiés pour optimiser la réaction. Les

⁴² Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2157-2159. Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2615-2617. Park, Y.; Lee, J.-H.; Jung, D. H.; Liu, S. H.; Lin, Y. H.; Chen, L. Y.; Wu, C. C.; Park, J. J. *Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5930-5936.

⁴³ Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723-6737.

conditions présentées au Schéma 2.2 sont celles qui ont donné les meilleurs rendements, bien que plusieurs autres conditions ont menés à la formation du produit désiré.

L'oxydation des groupements méthyles par le permanganate de potassium en excès a permis l'obtention du diacide **2** de manière presque quantitative. Cette réaction utilise une quantité importante de KMnO_4 , soit plus de 8 équivalents par groupement méthyle. L'utilisation d'une quantité inférieure de KMnO_4 a mené à une oxydation partielle. Suite à cette oxydation, la formation de l'indénofluorénone **3** a été complétée par une réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire en milieu acide.

Les trois étapes résumées au Schéma 2.2 mènent à la formation d'un composé hautement conjugué, mis en évidence par la couleur violette foncée distinctive des cristaux de la dicétone **3**. La recristallisation du composé s'est avérée difficile à cause de sa faible solubilité dans la plupart des solvants organiques communs. Cette observation est un signe avant-coureur des difficultés qui ont fait leur apparition à plusieurs reprises lors des étapes subséquentes dans la synthèse envisagée. En effet, la rigidité du cœur moléculaire, combinée à l'absence de chaînes alkyles ou de groupements favorisant une solubilité élevée, confère à cette classe de molécules une très faible solubilité.

L'indénofluorénone constitue la partie centrale du cœur moléculaire cible auquel il faut greffer deux unités fluorényles, obtenus à partir du 2-iodobiphényle (**4**), pour compléter l'architecture moléculaire du dispirofluorène-indénofluorène (**5**). La synthèse du 2-

iodobiphényle (**4**) a été effectuée selon une méthode de la littérature à partir du 2-aminobiphényle (Schéma 2.3).^{44,45} Le 2-iodobiphényle (**4**) est disponible commercialement, mais son coût très élevé en comparaison du 2-aminobiphényle justifie la procédure suivie.

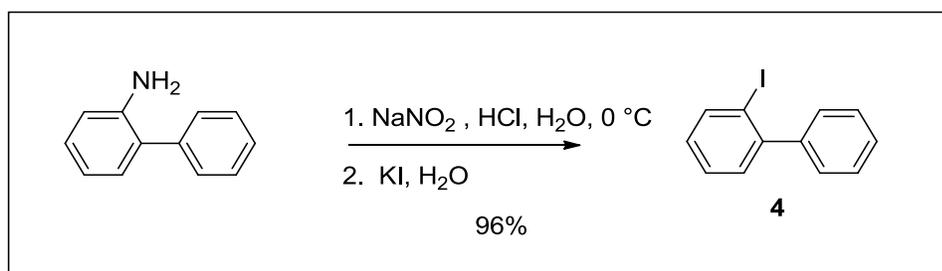


Schéma 2.3. Synthèse du 2-iodobiphényle (**4**).

Le Schéma 2.4 illustre les réactions effectuées pour terminer la synthèse du dispirofluorène-indénofluorène (**5**). La première étape passe par la création d'un organolithien, formé à partir de l'iodure **4**, qui est ensuite mis en réaction avec l'indénofluorénone de façon à obtenir une double addition sur les carbonyles. Un parachèvement acide permet la protonation des atomes d'oxygène pour former le diol précurseur du composé **5**. Cette dernière étape a été légèrement compliquée par la très faible solubilité de l'indénofluorénone.

⁴⁴ Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906-6921.

⁴⁵ Poriel, C.; Ferrand, Y.; Juillard, S.; Le Maux, P.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145-158.

Finalement, la déshydratation en milieu acide de l'intermédiaire permet d'obtenir le composé **5**. La cyclisation se fait selon une réaction de double alkylation de Friedel-Crafts intramoléculaire.

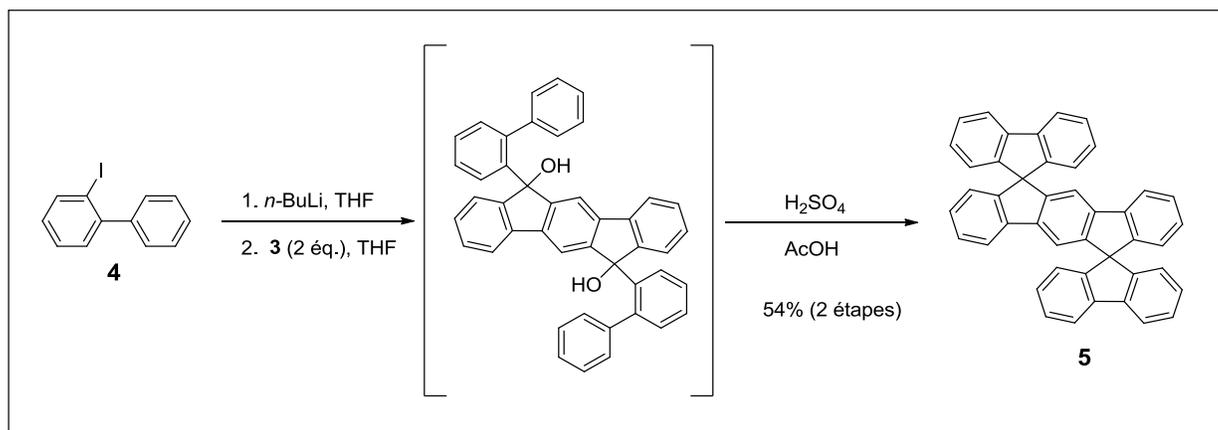


Schéma 2.4. Synthèse du dispirofluorène-indénofluorène (**5**).

L'intermédiaire **5** correspond au cœur moléculaire des composés recherchés, dérivés du dispirofluorène-indénofluorène. Malheureusement, le composé **5** ne s'est avéré que peu soluble dans des solvants organiques. Encore une fois, l'absence de groupements fonctionnels pouvant interagir avec des solvants polaires et la grande rigidité de la molécule limitent sa solubilité. Malgré ce problème, des cristaux du composé **5** adéquats pour être analysés par la diffraction des rayons-X ont été obtenus en refroidissant une solution diluée dans le toluène chaud. Les résultats de l'étude cristallographique de ce composé seront présentés au chapitre 3.

Les étapes subséquentes du chemin synthétique devaient toutes être consacrées à la fonctionnalisation du squelette du composé **5** pour le transformer en dérivés portant des groupements pouvant s'engager dans la formation de fortes interactions intermoléculaires. Cette stratégie était inspirée de travaux effectués antérieurement dans le groupe Wuest.²⁹ Le Schéma 2.5 représente le parcours synthétique prévu initialement :

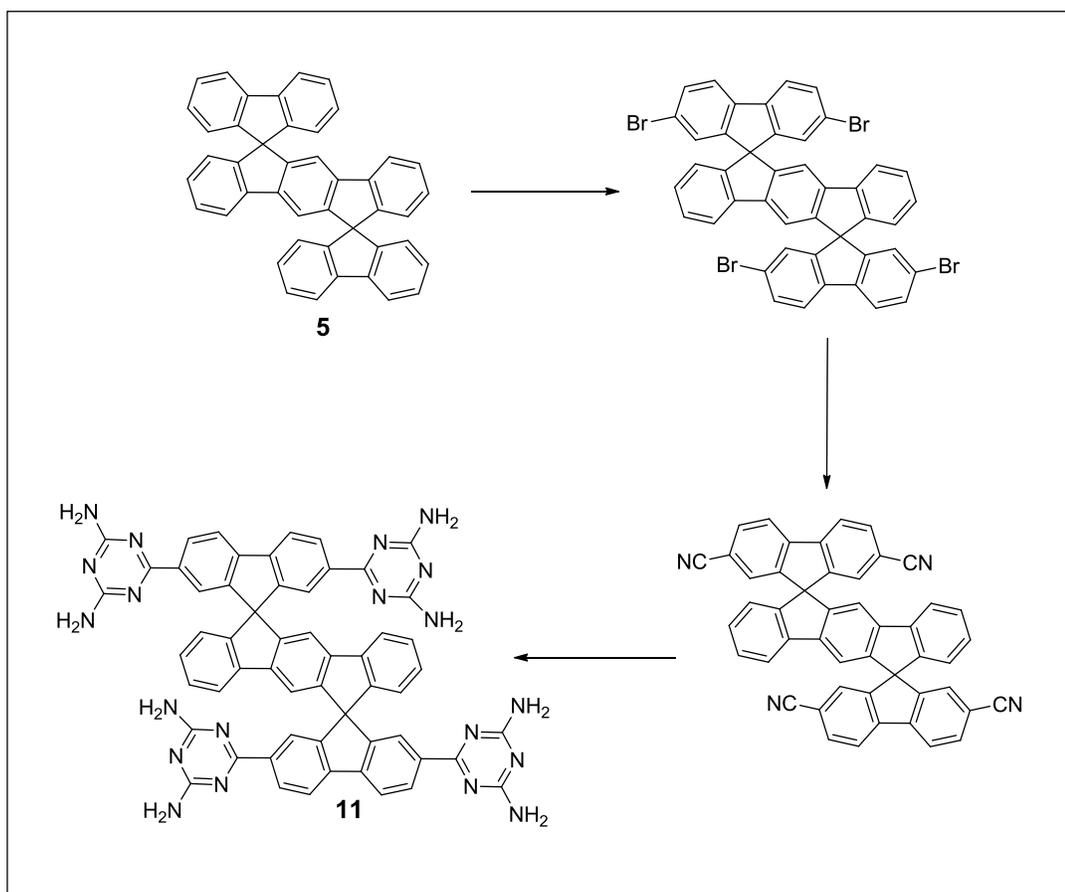


Schéma 2.5. Chemin synthétique prévu devant mener au produit 2,2'',7,7''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (tecton **11**).

Bon nombre de publications rapportent des méthodes différentes pour la bromation électrophile des composés aromatiques.^{46,47} Dans le cas des unités spirobifluorényles, les sites les plus susceptibles aux attaques électrophiles sont en positions-2 et 7 puisqu'ils permettent une meilleure stabilisation par résonance de l'intermédiaire carbocationique généré lors de la première étape de la réaction. Le cœur tectonique dispirofluorène-indénofluorényle possède une structure analogue, ce qui lui confère une réactivité élevée aux mêmes positions. Cependant, une complication vient du fait que, contrairement au spirobifluorène qui ne possède que quatre sites potentiels de réaction, le système dispirofluorène-indénofluorényle en possède six, et ce, en excluant les sites sur le phényle central qui sont très encombrés stériquement et donc difficilement atteignables lors d'une bromation. Le Schéma 2.6 identifie les sites accessibles dans un spirobifluorène et dans un dispirofluorène-indénofluorényle. Pour cette raison, nous nous sommes attendus à trouver que la bromation du dispirofluorène-indénofluorène est compliquée par la faible solubilité du composé et par la difficulté à favoriser une bromation complète aux positions indiquées sans permettre une surbromation ou la formation d'un mélange de composés partiellement bromés.

⁴⁶ Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306-4322.

⁴⁷ Weber, J.; Thomas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334-6335. Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X.-H.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924-4936. Jiang, W.-F.; Wang, H.-L.; Wang, A.-G.; Li, Z.-Q. *Syn. Lett.* **2008**, *38*, 1888-1895.

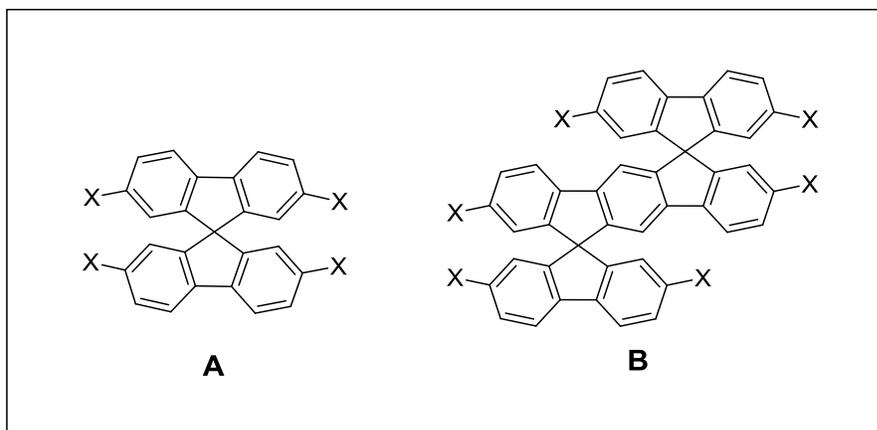


Schéma 2.6. Sites favorisés (X) pour une addition électrophile au spirobifluorène (**A**) et au dispirofluorène-indénofluorène (**B**).

Malgré ces craintes, la bromation fut tentée dans le CHCl_3 à 20 °C avec le FeBr_3 comme catalyseur, tel que suggéré par plusieurs articles.⁴⁷ Le dispirofluorène-indénofluorène n'étant que peu soluble dans le CHCl_3 , une grande quantité de solvant a été utilisée pour aider à solubiliser tout le produit de départ. Une analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) après quelques jours a indiqué la présence de trois produits différents. Les tâches les plus foncées correspondaient aux produits avec les plus grandes valeurs de R_f , suggérant que la bromation se fait relativement facilement au départ mais qu'une bromation complète est difficile. La bromation a été tentée à quelques reprises en variant la concentration des réactifs ainsi qu'en augmentant la température mais sans résultats probants.

Nous croyons que la bromation n'ait pu se compléter à cause de la très faible solubilité des intermédiaires partiellement bromés mis en évidence par l'apparition d'une solution trouble au fur et à mesure que la réaction progresse. Nous avons donc choisi une

méthode alternative pour arriver à l'intermédiaire tétrabromé qui consiste à retirer le solvant de la réaction. L'intermédiaire **5** a été mis directement en contact avec le brome liquide à 20 °C, une méthode souvent employée dans le groupe Wuest pour faciliter les bromations difficiles.

Encore une fois, il n'y avait plus de trace du produit de départ par CCM. Le produit obtenu à la fin de la réaction est une poudre blanche qui n'a pu être analysée par les techniques normales à cause d'une solubilité quasiment nulle dans tous les solvants organiques examinés. À titre d'exemple, un mélange contenant 20 mL de 1,2-dichlorobenzène, un excellent solvant pour les composés halogénés aromatiques qui possède également une température d'ébullition élevée, et de quelques milligrammes du produit solide bromé a été préparé dans un tube scellé. Le tout a été chauffé à 220 °C pendant plus de deux heures sans réussir à solubiliser le solide en question. Des tentatives d'analyses plus poussées, telle l'analyse par spectrométrie de masse, se sont également avérées peu concluantes.

Nous supposons alors que le produit réactionnel était en fait le résultat d'une hexabromation sur le produit de départ et non pas d'une tétrabromation. Évidemment, nous ne pouvions vérifier notre hypothèse par des méthodes conventionnelles à cause de la faible solubilité du produit. Cependant, étant donné que la réaction est très simple et que la purification consiste uniquement à rincer le produit pour enlever l'excès de Br₂, nous avons estimé le nombre d'atomes de brome ajoutés sur la molécule en calculant la

variation de masse entre le produit obtenu et le matériel de départ. Les données recueillies révèlent la présence de six atomes de bromes par molécule, ce qui indique une surbromation du composé **5** et par le fait même confirme nos appréhensions par rapport au nombre de sites susceptibles aux attaques électrophiles sur le dispirofluorène-indénofluorène (Schéma 2.6).

Dans le but de vérifier notre hypothèse et d'obtenir des résultats plus concluants, nous avons tentés la nitration du dispirofluorène-indénofluorène (**5**). La réaction de nitration électrophile procède par un mécanisme analogue à celui de la bromation électrophile et constitue donc une bonne méthode pour vérifier la sélectivité du composé **5** par rapport aux substitutions électrophiles. De plus, les composés possédant des groupements nitro démontrent des propriétés intéressantes en génie cristallin et peuvent agir comme groupements de reconnaissance.^{24,48,49} La méthode de nitration utilisée consiste à ajouter par petites portions le solide **5** à une solution d'acide nitrique fumant maintenue à 0 °C.²⁹ Cette réaction résulte en la surprenante formation majoritaire du produit possédant huit groupements nitro (Schéma 2.7).

⁴⁸ Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 158-160.

⁴⁹ Gagnon, E.; Maris, T.; Maly, K. E.; Wuest, J. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6603-6613.

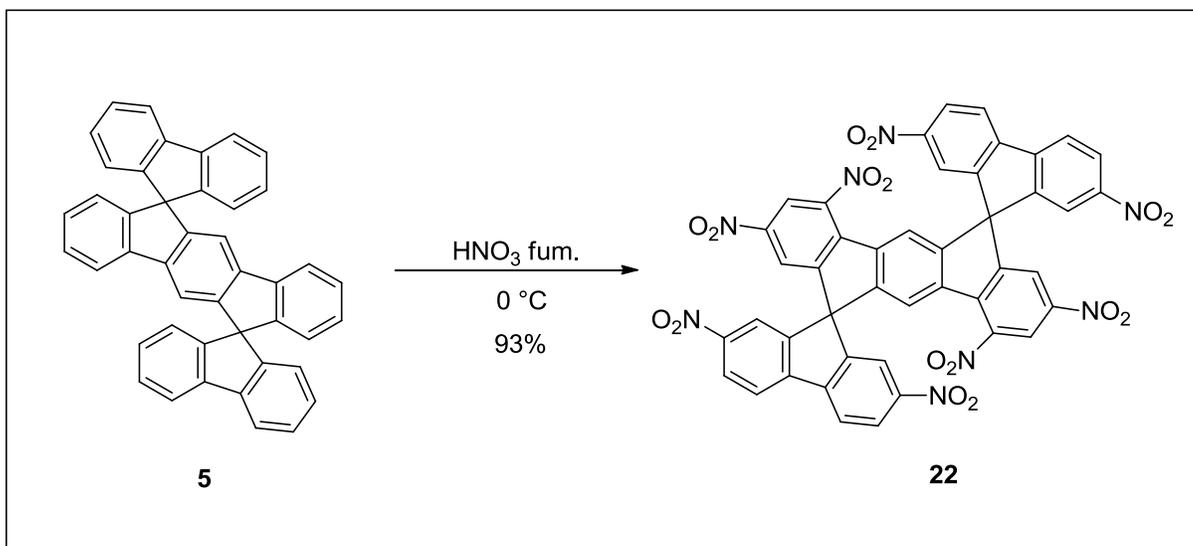


Schéma 2.7. Nitration du composé **5** menant à la formation du composé octanitré **22**.

Ce résultat indique que lorsque le dispirofluorène-indénofluorène est introduit dans des milieux fortement réactifs, il réagit de plus rapidement que prévu. De plus, nous avons noté avec intérêt que la deuxième nitration d'un même cycle aromatique se produit plus rapidement sur l'unité centrale indénofluorényle que sur les unités fluorényles. Le composé **22** a été cristallisé à partir d'une solution de diméthyl sulfoxyde refroidie et sa structure cristalline est présentée en détail au chapitre 3.

La réactivité du composé **5** envers la nitration semble donc corroborer l'hypothèse de la surbromation de ce dernier avec du brome liquide. De façon à éviter la réaction de bromation problématique, nous avons conçu un nouveau chemin synthétique qui permettrait, dès le départ, de placer les atomes de brome aux positions voulues, soient les positions-2 et 7 sur les unités fluorényles.

2.1.2 Synthèse du tecton 11 via le composé 2,2'',7,7''-tétrabromé (9)

Le positionnement des atomes de brome dès la première étape de la synthèse permet d'exercer un contrôle sur la position ainsi que sur le nombre d'atomes qui seront présents sur la structure finale. Ce changement d'approche modifie considérablement la façon dont le squelette moléculaire sera assemblé. Le nouveau chemin synthétique (Schéma 2.8) passe par la formation du 2,2''-dibromo[1,1';4',1'']terphényle (**6**) qui est subséquentement combiné avec deux équivalents de la 2,7'-dibromofluorénone (**7**) pour former le diol **8**. Une double réaction de Friedel-Crafts intramoléculaire sur le diol **8** mène à la formation du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**9**). Bien que ce chemin synthétique soit plus long que celui conçu initialement, il contourne adéquatement les problèmes découlant de la surbromation du composé **5**.

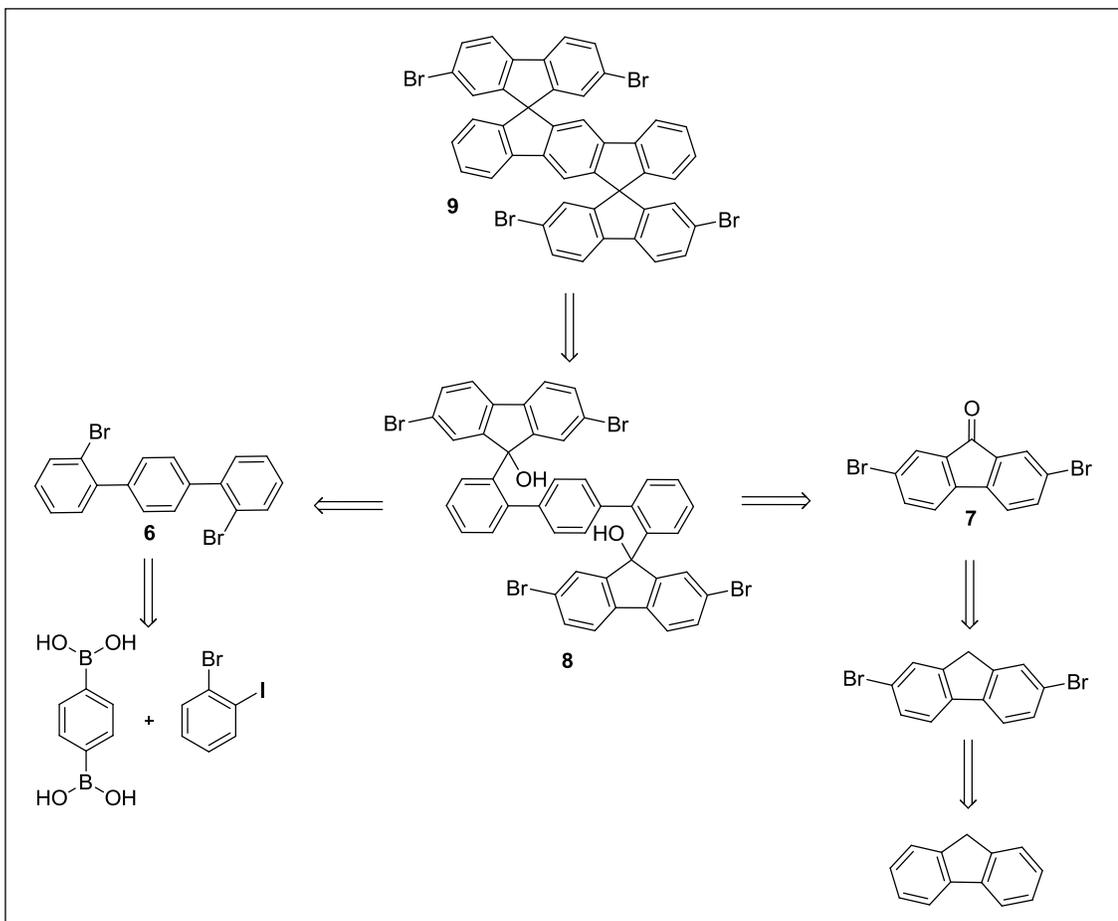


Schéma 2.8. Chemin rétrosynthétique pour l'obtention du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**9**).

Une récente publication rapporte la formation du composé **6** par voie d'une synthèse multi-étape culminant en un rendement global de moins de 35%.⁴¹ Nous étions persuadés de pouvoir optimiser le chemin synthétique menant au terphényle **6** tout en augmentant le rendement. Inspirés par les travaux de Xin et *al.*, nous avons tenté la formation du composé **6** par un couplage de Suzuki à partir du 2-iodobromobenzène.⁵⁰ Bien qu'il y ait une compétition entre les sites bromé et iodé lors d'un couplage de Suzuki, le contrôle de

⁵⁰ Xin, B.; Liu, L.; Zhang, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3994-3997.

la température permet de favoriser la réaction des liens C-I. Le mélange réactionnel est gardé à une température en bas de 40 °C et le temps de réaction est soigneusement contrôlé, ce qui mène à la formation du composé **6** en une seule étape facile (Schéma 2.9). Le rendement est de 42%, ce qui n'est certes pas spectaculaire pour un couplage de Suzuki, mais qui est malgré tout supérieur au 35% préalablement rapporté.⁴¹ De plus, l'obtention du terphényle **6** par cette méthodologie permet la récupération partielle de la fraction du 2-iodobromobenzène, un réactif dispendieux, qui n'a pas réagi.

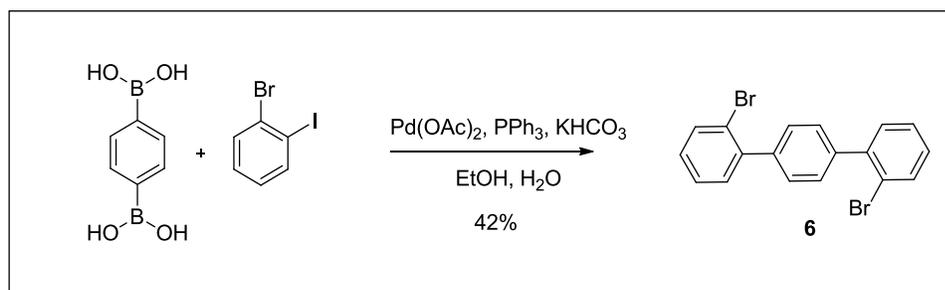


Schéma 2.9. Synthèse du 2,2''-dibromo[1,1';4',1'']terphényle (**6**).

L'ébauche de l'unité centrale du cœur moléculaire étant terminée, la synthèse de ce qui deviendra les unités fluorényles sur la molécule finale constitue l'étape manquante pour compléter le squelette moléculaire. Cette synthèse consiste en la préparation de la 2,7-dibromofluorénone (**7**) à partir du fluorène disponible commercialement. Cette transformation comporte deux étapes (Schéma 2.10). Tout d'abord, la bromation du fluorène est effectuée en suivant une procédure typique⁵¹ pour ce genre de composé soit à l'aide d'une solution de brome dans le CHCl₃ avec du fer (III) comme catalyseur. Cette

⁵¹ Ranger, M.; Leclerc, M. *Can. J. Chem.* **1998**, *8*, 1571-1577.

bromation électrophile se fait sélectivement aux positions-2 et 7 sur le fluorène pour mener au 2,7-dibromofluorène qui est subséquemment oxydé par le chrome (VI) pour mener à la 2,7-dibromofluorénone (**7**).

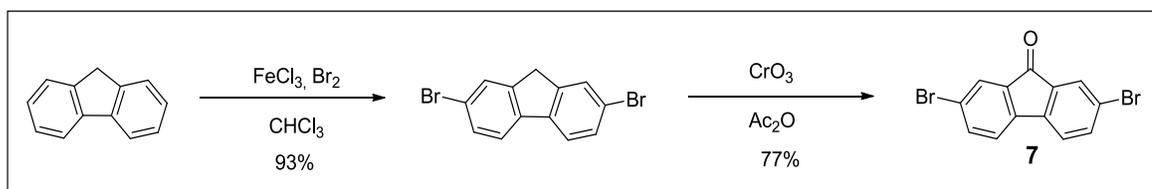


Schéma 2.10. Synthèse de la 2,7-dibromofluorénone (**7**).

La combinaison des composés **6** et **7** présentée au Schéma 2.11 se fait de manière analogue à celle utilisée pour la synthèse du composé **5**. En effet, la première étape consiste à former l'organodilithien à partir du dibromure **6** qui est ensuite mis en réaction avec deux équivalents de la dibromofluorénone **7** de façon à obtenir la double addition sur les carbonyles. Lors de cette étape, une attention particulière doit être portée au temps de réaction pour éviter la fragmentation en biphenyle de l'organodilithien formé à partir du composé **7**.⁵² Le parachèvement acide permet la protonation des atomes d'oxygène pour former le diol **8**. Des cristaux adéquats pour analyse par diffraction des rayons-X ont été obtenus en refroidissant une solution du composé **8** dans du CHCl₃ chaud. Une analyse détaillée de cette structure est présentée au chapitre 3.

⁵² Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3, 373-376.

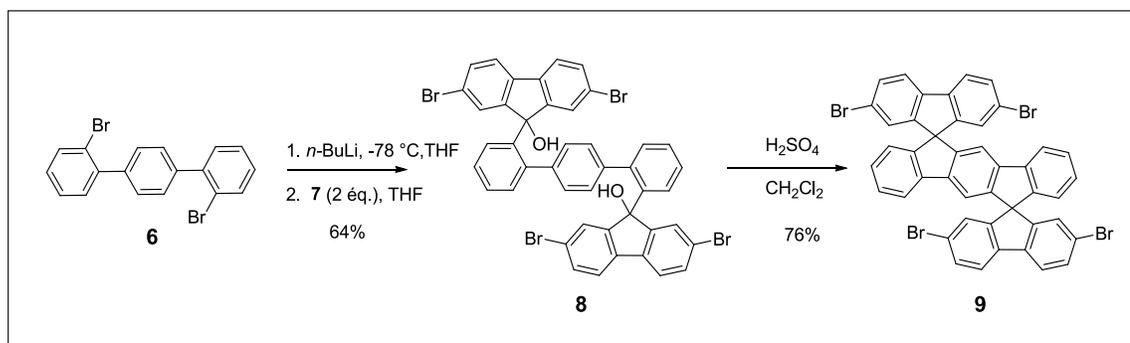


Schéma 2.11. Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**9**).

Pour compléter la synthèse du composé **9**, une double alkylation de Friedel-Crafts intramoléculaire est encore une fois la méthode de choix. Cependant, cette réaction présente une particularité supplémentaire due au fait que l'unité centrale terphényle n'est pas rigide et qu'il y a possibilité de rotation au niveau des liens simples C-C (Schéma 2.12).^{52,53}

⁵³ Wakim, S.; Leclerc, M. *Synlett* **2005**, 8, 1223-1234.

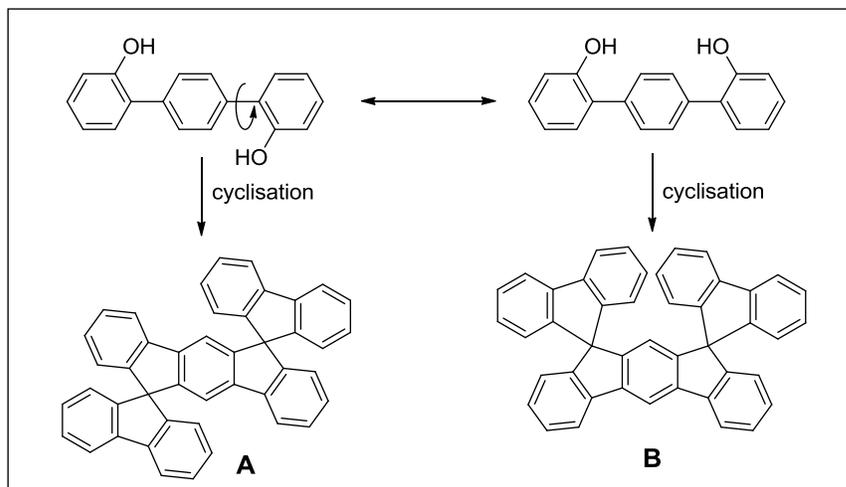


Schéma 2.12. Représentation des deux produits possibles lors de la cyclisation du composé **8** en milieu acide. Le produit de cyclisation désiré est le composé **A** et le produit **B** un sous-produit non désiré résultant de la rotation du lien C-C. Les atomes de brome ont été omis par soucis de clarté.

Une énergie d'activation supérieure est requise pour la formation du produit **B**, causée par l'encombrement stérique important au niveau des unités fluorényles. Par conséquent, une diminution de la température favorise la formation du produit de cyclisation **A** possédant la topologie recherchée. La réaction menant au composé **9** a donc été faite à 0 °C dans le CH₂Cl₂ de façon à favoriser le plus possible le produit de cyclisation **A**. Malgré tout, un mélange des deux isomères a quand même été obtenu. Une purification par recristallisation dans le dioxane chaud a permis de séparer les deux énantiomères puisque le sous-produit, en faible concentration, n'a pas cristallisé lors du refroidissement de la solution. Des cristaux adéquats pour une analyse par diffraction des rayons-X ont été obtenus en refroidissant une solution du composé **9** dans le tétrahydrofurane et l'étude cristallographique est présentée au chapitre 3.

L'obtention du composé **9** est une étape clé dans la synthèse puisqu'elle permet de justifier la décision de modifier complètement la voie synthétique que nous avons choisie initialement. En effet, le problème causé par la bromation directe du dispirofluorène-indénofluorène (**5**) est contourné dans le nouveau parcours synthétique et l'obtention du composé tétrabromé **9** est rendue possible. Bien que très limitée, la solubilité supérieure démontrée par le composé **9** par rapport à celle du produit de la bromation du composé **5** renforce l'hypothèse que ce dernier contient plus de quatre atomes de brome.

L'étape suivante dans la synthèse est la transformation du composé tétrabromé **9** en composé tétranitrile **10** selon la réaction de Rosenmund-von Braun (Schéma 2.13). La réaction de Rosenmund-von Braun permet de transformer des haloarènes en cyanoarènes en utilisant du cyanure de cuivre (I), qui agit à la fois comme source d'ions cyanure et de cuivre (I), nécessaire pour cette réaction. Nos premières tentatives pour faire cette réaction furent effectuées avec le diméthylformamide comme solvant puisqu'il s'agit d'une méthode fréquemment utilisée dans le groupe Wuest.^{23,46,54} La solubilité du composé **9** dans le diméthylformamide est très limitée, mais nous avons espoir qu'elle soit suffisante pour permettre la première substitution d'un atome de brome par une fonction nitrile, ce qui aurait pour conséquence d'accroître la solubilité du composé. Cependant, après plus de deux jours à reflux, le produit de départ a été récupéré, indiquant que la solubilité dans le diméthylformamide n'est pas suffisante pour permettre cette réaction.

⁵⁴ Maly, K. E.; Maris, T.; Gagnon, E.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 461-466.

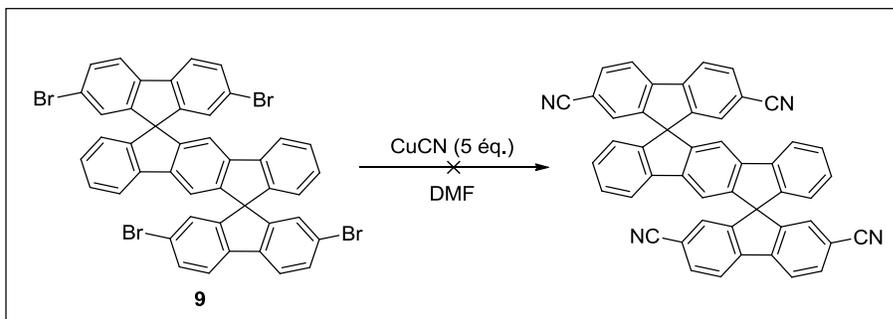


Schéma 2.13. Essai de cyantation infructueuse du composé **9** dans le diméthylformamide à reflux.

Une alternative semblant intéressante était l'utilisation de la pyridine comme solvant. Bien que la pyridine possède une température d'ébullition inférieure au DMF, nous espérons que la structure aromatique de la pyridine puisse faciliter la solubilité du composé tetrabromé en favorisant les interactions- π . Encore une fois, après deux jours à reflux, le produit de départ fut récupéré (Schéma 2.14).

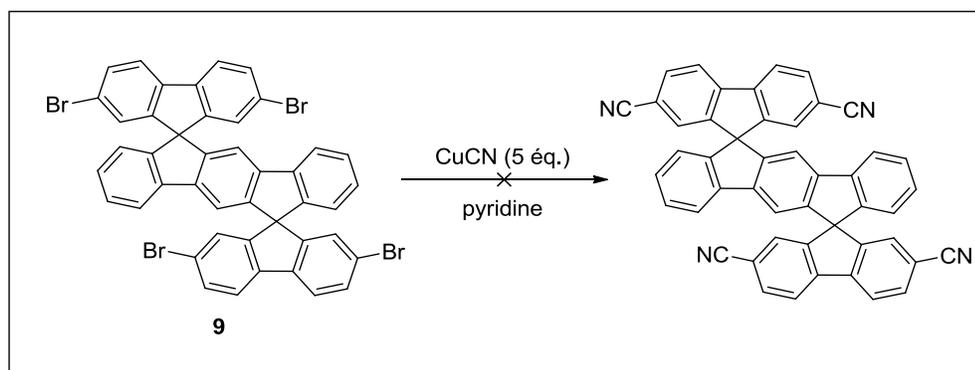


Schéma 2.14. Essai de cyantation infructueuse du composé **9** dans la pyridine à reflux.

