



**HAL**  
open science

# Synthèse et propriétés de nouvelles molécules carbo-mères : carbo-quinoides et carbo-benzénoïdes

Kévin Cocq

► **To cite this version:**

Kévin Cocq. Synthèse et propriétés de nouvelles molécules carbo-mères : carbo-quinoides et carbo-benzénoïdes. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30212 . tel-01394956

**HAL Id: tel-01394956**

**<https://theses.hal.science/tel-01394956>**

Submitted on 10 Nov 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THESE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Université Toulouse III – Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Chimie Moléculaire – CO 046*

Présentée et soutenue par

**Kévin COCQ**

Le 09 Septembre 2015

**Synthèse et propriétés de nouvelles molécules *carbo*-mères :  
*carbo*-quinoïdes et *carbo*-benzénoïdes**

### JURY

<b>Dr. Harald BOCK</b>	<i>Directeur de recherche CNRS, CRPP, Bordeaux</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Prof. Jean-Manuel RAIMUNDO</b>	<i>Professeur à l'AMU, CINaM, Marseille</i>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Fabien DUROLA</b>	<i>Chargé de Recherche CNRS, CRPP, Bordeaux</i>	<b>Examineur</b>
<b>Prof. Gwénaél RAPENNE</b>	<i>Professeur à l'UPS, CEMES, Toulouse</i>	<b>Examineur</b>
<b>Dr. Valérie MARAVAL</b>	<i>Ingénieur de recherche CNRS, LCC, Toulouse</i>	<b>Co-Directrice</b>
<b>Prof. Remi CHAUVIN</b>	<i>Professeur à l'UPS, LCC, Toulouse</i>	<b>Directeur</b>

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) – UPR 8241*

**Directeur(s) de Thèse :** *Valérie MARAVAL, Remi CHAUVIN*



*A mes parents, ma petite sœur et mes grands-parents...*

*A ma famille...*

*A mes amis...*

*Et aux autres, bien entendu...*



# Remerciements

La Thèse est une période de la vie que peu de gens peuvent réellement comprendre sans l'avoir vécue. Je ne dirai pas que c'est la période la plus difficile mais, pour moi, c'est l'une des premières à avoir mis mes nerfs à rudes épreuves. Les remerciements qui suivent sont sincères, bien que les rencontres soient multiples et les affinités évoluent au cours du temps (et je parle en connaissance de cause).

Cette Thèse a été effectuée dans son intégralité au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), UPR 8241 du CNRS. Je remercie donc Denis Neibecker et Azzedine Bousseksou de m'avoir accueilli au sein du LCC pendant leur mandat à la tête de cette unité.

Plus précisément, cette Thèse s'est déroulée dans l'équipe D du LCC, « Molécules *carbo*-mères et Catalyseurs Chiraux », sous la direction de Valérie Maraval et Remi Chauvin.

Valérie, je ne saurais comment te remercier pour tout : tu étais ma supérieure hiérarchique et cela ne m'a jamais empêché de débarquer dans le bureau pour les bonnes et les mauvaises nouvelles (en chimie ou autre). Je pense qu'on a pu établir un lien de confiance entre nous et j'espère qu'on continuera à se voir au-delà, tant au niveau professionnel qu'amical. Je te souhaite beaucoup de bonheur pour la suite.

Remi, je pense que maintenant, on peut se tutoyer : je n'ai jamais voulu le faire avant, bien que tu ais insisté dans ce sens, mais maintenant (si tu es d'accord) on peut le faire. Tu es quelqu'un d'étrange et, des fois, je pense que je deviendrai comme toi. Tu es dans ton monde et je t'admire pour ça : tu es un doux rêveur et un très grand chimiste (et je le pense sincèrement, tu dois me connaître suffisamment pour savoir que je n'ai pas l'habitude de cacher ce que je pense). J'espère qu'on pourra continuer à se fréquenter et collaborer et je te souhaite plein de bonnes choses pour la suite.

Je voudrai remercier ici toutes les personnes que j'ai pu croiser au sein de cette équipe (par ordre alphabétique) : Amelle, Arnaud, Bemba, Boris, Carine, Cécile, Chong-Wei, Christine, Clève, Corentin, Dimitrii, Igor, Iaroslav, Jean-Marie, Jordy, Laurent, Mariem, Marvin, Mohamed, Oleg, Ouafa, Raphaël, Sergueï, Tiffany, Yukihiro et Yves.

J'aimerai revenir sur plusieurs personnes en particulier (toujours par ordre alphabétique) :

- Amelle, je te souhaite bon courage pour la suite, accroche toi, tu y es presque !

## Remerciements

---

- Arnaud, tu m'as tout appris. Je ne saurais combien te remercier pour le stage M2R que j'ai passé avec toi, à apprendre la chimie des *carbo*-mères, le rythme de travail nécessaire pour s'en sortir avec elle (notamment la quantité de café nécessaire avant de commencer à bosser), ses subtilités (« tu sais pas ce que t'as, t'y comprends rien en RMN, tu réduis quand même ! ») et l'intuition indispensable à la synthèse multi-étapes (Oui mais...);
- Carine, j'ai toujours en tête les précieux conseils que tu m'as donné, et (je touche du bois) ils m'ont toujours porté chance. Espérons que cela continue !
- Cécile, merci pour ta bonne humeur : même si on ne s'est pas toujours parfaitement entendu, on a réussi à bosser ensemble et j'en retiendrai un excellent souvenir ;
- Christine, j'ai été content de partager des points de vus communs (au travail ou pour Science en Marche) même si nous n'avons pas toujours été d'accord. J'espère continuer à débattre de tout et de rien avec toi par la suite ;
- Clève, ça a été un bonheur de craquer assez régulièrement avec Corentin et toi dans le bureau et dans le labo. Ce sont des souvenirs que je garderai longtemps, enfin je l'espère...
- Corentin, par où commencer ? Tu étais à quelques mètres de moi tout le temps et, je t'avoue, je me suis méfié de toi la première fois que je t'ai vu. J'ai cependant été conscient de ma bêtise quand j'ai appris à te connaître. J'en suis très heureux et je te souhaite tout le meilleur pour la suite. J'espère qu'on gardera longtemps le contact !
- Raphaël, pour moi, tu es et restera le plus méticuleux de tous les *carbo*-méristes que j'ai connu à ce jour. J'espère que tout se passera bien pour toi, tu es quelqu'un de formidable ;
- Yves, je te suis très reconnaissant de tout ce que tu as fait pour moi. Je te souhaite un avenir radieux et que tu puisses t'épanouir par la suite.

La thèse n'est pas que centrée sur une équipe, c'est aussi faire des connaissances dans tout le laboratoire : j'aimerais ici avoir une pensée et remercier tous les services techniques et administratifs du LCC. Je ne peux pas citer tout le monde ici mais j'aimerais remercier particulièrement Alix et Alain pour toutes les études électrochimiques de cette thèse et, plus généralement, pour leur bonne humeur quotidienne. J'apprécie énormément l'électrochimie, et pouvoir discuter avec Alix m'a permis de replonger quelques instants dans un domaine que je ne fréquente plus depuis le Master 2. Merci pour tes conseils à tous les niveaux et bon courage pour la suite. Sinon, j'ai peu collaboré avec le service RMN, bien que cette technique

## Remerciements

---

soit une caractérisation de choix pour la chimie des *carbo*-mères. J'aimerais avoir une pensée pour Christian, David, Francis et Yannick : merci à eux.

Le LCC est composé d'une myriade d'équipes : des grosses, des petites, des élites, des « pas trop » élites et des « qui n'ont pas le statut d'équipe ». Je veux ici dire un mot à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer lors de ces trois ans et demi (Master 2 + Thèse). A l'heure où j'écris ces remerciements, j'ai une liste précise de personnes en tête mais, de par mon ancienne fonction de Président de l'Association D-Smart (association des doctorants science de la matière en région toulousaine), j'ai connu beaucoup de monde dans le LCC et dans tous les autres labos rattachés à l'EDSDM (école doctorale science de la matière). La liste qui va suivre est non-exhaustive car ma mémoire commence à me faire défaut (la faute à la vieillesse qui frappe à la porte à l'aube de mes 27 printemps). J'aimerais remercier :

- Michel et Philippe du Magasin ;
- Les ex-ACMOs/AP, qui font un boulot pas facile et souvent incompris ;
- Toutes les équipes, groupes en évolution et groupes du LCC de manière générale ;
- Toutes les personnes d'autres labos à Toulouse ou ailleurs que j'ai connu et avec qui j'ai passé de bons moments (je pense être assez vague pour n'oublier personne).

Certaines personnes m'ayant particulièrement marqué, je souhaiterais leur rendre hommage ici : Agnès, Audric, Aurélien, Eric, Florence, Hélène, Julie, Justine, Marlène, Marion, Nadia, Nuria, Pascal, Pauline, Rémy, Sabrina, Tugce et Yohan. Je pense aussi à Véro et François que j'ai connu très tardivement.

J'aimerais rendre un hommage particulier à Nathalie au LHFA pour tout ce qu'elle a apporté, tant au niveau des structures RX qu'au niveau personnel. Merci à toi pour tout ce que tu as fait, je te souhaite le meilleur pour la suite.

Je ne peux pas ne pas parler de Marie-Claire et Soraya, qui sont toutes deux superbes et gentilles comme tout. Merci à elles.

Lors de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'encadrer des TP en Faculté de Pharmacie, sous la responsabilité de Geneviève Baziard. Qu'ici toute son équipe et que toutes les



## Remerciements

---

personnes avec qui j'ai pu collaborer et enseigner soient remerciées : Barbora, Clémence, Geneviève, Jean-Luc et Salomé.

J'ai aussi pu participer aux Doctoriales à Rodez en 2014. Que toutes les personnes que j'ai pu croiser là-bas soient ici remerciées, en particulier l'équipe « Balaïtous », Clément Varenne (où que tu sois) et l'équipe organisatrice de cette semaine de folie pure.

**It's hot, you twist... It's cool !**

**Twist'n'cool®**

J'ai tissé des amitiés durant mes études à la fac avec des personnes dont je me sens très proches, j'aimerais que celles-ci soient remerciés spécialement : je pense à Séverine et Thomas, Vincent et Chiara, Yohan et Sissi, Kévin et Leslie, François (merci pour toutes tes fessées à Seasons et les autres jeux), Nico, Manu et Maxime. Merci pour toutes ces soirées geeks et autres...

Je ne peux oublier Mehdi et Léa, Maxime, Leslie, Pauline, Julien et Marco, et toutes les personnes que j'ai connues par leur intermédiaire. Merci à vous d'être là, simplement.

Des conneries, j'en ai faite pendant cette période, mais je n'aurais jamais pu atteindre un tel niveau sans avoir été bien entouré. J'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai rencontré lors de cours à la fac, TD, TP, soirées, plans culs, etc. Je n'ai pas une liste précise en tête mais, dès lors qu'une personne se reconnaît dans cette liste, qu'elle sache que j'ai eu, au moins une fois, une pensée pour elle. Sinon, je pense bien sûr à toutes ces personnes : Anabelle, Charlotte, Charlotte, Florent, Hélène, Laetitia et Kamilia d'une part, Alex, Coralie, Laurent, Louis, Marlène, Matthieu, Mehdi, Nico, Pauline et Vincent d'autre part.

Si l'on remonte encore plus loin, les années Collège et Lycée, je ne pourrais pas me souvenir de tout le monde. Je pense très particulièrement à Gilles et Vivien pour le Collège, Alain, Fabien, Marianne et Paul pour le Lycée. Qu'ils soient ici remerciés pour leur patience à mon égard ainsi que leur amitié sans limite.

## Remerciements

---

Si l'on remonte encore plus loin, en primaire et à la crèche, je ne me souviens de personne avec qui j'ai gardé des contacts fréquents et amicaux. Si une personne se reconnaît ici, je te salue.

Il ne faut pas oublier tous les artistes qui m'ont soutenus pendant l'écriture de ma thèse : merci à Ludwig Van Beethoven, Wolfgang Amadeus Mozart, Johann Sebastian Bach, ainsi que tous les autres compositeurs de musiques « classique » que j'ai pu écouter en boucle lors de la rédaction. Merci pour toutes vos œuvres.

N'oublions pas non plus de remercier Satoshi Tajiri et Nintendo (RIP Satoru Iwata) pour leur franchise Pokémon, qui égaye à merveille mes présentations et posters...

J'aimerais terminer ces remerciements par deux catégories de personnes à qui je tiens plus que tout : mes deux compagnons Gérald et Jérémy et toute ma famille.

Gérald, que dire que je ne te dise pas tous les jours ? Je t'ai connu tardivement et, avec toi, je peux parler cru sans choquer. Bien que tu casses tout ce que tu touches, notre amitié n'est pas en verre, je peux donc te faire confiance sans problèmes. Espérons que notre projet soit à la hauteur de nos attentes !

Jérémy, je ne sais pas par où commencer. Pour moi, tu resteras le petit étudiant mignon qui poussait les bouteilles d'argon du 2<sup>e</sup> étage. Petit Aveyronnais Anarchiste, M. « J'en ai rien à foutre », je pense qu'on a construit une très grande amitié entre nous et, de la même manière que Gérald, on continuera cette amitié à travers notre projet commun. N'oublie pas de remercier ta famille ainsi que toutes les personnes au Nayrac que j'apprécie...

Enfin, j'aimerais remercier toute ma famille proche et lointaine. Je ne peux énumérer tous mes oncles, tantes, cousins et cousines, et autres personnes qui partagent un peu de mon sang ou des liens familiaux, mais je pense à eux et j'aimerais tous les remercier. Une pensée aussi pour Poucette, Arthur (dit Gras-Double), Muxu et Oyanna.

Annie, Cyriaque, Lilianne, Morgane, Nathalie, Pascal... Vous êtes et serez toujours au plus profond de mon cœur. Merci à vous.



Kévin Cocq



# Sommaire

*Abbréviations* ..... 17

**Introduction Générale** ..... **23**

## **Chapitre 1**

**Etat de l'art sur les *carbo*-mères :**

**molécules polyacétyléniques expansées** ..... **31**

- I) Les *p-carbo*-mères cycliques :  $p > 1$  ..... 32
  - A) 2- et 3- *carbo*<sub>1</sub>-mères de cycles ..... 32
  - B) 2- et 3- *carbo*<sub>2</sub>-mères de cycles ..... 33
  
- II) Les *p-carbo*-mères cycliques :  $p = 1$  ..... 34
  - A) Les [N]péricyclines non-fonctionnels, *carbo*-mères de cycloalcanes ..... 34
  - B) Synthèse des *carbo*-cyclopentadiènes à partir de [5]péricyclines fonctionnels ..... 35
  - C) Les *carbo*-benzènes : synthèses et propriétés ..... 38
    - 1) Les *carbo*-benzènes non-substitués ou partiellement substitués ..... 40
      - a- Le cas particulier du *carbo*-benzène non-substitué ..... 40
      - b- Les *carbo*-benzènes tri-substitués ..... 40
      - c- Les *carbo*-benzènes tétra-substitués ..... 40
    - 2) Les *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués ..... 41
    - 3) Les *carbo*-benzènes hexa-hétéro-substitués ..... 44
      - a- *Carbo*-benzènes à substituants azotés ..... 45
      - b- *Carbo*-benzènes à substituants hydrocarbonés ..... 48
      - c- *Carbo*-benzènes à substituants oxygénés ..... 50

D)	Les <i>carbo</i> -cyclohexadiènes : synthèse et propriétés .....	53
III)	Les <i>carbo</i> -mères acycliques.....	55
A)	Les dialcynylbutatriènes, <i>carbo</i> -mères de l'éthylène substitué .....	55
B)	Les dibutatriénylacétylènes, <i>carbo</i> -mères du 1,3- <i>n</i> -butadiène substitué .....	57
C)	Les <i>carbo</i> -oligoacétylènes, au-delà des DAB et DBA.....	60
IV)	Conclusion .....	62

## Chapitre 2

### **Synthèse et études de *carbo*-benzènes tétrasubstitués .....** 65

I)	Introduction .....	65
II)	Synthèse de l' <i>ortho-carbo</i> -benzène tétraphénylé .....	66
III)	Synthèse du <i>meta-carbo</i> -benzène tétraphénylé.....	66
A)	Stratégie de cyclisation de type [5+13] .....	68
B)	Stratégie de cyclisation de type [11+7] .....	69
IV)	Synthèse du <i>para-carbo</i> -benzène tétraphénylé.....	70
V)	Comparaison des propriétés physico-chimiques des <i>carbo</i> -benzènes tétrasubstitués .....	74
A)	Spectroscopie RMN .....	74
B)	Spectroscopie UV-Visible.....	76
C)	Diffraction des Rayons X.....	77
VI)	Conclusion .....	80

## Chapitre 3

### Premier exemple de *carbo*-quinoïde :

<b>précurseur pro-aromatique de <i>carbo</i>-benzènes .....</b>	<b>83</b>
I) Introduction .....	83
II) <i>Carbo</i> -1,10-benzoquinone et <i>carbo</i> -quinodiméthane .....	85
III) Le <i>carbo</i> -quinoïde <i>bis</i> -isopropylidène .....	86
A) Synthèse et réactivité du précurseur ènediynedione .....	87
B) Stratégie via la protection de l'alcool tertiaire .....	88
C) Stratégie mettant en jeu un intermédiaire tétraanionique.....	90
D) Tentative de synthèse d'un <i>carbo</i> -fulvène par une stratégie de cyclisation de type [8+7].....	94
IV) Synthèse du <i>carbo</i> -quinoïde <i>bis</i> -fluorénylidène et transformation réversible en <i>bis</i> -fluorényl- <i>carbo</i> -benzènes .....	96
A) Synthèse des précurseurs fluorényles et [6]péricyclinedione.....	97
B) Synthèse du <i>carbo</i> -quinoïde <i>bis</i> -fluorénylidène .....	98
C) Conversion rédox réversible du <i>carbo</i> -quinoïde <i>bis</i> -fluorénylidène en <i>bis</i> -fluorényl- <i>carbo</i> -benzènes .....	105
V) Comparaison des propriétés spectroscopiques et physico-chimiques du <i>carbo</i> -quinoïde et de ses dérivés.....	108
A) Spectroscopie RMN .....	109
B) Spectroscopie UV-Visible.....	109
C) Diffraction des rayons X .....	112
D) Comportement électrochimique .....	115
VI) Conclusion .....	118

## Chapitre 4

### Les *carbo*-benzénoïdes :

#### Synthèse et Propriétés de fragments d' $\alpha$ -graphyne..... 121

I)	Introduction.....	121
II)	Les fragments expérimentaux de graphynes dans la littérature .....	124
III)	Synthèse de l'hexaaryl- <i>carbo</i> -benzène .....	127
	A) Synthèse du triyne précurseur clé.....	127
	B) Synthèse de la triynedione.....	128
	C) Synthèse de l'hexa-aryl- <i>carbo</i> -benzène .....	129
IV)	Synthèse de l'octaaryl- <i>carbo</i> -naphtalène .....	131
	A) Voie A : Stratégies de cyclisations de type $2*[14+4]$ .....	131
	B) Voie B : Stratégies de cyclisations de type $[14+4] + [14+4]$ .....	133
	C) Voie C : Stratégies de cyclisations de type $[14+4] + [8+10]$ .....	135
	D) Voie D : Stratégies de cyclisations de type $[8+10] + [8+10]$ .....	135
	1) <i>Synthèse des précurseurs clés en C<sub>12</sub></i> .....	136
	2) <i>Première cyclisation de type [8+10] :</i> <i>synthèse d'un diéthynyl-[6]péricyclyne</i> .....	137
	3) <i>Synthèse de l'ortho-diéthynyl-<i>carbo</i>-benzène protégé</i> .....	137
	4) <i>Deuxième cyclisation de type [8+10]</i> <i>pour la synthèse du bis-[6]péricyclyne</i> <i>précurseur du <i>carbo</i>-naphtalène</i> .....	140
V)	Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des <i>carbo</i> -benzènes et du <i>carbo</i> -naphtalène .....	144
	A) Spectroscopie RMN .....	144
	B) Spectroscopie UV-Visible.....	146
	C) Diffraction des rayons X .....	147
	D) Comportement électrochimique .....	148

## Sommaire

---

VI) Conclusion .....	151
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>155</b>
<i>Experimental Section</i> .....	<i>159</i>
<i>Références Bibliographiques</i> .....	<i>221</i>
<i>Annexes</i> .....	<i>229</i>





# Abbreviations

## *Solvants :*

DCE	1,2-dichloroéthane
DCM	dichlorométhane
THF	tétrahydrofurane

## *Réactifs :*

AlCl <sub>3</sub>	chlorure d'aluminium
<i>bis-g-DHV</i>	<i>bis-gem</i> -dihalovinylidène
CAN	nitrate d'ammonium cérique
CS <sub>2</sub>	sulfure de carbone
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	dicobalte octacarbonyle
<i>carbo-QDM</i>	<i>carbo</i> -quinodiméthane
DAB	dialcynylbutatriène ou <i>carbo</i> -éthylène
DBA	dibutatriénylacétylène ou <i>carbo-n</i> -butadiène
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-méthyl-2-propénylidene]malononitrile
HBC	hexabenzocoronène
IBX	acide iodoxybenzoïque
LiHMDS	<i>bis</i> -triméthylsilylamidure de lithium
MeOTf	triflate de méthyle
PPTS	<i>para</i> -toluène sulfonate de pyridinium
TAB	tétraalcynylbutatriène
[12]TBA	dodécadéhydrotribenzo[12]annulène
[18]TBA	dodécadéhydrotribenzo[18]annulène
TBAF	fluorure de tributylammonium
TBDMSCl	chloro- <i>tert</i> -butyldiméthylsilane
TBDPSCl	chloro- <i>tert</i> -butyldiphénylsilane
TMSCF <sub>3</sub>	trifluorométhyltriméthylsilane ou réactif de Ruppert-Prakash
TMSOH	triméthylsilanol

## Abbréviations

---

### **Groupements :**

TBDMS	<i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
TBDPS	<i>tert</i> -butyldiphénylsilyle
TES	triéthylsilyle
TIPS	triisopropylsilyle
TMS	triméthylsilyle

### **Techniques :**

A2P	absorption à deux photons
ASE	énergie de stabilisation aromatique
CCM	chromatographie sur couche mince
CP MAS	<i>cross polarization magic angle spin</i>
DCI	désorption - ionisation chimique
DRX	diffraction des rayons X
IR	infra-rouge
MALDI-TOF	<i>matrix assisted laser desorption ionisation - time of flight</i>
NICS	<i>nucleus independant chemical shift</i>
MEB	microscopie électronique à balayage
ONL	optique non-linéaire
RMN	résonance magnétique nucléaire
RMN COSY	résonance magnétique nucléaire <i>correlation spectroscopy</i>
RMN HMQC	résonance magnétique nucléaire <i>heteronuclear multiple quantum correlation</i>
RMN HMQC LR	résonance magnétique nucléaire <i>heteronuclear multiple quantum correlation long range</i>
SMC	<i>single molecular conductivity</i>
STM-BJ	<i>scanning tunneling microscopy - break junction</i>
UV	ultra-violet

## Abbréviations

---

### *Multiplicité et intensité :*

(RMN)

bs	<i>broad singlet</i>
d	<i>doublet</i>
dd	<i>doublet of doublet</i>
hept	<i>heptuplet</i>
m	<i>multiplet</i>
q	<i>quadruplet</i>
quint	<i>quintuplet</i>
s	<i>singlet</i>
t	<i>triplet</i>
td	<i>doublet of triplet</i>

(IR)

m	<i>medium</i>
s	<i>strong</i>
w	<i>weak</i>

### *Autres :*

CCDC	<i>cambridge crystallographic data centre</i>
D-A	donneur - accepteur
ECS	électrode au calomel saturé
ESH	électrode standard à hydrogène
r.t.	<i>room temperature</i>
t.a.	température ambiante



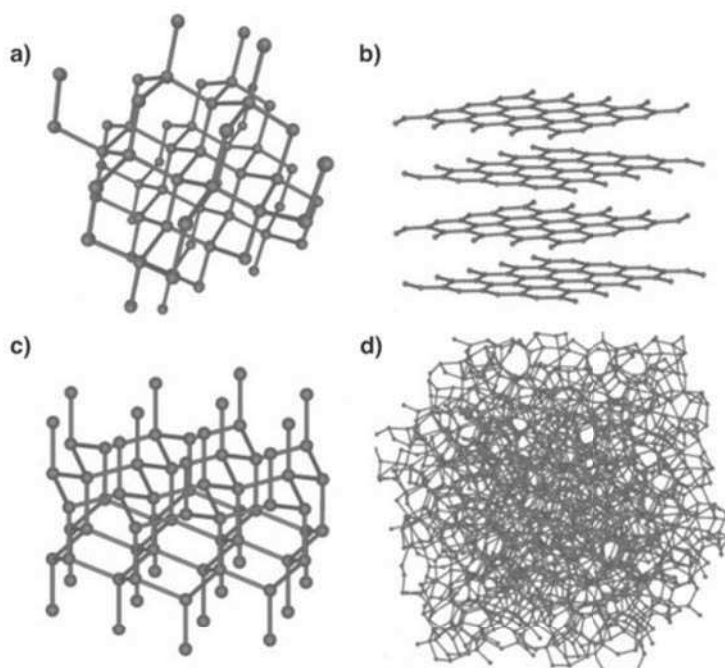
# Introduction Générale



# Introduction générale

Le carbone  ${}^6\text{C}$  trône symboliquement au centre de la classification périodique des éléments principaux (groupe XIV) et concrètement au cœur des molécules organiques constituant l'essence du vivant. Malgré cela, il n'est qu'au 16<sup>ème</sup> rang d'abondance relative des éléments de la croûte terrestre.<sup>1</sup> A l'état naturel, il existe sous quatre formes allotropes périodiques, sous trois formes cristallines et la forme amorphe (Figure 1) :

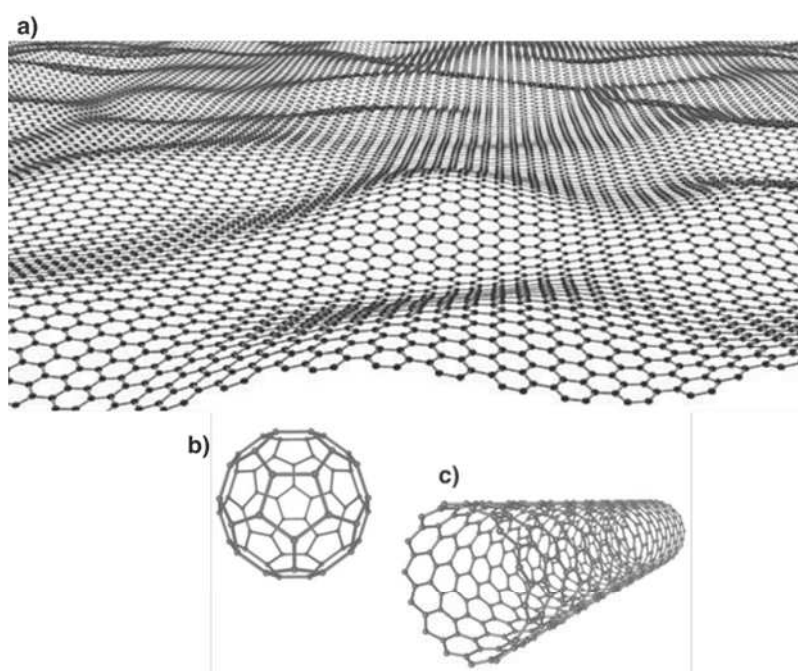
- le diamant (maille cubique faces centrées avec la moitié des sites octaédriques occupés) où tous les carbones sont hybridés  $sp^3$  ;
- la lonsdaléite, (maille hexagonale, forme cristalline très rare) où tous les carbones sont hybridés  $sp^3$  ;
- le graphite (maille hexagonale compacte), où tous les carbones sont hybridés  $sp^2$  ;
- le carbone amorphe (aucune maille ne peut être déterminée), possédant des carbones hybridés  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ .



**Figure 1.** Formes allotropes du carbone à l'état natif : a) maille diamant ; b) maille graphite ; c) maille lonsdaléite ; d) amorphe.



Une autre variété allotrope périodique du carbone implicitement « naturelle » est le graphène (Figure 2) : il s'agit d'un feuillet individualisé de graphite, isolé expérimentalement en 2004 par A. Geim et K. Novoselov, prix Nobel de Chimie en 2010.<sup>2</sup> Cependant, il existe d'autres formes allotropes moléculaires (Figure 2), tels que les fullerènes, dont le représentant le plus connu est le buncminsterfullerène (ou  $C_{60}$ ), découvert en 1985 par H. Kroto, R. Curl et R. Suckley, prix Nobel de Chimie en 1996,<sup>3</sup> et les nanotubes de carbone « finis » ou « fermés » (dont l'attribution de la découverte à S. Iijima en 1991 est souvent remise en question).<sup>4</sup> Ces variétés ne contiennent que des carbones hybridés  $sp^2$  engagés dans des hexagones, l'aromaticité de ces derniers conditionnant leur stabilité.

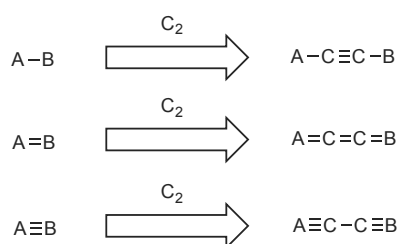


**Figure 2.** Exemples de formes allotropiques du carbone, toutes hybridés  $sp^2$  : a) graphène ; b) buncminsterfullerène ( $C_{60}$ ) ; c) nanotube de carbone.

En tant qu'approximation d'allotrope du carbone, les composés « riches » en carbone ont été définis par A. de Meijere en 1998,<sup>5</sup> comme étant des molécules présentant un rapport  $C/H > 1$ , tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Les travaux présentés plus loin concernent des molécules riches en carbone et riches en carbone hybridés  $sp$ .

Depuis 1995, le terme *carbo*-mère définit des molécules « enrichies en carbone » suivant un processus systématique à partir de molécules mères données quelconques.<sup>6</sup> Le principe de la *carbo*-mérisation consiste formellement à insérer un ou plusieurs fragment(s)

$C_2$  dans toutes, ou certaines liaisons de la structure de Lewis représentative d'une molécule mère (Figure 3). Ce processus conserve la topologie du modèle de Lewis-Cram de la molécule mère, mais aussi sa symétrie, sa forme et sa résonance  $\pi$ . Par contre, il implique une expansion approximative de la taille de la molécule (de son squelette nucléaire plus précisément) d'un facteur  $4r \approx 2,6 \text{ \AA}$  (où  $r \approx 0,7 \text{ \AA}$  est le rayon moyen d'un atome de carbone). Des exemples connus sont représentés en illustration dans le Schéma 1.<sup>7</sup> Le préfixe « *carbo* » est ajouté au nom de la molécule mère pour dénommer son *carbo*-mère (ou *carbo*-mère de squelette, voir plus bas).



**Figure 3.** Principe de la *carbo*-mérisation et exemples de molécules *carbo*-mères.

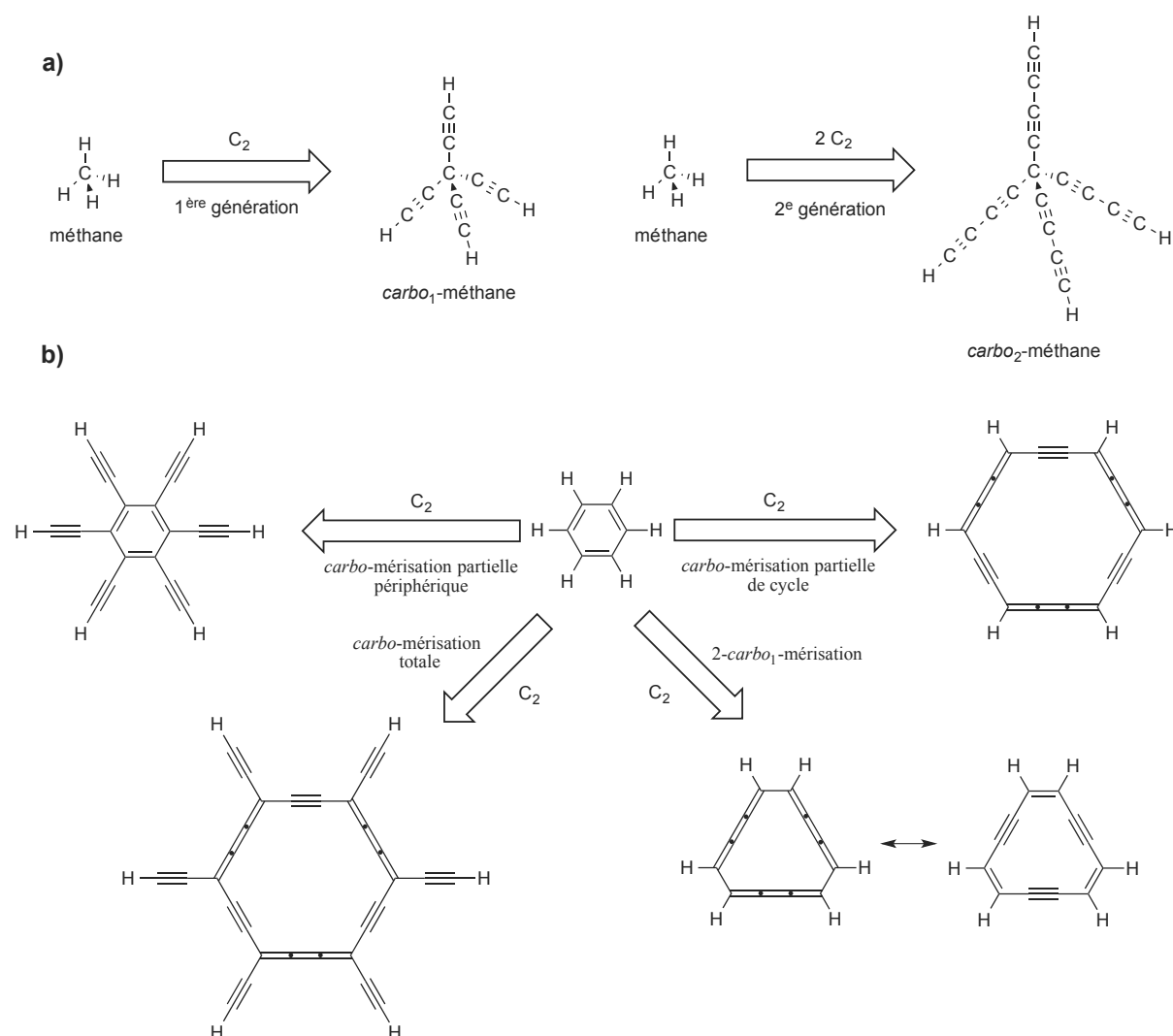
Le processus de *carbo*-mérisation pouvant être généralisé de différentes façons, une nomenclature a été proposée :

- les *carbo*<sub>n</sub>-mères sont des *carbo*-mères de n<sup>ième</sup> génération, obtenus par insertion de n unités  $C_2$  (unités  $C_{2n}$ ) dans les liaisons de la molécule mère ;
- les *p-carbo*-mères sont des molécules cycliques dans lesquelles  $1/p$  liaisons sont expansées ;
- les *carbo*-mères partiels sont obtenus par expansion d'une partie topologiquement définie de la molécule mère (*carbo*-mère de cycle quand seul le cycle de la molécule est expansé, *carbo*-mère périphérique quand seules les liaisons terminales (externes) au cycle sont concernées, « *carbo*-mère de squelette » ou « de cœur » (souvent implicite dans l'appellation « *carbo*-mère ») quand seules les liaisons non terminales (internes) sont expansées ou *carbo*-mère total lorsque l'ensemble des liaisons de la molécule mère sont expansées, Schéma 1).

Pour simplifier, le terme *carbo*-mère est appliqué par défaut aux 1-*carbo*<sub>1</sub>-mères de squelette, et souvent de cycle. Depuis 1995, plusieurs types de molécules *carbo*-mères ont été synthétisés :<sup>8</sup> des *carbo*-benzènes majoritairement, fonctionnalisés ou non, dont certains

dérivés présentent des propriétés d'absorption à deux photons<sup>9</sup> ou de conductivité récemment démontrées,<sup>10</sup> mais aussi des *carbo-cyclohexadiènes*<sup>11</sup> et des *carbo-oligoacétylènes*.<sup>12,13</sup> Les calculs théoriques effectués sur les *carbo-benzènes* démontrent que ces derniers présentent une aromaticité énergétique (ASE) plus faible et une aromaticité magnétique (NICS) plus élevée que leurs molécules mères.<sup>8</sup>

L'objectif du travail présenté ici était d'élargir toujours plus loin la palette des molécules *carbo-mères* existantes, par la synthèse de nouvelles cibles de type *carbo-quinoides* et *carbo-benzénoïdes*.



Le premier chapitre dresse un état de l'art de la synthèse de molécules poly-acétyléniques avec mise au point plus détaillée sur la chimie des *carbo*-mères de 1995 à aujourd'hui. Les caractéristiques et propriétés des *carbo*-mères synthétisés sont également présentées.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude des trois régioisomères du *carbo*-benzène tétra-phénylé présentant deux sommets non substitués ( $Csp^2$ -H). Leur synthèse et leurs propriétés spectroscopiques sont discutées et comparées.

Le troisième chapitre concerne la synthèse de molécules de type *carbo*-quinoïde « pro-aromatique », en particulier celle d'un *carbo*-1,4-quinoïde à sommets fluorénylidène. Sa transformation rédox réversible en *bis*-fluorényl-*carbo*-benzènes est présentée.

Enfin, le quatrième chapitre envisage la synthèse de *carbo*-benzénoïdes, et en particulier l'octa-*n*-pentylphényl-*carbo*-naphtalène. Les différentes voies de synthèses multi-étapes testées sont présentées. La synthèse de l'hexa-*n*-pentylphényl-*carbo*-benzène de référence est aussi exposée. Enfin, les caractéristiques spectroscopiques de ce premier exemple de *carbo*-benzénoïde sont discutées.



# Chapitre 1

Etat de l'art sur les *carbo*-mères :  
molécules polyacétyléniques expansées

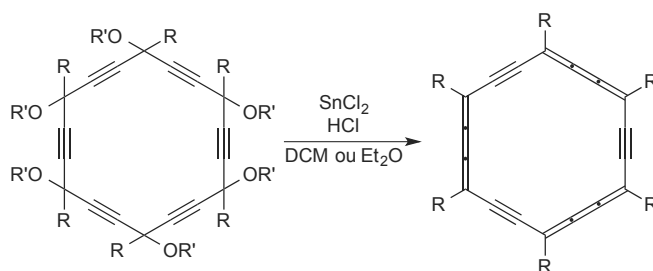


# Chapitre 1

## Etat de l'art sur les *carbo*-mères : molécules polyacétyléniques expansées

La famille des molécules poly-acétyléniques expansées, conjuguées ou non, a depuis une vingtaine d'années motivée d'intenses activités de recherche. Ces travaux ont conduit à l'élaboration de nouveaux types de matériaux aux nombreuses propriétés, liées notamment à leur rigidité et à leur richesse en électron  $\pi$ ,<sup>14</sup> dans des domaines variés allant de l'optique non-linéaire (ONL, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ordre)<sup>15</sup> à la conductivité, par exemple.

Les molécules *carbo*-mères sont membres à part entière de cette famille et ont également été étudiées pour leurs propriétés, en comparaison à celles de leurs molécules mères. Toutes les molécules *carbo*-mères décrites à ce jour ont été préparées par synthèse organique multi-étape, la dernière étant toujours une réaction d'élimination réductrice à partir de précurseurs de type poly-oxybutyne (hexaoxy[6]péricyclyne dans le cas des *carbo*-benzènes). Ces réactions se font en présence de  $\text{SnCl}_2$  comme réducteur, avec ou sans ajout de  $\text{HCl}$  (Schéma 2).



**Schéma 2.** Aromatisation d'un hexaoxy[6]péricyclyne en *carbo*-benzène par élimination réductrice en présence de  $\text{SnCl}_2$  en milieu organique acide ( $\text{R} = \text{H}$ , aryles, alkyles, alcynyles ;  $\text{R}' = \text{H}$ , Me).



Le terme de molécule poly-acétylénique expansée étant très large, seul certains cas particuliers, en lien avec les *carbo*-mères, sont discutés ici.

Dans une première partie sont présentés brièvement des exemples de 2- et 3-*carbo*-mères à travers le concept de Sworski concernant l'expansion de molécules benzénoïdes,<sup>16</sup> et des déhydro[N]annulènes.<sup>17</sup>

Dans une deuxième partie sont présentés les 1-*carbo*-mères de cycles (notés simplement *carbo*-mères) à travers la description de la synthèse ainsi que les propriétés physico-chimiques de [N]péricyclynes ou *carbo*-cycloalcanes,<sup>18</sup> de *carbo*-cyclopentadiényles, de *carbo*-benzènes et de *carbo*-cyclohexadiènes.<sup>8, 19</sup>

Dans une dernière partie, la synthèse et les propriétés de *carbo*-mères acycliques de type dialcynylbutatriènes (DAB) et dibutatriénylacétylènes (DBA) sont décrites.<sup>8</sup>

## I) Les p-*carbo*-mères cycliques : p > 1

### A) 2- et 3-*carbo*<sub>1</sub>-mères de cycles

En 1948, T. J. Sworski, en voulant étudier la planéité de molécules cycliques à plus de six atomes de carbone, a proposé un concept d'expansion partielle de la molécule de benzène (ou tout autre benzénoïde) par l'insertion dans certaines de ses liaisons d'un ou plusieurs fragments C<sub>2</sub> de type alcynyle (-C≡C-) ou cumulényle (=C=C=, Schéma 3).<sup>16</sup> Ces travaux ont été entrepris suite à la découverte de la non-planéité du cyclooctatétraène, mise en évidence un an auparavant.<sup>20</sup> Ces molécules sont des 2- et 3-*carbo*-mères de cycles selon la nomenclature définie en 2006.<sup>19</sup>

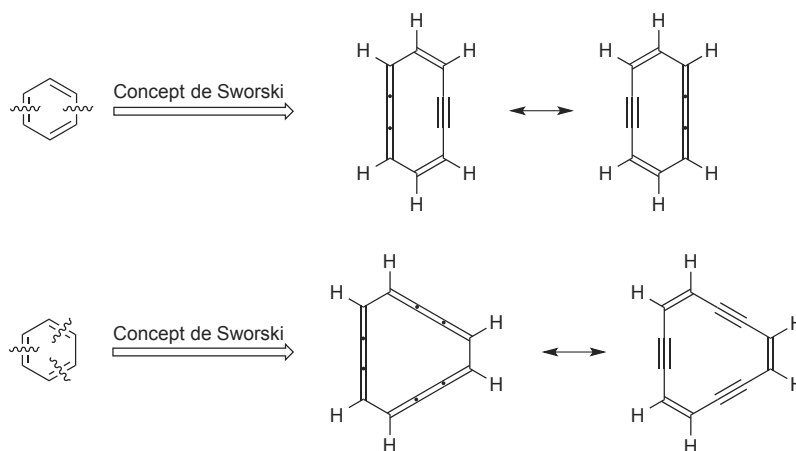


Schéma 3. Illustration du concept de Sworski dans le cas du benzène.