Depuis quelques années, des variantes de la réaction de Rosenmund-von Braun ont été développées dans le but d'optimiser la réaction. Des méthodes utilisant d'autres sources

d'ions cyanure (NaCN ,⁵⁵ KCN ⁵⁶ et $\text{Zn}(\text{CN})_2$,^{57,58} par exemple) ainsi que des catalyses avec des métaux, principalement le palladium,⁵⁹ ont vu le jour. Ces améliorations à la réaction de Rosenmund-von Braun permettent l'utilisation de conditions réactionnelles plus douces ainsi que des purifications simplifiées. Nous avons tenté certaines de ces méthodes, malheureusement sans aucun résultat concluant. Vraisemblablement, la difficulté de cette réaction se situe au niveau de la solubilité du composé tétrabromé **9** et non pas au niveau du catalyseur ou de la source d'ions cyanure.

Dans l'optique de résoudre le problème de solubilité, nous avons tenté la réaction avec différents solvants organiques polaires possédant des hautes températures d'ébullition. Après quelques essais infructueux, un solvant adéquat fut finalement trouvé : le *N*-méthyl-2-pyrrolidinone (Schéma 2.15). Cette percée fut le fruit d'une collaboration avec Daniel Beaudoin, un membre du groupe Wuest, qui réalisa cette réaction. Le *N*-méthyl-2-pyrrolidinone possède les deux caractéristiques recherchées : il possède une haute température d'ébullition (202 °C) en plus de bien favoriser la solubilité du produit tétrabromé. Après 24 heures dans un tube scellé à 180 °C, il n'y avait plus de trace de produit de départ et le produit majoritaire est le composé tétranitrile **10**. Des cristaux du composé **10**, adéquats pour une analyse par diffraction des rayons-X, ont été obtenus en refroidissant une solution du composé **10** dans le tétrahydrofurane.

⁵⁵ Okano, T.; Iwahara, M.; Kiji, J. *Synlett* **1998**, 3, 243-244.

⁵⁶ Cristau, H.-J.; Ouali, A.; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2483-2492

⁵⁷ Tschaen, D. M.; Desmond, R.; King, A. O.; Fortin, M. C.; Pipik, B.; King, S.; Verhoeven, T. R. *Syn. Commun.* **1994**, 24, 887-890.

⁵⁸ Buono, F. G.; Chidambaram, R.; Mueller, R. H.; Waltermire, R. E. *Org. Lett.* **2008**, 10, 5325-5328.

⁵⁹ Sans, J.; Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6707-6710.

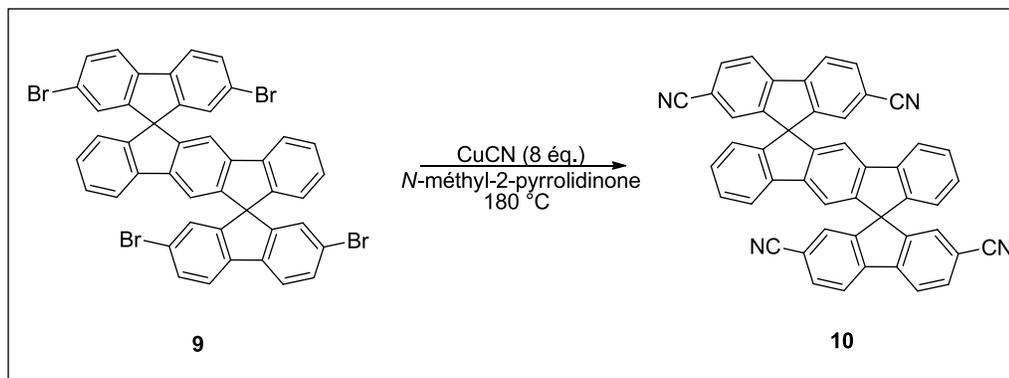


Schéma 2.15. Formation du 2,2'',7,7''-tétracyanodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**10**).

La synthèse du composé cible **11** fut complétée par la transformation des groupements nitrile en groupements 2,4-diamino-1,3,5-triazinyles. Cette réaction, fréquemment utilisée dans le groupe Wuest,^{23,54} consiste à traiter le dérivé tétranitrile avec du dicyandiamide dans des conditions basiques, ce qui a généré le tecton **11**, comme illustré au Schéma 2.16. Des cristaux du tecton **11** acceptables pour une analyse par diffraction des rayons-X ont été obtenus par diffusion lente du benzène dans une solution concentrée du composé **11** dans le diméthyl sulfoxyde.

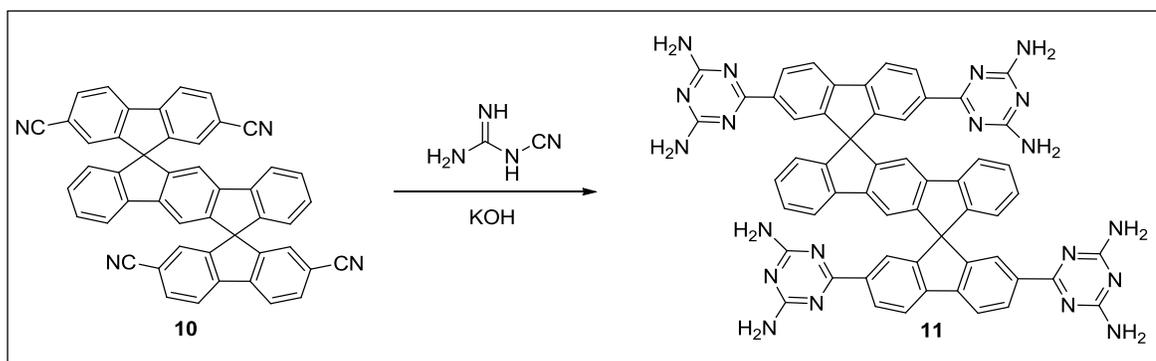


Schéma 2.16. Formation du tecton **11** à partir du tétranitrile **10**.

2.1.3 Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (19)

Les phénols possèdent la capacité de s'auto-associer et ainsi de former des réseaux cristallins poreux intéressants maintenus par des ponts hydrogène.²³ En particulier, le dérivé 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**19**) est similaire aux composés que nous avons déjà synthétisés, donc nous profitâmes de l'expertise acquise pour tenter la synthèse d'un composé possédant quatre groupements hydroxyles pouvant agir comme groupements de reconnaissance.

Une voie synthétique analogue à celle utilisée pour le tecton **11** a été employée pour la fabrication du tecton **19**, c'est-à-dire une synthèse parallèle de l'unité fluorénone fonctionnalisée **18** et du terphényle **6** dans le but de les combiner pour former le cœur moléculaire désiré. Un couplage de Suzuki entre l'acide (4-méthoxyphényl)boronique et le 2-bromo-5-méthoxybenzoate de méthyle mène au composé biphényle **12**. L'hydrolyse de la fonction ester du composé **12**, suivie d'une acylation de Friedel-Crafts intramoléculaire induite par le chlorure de thionyle, résulte en la formation du 2,7-diméthoxyfluorénone (**18**), comme illustré au Schéma 2.17.⁶⁰

⁶⁰ Epperson, J. R.; Bruce, M. A.; Catt, J. D.; Deskus, J. A.; Hodges, D. B.; Karageorge, G. N.; Keavy, D. J.; Mahle, C. D.; Mattson, R. J.; Ortiz, A. A.; Parker, M. F.; Takaki, K. S.; Watson, B. T.; Yevich, J. P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4601-4611.

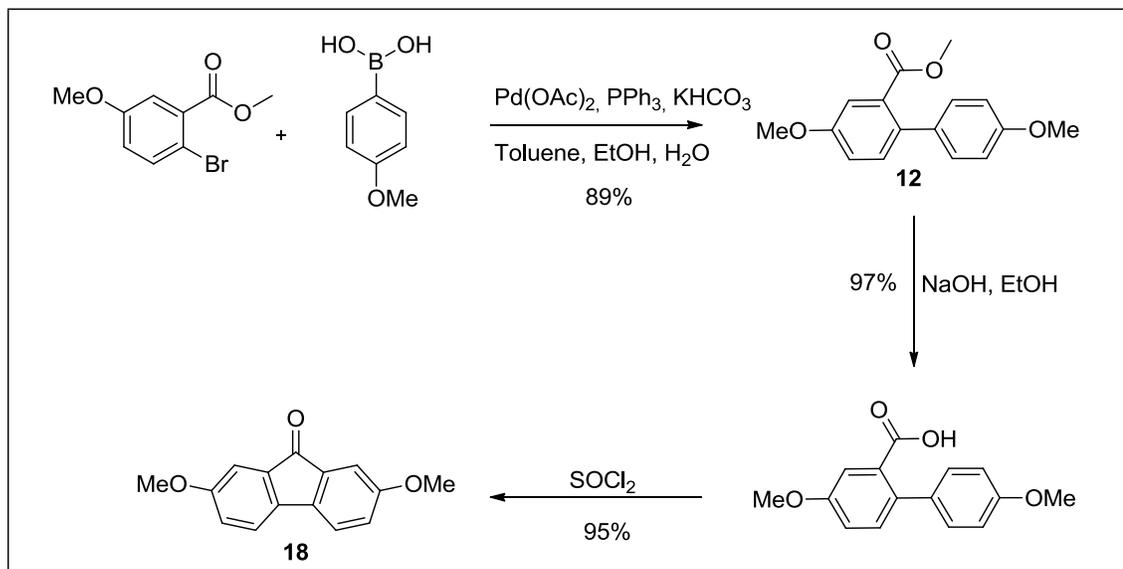


Schéma 2.17. Synthèse de la 2,7'-diméthoxyfluorénone (**18**).

Le Schéma 2.18 illustre la deuxième partie de la synthèse jusqu'à l'obtention du tecton **19**.

Le composé **6** préalablement synthétisé (Schéma 2.9) est transformé en organolithien lorsque traité avec deux équivalents de butyllithium. L'intermédiaire lithié réagit subséquentement avec deux équivalents de la fluorénone **18** pour former, après un parachèvement acide, le diol précurseur de la molécule **21**. La transformation des fonctions méthoxy par traitement du composé **21** avec du BBr_3 mène au composé **19** possédant les quatre fonctions hydroxyles voulues. Des cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution concentrée du composé **19** dans l'acétate d'éthyle et ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons-X. De plus, des cristaux du composé tétraméthoxy **21**, obtenus par refroidissement d'une solution dans le toluène, ont également été étudiés par diffraction des rayons-X.

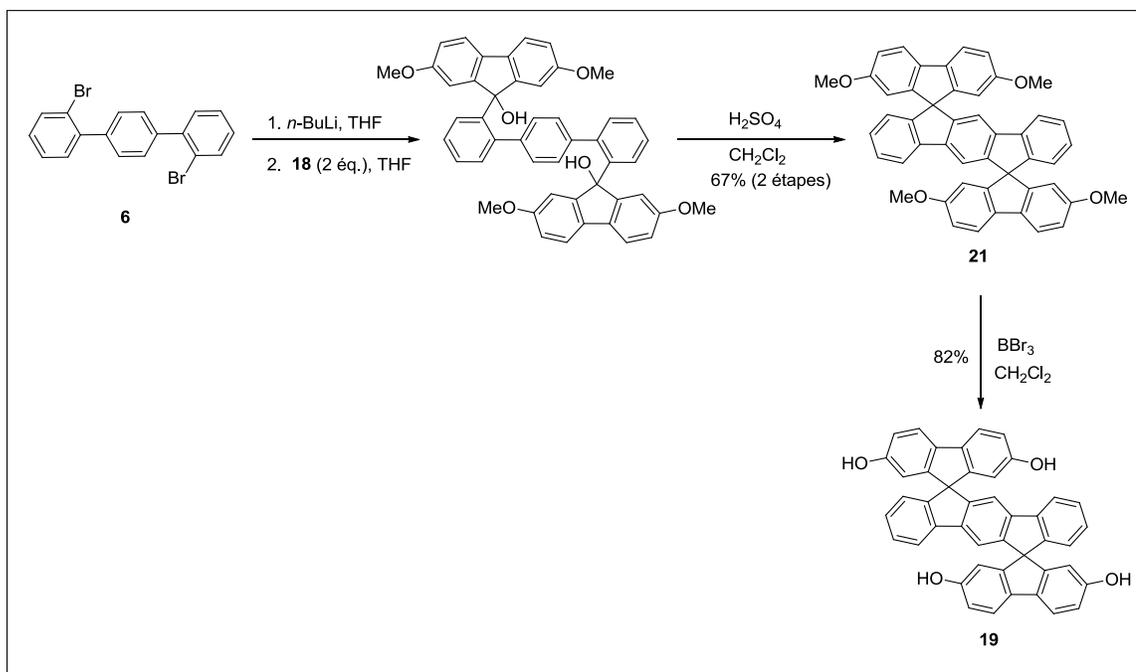


Schéma 2.18. Synthèse du 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**19**).

L'obtention du tecton cible **11**, qui détient la capacité de former des réseaux supramoléculaires poreux grâce à ses quatre fonctions diaminotrazinyles, ainsi que du composé tétrahydroxy **19**, met fin à la première partie synthétique du projet. En plus des composés **11** et **19**, d'autres composés (le dispirofluorène-indénofluorène (**5**), les composés tétrabromés **8** et **9**, le composé octanitré **22**, le composé tétraméthoxy **21** et le composé tétranitrile **10**) ont été cristallisés et soumis à une analyse par diffraction des rayons-X de façon à étudier leurs structures et l'influence des interactions faibles dans l'organisation supramoléculaire à l'état cristallin. La seconde partie synthétique du projet vise à compléter la banque de composés étudiés en synthétisant une série analogue de composés, possédant le même cœur moléculaire, mais en modifiant la position des groupements fonctionnels de façon à placer les substituants aux positions-3,3'',6,6''.

Cette deuxième série de composés permettra de vérifier l'importance de la position des sites de reconnaissance sur l'agencement moléculaire.

2.2 Synthèse des dérivés 3,3'',6,6''-dispirofluorène-indénofluorényles

Une stratégie synthétique analogue à celle utilisée dans la première partie, soit le positionnement des atomes de brome au tout début de la synthèse, suivi de la combinaison des fragments moléculaires, est illustrée au Schéma 2.19. Cependant, de façon à contourner le problème de régiosélectivité du fluorène envers les substitutions électrophiles, nous avons choisi la phénanthraquinone comme produit de départ contrairement au fluorène préalablement utilisé. Effectivement, cette stratégie permet de positionner les atomes de brome sur la phénanthraquinone qui peut ensuite être transformée en 3,6-dibromofluorénone (**14**) via une réaction de cyclocontraction suivie d'une décarboxylation oxydative. Les étapes suivant l'obtention de la 3,6-dibromofluorénone sont identiques à celles menant au tecton **11**.

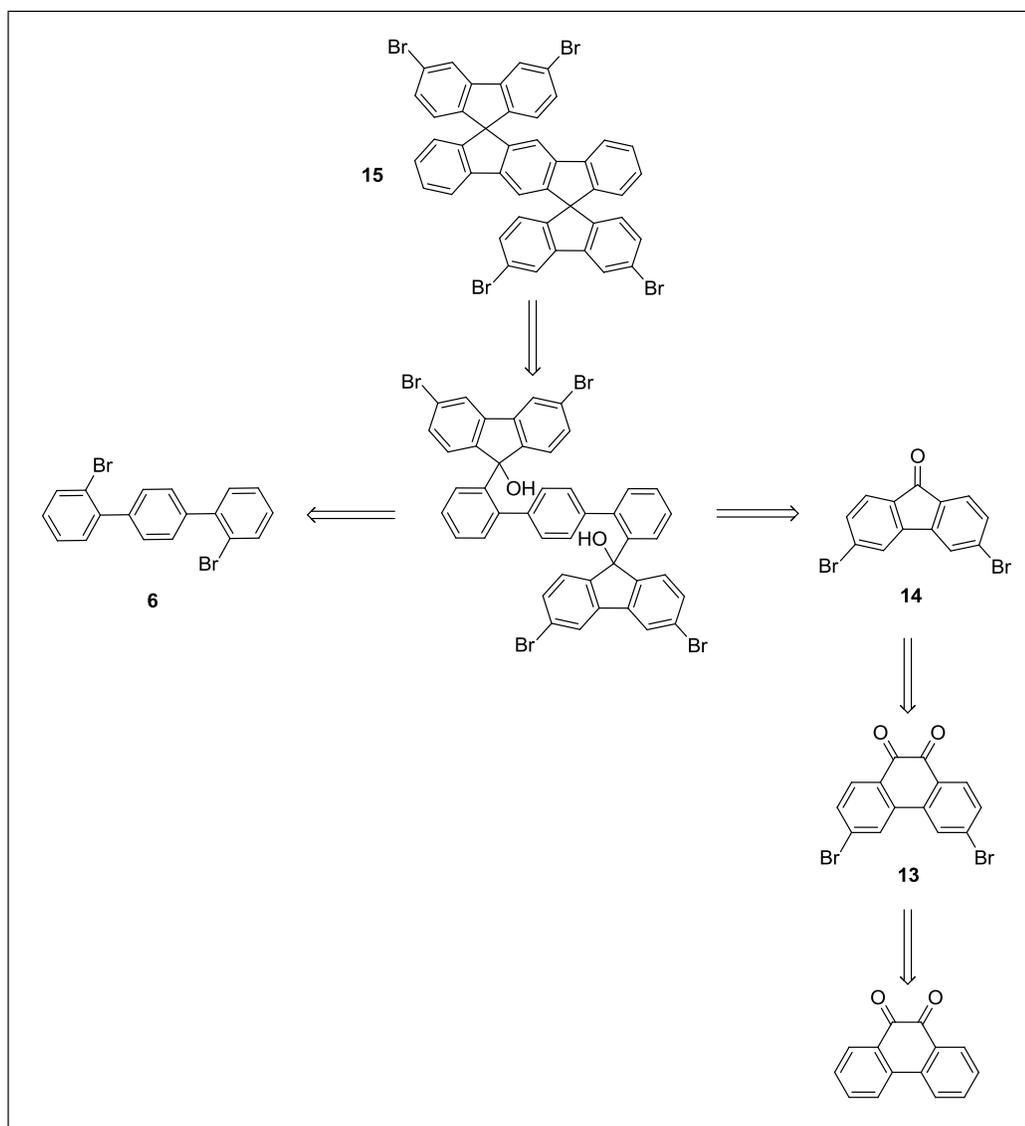


Schéma 2.19. Chemin rétrosynthétique menant au composé **15**.

La synthèse débute par la bromation radicalaire de la phénanthraquinone de façon à obtenir le composé **13** qui est subséquentement traité avec une solution d'hydroxyde de potassium à reflux pour permettre la contraction du cycle (Schéma 2.20).⁶¹ L'acide α -hydroxy ainsi obtenu est ensuite mis à reflux pendant 24 heures dans une solution de

⁶¹ Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Yu-Hung, C.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Morin, J.-F.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4854-4864.

permanganate de potassium, ce qui résulte en la décarboxylation oxydative⁶² et la formation de la 3,6-dibromofluorénone exhibant la couleur jaune caractéristique de ce type de composé.

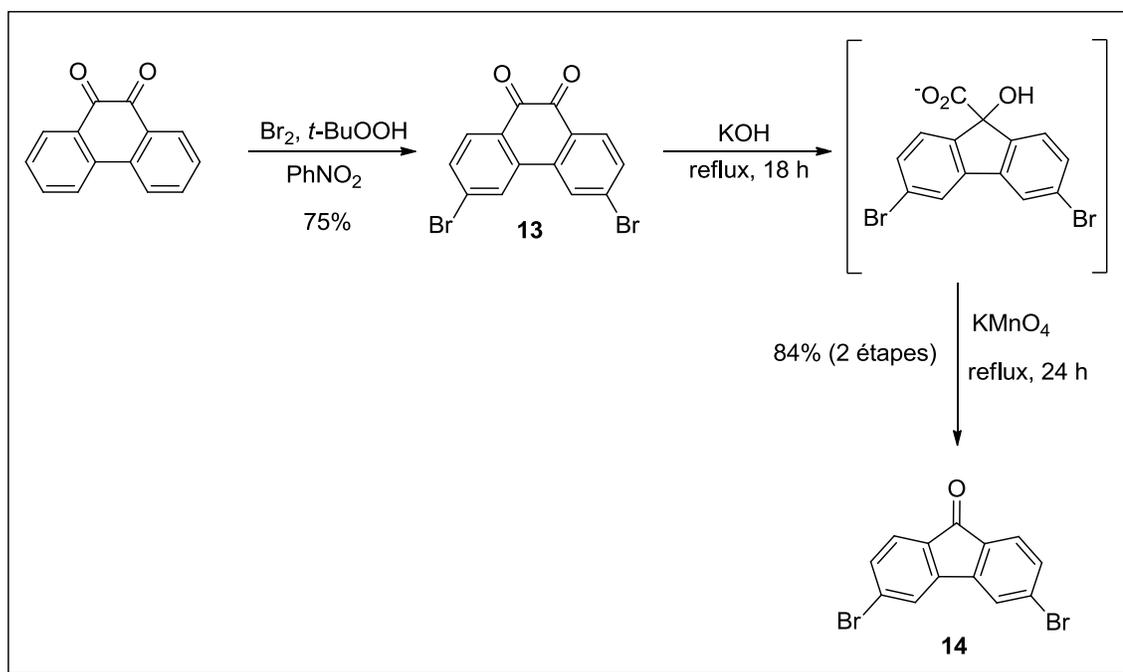


Schéma 2.20. Synthèse de la 3,6-dibromofluorénone (**14**) à partir de la phénanthraquinone disponible commercialement.

Le Schéma 2.21 illustre la deuxième partie du parcours synthétique de la synthèse du tecton **17**. Premièrement, l'organodilithien formé à partir du composé **6**, dont la synthèse est décrite au Schéma 2.9, réagit avec deux équivalents de la dibromofluorénone **14**. Suite à un parachèvement acide, cette séquence forme le précurseur du composé tétrabromé **15**. Une double alkylation de Friedel-Crafts intramoléculaire mène au composé **15** qui est ensuite transformé en tétranitrile **16** après traitement avec le cyanure de cuivre (I).

⁶² Fomina, N.; Bradforth, S. E.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6440-6447.

L'obtention du composé **16** s'est avérée beaucoup plus difficile que celle du tétranitrile **10** étant donné la réactivité inférieure de l'isomère 3,6 du fluorène versus celle de l'isomère 2,7.⁶² En effet, après plus de sept jours de réaction à 180 °C, l'analyse par chromatographie sur couche mince indique une présence majoritaire du produit de départ. De façon à faire progresser la réaction plus rapidement, la température fut augmentée à 210 °C pendant 24 heures. Bien que le produit de départ ne soit plus présent suite à cette étape, le produit majoritairement obtenu n'est pas le produit tétranitrile désiré. Il est possible que l'augmentation de la température favorise la réaction d'Ullmann⁶³ qui entre en compétition directe avec la réaction de Rosenmund-von Braun. La réaction d'Ullmann classique permet le couplage, à haute température, d'haloarènes en présence de cuivre (I). Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique du solide récupéré après la réaction indique la présence de molécules avec des masses moléculaires de 1200 g/mol et plus, ce qui soutient l'hypothèse de la réaction d'Ullmann. Alternativement, le problème de cyanation s'attribue à l'hydrolyse des unités nitrile induite par la haute température employée et la présence d'eau dans le *N*-méthylpyrrolidinone due à un séchage inadéquat.

Bien que nous ayons réussi à isoler une quantité suffisante du tétranitrile **16** pour une analyse par diffraction des rayons-X, la quantité n'était pas assez importante pour poursuivre la synthèse devant mener au composé cible **17**. Une optimisation des conditions de réaction pour la formation du composé **16** devra être effectuée dans le futur

⁶³ Lemaire, M.; Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.

de façon à obtenir le tecton **17** et ainsi pouvoir comparer sa structure cristalline à celle du tecton **11**.

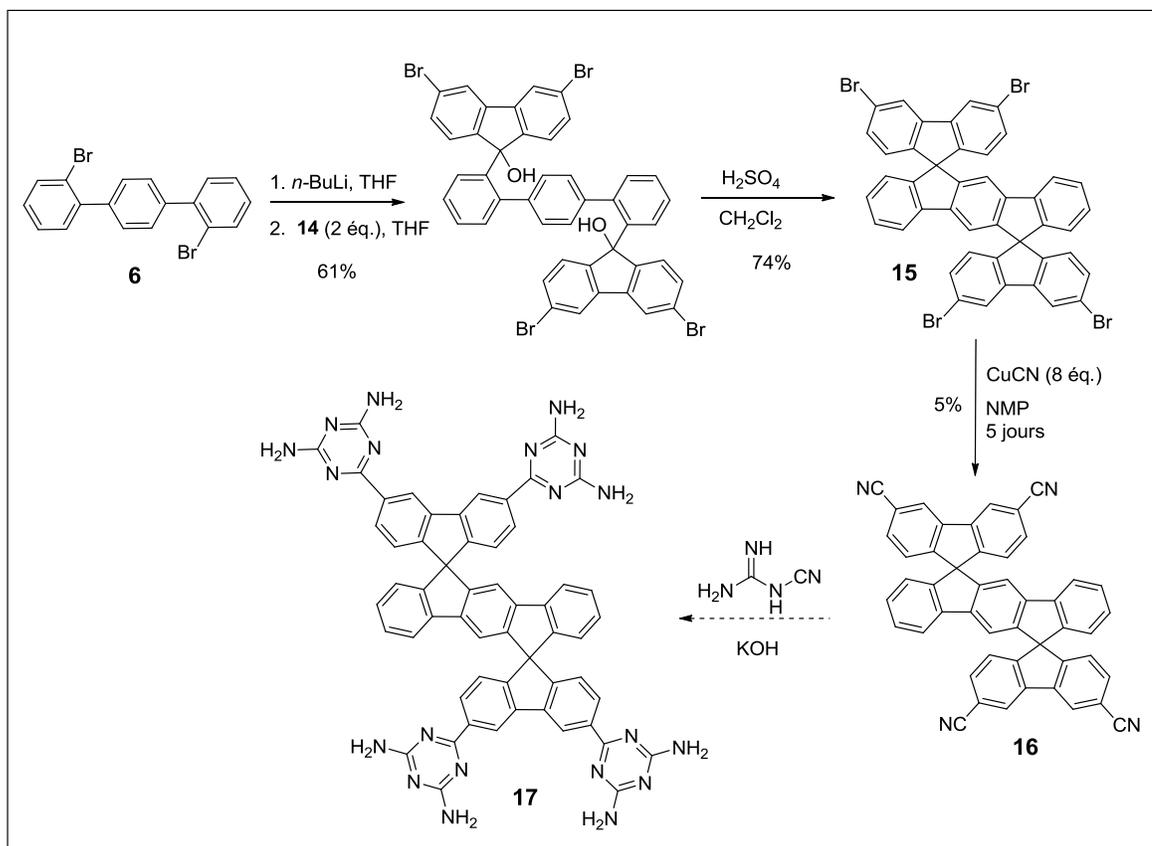


Schéma 2.21. Synthèse multi-étapes menant au tecton **17**.

Néanmoins, malgré le fait que le composé cible **17** n'ait pu être obtenu, la synthèse des dérivés 3,3'',6,6''-dispirofluorène-indénofluorényles mène tout de même à des structures cristallines possédants des particularités intéressantes qui ont été analysées par diffraction des rayons-X. Des cristaux du tétrabromure **15** furent obtenus par le refroidissement d'une solution concentrée dans le dioxane. Les quelques milligrammes du composé tétranitrile **16** dont nous disposions furent, quant à eux, cristallisés en refroidissant une solution dans le tétrahydrofurane.

Ceci termine la partie synthétique du projet. Le chapitre 3 discute de l'analyse détaillée des dix structures qui ont été obtenues à partir des molécules synthétisées présentées dans ce chapitre.

Chapitre 3 : Étude cristallographique du dispirofluorène-indénofluorène et de ses dérivés

3.1 Composés synthétisés et étudiés par la diffraction des rayons-X

Le chapitre 2 a décrit les procédés synthétiques suivis pour la préparation des composés avec un cœur moléculaire dispirofluorène-indénofluorényle. Ces composés ont des topologies similaires mais possèdent différents groupes de reconnaissance. Au total, dix molécules différentes ont été cristallisées et étudiées par diffraction des rayons-X. Les analyses des structures cristallines sont présentées dans ce chapitre. La Figure 3.1 identifie les molécules dont les structures seront analysées.

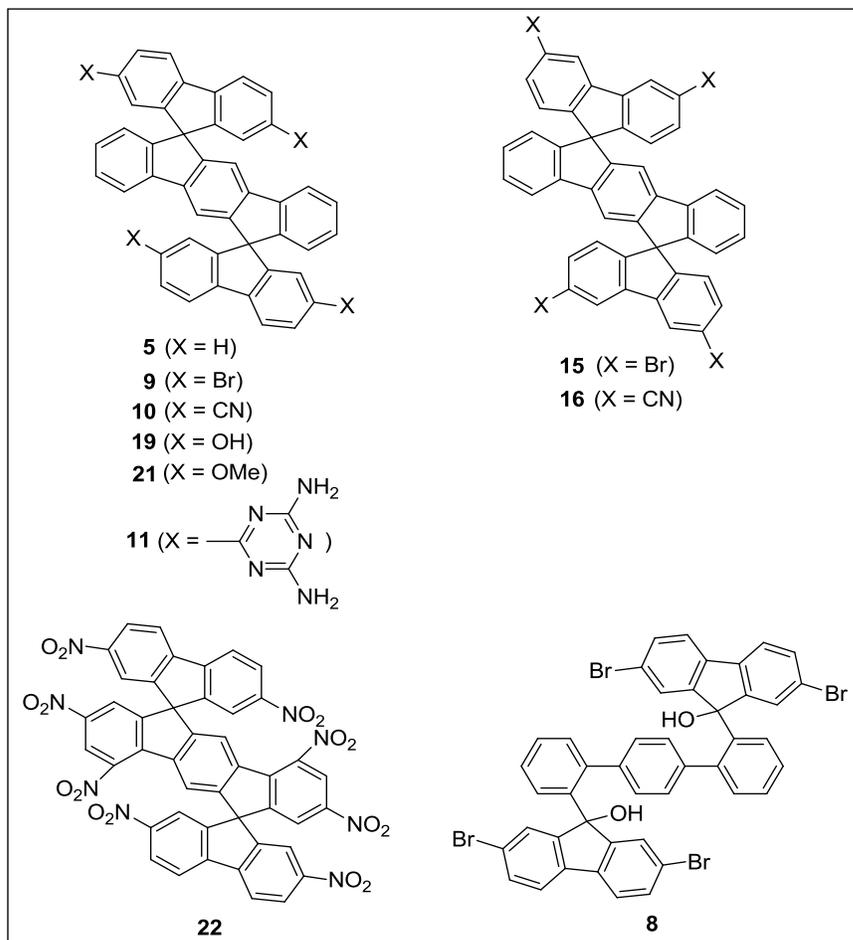


Figure 3.1. Composés cristallisés dans ce projet dont la structure a été étudiée par diffraction des rayons-X.

Les structures seront analysées tant au niveau de la topologie moléculaire qu'au niveau des motifs d'interaction intermoléculaire présents. Certains motifs d'interaction, représentés à la Figure 3.2, ont déjà été abordés à la section 1.8. Lors de l'analyse des différentes structures présentées, il sera occasionnellement pertinent d'introduire de nouveaux motifs d'interaction propres à certains groupes de reconnaissance.

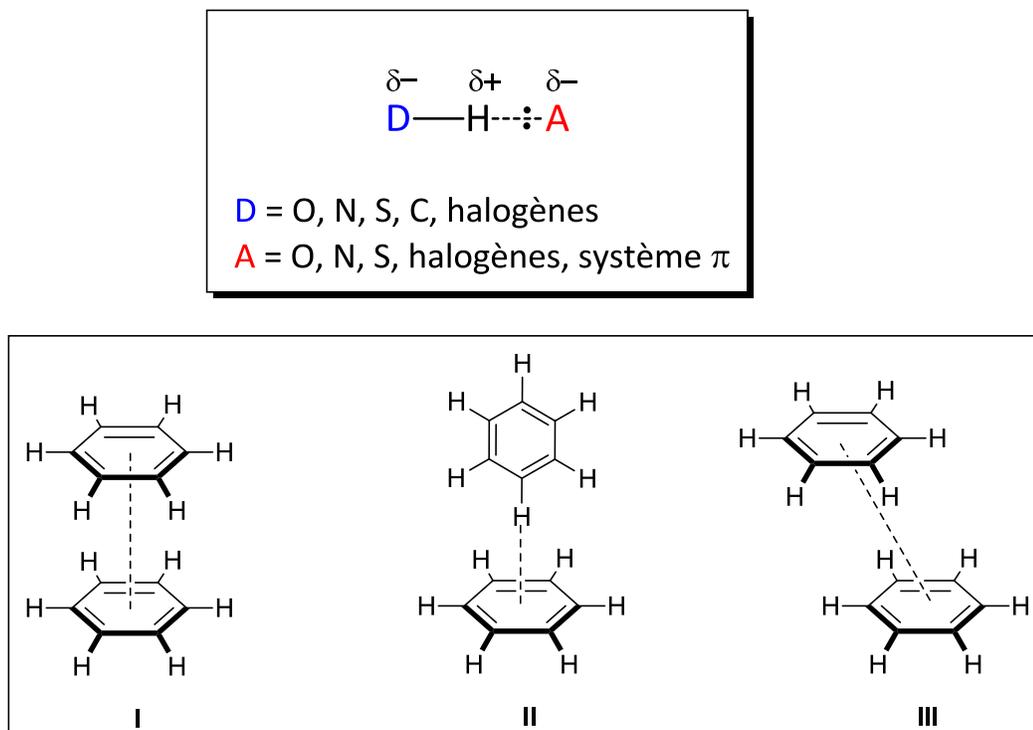
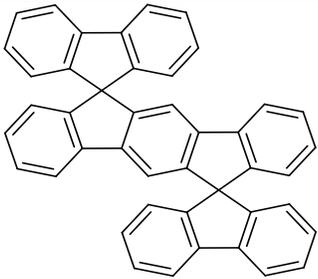
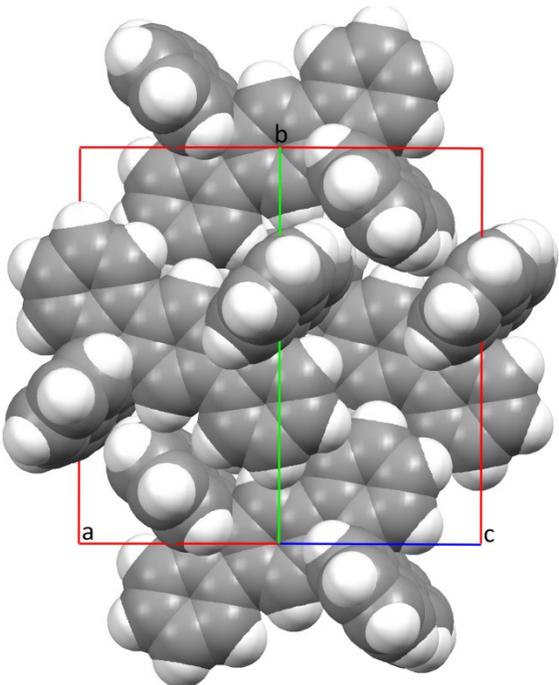


Figure 3.2. Représentation d'un pont hydrogène (haut) ainsi que de trois motifs d'interaction aromatique (bas).

3.2 Analyse de la structure du dispirofluorène-indénofluorène (5)

Tableau 3.1. Données cristallographiques du cristal du composé **5** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	$P2_1/c$	
a	11,3771(5) Å	
b	15,8112(7) Å	
c	9,9818(5) Å	
α	90°	
β	98,383(2)°	
γ	90°	
Volume	1776,40(14) Å ³	
Densité (calculée)	1,209 g/cm ³	
R_1	0,0467	
wR_2	0,1140	

Les cristaux du composé **5** ont été obtenus par refroidissement d'une solution concentrée dans le toluène. Une étude par diffraction des rayons-X a montré que les cristaux font partie du système cristallin monoclinique dans le groupe d'espace $P2_1/c$. La maille élémentaire est composée de quatre molécules du composé **5** ainsi que de dix molécules de toluène désordonnées.

La topologie du composé **5** présente un cœur tectonique étendu sur lequel se greffent deux groupements fluorényles orientés de façon perpendiculaire à l'unité indénofluorényle centrale. Cette topologie particulière favorise un arrangement moléculaire cristallin dans lequel les cœurs indénofluorényles sont co-parallèles, permettant ainsi aux unités fluorényles l'intégration optimale pour obtenir un empilement aussi compact que possible. Cette organisation est caractéristique du système et se retrouve dans d'autres dérivés substitués. Le pourcentage du volume de la maille accessible au solvant, calculé à l'aide du logiciel PLATON,⁶⁴ est modeste. En effet, malgré la forme du cœur moléculaire en croix d'Onsager qui défavorise typiquement un empilement compact, seulement 13% du volume cristallin total est accessible aux molécules invitées. Ce résultat est comparable au 14% observé dans le cas d'un polymorphe du 9,9'-spirobifluorène cristallisé dans le même solvant que le composé **5**, soit le toluène.⁶⁵ Cette observation suggère que la topologie moléculaire du dispirofluorène-indénofluorène n'est pas plus difficile à intégrer dans une structure périodique que celle du spirobifluorène.