B) 2- et 3-*carbo*<sub>2</sub>-mères de cycles

Le concept proposé par T. J. Sworski d'insertion d'unités C<sub>2</sub> dans une partie des liaisons de molécules cycliques peut-être illustré par les travaux de F. Sondheimer par exemple. En 1961, il a en effet décrit de nouvelles molécules poly-yne cycliques par couplage oxydant du 1,5-hexadiyne **1** avec de l'acétate de cuivre dans la pyridine conduisant au trimère macrocyclique **2**, 2-*carbo*-mère du cyclohexane. Celui-ci donne, par réarrangement prototropique en milieu basique, le 1,7,13-tridéhydro[18]annulène **3** qui, par hydrogénation catalytique en présence de palladium sur charbon, conduit au [18]annulène C<sub>18</sub>H<sub>18</sub> **4** (Schéma 4).<sup>21</sup>

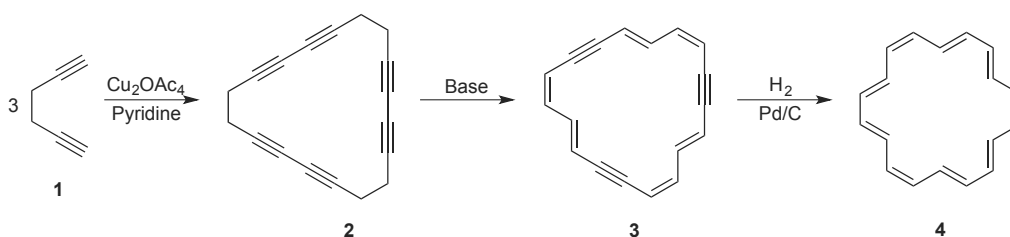


Schéma 4. Synthèse du [18]annulène **4** selon F. Sondheimer *et al.*

Suivant la même méthode de synthèse, une série de [N]annulènes (N = 8-24) a été préparée ainsi que de nouvelles molécules expansées conjuguées, comme l'hexadéhydro[18]annulène **5**, 2-*carbo*<sub>2</sub>-mère du benzène,<sup>19</sup> isomère du *carbo*-benzène C<sub>18</sub>H<sub>6</sub> **6**. L'hexadéhydro[18]annulène **5** est obtenu à partir du *cis*-hex-3-en-2,5-diyne **7** (Schéma 5).<sup>17</sup> Les déhydrobenzoannulènes ont également fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques, qui ne sont pas détaillées ici.<sup>22</sup>

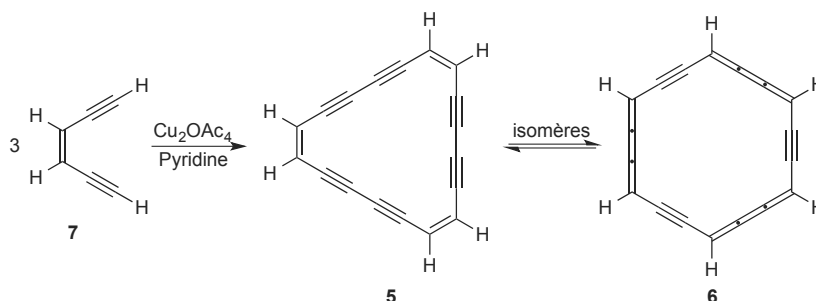


Schéma 5. Synthèse de l'hexadéhydro[18]annulène **5**, isomère du *carbo*-benzène **6**.

## II) Les *p-carbo*-mères cycliques : p = 1

### A) Les [N]péricyclines non fonctionnels, *carbo*-mères de cycloalcanes

En 1983, L. T. Scott *et al.* ont décrit la synthèse d'un nouveau type de macrocycle, appelé [N]péricyclines, et qui sont composés de N unités acétyléniques alternées avec N sommets  $Csp^3$ , *carbo*-mères de cycle de cycloalcanes. La synthèse du premier représentant, le décaméthyl[5]péricycline **8** a été décrite en 10 étapes (Schéma 6).<sup>23</sup>

La chloration du 2-méthyl-3-butyn-2-ol **9** commercial, suivie de la protection de l'alcyne terminal par un groupement triméthylsilyle (TMS) conduit au chlorure propargylique **10**.<sup>24</sup> La protection du même alcool propargylique **9**, sous forme d'éther méthylique, suivie du couplage au cuivre (I) avec **10** permet d'obtenir le diyne **12**. Ce diyne **12** est utilisé, d'une part pour préparer le diyne chloré **13** par réaction avec du chlorure d'éthanoyle en présence de  $SnCl_4$ , et d'autre part pour préparer le diyne **14** par déprotection puis le triyne **15** par couplage au cuivre (I) avec **10**. Suivant la même réaction, le triyne **15** peut-être couplé au diyne **13** pour donner le pentayne **16**. La chloration de l'éther permet d'obtenir l'intermédiaire pentayne chloré **17** qui, par action du chlorure d'aluminium dans le  $CS_2$  à reflux, conduit finalement au décaméthyl[5]péricycline **8** avec un rendement de cyclisation de 35 %.

Plusieurs autres [N]péricyclines (N = 6-8) ont aussi été préparés selon la même stratégie de synthèse. Par contre, les [3] et [4]péricyclines, cycles plus tendus, n'ont pas pu être isolés, la polymérisation étant dans ce cas favorisée par rapport à la cyclisation. L'homodélocalisation et l'homoaromaticité de ces [N]péricyclines, possédant deux systèmes  $\pi$  orthogonaux, ont fait l'objet de plusieurs études théoriques montrant que l'homoaromaticité de ces molécules est très faible ou inexistante.<sup>25,26,27</sup> Seul le [3]péricycline a montré un caractère homoaromatique notable au niveau théorique.<sup>26</sup>

La synthèse de [N]péricyclines dont les sommets ne sont pas carbonés mais sont soit des hétéroéléments, soit des métaux, a également été largement étudiée mais n'est pas décrite ici.<sup>19</sup>

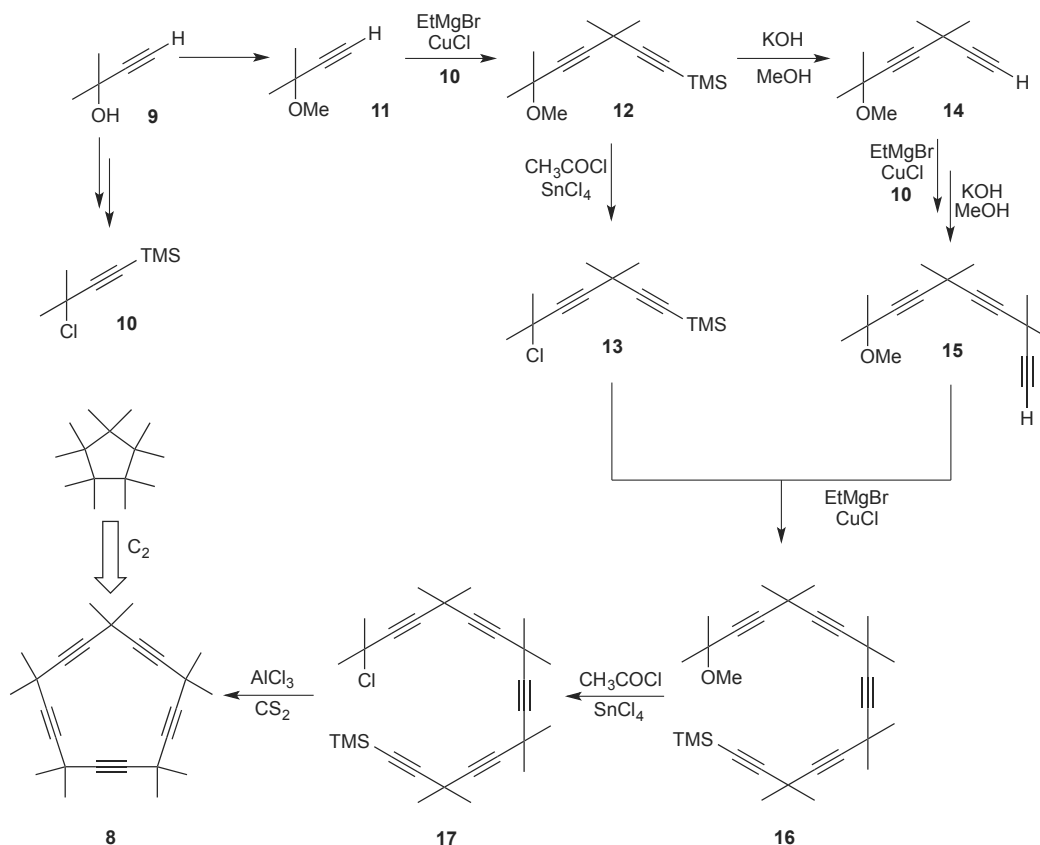


Schéma 6. Synthèse multi-étapes du décaméthyl[5]péricyclène **8** selon L. T. Scott *et al.*.

## B) Synthèse des *carbo*-cyclopentadiènes à partir de [5]péricyclènes fonctionnels

La synthèse de [N]péricyclènes à sommets fonctionnels, en particulier hydroxylés ou méthoxylés, a été largement étudiée dans l'équipe depuis 1995, les oxy[N]péricyclènes étant les précurseurs utilisés pour préparer les *carbo*-mères de cycles insaturés (en particulier les *carbo*-benzènes). Pour simplifier, les réactions de cyclisation utilisées pour former les oxy[N]péricyclènes sont nommées « stratégie de cyclisation [X+Y] » (exemple Schéma 7) :

- où X est le nombre de carbone apporté au futur macrocycle par le di-nucléophile ;
- où Y est le nombre de carbone apporté au futur macrocycle par le di-électrophile.

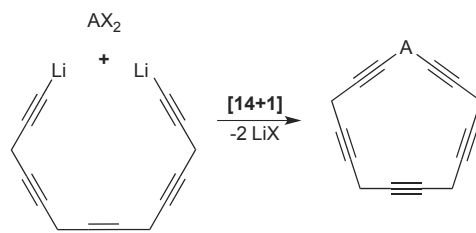


Schéma 7. Exemple de notation pour une cyclisation de type [14+1].

En 2001, l'équipe toulousaine a décrit la synthèse de [5]péricyclynes fonctionnels **18** envisagés comme précurseurs du cation *carbo*-cyclopentadiényle **19**. Ce dernier avait précédemment fait l'objet d'études théoriques montrant que cette molécule (14 électrons  $\pi$ ) devrait être aromatique.<sup>26, 28</sup> La synthèse du cation *carbo*-cyclopentadiényle avait été entreprise afin d'étudier sa stabilité et de le comparer à sa molécule mère aromatique, l'anion cyclopentadiényle (Schéma 8).

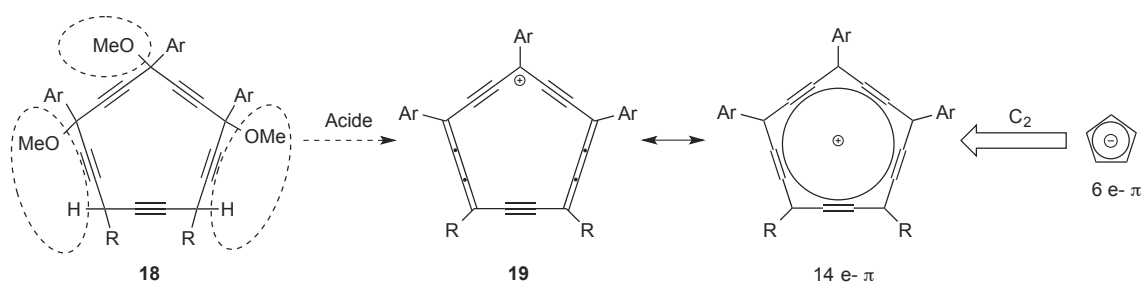
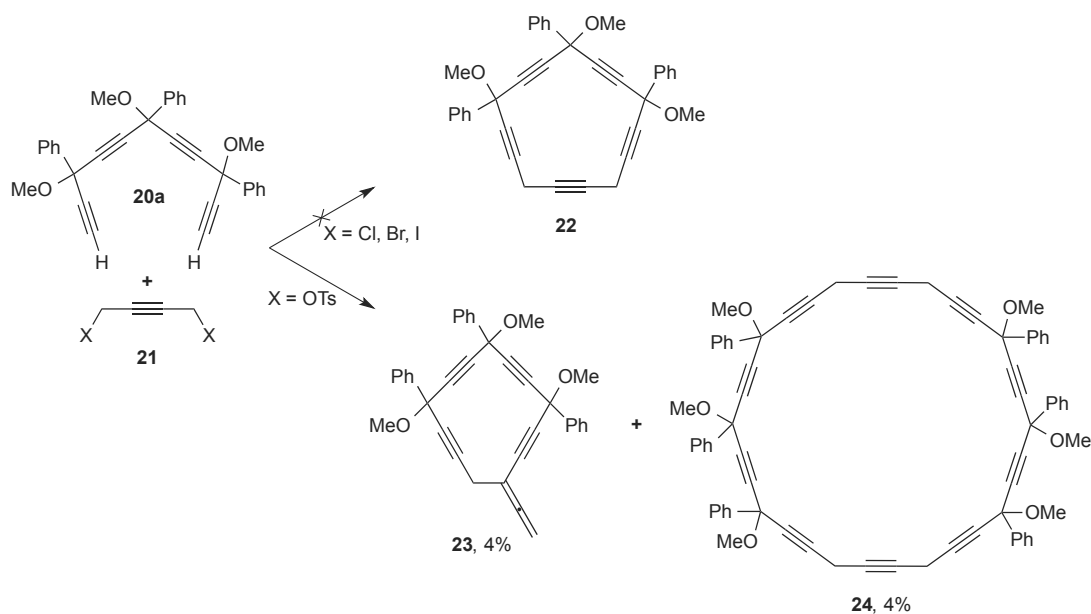


Schéma 8. Stratégie de synthèse du cation *carbo*-cyclopentadiényle envisagée.

La première stratégie de synthèse envisagée était basée sur des réactions de couplages alcynyles-propargyles au cuivre (I) entre le tétrayne **20a** et le *bis*-(halogénure) ou *bis*-(tosylate) **21** (Schéma 9). Le manque de réactivité des *bis*-halogénures propargyliques n'a pas permis d'isoler le [5]péricyclyne **22**, alors qu'avec le *bis*-tosylate propargylique, seul le tétrayne cyclique **23** (isomère structural du [5]péricyclyne **22**) et le dimère **24** ont pu être isolés en faible quantité, en plus de sous-produit résultant du couplage d'Eglinton du réactif **20a**.<sup>29</sup>



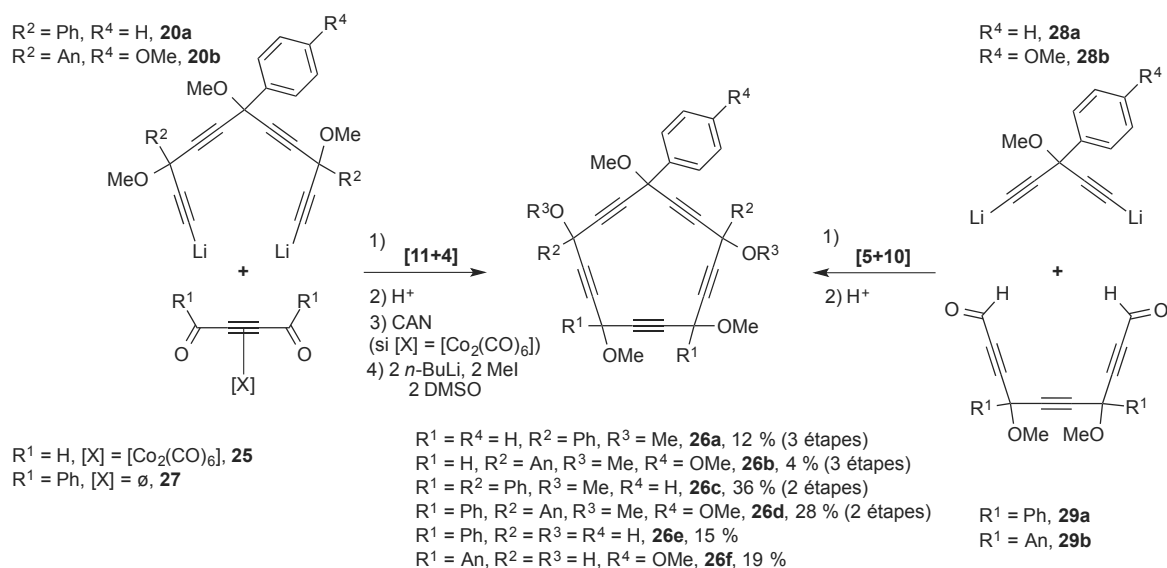
**Schéma 9.** Tentative de synthèse du [5]péricyclène fonctionnalisé **22** par couplage alcynyle-propargyle.

Après ces premiers échecs, trois autres voies de synthèse impliquant différents précurseurs ont été envisagées (Schéma 10) :<sup>30</sup>

- une stratégie de cyclisation de type [11+4] entre le dianion du tétrayne **20a** ou **20b** et le complexe de cobalt de l'acétylène dicarbaldéhyde **25**<sup>31,32</sup> a conduit au pentaoxy[5]péricyclène (ou éther de *carbo*[5]cyclitol) **26a** ou **26b**, avec des rendements de 12 % et 4 % sur trois étapes respectivement ;
- une stratégie de cyclisation de type [11+4] entre le dianion du tétrayne **20a** ou **20b** et le dibenzoylacétylène **27**<sup>33</sup> a permis d'obtenir les pentaoxy[5]péricyclènes **26c** ou **26d**, avec un rendement de 36 % et 28 % sur deux étapes respectivement ;<sup>30</sup>
- une stratégie de cyclisation de type [5+10] entre le dianion du diyne **28a** ou **28b** et le triynediol **29a** ou **29b** pour donner le pentaoxy[5]péricyclénediol **26e** ou **26f**, avec un rendement de cyclisation de 15 % et 19 % respectivement.<sup>30</sup>

Les tentatives d'aromatisation de ces différents pentaoxy[5]péricyclènes par traitement à l'acide triflique n'ont pas permis d'isoler les cations *carbo*-cyclopentadiényles **19** cibles : cette étape de réduction n'étant pas régiosélective, il est possible que les

pentaoxy[5]péricyclynes n'aient été que partiellement réduits, conduisant à la formation de produits possiblement instables.<sup>30</sup>

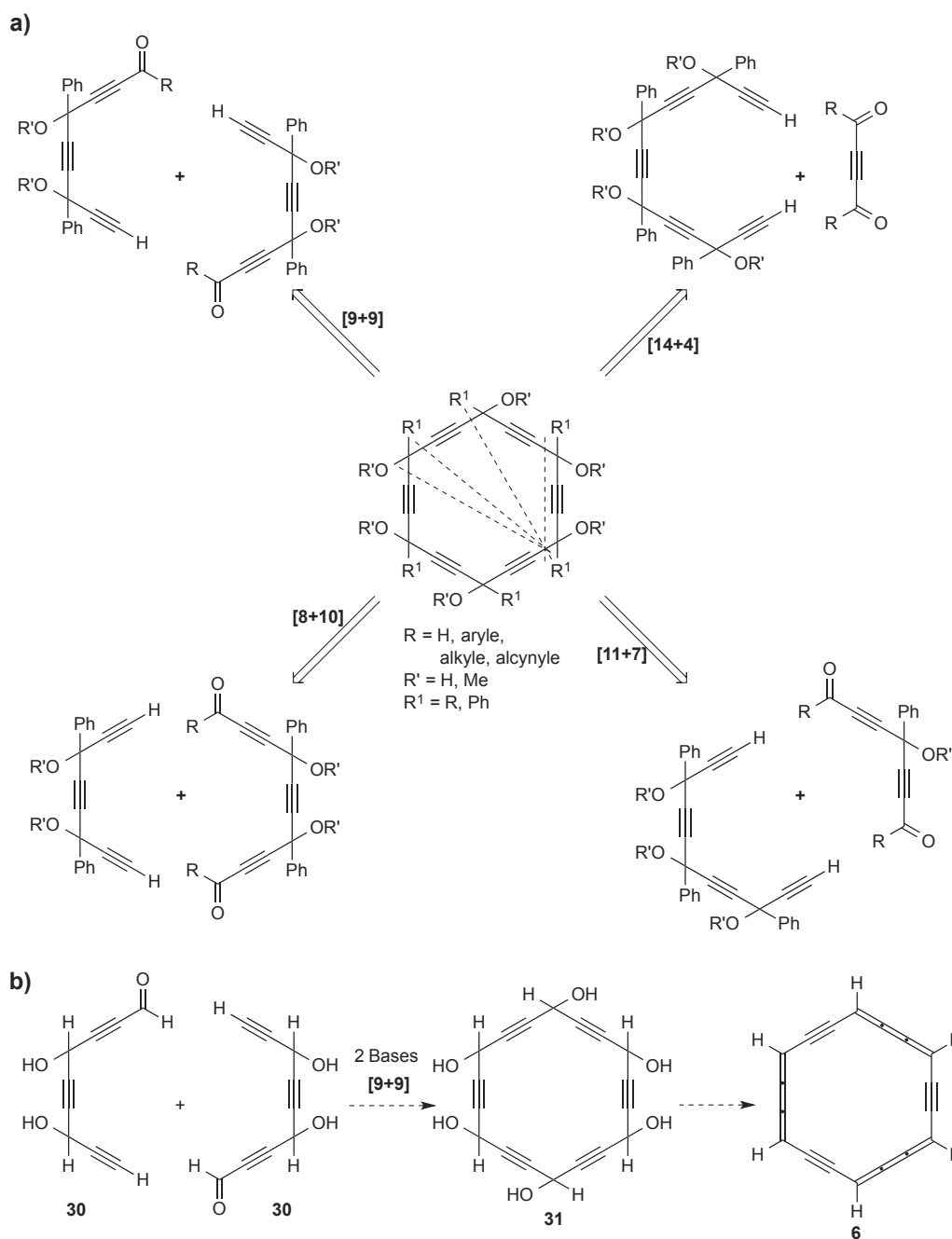


**Schéma 10.** Les différentes voies de cyclisation pour la formation des pentaoxy[5]péricyclynes **26a-f**.

### C) Les *carbo*-benzènes : synthèses et propriétés

La grande majorité des travaux réalisée sur les *carbo*-mères de cycles aromatiques concerne la synthèse de *carbo*-benzènes. Leur préparation met toujours en jeu une étape finale d'aromatisation par élimination réductrice réalisée sur des précurseurs hexaoxy[6]péricyclynes. La majorité de ces *carbo*-benzènes porte quatre substituants phényles et deux substituants R. La stratégie utilisée pour préparer ces intermédiaires [6]péricyclynes est définie en fonction de la position des substituants R sur le macrocycle. Ainsi, plusieurs voies de synthèse de ces hexaoxy[6]péricyclynes peuvent être envisagées, parmi lesquelles quatre ont été particulièrement étudiées (Schéma 11a) :

- la stratégie de cyclisation de type [14+4] ;
- la stratégie de cyclisation de type [11+7] ;
- la stratégie de cyclisation de type [9+9] ;
- la stratégie de cyclisation de type [8+10] ;



**Schéma 11.** a) Les différentes voies de cyclisation pour la synthèse des hexaalkoxy[6]péricyclines fonctionnalisés ; b) Voie de synthèse envisagée pour le *carbo*-benzène non substitué **6**.



1) Les *carbo*-benzènes non-substitués ou partiellement substitués

a- Le cas particulier du *carbo*-benzène non-substitué

Le *carbo*-benzène « nu » **6**, de formule  $C_{18}H_6$  (isomère structural de l'hexadéhydro[18]annulène **5** de F. Sondheimer *et al.*, Schéma 5),<sup>17</sup> a été évoqué pour la première fois en 1995.<sup>34</sup> Sa synthèse a alors été envisagée suivant une stratégie de cyclisation de type [9+9] dans laquelle deux molécules trianioniques du triynal **30** réagiraient entre elles pour donner le [6]péricyclynehexaol **31** (Schéma 11b). Le triynal **30** n'a cependant pas pu être préparé à cause de l'instabilité de ses intermédiaires de synthèse, ce qui n'a pas permis d'obtenir le *carbo*-benzène **6**, dont la préparation reste un défi.

b- Les *carbo*-benzènes tri-substitués

La synthèse des premiers *carbo*-benzènes (ou dodécadéhydro[18]annulènes), qui sont des représentants octupolaires de cette famille et parmi lesquels figure le *carbo*-benzène tri-substitué **32b**, a été décrite par Y. Kuwatani, I. Ueda *et al.* en 1995,<sup>35</sup> parallèlement à la tentative de préparation du *carbo*-benzène non-substitué **6**.<sup>34</sup>

La préparation du *carbo*-benzène octupolaire tri-substitué **32b** fait intervenir une étape de cyclisation de type [11+7] réalisée en additionnant le dianion du tétrayne **33b** sur le dialdéhyde **34b** en présence de  $CeCl_3$  pour donner le [6]péricyclynetriol **35b**, avec un rendement de cyclisation de 12 %. L'élimination réductrice par traitement au  $SnCl_2$  et au  $HCl$  conduit au *carbo*-benzène octupolaire **32b**, avec un rendement d'aromatation de 29 % (Schéma 12).<sup>36</sup>

c- Les *carbo*-benzènes tétra-substitués

La synthèse ainsi que les caractérisations des *carbo*-benzènes tétra-substitués sont développées en détails dans le chapitre 2 de ce manuscrit et ne sont donc pas décrites ici.

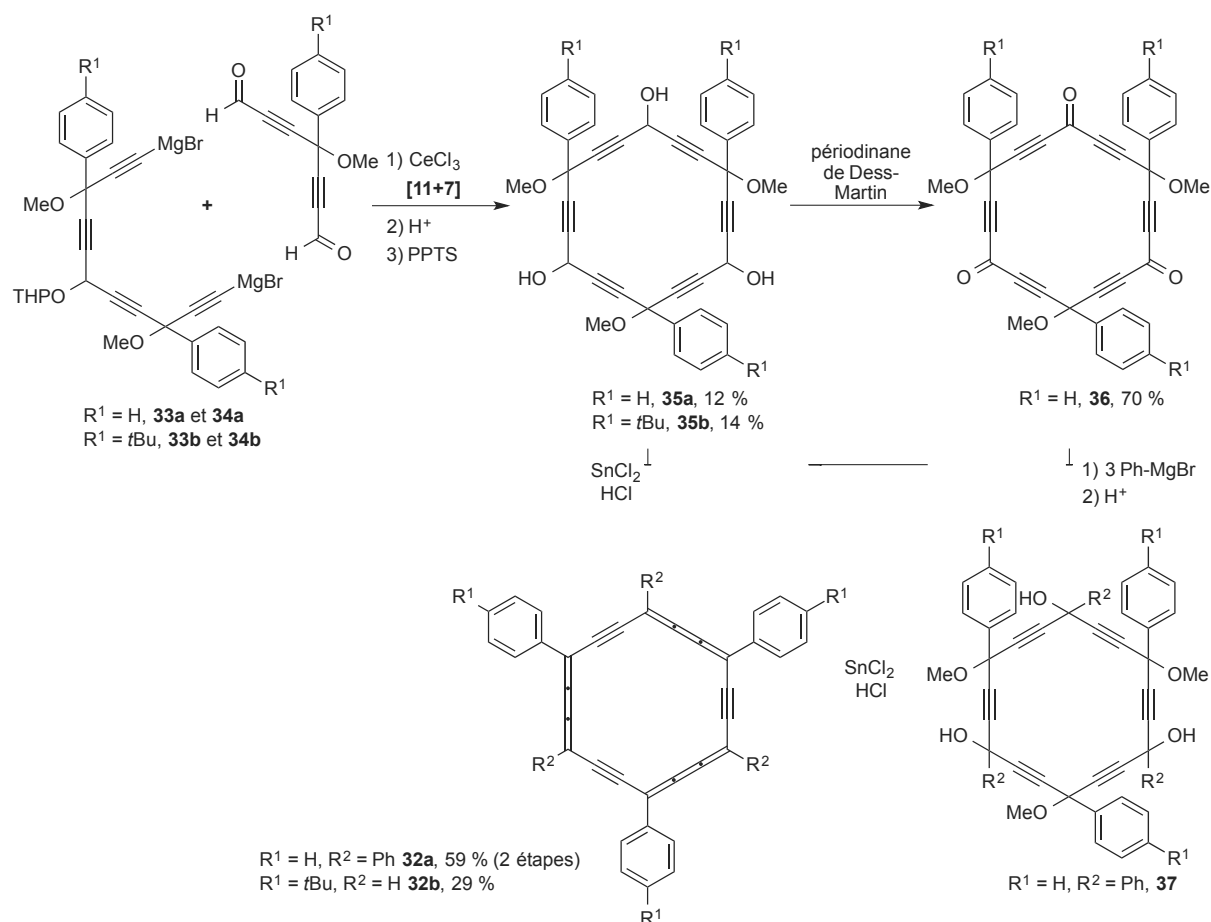


Schéma 12. Synthèse des *carbo*-benzènes octupolaires **32a** et **32b** par une stratégie de cyclisation de type [11+7].

## 2) Les *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués

Il existe deux représentants de *carbo*-benzènes hexa-homo-substitués dans la littérature : l'hexaphényl-*carbo*-benzène et l'hexa(triéthylsilyléthynyl)-*carbo*-benzène.

L'hexaphényl *carbo*-benzène **32a** a été synthétisé suivant deux méthodes :

- dans un premier temps, Y. Kuwatani, I. Ueda *et al.* ont utilisé la même stratégie de cyclisation [11+7] que celle décrite pour le *carbo*-benzène trisubstitué octupolaire **32b**, conduisant au [6]péricyclynetriol **35a** (Schéma 12). L'oxydation de ce triol en [6]péricyclynetrione **36**, suivie de son traitement avec trois équivalents de bromure de phénylmagnésium et son aromatisation par élimination réductrice, a conduit à l'hexaphényl-*carbo*-benzène **32a**, avec un rendement de 59 % sur les deux dernières étapes (Schéma 12),<sup>35, 36</sup>

- dans un deuxième temps, la synthèse d'hexaoxy[6]péricyclines par une stratégie de cyclisation de type [14+4] a été développée dans l'équipe :<sup>37</sup> le dianion du pentayne **38a** ou le tétraanion du pentaynediol **38b** sont additionnés sur la dicétoène **27** pour donner l'hexaoxy[6]péricycline-diol **39a** ou -tétraol **39b**, avec 39 % et 40 % de rendement de cyclisation respectivement. L'étape d'aromatisation réductrice par traitement au SnCl<sub>2</sub> et HCl menée sur les péricyclines **39a** et **39b** a permis d'isoler l'hexaphényl-*carbo*-benzène **32a**, avec 22 % et 12 % de rendement de réduction respectivement (Schéma 13).<sup>38</sup>

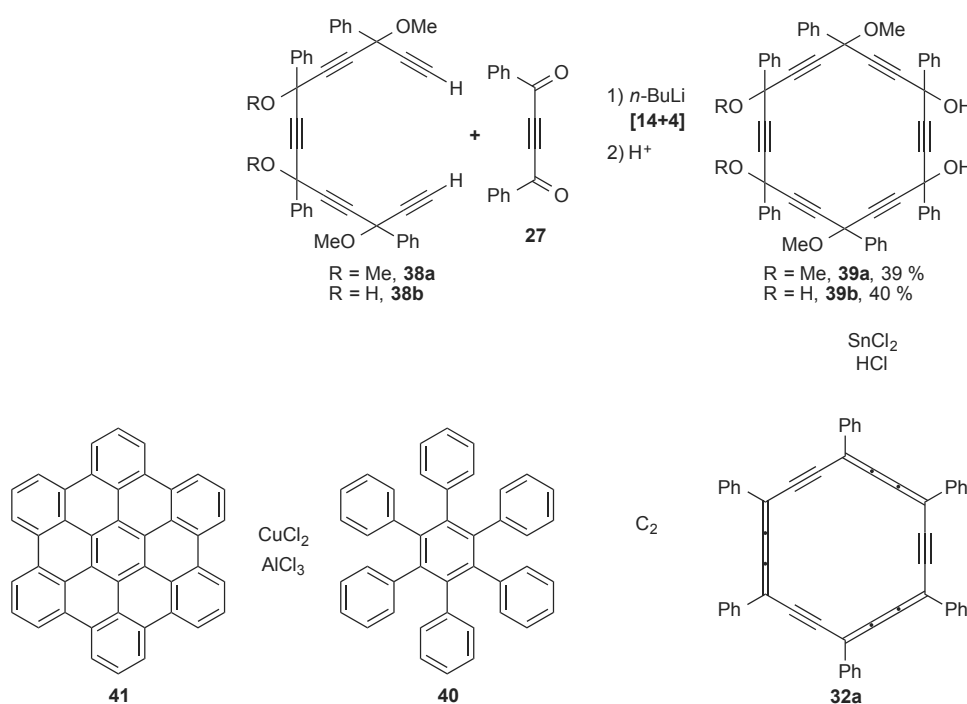
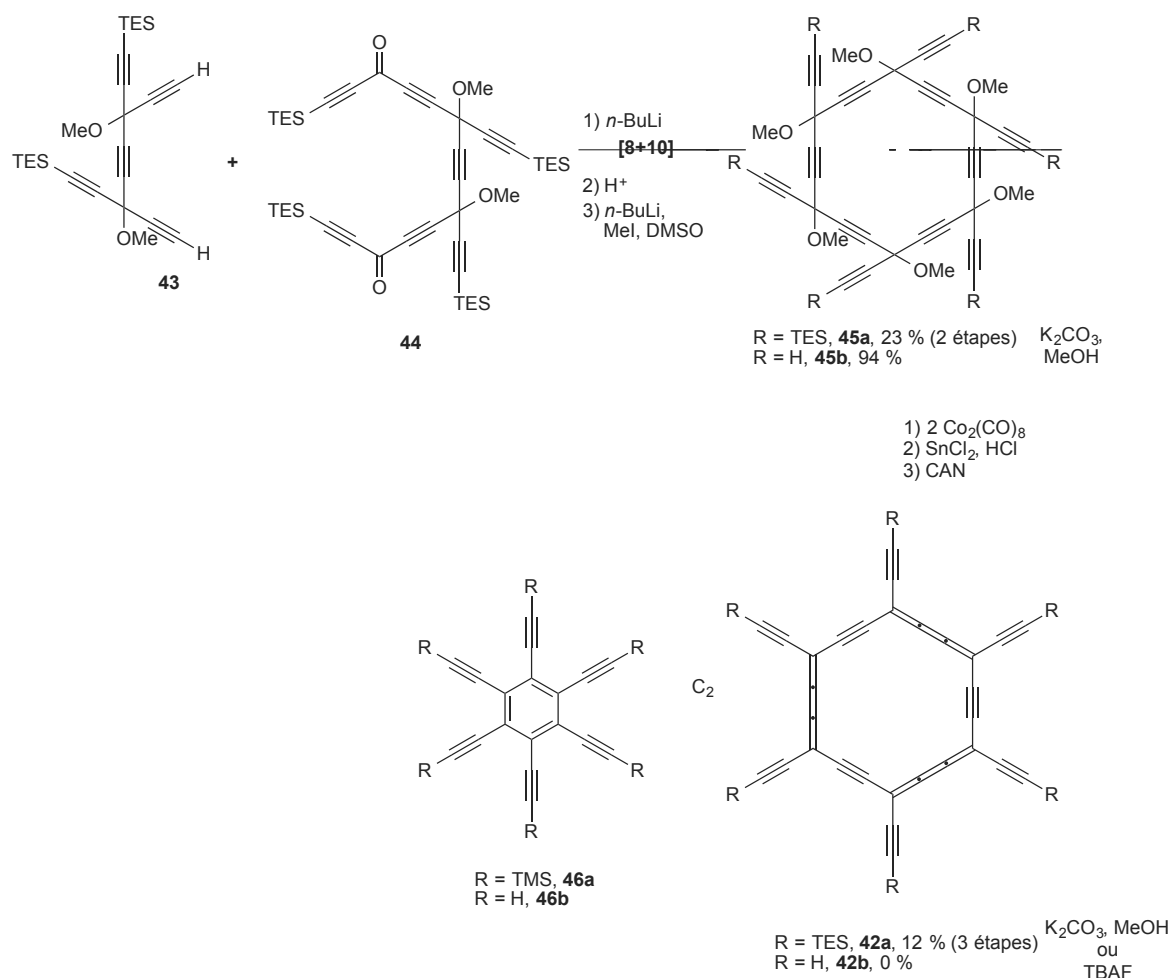


Schéma 13. Synthèse du *carbo*-benzène **32b** par une stratégie de cyclisation de type [14+4].

L'hexaphénylbenzène **40**, molécule mère non-expansée de l'hexaphényl-*carbo*-benzène **32a**, est un précurseur connu de l'hexabenzocoronène **41** (HBC), qui est synthétisé à partir de **40** en une étape par réaction de type Scholl. L'HBC est notamment utilisé comme source de carbone dans la fabrication de « quantum dots » photoluminescents.<sup>39</sup> En série *carbo*-mère, la distance qui sépare les substituants phényles dans **32a** ne permet pas d'envisager la réalisation de ce type de réaction de couplage.



**Schéma 14.** Synthèse de l'hexa(triéthylsilyléthynyl)-*carbo*-benzène **42a**, *carbo*-mère total protégé du benzène, par une stratégie de cyclisation de type [8+10].

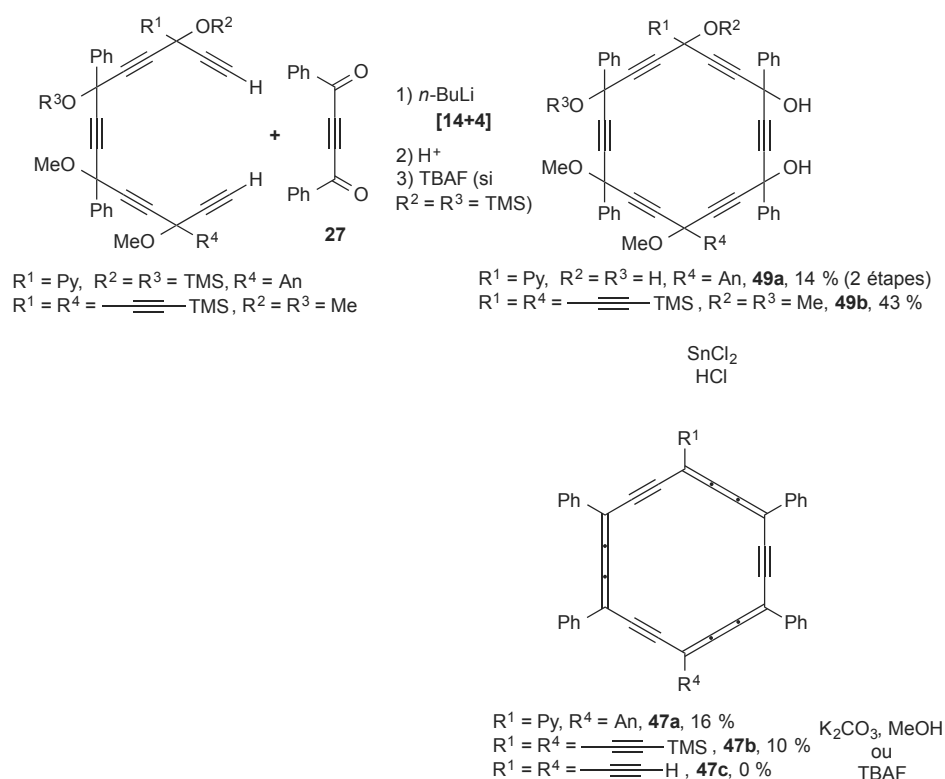
L'hexa(triéthylsilyléthynyl)-*carbo*-benzène **42a**, version protégée du *carbo*-mère total du benzène, a quant à lui été synthétisé par une étape de cyclisation de type [8+10] (Schéma 14)<sup>40</sup> entre le dianion du pentayne **43** et la dicétone *bis*-propargylique **44** conduisant à l'hexaoxy[6]péricyclyne **45a**. Ce seul exemple d'hexaoxy[6]péricyclyne non-arylé a été synthétisé en 13 étapes et 8 % de rendement global. La désilylation des alcynes périphériques a permis d'isoler l'hexaoxy[6]péricyclyne **45b**, avec 94 % de rendement, mais la stabilité de ce dernier est limitée et il doit être stocké en solution à basse température. Le traitement de **45a** ou **45b** par  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{HCl}$  n'a pas permis d'isoler les *carbo*-benzènes hexaéthynylés **42a** ou **42b**. La complexation préalable de **45a** par deux équivalents de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a été nécessaire dans ce cas particulier pour pouvoir accéder au *carbo*-benzène **42a**, obtenu avec 12 % de rendement sur trois étapes à partir de **45a**. Les différentes tentatives de désilylation des alcynes périphériques de ce *carbo*-benzène **42a** n'ont cependant pas permis d'isoler **42b**. Ce

dernier n'a pas non plus pu être préparé par la méthode en trois étapes (complexation, réduction, décomplexation) à partir de **45b**.

Le *carbo*-benzène **42b**, *carbo*-mère total du benzène, est également le *carbo*-mère de cycle de l'hexa(éthynyl)benzène **46b**, dont la synthèse a été décrite par K. P. C. Vollhardt *et coll.* à partir de son précurseur hexasilylé **46a**.<sup>41</sup> L'hexaéthynylbenzène **46b** a été notamment utilisé comme brique de base pour la synthèse de fragments de  $\gamma$ -graphyne et  $\gamma$ -graphdiyne (voir Chapitre IV).<sup>42</sup>

### 3) Les *carbo*-benzènes hexa-hétéro-substitués

La synthèse des *carbo*-benzènes hexa-hétéro-substitués, qui sont les plus nombreux, a été effectuée suivant des stratégies de cyclisation adaptées en fonction de la position des différents substituants sur le macrocycle. Excepté les représentants octupolaires, dont la synthèse a été décrite par Y. Kuwatani et I. Ueda (Schéma 12),<sup>35,36</sup> tous ces *carbo*-benzènes sont tétraphénylés et portent deux substituants autres que phényle, identiques ou différents, sur les position 1 et 10, c'est-à-dire en *para* du macrocycle en C<sub>18</sub>.<sup>8</sup>



**Schéma 15.** Synthèse des *carbo*-benzènes dipolaire « push-pull » **47a** et quadripolaire **47b** par une stratégie de cyclisation de type [14+4].

La synthèse d'un *carbo*-benzène *para*-hétéro-disubstitué **47a** a été réalisée dans l'équipe suivant une stratégie de cyclisation de type [14+4]. Il s'agit du seul exemple de *carbo*-benzène dipolaire de type « push-pull » décrit à ce jour (Schéma 15).<sup>37,38</sup> Sa synthèse a été envisagée dans le but d'étudier ses propriétés en optique non-linéaire (ONL) du 2<sup>e</sup> ordre, qui, parallèlement, ont été calculées théoriquement.<sup>43</sup>

Tous les autres *carbo*-benzènes sont *para*-homo-disubstitués, donc quadripolaires et ont été synthétisés à partir de la [6]péricyclinedione **48**, dont la préparation par une stratégie de cyclisation de type [8+10] a été optimisée dans l'équipe (Schéma 16).<sup>44</sup>

Seul le *carbo*-benzène *para*-homo-disubstitué **47b** a été synthétisé suivant deux stratégies alternatives : la première mettant en jeu une cyclisation de type [14+4] pour former le [6]péricyclinediol **49b** (43 % de rendement de cyclisation, Schéma 15), la seconde faisant intervenir la [6]péricyclinedione **48** pour préparer le [6]péricyclinediol **49b'**. Ce dernier est obtenu par l'addition de deux équivalents de bromomagnésien du triméthylsilylacétylène sur **48** (Schéma 16). L'étape d'élimination réductrice finale permet d'isoler le *bis*-(triméthylsilyléthynyl)-*carbo*-benzène **47b**, obtenu avec un rendement de 10 % à partir de **49b**. Les différentes tentatives de désilylation des triples liaisons -C≡C- exocycliques n'ont pas permis d'isoler le *bis*-éthynyl-*carbo*-benzène **47c** (Schéma 15).