Lorsqu'on examine la structure du composé **5** en détail, on dénote une absence complète d'empilement- π , que ce soit de type face-à-face (motif I, Figure 3.2) ou face-à-face décalée (motif III, Figure 3.2). Ceci est frappant puisque la structure du composé **5** est exclusivement aromatique. Visiblement, la topologie du composé **5** défavorise

⁶⁴ Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001.

⁶⁵ Douthwaite, R. E.; Taylor, A.; Whitwood, A. C. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, 328-331.

grandement les interactions d'empilement- π . Les interactions observées sont toutes de type C-H $\cdots\pi$ (motif II, Figure 3.2) avec des distances H \cdots centroïde variant entre 2,576(1) et 2,748(1) Å, qui sont similaires aux valeurs trouvées dans d'autres structures aromatiques. Des interactions C-H $\cdots\pi$ mettant en jeu les hydrogènes en position *mé*ta du carbone central de l'unité fluorényle (soit les positions 7 et 7'') et les cycles aromatiques terminaux de l'unité indénofluorényle peuvent être observées avec une distance H \cdots centroïde de 2,576(1) Å. Ces interactions assurent la cohésion moléculaire le long du plan *ac* (Figure 3.3). Chaque molécule dans la structure est liée à deux molécules voisines pour un total de quatre interactions C-H $\cdots\pi$. L'orientation est presque optimale (angle C-H \cdots centroïde = 171,43(1)°), ce qui confirme que ces interactions peuvent être considérées comme une force déterminante dans l'organisation moléculaire.

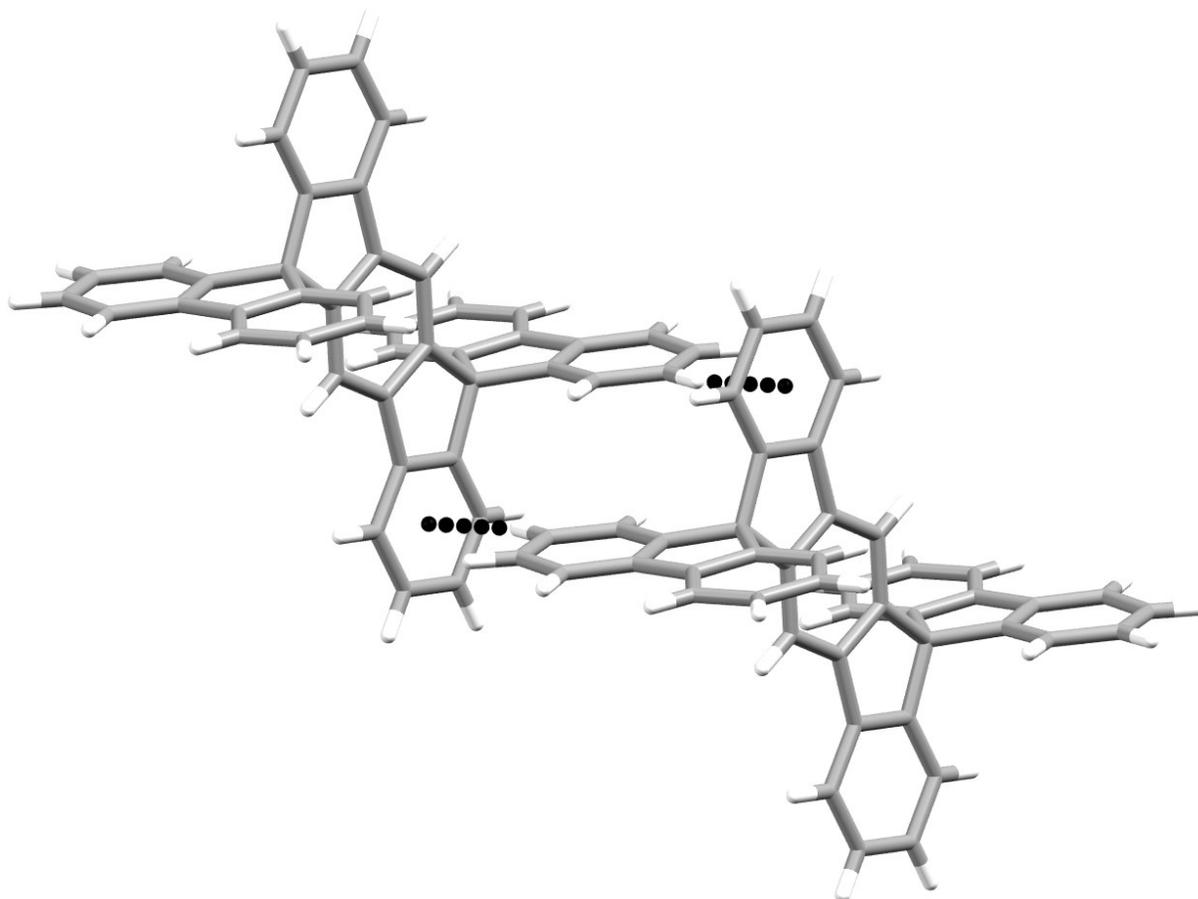


Figure 3.3. Vue de la structure cristalline du composé **5** montrant deux interactions C-H... π de motif II (Figure 3.2) avec une distance H...centroïde de 2,576(1) Å entre deux molécules voisines. Les deux interactions sont représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de toluène ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.

Une deuxième interaction C-H... π , le long du plan *ac*, est observée entre les autres hydrogènes en position *mé*ta du carbone central de l'unité fluorényle (soit les positions 2 et 2'') et le cycle benzénique terminal de l'unité indénofluorényle d'une molécule voisine. Quatre interactions de ce type sont formées par chaque molécule, chacune liée de cette manière à deux molécules voisines (Figure 3.4). La distance H...centroïde la plus courte est de 3,363(1) Å, ce qui correspond à une distance relativement élevée pour ce type d'interaction. L'allongement peut s'expliquer par le fait que l'arrangement moléculaire ne

permet pas un alignement adéquat de l'hydrogène avec le centroïde du cycle aromatique (angle C-H...centroïde 125,68(1)°). L'utilisation de la distance H...C_{Ph} la plus courte paraît donc plus appropriée et représentative de cette dernière interaction (distance H...C_{Ph} = 2,748(1) Å).

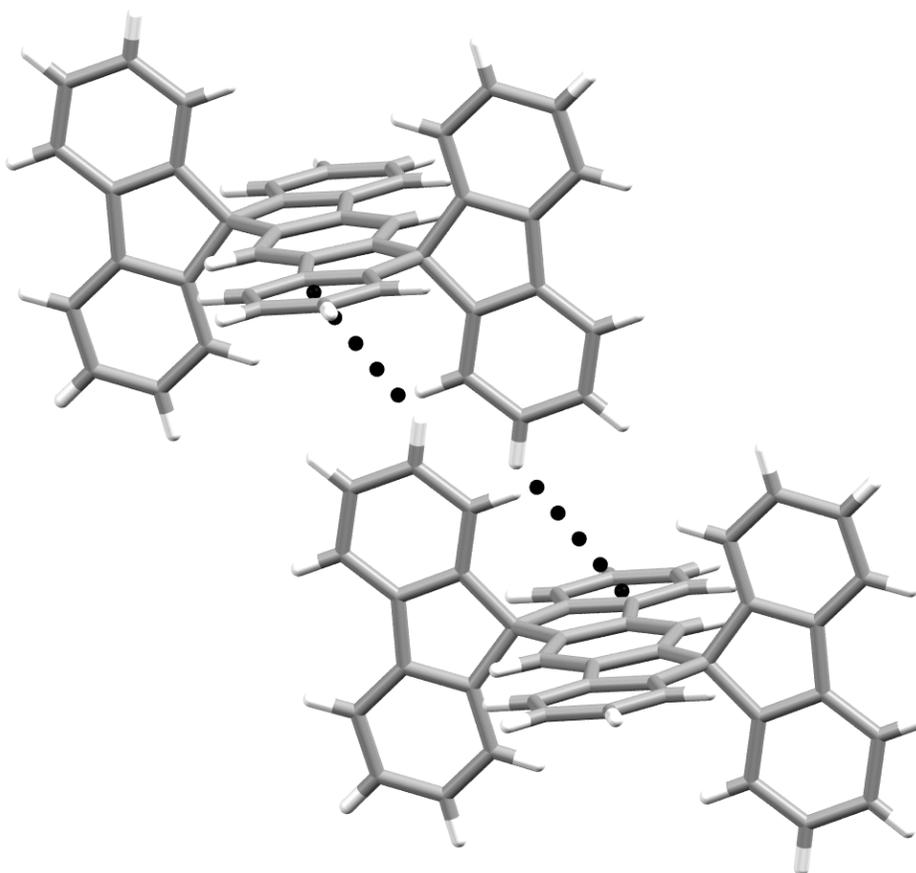


Figure 3.4. Vue de la structure cristalline du composé **5** montrant deux interactions C-H... π de motif II (Figure 3.2) avec une distance H...centroïde de 3,363 (1) Å entre deux molécules voisines. Les deux interactions sont représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de toluène ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris et les atomes d'hydrogène en blanc.

Le long de l'axe *b*, une autre interaction C-H... π est observée entre les hydrogènes du cycle central de l'unité indénofluorényle et les cycles aromatiques des unités fluorényles des

molécules voisines. La grande distance C-H...centroïde (3,655(1) Å) s'explique encore une fois par l'orientation non-optimale de l'atome d'hydrogène (angle C-H...centroïde = 153,02(1)°). La distance entre l'atome de carbone le plus rapproché et l'hydrogène est de 2,710(1) Å. Chaque molécule participe à un total de deux interactions C-H... π de ce type avec deux molécules voisines.

Au total, chaque molécule du dispirofluorène-indénofluorène **5** interagit avec six molécules voisines par le biais de multiples interactions C-H... π . L'inclusion de molécules invitées, l'absence d'empilement- π , l'association de molécules voisines par le biais de deux interactions C-H... π particulièrement fortes et l'orientation non-optimale des autres interactions C-H... π sont des thèmes qui semblent être caractéristiques du squelette dispirofluorène-indénofluorényle et qui s'attribuent à la géométrie unique du cœur moléculaire. Ces observations suggèrent que d'autres molécules dérivées du squelette dispirofluorène-indénofluorényle auront un comportement similaire et renforcent l'hypothèse initiale voulant que la forme du squelette moléculaire défavorise les interactions purement aromatiques.

3.3 Analyse de la structure du 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-octanitro-dispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (22)

3.3.1 Les interactions impliquant les groupements nitro

Dans la construction d'un réseau moléculaire cristallin, certaines interactions faibles peuvent venir jouer un rôle prépondérant si d'autres interactions, habituellement plus importantes, sont absentes. C'est le cas des interactions des groupes nitro (NO₂) qui, bien que faibles, viennent influencer la structure cristalline du composé **22**. Elles deviennent importantes car elles représentent les principales interactions stabilisantes dans le réseau cristallin du composé octanitré **22**. En effet, le cœur rigide de la molécule est conçu de façon à inhiber les interactions aromatiques en défavorisant l'empilement- π et la molécule est dépourvue de d'autres groupements fonctionnels reconnus pour leur effet dominant dans le contrôle de l'organisation moléculaire. Dans ces circonstances, les groupements nitro peuvent assumer un rôle important.

Les groupements nitro peuvent interagir pour former des interactions faibles d'une multitude de façons différentes. Les interactions les plus fréquemment rencontrées sont représentées à la Figure 3.5 et mettent en jeu les atomes d'oxygène des groupements nitro qui agissent en tant qu'accepteurs de pont hydrogène avec les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques voisins (motifs **IV** à **VII**)⁶⁶. Ces interactions s'avèrent être des ponts hydrogène faibles de type C-H...O.

⁶⁶ Gagnon, E.; Maris, T.; Maly, K. E.; Wuest, J. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6603-6613.

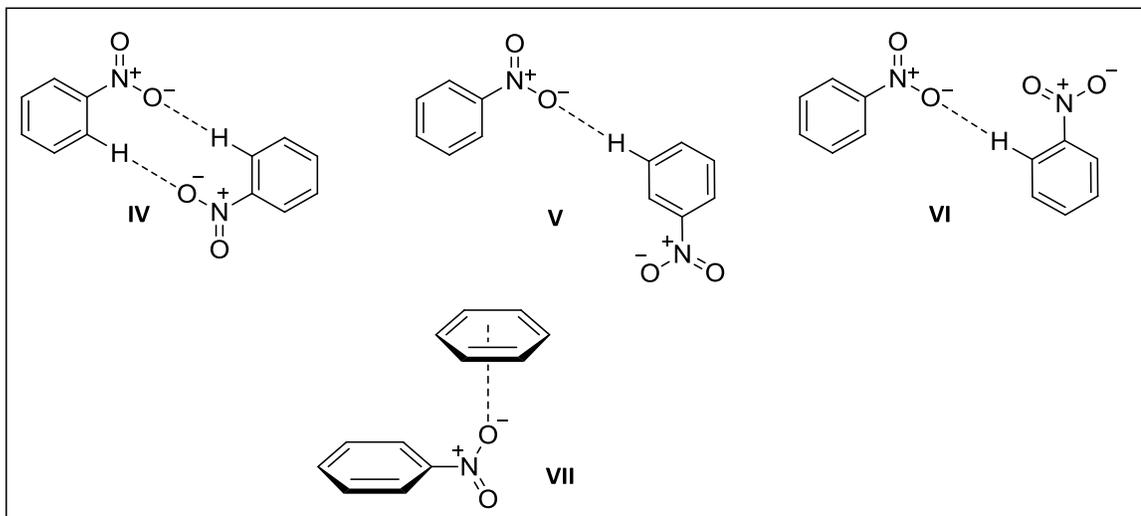
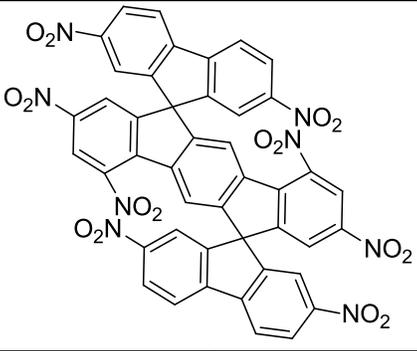
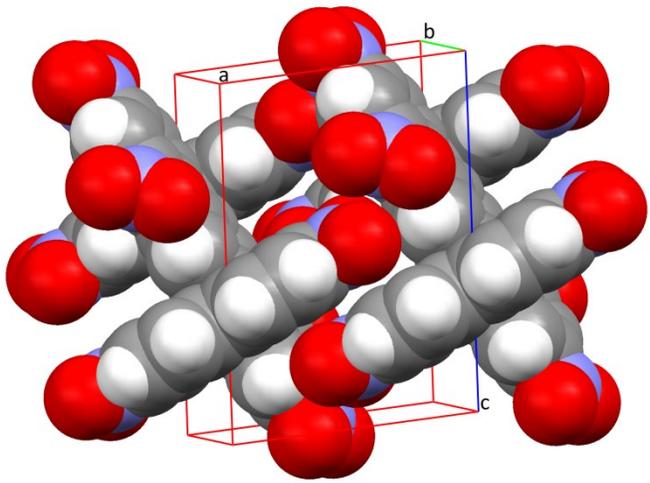


Figure 3.5. Motifs d'interaction sélectionnés de type C-H...O (motif **IV** à **VII**) et N-O... π (motif **VII**) mettant en jeu des groupements nitro.

Bien qu'individuellement ces ponts hydrogène ne soient pas très forts, dû à la densité électronique relativement faible sur l'oxygène, ils contribuent sans aucun doute de manière notable à l'arrangement cristallin du composé **22** puisqu'ils sont présents à plusieurs reprises sur la même molécule. Un quatrième motif d'interaction mettant en jeu des groupes nitro et les centres aromatiques est présenté au motif **VII**. Ce dernier motif est plutôt de type dispersif entre un des oxygènes du groupe nitro et un cycle aromatique adjacent.

3.3.2 Analyse structurale du 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-octanitrodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (22)

Tableau 3.2. Données cristallographiques du cristal du composé **22** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	8,8945(16) Å	
<i>b</i>	11,9011(16) Å	
<i>c</i>	14,1745(19) Å	
α	66,994(6)°	
β	81,449(7)°	
γ	74,402(7)°	
Volume	1328,6(4) Å ³	
Densité (calculée)	1,534 g/cm ³	
<i>R</i> ₁	0,0753	
w <i>R</i> ₂	0,2318	

Le composé **22** a été cristallisé en refroidissant une solution dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Les cristaux obtenus font partie du système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé **22** et de quatre molécules désordonnées de DMSO. La géométrie du squelette moléculaire est essentiellement identique à celle de l'hydrocarbure non-substitué. Six des huit groupements nitro sont positionnés dans le plan des cycles aryles auxquels ils sont liés.

Les plans de deux groupements NO_2 qui sont situés en région de baie du cœur indénofluorényle sont tordus par rapport aux plans aromatiques auxquels ils sont liés pour des raisons stériques (angle dièdre = $139,8(3)^\circ$).

Plusieurs motifs différents d'interaction intermoléculaire mettant en jeu des groupements nitro peuvent être observés dans la structure. Par exemple, un atome d'oxygène des groupements nitro en région de baie du cœur indénofluorényle s'engage dans une interaction $\text{C-H}\cdots\text{O}$ avec l'hydrogène en *ortho* d'un groupement nitro sur le cycle fluorényle d'une molécule adjacente (Figure 3.6). Cette interaction correspond au motif **VI** de la Figure 3.5 et la distance $\text{H}\cdots\text{O}$ est de $2,331(2)$ Å. Chaque molécule participe à un total de quatre interactions de ce type avec deux voisins différents qui sont alignés avec le plan *ab*. D'autres interactions $\text{C-H}\cdots\text{O}$ similaires s'alignent également avec l'axe *b* (Figure 3.7) mais elles impliquent les hydrogènes en *méta* (motif **V**, Figure 3.5) et s'avèrent être plus faibles (distance $\text{H}\cdots\text{O}$ = $2,701(3)$ Å). Encore une fois, chaque molécule participe à deux paires d'interactions de ce type avec deux voisins différents. Les hydrogènes en position *méta* sont plus éloignés et donc moins affectés par le fort pouvoir électroattracteur des groupements NO_2 , ce qui diminue légèrement la force des interactions $\text{C-H}\cdots\text{O}$. La distance de $2,701$ Å est similaire à la somme des rayons de van der Waals des atomes individuels, soit $1,52$ Å pour l'oxygène et $1,20$ Å pour l'hydrogène.

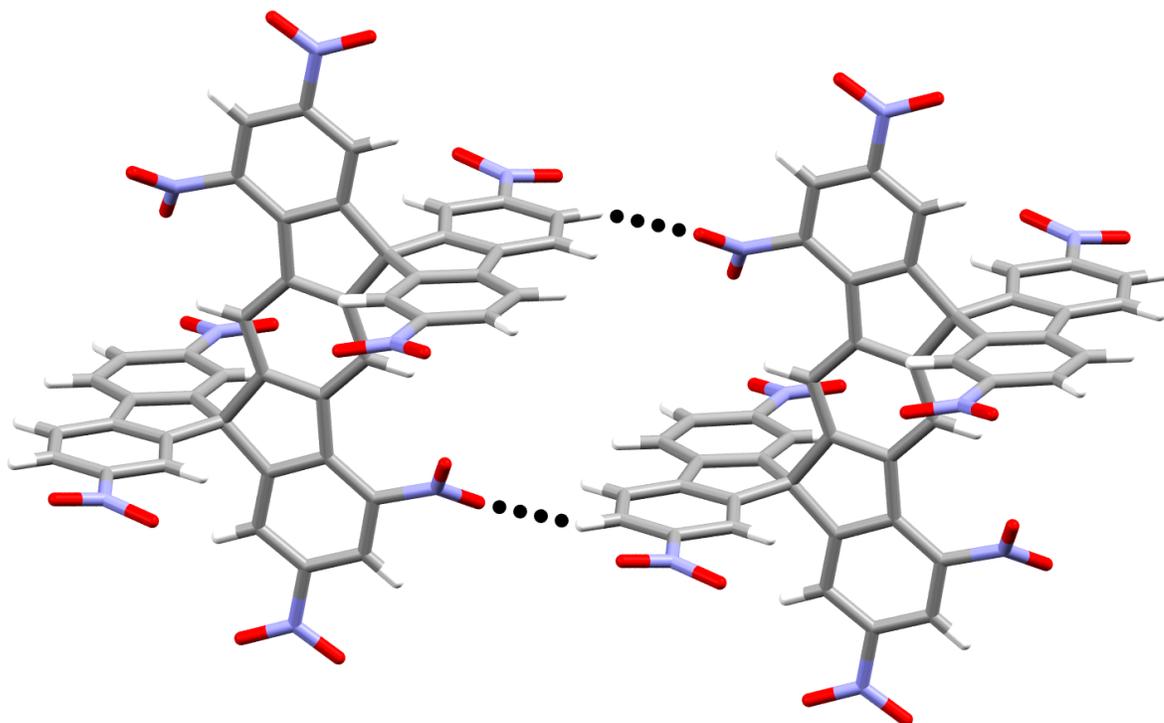


Figure 3.6. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO, montrant deux interactions C-H...O de motif **VI** (Figure 3.5) entre deux molécules voisines (distance H...O est de 2,331(2) Å). Les molécules incluses de DMSO ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les interactions C-H...O sont représentées par des lignes pointillées.

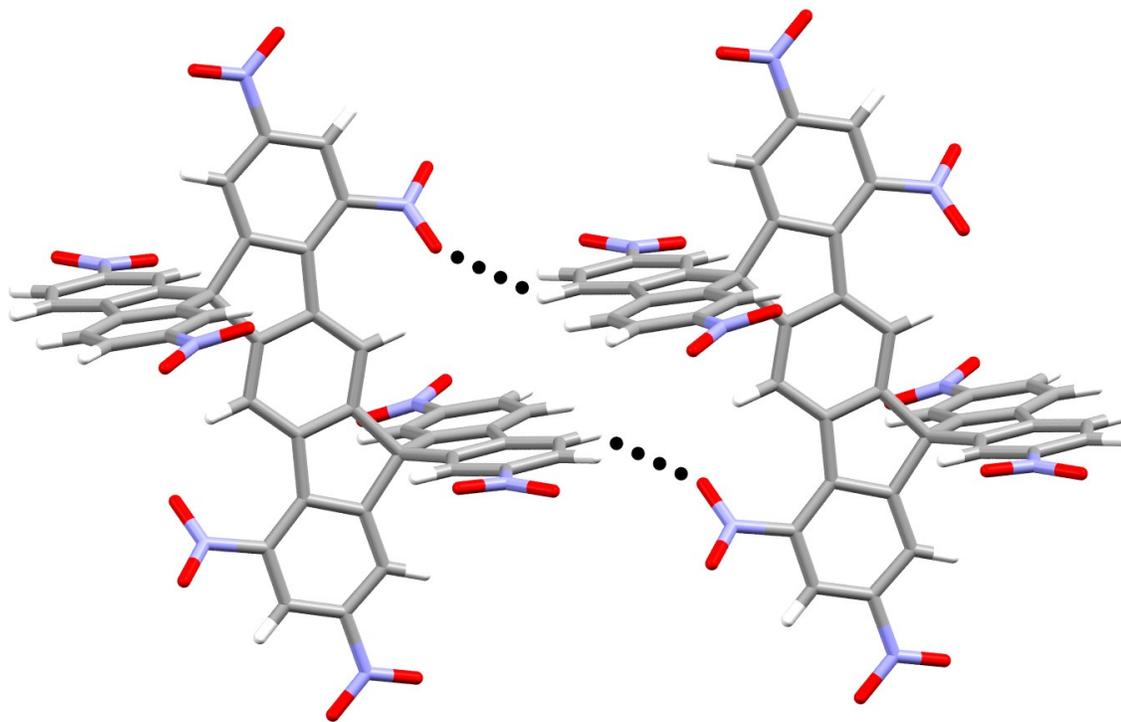


Figure 3.7. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions C-H...O de motif **V** (Figure 3.5) entre deux molécules voisines (distance H...O est de 2,701(3) Å). Les molécules incluses de DMSO ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les interactions C-H...O sont représentées par des lignes pointillées.

Le composé **22** participe également à plusieurs interactions C-H...O intermoléculaires selon le motif cyclique **IV** (Figure 3.5). Cette interaction est caractérisée par une association impliquant le groupe nitro et l'hydrogène *ortho* de deux cycles ArNO₂ en contact. Une telle association, alignée avec l'axe *b* et impliquant deux groupes fluorényles, est caractérisée par une distance H...O de 2,458(4) Å (Figure 3.8). Chaque molécule contribue à deux paires d'interactions en interagissant avec deux molécules voisines différentes. De plus, des interactions similaires mais de forces inférieures sont présentes (distance H...O de 2,783(2) Å) et participent à la cohésion moléculaire le long de l'axe *c*.

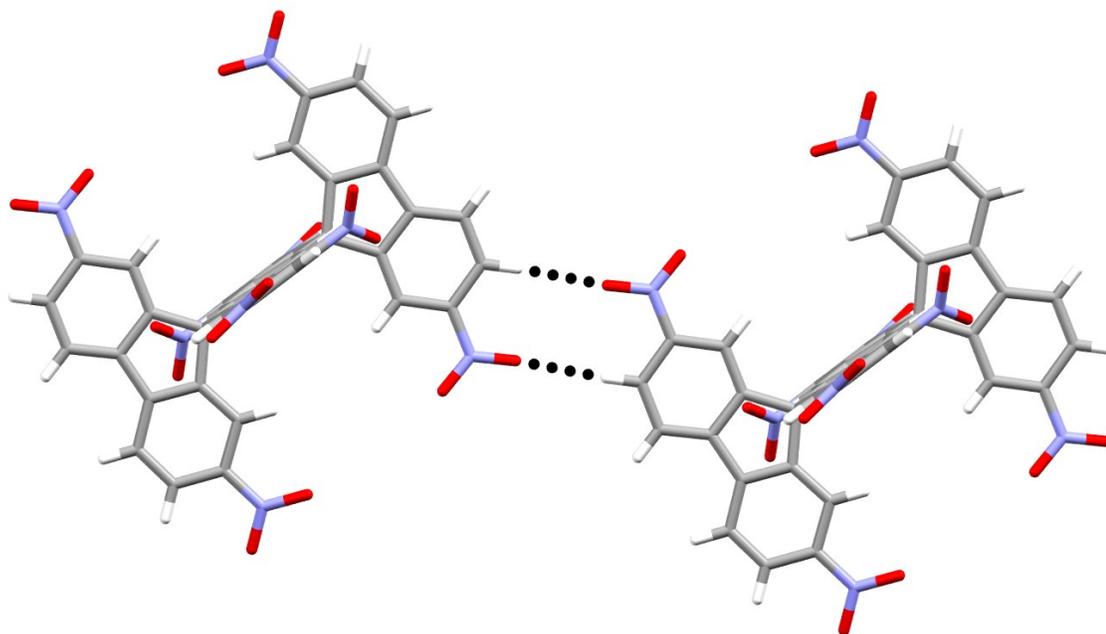


Figure 3.8. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO montrant des interactions C-H...O de motif **IV** (Figure 3.5) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les interactions C-H...O sont représentées par des lignes pointillées et possèdent une distance H...O de 2,458(4) Å.

De plus, une contribution importante à la cohésion moléculaire du composé **22** provient d'interactions typiques entre les groupements nitro et les cycles aromatiques (motif **VII**, Figure 3.5) où l'atome d'oxygène du groupement nitro se positionne à proximité d'un cycle aromatique électro-déficient. Une interaction de ce type est représentée à la Figure 3.9 avec une distance O...centroïde de 3,897(3) Å. Une deuxième interaction de ce type est représentée à la Figure 3.10 avec une distance O...centroïde de 3,776 (3) Å. Ces interactions sont faibles et même les distances O...C_{Ph} les plus courtes sont similaires à la somme des rayons de van der Waals (3,2 Å).

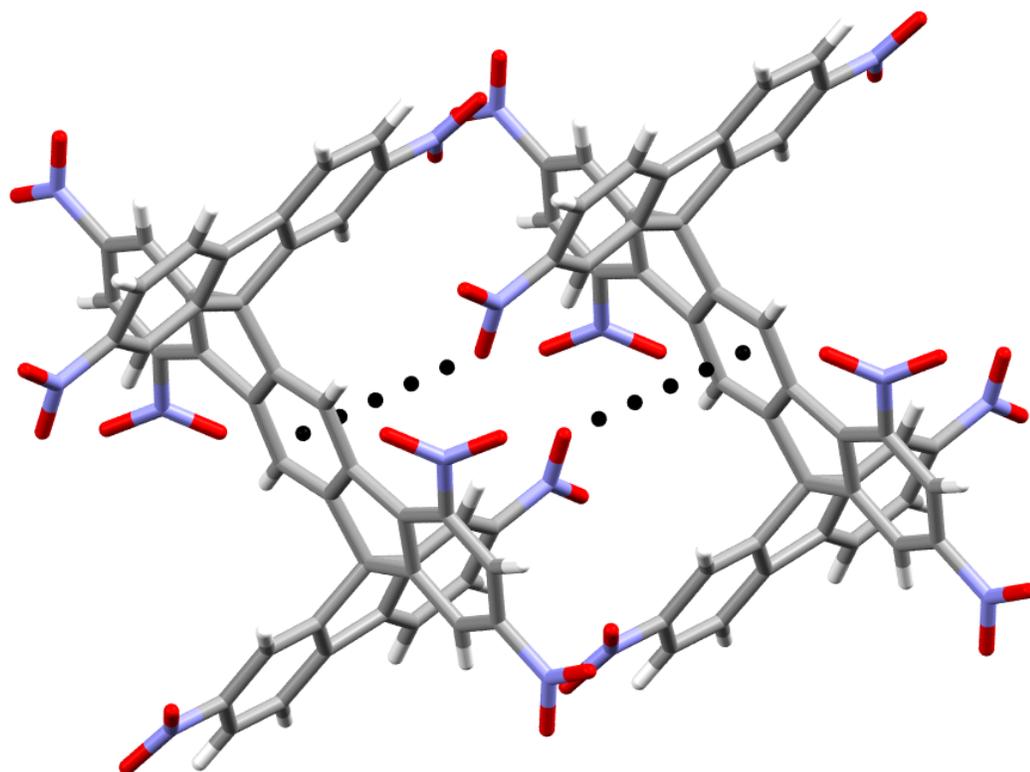


Figure 3.9. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions N-O...centroïde (motif **VII**, Figure 3.5) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les interactions N-O...centroïde sont représentées par des lignes pointillées.

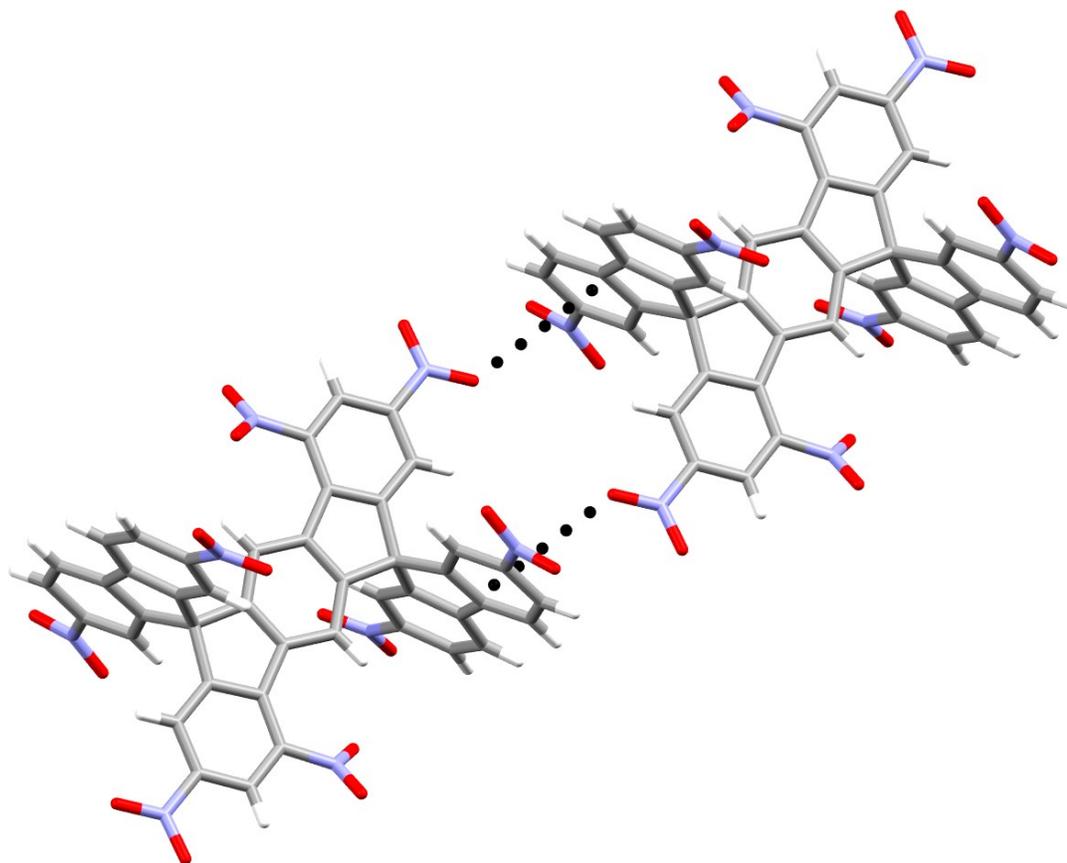


Figure 3.10. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO montrant deux interactions N-O...centroïde (motif **VII**, Figure 3.5) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par souci de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les interactions N-O...centroïde sont représentées par des lignes pointillées.

Un autre type d'interaction- π implique l'empilement antiparallèle de deux nitroarènes (motif **IV**, Figure 3.5), ce qui assure la cohésion moléculaire le long de l'axe a (interaction non représentée). La distance O...C_{Ph} entre l'oxygène du groupement nitro et le carbone le plus proche est de 3,192(2) Å. La Figure 3.11 illustre l'agencement cristallin du composé **22**. Chaque molécule est entourée de dix voisins interagissant avec la molécule centrale par le biais d'un des motifs présentés précédemment. On dénote une absence complète

d'empilement- π aryle-aryle ou d'interaction C-H \cdots aromatique dans l'agencement cristallin. Bien que les molécules soient presque exclusivement aromatiques, leur topologie particulière et la présence des groupes nitro favorisent d'autres interactions.

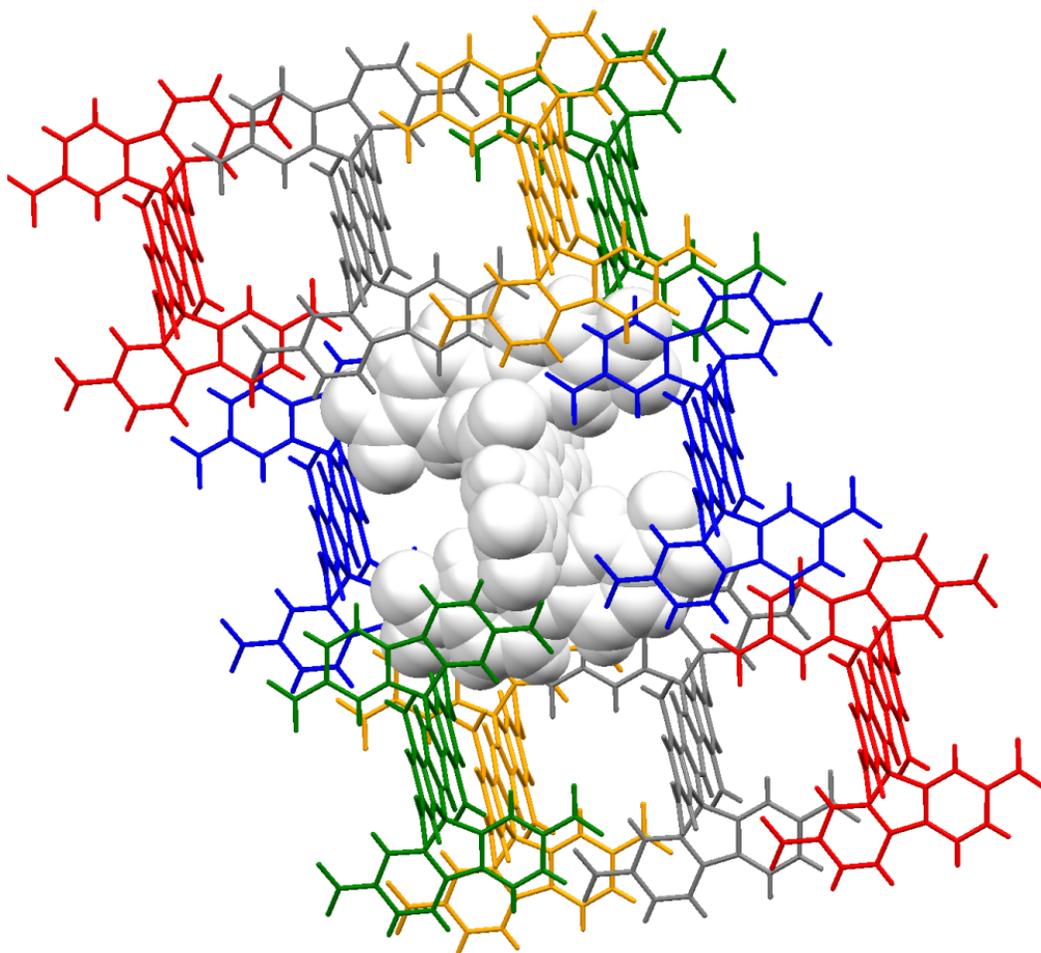


Figure 3.11. Vue de la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO démontrant l'entourage d'une molécule sélectionnée. La molécule centrale est représentée en couleur blanche par sa surface de van der Waals. Les molécules en gris, orange et rouge s'engagent dans les interactions C-H \cdots O de type **IV** à **VI** (Figure 3.5), respectivement, avec la molécule centrale. Les molécules en bleu et vert représentent celles qui forment des interactions N-O \cdots π , tel que présenté aux Figures 3.9 et 3.10. Chaque molécule est entourée de dix voisins. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par souci de clarté.

Le volume important du cristal qui est accessible au solvant (34%) reflète en partie une topologie moléculaire qui défavorise un bon empilement moléculaire comme dans le cas de l'hydrocarbure correspondant (composé **5**). De plus, les huit groupes nitro participent aux interactions directionnelles, s'opposant davantage à une organisation moléculaire compacte. Nos observations sont concordantes avec des résultats antérieurs pour des molécules possédant uniquement des unités nitro comme groupements de reconnaissance.^{23,24} À titre de comparaison, le 2,2',7,7'-tétranitro-9,9'-spirobi[9*H*-fluorène] cristallisé dans un mélange de toluène/dioxane génère une structure avec un volume accessible de 31%.²⁴ Une vue en forme de sphères de van der Waals le long de l'axe *b* (Figure 3.12) démontre les canaux formés par le composé **22** avec une coupe transversale de 3,70 x 2,25 Å² où se logent les molécules de DMSO.

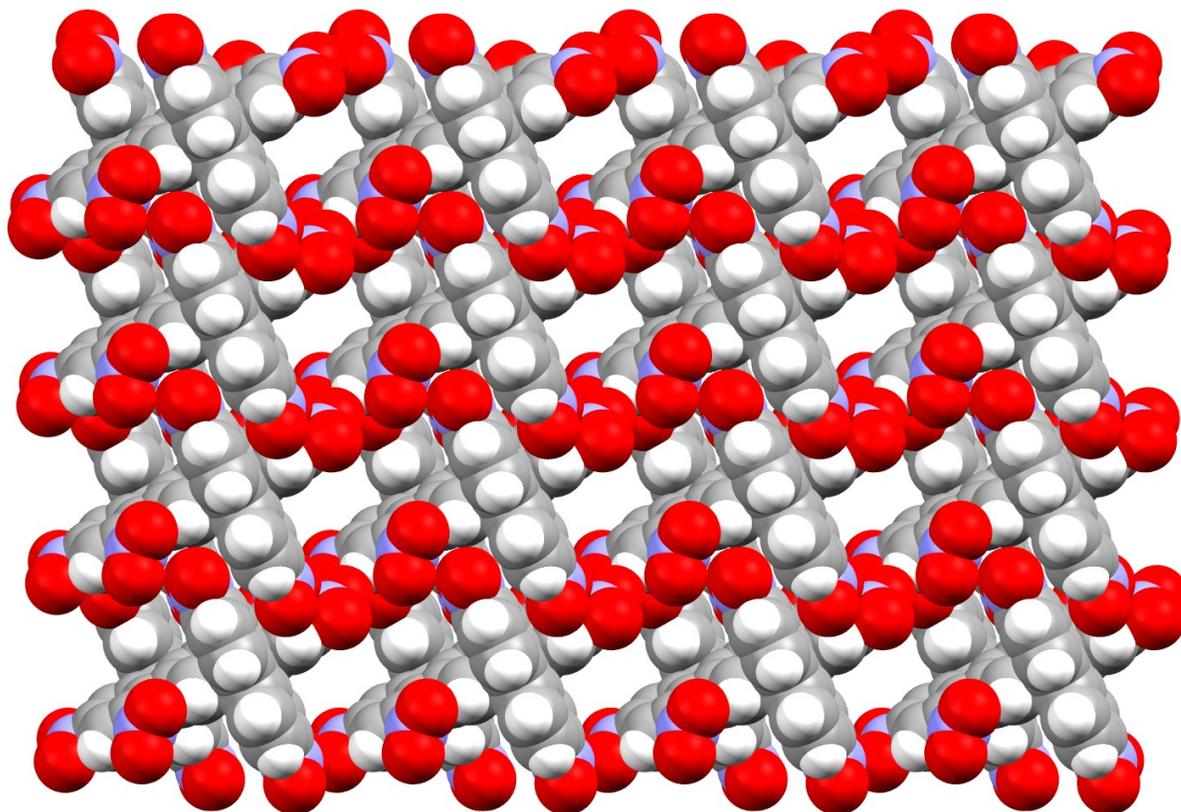


Figure 3.12. Vue le long de l'axe *b* d'un empilement de 3 x 4 x 4 mailles dans la structure du composé **22** cristallisé dans le DMSO. Les molécules du composé **22** sont représentées par leur surface de van der Waals. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

3.4 Analyse des structures des dispirofluorène-indénofluorènes tétrabromés et leurs analogues (8, 9 et 15)

3.4.1 Les interactions impliquant des halogènes (C-Br... π , C-H...Br)

Parmi les halogènes, le fluor est généralement le plus reconnu comme étant le meilleur accepteur de ponts hydrogène, mais d'autres éléments de la même famille, plus volumineux et moins électronégatifs, tels que le chlore, le brome et l'iode, sont capables d'interagir avec des atomes voisins par le biais d'interactions faibles de nature essentiellement dispersive. Le contrôle de ces interactions offre de nouvelles possibilités dans la construction de réseaux supramoléculaires.^{67,68} La Figure 3.13 illustre deux motifs d'interaction typiques observés chez les haloarènes et retrouvés dans les cristaux des composés **8**, **9** et **15**.

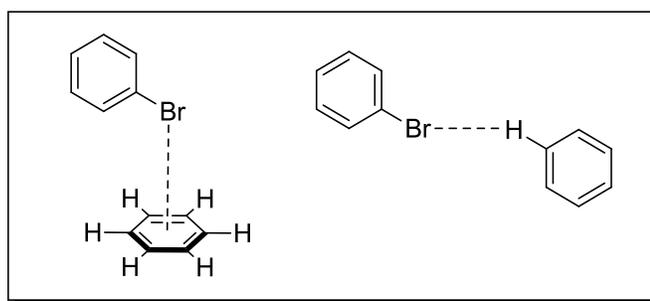


Figure 3.13. Exemple d'interactions C-Br... π et C-H...Br.

Les halogènes peuvent également interagir de façon à former des interactions halogène...halogène où la distance interatomique est inférieure à la somme des rayons de

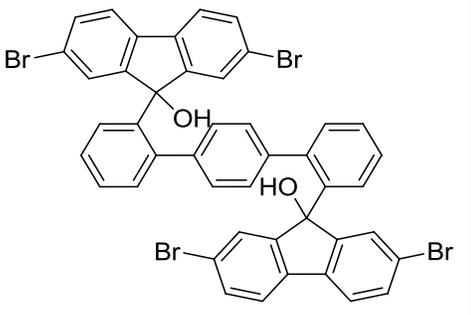
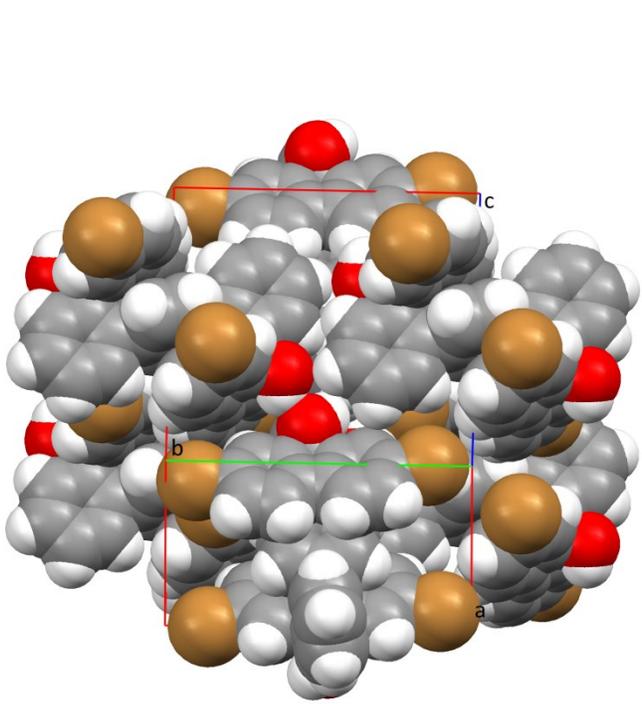
⁶⁷ van der Berg, J.-A.; Seddon, K. R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 643-661.

⁶⁸ Guru Row, T. N.; Prasanna, M. D. *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 135-154.

van der Waals des atomes individuels.⁶⁹ Ces interactions découlent de la polarisation des nuages électroniques de ces atomes et peuvent jouer un rôle important dans l'agencement cristallin.

3.4.2 Analyse structurale du 9,9'-(1,1':4',1''-terphényl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ol) (8)

Tableau 3.3. Données cristallographiques du cristal du composé **8** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	10,4379(9) Å	
<i>b</i>	13,9132(12) Å	
<i>c</i>	14,1000(13) Å	
α	91,749(4)°	
β	107,332(4)°	
γ	92,413(4)°	
Volume	1951,0(3) Å ³	
Densité (calculée)	1,746 g/cm ³	
<i>R</i> ₁	0,0468	
<i>wR</i> ₂	0,1178	

⁶⁹ Pedireddi, V. R.; Reddy, D. S.; Goud, B. S.; Craig, D. C.; Rae, A. D.; Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353-2360.

Les cristaux du composé **8** ont été obtenus en refroidissant une solution dans le chloroforme. Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin triclinique dans le groupe d'espace $P-1$. La maille élémentaire est composée de six molécules du composé **8** possédant deux types de symétrie et de deux molécules de chloroforme désordonnées. Une particularité structurale peut être observée au niveau du cœur central de la molécule. En effet, puisqu'il s'agit du précurseur du composé **9**, l'unité centrale indénofluorényle n'est pas encore formée et l'axe central correspond plutôt à un terphényle. Ce précurseur n'exhibe donc pas la même rigidité que la plupart des molécules étudiées dans cette œuvre. En effet, la rotation supplémentaire d'un terphényle n'exige pas le positionnement quasi-perpendiculaire du cœur central par rapport aux deux unités fluorényles périphériques qui sont présents dans les composés indénofluorényles. Dans l'unité terphényle, l'angle dièdre entre le cycle central et le plan défini par les deux cycles terminaux est de $75,26^\circ$ (Figure 3.14) pour une molécule dans la maille et de $86,68^\circ$ pour celle de symétrie différente. Cette particularité n'est rien d'inhabituel puisque cette conformation diminue les interactions stériques entre les cycles benzéniques du cœur terphényle.

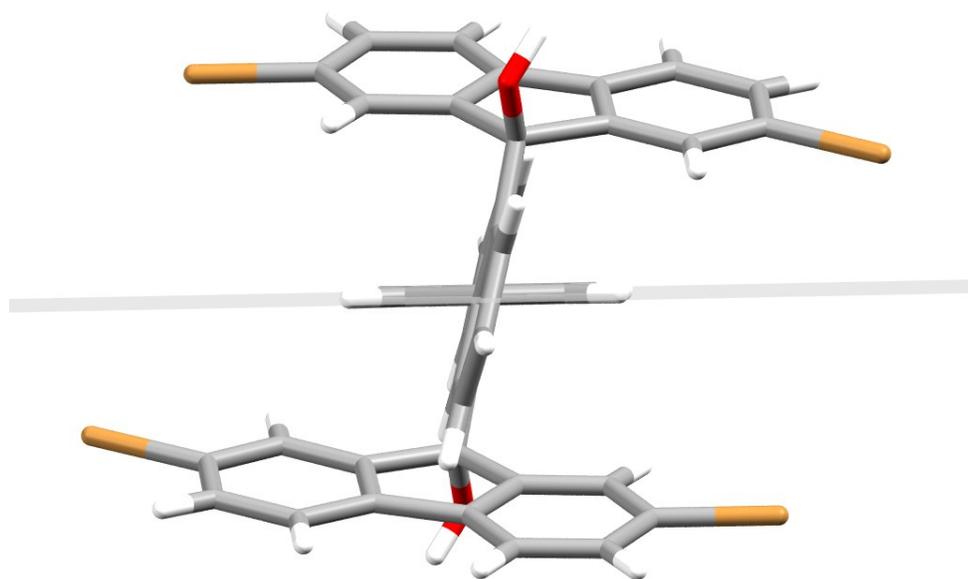


Figure 3.14. Une des deux structures moléculaires non-équivalentes du composé **8** telle que trouvée dans des cristaux obtenus dans le CHCl_3 , démontrant l'angle entre le cycle aromatique central et les cycles terminaux de l'unité terphényle. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de brome en orange. Le plan en gris représente celui du cycle central de l'unité terphényle. L'angle dièdre représenté ici est de $75,26^\circ$. L'angle de torsion observé pour la molécule de symétrie différente est de $86,68^\circ$ (molécule non représentée).

Deux motifs différents de ponts hydrogène sont observés dans la structure cristalline et sont représentés à la Figure 3.15. Le premier est un pont hydrogène de type « classique » mettant en jeu les groupements hydroxyles de deux molécules adjacentes de symétrie différente. La distance $\text{H}\cdots\text{O}$ est de $2,0564(1)$ Å. Chaque molécule participe à deux ponts hydrogène de ce type. Le deuxième pont hydrogène est de type $\text{C-H}\cdots\text{O}$ (distance $\text{H}\cdots\text{O}$ de $2,6560(2)$ Å) où l'hydrogène en position *mé*ta du cycle terminal de l'unité terphényle forme un pont hydrogène avec un oxygène d'une molécule adjacente. La distance de ce pont hydrogène est plus grande que la précédente, indiquant que l'interaction est plus

faible qu'un pont hydrogène mettant en jeu deux atomes d'oxygène très électronégatifs. La contribution de cette interaction C-H...O à l'arrangement cristallin est tout de même importante puisque chaque molécule participe à quatre ponts hydrogène de ce type avec deux molécules de même symétrie, agissant deux fois comme receveur et deux fois comme donneur.

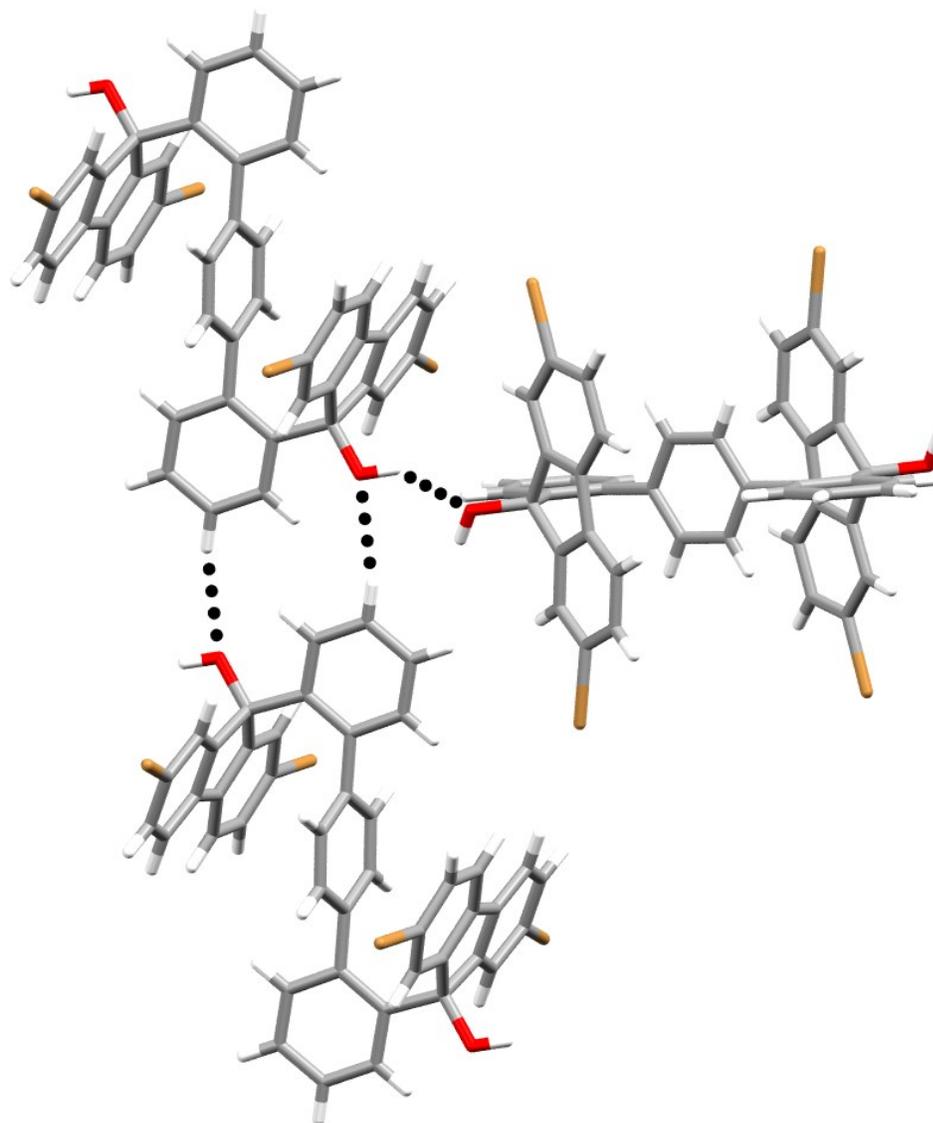


Figure 3.15. Vue de la structure du composé **8** démontrant les ponts hydrogène présents. Les ponts hydrogène sont représentés par des lignes pointillées. Le pont hydrogène du type O-H...O est caractérisé par distance de 2,0564(1) Å. Les deux ponts hydrogène de type C-H...O correspondent à une distance de 2,6560(2) Å. Les molécules incluses de CHCl₃ ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de brome en orange.

On remarque aussi dans le cristal une interaction de type C-H...Br qui est également un type de pont hydrogène, quoique extrêmement faible (Figure 3.16). Ce type d'interaction participe néanmoins à l'agencement cristallin. Les hydrogènes du cycle central de l'unité

terphényle interagissent avec le brome de l'unité fluorényle. La distance pour cette interaction est de 2,9392(5) Å, ce qui est bien en-delà de la limite acceptée de 3,276 Å.⁶⁷

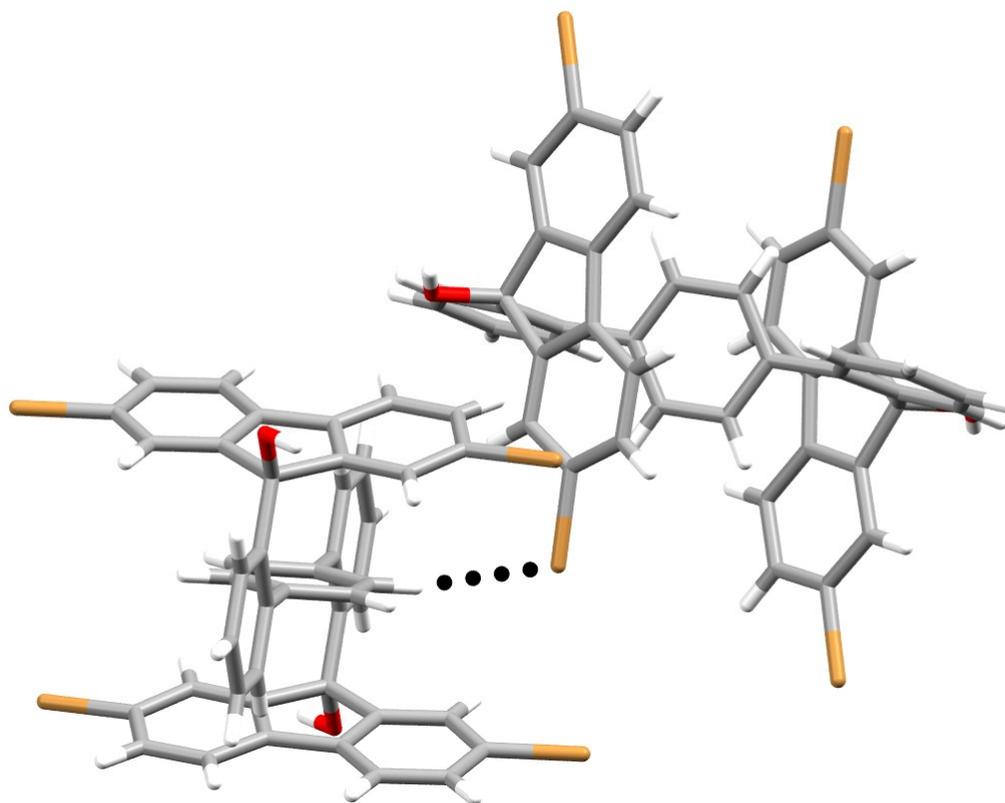


Figure 3.16. Vue de la structure du composé **8** démontrant l'interaction de type C-H...Br représentée par la ligne pointillée (2,93925(5) Å) entre deux molécules de symétrie différente. Les molécules incluses de CHCl₃ ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de brome en orange.

Finalement, il est possible d'observer une dernière interaction entre les atomes de brome et les cycles aromatiques de deux molécules voisines de même symétrie. La distance maximale normalement acceptée pour ce genre d'interaction est d'environ 3,73 Å.⁶⁸ La distance entre l'atome de brome et le centroïde du cycle aromatique adjacent dans l'agencement cristallin est de 4,098(5) Å, ce qui dépasse largement la limite. Cependant,

bien que faible due à la distance importante, cette interaction participe tout de même à la cohésion moléculaire, certe d'une manière effacée mais tout de même non-nulle. Cette interaction est représentée à la Figure 3.17.

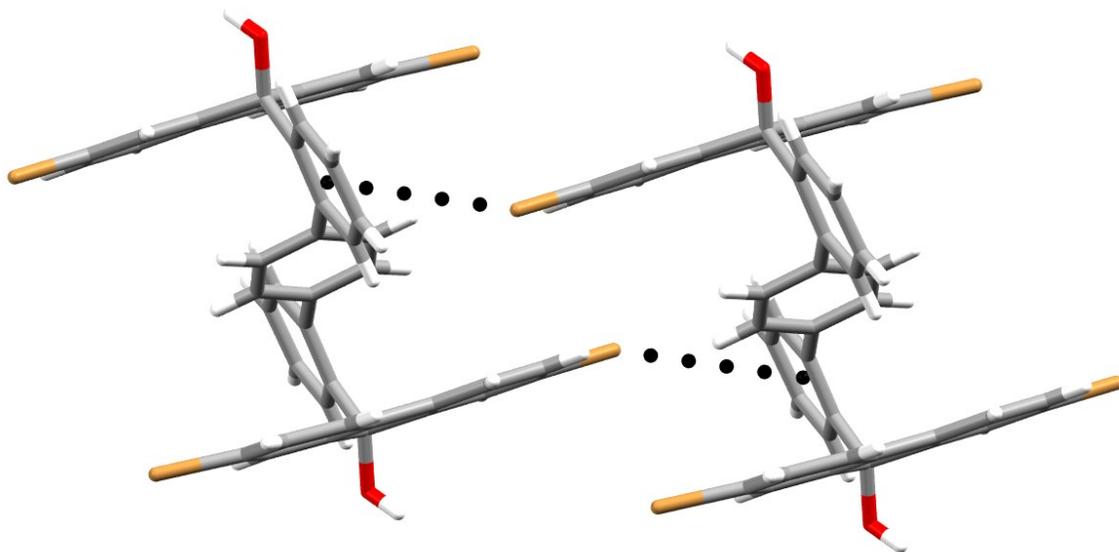
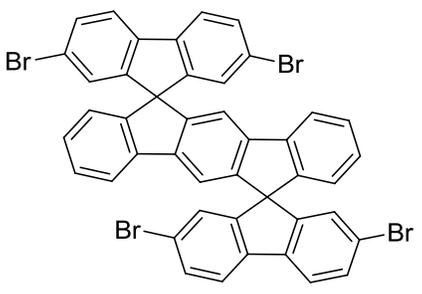
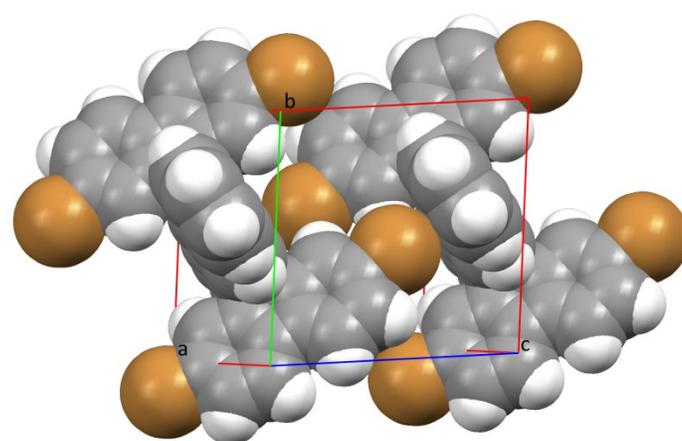


Figure 3.17. Vue de la structure du composé **8** démontrant deux interactions de type C-Br... π représentées par les lignes pointillées (4,098(5) Å) entre deux molécules de même symétrie. Les molécules incluses de CHCl_3 ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de brome en orange.

L'arrangement cristallin du composé **8** ne présente pas de canaux de taille appréciable pour accueillir des molécules invitées. Cependant, il est intéressant de noter que l'agencement cristallin se fait toujours avec une absence d'empilement- π , la molécule optant pour d'autres interactions stabilisantes.

3.4.3 Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (9)

Tableau 3.4. Données cristallographiques du cristal du composé **9** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	9,2838(5) Å	
<i>b</i>	10,3942(6) Å	
<i>c</i>	11,1203(6) Å	
α	78,596(3)°	
β	85,857(3)°	
γ	76,500(3)°	
Volume	1022,45(10) Å ³	
Densité (calculée)	1,648 g/cm ³	
R_1	0,0534	
wR_2	0,1382	

La cristallisation du composé **9** a été effectuée en refroidissant une solution dans le tétrahydrofurane (THF). Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé **9** et de deux molécules de THF. La géométrie du squelette moléculaire est essentiellement identique à celle de l'hydrocarbure non-substitué. Chaque molécule du composé tétrabromé forme deux interactions C-H...O avec deux

molécules de THF différentes et la distance H...O est de 2,474(7) Å entre l'hydrogène sur l'unité fluorényle et l'oxygène du THF. Les molécules de THF ne participent qu'à des interactions avec une seule molécule du composé **9** et n'agissent donc pas comme unité de cohésion dans le cristal. Cette interaction est représentée à la Figure 3.18.

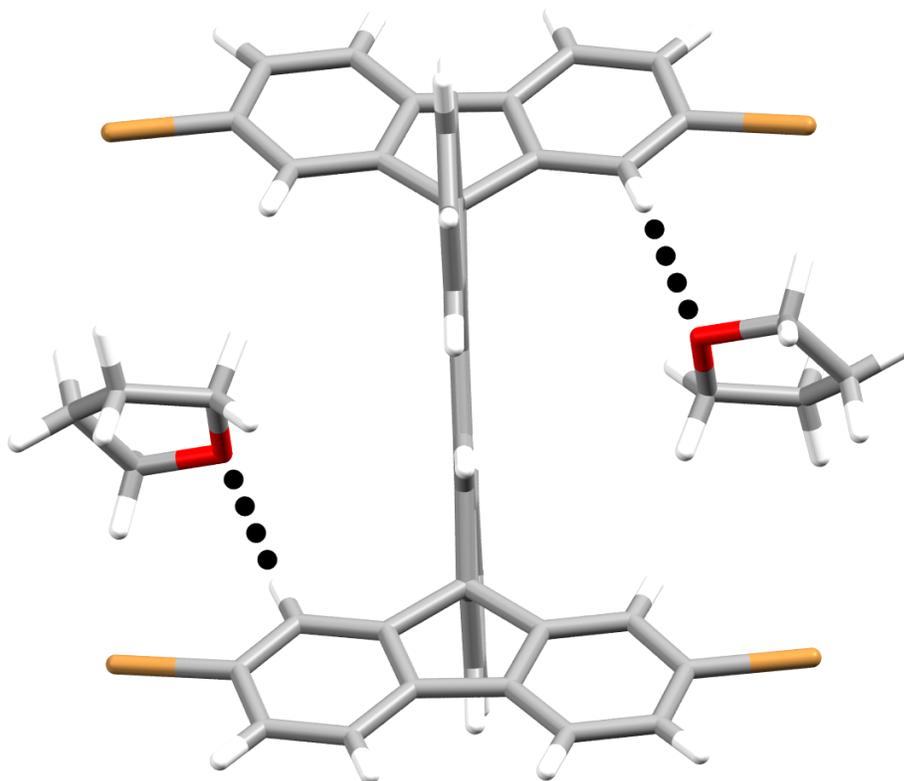


Figure 3.18. Vue de la structure des cristaux du composé **9** obtenus dans le THF, démontrant les interactions de type C-H...O représentées par des lignes pointillées (2,274(7) Å) entre les molécules de THF et le composé **9**. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de brome en orange.

Les Figures 3.19 et 3.20 illustrent les interactions de type C-Br... π qui sont présentes dans le réseau cristallin. Une étude menée par Guru Row et Prasanna⁶⁷ rapporte une distance moyenne de 3,625(9) Å entre l'atome de brome et le carbone le plus près sur le cycle

aromatique. Nous utilisons dans notre ouvrage les distances Br...centroïde, mais à des fins de comparaison, nous avons également évalué les distances Br...C_{Ph} qui sont de 3,620(8) Å (distance Br...centroïde = 3,476(8) Å) et 3,390(8) Å (distance Br...centroïde = 3,635(8) Å), respectivement, pour les interactions montrées dans les Figures 3.19 et 3.20. Chaque molécule participe donc à huit interactions C-Br...π avec quatre molécules différentes, quatre fois comme donneur de brome et quatre fois comme accepteur. Les quatre atomes de brome dans chaque molécule interagissent selon ce motif. Les angles C-Br...centroïde sont respectivement de 157,47(3)° et 174,56(3)° pour les interactions représentées aux Figures 3.19 et 3.20.

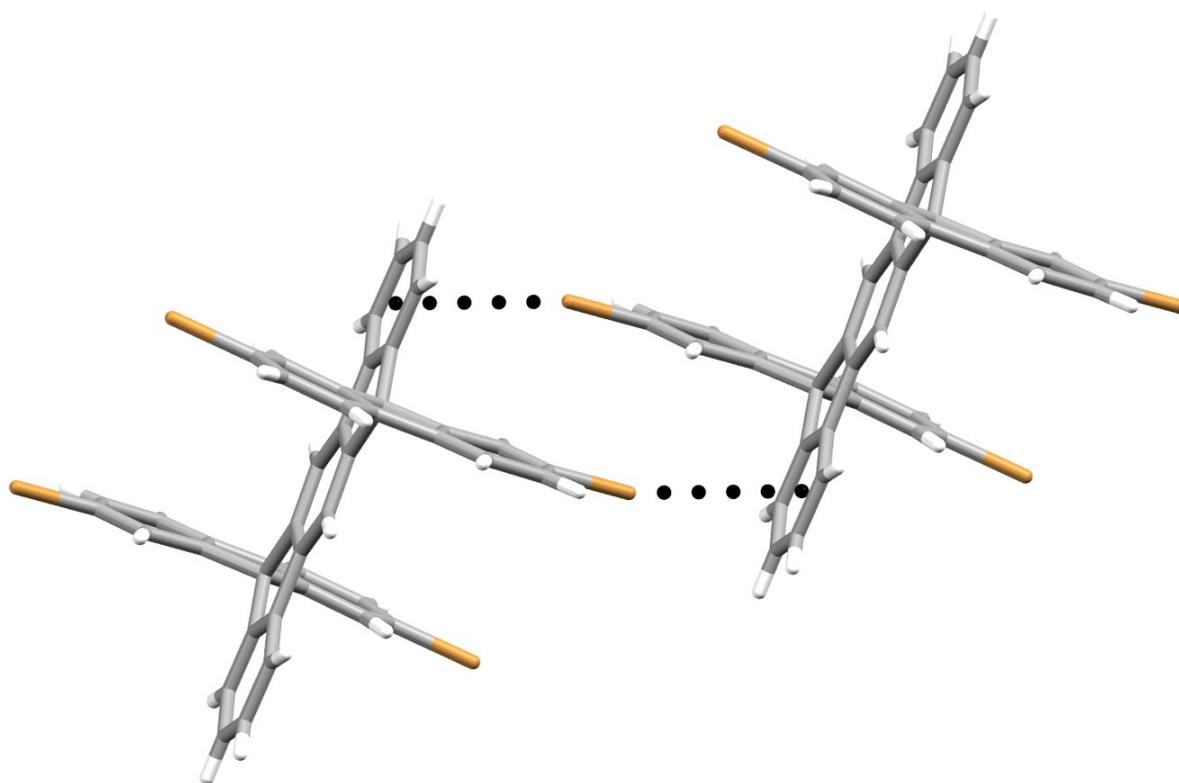


Figure 3.19. Vue de la structure du composé **9** démontrant deux interactions de type C-Br...π représentées par des lignes pointillées (distance Br...centroïde de 3,635(8) Å) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

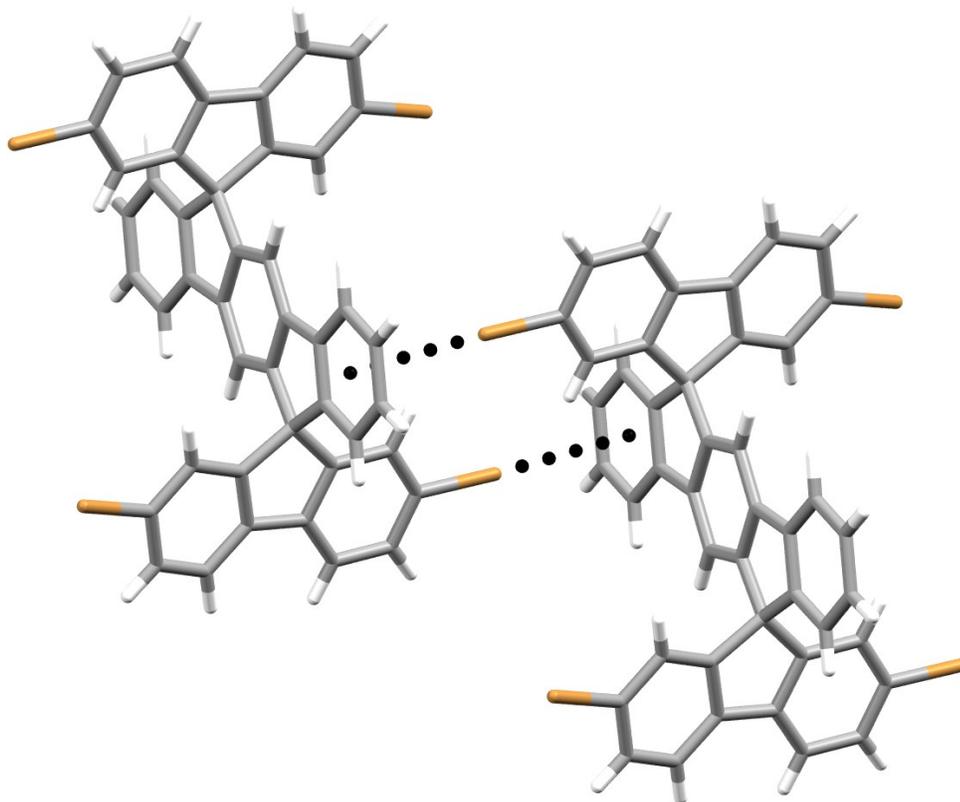


Figure 3.20. Vue de la structure du composé **9** démontrant deux interactions de type C-Br... π représentées par des lignes pointillées (distance Br...centroïde de 3,476(8) Å) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

Ces interactions assurent la cohésion moléculaire le long du diagonal *abc* et d'autres contribuent dans d'autres directions. Par exemple (Figure 3.21), il y a des interactions de type C-H... π impliquant un hydrogène du cycle terminal de l'unité indénofluorényle et le cycle aromatique d'une unité fluorényle d'une molécule avoisinante (distance H...centroïde = 3,276(8) Å). Cette distance relativement élevée s'explique par un arrangement cristallin qui défavorise cette interaction en ne permettant pas à l'hydrogène de se placer de façon perpendiculaire au cycle aromatique. Comme c'est le cas pour les ponts hydrogène « classiques », un angle s'éloignant de 180° diminue la force et augmente

la distance de cette interaction. L'angle C-H...centroïde est de $142,19(3)^\circ$. Chaque molécule participe à quatre interactions de ce type avec deux voisins différents.