#### a- *Carbo*-benzènes à substituants azotés

La synthèse de *carbo*-benzènes *para*-homo-disubstitués par des groupements azotés a été effectuée dans l'objectif très fondamental d'étudier l'effet de substituants donneurs sur le macrocycle riche en électrons  $\pi$ .<sup>45</sup>

Quatre substituants donneurs azotés ont été considérés dans cette étude : *para*-aminophényle pour **51a**, *para*-diméthylaminophényle pour **51b**, *para*-indolyphényle pour **51c** et *para*-carbazolyphényle pour **51d** (Schéma 16). Ces quatre *carbo*-benzènes sont stables et ont été synthétisés en deux étapes à partir de la [6]péricyclinedione **48** avec des rendements allant de 6 à 71 %. Dans ces quatre *carbo*-benzènes, l'atome d'azote est séparé du macrocycle par un noyau phénylène qui, de par son caractère aromatique, atténue l'effet électronique de ces substituants vis-à-vis du noyau *carbo*-benzénique. Cela est par exemple illustré par la comparaison des spectres d'absorption de ces quatre *carbo*-benzènes, qui ont tous des valeurs de  $\lambda_{\max}$  très proches, excepté **51b** qui porte les substituants les plus donneurs de la série et pour lequel un déplacement bathochrome est observé (35 nm). Aucun de ces *carbo*-benzènes ne s'est révélé photoluminescent, malgré la présence de substituants fluorophores indolyles et carbazolyles sur **51c** et **51d** respectivement. Ce quench de fluorescence pourrait

être dû au fort pouvoir absorbant du noyau *carbo*-benzénique (ces quatre *carbo*-benzènes ont en effet des coefficients d'extinction molaires très élevés), réabsorbant instantanément les photons émis.<sup>45</sup>

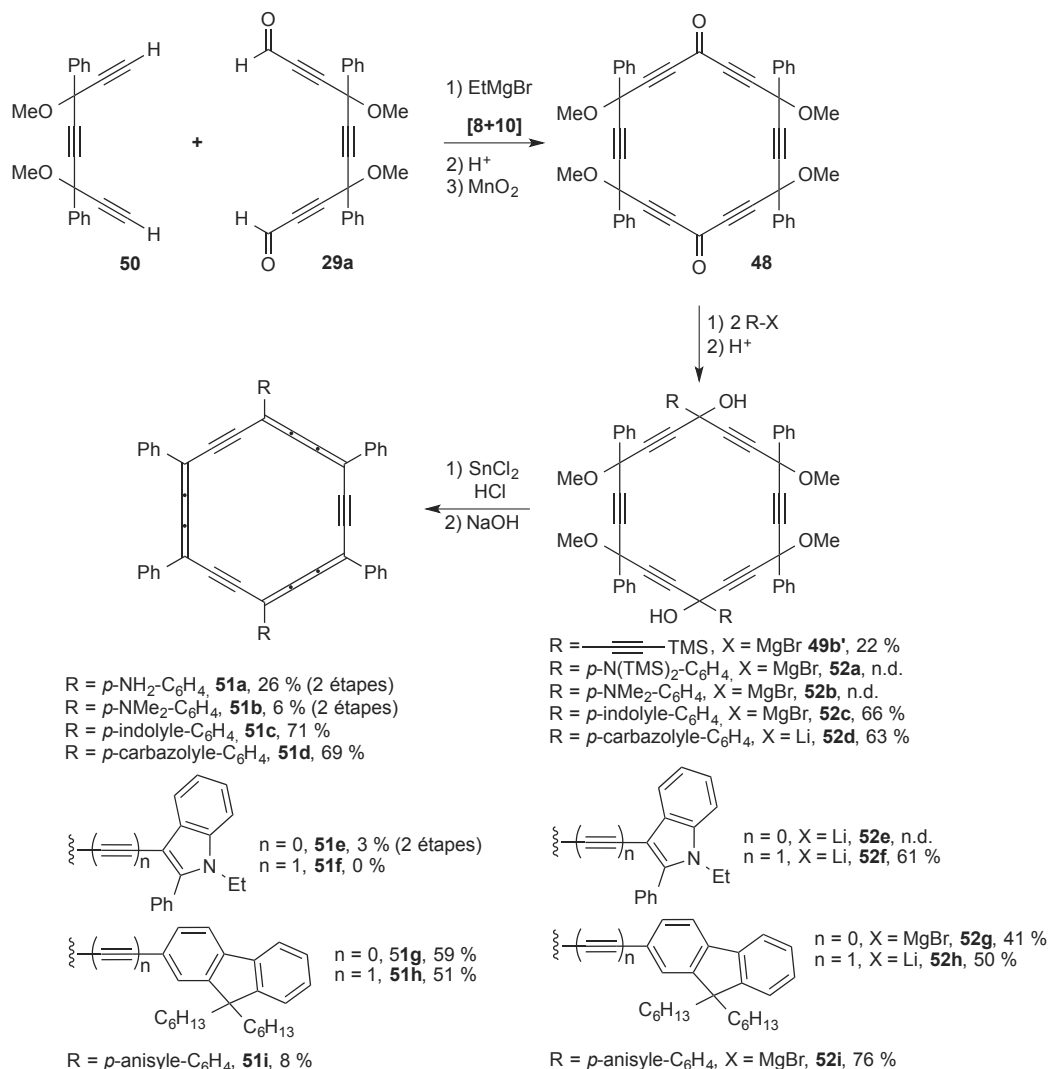


Schéma 16. Synthèse des *carbo*-benzènes **51a-i** à partir de la [6]péricyclonédione **48** (n.d. : non-déterminé).

La synthèse de deux *carbo*-benzènes dont les atomes d'azote sont soit directement liés au macrocycle (**51e**), soit séparés de celui-ci par un lien acétylénique (**51f**) a alors été envisagée pour vérifier l'hypothèse d'un effet isolant du noyau phénylène dans **51a-d**. Le *para*-3-indolyl-*carbo*-benzène **51e** a ainsi été synthétisé suivant la même méthode en deux étapes et a été isolé avec 3 % de rendement (Schéma 16). Il présente un coefficient d'extinction molaire peu élevé ( $\epsilon = 41\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) comparativement à **51c** et **51d** ( $\epsilon >$

330 000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et une fluorescence remarquable (émissions à 303 nm et 603 nm après excitations à 242 nm et 503 nm respectivement) ce qui semble donc confirmer que le quench de fluorescence observé pour **51c** et **51d** soit lié à leur fort pouvoir absorbant.<sup>46, 47</sup>

L'effet des substituants donneurs, lorsqu'ils sont directement liés au macrocycle, est plus important que quand ils en sont séparés par un pont phénylène avec un déplacement bathochrome du  $\lambda_{\text{max}}$  significatif de 10 nm par rapport à **51c**, qui a pourtant un système  $\pi$  conjugué plus étendu. Cela semble donc confirmer l'effet « isolant » du lien phénylène dans **51a-d**. Le *carbo*-benzène **51f**, analogue de **51e** expansé par l'insertion d'un fragment -C $\equiv$ C- entre le macrocycle et le substituant 3-indolyle n'a pas pu être synthétisé par aromatisation réductrice de son précurseur **52f**. Seul le *carbo*-benzène **51f<sub>1</sub>**, résultant de l'addition régio- et stéréo-sélective de HCl sur les deux triples liaisons exocycliques a pu être isolé avec un rendement de 7 % et caractérisé. L'addition de HCl sur les triples liaisons -C $\equiv$ C- exocycliques de **51f** peut être expliquée par l'effet donneur des indoles adjacents qui les rend sensibles aux conditions acides utilisées. Ce *carbo*-benzène **51f<sub>1</sub>** s'est avéré peu stable, évoluant en présence de traces d'eau lors de sa purification sur gel de silice pour donner deux autres *carbo*-benzènes **51f<sub>2</sub>** et **51f<sub>3</sub>**, eux-mêmes peu stables (Schéma 17).<sup>46</sup>

Le *bis*-aniliny-*carbo*-benzène **51a** s'est également avéré posséder des propriétés remarquables de transport de charge au niveau moléculaire. Ainsi, sa conductivité sur molécule unique (SMC) a été mesurée par la technique de rupture de jonction par microscopie à effet tunnel (STM-BJ)<sup>48</sup> dans le cadre d'une collaboration avec E. Borguet de Temple University à Philadelphie. Une SMC de 106 nS a été mesurée pour **51a**, soit dix fois supérieure à celle de molécules de taille similaire et portant les mêmes substituants anilinye (Figure 4).<sup>10</sup> Des expériences de modulation (ou « gating ») électrochimique ont également été menées par STM-BJ, en milieu électrolyte, et ont permis de montrer que le transport de charge à travers le *carbo*-benzène **51a** peut être modulé de plus d'un ordre de grandeur en fonction du potentiel appliqué au système.<sup>10</sup> Ces premiers résultats laissent entrevoir la possibilité d'envisager l'utilisation de *carbo*-benzènes dans l'élaboration de dispositifs électroniques.



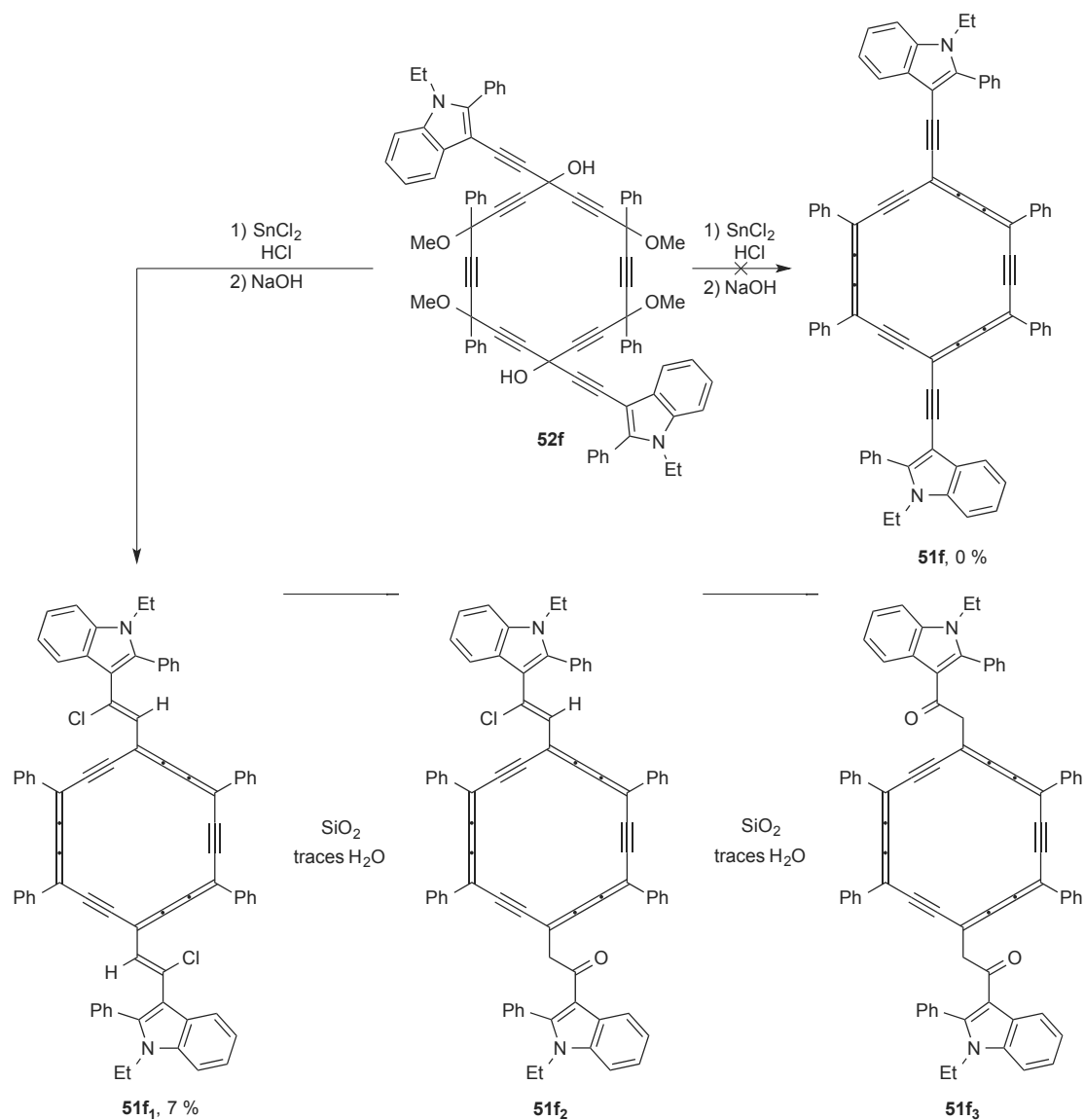
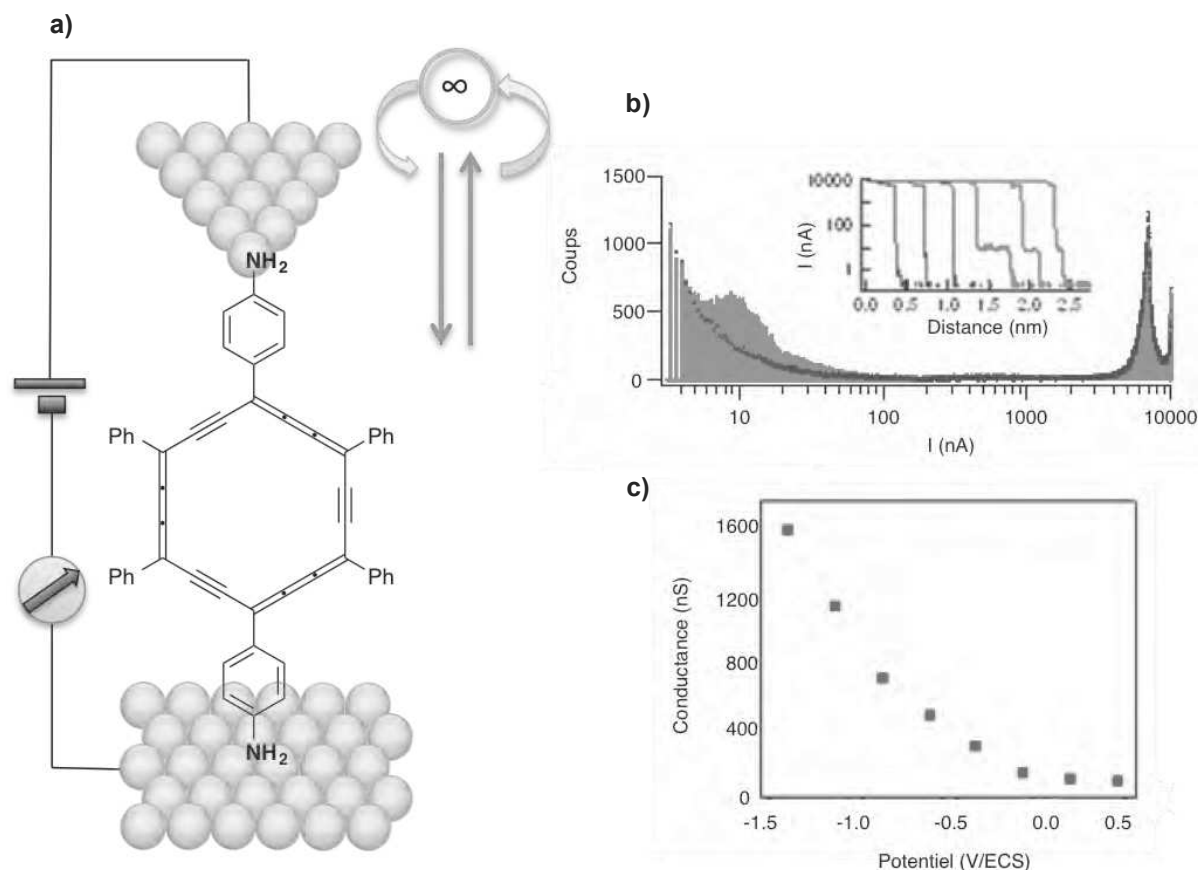


Schéma 17. Synthèse des *carbo*-benzènes **51f<sub>1-3</sub>** à partir du [6]péricyclynediol **52f**.

b- *Carbo*-benzènes à substituants hydrocarbonés

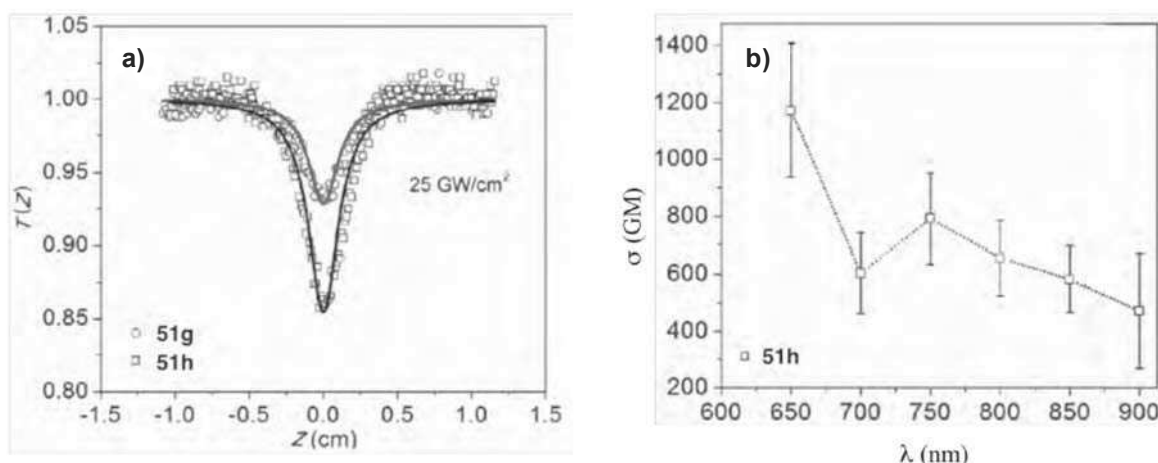
En plus du *carbo*-benzène hexaphénylé **32a**, l'un des premiers exemples décrits par I. Ueda et Y. Kuwatani,<sup>35</sup> la série des *carbo*-benzènes à substituants « hydrocarbonés » comprend deux autres membres récemment synthétisés : le *bis*-(2-fluorényl)-*carbo*-benzène **51g** et le *bis*-(2-fluorényléthynyl)-*carbo*-benzène **51h**, préparés en deux étapes à partir de la [6]péricyclynediol **48** en 24 % et 25 % de rendement respectivement (Schéma 16).<sup>9</sup>



**Figure 4.** a) Principe de la méthode STM-BJ sur électrode d'or pour mesurer la SMC du *carbo*-benzène **51a** ; b) Histogramme complet obtenu pour **51a** (en rouge) et blanc (en noir) ; c) Expérience de modulation électrochimique : mesure de la conductance en fonction du potentiel appliqué sur **51a** par STM-BJ.

Les spectres d'absorption UV-Visibles de ces deux *carbo*-benzènes sont quasi superposables ( $\lambda_{\max} = 492$  nm pour **51g** et  $\lambda_{\max} = 494$  nm pour **51h**), montrant que l'augmentation de l'étendue du système  $\pi$  conjugué n'a dans ce cas pas d'influence sur la longueur d'onde du maximum d'absorption. Ces deux *carbo*-benzènes ont été étudiés en collaboration avec J. L. Maldonado et G. Ramos-Ortiz de Léon au Mexique pour leurs propriétés d'absorption à deux photons (A2P), une propriété ONL du 3<sup>ème</sup> ordre. Ces deux *carbo*-benzènes **51g** et **51h** n'étant pas fluorescents (comme **51c** et **51d**), leurs propriétés d'A2P ont été mesurées par la méthode Z-scan, qui est classiquement utilisée dans le cas des chromophores non fluorescents, et qui consiste à mesurer la transmittance de l'échantillon en solution au point focal d'un faisceau laser.<sup>49</sup> L'efficacité A2P de **51g** et **51h** dans le chloroforme a été mesurée avec un laser femtoseconde à 800 nm, montrant qu'à cette

longueur d'onde, **51h** est le plus efficace, avec une valeur de section efficace d'A2P  $\sigma = 656$  GM, soit environ deux fois supérieure à celle de **51g** ( $\sigma = 336$  GM). Cette différence s'explique par l'augmentation de l'étendue du système  $\pi$  conjugué dans **51h** par rapport à **51g**. Des mesures de section efficace d'A2P ont été réalisées à différentes longueurs d'ondes pour **51h**, montrant que ce chromophore est le plus efficace à 750 nm, avec une valeur de  $\sigma \approx 800$  GM. Les calculs théoriques de propriétés d'A2P menés sur ces *carbo*-benzènes dans l'équipe sont en accord avec les résultats expérimentaux obtenus.<sup>9</sup>



**Figure 5.** a) Transmittance normalisée par mesures Z-scan des *carbo*-benzènes **51g** et **51h** (laser femtosecondes,  $\lambda = 800$  nm,  $C = 0,2$  mol.L<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>), Intensité de pic = 25 GW.cm<sup>-2</sup>) ;  
b) Spectre d'A2P du *carbo*-benzène **51h** ( $C = 0,2$  mol.L<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>)).

### c- Carbo-benzènes à substituants oxygénés

Avant les récentes études des propriétés d'A2P des *carbo*-benzènes **51g** et **51h**, la synthèse d'un autre *carbo*-benzène avait été envisagée dans l'objectif de mesurer sa section efficace d'A2P : il s'agit du *para*-bis-anisyl-*carbo*-benzène **51i**, *carbo*-mère du cycle central du triphénylène **53**, décrit comme étant un fluorophore efficace en A2P (Schéma 18).<sup>50</sup> La préparation de ce *carbo*-benzène **51i**, réalisée en deux étapes à partir de la [6]péricyclonedione **48** comme celles décrites précédemment, a en fait été la première synthèse effectuée suivant cette méthode.<sup>51</sup> L'addition de deux équivalents du bromomagnésien du *para*-anisole sur **48** a conduit au [6]péricyclenediol **52i**, avec un rendement de double addition de 76 %. Le traitement de **52i** avec SnCl<sub>2</sub> et HCl a permis

d'isoler le *carbo*-benzène **51i** avec un rendement de 8 %. Cependant, sa faible solubilité et son absence de fluorescence n'ont pas permis de mesurer ses propriétés d'A2P (Schéma 18).

Lors de l'étape d'aromatation réductrice de **52i** en **51i**, plusieurs chromophores ont été formés, et deux d'entre eux, en plus de **51i**, ont pu être isolés et caractérisés.<sup>51</sup> Ainsi, le *carbo*-1,3-cyclohexadiène **51i<sub>1</sub>** a été obtenu avec un rendement de 14 % : il résulte de la réduction partielle du [6]péricyclynediol **52i** et a été obtenu sous la forme d'un mélange de diastéréoisomères *meso/dl* dans un rapport 55/45. Ce *carbo*-cyclohexadiène, premier exemple de *carbo*-mère de cycle conjugué non aromatique, s'est avéré être relativement stable, pouvant être conservé plusieurs mois sans être dégradé. Les spectres RMN, UV-Visible, IR ainsi que la spectrométrie de masse du produit isolé n'ayant pas permis de le différencier de son isomère *carbo*-1,4-cyclohexadiène **51i<sub>1bis</sub>**, les spectres RMN et UV-Visibles théoriques ont été calculés pour ces deux *carbo*-cyclohexadiènes. Ainsi, la spectroscopie UV-Visible a permis d'identifier l'isomère isolé **51i<sub>1</sub>**, l'allure des spectres théoriques des deux isomères **51i<sub>1</sub>** et **51i<sub>1bis</sub>** étant très différents et le spectre calculé du premier étant en parfait accord avec le spectre expérimental (qui présente deux bandes d'absorption intenses).<sup>51</sup> Ces deux bandes d'absorption sont d'intensités similaires et, ce profil spectral associé à la sensibilité de l'œil humain, confèrent à **51i<sub>1</sub>** une propriété physique originale de dichromisme en solution, la faisant en effet apparaître violet foncé ou bleu turquoise en fonction de la longueur du trajet optique qui traverse la solution. Ce produit de réduction partielle **51i<sub>1</sub>** peut être converti en *carbo*-benzène **51i** par traitement au SnCl<sub>2</sub> et HCl, avec un rendement de 95 %.

Le second chromophore isolé lors de la synthèse de **51i** est le dihydro-*carbo*-benzène **51i<sub>2</sub>** qui a été obtenu avec un rendement de 6 %. Il correspond à un produit de sur-réduction du *bis*-anisyl-*carbo*-benzène **51i**, dans lequel une triple liaison -C≡C- du macrocycle a été réduite en double liaison *trans*. Ce dihydro *carbo*-benzène est aromatique et présente des signaux caractéristiques en RMN <sup>1</sup>H : en plus du déblindage classiquement observé pour les protons *ortho* des substituants aromatiques du macrocycle, le courant de cycle diatropique induit un fort blindage du signal du proton éthylénique situé à l'intérieur du macrocycle ( $\delta = -3,47$  ppm), et un fort déblindage de celui à l'extérieur ( $\delta = 10,31$  ppm). Ce dihydro-*carbo*-benzène **51i<sub>2</sub>** cristallise très facilement sous forme de micro-tubes qui ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). Ils présentent une section hexagonale tubulaire et sont de longueur de plus de 100  $\mu\text{m}$  (Schéma 18). C'est, à ce jour, le premier *carbo*-mère qui s'auto-organise à l'état solide pour donner de telles structures micrométriques.

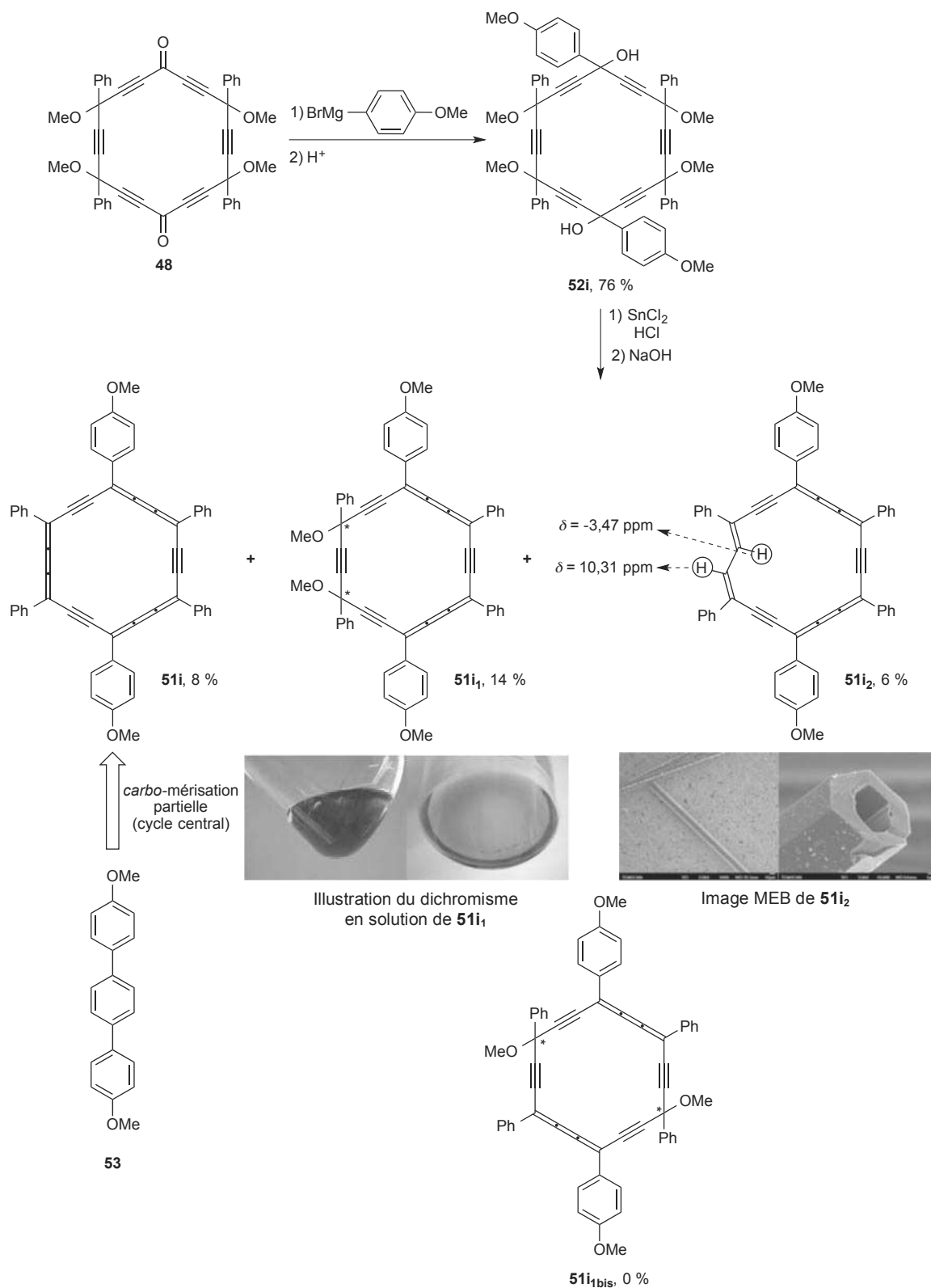


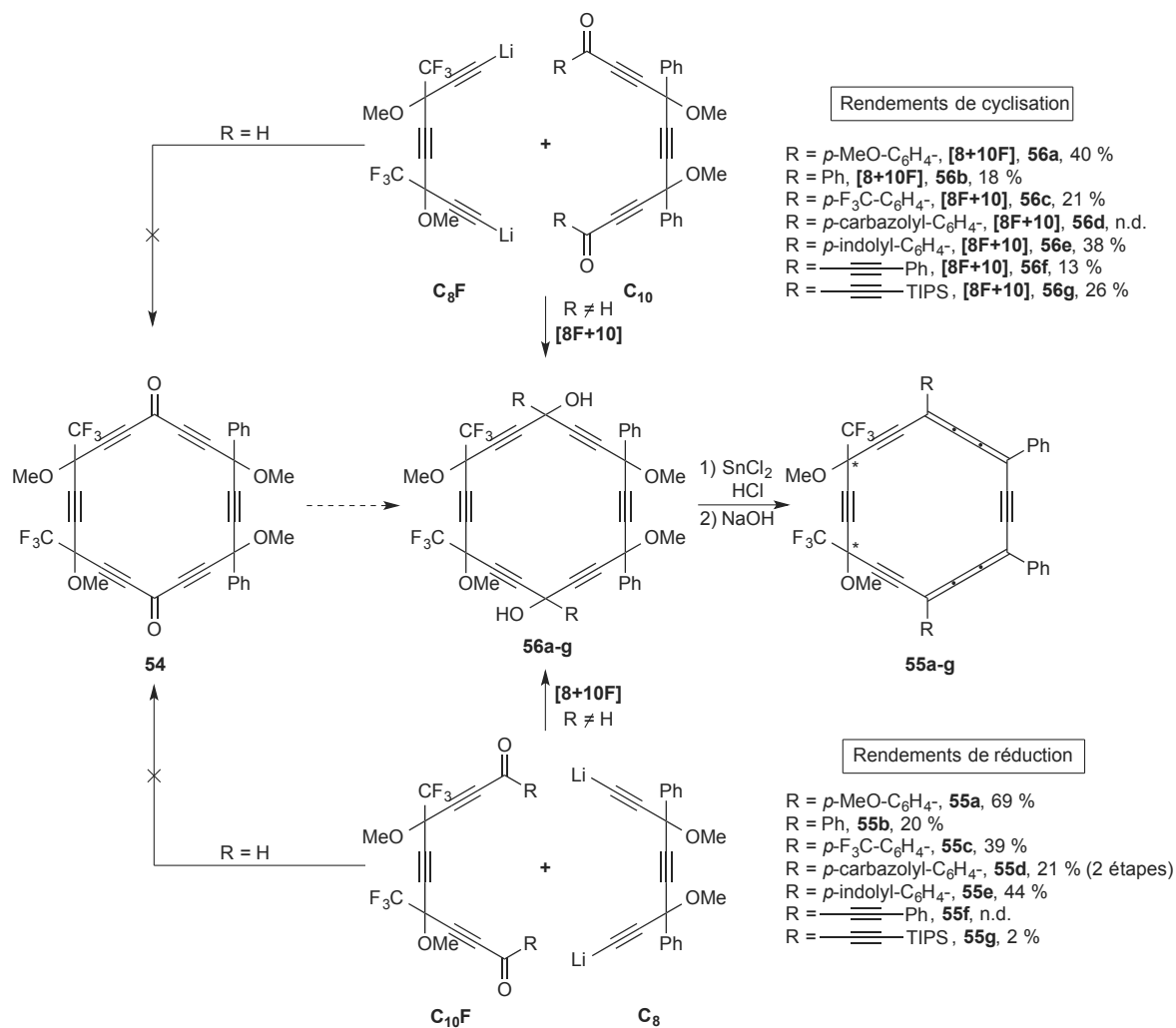
Schéma 18. Synthèse du *bis*-anisyl-*carbo*-benzène  $51i$ , du *carbo*-cyclohexadiène  $51i_1$  et du dihydro-*carbo*-benzène  $51i_2$  et illustrations de leurs propriétés physiques respectives.

D) Les *carbo*-cyclohexadiènes : synthèse et propriétés

Après l'isolation accidentelle du premier exemple de *carbo*-1,3-cyclohexadiène **51i<sub>1</sub>**, et l'observation de ses propriétés remarquables de stabilité et de dichromisme en solution, la mise au point d'une méthode de synthèse de cette nouvelle série de *carbo*-mères a été envisagée. Pour limiter l'étape finale d'élimination réductrice à la formation de deux unités butatriènes sur trois, l'introduction de groupements déstabilisant les carbocations *a priori* formés sur les sommets du macrocycle par traitement acide réducteur a été envisagée. Le remplacement de deux substituants aryles par deux substituants CF<sub>3</sub> a alors été proposé, ces derniers ayant été démontrés empêcher la formation d'un dialcynylbutatriène à partir d'un précurseur triyne portant deux sommets CF<sub>3</sub>.<sup>52</sup>

La synthèse de *carbo*-1,3-cyclohexadiène a alors été réalisée en remplaçant les groupements aryles sur deux sommets adjacents des [6]péricyclynes par deux substituants CF<sub>3</sub>. Cependant, la *bis*-trifluorométhyl-[6]péricyclynedione **54**, analogue de la [6]péricyclynedione clé **48**, n'a pu être synthétisée. L'effet électronique des groupements CF<sub>3</sub>, introduits soit sur le triyne dinucléophile en C<sub>8</sub>, alors appelé **C<sub>8</sub>F**, soit sur le triynediol diélectrophile en C<sub>10</sub>, alors appelé **C<sub>10</sub>F**, a conduit à l'échec de toutes les tentatives de cyclisations [8+10] testées à ce jour. Deux méthodes de synthèse alternatives [8F+10] et [8+10F] (la lettre F indiquant sur quel synthon se situent les deux groupements CF<sub>3</sub>) ont alors été mises au point, dans lesquelles les diélectrophiles sont des dicétones et non plus des dialdéhydes (Schéma 19). Tous les *carbo*-1,3-cyclohexadiènes **55a-g** ont été obtenus par une étape finale d'élimination réductrice avec SnCl<sub>2</sub> et HCl réalisées sur les *bis*-trifluorométhyl-[6]péricyclynediols **56a-g**, avec des rendements allant de 2 % à 69 %.<sup>11</sup>

Tous les *carbo*-1,3-cyclohexadiènes **55a-g** ont été obtenus sous la forme de mélanges de diastéréoisomères *meso/dl*, lesquels ont pu être séparés par chromatographie sur gel de silice (ou par recristallisation pour **55a**). La stabilité de ces *carbo*-cyclohexadiènes est remarquable. Le *para-bis*-anisyl-*bis*-trifluorométhyl-*carbo*-1,3-cyclohexadiène **55a** est plus stable à l'état solide que son homologue tétraphénylé **51i<sub>1</sub>**, qui devait être conservé en solution pour éviter sa dégradation lente. Seul **55f** s'est révélé instable à l'état solide, mais il peut être conservé en solution pendant plusieurs semaines sans dégradation. Par ailleurs, la propriété originale de dichromisme en solution de **51i<sub>1</sub>** est retrouvée pour son analogue **55a** mais également pour les *carbo*-1,3-cyclohexadiènes **55a-g** qui présentent tous un spectre d'absorption à deux bandes intenses responsable de cette propriété.



**Schéma 19.** Synthèse des *carbo*-1,3-cyclohexadiènes **55a-g** par cyclisations de type [8F+10] ou [8+10F] suivies d'une élimination réductrice (n.d. : non-déterminé).

La synthèse d'un *carbo*-1,4-cyclohexadiène **57** a également été réalisée suivant la même approche, consistant à introduire des substituants CF<sub>3</sub> sur le macrocycle. Dans ce cas, deux équivalents du réactif de Ruppert-Prakash CF<sub>3</sub>-TMS ont été additionnés en présence de CsF sur la [6]péricyclynedione **48** pour donner le [6]péricyclynediol **58**, portant deux substituants CF<sub>3</sub> sur deux sommets opposés du macrocycle, isolé avec un rendement de 74 %. Le traitement de **58** par SnCl<sub>2</sub> et HCl a permis d'isoler le *carbo*-1,4-cyclohexadiène **57**, sous la forme d'un mélange de deux diastéréoisomères *meso* et *dl*, avec un rendement de 6 % (Schéma 20). Malgré la faible stabilité de ce *carbo*-mère dont les deux unités butatriènes ne sont pas conjuguées, son spectre UV-Visible a pu être enregistré et est en accord avec le profil spectral à une seule bande d'absorption intense calculé pour son analogue **51i<sub>1bis</sub>**.<sup>53</sup>

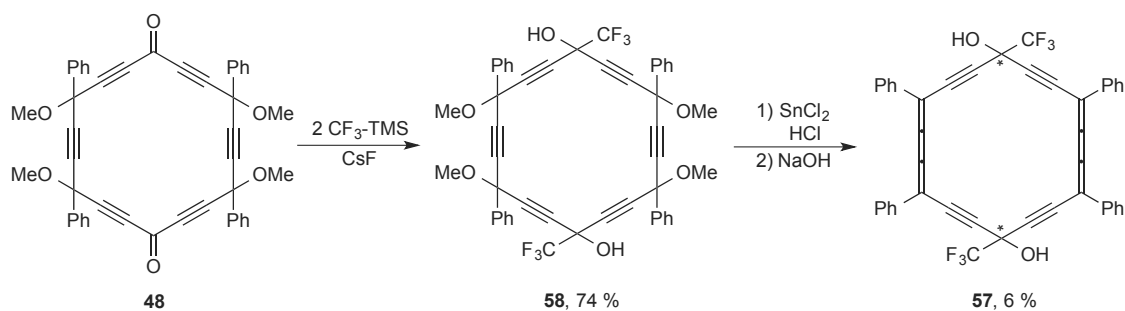


Schéma 20. Synthèse du *carbo*-1,4-cyclohexadiène **57** à partir de la [6]péricyclyne dione **48**.

### III) Les *carbo*-mères acycliques

L'éthynylène et le buta-1,3-diène sont largement utilisés en tant que composants acycliques dans les équations d'énergie de stabilisation aromatique (ASE), servant à quantifier l'aromaticité énergétique de dérivés benzéniques (Schéma 21).<sup>54</sup> L'aromaticité des *carbo*-benzènes pourrait de même, être évaluée par rapport à leurs références acycliques *carbo*-éthylène (ou dialcynylbutatriène, DAB) et *carbo*-*n*-1,3-butadiène (ou dibutatriénylacétylène, DBA).<sup>55</sup> L'aromaticité des *carbo*-benzènes a longtemps été considérée comme un facteur clé expliquant la stabilité de ces macromolécules très riches en électrons  $\pi$ , mais la stabilité des *carbo*-cyclohexadiènes, récemment mise en évidence, laisse penser que des analogues acycliques de type DAB et DBA pourraient également être stables : leur synthèse a alors été entreprise.

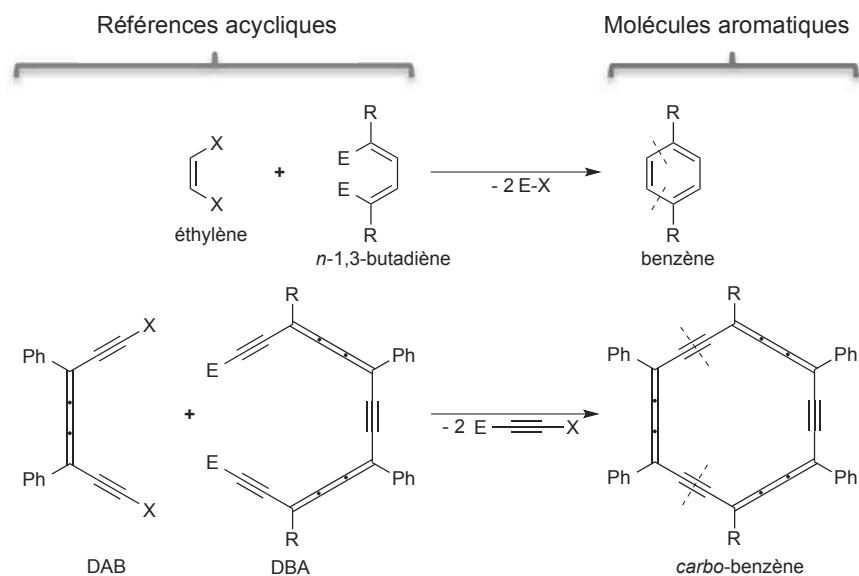
#### A) Les dialcynylbutatriènes, *carbo*-mères de l'éthylène substitué

Les premiers exemples de DAB et tétraalcynylbutatriènes (TAB) ont été décrits par F. Diederich *et al.* et leur synthèse a été réalisée par des réactions de couplage réducteur de dérivés *gem*-dihalovinylidènes **59** en présence d'une base et d'un catalyseur de cuivre (I) (voie a, Schéma 22).<sup>56</sup> Une stratégie de synthèse alternative de DAB a récemment été décrite par élimination réductrice à partir de précurseurs 1,4-dioxytriyne (voie b, Schéma 22).<sup>52</sup> Cette méthode a notamment permis de préparer des DAB portant des substituants peu encombrants qui ont pu être caractérisés malgré leur faible stabilité (**60n** et **60o**).

Tous les DAB/TAB ont été obtenus sous la forme de mélanges d'isomères *cis* et *trans*. Pour certains d'entre eux, une faible barrière énergétique permettant une inter-conversion



rapide entre les isomères *cis* et *trans* a été mise en évidence par F. Diederich avec l'appui de calculs théoriques.<sup>57</sup>



**Schéma 21.** Equation d'énergie de stabilisation aromatique (ASE) dans le cas de dérivés benzéniques et *carbo*-benzéniques.

La réactivité du *bis-gem*-dihalovinylidène (*bis-g*-DHV) **62** a également été testée dans une réaction de couplage réducteur séquentiel cyclisant pour préparer le *carbo*-benzène **32a**, dont seules des traces ont pu être obtenues par cette méthode.<sup>52</sup> Les sous-produits **63<sub>1</sub>** et **63<sub>2</sub>** isolés lors de cette réaction sont issus d'un couplage réducteur et d'un ou deux réarrangements de Fritsch-Buttenberg-Wiechell pour **63<sub>1</sub>** et **63<sub>2</sub>** respectivement (Schéma 23).<sup>58</sup> Ce réarrangement, largement utilisé pour la préparation de poly-yne, notamment par R. R. Tykwinski *et al.*,<sup>59</sup> est en effet une réaction compétitive bien connue du couplage réducteur envisagé ici.

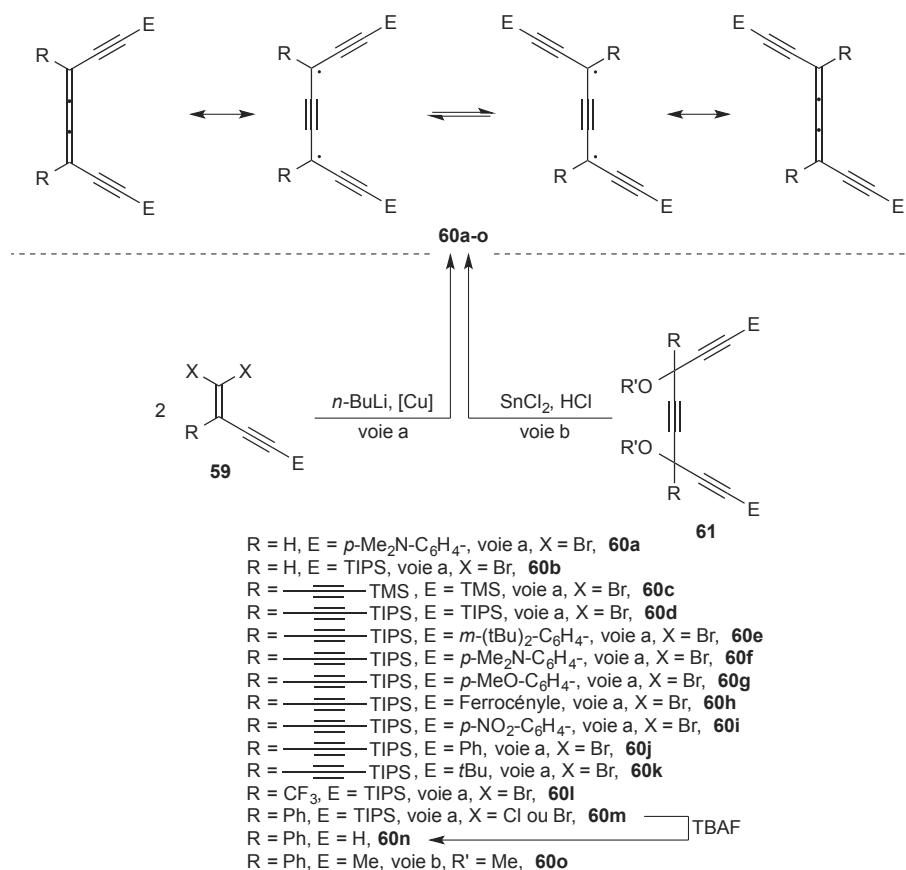
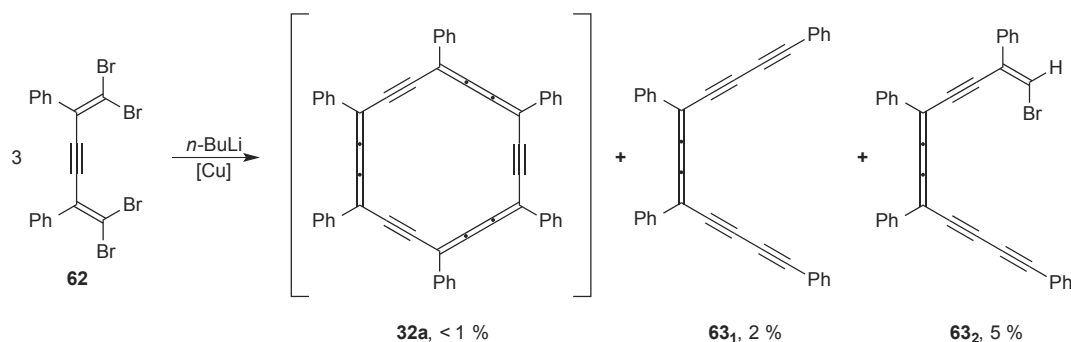


Schéma 22. Synthèses de DAB et TAB **60a-o** par couplage réducteur (voie a) et par élimination réductrice (voie b).

## B) Les dibutatriénylacétylènes, *carbo*-mères du 1,3-butadiène substitué

La synthèse des *carbo-n*-1,3-butadiènes (ou DBA) **64a-i** s'effectue systématiquement par une étape finale d'élimination réductrice à partir d'oxyheptaynes (ou oxyseptaynes) **65a-i**, qui peuvent être préparés par trois méthodes différentes, faisant appel au triyne **50** comme précurseur commun (Schéma 24).<sup>44</sup>

La voie **A** consiste à fonctionnaliser le triyne **50** en y introduisant les substituants  $R^1$  et  $R^2$  via la préparation des dicétones **64b-e** avant d'insérer les deux unités acétyléniques terminales des pentaynediols **65b-e**. Cette méthode permet de synthétiser des DBA dissymétriques, comme **64e** par additions successives de **50** sur deux électrophiles différents.<sup>13</sup>

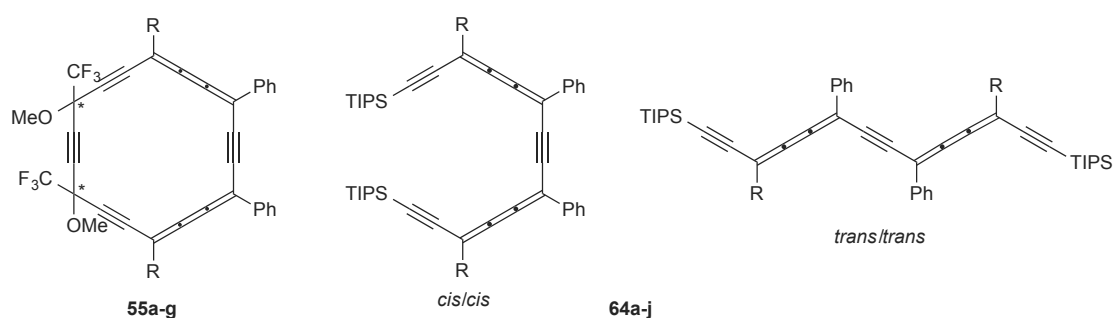


**Schéma 23.** Tentative de couplage réducteur séquentiel du *bis-gem*-dihalovinylidène **62** pour la synthèse du *carbo*-benzène **32a**.

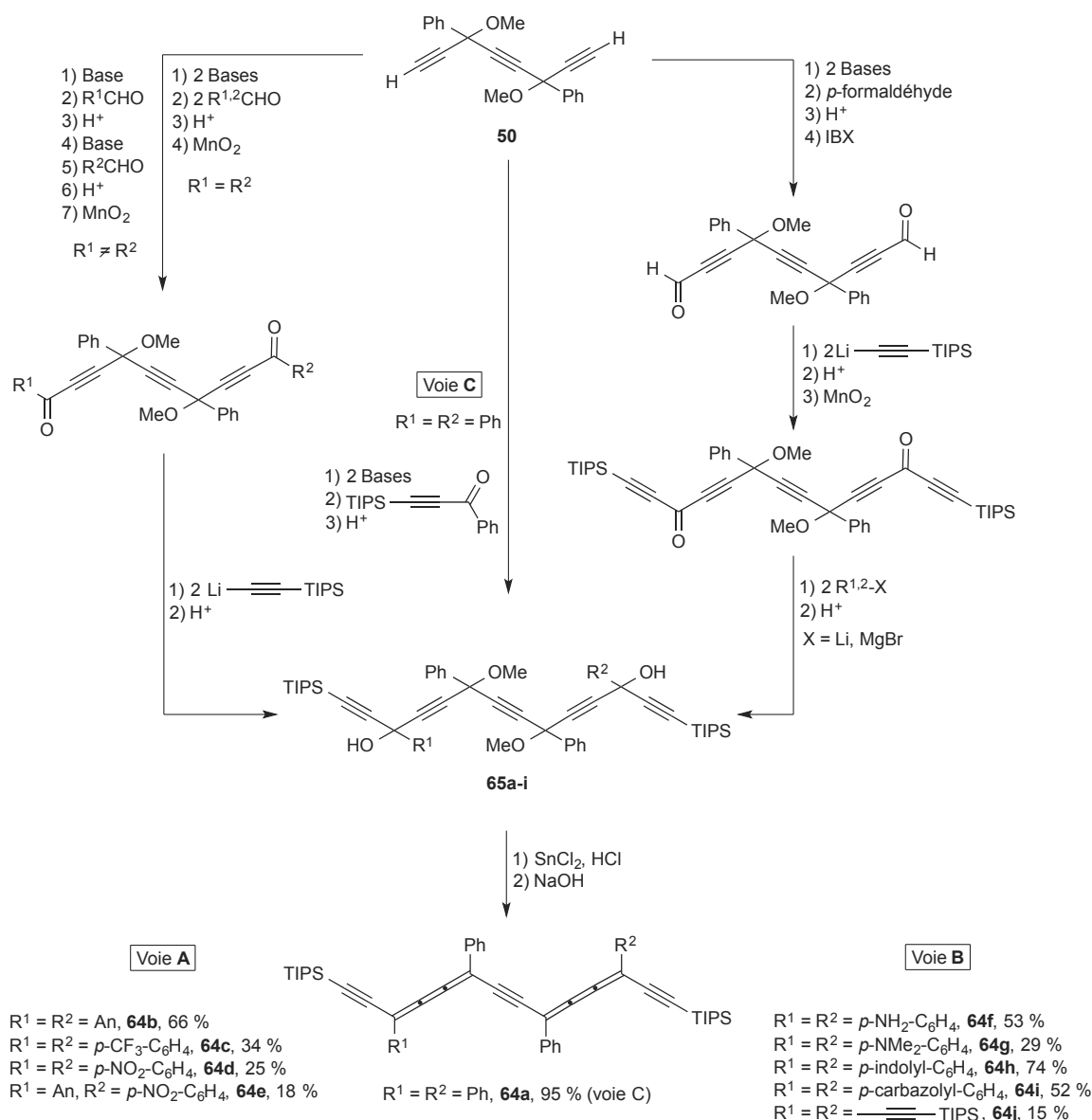
La voie **B**, plus tardivement divergente, consiste à préparer une pentaynedione qui est ensuite fonctionnalisée par les substituants  $R^1 = R^2$  par ajout de deux équivalents d'organolithien ou -magnésien. Cette voie a été appliquée à la synthèse des pentaynediols **65f-i** à substituants azotés dont la sensibilité ne permet pas l'utilisation de la voie **A**,<sup>45</sup> ainsi qu'à la préparation du pentaynediol **65j** portant deux substituants alcynyle.<sup>13</sup>

La voie **C** a été utilisée pour la synthèse rapide, en deux étapes, à partir du triyne **50**, du DBA tétraphénylé **64a**.<sup>13</sup>

L'étape finale d'élimination réductrice effectuée par traitement des penta- ou heptaynediols **65a-j** par  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{HCl}$  a permis d'obtenir les DBA correspondants **64a-j** avec des rendements allant de 15 à 95 %.<sup>12, 13, 45</sup>



**Schéma 25.** Les *carbo*-*n*-1,3-butadiènes par rapport aux *carbo*-1,3-cyclohexadiènes.


 Schéma 24. Les différentes stratégies de synthèse des *carbo*-*n*-1,3-butadiènes **64a-j**.

Tous les *carbo*-butadiènes tétra-arylés **64a-i** se sont révélés stables et ont été obtenus sous la forme de mélanges de stéréoisomères (*cis/cis*, *cis/trans*, *trans/trans*) observables en spectroscopie RMN. Cependant, ils cristallisent tous sous la forme *trans/trans*.

Les *carbo*-butadiènes flexibles peuvent être comparés à leurs analogues *carbo*-cyclohexadiènes rigides **55a-g**, qui présentent le même enchaînement  $\pi$  conjugué, mais inclus dans une structure macrocyclique et donc bloqué sous forme *cis*oïde. Les deux séries de produits sont des chromophores présentant des valeurs de  $\lambda_{\max}$  comparables ( $552 < \lambda_{\max}$  **64a-g** < 669 nm et  $572 < \lambda_{\max}$  **55a-g** < 616 nm). Par contre, les profils spectraux de ces deux séries de molécules sont différents. Alors que deux bandes d'absorption intense étaient observées

pour les *carbo*-cyclohexadiènes **55a-g**, une de ces bandes (celle à faible longueur d'onde) est beaucoup moins intense pour les DBA qui présentent une bande d'absorption intense à grande longueur d'onde accompagnée de plusieurs bandes de plus faible intensité. Cette différence est à l'origine de la faible propriété de dichromisme en solution des DBA puisque ce phénomène est lié au profil spectral UV-Visible à deux bandes intenses des *carbo*-cyclohexadiènes. La forme bloquée *cis/cis* du motif DBA dans les *carbo*-1,3-cyclohexadiènes pourrait être à l'origine, en partie, de cette différence observée avec leurs analogues DBA flexibles (Schéma 25).

### C) Les *carbo*-oligoacétylènes, au-delà des DAB et DBA

La synthèse d'un *carbo*-*n*-hexatriène hexaphénylé **66** a été réalisée suivant une méthode dérivée de la voie C utilisée pour la préparation du DBA **64a**. Elle a permis de préparer **66** en six étapes à partir du triène **50** (Schéma 26).<sup>12</sup>

Malgré sa faible stabilité et solubilité, le *carbo*-*n*-hexatriène perphénylé **66** a pu être caractérisé par spectrométrie de masse et par RMN. Par contre, il n'a pas été isolé à l'état pur mais en mélange avec du SnCl<sub>2</sub> résiduel (réducteur utilisé dans l'étape finale d'élimination réductrice). Son spectre UV-Visible a également pu être enregistré et a été comparé à ceux de ses analogues *carbo*-éthylène diphénylé **60m** et *carbo*-*n*-1,3-butadiène tétraphénylé **64a** (Figure 6). Un déplacement bathochrome d'environ 100 nm du  $\lambda_{\max}$  est observé à chaque fois qu'une unité DAB est ajoutée à la chaîne *carbo*-oligoacétylénique conjuguée ( $\lambda_{\max} = 453$  nm pour **60m**,  $\lambda_{\max} = 567$  nm pour **64a** et  $\lambda_{\max} = 655$  nm pour **66**).<sup>12</sup>

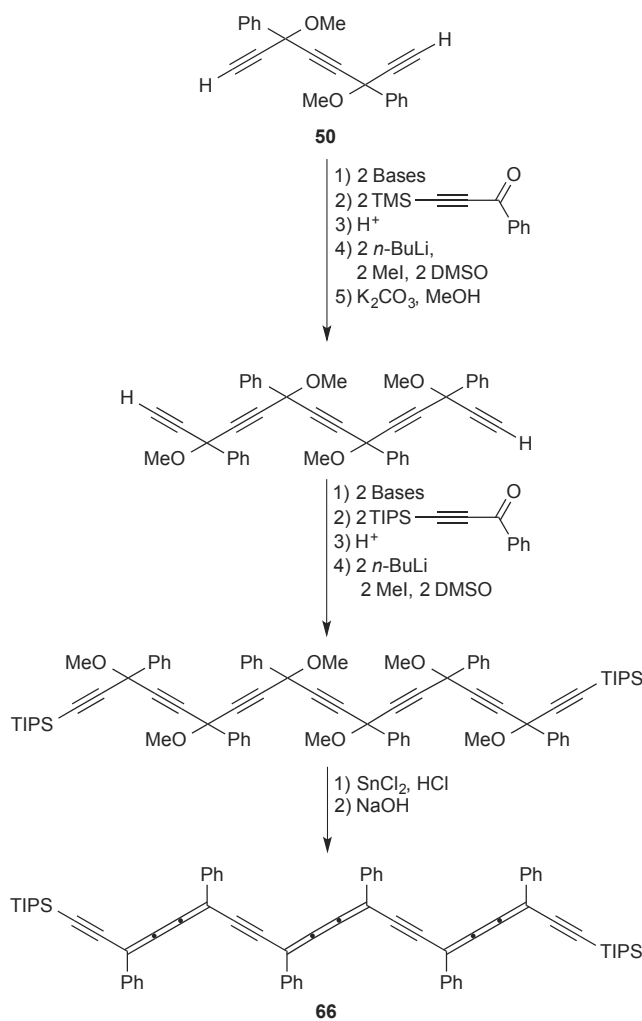


Schéma 26. Synthèse du *carbo*-*n*-hexatriène perphénylé **66** à partir du triyne **50**.

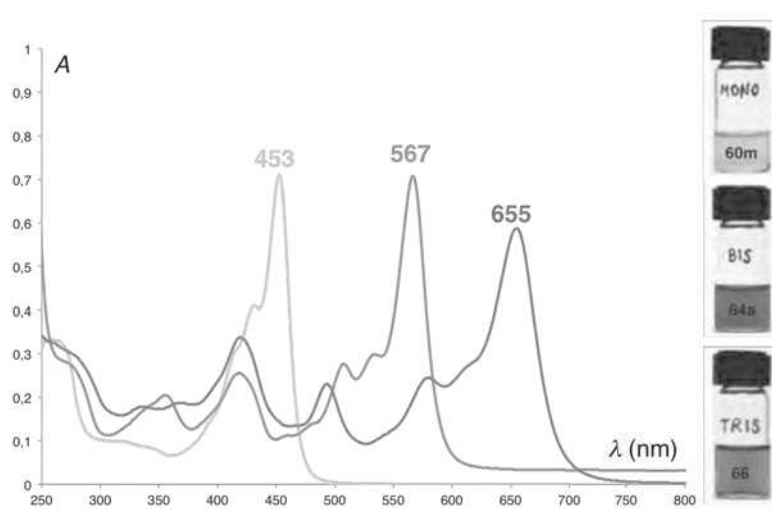


Figure 6. Comparaison des spectres UV-Visibles des *carbo*-oligoacétylènes **60m**, **64a** et **66**.

## IV) Conclusion

Dans ce chapitre, la synthèse de différents types de molécules poly-acétyléniques expansées a été présentée : les déhydro[N]annulènes, les [N]péricyclines et les *carbo*-mères. La famille des *carbo*-mères a été plus largement évoquée, avec la synthèse de précurseurs de *carbo*-cyclopentadiènes, *i.e.* les oxy[5]péricyclines, puis celle des *carbo*-benzènes (représentants les plus nombreux) à partir d'hexaoxy[6]péricyclines, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Les séries plus récemment étudiées de *carbo*-cyclohexadiènes et de *carbo*-oligoacétylènes ont également été présentées. Ces deux types de *carbo*-mères non-aromatiques, cycliques et linéaires respectivement ont été comparées entre elles et avec leurs analogues *carbo*-benzéniques. Les propriétés particulières et remarquables de certains représentants notamment en conductivité et en optique, ont également été décrites.

Dans la suite de ce manuscrit, la préparation de nouveaux types de molécules *carbo*-mères est présentée.

La synthèse des *carbo*-benzènes tétra-phénylés (non-traitée dans ce premier chapitre) est présentée en détails dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse des premiers exemples de *carbo*-quinoïdes et la mise en évidence de leur caractère pro-aromatique par conversion rédox réversible en leurs analogues *carbo*-benzéniques.

Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse d'un *carbo*-naphtalène octasubstitué, premier exemple de *carbo*-benzénoïde et plus petit fragment polycyclique de *carbo*-graphène (ou  $\alpha$ -graphyne).

# Chapitre 2

Synthèse et études de *carbo*-benzènes  
tétrasubstitués



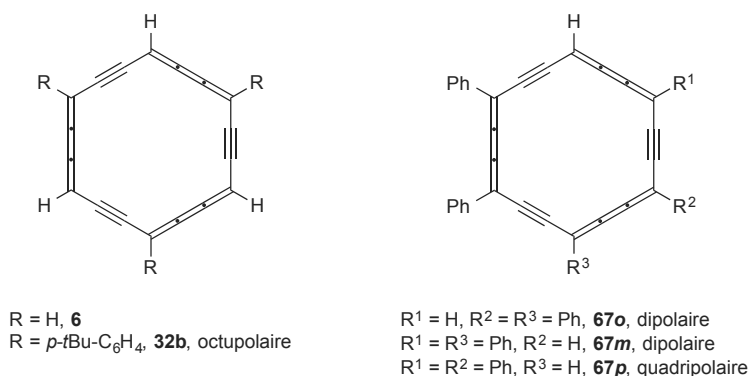


## Chapitre 2

### Synthèse et études de *carbo*-benzènes tétrasubstitués

#### I) Introduction

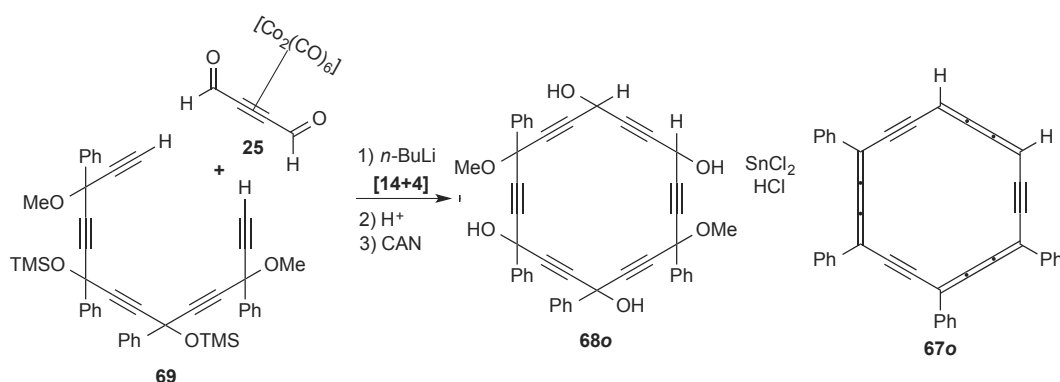
Reprenant une proposition de 1995,<sup>6</sup> la synthèse de *carbo*-mères, en particulier de *carbo*-benzènes, a été une des activités centrales de l'équipe depuis une dizaine d'années.<sup>8</sup> Alors que le *carbo*-benzène non substitué **6** est encore inconnu à ce jour, le *carbo*-benzène trisubstitué octupolaire **32b**, synthétisé à partir du [6]péricyclonetriol **35b** (Schéma 12, Chapitre 1) par I. Ueda, Y. Kuwatani *et al.* en 1998, est stable en solution et à l'état solide malgré ces trois sommets non substitués.<sup>36</sup> Les trois régioisomères **67o,m,p** du tétraphényl-*carbo*-benzène, nommé *ortho* (**67o**), *meta* (**67m**) et *para* (**67p**) en fonction de la position relative des sommets non substitués, ont été quant à eux relativement peu étudiés, et leur comparaison est envisagée ci-après. Parmi les trois isomères, **67o** et **67p** ont déjà été l'objet d'études expérimentales, qui seront rappelées et complétées dans le cas de **67p**. Le *carbo*-benzène **67m** n'a par contre jamais été décrit.



**Schéma 27.** Les *carbo*-benzènes non-substitués **6** et partiellement substitués **32b** et **67o,m,p** en fonction de leur isomère *ortho*, *meta* et *para*.

## II) Synthèse de l'*ortho*-*carbo*-benzène tétraphénylé

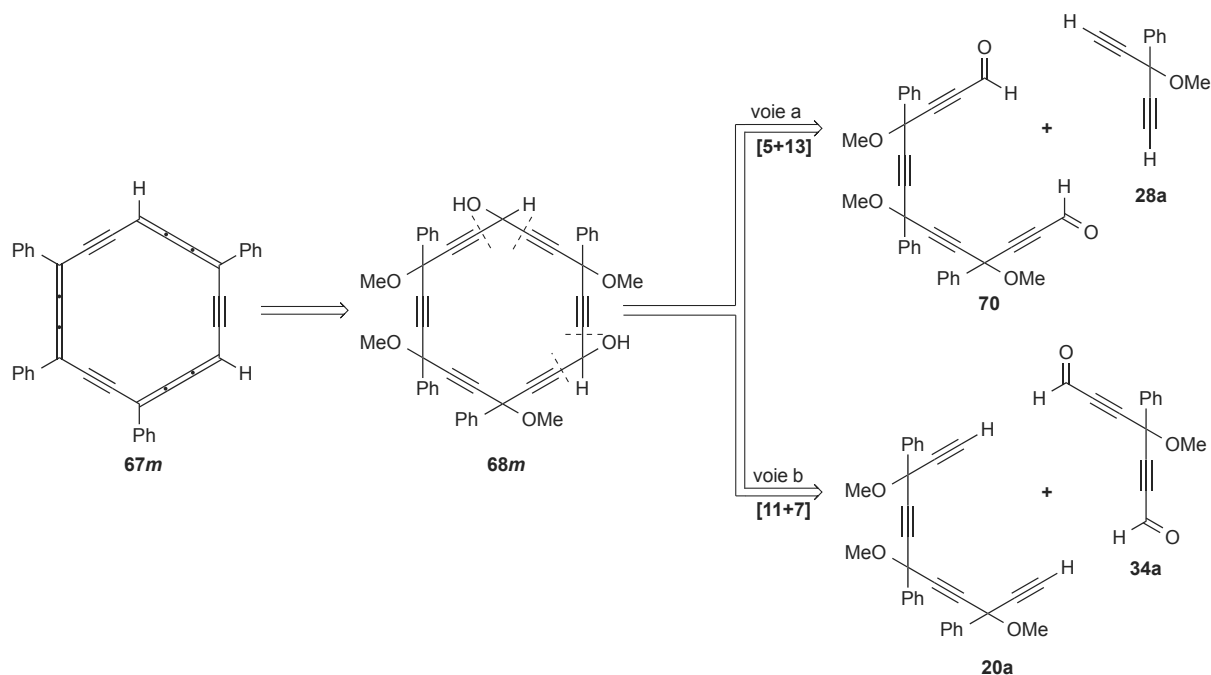
Le tétraphényl-*carbo*-benzène **67o**, non substitué sur deux sommets adjacents du macrocycle, a été préparé en 2007 à partir du [6]péricyclynetétraol **68o**,<sup>38</sup> lui-même synthétisé en deux étapes selon une stratégie de cyclisation [14+4] (Schéma 28).<sup>37</sup> Le traitement de **68o** par SnCl<sub>2</sub> et HCl conduit au *carbo*-benzène **67o**, isolé avec un rendement de 5 %. Il a été caractérisé par spectrométrie de masse, RMN, UV-Visible et des monocristaux, obtenus par évaporation lente d'une solution dans le CDCl<sub>3</sub>, ont permis son analyse par DRX (voir Partie V de ce chapitre).



**Schéma 28.** Synthèse du *carbo*-benzène tétraphénylé **67o** par une stratégie de cyclisation de type [14+4].

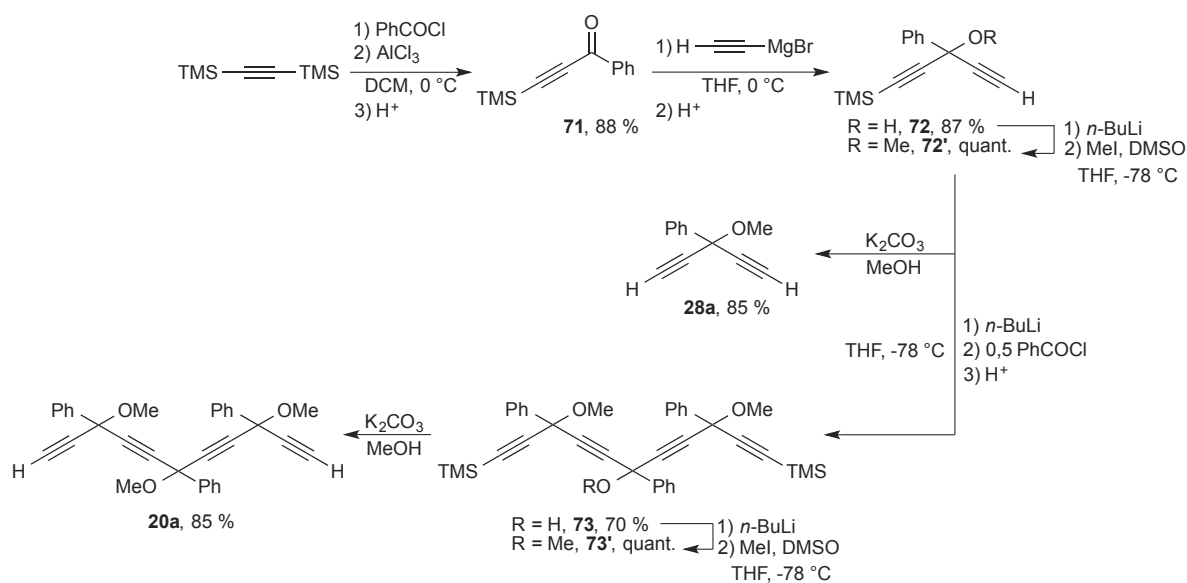
## III) Synthèse du *meta*-*carbo*-benzène tétraphénylé

La préparation du *meta*-*carbo*-benzène tétraphénylé **67m**, seul représentant de la série envisagé avant ce travail, a nécessité de synthétiser le [6]péricyclynediol **68m** possédant deux sommets carbinols secondaires en positions 1 et 7 du macrocycle. Deux stratégies de cyclisation alternatives de type [5+13] et [11+7] ont été envisagées pour préparer **68m** (Schéma 29), la deuxième étant directement inspirée de celle utilisée par I. Ueda *et al.* pour la synthèse du *carbo*-benzène tri-substitué octupolaire **32b** (Schéma 12, Chapitre 1).<sup>36</sup>



**Schéma 29.** Stratégies de synthèse envisagées pour la préparation du *carbo*-benzène **67m**.

Ces deux stratégies font appel à l'utilisation de synthons communs, le diyne **28a** et le tétrayne **20a**,<sup>30</sup> dont les synthèses ont été en partie développées par ailleurs (Schéma 30).<sup>44</sup> A partir du *bis*-triméthylsilylacétylène commercial, l'ajout de chlorure de benzoyle en présence d' $\text{AlCl}_3$  conduit à l'ynone **71**. L'ajout de bromure d'éthynylmagnésium sur **71** donne accès au diynol **72**, dont la O-méthylation conduit au diyne **72'**, à partir duquel les synthèses de **28a** et de **20a** divergent : d'une part, la désilylation de l'alcyne terminal protégé de **72'** donne directement accès au diyne **28a**, isolé avec un rendement de 65 % en quatre étapes ; d'autre part, le traitement de **72'** par un équivalent de *n*-BuLi puis l'ajout de 0,5 équivalent de chlorure de benzoyle conduit au tétraynol **73**, dont la O-méthylation, suivie de la déprotection des alcynes terminaux permettent l'obtention du tétrayne **20a**, avec un rendement de 45 % en six étapes (Schéma 30).

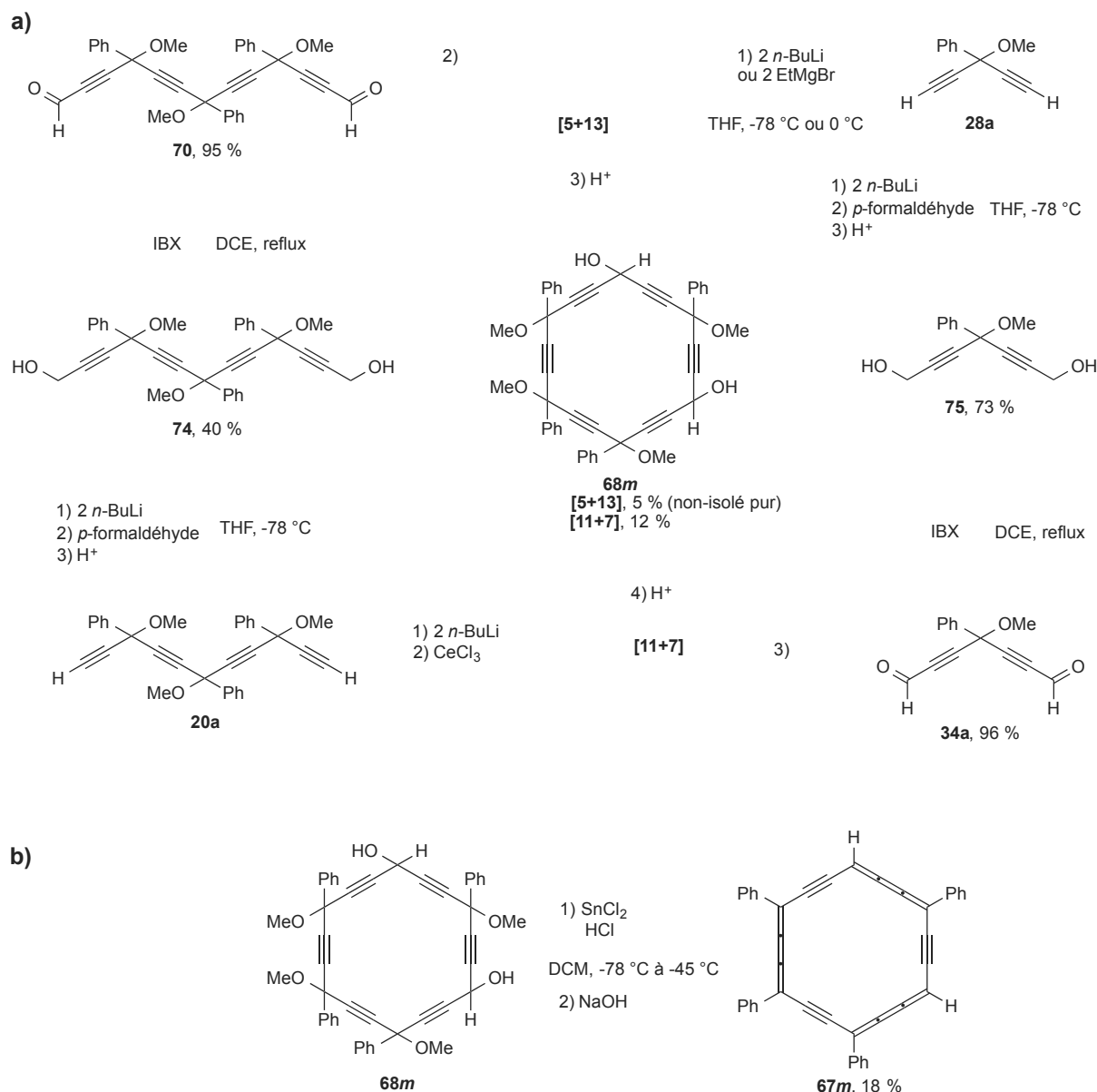


**Schéma 30.** Synthèse des précurseurs diyne **28a** et tétrayne **20a** utilisés pour la préparation du *carbo*-benzène **67m**.

### A) Stratégie de cyclisation de type [5+13]

La première stratégie de cyclisation envisagée est du type [5+13] (voie a, Schéma 29) et fait intervenir le diyne **28a** et le tétraynedial **70**. La synthèse de **70** est réalisée à partir du tétrayne **20a** en deux étapes : l'ajout de deux équivalents de *n*-BuLi sur **20a** à basse température, suivi de l'ajout d'une suspension de *para*-formaldéhyde dans le THF conduit, après hydrolyse acide, au tétraynediol **74** avec un rendement de 40 %. L'oxydation de **74** à l'IBX dans le 1,2-dichloroéthane (DCE) à reflux donne accès au tétraynedial **70**, avec un rendement de 95 % (Schéma 31a).<sup>44, 60</sup>

Les tentatives de cyclisation [5+13] entre le dianion du diyne **28a**, généré à l'aide de diverses bases, et le tétraynedial **70** n'ont permis d'obtenir le [6]péricyclinediol **68m** cible qu'avec de faibles rendements (< 5 %), et en mélange avec des produits non-identifiés (dont des polymères), avec consommation seulement partielle des réactifs **28a** et **70**. Devant ces résultats, une autre stratégie a été envisagée.



**Schéma 31.** a) Synthèse du [6]péricyclinediol **68m** par des stratégies de cyclisation de type [5+13] et [11+7] ; b) Formation du *carbo*-benzène **67m** à partir du [6]péricyclinediol **68m**.

### B) Stratégie de cyclisation de type [11+7]

La stratégie de cyclisation [11+7] expérimentée par I. Ueda, Y. Kuwatani *et al.* pour préparer des *carbo*-benzènes octupolaires<sup>36</sup> a été ici envisagée à partir des nouveaux précurseurs **20a** et **34a**. La synthèse du dialdéhyde en C<sub>7</sub> **34a** a d'abord été réalisée en deux étapes et 70 % de rendement global à partir de **28a**, comme décrit précédemment pour la préparation de **70** (Schéma 31a).

Suivant la méthode rapportée,<sup>35</sup> l'étape de cyclisation de type [11+7] fait intervenir le di-Grignard du tétrayne **20a** et du CeCl<sub>3</sub> anhydre.<sup>61</sup> L'organocérien ainsi formé est additionné sur le dialdéhyde **34a**, ce qui a permis d'obtenir le [6]péricyclynediol **68m** avec un rendement de 12 % (Schéma 32a). Le traitement de **68m** avec SnCl<sub>2</sub> et HCl conduit finalement au *meta-carbo*-benzène **67m** avec un rendement de 18 % (Schéma 31b). Les caractéristiques spectroscopiques de ce *carbo*-benzène sont comparées à celles de ses analogues **67o** et **67p** dans la Partie V de ce chapitre.

#### IV) Synthèse du *para-carbo*-benzène tétraphénylé

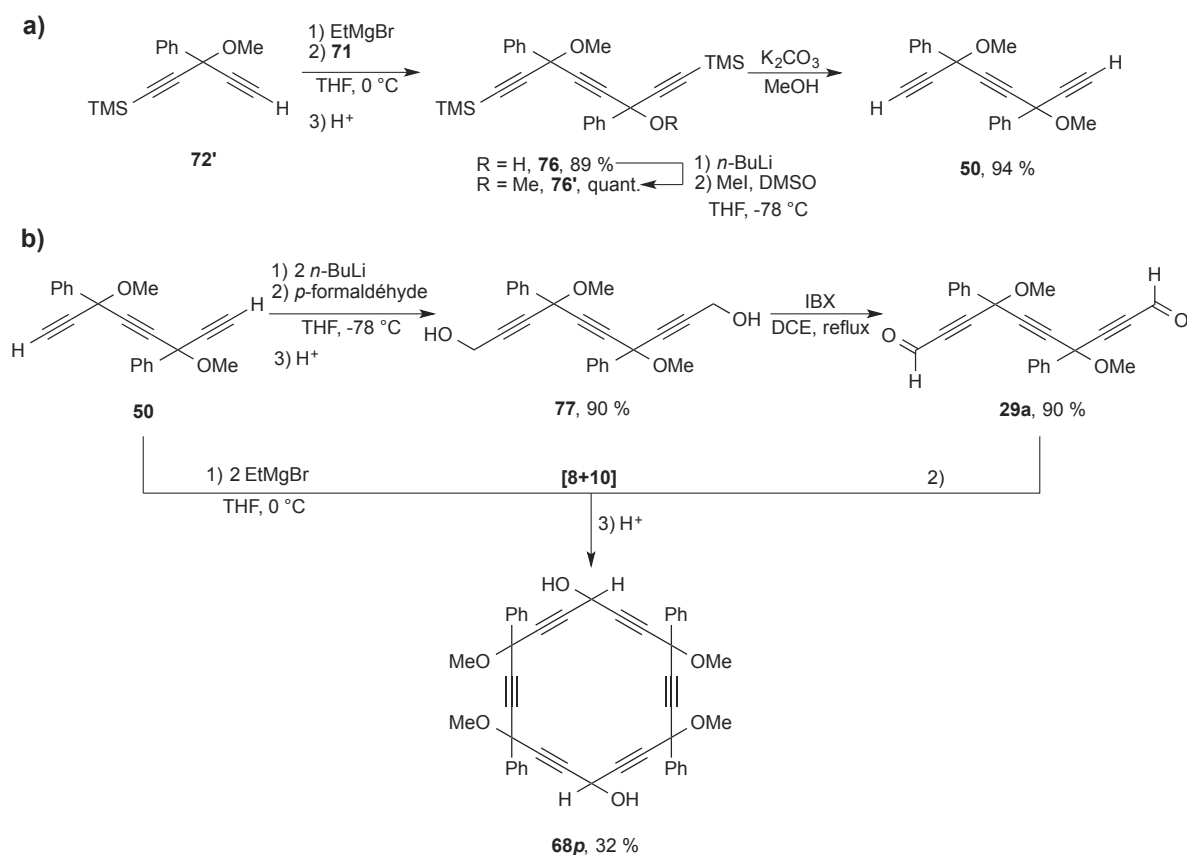
La synthèse du *para-carbo*-benzène tétraphénylé **67p** a été rapportée en 2007 par aromatisation réductrice du [6]péricyclynediol **68p**, lui-même synthétisé selon une méthode de cyclisation de type [8+10].<sup>37, 38</sup> Cependant, **67p** n'a pas pu être isolé à l'état pur et a été caractérisé en mélange avec plusieurs sous-produits non-identifiés.

La synthèse originale des précurseurs en C<sub>8</sub> **50** et en C<sub>10</sub> **29a** a depuis été optimisée :<sup>37,44</sup> tout d'abord le magnésien du diyne **72'** réagit avec un équivalent de l'ynone **71** (Schéma 30) pour donner le triynol **76** avec un rendement de 89 %. La méthylation de l'alcool formé, suivie par la désilylation des alcynes terminaux permet d'obtenir le triyne **50**, avec un rendement de 94 % en deux étapes (Schéma 32a). A partir de **50**, la préparation de **29a** se fait selon le protocole en deux étapes décrit pour **70** et **34a** (Schéma 31a). Ces deux étapes ont permis d'obtenir **29a** avec 81 % de rendement global. La cyclisation [8+10] est alors réalisée par addition du dimagnésien de **50** sur **29a** et a conduit au [6]péricyclynediol **68p**, isolé avec un rendement de 32 % (Schéma 32b).

Les premiers essais d'aromatisation de **68p** en **67p** ayant conduit à des sous-produits, différentes conditions opératoires ont été envisagées ici. Lors de la synthèse originale, 20 équivalents de SnCl<sub>2</sub> et 100 équivalents de HCl avaient été utilisés et la réaction avait été effectuée dans l'éther à -20 °C. Le solvant utilisé, le nombre d'équivalents de HCl, la température et le temps de réaction ont été choisis comme paramètres variables (Tableau 1).

L'entrée 1 de ce tableau correspond aux conditions utilisées originellement pour la synthèse du *para-carbo*-benzène **67p**.<sup>38</sup> Comme rappelé plus haut, le *carbo*-benzène avait été obtenu en mélange avec plusieurs co-produits non identifiés, dont le majoritaire est numéroté

**67p'**. Les spectres RMN 2D avaient alors permis d'identifier les signaux correspondant à **67p** et **67p'**, même si la structure de **67p'** n'avait pas pu être déterminée.



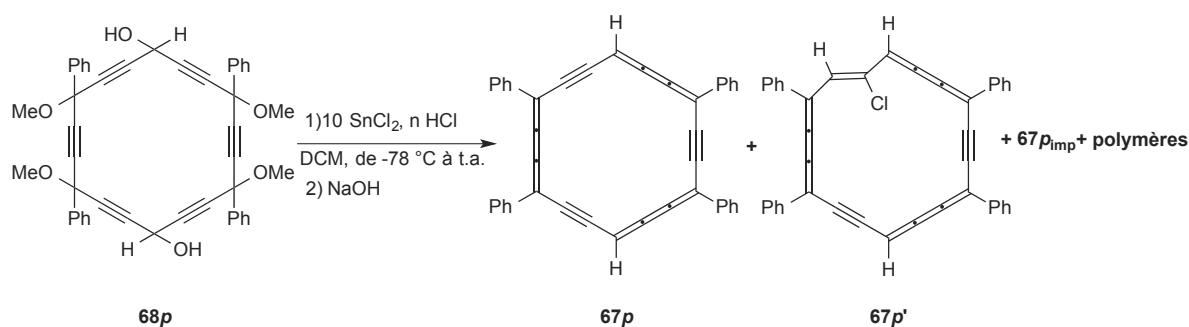
**Schéma 32.** a) Synthèse du triyne **50** à partir du diyne **72'** ; b) Synthèse du [6]péricylnediol **68p** par une stratégie de cyclisation de type [8+10].

Des informations sur la structure de **67p'** ont été obtenues en regroupant les données des différentes analyses des mélanges réactionnels obtenus :

- en spectroscopie RMN, la présence d'un signal de type singulet intégrant pour un proton à un déplacement chimique supérieur à ceux des protons directement connectés au macrocycle ( $\delta = 9,90$  ppm), donc très déblindé ( $\delta = 10,55$  ppm) est observée, indiquant que **67p'** est un produit macrocyclique aromatique ;
- la non-équivalence des signaux des groupements phényles est également observée, indiquant une désymétrisation de la molécule par rapport à **67p** ;
- en spectrométrie de masse, deux pics de masse majoritaires sont observés, l'un à  $m/z = 526,1$  (100 %,  $[M]^+$ ) et l'autre à  $m/z = 562,1$  (35 %,  $[M+HCl]^+$ ), présentant des motifs isotopiques révélant la présence de chlore, attribué à **67p'**.



Finalement, des co-cristaux de **67p** et **67p'** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le dichlorométhane et analysés par DRX, ce qui a permis de compléter les résultats des analyses précédentes et de définir précisément la structure de **67p'** (Schéma 33) : il s'agit d'un produit de *trans*-addition de HCl sur une des triples liaisons d'une structure de Kékulé de **67p**, dans lequel le proton pointe vers l'extérieur et le chlore vient se loger dans la cavité du macrocycle en C<sub>18</sub>.<sup>8</sup> L'orientation de l'atome de chlore encombrant vers le centre du macrocycle semblait *a priori* défavorisée thermodynamiquement pour des raisons stériques mais pourrait être expliquée par une stabilisation partielle via des interactions électrostatiques dipolaires du trou  $\sigma$  du chlore avec une triple liaison formelle du macrocycle. Ce « remplissage » partiel du trou de Van der Waals du macrocycle *carbo*-benzénique rappelle la publication originelle sur les *carbo*-mères,<sup>6</sup> dans laquelle une structure composée de deux *carbo*-benzènes imbriqués, de type caténane, avait été proposée.



**Schéma 33.** Réduction du [6]péricyclinediol **68p** en *carbo*-benzène **67p**, hydrochloro-*carbo*-benzène **67p'**, et autres.