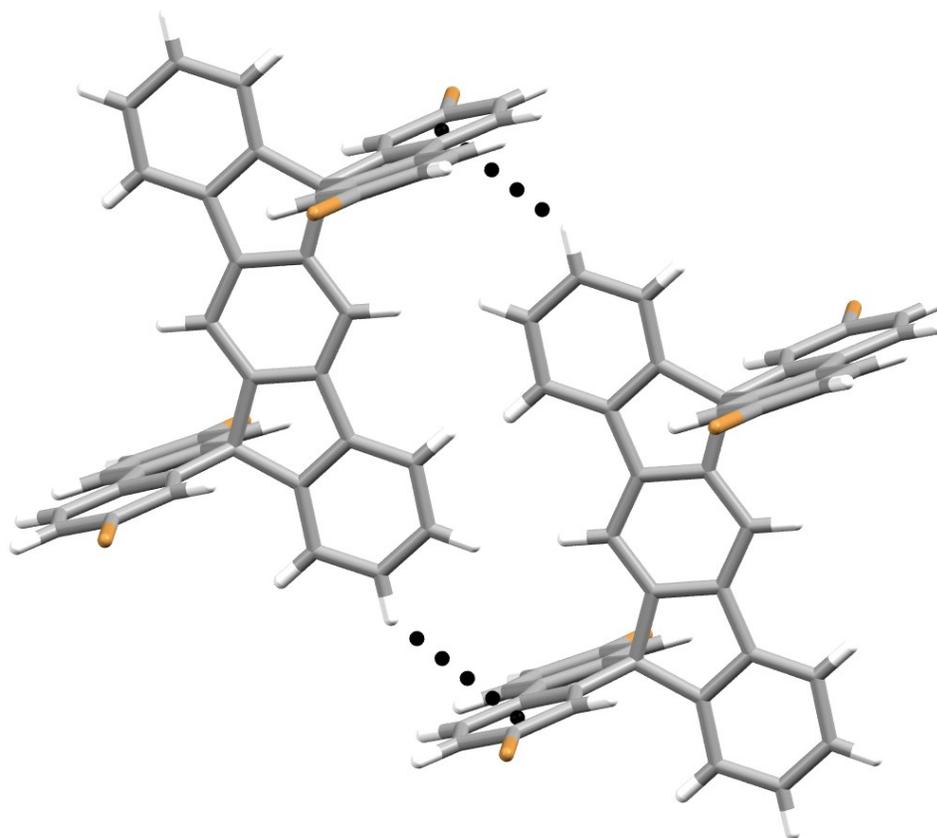


Figure 3.21. Vue de la structure du composé **9** démontrant deux interactions de type C-H... π représentées par les lignes pointillées (distance H...centroïde = $3,276(8)$ Å) entre deux molécules adjacentes. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

Une dernière interaction notable dans la structure du composé **9** est un empilement- π de type face-à-face décalé, le premier exemple d'une telle interaction dans les structures présentées dans ce mémoire (Figure 3.22). Pour des interactions de ce type, la distance maximale centroïde-centroïde habituellement considérée est de $4,5$ Å et la séparation est typiquement de $3,8$ Å.²⁴ Dans le cas du composé tétrabromé **9**, la distance est de $4,551(8)$

Å, ce qui se situe à la limite d'une interaction significative. La distance élevée entre les deux centroïdes démontre encore une fois que cette interaction est faible et que l'empilement- π est intrinsèquement défavorisé chez les structures dispirofluorène-indénofluorényles, mais il contribue tout de même légèrement à la cohésion du réseau cristallin. Par ailleurs, la distance entre les centroïdes s'avère être fortement affectée par le décalage important entre les deux cycles aromatiques. La distance entre les deux atomes de carbone les plus rapprochés est de 3,189(9) Å, ce qui est inférieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes de carbone (3,40 Å). Il est à noter qu'il n'y a pas d'interaction Br...Br dans la structure.

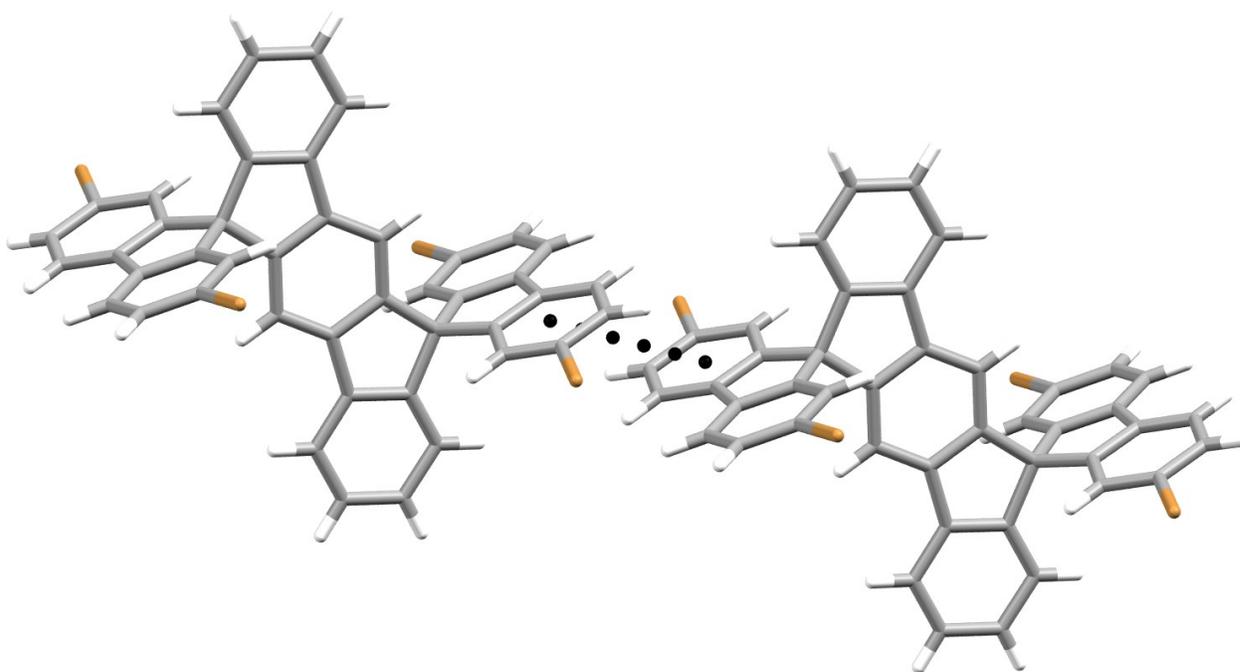
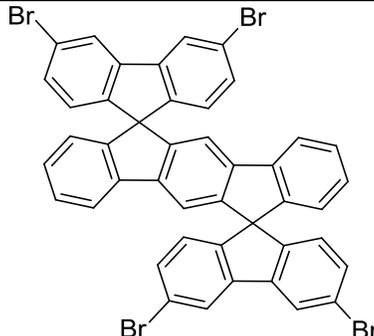
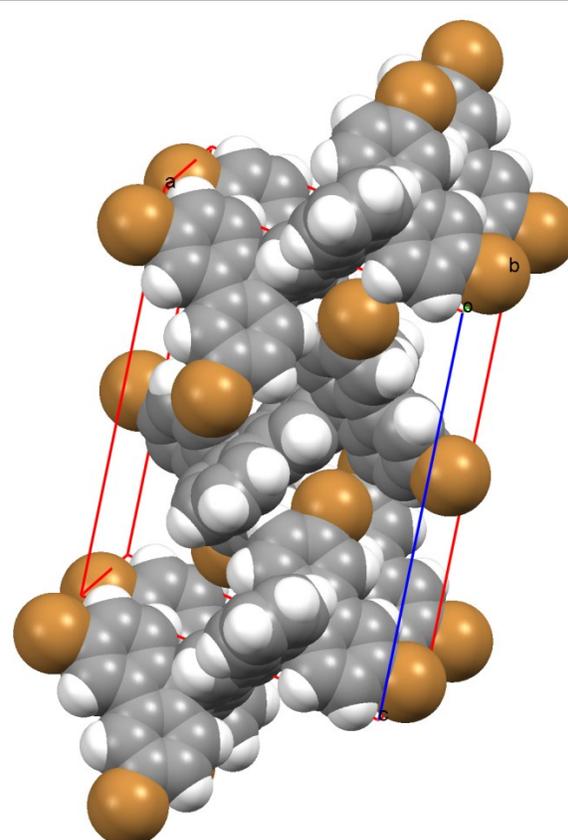


Figure 3.22. Vue de la structure du composé **9** démontrant l'empilement- π de type face-à-face décalé représenté par la ligne pointillée (distance centroïde-centroïde de 4,551(8) Å) entre deux molécules adjacentes. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

3.4.4 Analyse structurale du 3,3'',6,6''-tétrabromodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**15**)

Tableau 3.5. Données cristallographiques du cristal du composé **15** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Monoclinique	
Groupe d'espace	<i>P21/c</i>	
<i>a</i>	14,7045(4) Å	
<i>b</i>	9,2198(3) Å	
<i>c</i>	19,4213(5) Å	
α	90°	
β	98,743°	
γ	90°	
Volume	2602,40(13) Å ³	
Densité (calculée)	1,560 g/cm ³	
R_1	0,0427	
wR_2	0,0942	

Les cristaux du composé **15** ont été obtenus en refroidissant une solution dans le dioxane. Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin monoclinique dans le groupe d'espace *P21/c*. La maille élémentaire est composée de cinq molécules du composé **15** et de huit molécules de dioxane. La géométrie du squelette moléculaire est essentiellement identique à celle de l'hydrocarbure non-substitué. Encore une fois, on note l'absence des interactions Br...Br, mais les interactions majeures qui dirigent l'arrangement cristallin du

composé **15** sont différentes de celles présentes dans la structure du composé **9**. Par exemple, on note une absence complète d'interactions Br...aromatique. Une interaction stabilisante, représentée à la Figure 3.23, est de type C-H... π (distance H...centroïde = 2,673(3) Å) impliquant un hydrogène de l'unité fluorényle et le cycle aromatique terminal de l'unité centrale indénofluorényle. La distance H...centroïde est beaucoup plus courte que pour l'interaction analogue observée dans la structure du composé **9** (distance H...centroïde = 3,276(8) Å) et l'angle beaucoup plus près de 180° (angle C-H...centroïde = 161,66(2)° pour le composé **15** et 142,19(3)° pour le composé **9**), ce qui indique une interaction plus forte qui contribue davantage à l'établissement du réseau cristallin. Chaque molécule du composé **15** participe à quatre interactions de ce type avec quatre molécules voisines différentes, agissant deux fois comme accepteur et deux fois comme donneur de pont hydrogène faible. Une deuxième interaction de ce même type (non représentée) est discernable entre l'hydrogène en position *para* du cycle aromatique terminal de l'unité indénofluorényle et le cycle benzénique de l'unité fluorényle d'une molécule voisine (distance C-H...centroïde = 2,755(3) Å). Chaque molécule du composé **15** participe deux fois comme receveur et deux fois comme donneur pour un total de quatre interactions, cette fois-ci avec deux molécules voisines différentes.

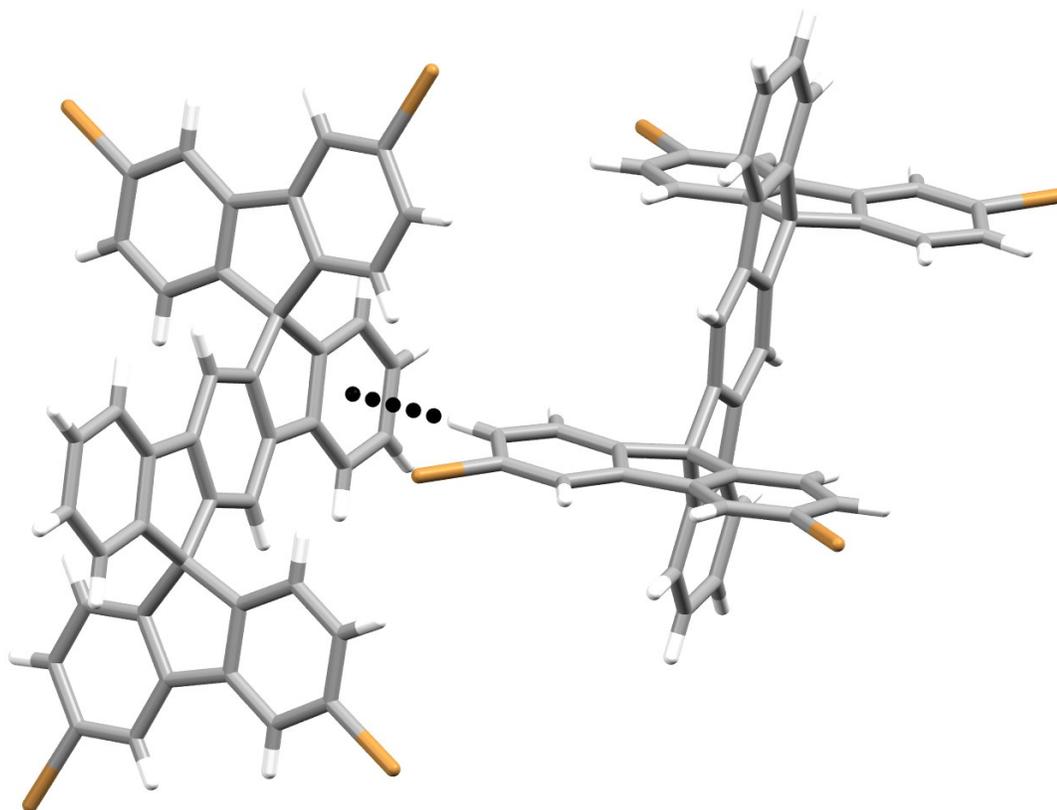


Figure 3.23. Vue de la structure du composé **15** démontrant une interaction de type C-H... π représentée par la ligne pointillée (distance H...centroïde de 2,673(3) Å) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de dioxane ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

Une autre interaction dominante de type C-H...Br (distance H...Br de 3,038(3) Å et angle C-H...Br de 152,52(2)°) est représentée à la Figure 3.24. Chaque molécule du composé **15** s'engage quatre fois dans ces interactions avec deux molécules avoisinantes, agissant à la fois comme donneur et accepteur de pont hydrogène faible. Seulement deux atomes de brome par molécule sont impliqués dans ces interactions.

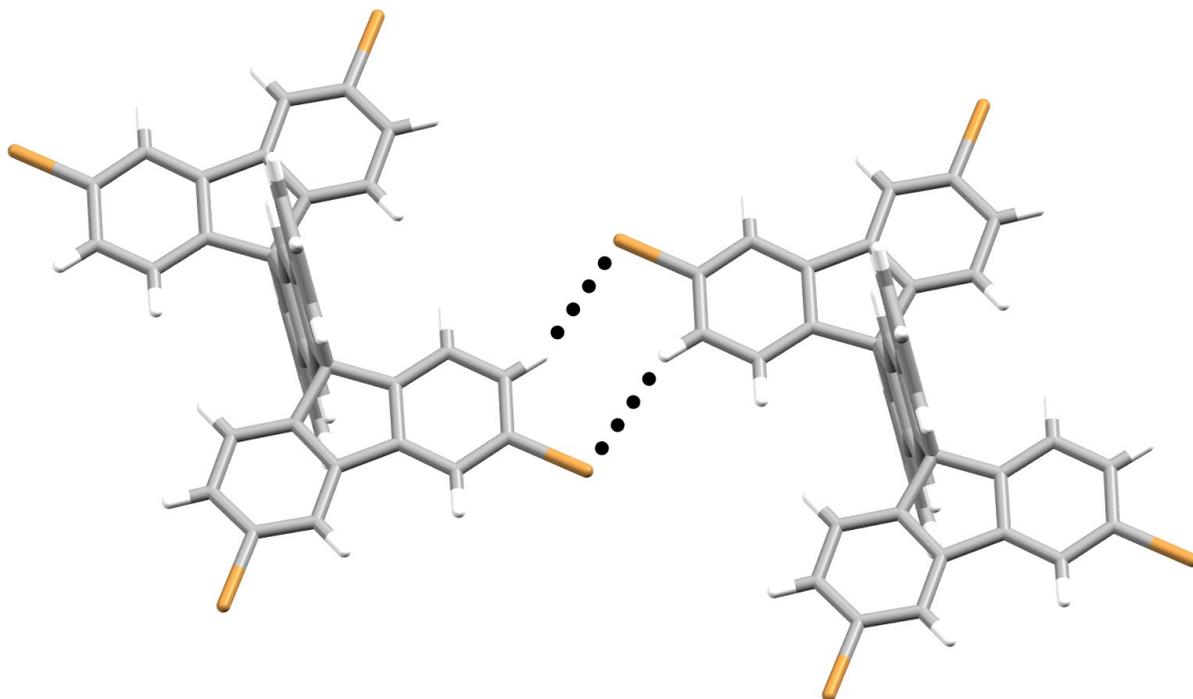


Figure 3.24. Vue de la structure du composé **15** démontrant deux interactions de type C-H...Br représentées par les lignes pointillées (distance H...Br de 3,083(3) Å) entre deux molécules voisines. Les molécules incluses de dioxane ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

Le Figure 3.25 illustre clairement le rôle du solvant comme élément stabilisant dans ce réseau cristallin en agissant comme pont entre deux molécules du composé **15**. Les molécules de dioxane sont impliquées dans deux ponts hydrogène de type C-H...O (distance H...O = 2,547(2) Å et 2,614(2) Å) à la fois entre-elles et avec le composé **15**. Cette interaction est présente à quatre reprises sur chaque molécule. Ceci indique que malgré l'important volume de 45% accessible aux molécules invitées dans cette structure, le fait de retirer le dioxane ou de l'échanger pour un autre solvant mènerait vraisemblablement à une perte de cristallinité.

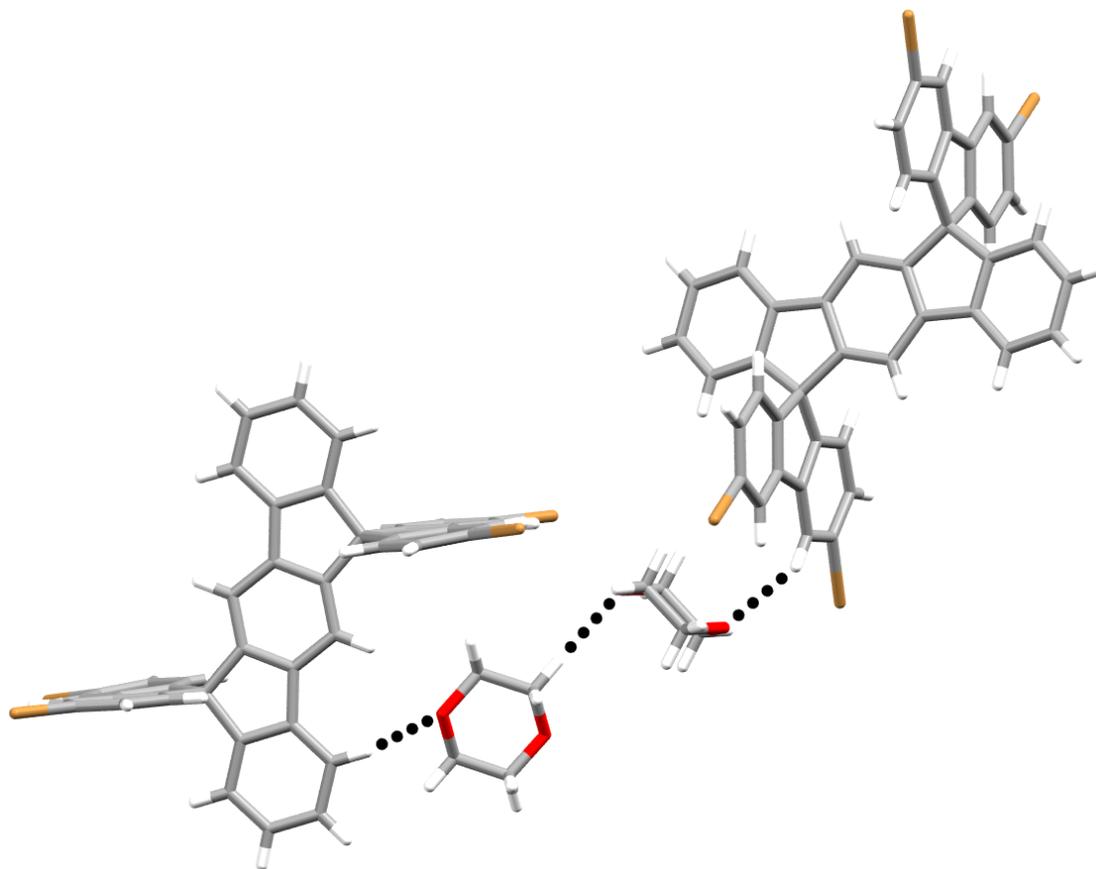
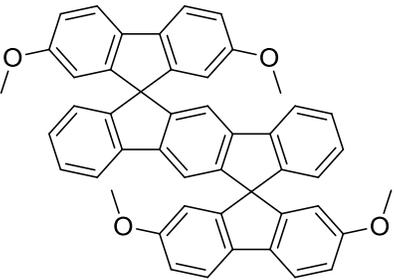
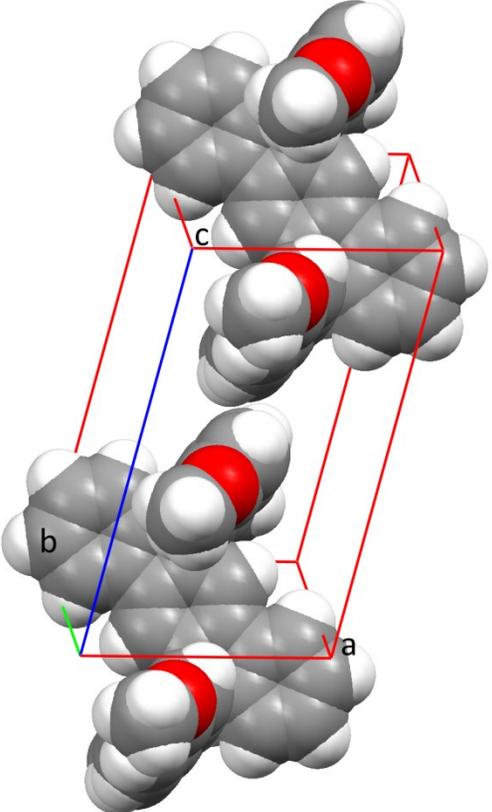


Figure 3.25. Vue de la structure du composé **15** démontrant les interactions avec le solvant de type C-H...O représentées par les lignes pointillées (distances H...O de 2,547(2) Å et 2,614(2) Å). Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes de brome en orange.

3.5 Analyse des composés tétraméthoxy et tétraphénol (19 et 21)

3.5.1 Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétraméthoxydispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (21)

Tableau 3.6. Données cristallographiques du cristal du composé **21** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	9,2675(9) Å	
<i>b</i>	10,1119(10) Å	
<i>c</i>	15,1135(14) Å	
α	71,709(5)°	
β	75,366(5)°	
γ	83,589(5)°	
Volume	1300,3(2) Å ³	
Densité (calculée)	1,215 g/cm ³	
R_1	0,0809	
wR_2	0,2262	

Les cristaux du composé **21** ont été obtenus en refroidissant une solution dans le toluène.

Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé **21** et quatre molécules de toluène désordonnées. La géométrie du squelette moléculaire est essentiellement identique à celle de l'hydrocarbure non-substitué avec les quatre

groupements méthoxy orientés dans le même plan que les unités fluorényles. Ce réseau cristallin présente des interactions C-H...O entre l'oxygène du groupe méthoxy et l'hydrogène en position *ortho* du groupement méthoxy d'une molécule adjacente. Cette interaction est analogue au motif IV (Figure 3.5) pour les fonctions nitro et est caractérisée par une distance de 2,548(3) Å. Chaque molécule interagit de cette façon avec deux molécules avoisinantes. L'interaction est représentée à la Figure 3.26.

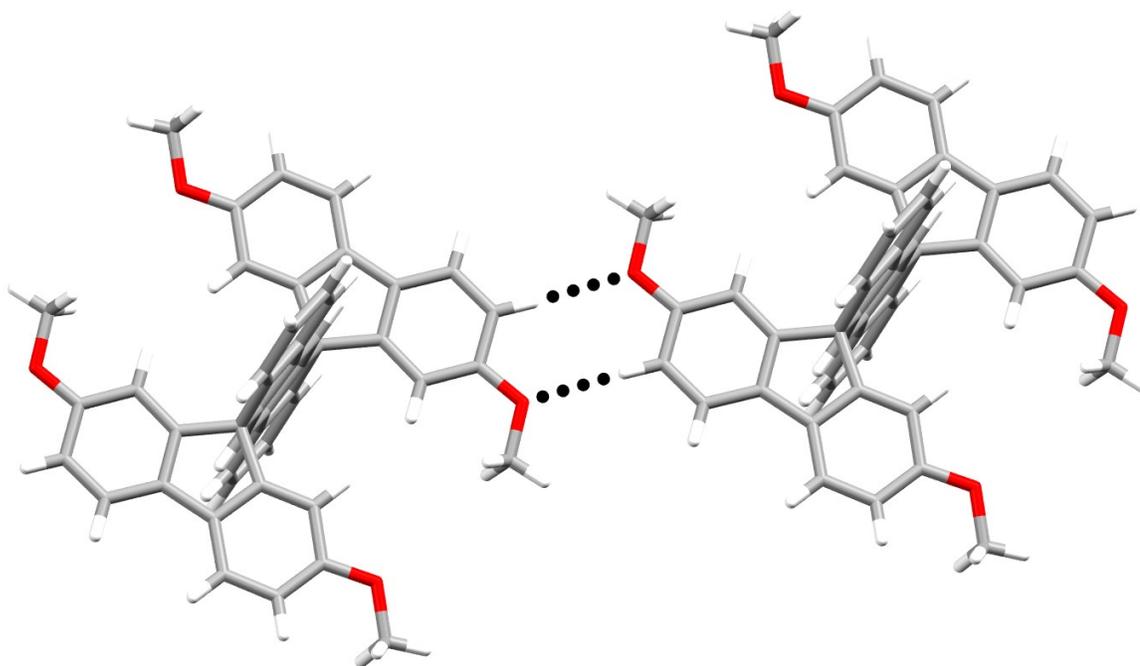


Figure 3.26. Vue de la structure du composé **21** démontrant deux interactions de type C-H...O représentées par les lignes pointillées (2,548(3) Å). Les molécules incluses de toluène ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

Bien que ces interactions C-H...O semblent être les principales forces de cohésion dans le réseau cristallin, d'autres interactions de type C-H... π de longues distances sont présentes

et apportent un support additionnel à l'agencement cristallin. Des interactions C-H... π sont formées par deux groupements méthoxy (distance H...centroïde = 3,294(4) Å) ainsi que par deux hydrogènes en position 2' et 8' sur l'unité indénofluorényle (distance H...centroïde = 3,459(4) Å) pour créer un total de quatre interactions C-H... π par molécule. Le positionnement des molécules dans le réseau cristallin ne permet pas aux hydrogènes de se positionner de façon orthogonale aux cycles aromatiques (Figure 3.27), ce phénomène se traduisant par une augmentation de la distance et une diminution de la force de ces interactions. Il apparaît donc plus approprié d'utiliser la distance H...C_{ph} dans les cas présents, en choisissant le carbone le plus rapproché de l'hydrogène comme référence. Pour les hydrogènes du groupement méthoxy cette distance est de 2,813(3) Å et pour les hydrogènes sur l'unité indénofluorényle, elle est de 2,749 (4) Å, ce qui est légèrement inférieur à la somme des rayons de van der Waals des atomes individuels qui est de 2,9 Å.

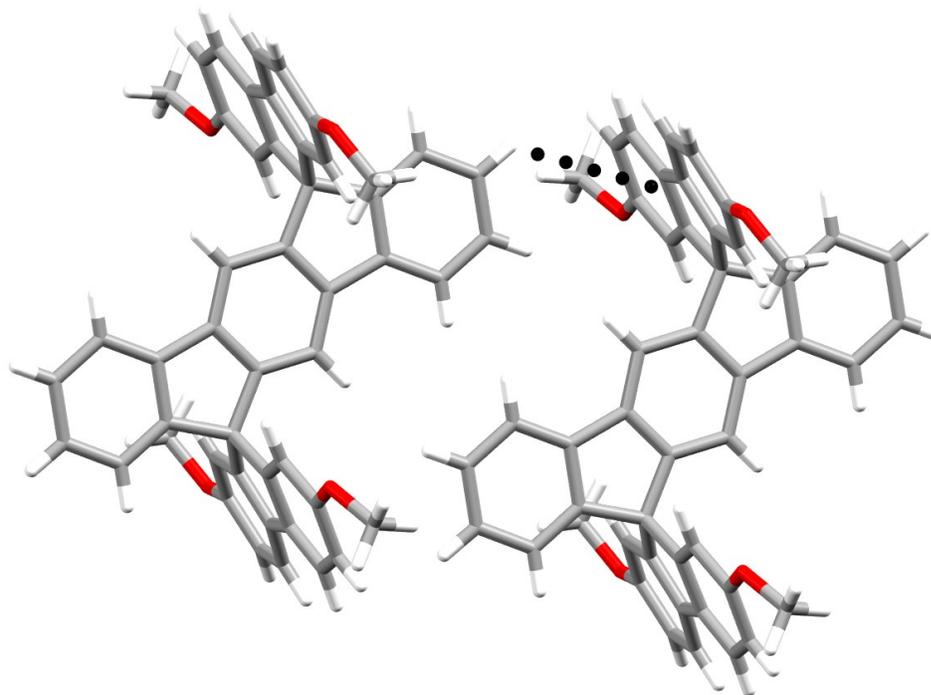


Figure 3.27. Vue de la structure du composé **21** démontrant une interaction de type C-H... π représentée par la ligne pointillée. Les molécules incluses de toluène ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

Le réseau cristallin possède un espace accessible au solvant de 42%, ce qui est une valeur élevée étant donné l'absence de groupe de reconnaissance importants. Cette observation démontre encore une fois que la géométrie du cœur tectonique empêche un empilement efficace. La Figure 3.28 représente l'organisation moléculaire vue le long de l'axe *b* et illustre bien les canaux de taille affichant une coupe transversale de 7,32 x 3,66 Å² pouvant accueillir des molécules invitées.

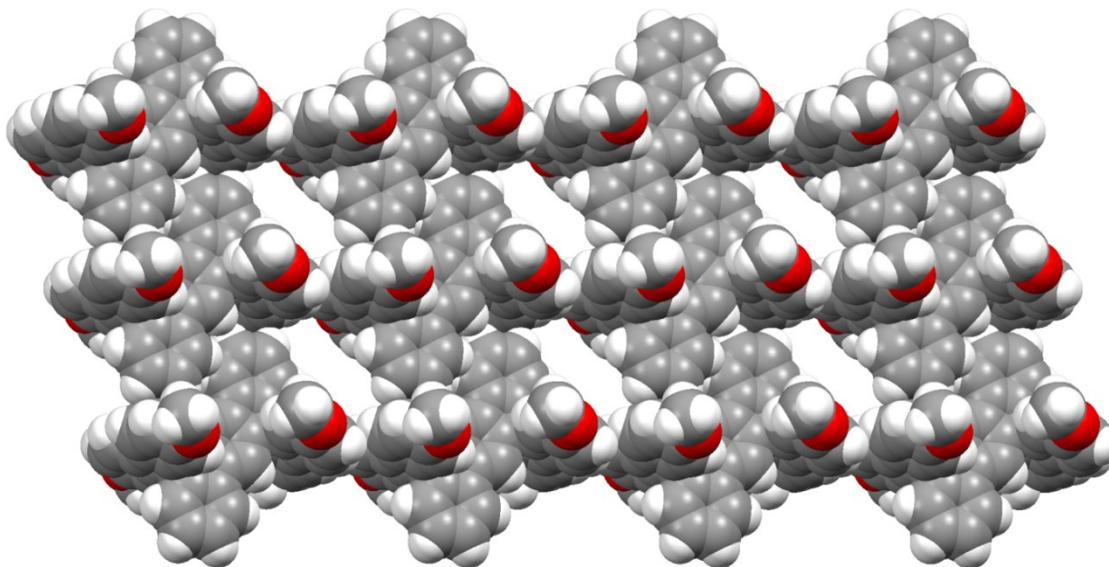
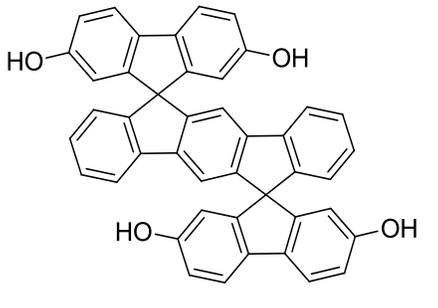
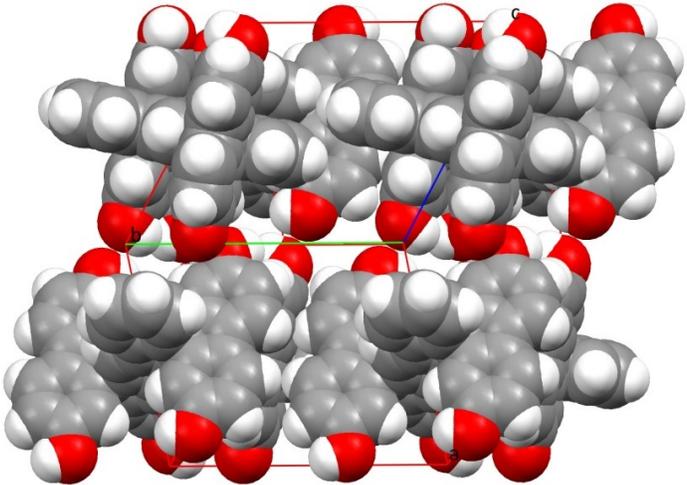


Figure 3.28. Vue de la structure du composé **21** le long de l'axe *b* représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules sont représentées sous forme de sphères de van der Waals. Les molécules incluses de toluène ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

3.5.2 Analyse structurale 2,2'',7,7''-tétrahydroxydispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (19)

Tableau 3.7. Données cristallographiques du cristal du composé **19** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	12,6070(12) Å	
<i>b</i>	14,3243(14) Å	
<i>c</i>	15,153(2) Å	
α	111,586(7)°	
β	108,275(6)°	
γ	98,842(5)°	
Volume	2301,2(5) Å ³	
Densité (calculée)	1,274 g/cm ³	
R_1	0,0665	
wR_2	0,1583	

Les cristaux du composé **19** ont été obtenus par diffusion lente d'hexanes dans une solution d'acétate d'éthyle. Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de huit molécules du composé **19** et six molécules d'acétate d'éthyle partiellement désordonnées. La géométrie du squelette moléculaire est quasiment identique à celle de l'hydrocarbure non-substitué.

Deux molécules du composé **19** s'associent par le biais de ponts hydrogène impliquant deux groupements hydroxyles (distance $O\cdots H = 2,160(2) \text{ \AA}$). L'angle formé par les atomes $O-H\cdots O$ est de $140,5(2)^\circ$. L'hydrogène du groupement hydroxyle receveur, n'étant pas impliqué dans cette dernière interaction, s'engage avec l'oxygène de la fonction carbonyle du solvant pour former un autre pont hydrogène avec une courte distance $H\cdots O$ de $1,859(2) \text{ \AA}$. Ces deux dernières interactions sont illustrées à la Figure 3.29.