La structure de l'hydrochloro-*carbo*-benzène **67p'** rappelle celle du dihydro-*carbo*-benzène **51i<sub>2</sub>**,<sup>62</sup> également obtenu lors de la réduction d'un [6]péricyclinediol en *carbo*-benzène (Schéma 18, Chapitre 1). De plus, une analogie peut être faite avec les résultats obtenus lors de la tentative de synthèse du *para*-bis-(éthynyl-2-indolyl)-*carbo*-benzène **51f<sub>1</sub>**, où les triples liaisons -C≡C- exocycliques ont été hydrochlorées lors du traitement acide-réducteur (Schéma 17, Chapitre 1).<sup>46</sup>

Les entrées 2 à 6 correspondent aux expériences réalisées lors de ce travail dans le but de réduire ou d'éliminer la formation du sous-produit **67p'**. Les spectres RMN <sup>1</sup>H des bruts réactionnels (après traitement par NaOH aqueux) ont permis de mettre en évidence la

présence d'un troisième produit dans des quantités variables, numéroté **67p<sub>imp</sub>**, dont la structure n'a pu être déterminée.

Entrée	Solvant	Nombre d'équivalent de HCl (molaire)	Température de départ	Temps d'agitation	Proportion relative <b>67p</b> : <b>67p'</b>
1 <sup>a</sup>	Et <sub>2</sub> O	100	-20 °C	2,5 h	50 : 50 <sup>d</sup>
2	DCM	20	-78 °C	20 min.	25 : 75 <sup>e</sup>
3	DCM	3	-78 °C	1 h	60 : 40 <sup>f</sup>
4	DCM	1	-78 °C	2,5 h	100 : 0 <sup>e</sup>
5	DCM	0	-78 °C	20 h <sup>b</sup>	100 : 0 <sup>f</sup>
6	DCM	> 250	-78 °C	3 h <sup>c</sup>	40 : 60 <sup>e</sup>

**Tableau 1.** Conditions opératoires de l'étape de l'aromatisation du [6]péricyclynediol **68p** en *para*-*carbo*-benzène **67p** : <sup>a</sup> résultats antérieur à ce travail ; <sup>b</sup> 5 min d'agitation à -78 °C et 20 h à t.a. ; <sup>c</sup> agitation de -78 °C à -10 °C en remontée lente en température ; <sup>d</sup> absence de **67p<sub>imp</sub>** en RMN <sup>1</sup>H ; <sup>e</sup> présence importante de **67p<sub>imp</sub>** ; <sup>f</sup> présence minime de **67p<sub>imp</sub>**.

La compétition entre la simple aromatisation de **68p** en **67p**, et la réaction de réduction-hydrochloration de **68p** en **67p'** peut être analysée plus finement. Ainsi, les entrées 4 (absence de HCl) et 5 (1 équivalent de HCl) du Tableau 1 montrent qu'il est possible d'éviter la formation de **67p'** (mais pas celle de **67p<sub>imp</sub>**), tandis que l'entrée 1 montre que **67p<sub>imp</sub>** ne se forme pas dans l'éther, en présence de **67p'**. De plus, les entrées 2 et 3 indiquent des rapports variables de **67p** et **67p'** (toujours en présence de **67p<sub>imp</sub>**). Globalement, la quantité de **67p'** formée augmente avec le nombre d'équivalents de HCl mis en jeu. Par contre, même avec un très large excès de HCl (entrée 6), des mélanges **67p**, **67p'** et **67p<sub>imp</sub>** sont toujours obtenus, montrant la difficulté de former sélectivement **67p'** (qui n'est donc pas formé à partir de **67p**), alors que **67p** peut être obtenu sans contamination par **67p'** en l'absence de HCl. Aucune tendance n'a été trouvée quant à la formation de **67p<sub>imp</sub>**, qui est toujours formé dans le dichlorométhane, mais dans des proportions variant de façon inhomogène avec les quantités de HCl et SnCl<sub>2</sub> utilisés.

## V) Comparaison des propriétés physico-chimiques des *carbo*-benzènes tétrasubstitués

Les trois *carbo*-benzènes tétraphénylés **67o** (dipolaire), **67m** (dipolaire) et **67p** (quadripolaire) ainsi que le dérivé hydrochloré **67p'** ont été analysés en spectrométrie RMN, UV-Visible et par DRX. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont comparées ci-dessous.

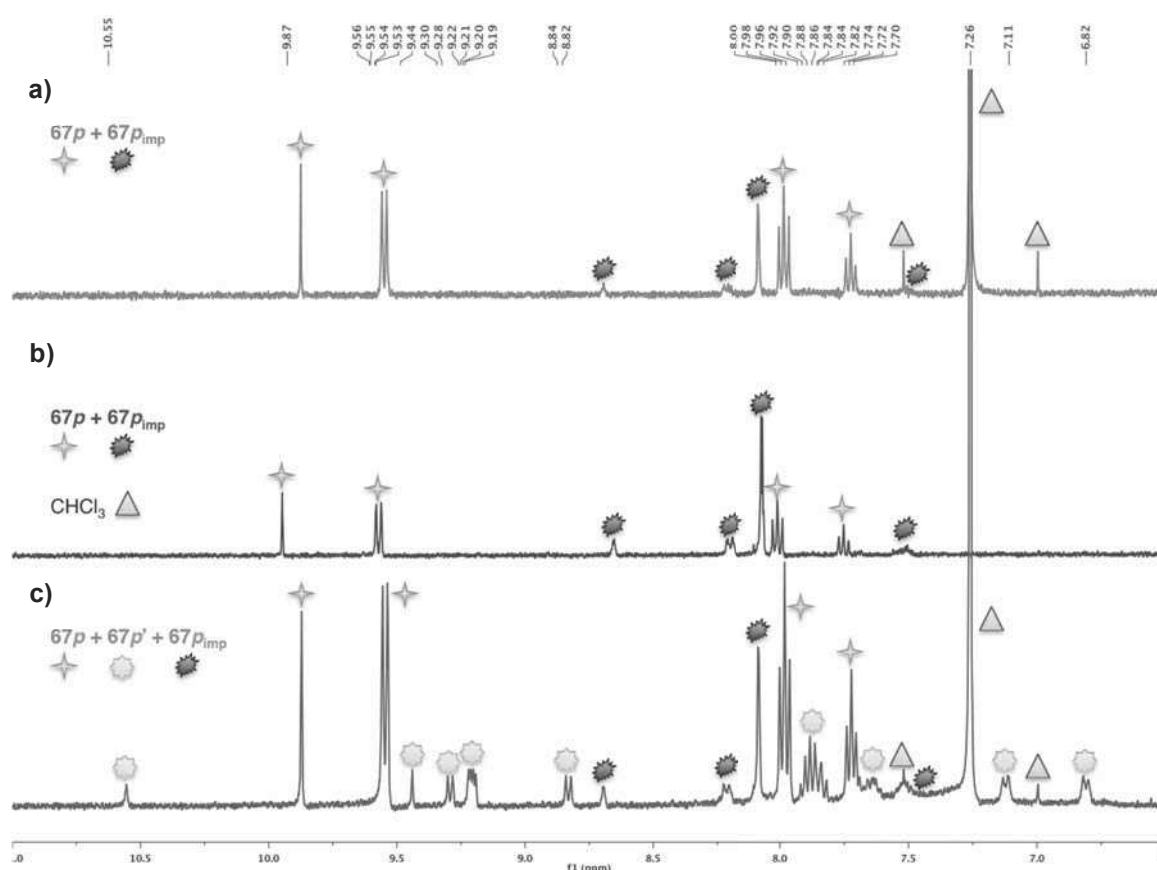
### A) Spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  est un outil de choix pour caractériser les *carbo*-benzènes avec le déblindage des protons directement liés au macrocycle ( $H_{C18}$ ) et des protons en *ortho* des substituants phényles ( $H_o$ ). Ces deux types de protons subissent l'effet du courant de cycle diatropique du cycle *carbo*-benzène (confirmant par là le caractère « macro-aromatique » du  $C_{18}$  à  $18 = 4n + 2$  électrons  $\pi$  pour  $n = 4$ ), induisant un déplacement des signaux correspondants vers les champs faibles. Dans le Tableau 2 sont comparés les déplacements chimiques de ces deux types de signaux ( $H_{C18}$  et  $H_o$ ) ainsi que ceux des protons *meta* et *para* des substituants phényles ( $H_m$  et  $H_p$  respectivement) dans les *carbo*-benzènes **67o,m,p** et dans **67p'**.

Composé	$H_{C18}$	$H_o$	$H_m$	$H_p$
<b>67o</b>	9,74	9,57 et 9,60	8,00 et 8,06	7,74 et 7,78
<b>67m</b>	9,79	9,50-9,57	7,91-8,04	7,67-7,76
<b>67p</b>	9,87	9,55	7,98	7,72
<b>67p'</b>	10,55 ; 9,44 et 9,22	9,29 ; 9,22 ; 8,84 et 7,92	de 6,84 à 7,94	

**Tableau 2.** Déplacements chimiques RMN  $^1\text{H}$  des *carbo*-benzènes **67o,m,p** et de **67p'** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K).

**67p** Et **67p'** ont été obtenus en mélange avec un autre composé noté **67p<sub>imp</sub>**. Les signaux correspondants à **67p'** et **67p<sub>imp</sub>** ont été identifiés en comparant les spectres RMN  $^1\text{H}$  des mélanges bruts de réactions d'élimination réductrice réalisées sans HCl (entrée 5 Tableau 1 : mélange de **67p** et **67p<sub>imp</sub>**), avec 1 équivalent de HCl (entrée 4 Tableau 1 : augmentation de la quantité de **67p<sub>imp</sub>**) et avec 3 équivalents de HCl (entrée 3 Tableau 1 : mélange de **67p**, **67p'** et **67p<sub>imp</sub>**, Figure 7).

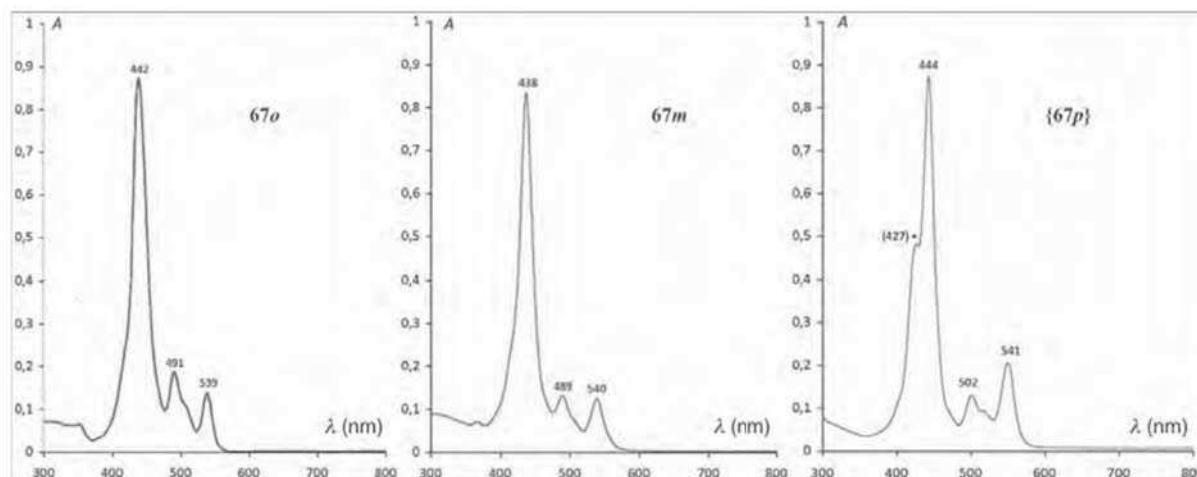


**Figure 7.** Attribution des signaux correspondant à  $67p'$  et  $67p_{\text{imp}}$  par RMN  $^1\text{H}$  : a) 0 équivalent de HCl (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ) ; b) 1 équivalent de HCl, (400 MHz, 298 K,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ; 3 équivalents de HCl (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ).

D'après le Tableau 2, les noyaux les plus influencés par le courant de cycle sont les protons directement liés au macrocycle, en particulier le proton de la chloro-oléfine de  $67p'$  qui résonne à  $\delta = 10,55$  ppm. Ce déplacement chimique est comparable à celui observé précédemment pour le proton exocyclique de la double liaison du dihydro-*carbo*-benzène  $51i_2$  ( $\delta = 10,31$  ppm). Par contre, les signaux attribués aux protons butatriéniques en  $\alpha$  de la chloro-oléfine  $H_{C18}$  de  $67p'$  sont relativement blindés comparativement à ceux des autres *carbo*-benzènes  $67o,m,p$  ( $\delta = 9,44$  et  $9,22$  ppm,  $\Delta\delta = -0,37 \pm 0,05$  ppm et  $-0,58 \pm 0,05$  ppm). Les noyaux  $H_{C18}$  des trois régioisomères du tétraphényl-*carbo*-benzène  $67o,m,p$  résonnent ainsi à des déplacements chimiques comparables ( $\delta = 9,80 \pm 0,06$  ppm), ceux de  $67p$  étant les plus déblindés. Il n'y a pas de différence notable des déplacements chimiques des protons en *meta* et *para* des groupements phényles (Tableau 2).

B) Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visibles de **67o**, **67m** et {**67p**} (notation utilisée pour **67p** + **67p'** + **67p<sub>imp</sub>**) ont été comparés. Cependant, devant l'impossibilité d'isoler les *carbo*-benzènes « **67** » à l'état pur, les coefficients d'extinction molaires n'ont pas été calculés (Figure 8).

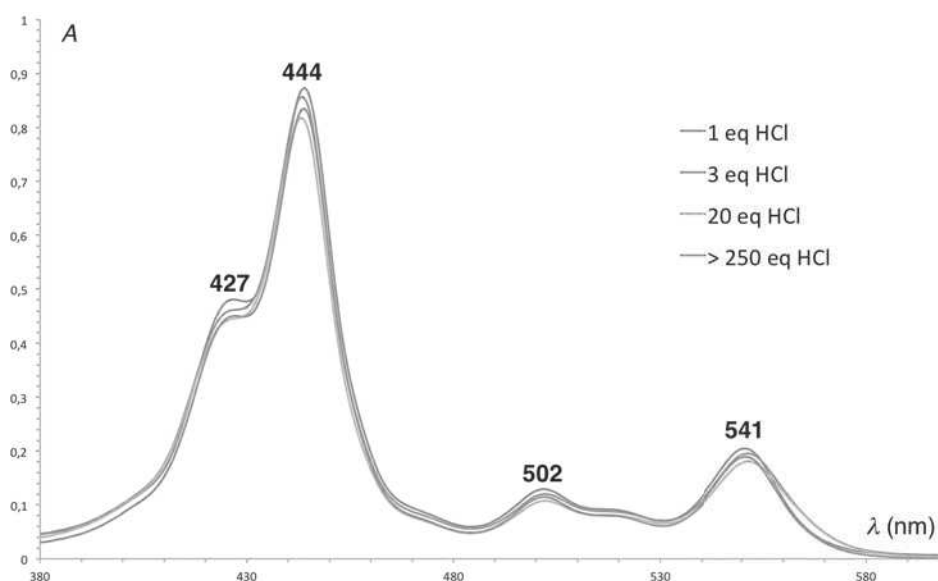


**Figure 8.** Spectres UV-Visibles des *carbo*-benzènes **67o**, **67m** et {**67p**}.

Les spectres UV-Visibles de ces trois *carbo*-benzènes sont similaires et comparables à ceux de la plupart des *carbo*-benzènes tétraphénylés, avec une bande d'absorption intense à faible longueur d'onde ( $\lambda_{\text{max}} = 438, 442$  et  $444$  nm pour **67m**, **67o** et {**67p**} respectivement), accompagnée de petites bandes d'absorption à plus grande longueur d'onde ( $\lambda_2 = 491, 489, 502$  nm et  $\lambda_3 = 539, 540, 541$  nm pour **67o**, **67m** et {**67p**} respectivement). Ces dernières font l'objet d'études théoriques en cours dans l'équipe en vue de leur interprétation (Thèse Corentin Poidevin). La ressemblance entre ces spectres UV-Visibles montre que la position des substituants phényles n'a *a priori* peu ou pas d'influence sur les propriétés d'absorption de ces molécules, déterminées principalement par le macrocycle en C<sub>18</sub>.

Le spectre UV-Visible de {**67p**} présente un épaulement à  $\lambda = 427$  nm, absent des spectres de **67o** et **67m** qui a été attribué à **67p<sub>imp</sub>** (**67p'** n'est en effet pas formé, d'après l'analyse RMN <sup>1</sup>H avec 1 équivalent de HCl, et cet épaulement étant observé quel que soit le nombre d'équivalents de HCl utilisé (Figure 9)). Cependant, cette hypothèse n'a pas pu être clairement confirmée. Les proportions variables de **67p'** et **67p<sub>imp</sub>** dans les différents

échantillons ne modifient que très peu l'allure des spectres UV-Visibles et les intensités relatives des bandes à  $\lambda = 427$  et  $444$  nm.



**Figure 9.** Spectres UV-Visible de {**67p**} en fonction du nombre d'équivalent de HCl utilisés lors de l'étape de réduction (chloroforme).

### C) Diffraction des Rayons X

Les structures de **67o,m,p** et **67p'** ont été confirmées par analyse DRX de monocristaux, obtenus après plusieurs essais dans différents solvants ( $\text{CDCl}_3$  pour **67o** et  $\text{CHCl}_3$  pour **67m**, **67p** et **67p'**, Figure 10).<sup>38, 63</sup> Les cristaux de **67o** contiennent deux molécules équivalentes de solvant (non-représentées dans la Figure 10). Les cristaux de **67p'** et **67p** présentent un important désordre de la structure au niveau du macrocycle sur lequel l'atome de chlore occupe quatre positions différentes, avec une distribution de 25 % pour chacune. La structure de **67p** a pu être obtenue par analyse DRX d'un échantillon non-contaminé par **67p'**, ce qui a permis d'en déduire la structure de **67p'** à partir du co-cristal.

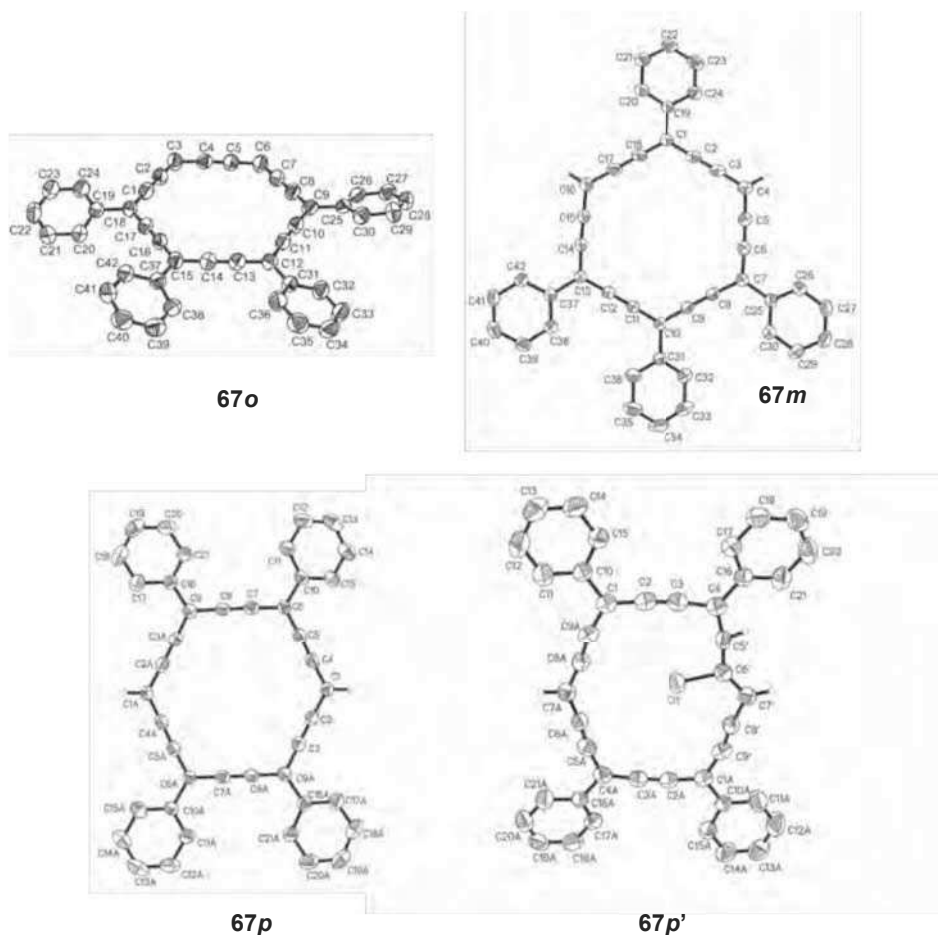
Les principales longueurs de liaison, angles de liaisons et angles dièdres sont donnés dans le Tableau 3 où sont comparées les valeurs mesurées pour le motif commun à **67o,m,p** et **67p'** (Schéma 34). Des valeurs moyennes de longueurs de liaisons  $\text{Csp}^2\text{-Csp}$  et  $\text{Csp-Csp}$  de 1,375 Å et 1,226 Å sont ainsi respectivement observées. La tendance à l'égalisation des longueurs de liaison du macrocycle, classiquement observée dans les *carbo*-benzènes, est liée au caractère aromatique de ces molécules.<sup>38,45, 62</sup> Les angles de liaisons aux sommets du

macrocycle sont autour de 120°, avec des angles toujours supérieurs à 120° pour les sommets non-substitués et inférieurs à 120° pour les sommets phénylés. Les angles dièdres des substituants phényles par rapport au plan du macrocycle sont dans la gamme 0-20°.

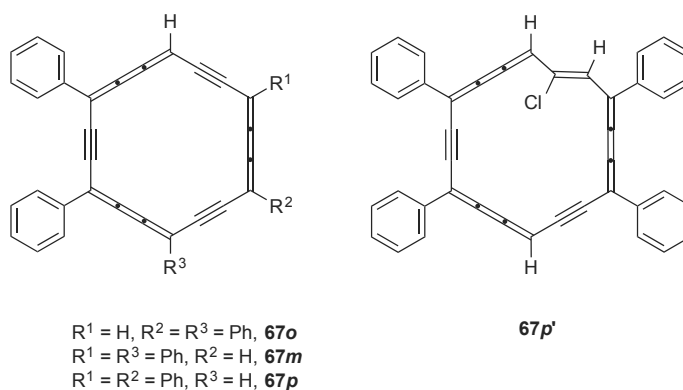
Les longueurs et angles de liaisons de **67p'** montrent des similarités avec ceux de ses analogues **67o,m,p**, les longueurs de liaisons *Csp*<sup>2</sup>-*Csp* restant voisines de 1,379 Å et les liaisons *Csp*-*Csp* proches de 1,201 Å. Cependant, les angles de liaisons des sommets entourant le motif hydrochloré sont largement modifiés (~136°). Cette déformation du macrocycle est due au remplacement d'une unité butyne par une unité chloro-butène. La moitié des groupements phényles présentent des angles dièdres autour de 13° et l'autre moitié autour de 1° par rapport au plan, c'est-à-dire qu'ils sont quasi-coplanaires avec celui-ci.

Structure	<b>67o</b>	<b>67m</b>	<b>67p</b>	<b>67p'</b>
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> <sub>2</sub> / <i>c</i>
Longueur de liaison <i>Csp</i> <sup>2</sup> - <i>Csp</i> (Å)	C6-C7 : 1,351(11) C8-C9 : 1,357(11) C9-C10 : 1,375(10) C11-C12 : 1,377(10)	C16-C15 : 1,375(3) C14-C13 : 1,382(2) C13-C12 : 1,388(2) C11-C10 : 1,383(2)	C1-C4 : 1,362(4) C5-C6 : 1,380(3) C6-C7 : 1,380(3) C8-C9 : 1,392(3)	C7'-C8' : 1,363(4) C9'-C1A : 1,390(9) C1A-C2A : 1,388(3) C3A-C4A : 1,382(3) C6'-C1 : 1,755(10)
Longueur de liaison <i>Csp</i> - <i>Csp</i> (Å)	C7-C8 : 1,238(11) C10-C11 : 1,241(10)	C15-C14 : 1,218(3) C12-C11 : 1,215(2)	C4-C5 : 1,222(3) C7-C8 : 1,223(3)	C8'-C9' : 1,181(8) C2A-C3A : 1,216(3)
Angles <i>Csp</i> - <i>Csp</i> <sup>2</sup> - <i>Csp</i> (°)	C5-C6-C7 : 122,8(6) C8-C9-C10 : 118,3(6) C11-C12-C13 : 118,6(6)	C15-C16-C17 : 123,5(2) C12-C13-C14 : 118,1(2) C9-C10-C11 : 119,1(2)	C2-C1-C4 : 124,0(3) C5-C6-C7 : 117,7(2) C8-C9-C37 : 118,2(2)	C9'-C1A-C2A : 121,1(3) C3A-C4A-C5A : 121,2(3) C6A-C7A-C8A : 136,6(3)
Angles <i>Csp</i> <sup>2</sup> - <i>Csp</i> - <i>Csp</i> (°)	C1-C2-C3 : 178,7(7) C18-C1-C2 : 178,0(7) C16-C17-C18 : 179,7(7) C15-C16-C17 : 176,7(7)	C14-C15-C16 : 179,4(2) C15-C14-C13 : 176,0(2) C13-C12-C11 : 176,6(2) C12-C11-C10 : 178,5(2)	C1-C4-C5 : 177,7(3) C4-C5-C6 : 176,2(3) C6-C7-C8 : 177,2(3) C7-C8-C9 : 179,5(3)	C7A-C6A-C5A : 171,4(5) C6A-C5A-C4A : 166,4(7) C4A-C3A-C2A : 175,4(2) C3A-C2A-C1A : 174,4(2)
Angles dièdres (°)	C8-C9-C25-C26 : 15,4 C11-C12-C31-C32 : 16,5	C14-C13-C37-C42 : 11,5 C11-C10-C31-C36 : 22,2 C2-C1-C19-C24 : 5,1	C5-C6-C10-C15 : 17,0 C8-C9-C16-C21 : 10,2	C3A-C4A-C16A-C17A : 1,4 C2A-C1A-C10A-C15A : 12,8

**Tableau 3.** Longueurs de liaison, angles et angles dièdres des *carbo*-benzènes **67o,m,p** et de **67p'**.



**Figure 10.** Vue moléculaire des *carbo*-benzènes tétraphénylés **67o,m,p** et du *carbo*-benzène hydrochloré **67p'** (pour plus de lisibilité, les hydrogènes des groupements phényles, les atomes désordonnés ainsi que les molécules de solvant ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité).



**Schéma 34.** Motif commun aux *carbo*-benzènes **67o,m,p** et **67p'**.



## VI) Conclusion

Les trois régioisomères *ortho*, *meta* et *para* du tétraphényl-*carbo*-benzène ont donc maintenant été synthétisés et entièrement caractérisés.

La synthèse de l'isomère *meta* a été envisagée selon une stratégie de cyclisation de type [5+13] qui s'est avérée infructueuse, puis réalisée par une méthode de type [11+7] mettant en jeu un di-organocérien, inspirée des travaux de I. Ueda, Y. Kuwatani *et al.*,<sup>35</sup> qui a permis d'isoler le *carbo*-benzène ciblé à l'état pur.

La synthèse de l'isomère *para*, originellement décrite et conduisant à un mélange de produits, a été reprise. L'étape clé de réduction du [6]péricyclinediol en *carbo*-benzène a été optimisée, un des sous-produits formés a été isolé et caractérisé comme un produit d'hydrochloration.

Enfin, les caractéristiques physico-chimiques de ces trois isomères *carbo*-benzènes et du produit secondaire hydrochloré ont été comparées par spectroscopies RMN <sup>1</sup>H et UV-Visible, ainsi que par DRX de monocristaux, où peu de différences notables ont été observées pour ces trois *carbo*-benzènes.

# Chapitre 3

Premier exemple de *carbo*-quinoïde :  
précurseur pro-aromatique de  
*carbo*-benzènes



# Chapitre 3

## Premier exemple de *carbo*-quinoïde : précurseur pro-aromatique de *carbo*-benzènes

### I) Introduction

La pro-aromaticité est un concept proposé en 2010 par F. Diederich :<sup>64</sup> elle concerne des molécules quinoïdes de type « push-pull », c'est-à-dire dipolaires à substituants donneur-accepteur (D-A). Ces composés non-aromatiques à l'état fondamental deviennent aromatiques à l'état excité par transfert d'électron intramoléculaire.<sup>65</sup> Ces composés sont des chromophores présentant des propriétés d'absorption dans la région du proche IR, notamment **78** et **79** (Schéma 35).<sup>66</sup>

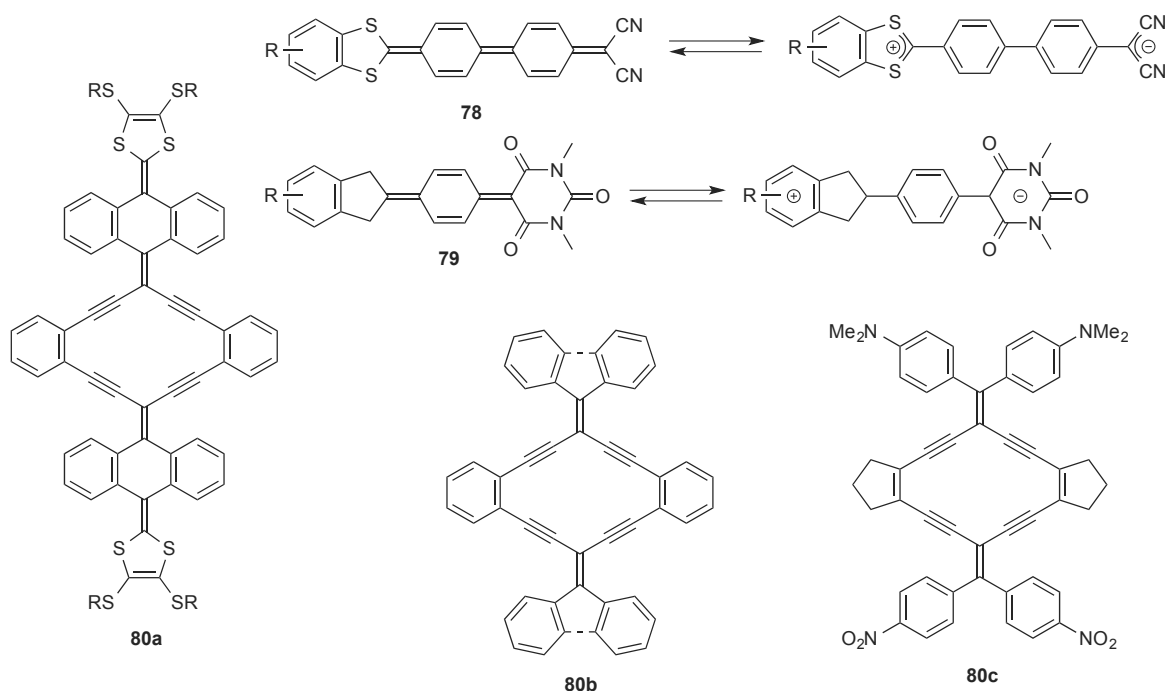


Schéma 35. Molécules pro-aromatiques de type D-A **78** et **79**, macrocycles de type radiaannulènes **80a-c**.

Dans la famille des molécules enrichies en carbone, les radiannulènes **80a-c**<sup>67,68</sup> possèdent un macrocycle en C<sub>14</sub> pro-aromatique comparable au cycle en C<sub>6</sub> des quinoïdes **78** et **79**. De nombreux radiannulènes ont été décrits ces dernières années (Schéma 35) : par exemple, en 2008, Y. Zhao *et al.* ont rapporté la synthèse du radiannulène fonctionnalisé à substituants anthraquinoïdylidène **80a** ;<sup>69</sup> en 2009, R. R. Tykwinski *et al.* ont décrit les radiannulènes à motifs *bis*-fluorénylidène ou *bis-gem*-phényl-1-vinylidène **80b**.<sup>70</sup> La benzannélation de ces radiannulènes **80a,b** empêche l'aromatization du macrocycle et permet de les stabiliser sous forme pro-aromatique de type quinoïde. Enfin, F. Diederich *et al.* ont rapporté en 2010 la synthèse du radiannulène *bis*-annelé **80c** de type push-pull.<sup>64</sup>

En série *carbo*-mères, le concept de pro-aromaticité pourrait être étendu au cas des *carbo*-quinoïdes dont le macrocycle en C<sub>18</sub> est l'analogue expansé des cycles quinoïdes en C<sub>6</sub> de **78** et **79**. La *carbo*-1,10-benzoquinone **81a** (appelé *carbo*-benzoquinone par la suite, Schéma 36), *carbo*-mère de cycle de la 1,4-benzoquinone **82a**, est une cible synthétique envisagée de longue date dans l'équipe. La première partie de ce chapitre consiste en un rappel des voies de synthèse de dérivés de type *carbo*-quinoïdes envisagées jusqu'à présent. La deuxième partie porte sur la préparation d'un *carbo*-quinoïde *bis*-isopropylidène dont la synthèse n'a pas pu être menée à son terme. Dans la troisième partie sont décrites la synthèse d'un *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène ainsi que sa transformation rédox réversible en *carbo*-benzènes. Les caractéristiques physico-chimiques du *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène, ainsi que celles de ses analogues *carbo*-benzéniques, sont présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

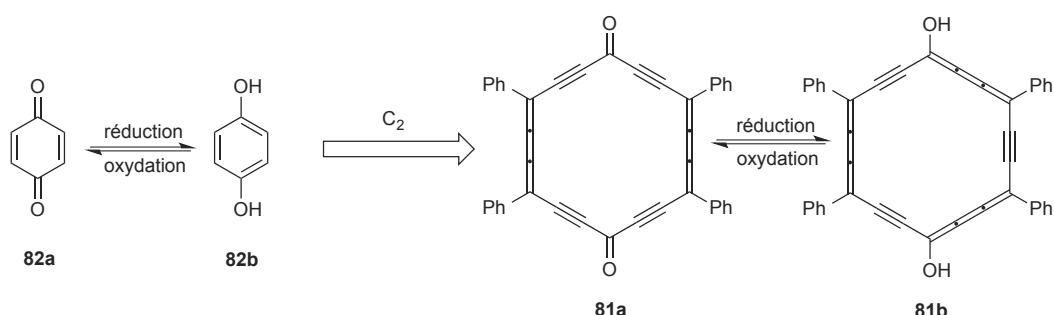


Schéma 36. Les couples rédox 1,4-benzoquinone/hydroquinone **82a/82b** et leurs *carbo*-mères *carbo*-benzoquinone/*carbo*-hydroquinone **81a/81b**.

## II) Carbo-1,10-benzoquinone et carbo-quinodiméthane

La synthèse de la *carbo*-benzoquinone **81a** a été naturellement envisagée à partir de la [6]péricyclynedione **48**.<sup>44</sup> Les différents essais de réduction directe de **48** par traitement au SnCl<sub>2</sub> avec ou sans HCl n'ont pas permis d'obtenir la *carbo*-benzoquinone **81a** : en effet, la réduction des sommets carbonyles de **48** est rapide dans ces conditions (Schéma 37) et donne alors le [6]péricyclynediol **68p**, précurseur du *carbo*-benzène **67p** (Schéma 35, Chapitre 2). Seul ce *carbo*-benzène a été isolé lors de ces réactions. Le système SnCl<sub>2</sub>/HCl utilisé pour former les unités butatriéniques à partir de motif 1,4-dioxybutyne n'est *a priori* pas compatible avec la présence de sommets carbonylés sur le macrocycle.

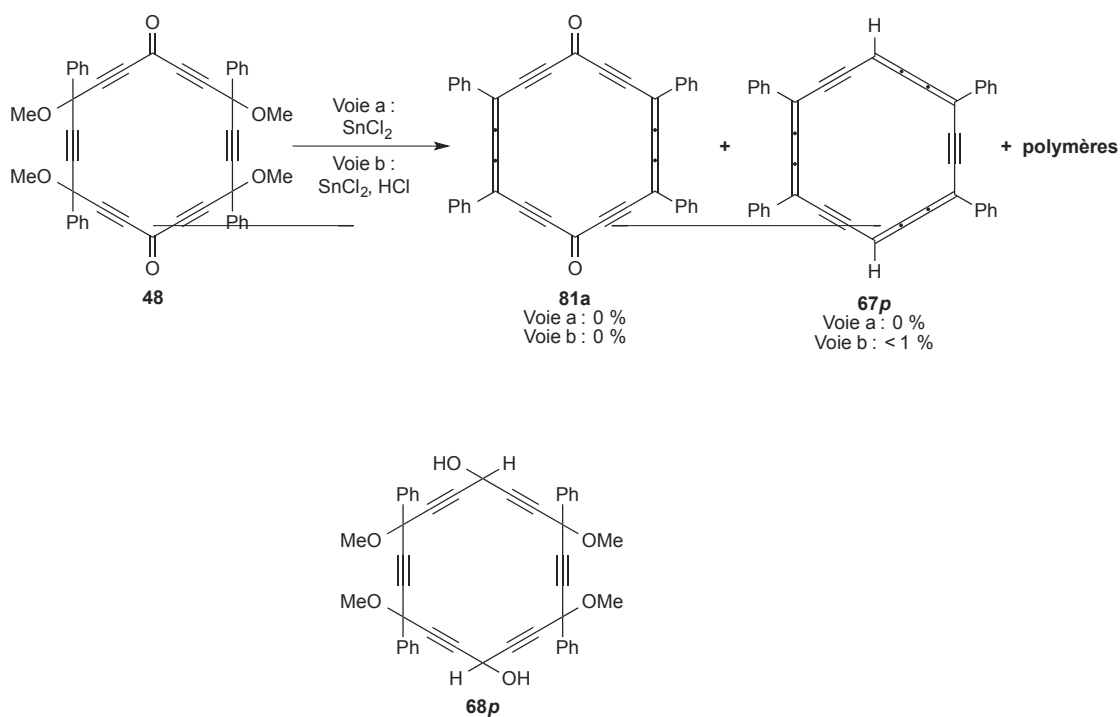
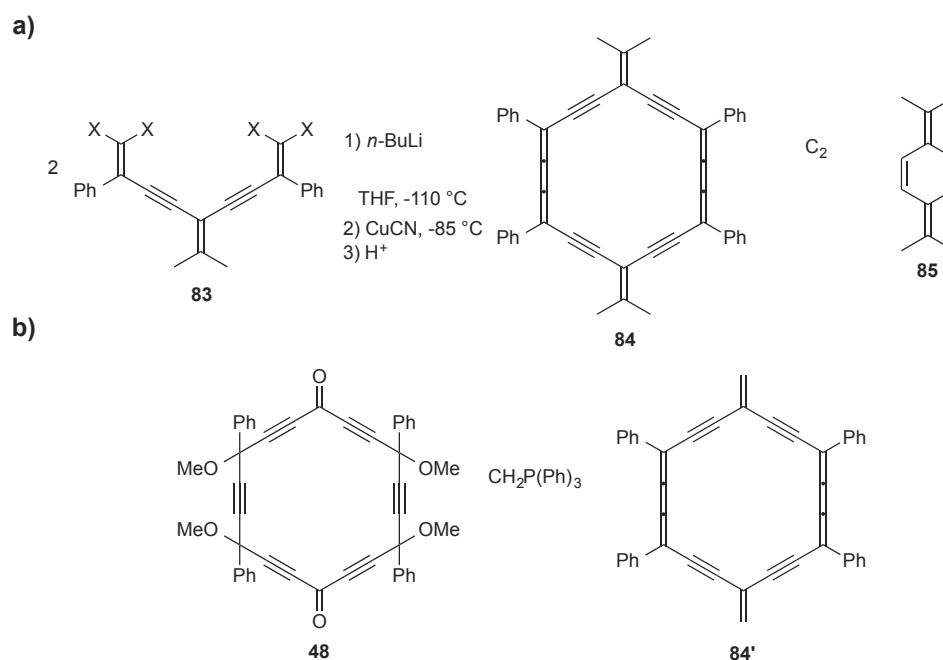


Schéma 37. Essais de synthèse du *carbo*-benzoquinone **81a** à partir de la [6]péricyclynedione **48**.

Lors de sa thèse dans l'équipe entre 2007 et 2010,<sup>60</sup> L. Leroyer a notamment travaillé sur la synthèse de *carbo*-quinoïdes suivant une approche par couplage bimoléculaire de précurseurs *bis-gem*-dihalovinylidènes en C<sub>9</sub>, **83** (*bis-g*-DHV, Schéma 38). Ces précurseurs **83** ont été synthétisés à partir de dicétones propargyliques par les méthodes de type Ramirez<sup>71</sup> ou Corey-Fuchs,<sup>72</sup> permettant la formation des motifs dihalovinylidène. Le couplage réducteur

bimoléculaire de **83** par traitement au *n*-BuLi en présence de différents complexes de cuivre (I) a été testé pour former le *carbo*-quinoïde *bis*-isopropylidène **84**, sans succès. De même, la préparation d'autres dérivés *bis*-g-DHV, envisagés comme précurseurs de la *carbo*-benzoquinone **81a** a été entreprise, sans plus de succès. Plus récemment, la synthèse du *carbo*-quinodiméthane (*carbo*-QDM) **84'** a également été envisagée, via une réaction d'oléfination de type Wittig sur la [6]péricyclynedione **48**. Cette approche, peu expérimentée à ce jour, s'est jusqu'à présent avérée infructueuse.



**Schéma 38.** a) Tentative de synthèse du *carbo*-quinoïde **84**, *carbo*-mère de **85**, par couplage réducteur de *bis*-g-DHV en C<sub>9</sub> **83** (X = Cl, Br) ; b) Tentative de synthèse du *carbo*-quinoïde **84'** par oléfination type Wittig de la [6]péricyclynedione **48**.

### III) Le *carbo*-quinoïde *bis*-isopropylidène

Une nouvelle stratégie de synthèse du *carbo*-quinoïde **84** a été envisagée dans le cadre de ce travail. Elle est basée sur une étape finale d'élimination réductrice par traitement du [6]péricyclyne **86** avec SnCl<sub>2</sub>, en l'absence de HCl, afin d'éviter une éventuelle hydrochloration des doubles liaisons carbone-carbone >C=C< radicaléniques. La synthèse du [6]péricyclyne précurseur **86** fait intervenir une étape de cyclisation de type [11+7], dans

laquelle le dianion du tétrayne **87'** est additionné sur la dicétone **88** (Schéma 39). Ce tétrayne **87'** est lui-même synthétisé à partir de **88**, dont la préparation avait été mise au point par L. Leroyer dans le cadre de la synthèse du *bis-g*-DHV en C<sub>9</sub> **83** (Schéma 38).<sup>60</sup>

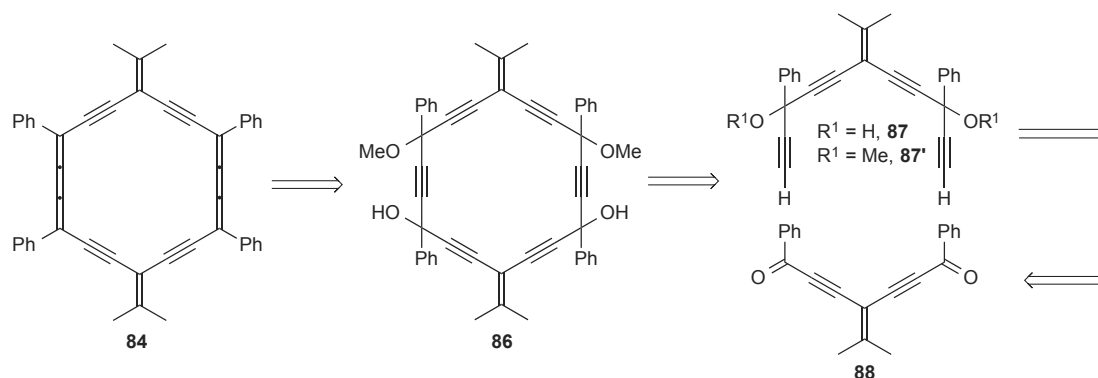


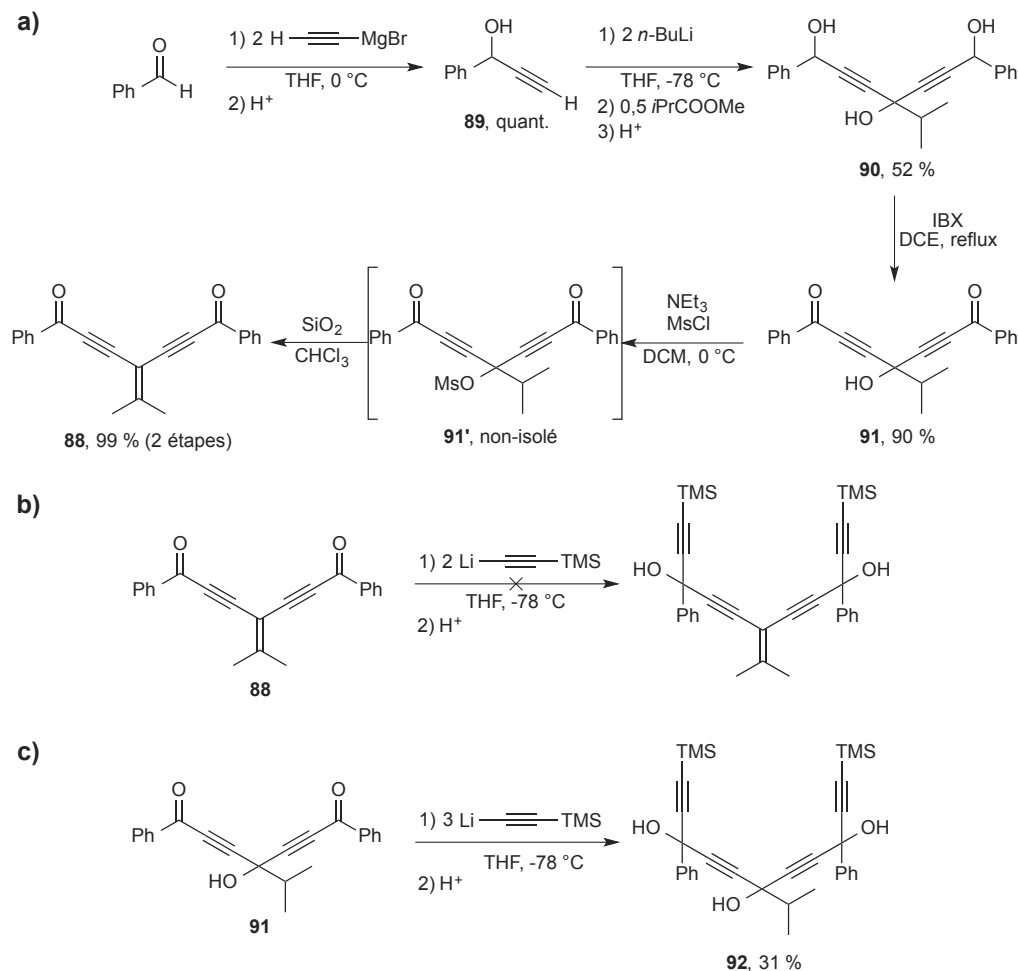
Schéma 39. Rétrosynthèse envisagée pour la préparation du *carbo*-quinoïde **84**.

#### A) Synthèse et réactivité du précurseur ènediyne

Dans un premier temps, le bromure d'éthynylmagnésium est additionné sur le benzaldéhyde pour donner quantitativement l'alcool propargylique **89**. Ensuite, la double déprotonation de **89** au *n*-BuLi, suivie de son addition sur 0,5 équivalent d'isobutyrate de méthyle permet d'isoler le diynetriol **90**, avec un rendement de 52 %. L'oxydation des deux alcools secondaires de **90** s'effectue par traitement à l'IBX dans le DCE à reflux pour donner la dicétone **91**, isolée avec un rendement de 90 %. Enfin, la méthylation de **91**, suivie d'une élimination réalisée sans traitement intermédiaire permet d'obtenir la ènediyne **88**, avec un rendement global de 46 % sur cinq étapes (Schéma 40a).

La réactivité de cette dicétone propargylique a alors été étudiée dans l'objectif de préparer le tétrayne **87'**, précurseur du *carbo*-quinoïde **84**. L'addition de deux équivalents du lithien du triméthylsilylacétylène sur **88** n'a pas permis d'isoler le tétraynediol **87** (Schéma 40b). Par contre, la même réaction sur **91** a permis d'obtenir le tétraynediol **92**, isolé avec un rendement de 31 % (Schéma 40c). Ces premiers tests de réactivité ont permis de montrer que le motif ènediyne de **88** n'est pas compatible avec la stratégie de synthèse envisagée. Les doubles liaisons >C=C< exocycliques de **86** nécessitant d'être formées lors d'une étape plus avancée dans la synthèse totale, la protection de la fonction alcool de **81** a alors été envisagée.

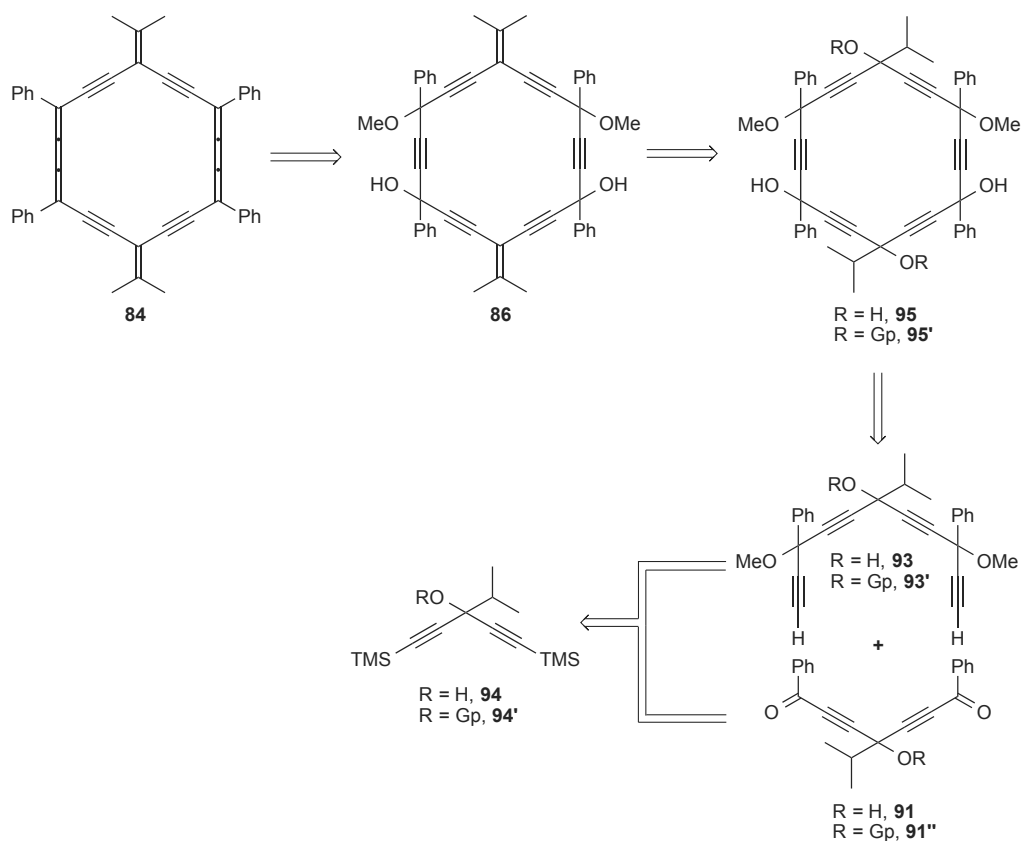




**Schéma 40.** a) Synthèse de l'ènediyne **88** en cinq étapes à partir du benzaldéhyde ; b) Tentative d'addition du lithien du triméthylsilylacétylène sur l'ènediyne **88** ; c) Synthèse du tétraynetriol **92** à partir de la dicétone **91**.

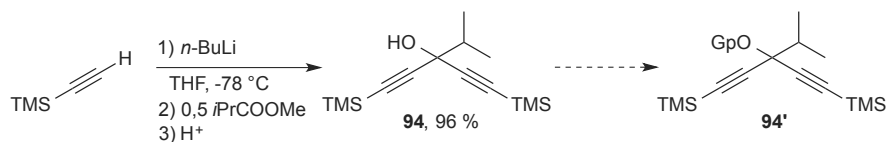
## B) Stratégie via la protection de l'alcool tertiaire

La protection de l'alcool tertiaire de **91** a été envisagée dans le but de synthétiser le [6]péricyclyne **95'** à six sommets  $Csp^3$ , précurseur du [6]péricyclyne *bis*-radialénique **86**. La synthèse de ce nouveau précurseur nécessite celle du diyne **94'**, version protégée de l'alcool *bis*-propargylique **94** (Schéma 41), précurseur commun de la synthèse de la diynedione **91''** et du tétrayne **93'** dont une préparation en deux étapes a été proposée.



**Schéma 41.** Rétrosynthèse du *carbo*-quinoïde **84** à partir du précurseur diynol protégé **94'** (Gp : Groupement protecteur).

Deux équivalents du lithien du triméthylsilylacétylène réagissent sur l'isobutyrate de méthyle pour donner le diynol **94**, isolé avec un rendement de 96 % (Schéma 42). L'étape de protection de sa fonction hydroxyle a été envisagée selon plusieurs protocoles qui sont résumés dans le Tableau 4.



**Schéma 42.** Synthèse du diynol **94**, précurseur du diyne **94'**.

**Chapitre 3** Premier exemple de *carbo*-quinoïde : précurseur pro-aromatique de *carbo*-benzènes

Base utilisée	<i>n</i> -BuLi, <sup>a</sup> DMSO	NaH <sup>b</sup>	NaH <sup>b</sup>	KH, <sup>b</sup> 18-C-6	DMAP <sup>c</sup>	DMAP <sup>d,e</sup>
Groupe protecteur	TBDPSCI	TBDPSCI	TBDMSCI	TBDMSCI	TBDMSCI	TBDMSCI
Solvant	Et <sub>2</sub> O	THF	THF	THF	DCM	DCM
Temps de réaction	20h	20h	20h	20h	16h	72h
Gp (groupe protecteur)	TBDPS	TBDPS	TBDMS	TBDMS	TBDMS	TBDMS

**Tableau 4.** Conditions de réaction pour la protection de l'alcool de **94** (TBDPSCI : chloro-*tert*-butyldiphénylsilane ; TBDMSCI : chloro-*tert*-butyldiméthylsilane) : <sup>a</sup> réaction démarrée à -78 °C, laissée remonter lentement à t.a. ; <sup>b</sup> réaction démarrée à 0 °C, laissée remonter lentement à t.a. ; <sup>c</sup> réaction à t.a. ; <sup>d</sup> réaction à reflux ; <sup>e</sup> produit observé en masse et en RMN <sup>1</sup>H (rendement < 1 %).

Le choix du groupement protecteur à utiliser doit être fait en tenant compte des étapes de synthèse du tétrayne **93'** à suivre, parmi lesquelles une proto-désilylation d'alcyne par traitement au carbonate de potassium dans le méthanol. De plus, il doit résister aux conditions de cyclisation classiquement utilisées, c'est-à-dire la présence de bases telles que les organolithiens, -magnésiens ou -cériens. Enfin, il doit pouvoir être éliminé pour libérer l'alcool sans altérer la structure polyacétylénique de **95**. Deux groupements protecteurs ont été envisagés : le *tert*-butyldiphénylsilyle (TBDPS) et le *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMS). Cependant, quelle que soit la base utilisée, le diyne protégé **94'** n'a pas pu être isolé en quantités suffisantes, seules des traces de produits ayant été observées en spectrométrie de masse (DCI/CH<sub>4</sub> : *m/z* = 380,2, [M]<sup>+</sup> pour Gp = TBDMS) et en RMN <sup>1</sup>H.

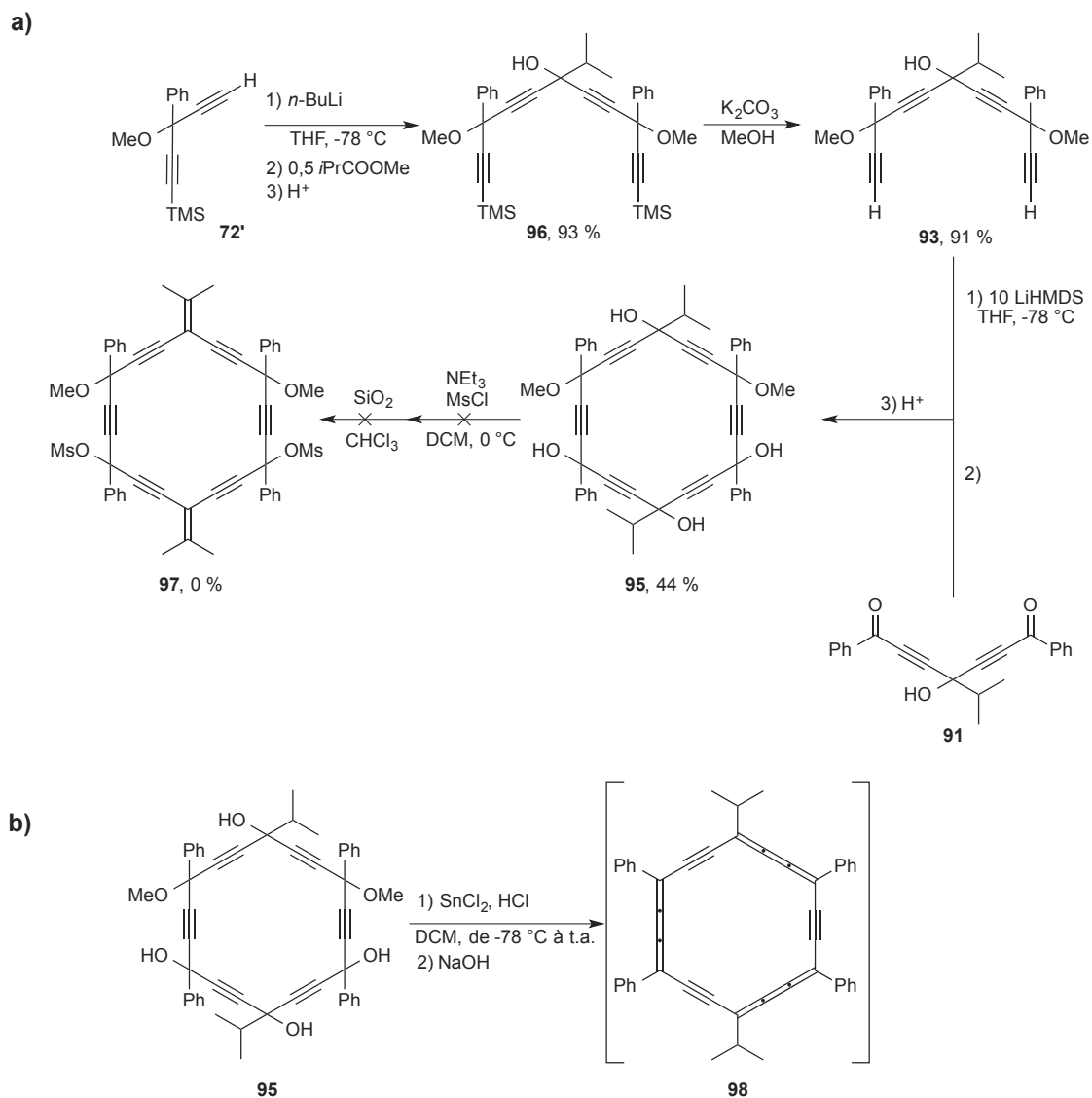
### C) Stratégie mettant en jeu un intermédiaire tétraanionique

L'étape de protection des sommets alcools tertiaires étant problématique, une stratégie alternative simplifiée mettant en jeu directement les alcools non protégés a été envisagée. Cette nouvelle méthode nécessite la préparation du tétraynol **93**, qui a été synthétisé avec un rendement de 84 % sur deux étapes à partir du diyne **72'** (Schéma 43a). Le lithien de **72'** est additionné sur 0,5 équivalent d'isobutyrate de méthyle pour donner le tétraynol **96**, isolé avec un rendement de 93 %. L'étape de désilylation des alcyne terminaux réalisée par traitement

au carbonate de potassium dans le méthanol conduit au tétraynol **93** avec un rendement de 91 %. L'étape de cyclisation qui suit a donc été réalisée par addition du trianion de **93** généré par l'action d'un excès de LiHMDS sur la dicétone **91**. Cette réaction, conduisant à la formation d'un intermédiaire macrocyclique tétraanionique, a finalement permis d'isoler le [6]péricyclynetétraol **95** après traitement acide avec un rendement de 44 % (Schéma 43a).

Les différentes tentatives de mésoylation-élimination des sommets isopropyl-carbinols en utilisant la méthode décrite pour la formation de **88** (Schéma 40a) n'ont pas permis d'isoler le macrocycle *bis*-radialénique **97**, précurseur du *carbo*-quinoïde **84**. Par contre, un traitement acide/réducteur du [6]péricyclynetétraol **95** a été réalisé par traitement avec SnCl<sub>2</sub> et HCl et a permis d'obtenir le *bis*-isopropyl-*carbo*-benzène **98**, qui a été isolé sous la forme de cristaux violets. Ce *carbo*-benzène a été caractérisé par spectrométrie de masse et spectroscopie UV-Visible mais sa très faible solubilité n'a pas permis d'effectuer de caractérisations supplémentaires en solution. Cependant, des mono-cristaux obtenus par évaporation d'une solution diluée de dichlorométhane ont pu être analysés par DRX (Figure 11 et Annexe 2). Les principales longueurs de liaison, angles et angles dièdres de cette structure cristalline sont résumés dans le Tableau 5. Il a co-cristallisé avec deux molécules de solvant (DCM) selon un groupe d'espace tétragonal  $P \bar{4}2_1m$ . La longueur moyenne des liaisons  $Csp^2-Csp$  est de 1,382 Å et de 1,226 Å pour les liaisons  $Csp-Csp$ . Les angles moyens au sommet du macrocycle sont de 119,5°. Les angles dièdres des groupements phényles montrent une faible déviation par rapport au plan du macrocycle ( $\delta = -0,7^\circ$  et  $6,0^\circ$ ). Les deux groupements isopropyles se positionnent différemment : l'un d'entre eux a tous ses carbones quasiment dans le plan du macrocycle ( $\delta = -5,1^\circ$ ), alors que le deuxième voit ses carbones pointer hors de ce plan ( $\delta = 73,5^\circ$ ), permettant ainsi aux deux groupements phényles adjacents d'être quasi-coplanaires au macrocycle ( $\delta = -0,7^\circ$ ) en limitant l'encombrement stérique.

Le spectre UV-Visible du *carbo*-benzène **98** a été enregistré dans le chloroforme (Figure 12). Seule l'allure du spectre est ici discutée, l'impossibilité de vérifier la pureté du *carbo*-benzène (en RMN <sup>1</sup>H par exemple) à cause de sa très faible solubilité ne permet pas de mesure de son coefficient d'extinction molaire. La présence d'une bande d'absorption à  $\lambda_{max} = 446$  nm, suivie de plusieurs bandes de plus faible intensité à  $\lambda = 502, 524$  et  $551$  nm, est un profil classique des spectres d'absorption des *carbo*-benzènes.

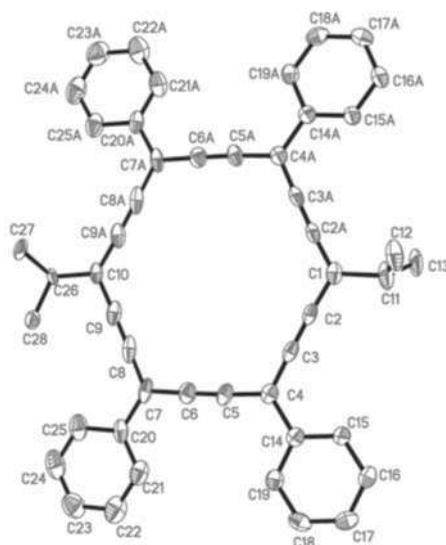


**Schéma 43.** a) Synthèse du tétraynol **93** et du [6]péricyclynetétraol **95** par une stratégie de cyclisation de type [11+7] ; b) Synthèse du *bis*-isopropyl-*carbo*-benzène **98** à partir du [6]péricyclynetétraol **95**.

Cependant, l'allure du spectre, présentant un épaulement à  $\lambda = 435 \text{ nm}$ , est semblable à celle observée pour le *carbo*-benzène **{67p}** (Figure 8, Chapitre 2), qui avait été isolé en mélange avec une impureté non-identifiée et qui présente un épaulement à  $\lambda = 427 \text{ nm}$ . Deux explications peuvent être proposées :

- les mêmes impuretés sont présentes dans les *carbo*-benzènes **98** et **{67p}**, celle-ci donnant lieu à une bande à  $\lambda = 431 \pm 4 \text{ nm}$  ;

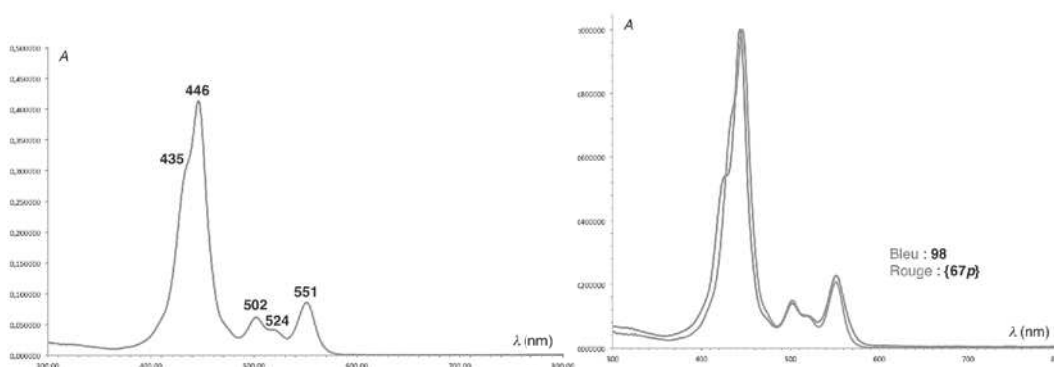
- ces deux *carbo*-benzènes présentent deux bandes d'absorption proches, correspondant à deux transitions électroniques de l'état fondamental vers deux états excités d'énergies proches. Des calculs théoriques pourraient être entrepris pour vérifier cette deuxième hypothèse, ce qui a déjà été fait dans le cas du *para*-dianisyl-*carbo*-benzène, dont la bande d'absorption principale correspond à une combinaison de deux transitions électroniques vers des états excités quasi-dégénérés.<sup>62</sup>



**Figure 11.** Vue moléculaire du *carbo*-benzène **98** (pour plus de lisibilité, les hydrogènes, les atomes désordonnés ainsi que les molécules de solvant ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité).

Longueur de liaison $C_{sp^2}-C_{sp}$ (Å)	Longueur de liaison $C_{sp}-C_{sp}$ (Å)	Longueur de liaison $C_{sp^2}-X$ (Å) ( $X = C_{sp^3}$ ; $C_{sp^2}$ )	Angles (°) $C_{sp}-C_{sp^2}-C_{sp}$	Angles (°) $C_{sp^2}-C_{sp}-C_{sp}$	Angles dièdres (°)
C1-C2 : 1,37(6) C3-C4 : 1,38(6) C4-C5 : 1,40(6) C6-C7 : 1,39(6) C7-C8 : 1,38(7) C9-C10 : 1,35(10) C10-C9A : 1,40(2)	C2-C3 : 1,23(6) C5-C6 : 1,22(5) C8-C9 : 1,23(6)	C1-C11 : 1,55(10) C11-C12 : 1,45(2) C11-C13 : 1,46(3) C10-C26 : 1,52(8) C26-C27 : 1,56(2) C26-C28 : 1,52(5)	C2A-C1-C2 : 120,4(6) C3-C4-C5 : 118,3(4) C6-C7-C8 : 117,5(5) C9-C10-C9A : 121,6(6)	C1-C2-C3 : 177,1(5) C2-C3-C4 : 178,8(5) C4-C5-C6 : 176,6(5) C5-C6-C7 : 178,7(5) C7-C8-C9 : 179,1(6) C8-C9-C10 : 176,8(6)	C3-C4-C14-C15 : -0,7 C6-C7-C20-C21 : 6,0 C9-C10-26-C28 : -5,1 C2-C1-C11-C13 : 73,5

**Tableau 5.** Longueurs de liaisons, angles et angles dièdres relevés pour le *carbo*-benzène **98**.



**Figure 12.** Spectre UV-Visible du *carbo*-benzène **98** (CHCl<sub>3</sub>, à gauche) ; Comparaison des spectres d'absorption des *carbo*-benzènes **98** et **{67p}** (normalisés, CHCl<sub>3</sub>, à droite).

D) Tentative de synthèse d'un *carbo*-fulvène par une stratégie de cyclisation de type [8+7]

La stratégie de synthèse mise au point pour préparer le [6]péricyclyne **95** a été appliquée à la préparation d'autres *carbo*-mères. Un *carbo*-fulvène **99a**, *carbo*-mère du 6,6-diméthylfulvène **100**, a ainsi été ciblé suivant une méthode basée sur une étape de cyclisation de type [8+7] entre deux précurseurs déjà connus. Comme pour la préparation du [6]péricyclyne **95**, précurseur du *carbo*-benzène **98**, dix équivalents de LiHMDS ont été utilisés pour générer le dianion du triyne **50** et l'additionner sur la dicétone **91** (Schéma 44). Cette réaction a donné lieu à la formation d'un mélange de produits qui n'ont pas pu être séparés ni clairement identifiés, mais parmi lesquels les signaux attendus pour le [5]péricyclynetriol **101** ont été observés en RMN <sup>1</sup>H (Schéma 44). Ce mélange a donc été soumis à une étape de méthylation-élimination, suivie d'un traitement réducteur en présence de SnCl<sub>2</sub>. Cette séquence réactionnelle n'a pas permis d'obtenir le *carbo*-fulvène **99a** ciblé mais un produit de réarrangement **99b** a été isolé sous forme de cristaux orangés avec un rendement de 6 %.

La structure de **99b** a pu être déterminée par analyse par DRX de monocristaux orangés obtenus par évaporation lente à t.a. d'une solution dans le chloroforme (Figure 14) : il s'agit d'un produit de réarrangement dans lequel un groupement phényle d'un sommet du macrocycle adjacent au groupement isopropyle a réagit avec une triple liaison -C≡C- du macrocycle, pour former un motif indénone fusionné au macrocycle. Le macrocycle à 14 électrons π de **99b** est aromatique et quasi plan. Il cristallise dans un groupe d'espace

monoclinique  $P2_1$  et les principales caractéristiques de cette structure sont résumées dans l'Annexe 2. Par la suite, ce produit isolé par cristallisation a également été caractérisé par spectrométrie de masse, RMN  $^1\text{H}$  et UV-Visible (Figure 14).

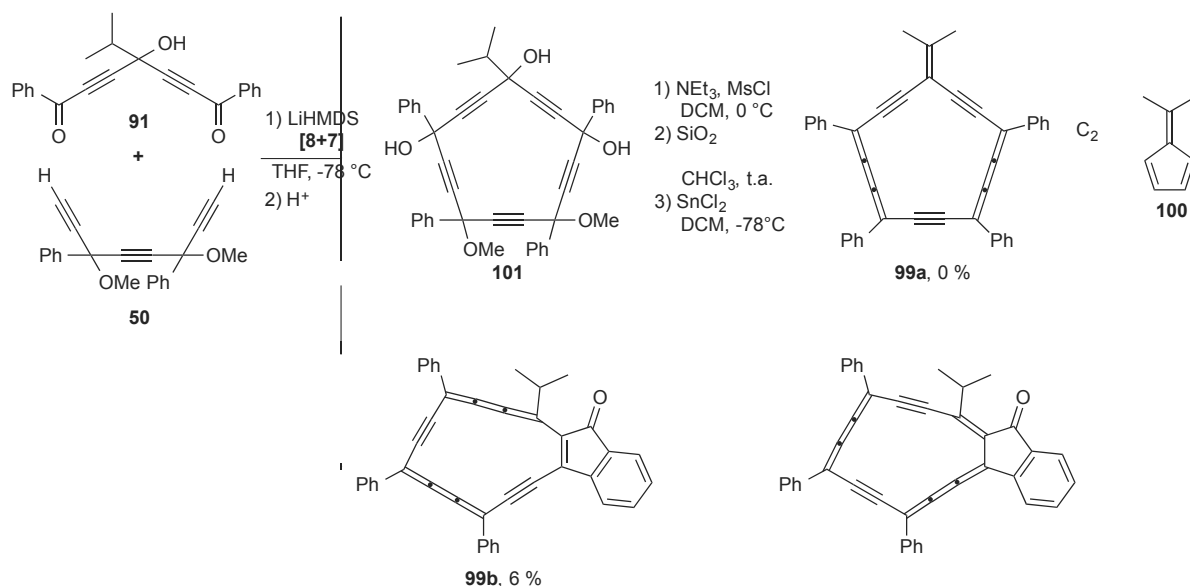


Schéma 44. Tentative de synthèse du *carbo*-fulvène **99a** par une stratégie de cyclisation de type [8+7].

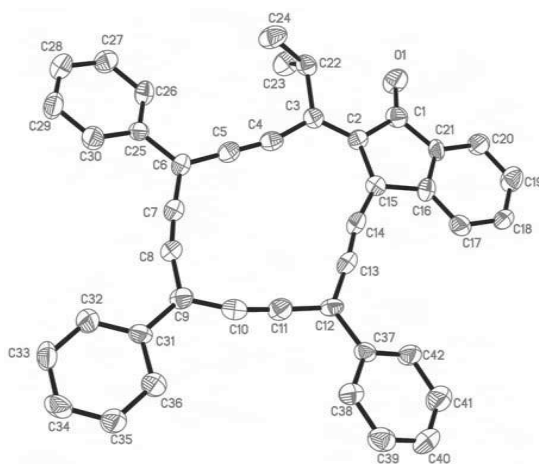


Figure 13. Vue moléculaire de **99b** (pour plus de lisibilité, les hydrogènes et les atomes désordonnés ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité).

L'analyse en spectroscopie UV-Visible de ce composé montre la présence d'une bande d'absorption intense à  $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$ , ce qui est dans la gamme de valeurs des



composés à motifs dialcynylbutatriènes. La faible quantité de **99b** isolé n'a pas permis de calcul de coefficient d'extinction molaire.

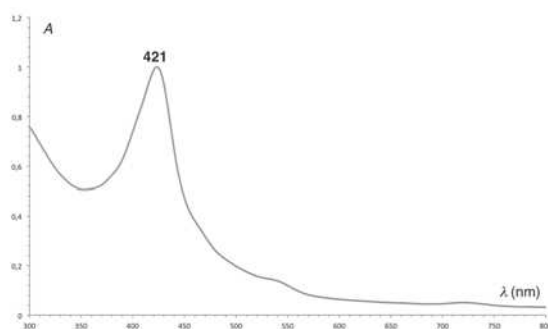
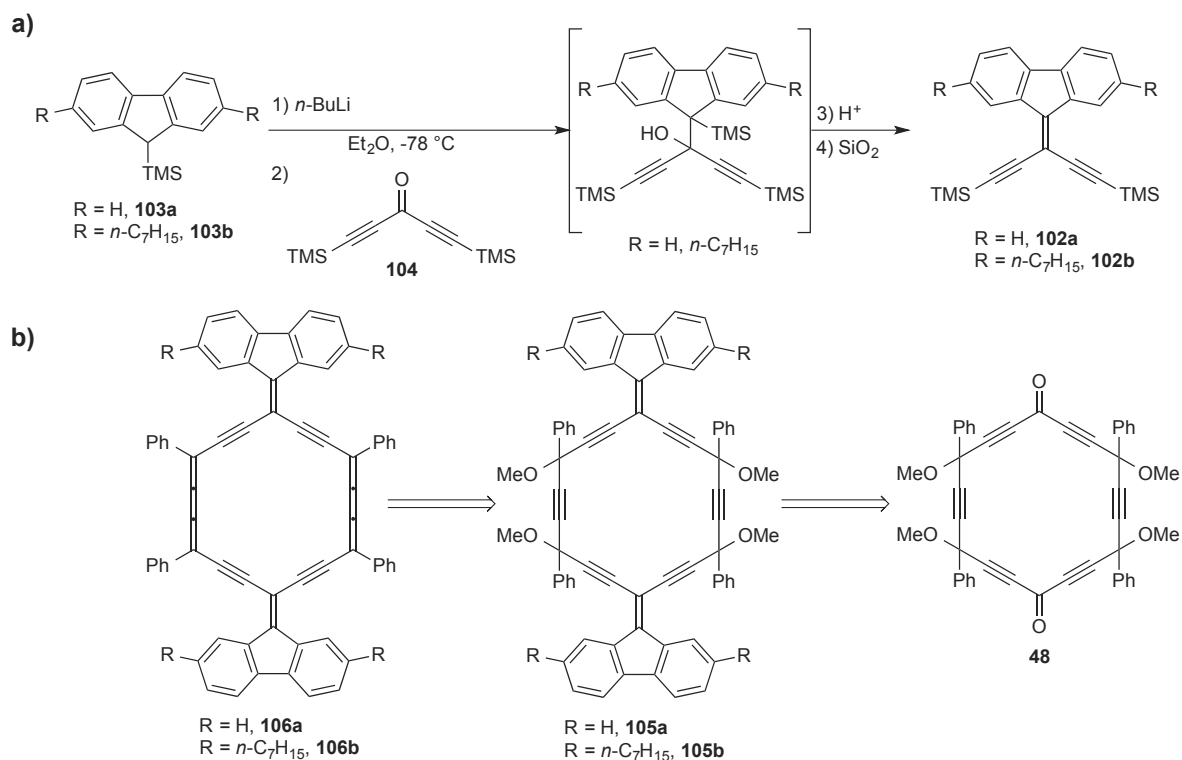


Figure 14. Spectre UV-Visible de **99b** normalisé dans le toluène.

#### IV) Synthèse du *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène et transformation réversible en *bis*-fluorényl-*carbo*-benzènes

En 2006, R. R. Tykwinsky, L. T. Scott *et al.* ont rapporté la synthèse du 9,9-fluorénylidène diyne **102a** (Schéma 45a),<sup>73</sup> par une réaction d'oléfination de Peterson entre le lithien du 9-triméthylsilylfluorène **103a** et la cétone *bis*-propargylique **104** conduisant à la formation intermédiaire de l'alcool à partir duquel l'élimination de TMSOH se fait en milieu légèrement acide lors de la purification sur gel de silice. L'utilisation de cette réaction a été envisagée sur la [6]péricyclodione **48** pour préparer des *carbo*-quinoïdes *bis*-fluorénylidènes (Schéma 45b). Ainsi, les macrocycles *bis*-fluorénylidènes **105a,b** pourraient être obtenus par addition de deux équivalents de **103a,b** sur **48**. Un traitement en milieu réducteur par SnCl<sub>2</sub> pourraient alors permettre de former les *carbo*-quinoïdes *bis*-fluorénylidènes correspondants **106a,b**. Deux dérivés du fluorène ont été envisagés dans cette étude et leur application dans la synthèse des *carbo*-quinoïdes, est présentée simultanément, bien que le dialkyl fluorène **103b** ait été utilisé dans un second temps pour contourner les problèmes de solubilité rencontrés avec le fluorène non-substitué **103a**.



**Schéma 45.** a) Synthèse du 9,9-fluorénylidène diyne **102** par L. T. Scott, R. R. Tykwinsky *et al* ; b) Rétrosynthèse envisagée des *carbo*-quinoïdes *bis*-fluorénylidène **106a** et **106b** à partir de la [6]péricyclinedione **48**.

### A) Synthèse des précurseurs fluorényles et de la [6]péricyclinedione

La synthèse des 9-triméthylsilylfluorènes **103a** et **103b** se fait en une étape par addition du lithien des précurseurs **107a** et **107b** respectivement sur le chlorotriméthylsilane. Alors que **107a** est commercial, la synthèse de **107b** a été réalisée en deux étapes à partir du 2,7-dibromofluorène (Schéma 46a), suivant une procédure décrite par Y. Ie *et al.* en 2011.<sup>74</sup> Le double couplage de Sonogashira du 2,7-dibromofluorène avec deux équivalents d'hept-1-yne dans la triéthylamine à reflux donne dans un premier temps le 2,7-*bis*-heptynylfluorène **108** avec un rendement de 58 %. Puis, l'hydrogénation catalytique des triples liaisons de **108** avec du palladium sur charbon conduit quantitativement au 2,7-*bis*-heptylfluorène **107b**.

La synthèse de la [6]péricyclinedione **48** a été réalisée suivant la méthode mise au point et optimisée dans l'équipe (Schéma 34 Chapitre 2), la dernière étape consistant en l'oxydation des deux fonctions alcools secondaires du [6]péricyclinediol **68p** par traitement au  $\text{MnO}_2$  (Schéma 46b).<sup>44</sup>

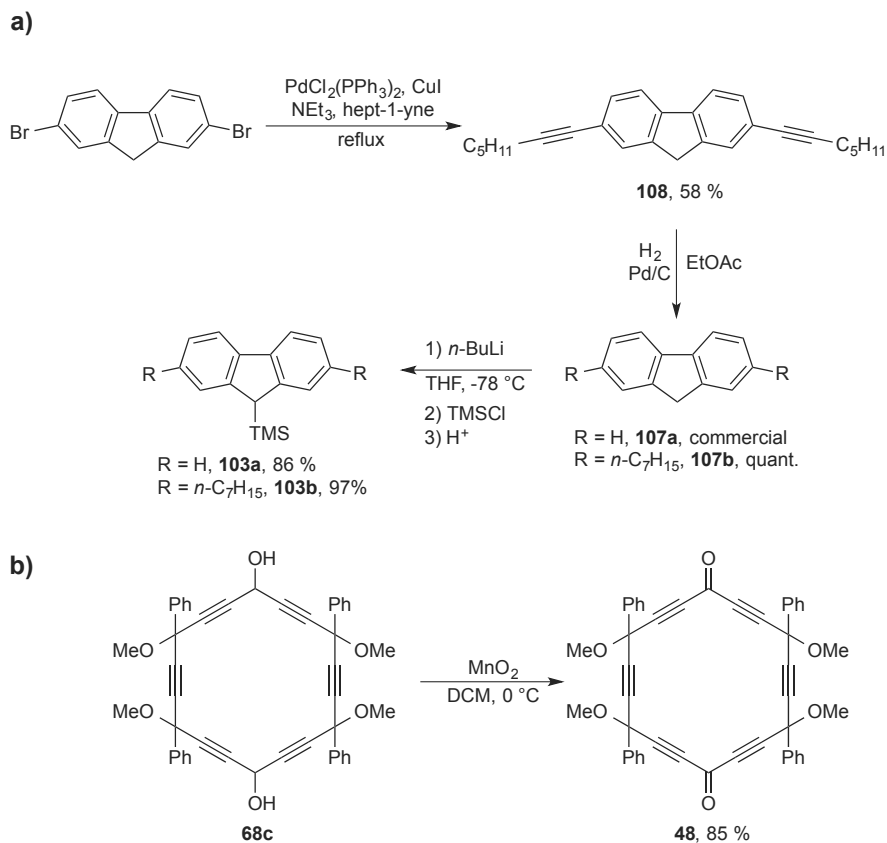


Schéma 46. a) Synthèse des 9-triméthylsilylfluorènes **103a** et **103b** ; b) Synthèse de la [6]péricyclinedione **48** à partir du [6]péricyclinediol **68p**.

### B) Synthèse du *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène

Deux procédures expérimentales différentes ont été utilisées pour insérer les motifs fluorénylidènes sur le macrocycle en  $\text{C}_{18}$ . Tout d'abord, l'addition du lithien de **103a** sur la [6]péricyclinedione **48** a été testée dans le THF, ce qui a conduit à la formation d'un mélange de produits inséparables par chromatographie sur gel de silice. Des signaux attribuables au [6]péricyclinediol **105a** étant observés sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du mélange, celui-ci a été traité par  $\text{SnCl}_2$  pour tenter d'obtenir le *carbo*-quinoïde cible **106a**. Plusieurs chromophores mis en évidence en CCM par la présence de plusieurs tâches colorées observées à différents  $R_f$  ont été formés lors de ce traitement et trois d'entre eux ont pu être isolés et caractérisés (Schéma 47).<sup>75</sup>

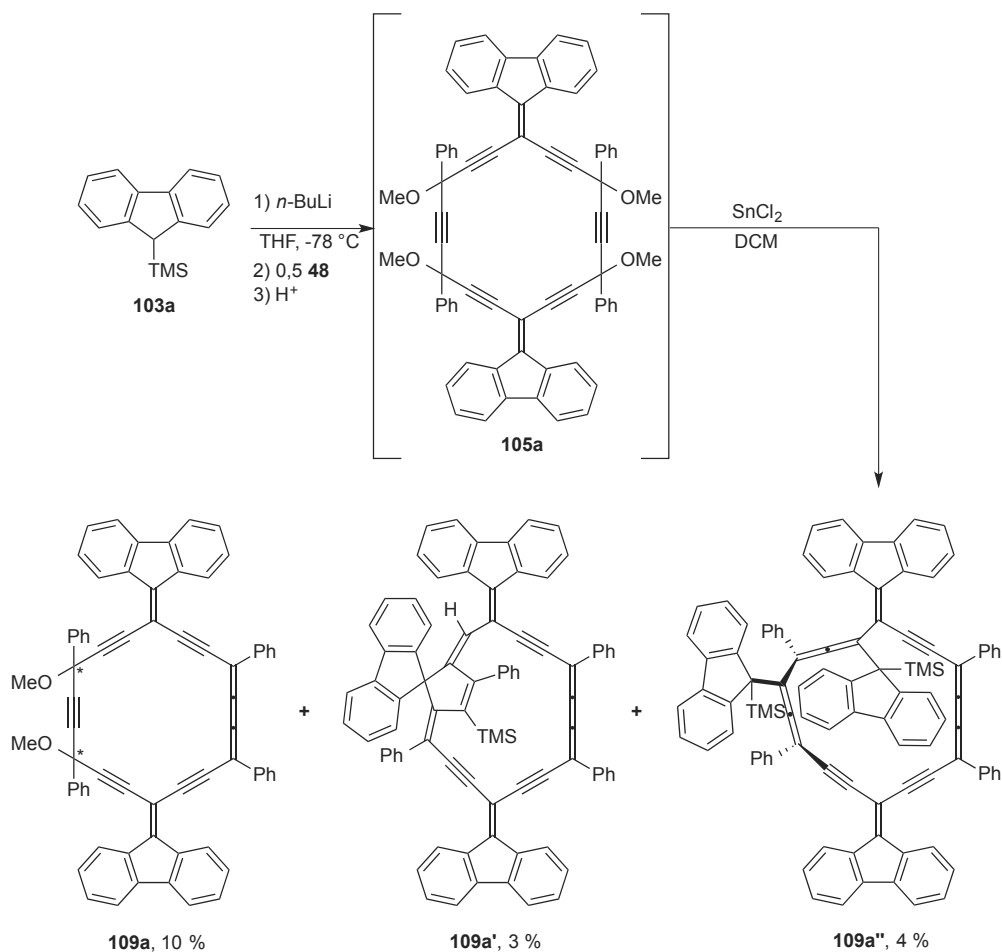


Schéma 47. Tentative de synthèse du *carbo*-quinoïde **106a** dans le THF.

Le premier chromophore **109a**, est un produit de réduction partielle du [6]péricyclyne **105a** (*carbo*-cyclohexène) dans lequel une seule unité butatriène a été formée. La fraction isolée correspond à un mélange des deux diastéréoisomères dans un rapport 75:25 (*meso* et *d/l*, appelés par la suite *dia1* et *dia2*, non attribués). Ce premier chromophore a été isolé avec un rendement de formation de 10 %. Il a été entièrement caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (Figure 15), RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Tableau 7), par spectrométrie de masse, IR, UV-Visible et électrochimie. La comparaison de ses différentes caractéristiques avec celles d'autres *carbo*-mères à substituants fluorénylidène est discutée dans la Partie V de ce chapitre.

Son spectre RMN <sup>1</sup>H se complique par le dédoublement des signaux du mélange de diastéréoisomères, mais également par la non-équivalence des substituants phényles et fluorényles dû au caractère disymétrique de ce produit de réduction partielle.