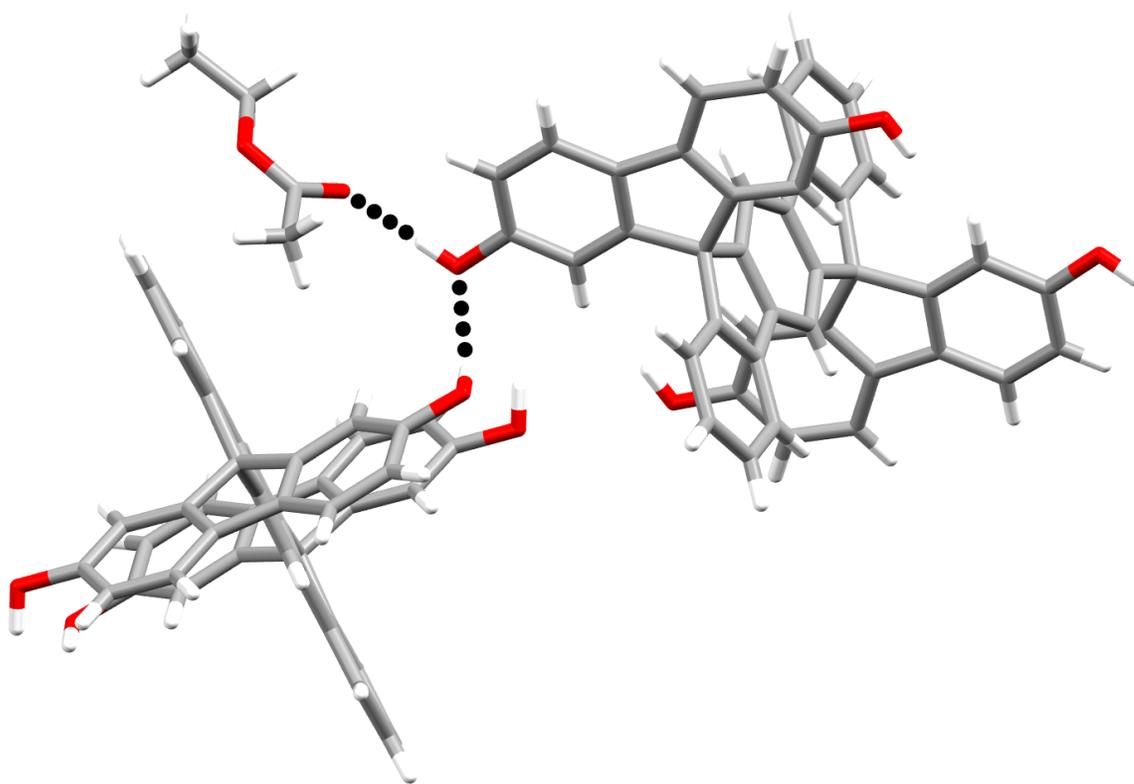


Figure 3.29. Vue de la structure du composé **19** démontrant deux ponts hydrogène différents de type $O-H\cdots O$. Le premier est entre deux molécules **19** (distance $O\cdots H = 2,160(2) \text{ \AA}$) et le deuxième est entre une molécule de **19** et le solvant (distance $O\cdots H$ de $1,859(2) \text{ \AA}$). Les deux ponts hydrogène sont représentés par les lignes pointillées. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

Le solvant participe activement à la cohésion cristalline par le biais de ponts hydrogène avec les deux autres groupements hydroxyles. En effet, deux des quatre groupements hydroxyles sur chaque molécule participent exclusivement dans des ponts hydrogène avec l'acétate d'éthyle, agissant à la fois comme donneur de pont hydrogène avec l'oxygène de la fonction carbonyle (distance $O\cdots H = 1,934(2)$ Å) et comme receveur de pont hydrogène faible de type $C-H\cdots O$ (distance $H\cdots O = 2,614(2)$ Å).

Plusieurs interactions $C-H\cdots\pi$ sont également présentes de façon à assurer la cohésion moléculaire. Quatre interactions présentant des distances $C-H\cdots$ centroïde variant de $2,560(2)$ à $3,289(2)$ Å avec des angles $C-H\cdots$ centroïdes variant de $163,95(2)$ à $137,49(2)^\circ$ sont observables. Les distances de ces interactions sont encore une fois très variables et, bien qu'elles soient individuellement de faible intensité, participent collectivement à la cohésion moléculaire. Deux de ces interactions sont représentées à la Figure 3.30.

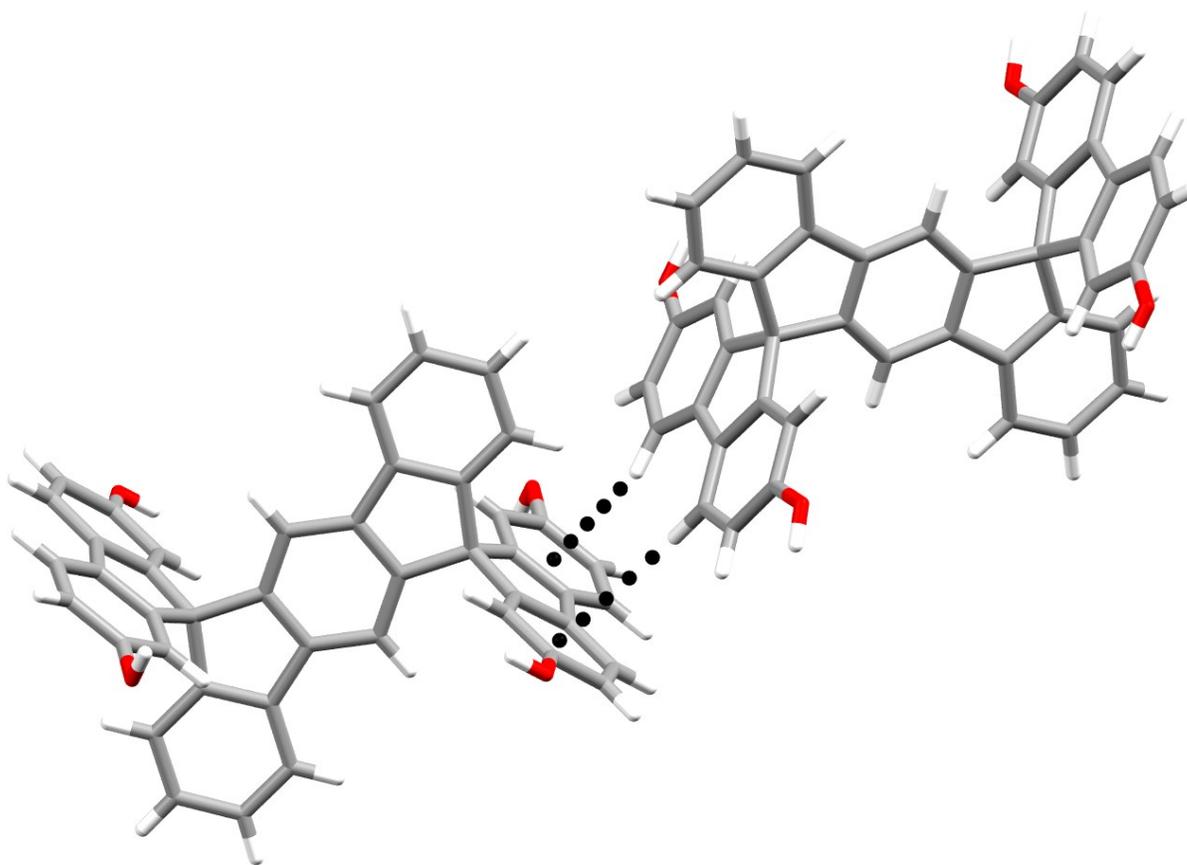


Figure 3.30. Vue de la structure du composé **19** démontrant deux interactions C-H... π différentes (distance H...centroïde de 2,560(2) Å et de 3,163(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses d'acétate d'éthyle ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

En regardant l'empilement moléculaire, il est possible d'apercevoir des canaux le long de l'axe *b* avec une coupe transversale de 4,09 x 2,54 Å² qui offrent un espace accessible au solvant de 41% (Figure 3.31). Cette valeur de porosité est similaire à celle de 43% observée dans le cas du 3,3',6,6'-tétrahydroxy-9,9'-spirobi[9*H*-fluorène] préalablement synthétisé dans le groupe Wuest et est de loin supérieur à la valeur de 28% obtenu dans le cas du tétrakis(4-hydroxyphényl)méthane.^{23,70}

⁷⁰ Fournier, J.-H.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 535-540.

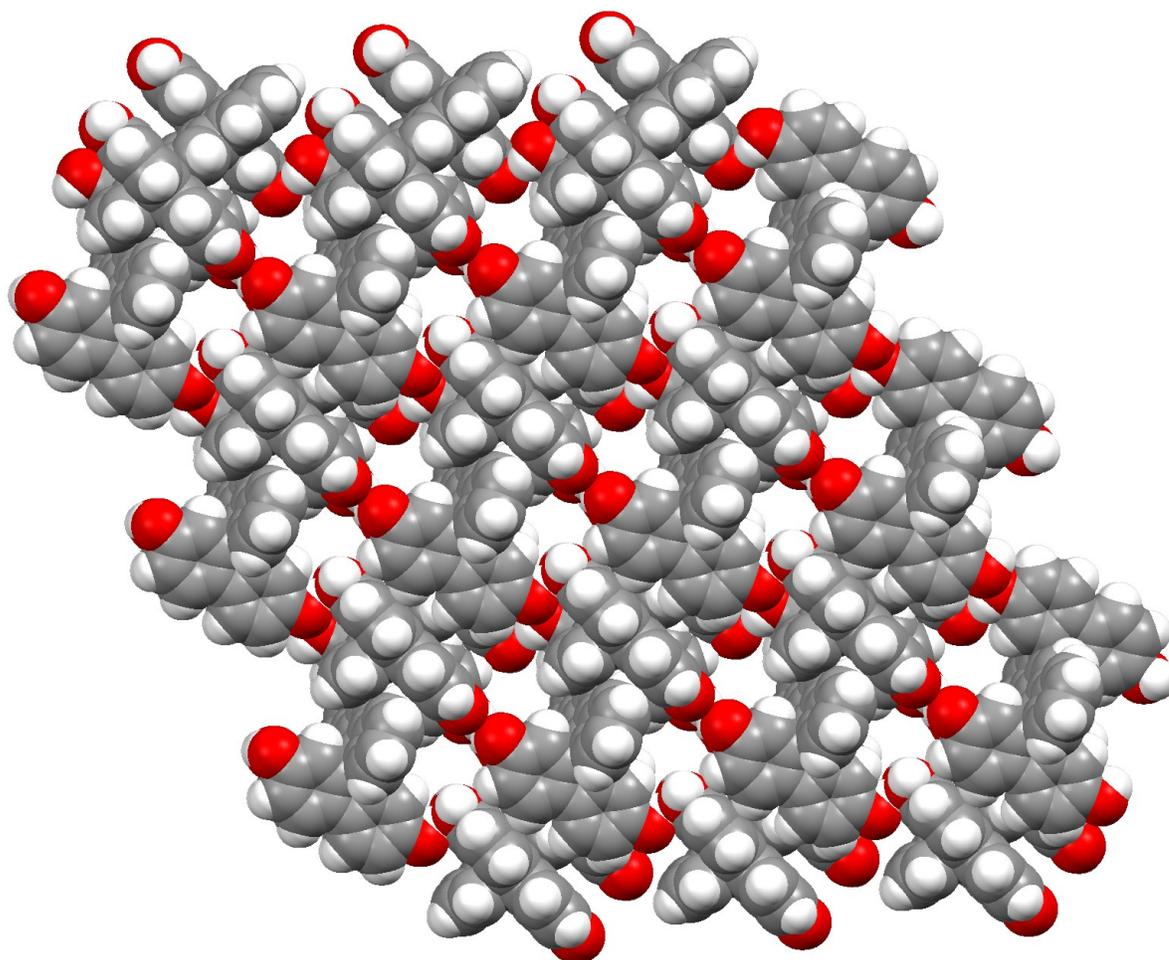


Figure 3.31. Vue le long de l'axe *b* représentant un empilement de 3 x 3 x 3 formé par le composé **19** illustrant les canaux accessibles au solvant. Les molécules incluses d'acétate d'éthyle ont été omises par soucis de clarté. Les atomes sont représentés sous forme de rayons de van der Waals. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène en rouge.

3.6 Analyse des composés tétracyano (10 et 16)

3.6.1 Interaction impliquant les groupements nitrile

Les groupements nitrile peuvent agir en tant que groupe de reconnaissance et jouer un rôle important dans l'agencement cristallin en formant des interactions faibles. Il existe différents motifs (Figure 3.32) mettant en jeu des fonctions nitrile:^{24,71}

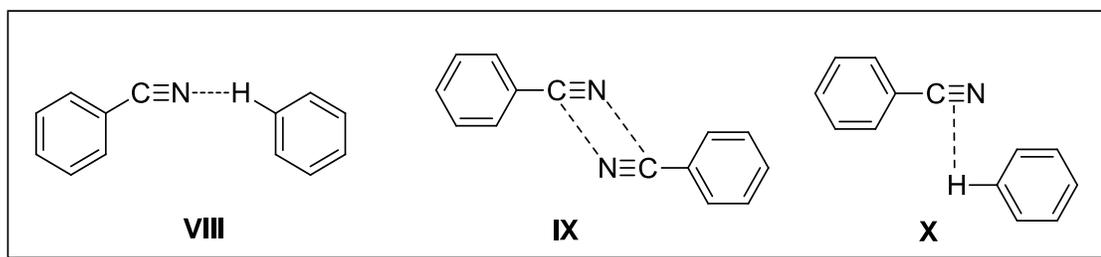


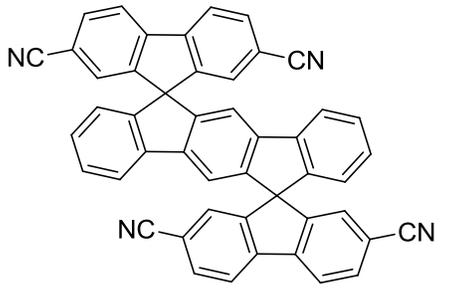
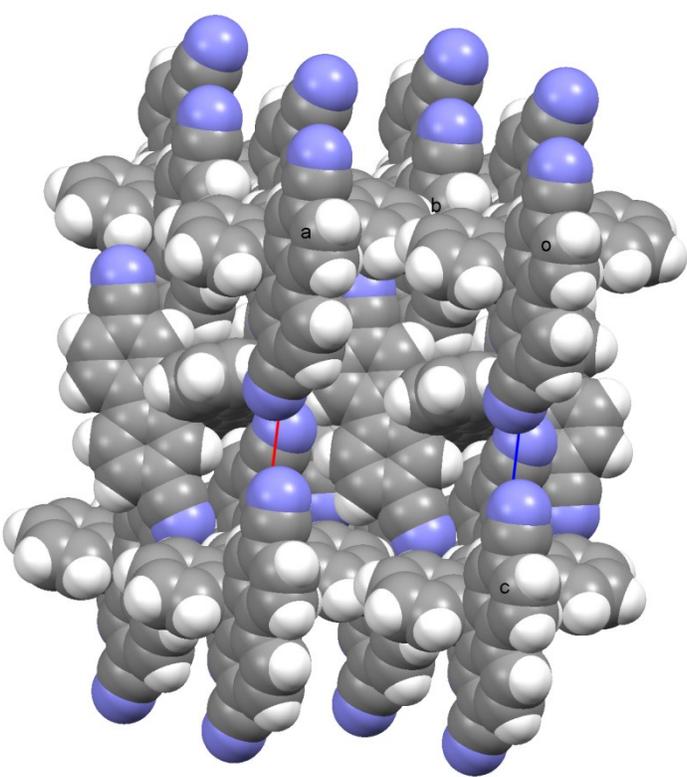
Figure 3.32. Motifs d'interaction sélectionnés mettant en jeu la fonction nitrile.

Les groupements nitrile peuvent jouer différents rôles dans l'arrangement cristallin dépendant des atomes avec lesquels ils interagissent.⁷⁰ Dans le cas des structures abordées, le motif **VIII** est celui qui est représenté, où la fonction nitrile agit en tant qu'accepteur de pont hydrogène de faible intensité. Le motif **IX** illustre l'interaction complémentaire de deux groupements nitrile alors que dans le motif **X** la liaison triple de la fonction nitrile agit en tant qu'accepteur de pont hydrogène. Ces deux derniers motifs ne sont pas observés dans les structures présentées.

⁷¹ Ojala, C. R.; Ojala, W. H.; Britton, D. J. *Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 464-469.

3.6.2 Analyse structurale du 2,2'',7,7''-tétracyanodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**10**)

Tableau 3.8. Données cristallographiques du cristal du composé **10** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	11,3283(1) Å	
<i>b</i>	12,3375(2) Å	
<i>c</i>	16,4912(2) Å	
α	86,444(1)°	
β	86,444(1)°	
γ	65,326(1)°	
Volume	2088,73(5) Å ³	
Densité (calculée)	1,270 g/cm ³	
<i>R</i> ₁	0,0507	
<i>wR</i> ₂	0,1358	

Les cristaux du composé **10** ont été obtenus en refroidissant une solution dans le tétrahydrofurane (THF). Les cristaux obtenus appartiennent au système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de dix molécules du composé **10** possédant deux symétries différentes et quatre molécules de THF partiellement désordonnées.

Les groupements nitrile sont tous impliqués dans des interactions de type C-H...N selon le motif **VIII** de la Figure 3.32. Tout d'abord, une première fonction nitrile interagit avec un hydrogène libre sur le cycle central de l'unité indénofluorényle d'une molécule voisine de symétrie différente comme représenté à la Figure 3.33. La distance H...N de cette interaction est de 2,494(2) Å. Une deuxième interaction similaire met en jeu un hydrogène sur le cycle terminal de l'unité indénofluorényle (distance H...N = 2,538(2) Å). Chaque molécule participe à deux paires d'interactions avec deux molécules voisines, la symétrie de cette molécule dictant si elle agit en tant que receveur ou donneur de pont hydrogène faible. Ces interactions assurent la cohésion le long du plan *bc* du cristal.

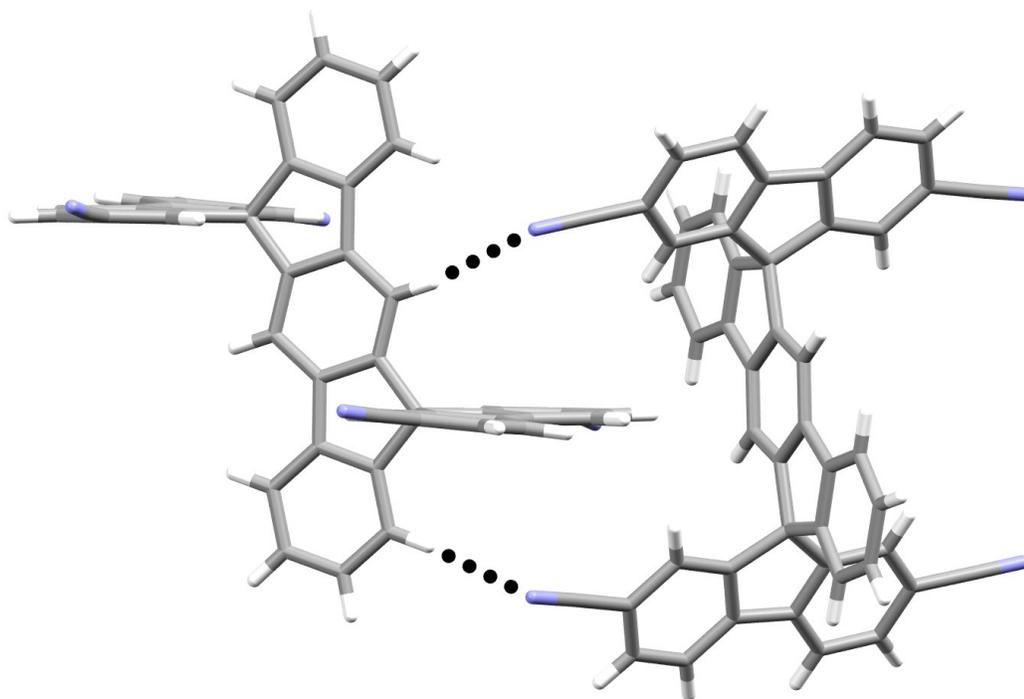


Figure 3.33. Vue de la structure du composé **10** démontrant deux interactions C-H...N différentes (distance H...N de 2,494(2) Å et de 2,538(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Dans le cas des molécules qui agissent comme donneur de pont hydrogène à la Figure 3.33, leurs fonctions nitrile interagissent également selon des patrons d'interaction C-H...N. Les quatre fonctions nitrile forment des interactions de type C-H...N avec les hydrogènes en position *ortho* et *méta* des fonctions nitrile des molécules de symétrie différente. Les distances de ces interactions sont respectivement de 2,523(2) et de 2,597(2) Å pour les positions *ortho* et *méta* (Figure 3.34). Dans ce cas-ci, chaque molécule agissant comme donneur de pont hydrogène interagit avec quatre molécules différentes de façon à assurer la cohésion moléculaire le long de l'axe *c* (Figure 3.34).

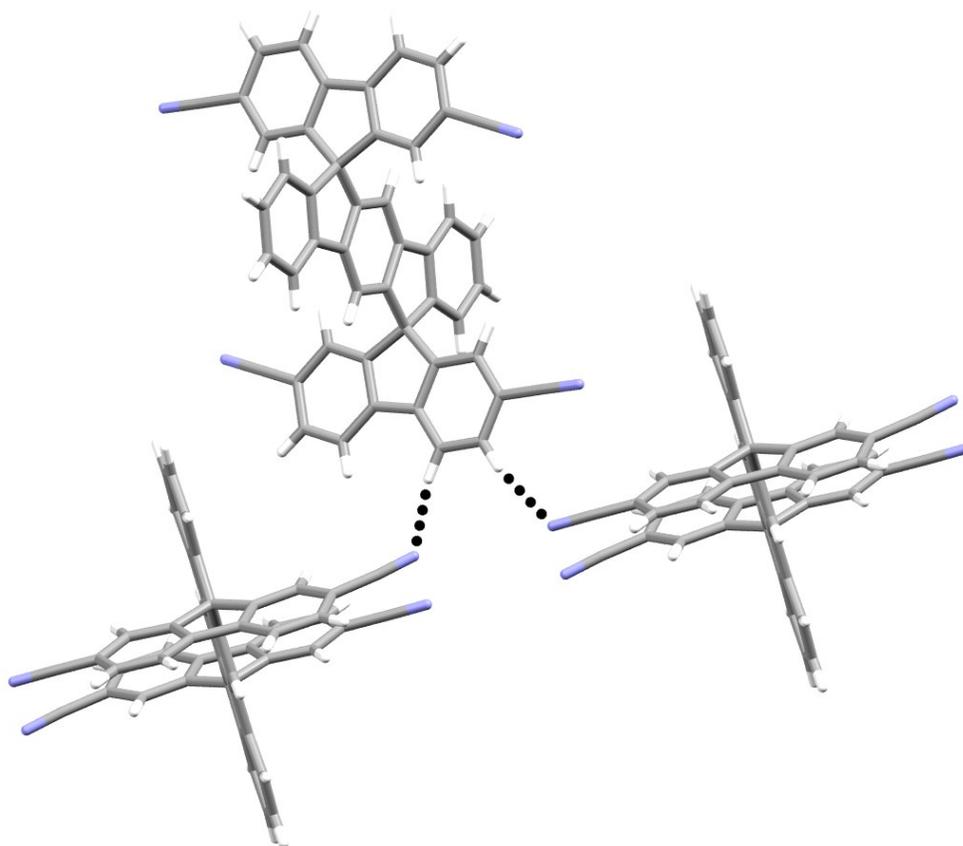


Figure 3.34. Vue de la structure du composé **10** démontrant deux interactions C-H...N (distances H...N 2,523(2) et 2,597(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Chaque molécule participe donc à un total de huit interactions de type C-H...N, agissant comme donneur et receveur à quatre reprises avec des molécules voisines de symétrie différente. Des interactions aromatiques de type C-H... π et d'empilement- π de type face-à-face décalée entre deux molécules de même symétrie sont également présentes et aident la cohésion moléculaire. Le type d'interaction observé pour chaque molécule dépend de sa symétrie. Tout d'abord, des interactions C-H... π impliquent les hydrogènes en positions 2' et 8' sur des unités indénofluorényles et les cycles aromatiques des unités fluorényles (distance H...centroïde de 2,922(2) Å). Cette interaction, représentée à la Figure 3.35, assure la cohésion le long du plan *ab*. Chaque molécule impliquée établit deux paires d'interactions avec deux molécules voisines différentes.

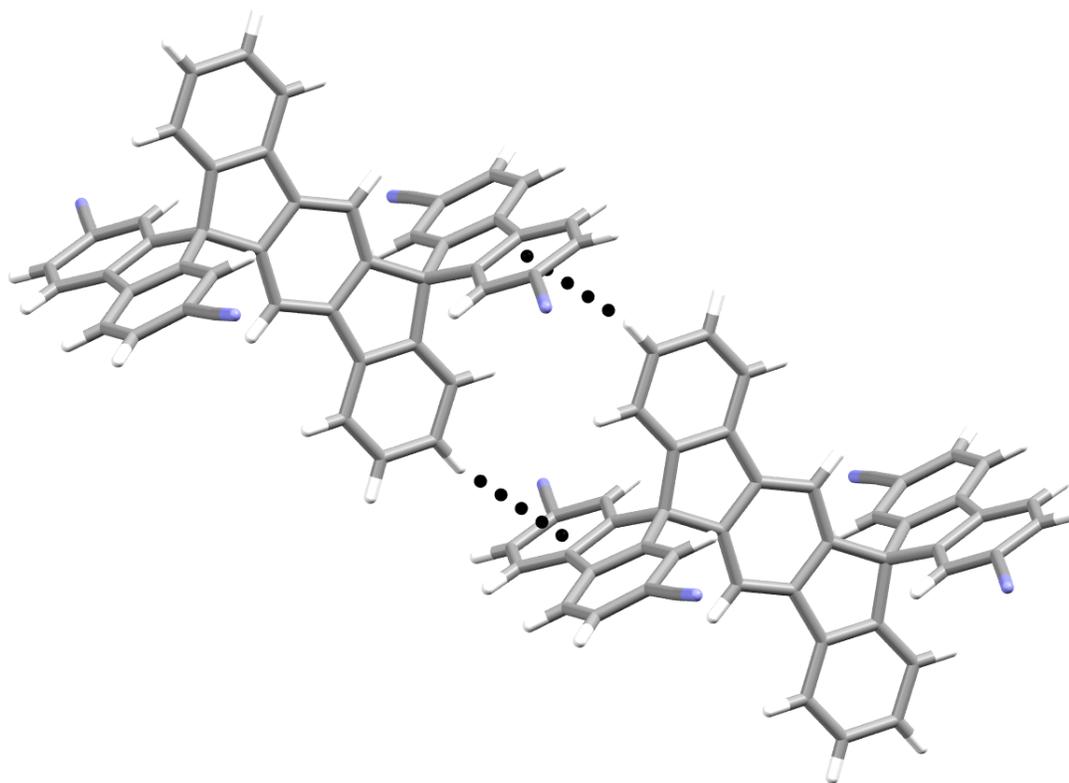


Figure 3.35. Vue de la structure du composé **10** démontrant deux interactions de type C-H... π (distance H...centroïde = 2,922(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Pour les molécules de symétrie différente à celles représentées à la Figure 3.35, l'empilement- π de type face-à-face décalée est utilisé pour assurer la cohésion cristalline le long de l'axe a . Le décalage important entre les deux cycles aromatiques rend l'utilisation de la distance centroïde-centroïde inadéquate pour décrire cette interaction puisque le recouvrement n'est présent que sur une petite partie des cycles aromatiques. L'emploi de la distance $C_{Ph}\cdots C_{Ph}$ de 3,042(2) Å, en utilisant les deux carbones les plus rapprochés, apparaît donc plus approprié dans ce cas-ci (interaction non représentée). L'espace accessible au solvant pour ce réseau est de 27%, ce qui est de loin inférieur à la valeur de 42% obtenue pour le 2,2',7,7'-tétracyano-9,9'-spirobi[9H-fluorène], molécule qui

fut préalablement synthétisée et cristallisée (à partir d'un mélange d'hexanes et de chloroforme) dans le groupe Wuest.²⁴ Mis à part le solvant de cristallisation qui est différent, les interactions faibles impliquées ne sont pas les mêmes. Alors que dans le cas du 2,2',7,7'-tétracyano-9,9'-spirobi[9*H*-fluorène] les interactions aromatiques prédominent, elle ne semblent jouer ici qu'un rôle secondaire alors que les interactions C-H...N sont d'une importance accrue. Ceci semble indiquer encore une fois que la forme du squelette moléculaire défavorise grandement les interactions purement aromatiques, même si cela ne se traduit pas nécessairement par une organisation moléculaire moins compacte. La Figure 3.36 illustre les canaux formés le long de l'axe *a* avec une coupe transversale de 4,12 x 3,33 Å².

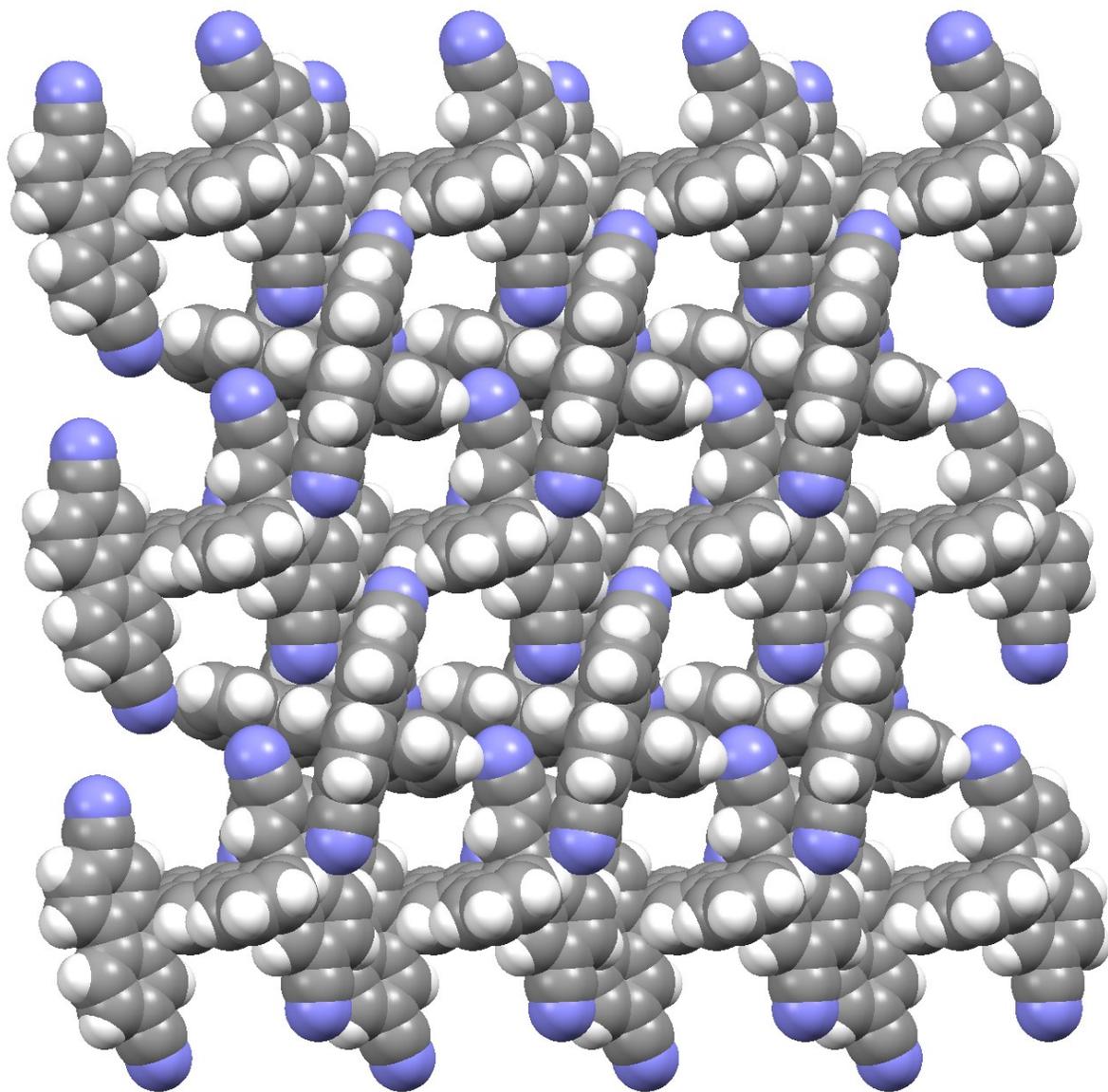
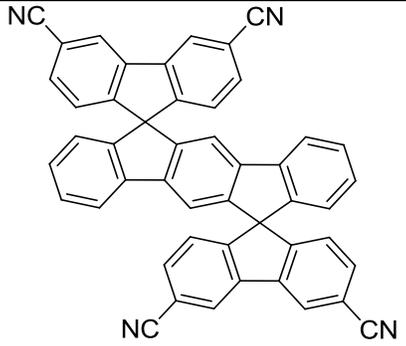
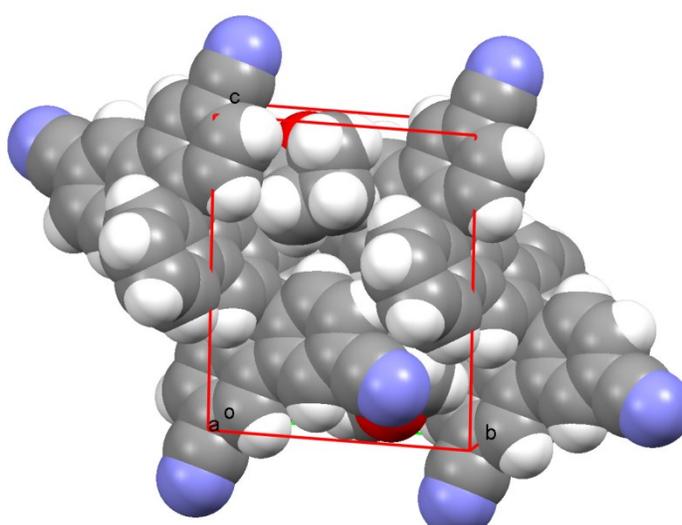


Figure 3.36. Vue le long de l'axe a représentant un empilement de $3 \times 3 \times 2$ du réseau formé par le composé **10** illustrant les canaux accessibles au solvant. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes sont représentés sous forme sphères de van der Waals. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

3.6.3 Analyse structurale du 3,3',6,6''-tétracyanodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (16)

Tableau 3.9. Données cristallographiques du cristal du composé **16** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	8,3857(1) Å	
<i>b</i>	10,3680(1) Å	
<i>c</i>	12,4179(2) Å	
α	92,458(1)°	
β	99,285(1)°	
γ	102,426(1)°	
Volume	1036,16(2) Å ³	
Densité (calculée)	1,285 g/cm ³	
<i>R</i> ₁	0,0468	
w <i>R</i> ₂	0,1248	

Les cristaux du composé **16** ont été obtenus en refroidissant une solution dans le tétrahydrofurane (THF). Il s'agit d'un système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de deux molécules du composé **16** et deux molécules de THF. Comme c'est le cas pour le composé **10**, chaque fonction nitrile est impliquée dans des ponts hydrogène de type C-H...N. La première interaction de ce type est représentée à la Figure 3.37 et met en jeu l'hydrogène en *ortho* du groupement nitrile

pour une distance H...N de 2,681(2) Å. Chaque molécule agit en tant que receveur et donneur à deux reprises avec deux molécules voisines. L'angle formé par les atomes C-H...N de 129,57(2)°, supérieur à tous les angles observés pour les interactions analogues discutées jusqu'à présent, fournit une explication sur la distance interatomique relativement élevée pour cette interaction.

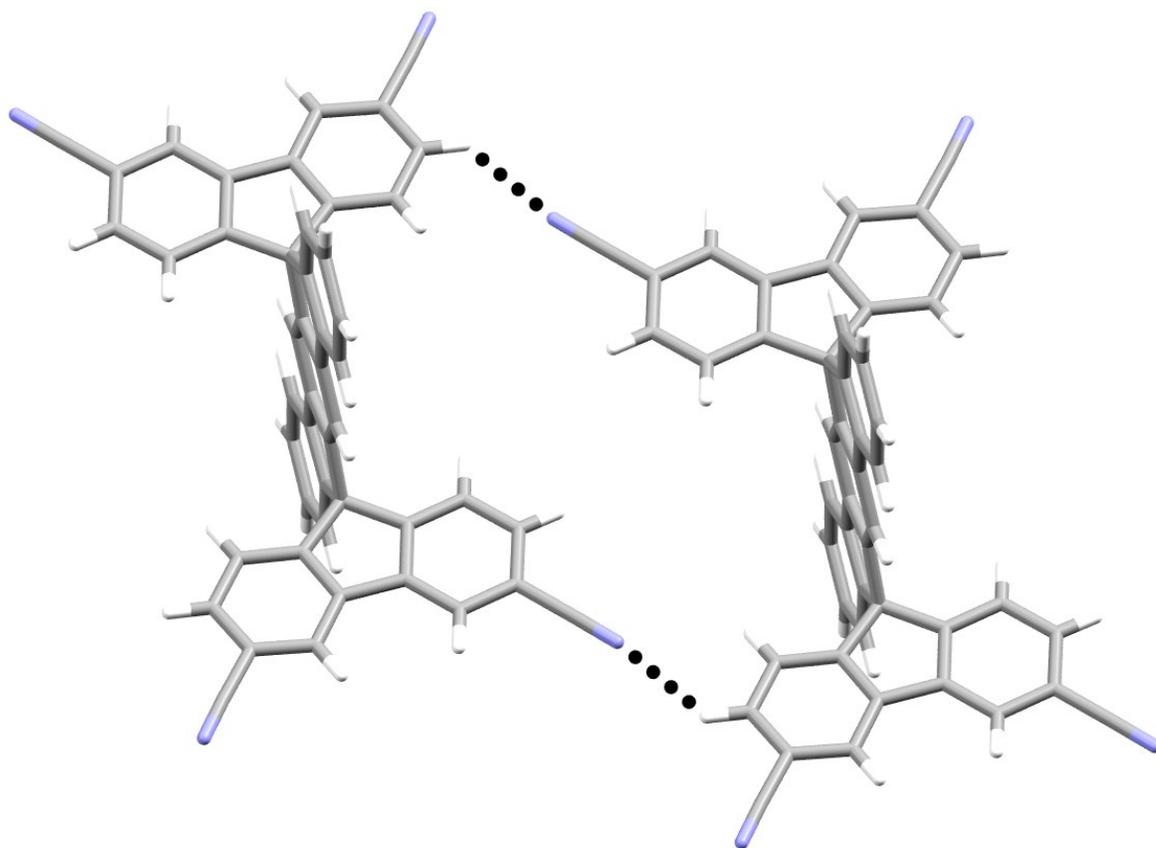


Figure 3.37. Vue de la structure du composé **16** démontrant deux interactions de type C-H...N (distance H...N 2,681(2) Å) représentée par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Une interaction analogue impliquant les hydrogènes sur le cycle centrale de l'unité indénofluorényle peut être observée à la Figure 3.38 avec une distance H...N de 2,572(2) Å, distance similaire à l'interaction précédente. Encore une fois, chaque molécule

participe à quatre interactions, deux fois en tant que donneur et deux autres en tant que receveur de ponts hydrogène faible. Cette interaction assure la cohésion cristalline le long de l'axe *c*. La légère torsion (angles dièdres de $157,45(2)^\circ$ et $162,15(2)^\circ$) au niveau des groupements nitrile semble favoriser cette interaction en permettant un meilleur alignement de l'atome d'azote dans le plan du lien C-H diminuant ainsi la distance interatomique (angle $C-H\cdots N = 174,99(2)^\circ$).