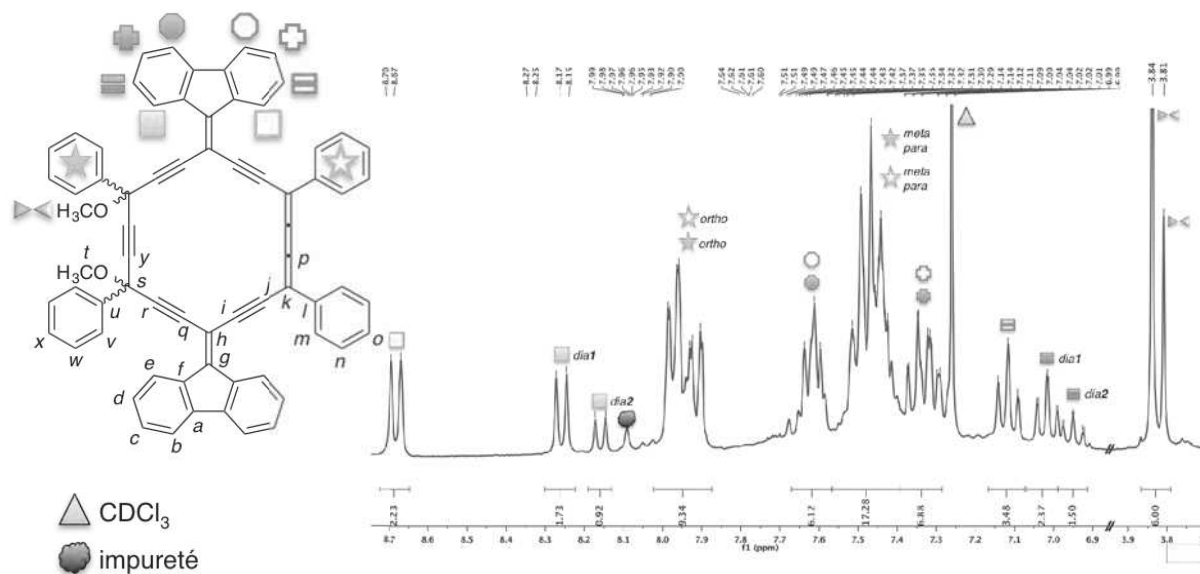


Figure 15. Spectre RMN <sup>1</sup>H du *carbo*-cyclohexène **109a** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 298 K).

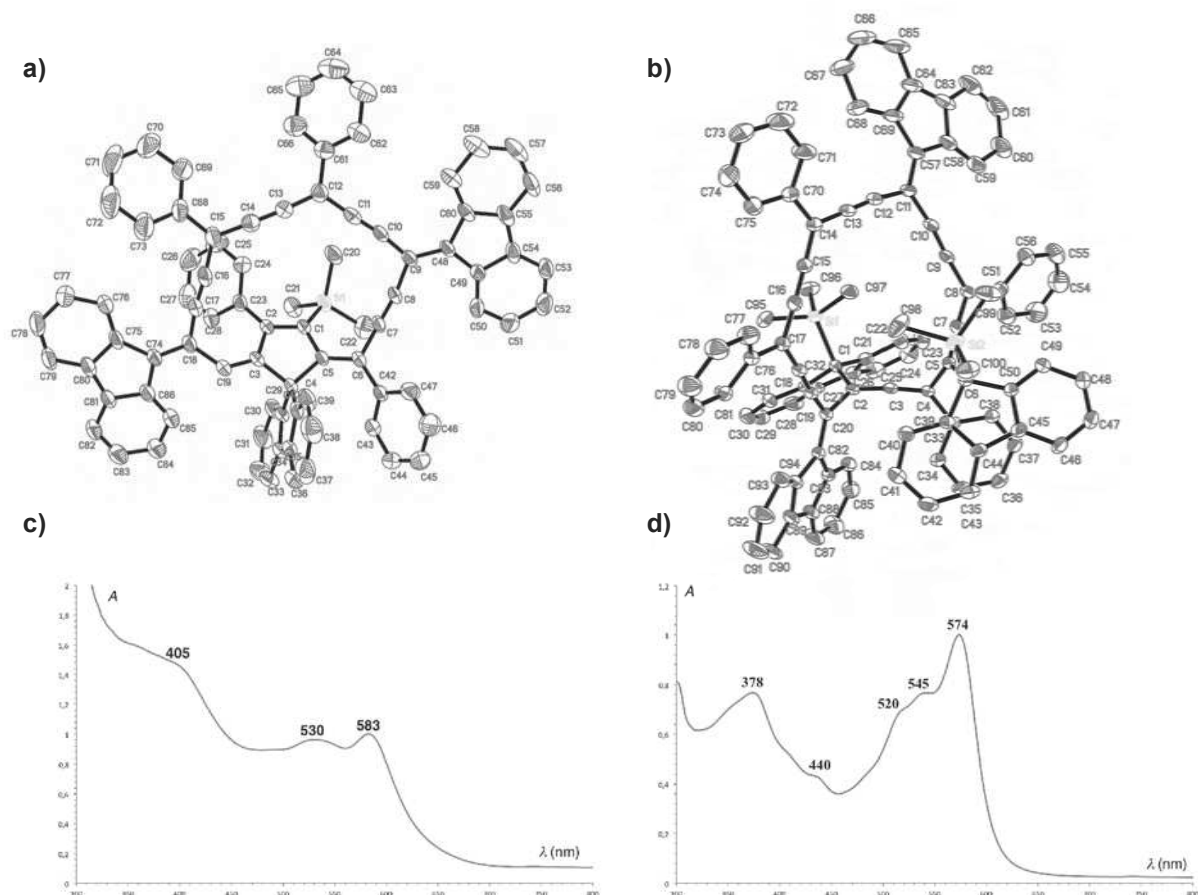
C	δ (ppm)	C	δ (ppm)	C	δ (ppm)	C	δ (ppm)
a	54,12 ; 54,16	e	125,80 ; 125,85	i, j, q, r, y	84,64 - 98,59	n, o, w, x	128,80 - 129,44
b	119,76 - 119,85	f	136,96 - 137,29	k	106,14	s	72,85 - 72,90
c	130,27 ; 130,29	g	147,88	l, u	140,50 - 140,58	t	54,12 - 54,16
d	127,61 - 127,72	h	99,67 - 99,72	m, v	126,76 - 128,10		

Tableau 7. Déplacements RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} du *carbo*-cyclohexène **109a** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 298 K).

La structure du second chromophore isolé, **109a'**, a pu être déterminée grâce à l'analyse de monocristaux de ce composé obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme par DRX (Figure 16a, Annexe 3). Il s'agit du produit de réduction formé lors de la première étape de cette synthèse, au cours de laquelle un troisième équivalent de lithien de **103a** s'est additionné sur une triple liaison -C≡C- du macrocycle. Cette addition, suivie d'un réarrangement avec migration d'un groupement TMS, a conduit à la formation de **109a'** après l'étape de réduction au SnCl<sub>2</sub>. Ce produit a été isolé avec un rendement de 3 % sous la forme de cristaux bleu foncé. La faible quantité obtenue n'a pas permis d'enregistrer un spectre RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de bonne qualité, mais il a été caractérisé par RMN <sup>1</sup>H, spectrométrie de masse, IR et UV-Visible (Figure 16c).

Le troisième chromophore, **109a''**, a également été identifié par analyse de monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme par DRX

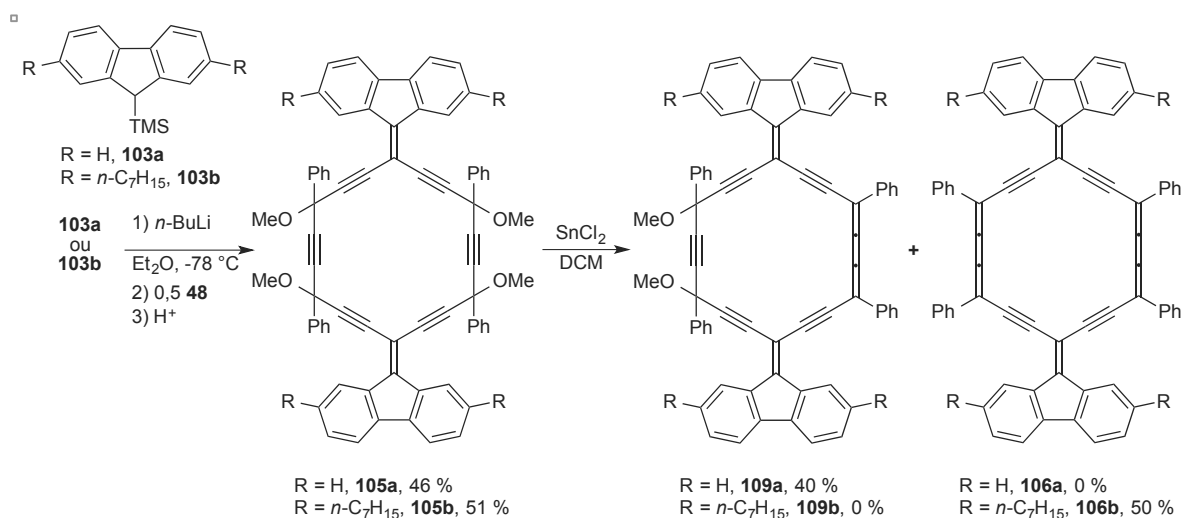
(Figure 16b, Annexe 3). Il présente quatre unités fluorène dans sa structure, deux équivalents de lithien de **103a** ayant été additionnés sur deux triples liaisons  $-C\equiv C-$  de deux côtés adjacents du macrocycle, conduisant ainsi à la formation de deux motifs alléniques après traitement réducteur au  $SnCl_2$ . Il a été isolé avec un rendement de 4 % sous la forme de cristaux violets et il a été entièrement caractérisé, comme **109a** et **109a'** (Figure 16d).



**Figure 16.** a) Vue moléculaire de **109a'** (pour plus de lisibilité, les hydrogènes et les atomes désordonnés ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité) ;  
b) Vue moléculaire de **109a''** (pour plus de lisibilité, les hydrogènes et les atomes désordonnés ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité) ;  
c) Spectre UV-Visible de **109a'** dans le toluène ; d) Spectre UV-Visible de **109a''** normalisé dans le toluène.

La réactivité du lithien du 9-triméthylsilylfluorène **103a** vis à vis de **48** étant non sélective dans le THF, conduisant à la formation de produits secondaires tel que **109a'** et **109a''**, la même réaction a alors été menée dans le diéthyléther suivant la procédure décrite dans la littérature.<sup>73</sup> Dans ce cas, le *bis*-fluorénylidène **105a** a pu être isolé pur avec un rendement de 46 %. De même, la réaction menée avec deux équivalents de **103b** a conduit à **105b** avec 51 % de rendement (Schéma 48).

Le traitement du [6]péricyclyne *bis*-fluorénylidène **105a** par SnCl<sub>2</sub> a conduit à la formation majoritaire du produit de réduction partielle **109a** précédemment décrit et qui a été isolé avec un rendement de 40 %. Un traitement prolongé de **109a** par un large excès de SnCl<sub>2</sub> conduit à la disparition progressive de **109a** (observé par CCM) et à la formation d'un précipité bleu-noir dans le milieu réactionnel (DCM). Celui-ci a été récupéré par filtration mais il s'est avéré insoluble dans les solvants organiques usuels. Il a cependant été analysé par spectrométrie de masse MALDI-TOF, matrice DCTB ( $m/z = 852,3 (100) [M]^+$ ) et a ainsi été attribué au *carbo*-quinoïde **106a** ciblé.

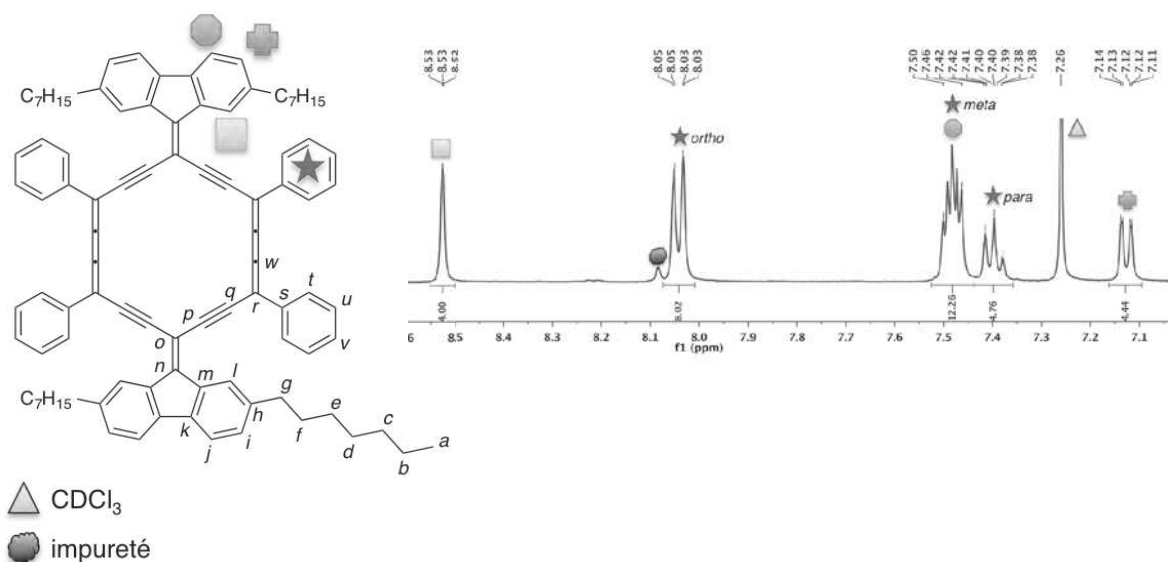


**Schéma 48.** Synthèse des [6]péricyclynes **105a** et **105b** et réduction en *carbo*-cyclohexène **109a** et *carbo*-quinoïde **106b**, respectivement.

Par contre, le traitement par SnCl<sub>2</sub> du [6]péricyclyne **105b**, portant deux chaînes alkyles solubilisantes sur chacun de ses substituants fluorényles, a conduit à la formation du *carbo*-quinoïde **106b**, isolé avec un rendement de 50 % (Schéma 48). La formation des diastéréoisomères de l'intermédiaire **109b** a été observée en CCM lors du suivi de la réaction, avec des R<sub>f</sub> comparables à ceux de **109a**. Cependant, ils n'ont pas été isolés et ont été

entièrement convertis en **106b**. Ce dernier se présente sous la forme d'une poudre verte cristalline et donne des solutions de couleur bleu-violet dans les solvants organiques usuels.

Le *carbo*-quinoïde **106b** a été entièrement caractérisé, notamment par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figure 17 et Tableau 8). Des analyses en RMN 2D COSY (Correlation Spectroscopy, couplages  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , Figure 18b), HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation, couplage  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$ ;  $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ , Figure 18c) et HMQC LR (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation Long Range,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$ ;  $^3J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$  et  $^4J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ , Figure 18d) ont été nécessaires pour attribuer tous les signaux. L'interprétation du spectre  $^1\text{H}$  de **106b** est présenté dans la Figure 17 : les protons portés par les  $\text{C}^{1,8}$  des fluorènes résonnent à  $\delta = 8,53$  ppm et sont les plus déblindés. Les protons *ortho* des groupements phényles résonnent à  $\delta = 8,04$  ppm ; ils sont donc beaucoup moins déblindés que ceux des *carbo*-benzènes qui résonnent vers  $\delta \approx 9,50$  ppm, ce qui montre comme attendu que le *carbo*-quinoïde **106b** n'est pas aromatique. Les autres protons des groupements phényles et fluorènes résonnent à des déplacements chimiques classiques entre  $\delta = 7,11$  ppm et  $\delta = 7,50$  ppm. Les signaux des substituants  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ , compris entre  $\delta = 0,86$  ppm et  $\delta = 2,32$  ppm, ont des déplacements chimiques, des multiplicités et des constantes de couplages standards de chaînes alkyles. L'attribution des signaux en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  est présentée dans le Tableau 8 ci-après.



**Figure 17.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la zone aromatique du *carbo*-quinoïde **106b** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K).



Chapitre 3 Premier exemple de *carbo*-quinoïde : précurseur pro-aromatique de *carbo*-benzènes

C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
<i>a</i>	14,28	<i>i</i>	130,57	<i>n, w</i>	148,16 ; 148,26	<i>t</i>	127,93
<i>b, c, d, e</i>	22,80 ; 29,19 ; 29,41 ; 31,66	<i>j</i>	119,36	<i>o</i>	99,73	<i>u</i>	129,09
<i>f</i>	32,02	<i>k</i>	138,65	<i>p, q</i>	96,42 ; 97,80	<i>v</i>	129,26
<i>g</i>	36,17	<i>l</i>	126,06	<i>r</i>	105,58		
<i>h</i>	142,57	<i>m</i>	136,84	<i>s</i>	137,78		

Tableau 8. Déplacements RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du *carbo*-quinoïde **106b** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 298 K).

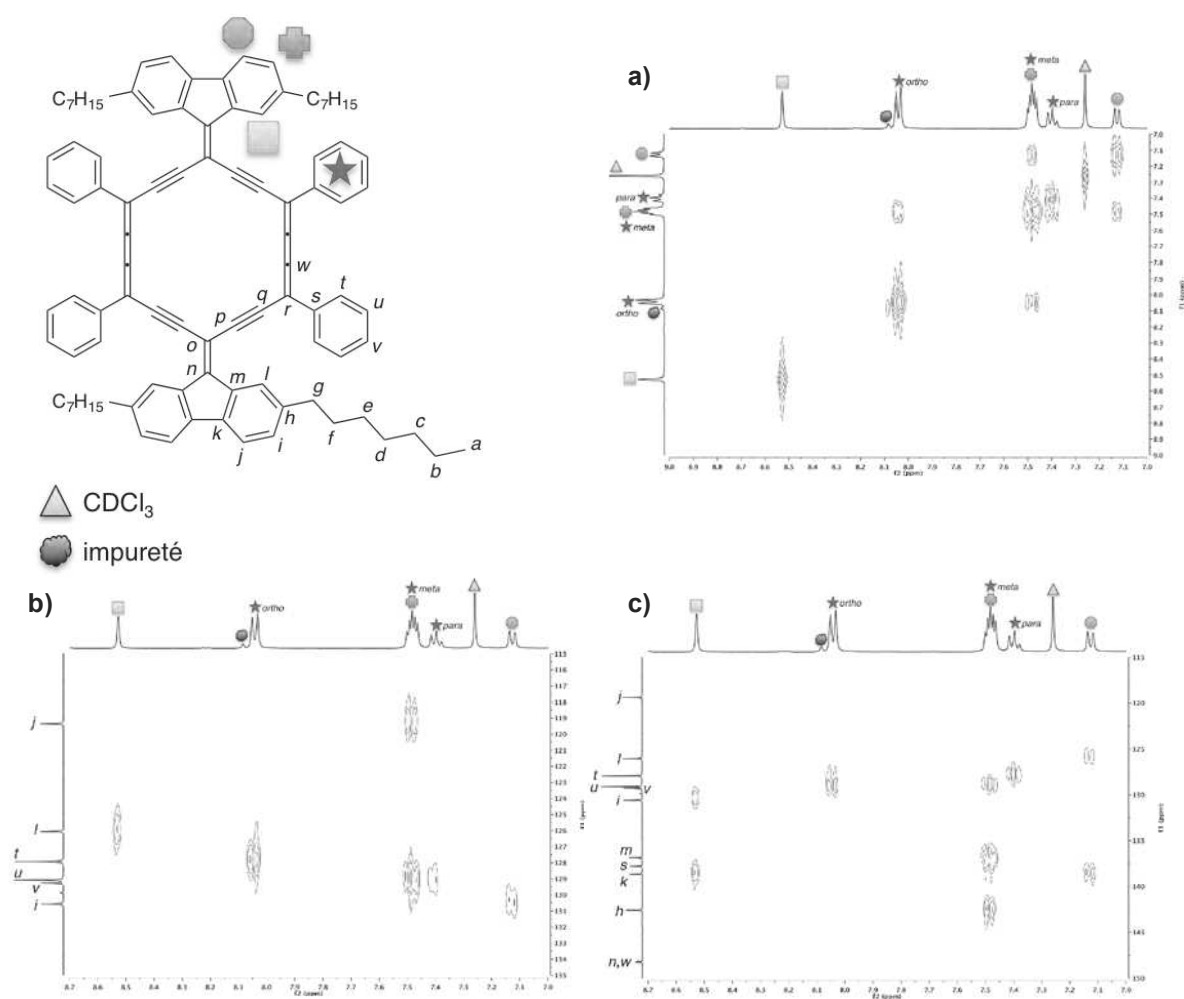


Figure 18. RMN 2D du *carbo*-quinoïde **106b** : a) RMN 2D COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ; b) RMN 2D HMQC  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$ ,  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})_{\text{imposé}} = 145$  Hz ; c) RMN 2D HMQC LR  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$ ,  $J(^1\text{H}-^{13}\text{C})_{\text{imposé}} = 10$  Hz.

Des monocristaux de **106b** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme à t.a.. Sa structure par DRX est discutée dans la Partie V de ce chapitre, où elle est comparée avec celles des autres *carbo*-mères *bis*-fluorénylidène obtenus lors de cette étude. Dans cette partie, les caractéristiques spectroscopiques, notamment UV-Visible, et le comportement rédox de **106b** sont discutés et comparés à ceux des autres *carbo*-mères de cette série.

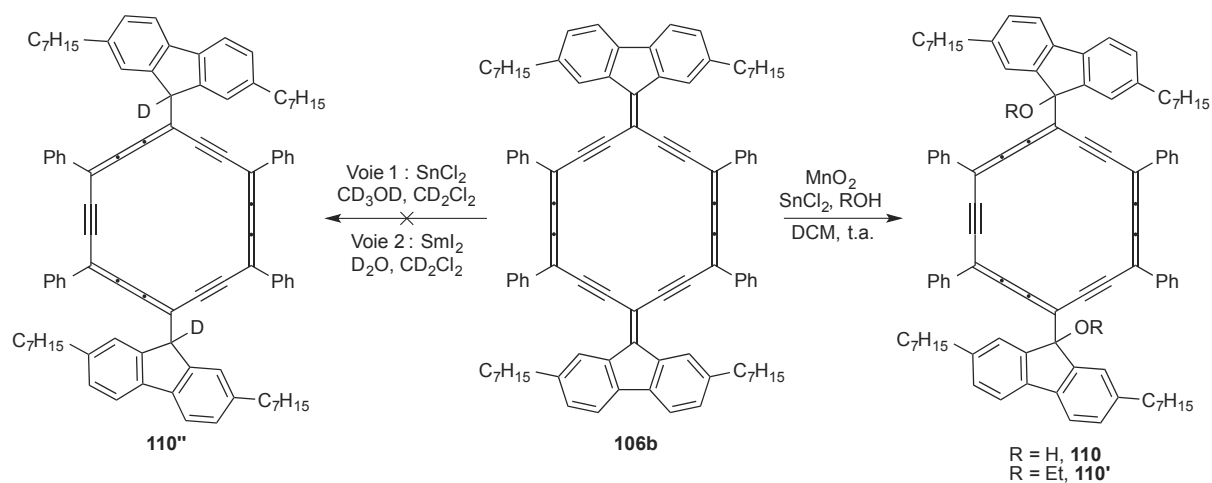
C) Conversion rédox réversible du *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène en *bis*-fluorényl-*carbo*-benzènes

**106b** Est le premier exemple de composé *carbo*-quinoïde décrit à ce jour. Il est stable, à la fois en solution et à l'état solide, même si son macrocycle riche en électrons  $\pi$  n'est pas aromatique. La transformation de ce *carbo*-quinoïde pro-aromatique **106b** en *carbo*-benzène aromatique a été naturellement envisagée et, dans un premier temps, l'utilisation d'un traitement réducteur a été testée (Schéma 49). Ces premiers essais ont été réalisés en tube RMN et en solvant deutéré, car la RMN  $^1\text{H}$  semblait être un bon outil pour suivre la réaction : en effet, les substituants aryles des *carbo*-benzènes présentent généralement des signaux caractéristiques au-dessus de 9 ppm. L'utilisation de réducteurs doux comme  $\text{SnCl}_2$  en présence de  $\text{CD}_3\text{OD}$  comme source de deutérium dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  n'a engendré aucune modification des signaux RMN, même après chauffage, agitation ultrasonique et ajout d'excès de réducteur. L'utilisation de  $\text{SmI}_2$  en présence de  $\text{D}_2\text{O}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a également été testé et n'a conduit à aucune réaction, et ce même après agitation ultrasonique puis chauffage à reflux pendant 72h.

Les tentatives de conversions du *carbo*-quinoïde **106b** en *carbo*-benzène en milieu réducteur n'ayant conduit à aucune réaction, cette transformation a ensuite été envisagée en milieu oxydant (Schéma 49). Le traitement de **106b** par un excès de  $\text{MnO}_2$ , en présence d'un équivalent de  $\text{SnCl}_2$ , a ainsi permis de former les *carbo*-benzènes **110** et **110'**, en présence de traces d'eau ou d'éthanol dans le milieu réactionnel respectivement. Les réactions ont été facilement suivies par CCM par la disparition de la tache bleue correspondant au *carbo*-quinoïde **106b** au profit d'une tache orange correspondant aux *carbo*-benzènes, ces derniers ayant des valeurs de  $R_f$  légèrement plus élevées que celle du *carbo*-quinoïde. La réaction s'est avérée plus rapide en présence d'éthanol (15 minutes contre 1,5 h en présence d'eau, suivi CCM). L'isolation des *carbo*-benzènes formés a été rendue difficile par leur manque de stabilité, ceux-ci se dégradant très rapidement à l'état solide (observation de plusieurs tâches

en CCM après redissolution d'un échantillon mis à sec). Ces *carbo*-benzènes sont par contre stables en solution, et leur caractérisation par RMN a été possible après évaporation du solvant de réaction (DCM) en présence d'un solvant deutéré moins volatile (ici le toluène D<sub>8</sub>), en évitant d'amener les *carbo*-benzènes à sec. Ces derniers, aromatiques, sont moins stables que leur précurseur *carbo*-quinoïde **106b** pro-aromatique. Cette faible stabilité peut-être liée à la présence des groupements hydroxyles ou éthoxyles en position « *carbo*-benzylique ».

Le mécanisme de cette réaction d'oxydation nécessitant la présence d'un équivalent de SnCl<sub>2</sub> dans le milieu est encore inconnu, mais les différents essais effectués ont montré qu'en présence d'un oxydant seul, aucune réaction n'a lieu.



**Schéma 49.** Transformation du *carbo*-quinoïde **106b** en *carbo*-benzène **110** ou **110'**.

Seule les caractéristiques de **110'** sont décrites ici (celles de **110** sont données dans la partie expérimentale). Il a pu être entièrement caractérisé par RMN <sup>1</sup>H (Figure 19) et RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (Tableau 9). Cependant, des analyses en RMN 2D COSY, HMQC et HMQC LR ont été nécessaires pour attribuer tous les signaux. En RMN <sup>1</sup>H, les huit protons *ortho* des groupements phényles équivalents résonnent à 9,40 ppm, sous la forme d'un singulet très large, alors que tous les protons aromatiques résonnent en dessous de 8 ppm sous la forme de signaux fins bien résolus. Des monocristaux de ces deux *carbo*-benzènes **110** et **110'** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le toluène. Les données spectroscopiques de ce *carbo*-benzène sont comparées dans la Partie V de ce chapitre avec celles des autres *carbo*-mères de la série.

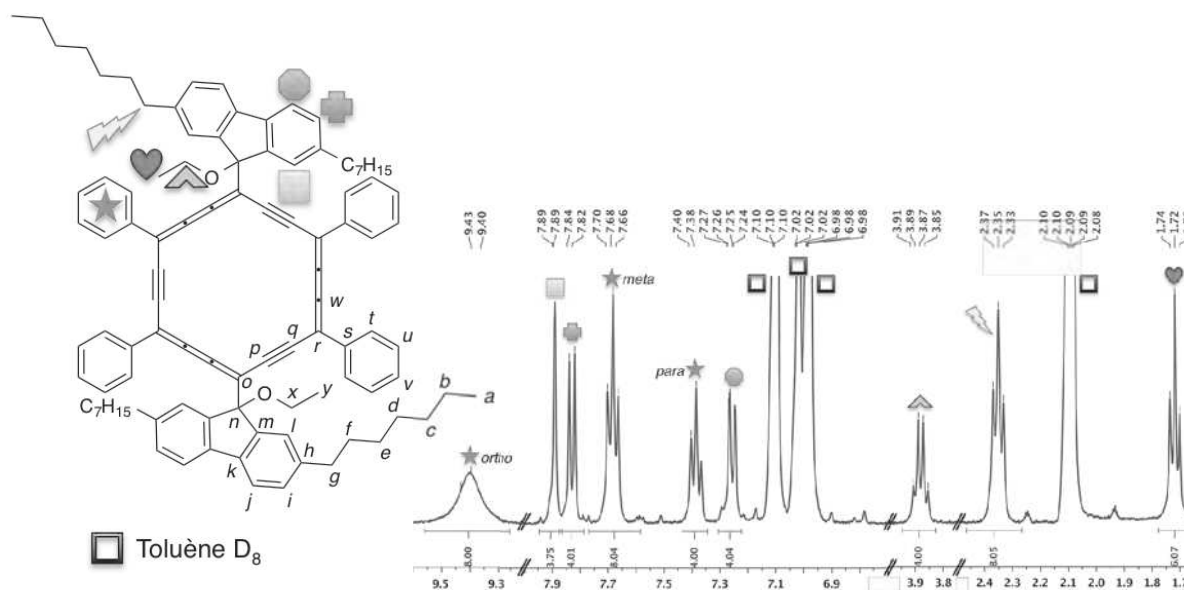


Figure 19. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-benzène **110'** (Toluène  $\text{D}_8$ , 400 MHz, 298 K).

C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
a	14,01	j	120,28	o, p, q, r, w, z	92,60 ; 104,62 ; 105,15 ; 109,94 ; 116,59	x	60,87
b, c, d, e, f	22,80 ; 29,33 ; 29,37 ; 31,70 31,97	k	139,77	s	140,56	y	16,64
g	36,29	l	127,00	t	130,40		
h	143,73	m	148,70	u	129,73		
i	130,25	n	67,91	v	129,23		

Tableau 9. Déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du *carbo*-benzène **110'** (Toluène  $\text{D}_8$ , 100 MHz, 298 K).

La réversibilité de la conversion du *carbo*-quinoïde **106b** en *carbo*-benzènes **110** et **110'** a également été testée (Schéma 50). Pour cela, les *carbo*-benzènes en solution dans un mélange DCM/toluène  $\text{D}_8$  ont été traités par  $\text{SnCl}_2$ , le réducteur utilisé pour préparer le *carbo*-quinoïde **106b** à partir de son précurseur [6]péricyclyne **105b**. La réversibilité de cette conversion *carbo*-quinoïde/*carbo*-benzène/*carbo*-quinoïde a ainsi pu être démontrée par l'isolation d'une fraction pure de **106b** obtenue par traitement au  $\text{SnCl}_2$  de **110'**. Par contre, cette réduction est plus difficile à réaliser que l'oxydation et conduit à la formation de

produits secondaires de type polymères qui n'étaient pas observés lors de la réaction inverse ; de plus, elle nécessite un temps de réaction plus long (1,5 h d'agitation à t.a.) que la transformation du *carbo*-quinoïde en *carbo*-benzène (15 min).

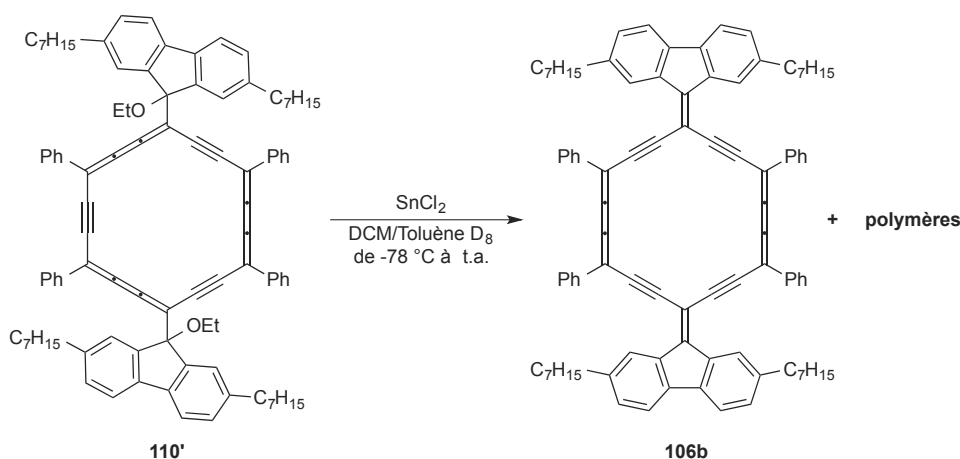


Schéma 50. Transformation du *carbo*-benzène **110'** en *carbo*-quinoïde **106b**.

Des calculs théoriques ont été réalisés dans l'équipe par C. Poidevin et C. Lepetit, en se basant sur les structures obtenues par DRX pour **106b** et **110'** (dans lesquelles les chaînes heptyles ont été remplacées par des groupements méthyles).<sup>75</sup> Les calculs de NICS(0) (Nucleus Independent Chemical Shift, critère magnétique d'aromaticité)<sup>76</sup> ont permis de confirmer que le *carbo*-benzène **110'** est aromatique (NICS(0) = -14,3 ppm) alors que le *carbo*-quinoïde **106b** est non-aromatique (NICS(0) = +0,3 ppm).

## V) Comparaison des propriétés spectroscopiques et physico-chimiques du *carbo*-quinoïde et de ses dérivés

Les caractéristiques spectroscopiques et physico-chimiques des composés **106b**, **109a** et **110'** sont comparées ici : la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H dans une première partie, UV-Visible dans une deuxième partie, les structures cristallines pour **106b** et **110'** dans une troisième partie et pour finir par l'étude de leur comportement électrochimique.

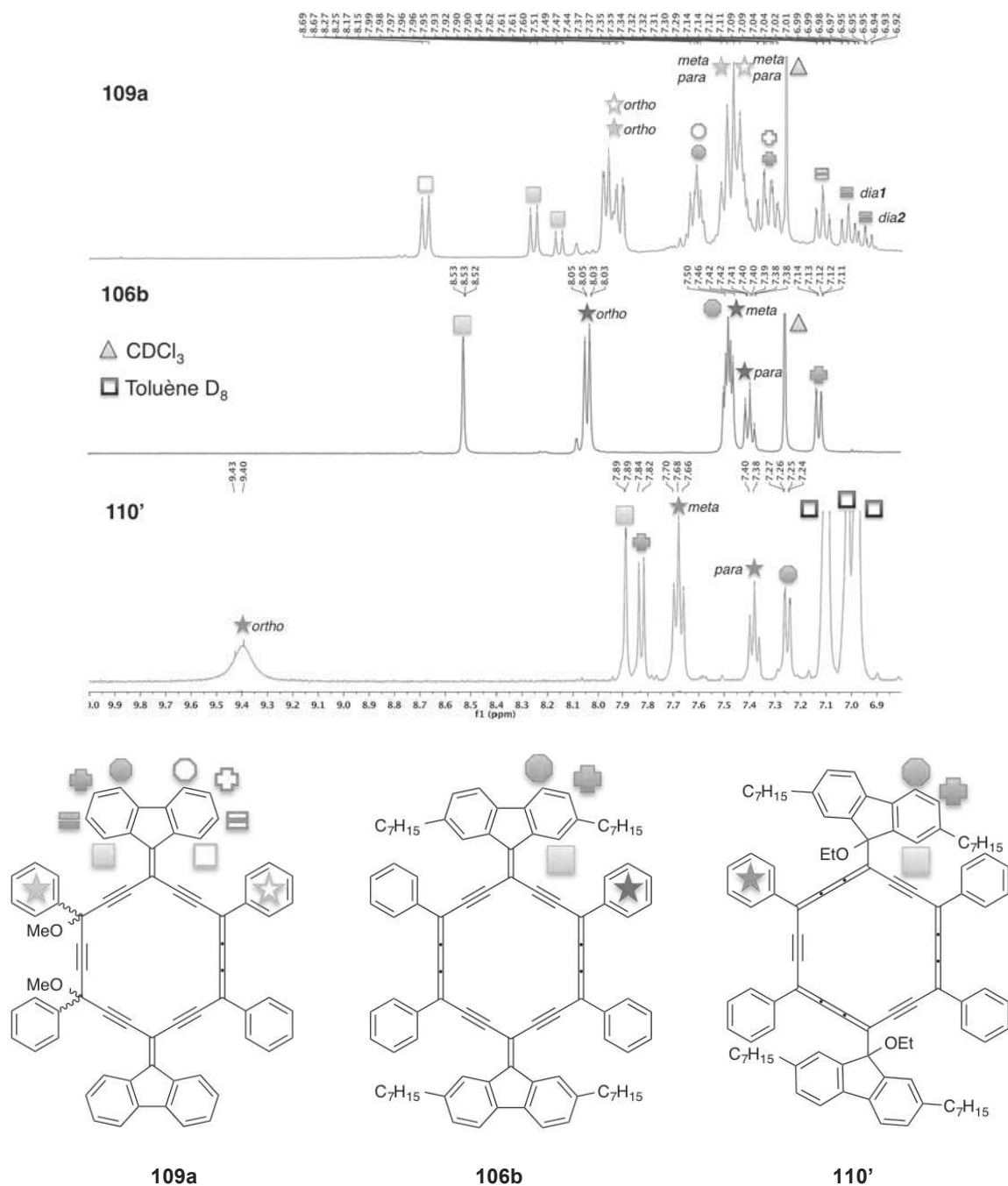
### A) Spectroscopie RMN

La comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-quinoïde **106b**, du produit partiellement réduit (*carbo*-cyclohexène) **109a** et du *carbo*-benzène **110'**, et en particulier les déplacements chimiques des protons en *ortho* des groupements phényles et en position 1 et 8 des groupements fluorénylidènes/fluorényles, est présentée Figure 20. Les deux diastéréoisomères *dia1* et *dia2* du composé **109a** compliquent le spectre RMN  $^1\text{H}$  en dédoublant certains signaux ; de plus, l'absence de groupement  $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$  sur les positions 2 et 7 des fluorènes entraîne la présence d'un signal de plus ainsi que des couplages supplémentaires par rapport à **106b** et **110'**. Les protons en *ortho* des groupements phényles résonnent à  $\delta = 7,90\text{-}8,00$  ppm, 8,04 ppm et 9,41 ppm et les protons en position 1 et 8 des groupements fluorénylidènes/fluorényles résonnent à  $\delta = 8,16\text{-}8,68$  ppm, 8,53 ppm et 7,89 ppm pour **109a**, **106b** et **110'** respectivement (Figure 20). Dans **109a** et **106b**, les déplacements chimiques des protons considérés diffèrent peu, comme attendu, alors que le courant de cycle dans le *carbo*-benzène **110'** entraîne un déblindage des protons *ortho* des groupements phényles. Par contre, un blindage des signaux des protons en position 1 et 8 des groupements fluorényles, situés hors du plan du macrocycle, est observé.

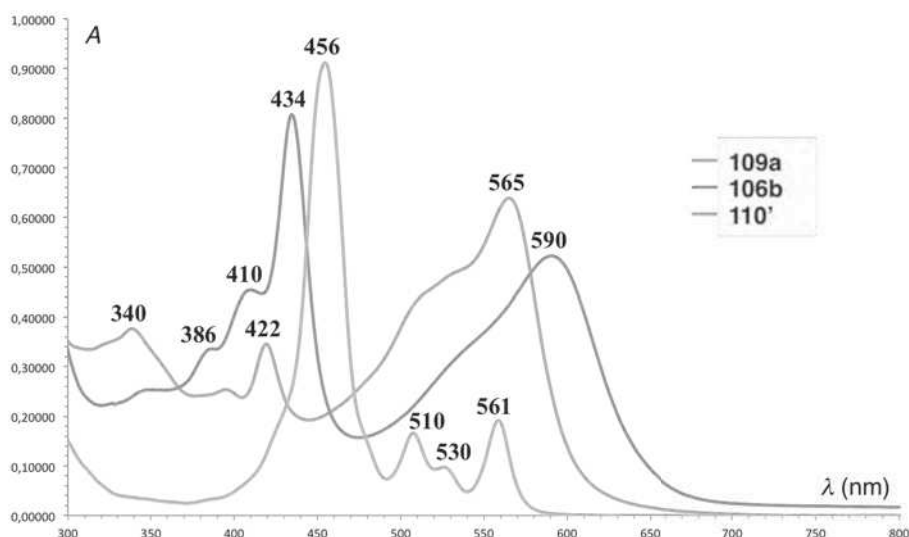
### B) Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible des *carbo*-mères **106b** (toluène), **109a** (chloroforme) et **110'** (toluène) sont combinés dans la Figure 21.

Le spectre UV-Visible du *carbo*-quinoïde **106b** comporte deux bandes d'absorption principales : une bande fine et intense à  $\lambda_{\text{max}} = 434$  nm ( $\epsilon = 145\,500$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ) et une bande plus large et moins intense à  $\lambda_{\text{max}} = 590$  nm ( $\epsilon = 84\,100$  L.mol $^{-1}$ .cm $^{-1}$ ). Cette allure rappelle celle des *carbo*-cyclohexadiènes (Schéma 21, Chapitre 1).<sup>11, 51</sup> La propriété de dichromisme en solution décrite pour les *carbo*-cyclohexadiènes est également observée dans le cas du *carbo*-quinoïde **106b**, bien que moins prononcée, ce qui peut être dû à la bande à  $\lambda_{\text{max}} = 590$  nm qui est moins intense et plus large que celle à  $\lambda_{\text{max}} = 434$  nm, alors que les deux bandes d'absorption des *carbo*-cyclohexadiènes sont généralement plus fines et d'intensités à peu près égales. Le spectre UV-Visible du *carbo*-quinoïde **106b** a été enregistré dans d'autres solvants (THF, CHCl $_3$ ), mais aucun solvatochromisme n'a été observé dans les solvants testés.



**Figure 20.** Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-cyclohexène **109a** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K), *carbo*-quinoïde **106b** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K) et *carbo*-benzène **110'** (Toluène  $\text{D}_8$ , 400 MHz, 298 K).



**Figure 21.** Spectres UV-Visible du *carbo*-cyclohexène **109a** (en rose), *carbo*-quinoïde **106b** (en bleu) et *carbo*-benzène **110'** (en orange).

Le spectre UV-Visible du *carbo*-cyclohexène **109a** a été enregistré dans le chloroforme et il présente une bande principale large et intense à  $\lambda_{\max} = 565$  nm ( $\epsilon = 37\,100$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), assez similaire à la bande à grande longueur d'onde observée dans le spectre du *carbo*-quinoïde **106b**. Le spectre UV-Visible de ce *carbo*-cyclohexène peut être comparé à ceux des dialcynylbutatriènes (DAB) présentant le même type d'enchaînement conjugué dans leurs structures.<sup>52</sup> Le système  $\pi$  étendu du motif DAB de **109a** par conjugaison avec les fluorénylidènes conduit à un déplacement bathochrome de son  $\lambda_{\max}$  élevé par rapport à ceux des DAB précédemment décrits.

Le profil UV-Visible de **110'** est typique de celui classiquement observé pour les *carbo*-benzènes, avec une bande intense à  $\lambda_{\max} = 456$  nm ( $\epsilon \approx 324\,400$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), accompagnée de bandes de plus petites intensités à  $\lambda_{\max} = 510$ , 530 et 561 nm. Ce *carbo*-benzène étant instable à l'état solide, son coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  a pu être seulement estimé en considérant que la conversion de **106b** en **110'** est totale (pas de produits secondaires observés en RMN <sup>1</sup>H ni de tâches supplémentaires en CCM). Cette valeur est donc approximative et probablement sous-estimée, mais elle est dans la gamme des coefficients d'extinctions molaires obtenues pour d'autres *carbo*-benzènes à substituants fluorényles **52g** ( $\epsilon = 332\,000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et **52h** ( $\epsilon = 381\,900$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>, Schéma 16, Chapitre 1).<sup>9</sup>



### C) Diffractions des Rayons X

Le *carbo*-quinoïde **106b** cristallise dans un groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  ; certaines longueurs de liaisons, angles et angles dièdres choisis sont présentés dans le Tableau 10. Les moyennes des longueurs de liaisons  $Csp^2-Csp$  sont de 1,422 Å, c'est-à-dire plus longue que dans les *carbo*-benzènes comme attendu, puisqu'il n'y a pas tendance à l'égalisation des longueurs de liaison dans le *carbo*-quinoïde. Les liaisons C3-C4 et C6-C7 sont de longueur typique d'alcyne (de 1,206 à 1,207 Å), tandis que les liaisons C9-C1A, des motifs butatriéniques, sont légèrement plus longues (1,241 Å). Ces valeurs sont en accord avec celles décrites pour des DAB.<sup>13</sup> La longueur des doubles liaisons  $>C=C<$  du macrocycle varie de 1,351 Å à 1,357 Å, tandis que les doubles liaisons exocycliques mesurent 1,377 Å. Les angles du macrocycle sont de 120,8° pour les sommets portant les groupements phényles, mais sont de 113,3° pour ceux portant les groupements fluorénylidènes. Les angles dièdres entre les groupements fluorénylidènes et le macrocycle sont de -5,4°, soit quasi-coplanaires, ce qui permet un bon recouvrement orbitalaire sur toute l'étendue du système  $\pi$  conjugué. Les angles dièdres des groupements phényles sont eux autour de 30°, c'est-à-dire légèrement supérieurs à ceux observés classiquement pour les *carbo*-benzènes, pouvant être expliqué par l'encombrement stérique généré par les deux fluorénylidènes (qui sont eux quasiment coplanaires au macrocycle en  $C_{18}$ ).