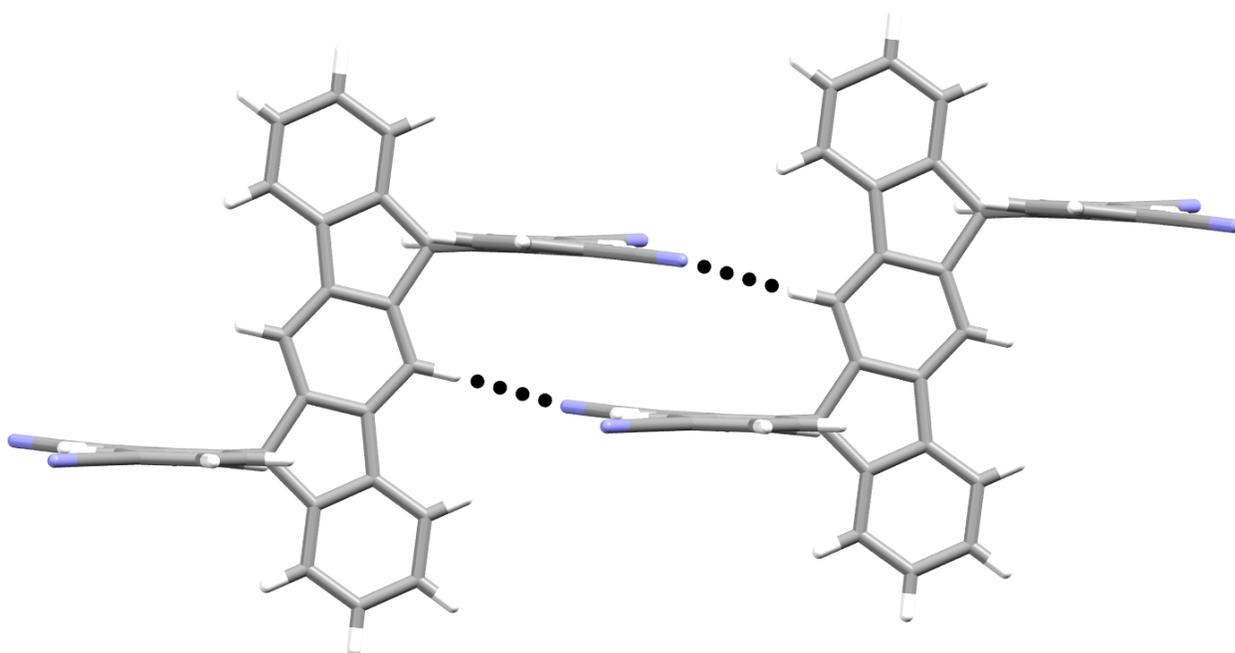


Figure 3.38. Vue de la structure du composé **16** démontrant deux interactions de type $C-H\cdots N$ (distance $H\cdots N$ $2,572(2)$ Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Des interactions de type $C-H\cdots\pi$ assurent la cohésion le long de l'axe *b* avec une distance $H\cdots$ centroïde de $2,709(2)$ Å, ce qui est légèrement plus court que la distance de $2,922(2)$ Å observée dans la structure précédente. Cette fois-ci, les hydrogènes en position *ortho* des

groupements nitrile interagissent avec les cycles aromatiques terminaux de l'unité centrale indénofluorényle. Cette interaction est représentée à la Figure 3.39.

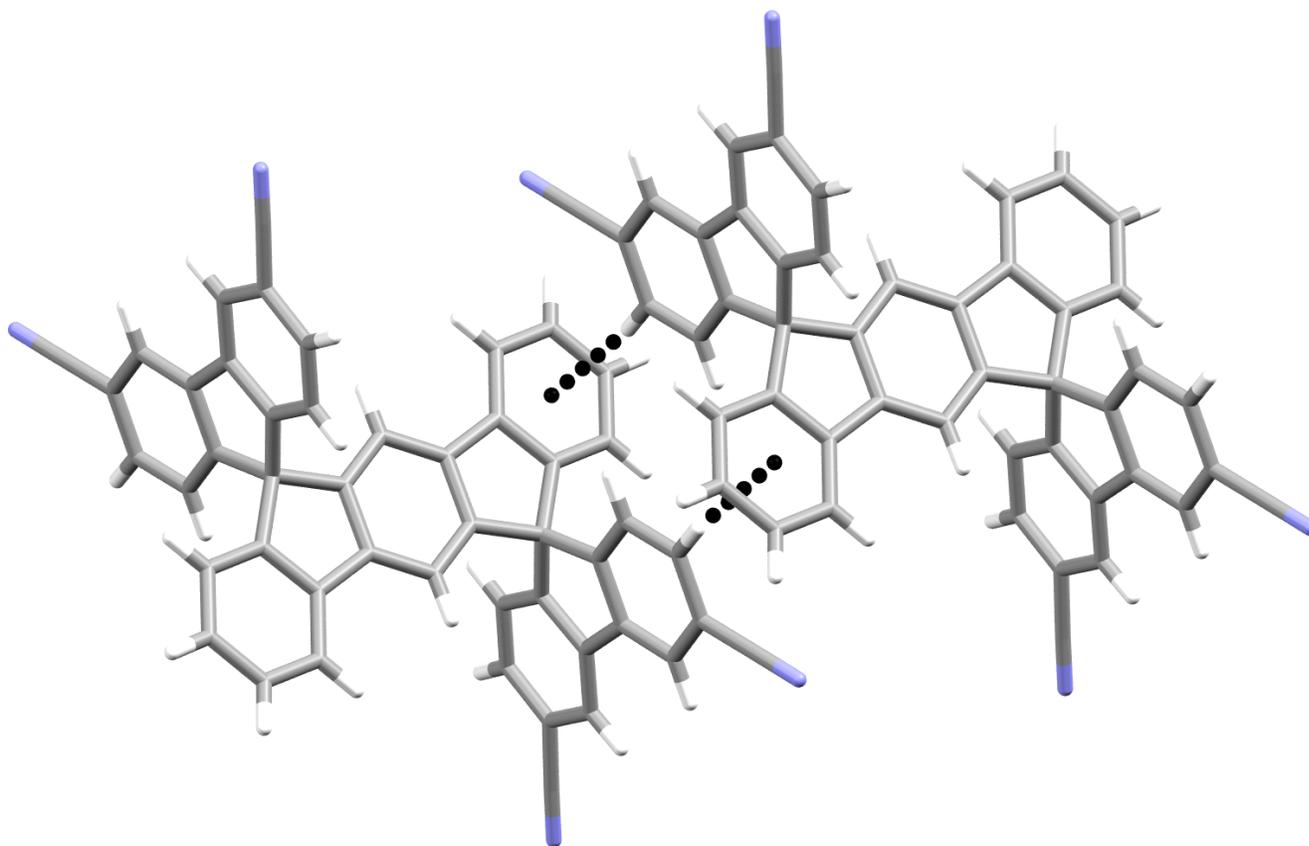


Figure 3.39. Vue de la structure du composé **16** démontrant les interactions de type C-H...N (distance H...centroïde 2,709(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de THF ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

On ne remarque aucun empilement- π important dans le réseau cristallin à l'exception d'un léger recouvrement impliquant une fraction de deux cycles terminaux d'unités indénofluorényles voisines avec une distance $C_{Ph}\cdots C_{Ph}$ de 3,330(2) Å. Considérant le décalage important entre les deux cycles, la distance $C_{Ph}\cdots C_{Ph}$ est encore une fois plus adéquate que la distance centroïde...centroïde pour décrire cette dernière interaction. Les

interactions prédominantes dans ce réseau semblent à nouveau être de type C-H...N avec deux interactions distinctes observables. Chaque molécule participe quatre fois à chacune de ces deux interactions, huit interactions au total, impliquant par le fait même tous les groupements nitrile de la molécule. L'espace accessible au solvant dans cette structure est de 28%, ce qui est similaire au 27% observé pour le 2,2'',7,7''-tétracyanodispiro[9*H*-fluorène-9,6'(12'*H*)-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-[9*H*]fluorène] (**10**). Cependant, dans cette structure, il n'y a pas de canaux de taille appréciable mais plutôt des pochettes isolées qui contiennent des molécules de solvant.

3.7 Analyse du composé tétrakisdiaminotriazinyle (11)

3.7.1 Interactions des groupements diaminotriazinyles (DAT)

Les groupements diaminotriazinyles (DAT) sont parmi les groupes de reconnaissance les plus utilisés dans le domaine de la chimie supramoléculaire puisqu'ils offrent une grande variété d'interactions possibles.^{23,24,72,73,74}

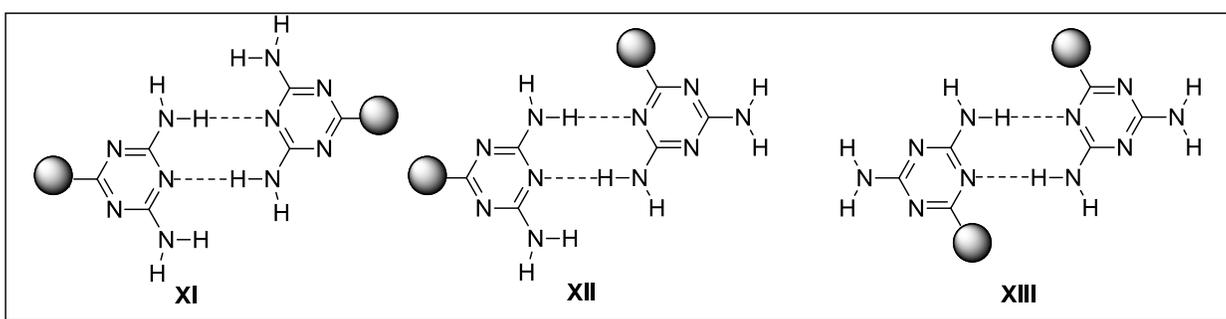


Figure 3.40. Motifs d'interaction mettant en jeu les groupements diaminotriazinyles.

Chacun de ces motifs d'interaction implique deux ponts hydrogène entre les unités DAT pouvant se positionner soit face-à-face (motif **XI**), face-à-coté (motif **XII**) ou bien coté-à-coté (motif **XIII**).

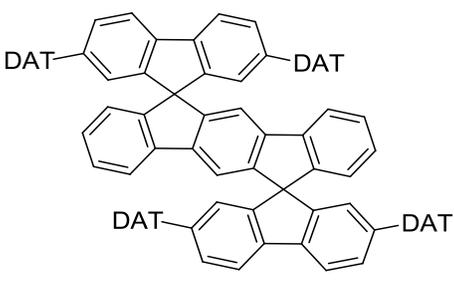
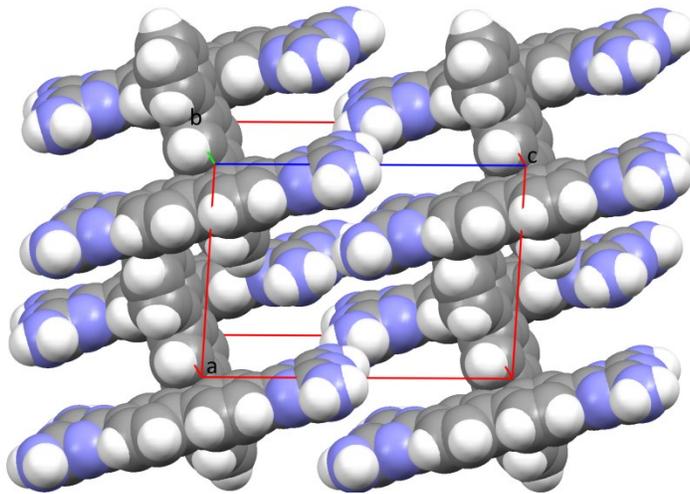
⁷² Duong, A.; Maris, T.; Lebel, O.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1333-1341.

⁷³ Helzy, F.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1547-1553.

⁷⁴ Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1776-1787.

3.7.2 Analyse structurale du tecton 2,2'',7,7''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (11)

Tableau 3.10. Données cristallographiques du cristal du composé **11** et représentation sous forme de sphères de van der Waals de la maille élémentaire. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

		
Système cristallin	Triclinique	
Groupe d'espace	<i>P</i> -1	
<i>a</i>	11,7748(15) Å	
<i>b</i>	14,6484(19) Å	
<i>c</i>	16,7180(22) Å	
α	80,848(6)°	
β	88,264(6)°	
γ	79,230(6)°	
Volume	2796,7(6) Å ³	
Densité (calculée)	1,293 g/cm ³	
R_1	0,0614	
wR_2	0,2141	

Les cristaux du composé **11** ont été obtenus par diffusion lente du benzène dans une solution dans le diméthyl sulfoxyde. Il s'agit d'un système cristallin triclinique dans le groupe d'espace *P*-1. La maille élémentaire est composée de quatre molécules de **11** ainsi que dix molécules de diméthyl sulfoxyde partiellement désordonnées. L'interaction prédominante dans l'agencement cristallin implique deux groupements DAT se positionnant face-à-face (motif **XI**, Figure 3.40). Chaque groupement DAT interagit de la

même façon pour former quatre couples d'interaction analogues par molécule. Il est possible de remarquer une légère différence au niveau de la distance d'interaction, une paire d'interactions possédant une distance H...N de 2,082(2) Å et l'autre de 2,133(2) Å. Ces quatre interactions parallèles assurent une cohésion le long de l'axe *c* et sont représentées à la Figure 3.41.

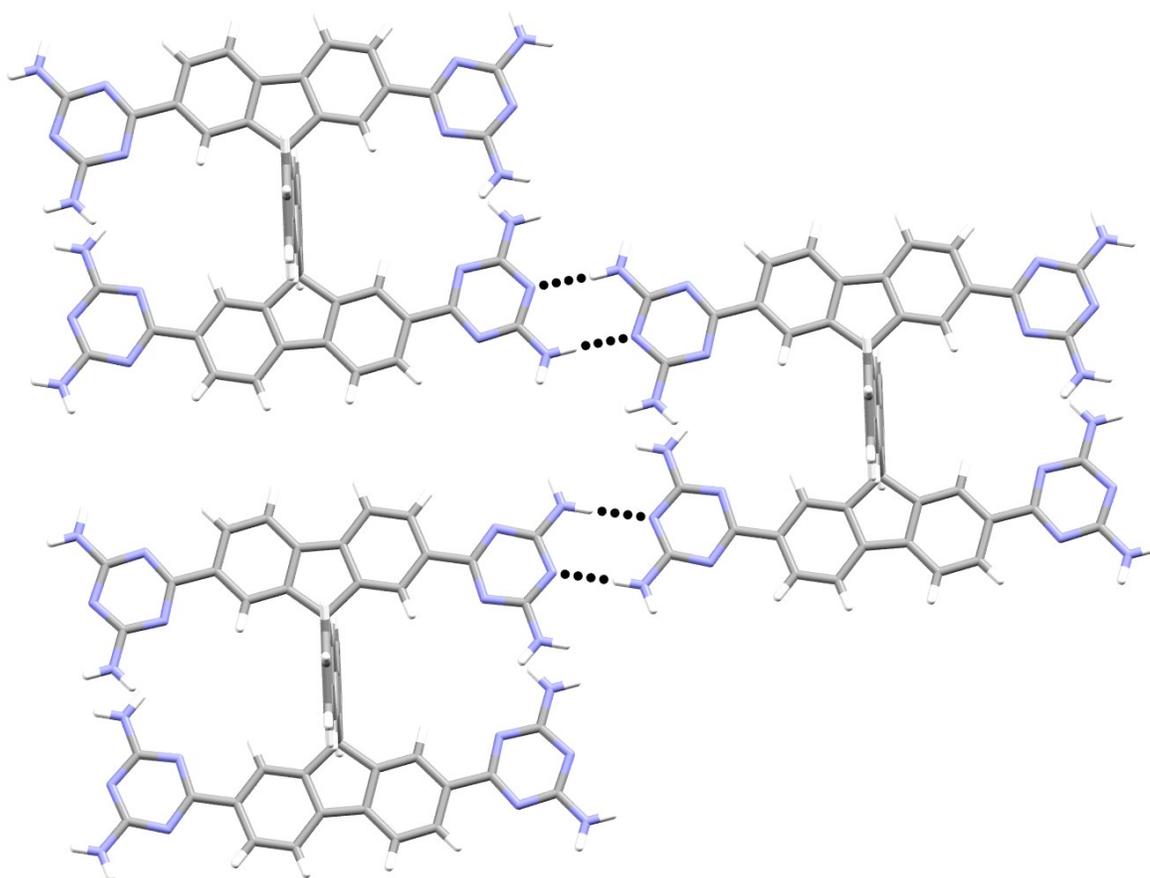


Figure 3.41. Vue de la structure du composé **11** démontrant les interactions de type face-à-face (motif **XI**) (distances H...N de 2,082(2) et 2,133(2) Å) représentées par les lignes pointillées. Les molécules incluses de DMSO ont été omises par soucis de clarté. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Il est également possible de remarquer plusieurs ponts hydrogène formés entre les molécules de solvant et le composé **11** avec des distances variant de 2,016(2) à 2,234(2) Å. Les groupements NH₂ qui ne sont pas impliqués dans les interactions entre deux groupements DAT participent plutôt à ces ponts hydrogène qui sont au nombre de douze pour chaque molécule. L'espace accessible au solvant pour cette structure est de 67%, ce qui est légèrement supérieur au composé analogue obtenu à partir d'un cœur spirobifluorène, soit le 2,2',7,7'-tétra(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)-9,9'-spirobi[9H-fluorène] qui présente un volume libre de 60%.²³ On peut remarquer deux types de canaux dans le réseau cristallin, le long de l'axe *b* (Figure 3.42) ainsi que le long de l'axe *c* (Figure 3.43) avec des coupes transversales de 11,44 x 2,39 Å² et de 13,43 x 2,86 Å² respectivement.

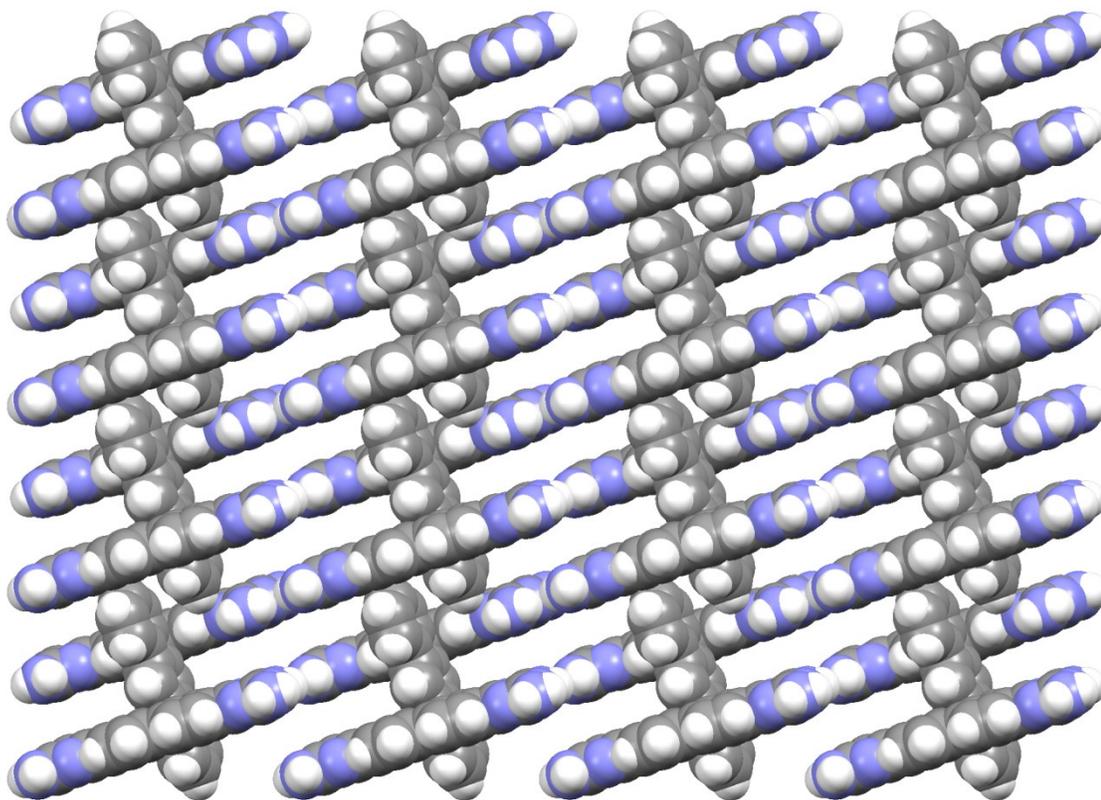


Figure 3.42. Vue de la structure du composé **11** le long de l'axe *b* représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules de DMSO ont été omises par soucis de clarté. Les atomes sont représentés sous forme de sphères de van der Waals. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

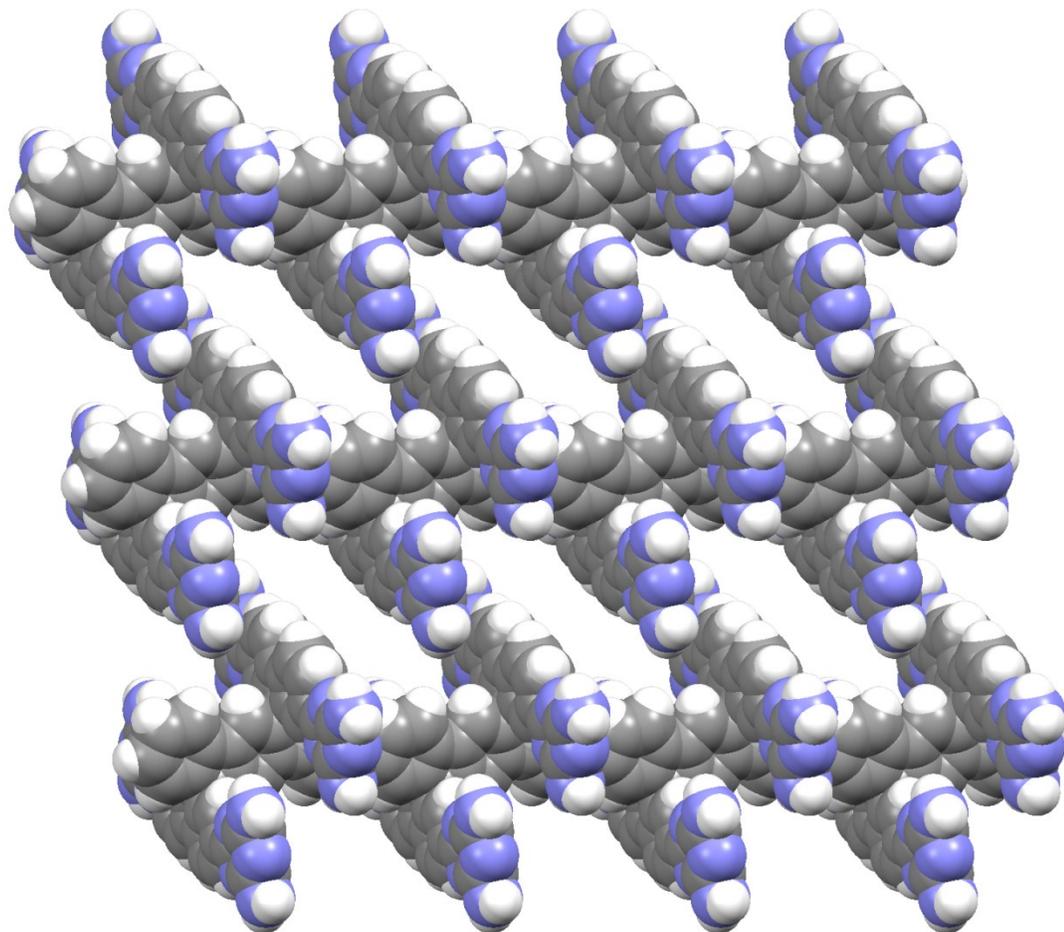


Figure 3.43. Vue de la structure du composé **11** le long de l'axe *c* représentant un empilement de 3 x 3 x 3. Les molécules de DMSO ont été omises par soucis de clarté. Les atomes sont représentés sous forme de sphères de van der Waals. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'azote en bleu.

Ceci clôt l'analyse des structures pour les composés synthétisés. Bien que les molécules étudiées soient principalement aromatiques, l'analyse de leurs structures a bien démontré que la forme en croix d'Onsager défavorise l'empilement compact en minimisant les interactions purement aromatiques et en forçant ainsi les molécules à adapter des structures poreuses. Plusieurs structures étudiées présentent des canaux de tailles appréciables pouvant accueillir des molécules invitées et il serait intéressant de vérifier si

les structures peuvent maintenir leur cristallinité lors d'expériences visant à échanger ou encore à retirer le solvant inclus dans les canaux.

Chapitre 4 : Conclusion et perspectives futures

Depuis quelques années, le domaine du génie cristallin fait l'objet d'un intérêt grandissant et les possibilités offertes par le contrôle de l'organisation moléculaire à l'état cristallin sont très attrayantes. En élaborant des molécules avec des cœurs moléculaires défavorisant l'empilement compact et en leur greffant diverses fonctions chimiques, qui agissent comme groupements de reconnaissance, il est possible de créer des réseaux cristallins avec des porosités sans cesse croissantes pouvant accueillir des molécules invitées. Cependant, le domaine étant relativement jeune, notre habileté à prévoir les motifs d'organisation qui seront adoptés par les molécules lors de la cristallisation reste primitive. En ce sens, l'étude présentée ici permet d'accroître notre compréhension du sujet et nous permet de tirer des conclusions intéressantes.

Les cœurs moléculaires en forme de croix d'Onsager, notamment les spirobifluorènes, sont bien connus pour avoir une faible propension à s'empiler de façon compacte. Le groupe Wuest a déjà étudié de façon préliminaire les diverses possibilités offertes par ce cœur moléculaire dans la création de réseaux cristallins supramoléculaires non compacts maintenus par des interactions faibles. Selon les interactions observées dans les motifs d'organisation cristalline, il apparaissait très plausible que l'extension du cœur moléculaire, impliquant un éloignement des groupes de reconnaissance, pourrait mener à un accroissement de la porosité des réseaux cristallins tout en maintenant la même rigidité structurale. Les cœurs moléculaires de type dispirofluorène-indénofluorényle sont une extension directe des cœurs moléculaires spirobifluorényles. Le dispirofluorène-

indénofluorène possède une unité centrale allongée par rapport au spirobifluorène tout en maintenant la même topologie en croix d'Onsager et en ce sens correspond au cœur moléculaire idéal pour vérifier l'hypothèse énoncée précédemment.

Dans notre étude, nous avons présenté la synthèse de neuf dérivés possédant un cœur moléculaire dispirofluorène-indénofluorényle, huit d'entre eux étant des nouvelles molécules. Ces neuf molécules ont ensuite été cristallisées et leur structure cristalline étudiée en détail de façon à bien identifier les interactions intermoléculaires impliquées dans l'organisation moléculaire et par le fait même comprendre comment les réseaux cristallins sont maintenus. Le tableau 4.1 résume l'apport scientifique de notre étude.

Tableau 4.1. Sommaire des nouvelles molécules synthétisées et apport scientifique de chacune d'elle.

Molécule	Apport scientifique
Dispirofluorène-indénofluorène (5)	Structure 3D
2,2',2'',4',7,7'',8',10'-Octanitrodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (22)	Nouveau composé et structure 3D
9,9'-(1,1':4',1''-Terphényl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9H-fluorén-9-ol) (8)	Nouveau composé et structure 3D
2,2'',7,7''-tétrabromodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (9)	Nouveau composé et structure 3D
3,3'',6,6''-Tétrabromodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (15)	Nouveau composé et structure 3D
2,2'',7,7''-Tétraméthoxydispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (21)	Nouveau composé et structure 3D
2,2'',7,7''-Tétrahydroxydispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (19)	Nouveau composé et structure 3D
2,2'',7,7''-Tétracyanodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (10)	Nouveau composé et structure 3D
3,3',6,6''-Tétracyanodispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (16)	Nouveau composé et structure 3D
2,2'',7,7''-Tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9H-fluorène-9,6'(12'H)-indéno[1,2-b]fluorène-12',9''-[9H]fluorène] (11)	Nouveau composé et structure 3D

L'objectif de notre étude étant de vérifier si l'utilisation de cœur moléculaire dispirofluorène-indénofluorényle mène à une augmentation de la porosité, nous avons utilisé les mêmes groupes de reconnaissance, positionnés de façon analogue, à ceux utilisés auparavant avec les spirobifluorènes. L'étude détaillée des différentes structures cristallines démontrent que les cœurs dispirofluorène-indénofluorényles affichent une

remarquable capacité à s'organiser au niveau moléculaire en l'absence d'interaction purement aromatique, favorisant plutôt les interactions faibles entre les groupes de reconnaissance. La structure du dispirofluorène-indénofluorène (**5**) réussit à maintenir son réseau cristallin sans utiliser d'empilement- π mais en favorisant plutôt les ponts hydrogène faibles de type C-H $\cdots\pi$. Ce résultat confirme notre hypothèse quant à la faible capacité du cœur moléculaire dispirofluorène-indénofluorényle à s'empiler de façon efficace.

Cependant, l'analyse du volume accessible au solvant dans les structures cristallines ne démontre malheureusement qu'une augmentation modeste de cette propriété par rapport aux structures analogues à base de cœur moléculaire spirobifluorène. La porosité la plus élevée dans notre étude est de 67% pour le composé **11** alors que la valeur de porosité du composé analogue avec un cœur spirobifluorényle est de 60%. En ce sens, l'éloignement des groupes de reconnaissance et l'allongement du cœur moléculaire ne se traduit pas nécessairement par une augmentation importante de la porosité du réseau cristallin. Les molécules optent pour différentes interactions stabilisantes, principalement des interactions de type C-H $\cdots\pi$, qui assurent une cohésion moléculaire et diminuent l'espace accessible aux molécules invitées. Il serait donc intéressant, dans une étude future, de bloquer les positions impliquées dans les interactions C-H $\cdots\pi$ en remplaçant les hydrogènes par des groupes de reconnaissance. Cette modification pourrait potentiellement offrir des porosités accrues. Il serait également intéressant de vérifier si les structures cristallines présentées ici peuvent maintenir leur cristallinité lorsque le

solvant est retiré ou bien échangé pour d'autres molécules invitées. Ce résultat permettrait d'évaluer la force de cohésion des molécules et potentiellement d'ouvrir la porte à la création de nouveaux matériaux poreux avec des applications pratiques en séparation, en stockage des gaz ou en catalyse. En résumé, notre étude a démontré l'utilité du cœur dispirofluorène-indénofluorényle comme unité centrale dans des architectures moléculaires poreuses et a permis d'accroître notre compréhension quant à l'augmentation de la taille du cœur moléculaire sur la porosité des réseaux cristallins engendrés.

Bibliographie

- 1) Wilson, J. *Inverting The Pyramid: The History of Football Tactics*; Orion Books: London, 2009.
- 2) Wells, A. *Football and Chess: Tactics Strategy Beauty*; Hardinge Simpole Publishing, London, 2007.
- 3) Dave Joyner, *Poperfoto*.
- 4) Eddie Keogh, *Reuters*.
- 5) Nicola Perscheid.
- 6) Stryer, L.; Berg, J. M.; Tymoczko, J. L. *Biochemistry (5^e edition)*; W. H. Freeman: New York, 2002.
- 7) Dietrich, B.; Lehn, J.-M.; Sauvage, J.-P. *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1647-1658.
- 8) Rupar, P. A.; Staroverov, V. N.; Baines, K. M. *Science* **2008**, *322*, 1360-1363.
- 9) Rebek, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 10423-10424.
- 10) Sauvage, J.-P.; Collin, J.-P.; Durot, S.; Frey, J.; Heitz, V.; Sour, A.; Tock, C. C. R. *Chimie* **2010**, *13*, 315-328.
- 11) Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647-648.
- 12) Latimer, W. M.; Rodebush, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 1419-1433.
- 13) Pauling, L. *The Nature of The Chemical Bond and The Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry (3^e edition)*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1960.
- 14) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- 15) Kennard, O.; Taylor, R. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320-326.
- 16) Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120-126.
- 17) Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 5-19.
- 18) Ducharme, Y.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5787-5789.
- 19) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696-4700.
- 20) Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747-3754.
- 21) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12199-12120.
- 22) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
- 23) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762-1775.
- 24) Demers, E.; Maris, T.; Cabana, J.; Fournier, J.-H.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1237-1245.
- 25) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 2737-2738.
- 26) Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2005**, 5830-5837.
- 27) McGrail, B. P.; Tian, J.; Thallapally, P. K. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1909-1919.

- 28) Atwood, J. L.; Dalgarno, S. J.; Thallapally, P. K.; Barbour, L. J. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 236-245.
- 29) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 158-160. Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1776-1787.
- 30) Aujard, I.; Baltaze, J.-P.; Baudin, J.-B.; Cogné, E.; Ferrage, F.; Jullien, L.; Perez, E.; Prévost, V.; Qian, L. M.; Ruel, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8177-8188.
- 31) Mulder, B. M.; Blaak, R. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 5873-5884.
- 32) Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1227-1235.
- 33) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 48-76.
- 34) Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Oxford, 1997.
- 35) Tsuzuki, S.; Fujii, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2584-2594.
- 36) Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *31*, 2311-2321.
- 37) Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651-669.
- 38) Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
- 39) Jennings, W. B.; Farrell, B. M.; Malone, J. F. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 885-894.
- 40) Horhant, D.; Liang, J.-J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 257-260.1
- 41) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10055-10069.
- 42) Merlet, S.; Birau, M.; Wang, Z. Y. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2157-2159. Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.; Tokito, S.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2615-2617. Park, Y.; Lee, J.-H.; Jung, D. H.; Liu, S. H.; Lin, Y.
- 43) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723-6737.
- 44) Wu, R.; Schumm, J. S.; Pearson, D. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906-6921.
- 45) Poriel, C.; Ferrand, Y.; Juillard, S.; Le Maux, P.; Simonneaux, G. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 145-158.
- 46) Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4306-4322.
- 47) Weber, J.; Thomas, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334-6335. Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X.-H.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4924-4936. Jiang, W.-F.; Wang, H.-L.; Wang, A.-G.; Li, Z.-Q. *Syn. Lett.* **2008**, *38*, 1888-1895.
- 48) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *CrystEngComm* **2005**, *7*, 158-160.
- 49) Gagnon, E.; Maris, T.; Maly, K. E.; Wuest, J. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6603-6613.
- 50) Xin, B.; Liu, L.; Zhang, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3994-3997.

- 51) Ranger, M.; Leclerc, M. *Can. J. Chem.* **1998**, *8*, 1571-1577.
- 52) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3, 373-376.
- 53) Wakim, S.; Leclerc, M. *Synlett* **2005**, *8*, 1223-1234.1
- 54) Maly, K. E.; Maris, T.; Gagnon, E.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 461-466.
- 55) Okano, T.; Iwahara, M.; Kiji, J. *Synlett* **1998**, *3*, 243-244.
- 56) Cristau, H.-J.; Ouali, A; Spindler, J.-F.; Taillefer, M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2483-2492
- 57) Tschaen, D. M.; Desmond, R.; King, A. O.; Fortin, M. C.; Pipik, B.; King, S.; Verhoeven, T. R. *Syn. Commun.* **1994**, *24*, 887-890.
- 58) Bueno, F. G.; Chidambaram, R.; Mueller, R. H.; Waltermire, R. E. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5325-5328.
- 59) Sans, J.; Sundermeier, M.; Zapf, A.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6707-6710.
- 60) Epperson, J. R.; Bruce, M. A.; Catt, J. D.; Deskus, J. A.; Hodges, D. B.; Karageorge, G. N.; Keavy, D. J.; Mahle, C. D.; Mattson, R. J.; Ortiz, A. A.; Parker, M. F.; Takaki, K. S.; Watson, B. T.; Yevich, J. P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4601-4611.
- 61) Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Yao, Y.; Saudan, L.; Yang, H.; Yu-Hung, C.; Alemany, L. B.; Sasaki, T.; Morin, J.-F.; Guerrero, J. M.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4854-4864.
- 62) Fomina, N.; Bradforth, S. E.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6440-6447.
- 63) Lemaire, M.; Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- 64) Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001.
- 65) Douthwaite, R. E.; Taylor, A.; Whitwood, A. C. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2005**, *61*, 328-331.
- 66) Gagnon, E.; Maris, T.; Maly, K. E.; Wuest, J. D. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6603-6613.
- 67) van der Berg, J.-A.; Seddon, K. R. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 643-661.
- 68) Guru Row, T. N.; Prasanna, M. D. *Cryst. Eng.* **2000**, *3*, 135-154.
- 69) Pedireddi, V. R.; Reddy, D. S.; Goud, B. S., Craig, D. C.; Rae, A. D.; Desiraju, G. R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353-2360.
- 70) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535-540.
- 71) Ojala, C. R.; Ojala, W. H.; Britton, D. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 464-469.
- 72) Duong, A.; Maris, T.; Lebel, O.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 1333-1341.
- 73) Helzy, F.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1547-1553.

- 74) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1776-1787. For additional references on the use of diaminotriazines as recognition groups see: Ma, D.-L.; Che, C.-M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6133-6144. Chan, C.-W.; Mingos, M. P.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1753-1767. Bayer, F. M.; Tang, M.; Michels, R.; Schmidt, C.; Huber, K. *Langmuir* **2011**, *27*, 12851-12858.
- 75) SMART Version 5.630. Bruker Molecular Analysis Research Tools. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 2003.
- 76) SAINT Release 7.01. Integration Software for Single-Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 2004.
- 77) Sheldrick, G. M. *Program for the Solution of Crystal Structures and SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universitat Göttingen, Germany, 1997.
- 78) Sheldrick, G. M. SADABS, Bruker Area Detector Absorption Correction. Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719-1173, 2004.
- 79) SHELXTL Release 6.14. The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 1997.

Chapitre 5 : Experimental Section

5.1 General Information

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification unless otherwise indicated. Anhydrous and oxygen-free solvents were obtained by passing them through columns packed with activated alumina and supported copper catalyst (Glass Contour, Irvine, CA). Reactions requiring oxygen-free conditions were carried out under prepurified nitrogen, which was further dried by passing it through a column containing CaSO_4 .

Melting points were measured with a capillary melting point apparatus (Stuart, SMP10) at a heating rate of 2 °C/min and are uncorrected. Infrared spectra were recorded on a Thermo Scientific FTIR apparatus (Nicolet 6700) equipped with an ATR module (Thermo Scientific, Smart orbit). Proton (^1H) and carbon (^{13}C) NMR spectra were recorded on a Bruker AV-400 instrument at 400 MHz and 100.5 MHz, respectively. Proton (^1H) and carbon (^{13}C) spectra of poorly soluble compounds were recorded on a Bruker Avance70 instrument at 700 MHz and 175.1 MHz respectively. Chemical shifts (δ) were measured with reference to an internal standard, which was either dimethyl sulfoxide (DMSO, δH 2.49, δC 39.50), chloroform (CHCl_3 , δH 7.26, δC 77.36) or tetrahydrofuran (THF, δH 1.85, 3.76, δC 25.62, 67.97). Coupling constants (J) are expressed in Hz. The abbreviations used for the description of peak multiplicities are s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet,

bs = broadened singlet, dd = doublet of doublets, and m = multiplet. High-resolution mass spectra (HRMS) were measured at the Centre régional de spectrométrie de masse du Département de chimie de l'Université de Montréal. Flash chromatography was accomplished according to the standard procedure using silica gel as stationary phase (Silicycle, Silica Flash P60, 230-400 mesh).

5.2 X-Ray Crystallographic Analyses

X-ray crystallographic analyses were carried out by crystallographer Dr. Thierry Maris on a Bruker AXS X8 Proteum diffractometer using Cu K α radiation produced from a FR591 rotating anode generator equipped with MONTEL or HELIOS optics. The lattice parameters were optimized from a least-squares calculation on carefully centered reflections. Lattice determination and data collection were carried out using SMART Version 5.630 software.⁷⁵ Data reduction was performed using SAINT Version 7.01 software.⁷⁶ The structure refinement was performed using SHELXL.⁷⁷ The data were corrected for adsorption using the SADABS program within the SHELXTL 6.14 software package.^{78,79} The percentage of volume accessible to guests was estimated by the PLATON program. PLATON⁶⁴ calculates the accessible volume by allowing a spherical probe of variable radius to roll over the van

⁷⁵ SMART Version 5.630. Bruker Molecular Analysis Research Tools. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 2003.

⁷⁶ SAINT Release 7.01. Integration Software for Single-Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 2004.

⁷⁷ Sheldrick, G. M. *Program for the Solution of Crystal Structures and SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universitat Göttingen, Germany, 1997.

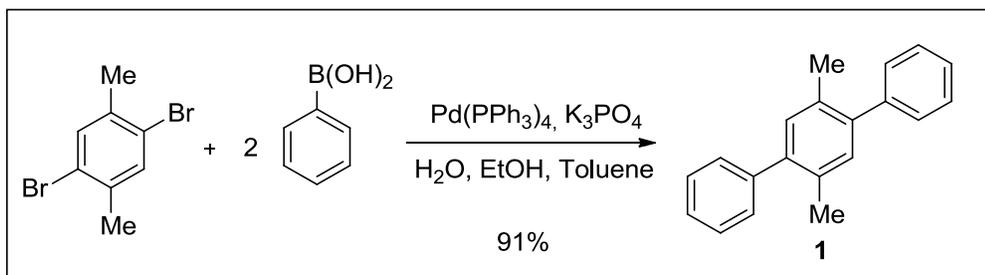
⁷⁸ Sheldrick, G. M. SADABS, Bruker Area Detector Absorption Correction. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 2004.

⁷⁹ SHELXTL Release 6.14. The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173, 1997.

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. If V is the volume of the unit cell and V_g is the guest-accessible volume as calculated by PLATON, then the porosity P in % is given by $100V_g/V$. Crystal structures were analyzed using Mercury 2.4 and high-definition images were generated with the rendering software POVray 3.6.

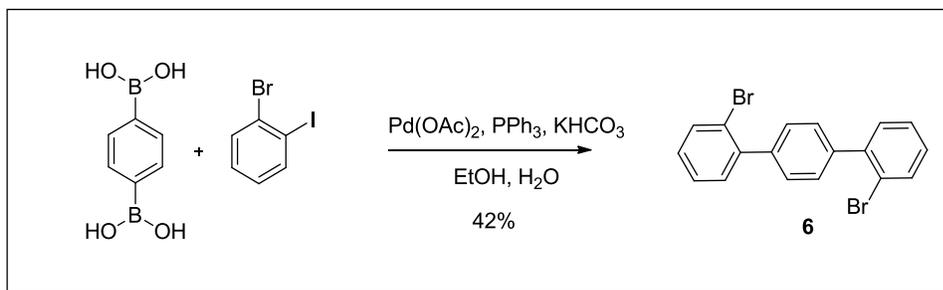
5.3 Modified Syntheses of Known Compounds

5.3.1 Synthesis of 2,5-Diphenyl-*p*-xylene (**1**).



In a three-neck flask mounted with a condenser, 40 mL of a 2 M aqueous solution of K₂CO₃, 75 mL of toluene and 40 mL of ethanol were mixed together. Nitrogen gas was bubbled through the mixture for 25 min to remove dissolved O₂. To the mixture were added 695 mg (5.69 mmol) of phenylboronic acid, 502 mg (1.89 mmol) of 2,5-dibromo-*p*-xylene and 109 mg (0.0943 mmol) of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) and sparging with N₂ was continued for 20 min. The mixture was then heated at reflux for 16 h. The resulting yellow mixture was washed with a 1 M NaOH solution. The organic phase was then washed with brine and dried over MgSO₄. The volatiles were evaporated under reduced pressure to yield a yellow solid. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate) yielded compound **1** as colorless powder (341 mg, 1.32 mmol, 91%). Analytical data matched those cited in previously published work.⁴²

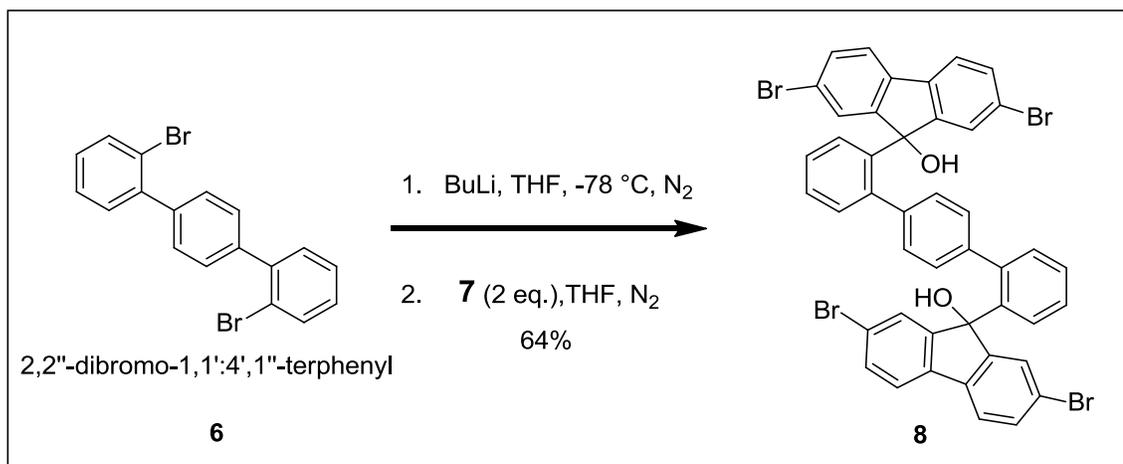
5.3.2 Synthesis of 2,2''-Dibromo-1,1':4',1'-terphenyl (**6**).



In a round-bottom flask, 20 mL of ethanol and 10 mL of water were mixed together. Nitrogen gas was bubbled through the mixture for 25 min to remove dissolved O₂. To the mixture were added 150 mg (0.904 mmol) of 1,4-phenylenediboronic acid, 762 mg (2.71 mmol) of 2-iodobromobenzene, and 10 mg (0.051 mmol) of Pd(OAc)₂ and sparging with N₂ was continued for 20 min. Then 450 mg (4.50 mmol) of KHCO₃ was added to the mixture which was heated at 35 °C for 3 h. The mixture was extracted with Et₂O. The combined organic extracts were washed with a 1 M NaOH solution and then dried over MgSO₄. The volatiles were evaporated under reduced pressure to yield a yellow oil. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes) yielded compound **6** as colorless powder (146 mg, 380 μmol, 42%). Analytical data matched those cited in previously published work.⁴¹

5.4 Syntheses of New Compounds

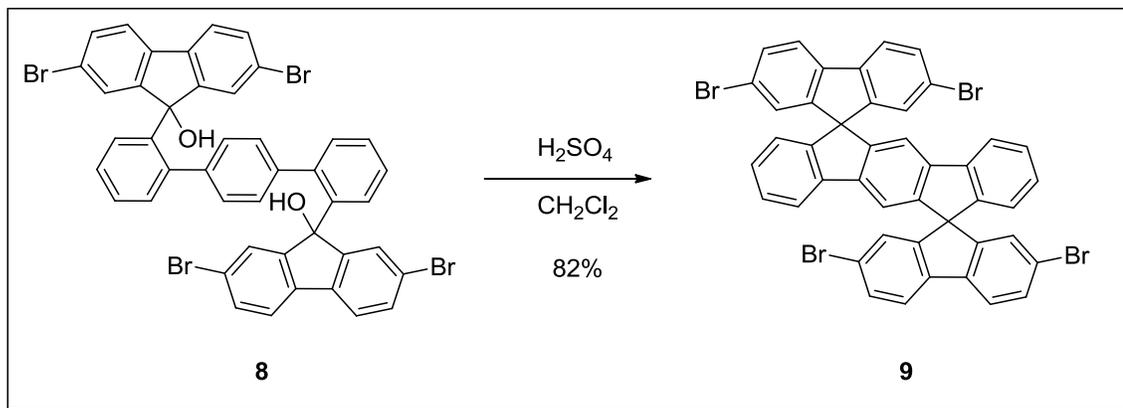
5.4.1 Synthesis of 9,9'-(1,1':4',1''-Terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9H-fluoren-9-ol) (8).



A dry three-neck flask flushed with N₂ was charged with 2,2''-dibromo-1,1':4',1''-terphenyl⁴¹ (**6**; 100 mg, 0.316 mmol) and then with 20 mL of dry THF. The solution was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of butyllithium (0.42 mL, 1.6 M in hexane, 0.67 mmol). The yellow solution was stirred for 30 min. A previously prepared suspension of 2,7-dibromofluorenone⁵¹ (**7**; 235 mg, 0.695 mmol) in 25 mL of dry THF was then transferred via a cannula to the solution, and the mixture was stirred under N₂ while being allowed to warm up to 25 °C overnight. The orange solution was poured into water, and the mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were then washed with brine and dried over MgSO₄. The volatiles were evaporated under reduced pressure to yield a yellow solid. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate) yielded compound **8** as colorless powder (183 mg, 0.202 mmol, 64%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3454, 3051, 1602, 1473, 1449, 1416, 1400, 1323, 1249, 1163, 1122, 1061, 1006, 928, 877, 810, 761, 730, 676, 641, 618 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.37 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.55 (t, 2H, ³J = 9.2 Hz), 7.42 (td, 2H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.25-7.20 (m, 8H), 6.95 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz), 6.81 (dd, 2H, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 5.44 (s, 4H), 2.22 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 152.0, 140.6, 140.0, 137.2, 137.1, 132.0,

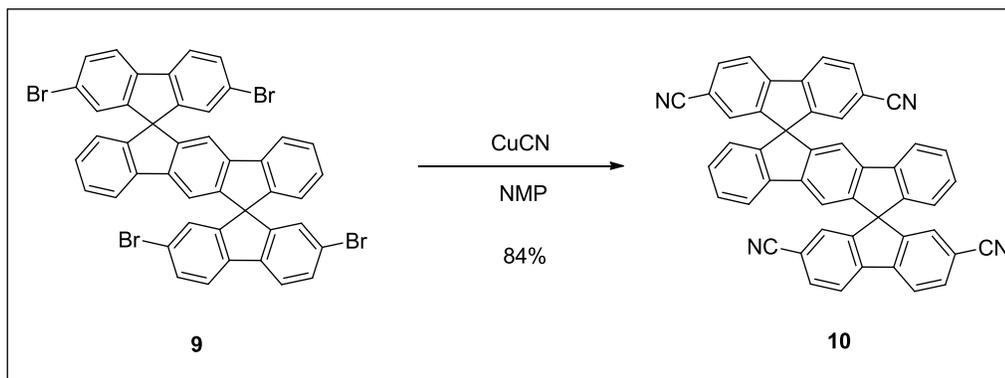
130.8, 127.9, 127.5, 127.4, 127.0, 126.4, 121.9, 121.1, 82.0; HRMS (ESI) calcd for $C_{44}H_{26}Br_4O_2 + Na$ m/z 924.8559, found 924.8544. Anal. Calcd for $C_{44}H_{26}Br_4O_2$: C, 58.31; H, 2.89. Found: C, 58.33; H, 2.86.

5.4.2 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetrabromodispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (9).



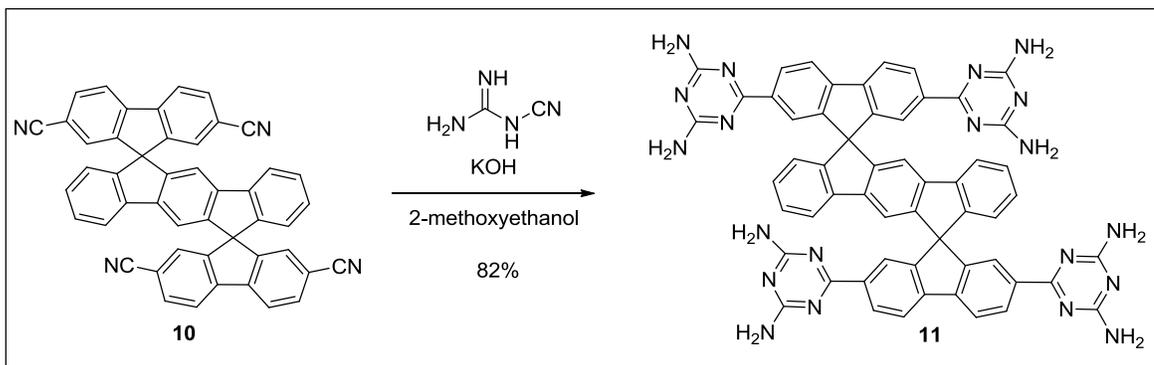
In a 250 mL round-bottom flask, 150 mL of dichloromethane was added to 504 mg (556 mmol) of 9,9'-(1,1':4,1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(2,7-dibromo-9*H*-fluoren-9-ol) (**8**). The solution was cooled to 0 °C, treated with 1 mL of concentrated H_2SO_4 , and stirred until TLC analysis indicated that there was no more starting material. The volatiles were evaporated under reduced pressure, and the off-white powder obtained was recrystallized in dioxane to yield colorless crystals of compound **9** (397 mg, 0.456 mmol, 82%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3058, 3042, 1599, 1446, 1413, 1399, 1343, 1275, 1251, 1162, 1109, 1034, 1060, 1009, 954, 938, 871, 803, 795, 757, 736, 705, 662, 652, 614 cm^{-1} ; 1H NMR (400 MHz, $THF-d_8$) δ 7.80 (d, 4H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.62 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 7.47 (dd, 4H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.22 (s, 2H), 7.15 (t, 2H, $^3J = 7.6$ Hz), 6.96 (td, 2H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 6.85 (s, 2H), 6.53 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, $THF-d_8$) δ 150.9, 147.7, 146.5, 142.4, 141.5, 140.0, 131.2, 128.0, 127.1, 121.9, 120.6, 116.0, 107.2, 107.1, 106.9, 64.0. Anal. Calcd for $C_{44}H_{22}Br_4$: C, 60.73; H, 2.55. Found: C, 60.73; H, 2.46.

5.4.3 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetracyanodispiro[9H-fluorene-9,6'(12'H)-indeno[1,2-b]fluorene-12',9''-[9H]fluorene] (10).



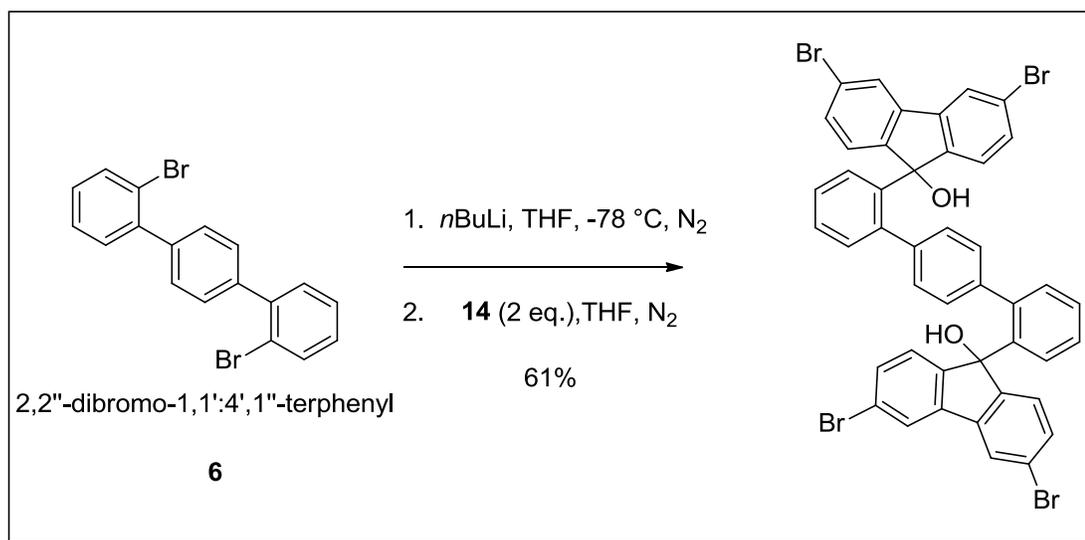
In a 20 mL tube were added 1.74 g (2.00 mmol) of 2,2'',7,7''-tetrabromodispiro[9H-fluorene-9,6'(12'H)-indeno[1,2-b]fluorene-12',9''-[9H]fluorene] (**9**), 1.43 g (16.0 mmol) of CuCN, and 40 mL of *N*-methyl-2-pyrrolidinone. The tube was sealed and heated at 180 °C for 64 h, at which point TLC analysis indicated the reaction was complete. The solution was cooled, treated with 400 mL of a 10% v/v solution of ethylenediamine in water and 400 mL of CH₂Cl₂ and stirred for 30 min. The phases were separated, and the organic phase was then washed with H₂O and brine. The organic phase was dried over MgSO₄, and the volatiles were evaporated under reduced pressure. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate) yielded compound **10** as a colorless powder (1.10 g, 0.168 mmol, 84%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 2976, 2854, 2229, 1612, 1467, 1447, 1415, 1277, 1210, 1065, 908, 881, 829, 765, 739, 708, 680, 625 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.08 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz), 7.81 (dd, 4H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.62 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.37 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.18 (s, 4H), 7.15 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.11 (s, 2H), 6.67 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 150.1, 146.6, 144.0, 142.2, 140.9, 132.6, 129.0, 128.9, 128.6, 128.2, 123.7, 121.8, 120.6, 118.4, 115.9, 113.0, 68.0; HRMS (ESI) calcd for C₄₈H₂₂N₄ + Na m/z 677.1737, found 677.1727.

5.4.4 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazin-6-yl)dispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (**11**).



A mixture of 327 mg (0.500 mmol) of 2,2'',7,7''-tetracyanodispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (**10**), 420 mg (5.00 mmol) of dicyandiamide, and 22 mg (0.55 mmol) of sodium hydroxide was treated with 25 mL of 2-methoxyethanol in a tube, which was sealed and heated at 130 °C for 16 h. The resulting mixture was cooled to room temperature, and the precipitate was filtered and washed thoroughly with boiling water, methanol, and diethyl ether to yield compound **11** as a colorless powder (405 mg, 0.409 mmol, 82%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3475, 3322, 3195, 1612, 1536, 1438, 1382, 1259, 1010, 990, 897, 840, 814, 769, 746, 706, 612 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8.51 (dd, 4H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 8.26 (d, 4H, $^3J = 8.0$ Hz), 8.00 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.63 (s, 4H), 7.45 (t, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.32 (t, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.12 (t, 2H, $^3J = 7.2$ Hz), 6.84-6.50 (bs, 16H), 6.67 (d, 2H, $^3J = 7.6$ Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, DMSO- d_6) δ 172.6, 169.5, 167.6, 167.2, 162.8, 154.0, 149.3, 148.3, 144.2, 141.4, 137.7, 128.0, 128.7, 124.3, 123.0, 121.6, 115.5, 58.0; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{N}_{20} + \text{H}$ m/z 991.3661, found 991.3642.

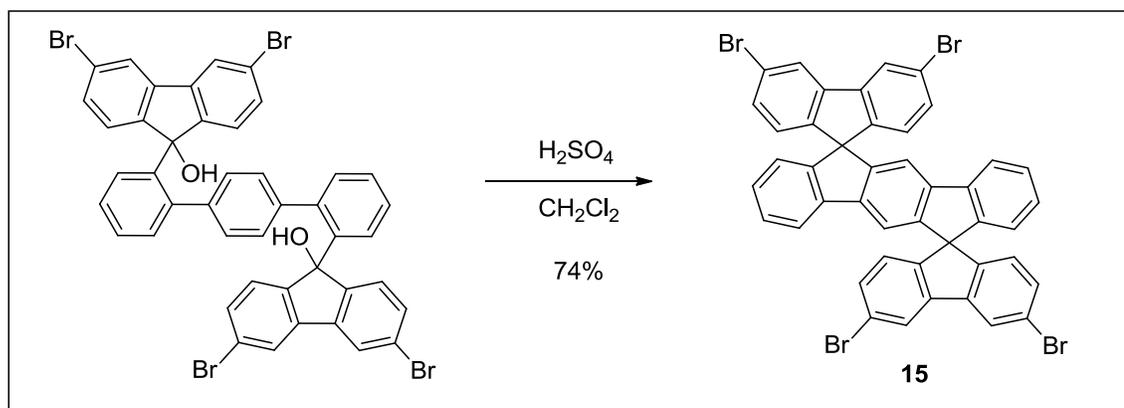
5.4.5 Synthesis of 9,9'-(1,1':4',1''-Terphenyl-2,2''-diyl)bis(3,6-dibromo-9H-fluoren-9-ol).



A dry three-neck flask was flushed with N₂ and charged with 2,2''-dibromo-1,1':4',1''-terphenyl⁴¹ (**6**; 707 mg, 1.83 mmol) and 50 mL of dry THF. The solution was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of butyllithium in hexane (1.54 mL, 2.5 M in hexane, 3.85 mmol). The yellow solution was stirred for 30 min. A previously prepared suspension of 3,6-dibromofluorenone^{61,62} (**14**; 1.302 g, 3.852 mmol) in 50 mL of dry THF was then transferred via a cannula to the solution, and the mixture was stirred under N₂ while being allowed to warm up to 25 °C overnight. The orange solution was poured into water, and the mixture was extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were then washed with brine and dried over MgSO₄. Solvent was evaporated under reduced pressure to yield a yellow solid. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate) yielded the product as colorless powder (1.01 g, 1.12 mmol, 61%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3404, 2980, 1734, 1602, 1473, 1417, 1371, 1243, 1164, 1123, 1060, 1035, 1007, 930, 909, 868, 825, 757, 645 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.39 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.57 (t, 2H, ³J = 8.0 Hz), 7.48 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.25 (dd, 4H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 7.20 (s, 4H), 7.02 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz), 6.95 (dd, 2H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 5.39 (s, 4H), 2.19 (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 149.4, 140.8, 140.4, 138.4, 137.7, 131.5, 131.3, 127.5, 127.4, 126.8, 126.2, 126.1, 123.1, 122.9, 81.7; HRMS (ESI) calcd for

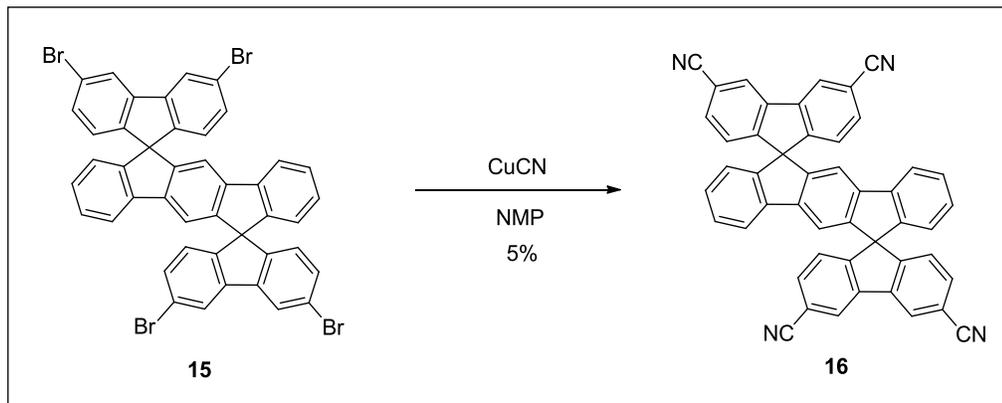
$C_{44}H_{26}Br_4O_2 + Na$ m/z 928.8524, found 928.8511. Anal. Calcd for $C_{44}H_{26}Br_4O_2 \cdot 2$ THF: C, 59.45; H, 4.03. Found: C, 59.30; H, 3.96.

5.4.6 Synthesis of 3,3'',6,6''-Tetrabromodispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (15).



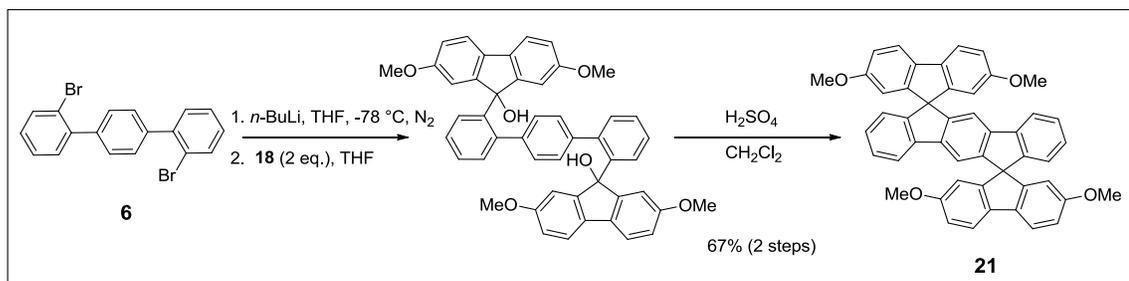
In a 250 mL round-bottom flask, 150 mL of dichloromethane was added to 895 mg (0.988 mmol) of 9,9'-(1,1':4',1''-terphenyl-2,2''-diyl)bis(3,6-dibromo-9*H*-fluorene-9-ol). The solution was cooled to 0 °C, and 1 mL of concentrated H_2SO_4 was added. The solution was stirred until TLC analysis indicated there was no more starting material. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the off-white powder obtained was recrystallized in dioxane to yield colorless crystals of compound **15** (636 mg, 0.731 mmol, 74%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 2980, 1596, 1568, 1446, 1417, 1391, 1279, 1177, 1059, 1035, 946, 873, 807, 762, 744, 641 cm^{-1} ; 1H NMR (700 MHz, THF- d_8) δ 8.23 (d, 2H, $^3J = 1.4$ Hz), 7.76 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.36 (dd, 4H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 7.32 (s, 2H), 7.27 (td, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 7.07 (t, 4H, $^3J = 7.0$ Hz), 6.72 (sd, 4H, $^3J = 8.4$ Hz), 6.67 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz); ^{13}C NMR (175 MHz, THF- d_8) δ 148.2, 147.9, 147.6, 143.0, 142.2, 141.5, 131.3, 127.9, 126.3, 125.8, 123.9, 123.5, 121.8, 120.4, 115.7, 65.2. Anal. Calcd for $C_{44}H_{22}Br_4$: C, 60.73; H, 2.55. Found: C, 60.75; H, 2.50.

5.4.7 Synthesis of 3,3'',6,6''-Tetracyanodispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (**16**).



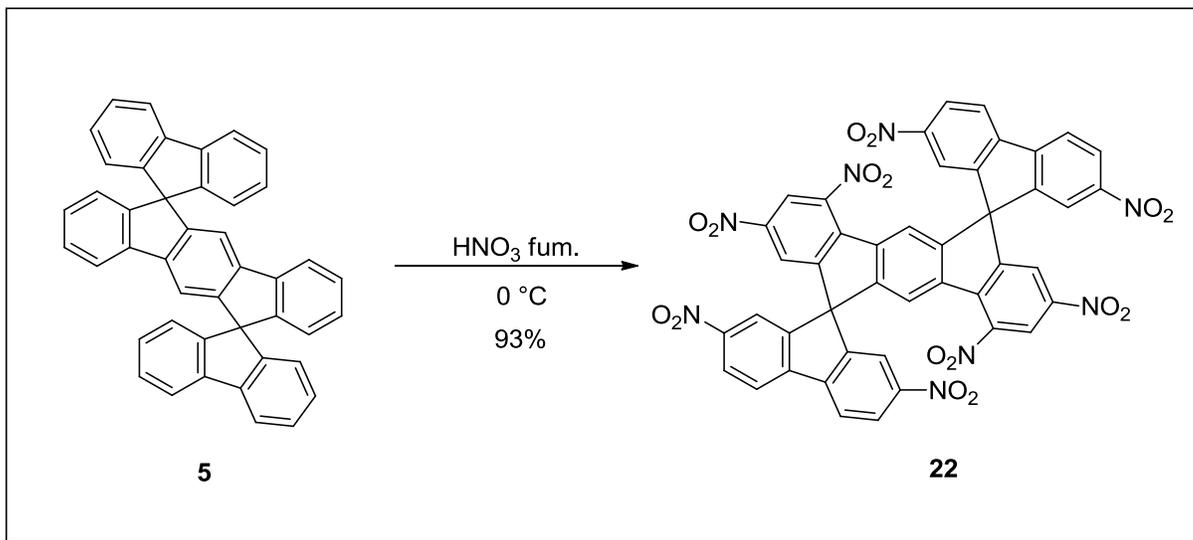
In a 20 mL tube were added 845 mg (0.977 mmol) of 3,3'',6,6''-tetrabromodispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (**15**), 695 mg (7.816 mmol) of CuCN, and 10 mL of *N*-methyl-2-pyrrolidinone. The tube was sealed and the mixture was heated at 180 °C for 7 days and then at 210 °C for 24 h, at which point TLC analysis indicated the absence of starting material. The solution was cooled and partitioned between 50 mL of a 10% v/v solution of ethylenediamine in water and 50 mL of CH₂Cl₂. The mixture was stirred for 30 min, the phases were separated, and the organic phase was then washed with H₂O and brine. The extracts were dried over MgSO₄, and the solvent was evaporated under reduced pressure. Further purification by flash chromatography (silica, hexanes/ethyl acetate) yielded compound **16** as a colorless powder (31 mg, 0.049 mmol, 5%): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.37 (d, 2H, ³*J* = 8.0 Hz), 7.55 (t, 2H, ³*J* = 7.6 Hz), 7.46 (t, 2H, ³*J* = 7.6 Hz), 7.28 (s, 2H), 7.24 (d, 4H, ³*J* = 8.0 Hz), 7.17 (s, 4H), 7.00 (d, 4H, ³*J* = 7.6 Hz), 6.94 (d, 2H, ³*J* = 7.2 Hz).

5.4.8 Synthesis of 2,2'',7,7''-Tetramethoxydispiro[9H-fluorene-9,6'(12'H)-indeno[1,2-b]fluorene-12',9''-[9H]fluorene] (21).



A dry three-neck flask was flushed with N₂ and charged with 2,2''-dibromo-1,1':4',1'-terphenyl⁴¹ (**6**; 1.005 g, 2.590 mmol) and 45 mL of dry THF. The solution was cooled to -78 °C and treated dropwise with a solution of butyllithium (2.50 mL, 2.5 M in hexane, 6.25 mmol). The resulting yellow solution was stirred for 30 min, treated via a cannula with a solution of 2,7-dimethoxyfluorenone⁶⁰ (**18**; 1.372 g, 5.717 mmol) in 50 mL of dry THF, stirred under N₂ and allowed to warm to 25 °C overnight. The orange solution was poured into water and extracted with CH₂Cl₂. The combined organic extracts were washed with brine, dried over MgSO₄, filtered and evaporated under reduced pressure to yield a yellow solid, which was transferred to a 250 mL round-bottom flask and dissolved in 125 mL of CH₂Cl₂. The solution was cooled to 0 °C, treated with 1 mL of concentrated H₂SO₄ and stirred until TLC analysis indicated there was no more starting material. The volatiles were evaporated under reduced pressure, and the resulting off-white powder obtained was recrystallized from toluene to yield colorless crystals of compound **21** (1.175 g, 1.743 mmol, 67%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3003, 2948, 2841, 1605, 1587, 1467, 1433, 1270, 1231, 1147, 1118, 1045, 857, 835, 801, 759, 736, 697 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, 4H, ³J = 8.0 Hz), 7.53 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz), 7.22 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 7.17 (s, 2H), 7.03 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 6.92 (dd, 4H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 6.71 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz), 6.28 (s, 4H), 3.65 (s, 12H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 159.4, 150.7, 149.6, 149.0, 142.0, 135.0, 128.0, 127.9, 127.8, 124.3, 120.2, 119.9, 116.1, 113.9, 110.0, 68.3, 55.8; HRMS (ESI) calcd for C₄₈H₃₄O₄ + H m/z 675.2530, found 675.2524.

5.4.10 Synthesis of 2,2',2'',4',7,7'',8',10'-Octanitro-dispiro[9*H*-fluorene-9,6'(12'*H*)-indeno[1,2-*b*]fluorene-12',9''-[9*H*]fluorene] (22).



To a round-bottom flask containing 5 mL of fuming nitric acid at 0 °C, 150 mg (0.276 mmol) of dispirofluorene-indenofluorene⁴¹ (**5**) was added in small portions. After addition was complete, the mixture was stirred at 0 °C for 30 min, warmed to 25 °C, stirred for an additional 30 min, and treated with 20 mL of water. Filtration of the precipitate yielded compound **22** as a bright yellow solid (234 mg, 0.257 mmol, 93%): mp > 300 °C; FTIR (ATR) 3102, 1597, 1522, 1488, 1339, 1301, 1216, 1122, 1081, 895, 835, 792, 773, 755, 738, 711 cm⁻¹; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.75 (t, 4H, ³*J* = 2.4 Hz), 8.52 (m, 8H), 7.93 (d, 2H, ³*J* = 7.6 Hz), 7.82 (dd, 2H, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 2.8 Hz), 7.52 (s, 2H). Anal. Calcd for C₄₄H₁₈N₈O₁₆: C, 55.78; H, 1.98; N, 12.25. Found: C, 55.85; H, 1.90; N, 12.18.