Les *carbo*-benzènes **110** et **110'** cristallisent tous deux dans un système triclinique  $P\bar{1}$  et très peu de différences sont observées entre les deux structures (Figure 22b et 22c). Les longueurs de liaison  $Csp-Csp$  et  $Csp-Csp^2$  des macrocycles sont classiques pour des *carbo*-benzènes. Les longueurs de liaisons entre les groupements fluorényles et le macrocycle sont de 1,544 Å et 1,522 Å respectivement, ce qui correspond à des simples liaisons carbone-carbone. Les angles dièdres entre les groupements fluorényles et le macrocycle sont de 92,4° et 104,7° respectivement : ils sont donc quasi-orthogonaux au plan du macrocycle alors que les groupements phényles sont quasi-coplanaires au macrocycle, avec des angles dièdres de 2,9° et -8,9° pour **110** et à 1,8° et 3,2° pour **110'**, grâce à un encombrement stérique réduit par rapport au *carbo*-quinoïde **106b**.

**Chapitre 3** Premier exemple de *carbo*-quinoïde : précurseur pro-aromatique de *carbo*-benzènes

	<i>Carbo</i> -quinoïde <b>106b</b>	<i>Carbo</i> -benzène <b>110</b>	<i>Carbo</i> -benzène <b>110'</b>
Groupe d'espace	Monoclinique $P2_1/c$	Triclinique $P \bar{1}$	Triclinique $P \bar{1}$
Longueur liaison $C_{sp}-C_{sp}$ (Å)	C3-C4 : 1,207(2) C6-C7 : 1,207(2) C9-C1 : 1,241(2)	C2-C3 : 1,244(11) C5-C9 : 1,204(12) C6-C7 : 1,231(10)	C1A-C9 : 1,223(4) C6-C7 : 1,218(4) C4-C3 : 1,223(4)
Longueur liaison $C_{sp^2}-C_{sp}$ (Å)	C2-C3 : 1,419(2) C4-C5 : 1,427(2) C5-C6 : 1,426(2) C7-C8 : 1,415(2)	C1-C2 : 1,365(11) C3-C4 : 1,388(11) C4-C5 : 1,378(12) C7-C8 : 1,402(11)	C2-C1 : 1,372(4) C9-C8 : 1,385(4) C5-C4 : 1,387(4) C3-C2 : 1,374(4)
Longueur liaison $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (Å)	C1-C2 : 1,357(2) C8-C9 : 1,353(2) C5-C16 : 1,377(2) C2-C10 : 1,482(2) C8-C43 : 1,481(2)	C8-C9 : 1,383(12) C1-C6 : 1,363(11) C1-C22 : 1,544(11) C4-C10 : 1,462(10) C8-C16 : 1,480(11)	C8-C7 : 1,383(4) C6-C5 : 1,389(4) C2-C10 : 1,522(4) C5-C45 : 1,477(4) C8-C39 : 1,481(4)
Angles de liaisons $C_{sp}-C_{sp^2}-C_{sp}$ (°)	C1-C2-C3 : 120,4(11) C4-C5-C6 : 113,3(11) C7-C8-C9 : 121,2(11)	C6-C1-C2 : 122,0(8) C3-C4-C5 : 116,7(8) C9-C8-C7 : 119,4(8)	C1-C2-C3 : 121,3(3) C4-C5-C6 : 118,1(3) C7-C8-C9 : 117,8(3)
Angles de liaisons $C_{sp^2}-C_{sp}-C_{sp}$ (°)	C9-C1-C2 : 170,8 (14) C2-C3-C4 : 174,9(2) C3-C4-C5 : 171,6(14) C5-C6-C7 : 174,9(13) C6-C7-C8 : 174,9 (14) C8-C9-C1 : 173,4(13)	C5-C8A-C9A : 177,3(9) C8-C7-C6 : 176,9(9) C7-C6-C1 : 180,0(13) C1-C2-C3 : 176,8(10) C2-C3-C4 : 177,1(9) C4-C5-C9A : 179,0(9)	C2-C3-C4 : 178,8(3) C3-C4-C5 : 177,9(3) C5-C6-C7 : 177,4(3) C6-C7-C8 : 176,2(3) C8-C9-C1A : 176,3(3) C9A-C1-C2 : 177,2(3)
Angles dièdres (groupement phényles) (°)	C3-C2-C10-C11 : 28,3 C7-C8-C43-C44 : -31,8	C3-C4-C10-C11 : 2,9 C7-C8-C10-C21 : -8,9	C7-C8-C39-C44 : 1,8 C6-C5-C45-C46 : -3,2
Angles dièdres (groupements fluorènes ou fluorénylidènes) (°)	C6-C5-C16-C28 : -5,4	C2-C1-C22-C34 : 92,4	C1-C2-C10-C22 : 104,7

**Tableau 10.** Longueurs de liaisons, angles et angles dièdres relevés pour le *carbo*-quinoïde **106b** et pour les *carbo*-benzènes **110** et **110'**.

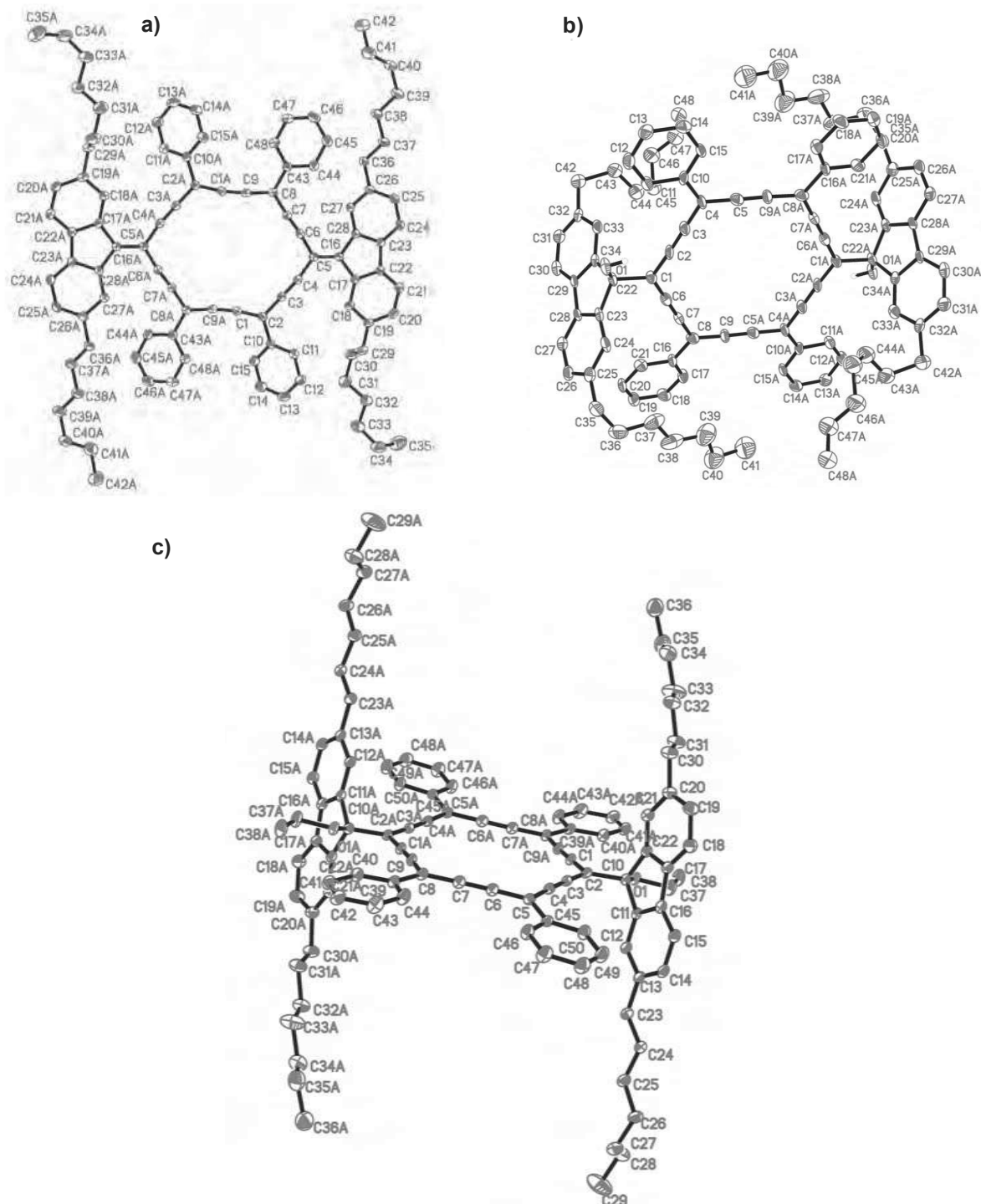
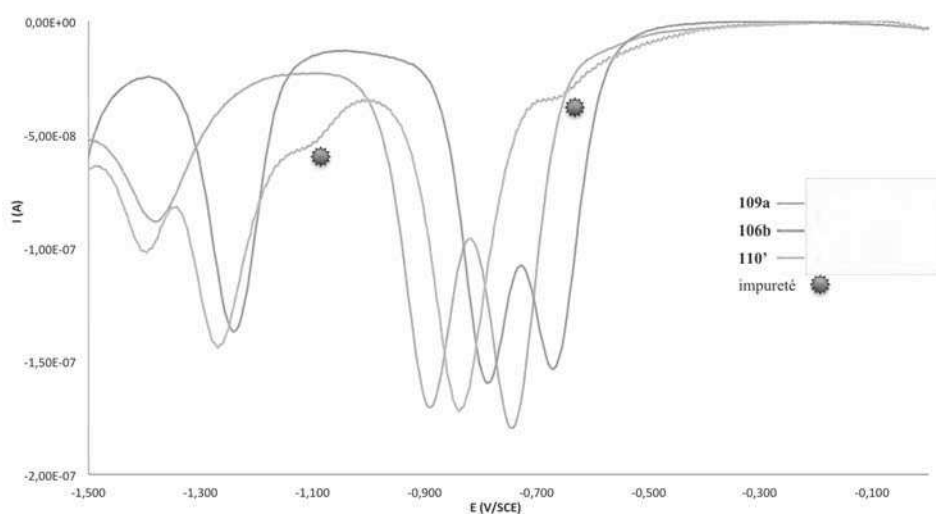


Figure 22. Vue moléculaire : a) du *carbo*-quinoïde **106b** ; b) du *carbo*-benzène **110** ; c) du *carbo*-benzène **110'** moléculaire (pour plus de lisibilité, les hydrogènes, les atomes désordonnés ainsi que les molécules de solvant n'ont pas été représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité).

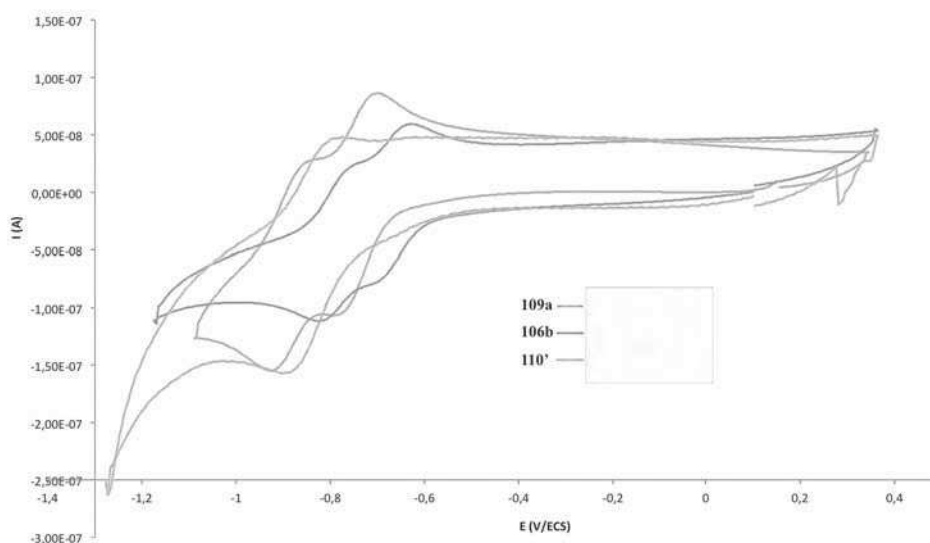
### D) Comportement électrochimique

Les propriétés rédox des composés **106b**, **109a** et **110'** ont été étudiées par voltammétrie cyclique et voltamétrie à vague carrée en solution dans le dichlorométhane en présence de  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  comme électrolyte support, une électrode de travail en platine et une électrode au calomel saturée comme référence (ECS, +0,242 V/ENH, *i.e.* électrode normale à hydrogène). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures 24 à 26 et sont résumés dans le Tableau 11.

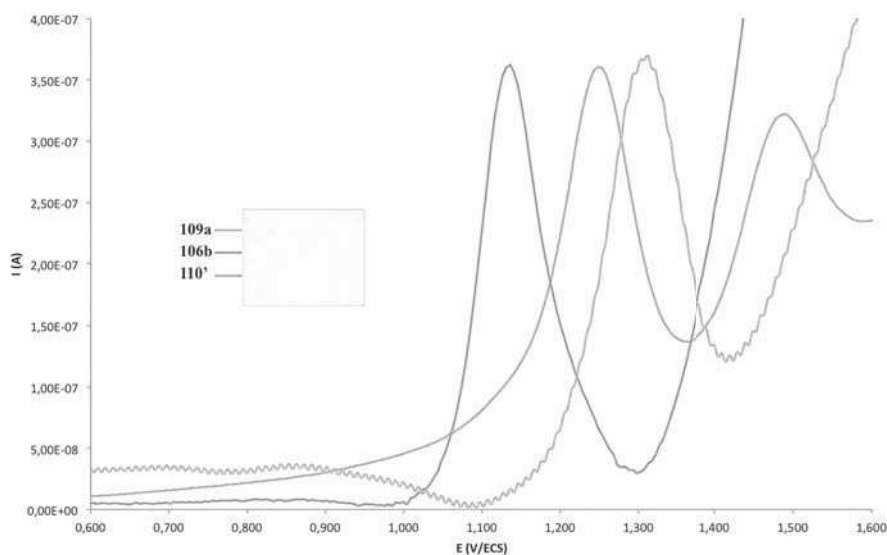


**Figure 23.** Courbes normalisées de voltammétrie à vague carrée en réduction du *carbo*-cyclohexène **109a**, *carbo*-quinoïde **106b** et *carbo*-benzène **110'** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, fréquence : 20 Hz, amplitude : 20 mV, pas : 5 mV).

En réduction, quatre vagues sont observées pour le *carbo*-cyclohexène **109a**, les deux premières étant réversibles ( $E_{1/2} = -0,74$  et  $-0,90$  V/ECS) et à deux électrons chacune. Pour le *carbo*-quinoïde **106b**, quatre vagues sont également observées, les trois premières étant réversibles ( $E_{1/2} = -0,67$ ,  $-0,80$  et  $-1,24$  V/ECS), chacune à deux électrons. Enfin, deux vagues sont observées pour le *carbo*-benzène **110'**, la première étant réversible ( $E_{1/2} = -0,84$  V/ECS) et la deuxième irréversible ( $E_p^{\text{red}} = -1,30$  V/ECS). Les deux vagues de réductions réversibles communes à **109a** et **106b** (bien qu'à des valeurs de potentiel plus bas pour **106b**, Tableau 11) suggèrent la réduction réversible de motifs communs entre ces deux composés, c'est-à-dire probablement la double liaison exocyclique et le fragment butatriénique.



**Figure 24.** Courbes normalisées de voltammétrie cycliques en réduction du *carbo*-cyclohexène **109a**, *carbo*-quinoïde **106b** et *carbo*-benzène **110'** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, vitesse de balayage  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )



**Figure 25.** Courbes normalisées de voltammétrie à vague carrée en oxydation du *carbo*-cyclohexène **109a**, *carbo*-quinoïde **106b** et *carbo*-benzène **110'** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, fréquence : 20 Hz, amplitude : 20 mV, pas : 5 mV).

**Chapitre 3** Premier exemple de *carbo*-quinoïde : précurseur pro-aromatique de *carbo*-benzènes

Composé	Réduction				Oxydation	
	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta E_p$ (mV) <sup>b</sup>	$RI_p$ <sup>c</sup>	Nombre d'électron	$E_p^{red}$ (V)	$E_p^{ox}$ (V)
<b>109a</b>	-0,74	60	1,08	2		1,29 <sup>d</sup>
	-0,90	60	1,02	2		1,52
					-1,37	
					-1,75	
<b>106b</b>	-0,67	60	1,00	2		1,14 <sup>d</sup>
	-0,80	50	1,10	2		
	-1,24	50	1,00	2		
					-1,53	
<b>110'</b>	-0,84	70	1,07	-		1,15 <sup>d,e</sup>
					-1,30	

**Tableau 11.** Principales caractéristiques en réduction et en oxydation des composés **106b**, **109a** et **110'** : <sup>a</sup> Potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = |E_p^{red} + E_p^{ox}|/2$ , donné pour les vagues réversibles ; <sup>b</sup> Séparation entre les deux pics de potentiels :  $\Delta E_p = E_p^{red} - E_p^{ox}$  ; <sup>c</sup> Rapport d'intensité des pics :  $RI_p = |I_p^{ox}/I_p^{red}|$  ; <sup>d</sup> Le composé dépose sur l'électrode de manière irréversible ; <sup>e</sup> Devient réversible à grande vitesse de balayage.

En oxydation (Figure 25), deux vagues sont observées pour le *carbo*-cyclohexène **109a** ( $E_p^{ox} = 1,29$  et  $1,52$  V/ECS) mais, dès la première oxydation, le produit se dépose sur l'électrode de manière irréversible, et ce même à grande vitesse de balayage. Une seule vague est observée pour le *carbo*-quinoïde **106b** ( $E_p^{ox} = 1,14$  V/ECS) et pour le *carbo*-benzène **110'** ( $E_p^{ox} = 1,15$  V/ECS) avec formation de dépôt sur l'électrode dans les deux cas, de la même manière que pour **109a**. Cependant, la vague d'oxydation de **110'** devient réversible à très grande vitesse de balayage ( $> 5$  V.s<sup>-1</sup>).

Cette étude rend compte du caractère très particulier du *carbo*-quinoïde **106b** : il peut accepter jusqu'à six électrons alors que son analogue *carbo*-cyclohexène **109a** ne peut en accepter que quatre. Par contre, le *carbo*-benzène **110'** voit sa structure se modifier de manière irréversible après la première réduction. Le profil en oxydation montre clairement la faible stabilité des trois molécules de type *carbo*-quinoïde, *carbo*-cyclohexène et *carbo*-benzène, dès lors qu'elles perdent des électrons. Cette tendance est générale dans la famille des *carbo*-benzènes.

## VI) Conclusion

La synthèse des premiers membres d'une nouvelle famille de *carbo*-mères a fait l'objet de ce chapitre. Les *carbo*-quinoïdes, *carbo*-mères de quinones et quinodiméthanes, étaient ciblés depuis de nombreuses années dans l'objectif d'étudier leurs propriétés spectroscopiques et physico-chimiques, et en particulier la possibilité de les transformer en dérivés aromatiques correspondants. Un rappel des différentes tentatives de synthèse de *carbo*-quinoïdes réalisées dans l'équipe avant ce travail a été présenté.

La synthèse d'un *carbo*-quinoïde *bis*-isopropylidène, mettant à profit les précurseurs précédemment utilisés, a alors été envisagée. Le [6]péricyclyne précurseur a été obtenu par une étape de cyclisation de type [11+7] avec de bons rendements. Par contre, la formation des deux doubles liaisons exocycliques avant l'étape d'élimination réductrice s'est avérée problématique, ne permettant pas d'obtenir le *carbo*-quinoïde ciblé. La synthèse du *bis*-isopropyl-*carbo*-benzène correspondant a été cependant effectuée mais sa très faible solubilité n'a pas permis de le caractériser entièrement, même si sa structure a pu être confirmée par analyse DRX. Une tentative de synthèse de *carbo*-fulvène a également été envisagée suivant une stratégie similaire mais sans succès, le seul produit isolé étant un produit macrocyclique issu d'un réarrangement.

La troisième partie de ce chapitre a concerné la synthèse du *carbo*-quinoïde *bis*-fluorénylidène. L'utilisation de la réaction d'oléfination de Peterson sur la [6]péricyclynedione dans le diéthyléther a été la clé de cette synthèse. L'introduction de chaînes heptyles sur les positions 2 et 7 des fluorènes a permis d'isoler le *carbo*-quinoïde cible, chromophore bleu soluble qui a ensuite été entièrement caractérisé. La transformation réversible de ce *carbo*-quinoïde pro-aromatique en *carbo*-benzènes aromatiques a également pu être mise en évidence.

Enfin, les propriétés spectroscopiques (RMN  $^1\text{H}$ , UV-Visible), les structures cristallines et les propriétés rédox du *carbo*-cyclohexène, du *carbo*-quinoïde et des *carbo*-benzènes ont été comparées dans la dernière partie.

La préparation de ce premier exemple de *carbo*-quinoïde ouvre la voie vers une nouvelle famille de *carbo*-mères, intimement liée à celle des *carbo*-benzènes. La synthèse de nouveaux *carbo*-quinoïdes et notamment leur fonctionnalisation en vue d'étudier leurs propriétés optiques et électroniques reste un défi à relever.

# Chapitre 4

Les *carbo*-benzénoïdes : fragments  
d' $\alpha$ -graphyne



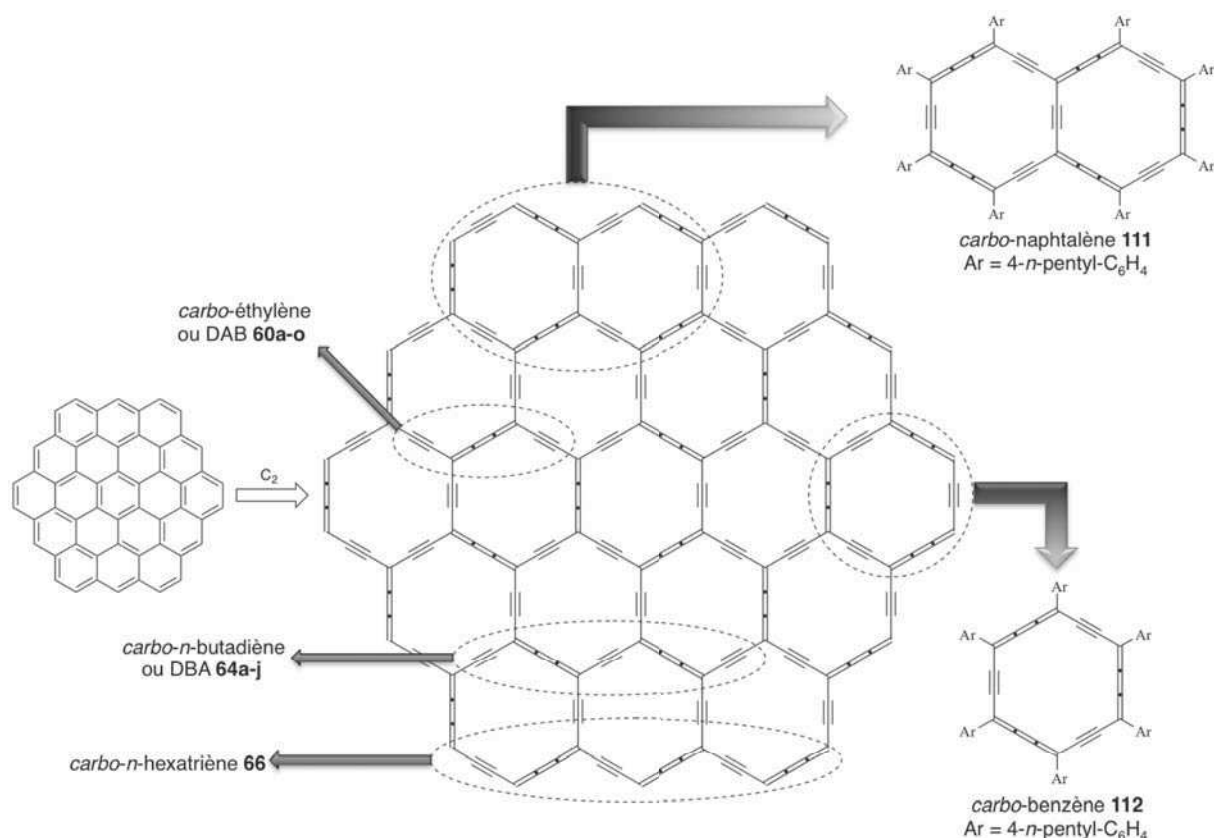


# Chapitre 4

## Les *carbo*-benzénoïdes : fragments d' $\alpha$ -graphyne

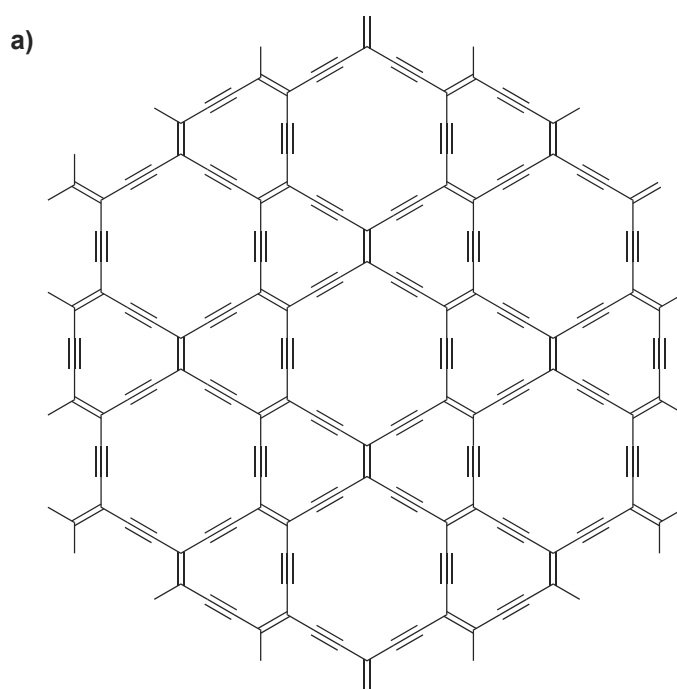
### I) Introduction

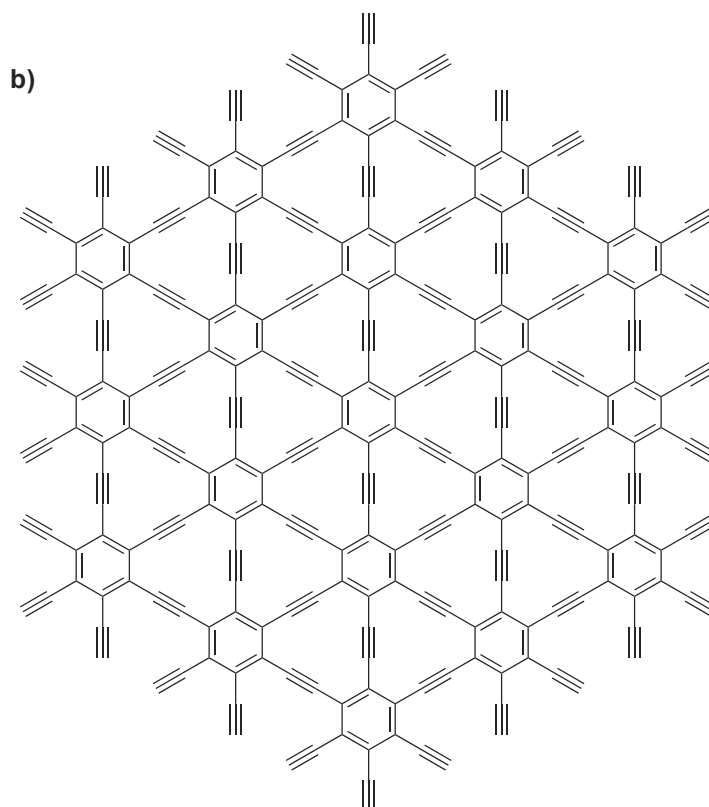
Depuis la découverte des propriétés du graphène,<sup>2</sup> la recherche sur les matériaux carbonés a considérablement gagné en intérêt. Des versions expansées du graphène, appelées graphyne, ont été proposées et étudiées au niveau théorique par R. H. Baughman *et al.* en 1987.<sup>15</sup> Les graphynes constituent une famille de matériaux carbonés en 2D dans lesquelles les atomes sont hybridés  $sp^2$  et  $sp$  dans des proportions variables, et dont trois formes sont particulièrement étudiées : le 18-18-18 graphyne, aussi appelé  $\alpha$ -graphyne (Figure 26), le 12-12-12 graphyne ou  $\beta$ -graphyne et le 6-6-6 graphyne ou  $\gamma$ -graphyne (Schéma 51).



**Figure 26.** Fragment de 18-18-18 graphyne ou  $\alpha$ -graphyne (basée sur un motif de type *carbo*-HBC), fragment déjà synthétisés dans l'équipe et nouvelles cibles.

L' $\alpha$ -graphyne est aussi le *carbo*-mère total du graphène (Schéma 52). Une étude théorique menée dans l'équipe a permis de mettre en avant les propriétés de ce matériau encore « virtuel », qui a notamment été calculé comme étant un semi conducteur à gap nul.<sup>79</sup> Ainsi, les *carbo*-mères décrits dans le Chapitre 1 peuvent être vus comme étant des fragments fonctionnalisés d' $\alpha$ -graphyne (Figure 26), les *carbo*-benzènes étant les plus petits fragments monocycliques, les DAB et DBA étant des fragments linéaires. Cependant, la synthèse de plus grands fragments d' $\alpha$ -graphyne, c'est-à-dire de poly-macrocycles fusionnés, n'avait encore jamais fait l'objet d'études expérimentales. Dans ce chapitre sont présentés les premiers résultats obtenus dans ce domaine, avec la synthèse du *carbo*-naphtalène octa-substitué **111**, plus petit fragment polycyclique fusionné d' $\alpha$ -graphyne (Figure 26). Au vu de la faible solubilité de certains *carbo*-benzènes (par exemple, le *bis*-isopropyl-*carbo*-benzène **98**, Schéma 43, Chapitre 3), des substituants aryles portant une chaîne alkyle en *para* ont été utilisés pour augmenter la solubilité du *carbo*-naphtalène cible afin de permettre sa caractérisation. La comparaison de ce bicyclic fusionné avec sa référence monocyclique *carbo*-benzène **112** est également présentée (Figure 26).





**Schéma 51.** a) Fragment de 12-12-12 graphyne ou  $\beta$ -graphyne ; b) Fragment de 6-6-6 graphyne ou  $\gamma$ -graphyne.

La première partie de ce chapitre est un bref résumé bibliographique des travaux expérimentaux récents concernant la synthèse de fragments de graphynes, en particulier de  $\gamma$ -graphyne et de  $\gamma$ -graphdiyne (appelé aussi  $\gamma$ -graphyne(2)).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, la synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112** est présentée, ainsi que celle des précurseurs communs aux préparations de **112** et de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène **111**.

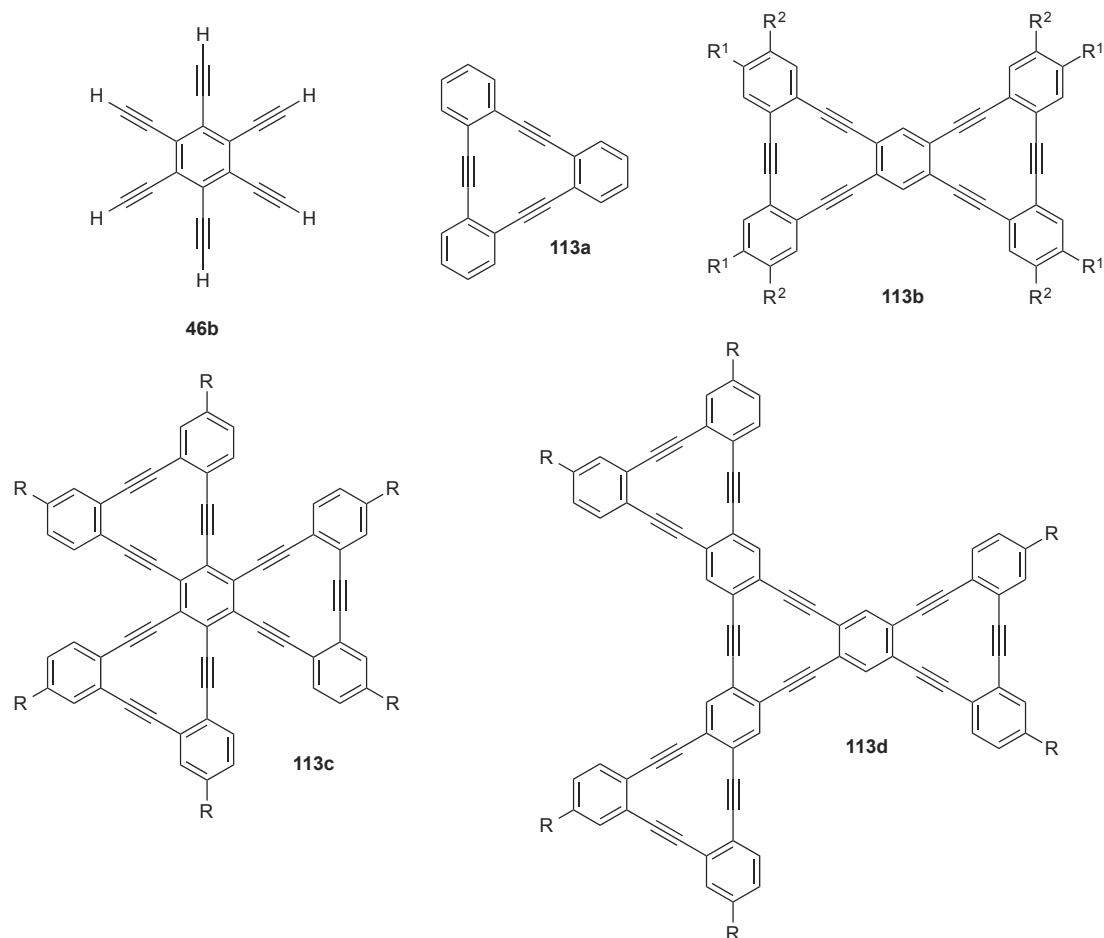
La troisième partie de ce chapitre traite des voies de synthèse envisagées pour préparer le *carbo*-naphtalène **111**. Sa préparation fait intervenir deux étapes de cyclisations qui peuvent être simultanées ou successives. Les stratégies de synthèse mettant en jeu deux cyclisations, de type [14+4] simultanées ou successives, [14+4] suivie de [8+10] et enfin deux cyclisations [8+10] successives seront décrites.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison des caractéristiques physico-chimiques, notamment spectroscopiques de l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112** et de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène **111**.

## II) Etat de l'art sur la synthèse de fragments de graphyne

Jusqu'ici, toutes les études expérimentales concernant la préparation de fragments de graphyne ont concerné le  $\gamma$ -graphyne et le  $\gamma$ -graphdiyne. Dès 1966, Eglinton *et al.* ont décrit la synthèse de l'hexadéhydrotribenzo[12]annulène ([12]TBA) **113a** qui est le plus petit motif mono-macrocyclique du  $\gamma$ -graphyne par couplage intermoléculaire d'arylacétylènes en présence de sel de cuivre.<sup>80</sup> En 1986, Vollhardt *et al.* ont rapporté la synthèse de l'hexaéthynylbenzène **46b**,<sup>41</sup> brique de base du  $\gamma$ -graphyne et du  $\gamma$ -graphdiyne. Dans les années 2000, l'équipe de M. M. Haley a décrit la synthèse du fragment *bis*-[12]TBA **113b** par une succession de couplages de Sonogashira,<sup>81</sup> et de fragments *tris*-[12]TBA préparés par le même type de couplages suivis d'une étape finale de cyclisation intramoléculaire par métathèse d'alcynes.<sup>82</sup> En parallèle des travaux de M. M. Haley, l'équipe de Y. Tobe a rapporté en 2006 la synthèse de **113c**, fragment de  $\gamma$ -graphyne présentant trois macrocycles [12]TBA autour d'un cœur hexaalcynylbenzène par une succession de couplages de Sonogashira et de Mc Murry.<sup>83</sup> Plus récemment, ils ont également décrit la préparation de systèmes plus étendus à quatre macrocycles [12]TBA **113d** dont les propriétés physico-chimiques ont été étudiées (Schéma 52).<sup>84</sup>

En ce qui concerne les fragments de  $\gamma$ -graphdiyne, l'équipe de M. M. Haley a rapporté la synthèse de mono- et de *bis*-macrocycles de type dodécadéhydrotribenzo[18]annulène ([18]TBA) **114b** et **114c** par une succession de couplages de type Eglinton-Glaser.<sup>85</sup> Dans les années 2000, d'autres représentants *bis*- et *tris*-macrocycliques ont été décrits,<sup>86</sup> ainsi que **114a**, équivalent « allongé » de l'hexaéthynylbenzène **46b**, obtenu par des réactions de couplages de type pseudo-Sonogashira simultanés sur l'hexaiodobenzène.<sup>87</sup> Enfin, la synthèse de plus grands fragments de  $\gamma$ -graphdiyne à trois et quatre motifs [18]TBA **114d,e** a été rapportée (Schéma 53).<sup>88</sup>



**Schéma 52.** Fragments de  $\gamma$ -graphyne **46b** et **113a-d** obtenus expérimentalement.

Depuis 2010, la synthèse de plusieurs centimètres carrés de feuillet de  $\gamma$ -graphdiyne a été rendue possible grâce aux réactions de couplages intermoléculaires de l'hexaéthynylbenzène sur surface de cuivre. Les mesures de conductivité de ces matériaux bi-dimensionnels montrent un caractère semi-conducteur du  $\gamma$ -graphdiyne.<sup>89</sup> Depuis, d'autres méthodes de synthèse de  $\gamma$ -graphdiyne, notamment par couplages de type Glaser-Hay sur surface de cuivre, ont été rapportées.<sup>90</sup>

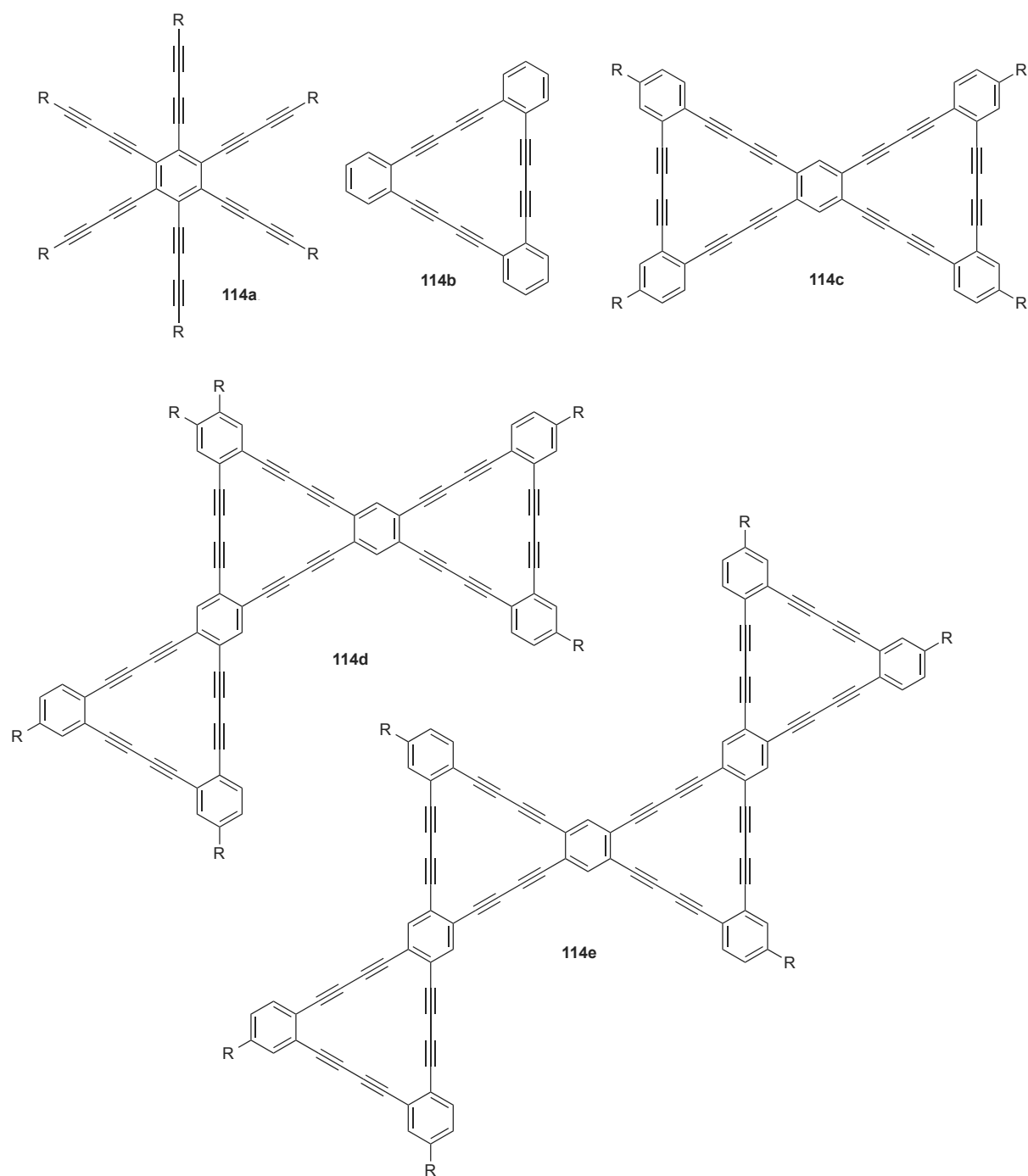
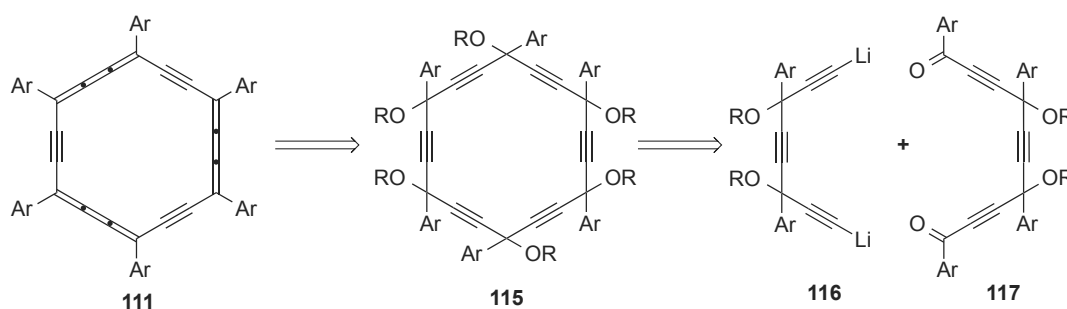


Schéma 53. Fragments de  $\gamma$ -graphdiyne **114a-d** obtenus expérimentalement.

### III) Synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène

La synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112**, référence monocyclique de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène **111**, a été envisagée à partir de son précurseur hexaoxy[6]péricyclyne **115**, ce dernier étant formé par une étape de macrocyclisation de type [8+10] entre le triyne **116** et la triynedione **117** (Schéma 54). La préparation de ces précurseurs en C<sub>8</sub> et C<sub>10</sub> a été réalisée suivant la stratégie de synthèse mise au point dans l'équipe pour la préparation de leurs analogues phénylés.<sup>30, 44</sup>

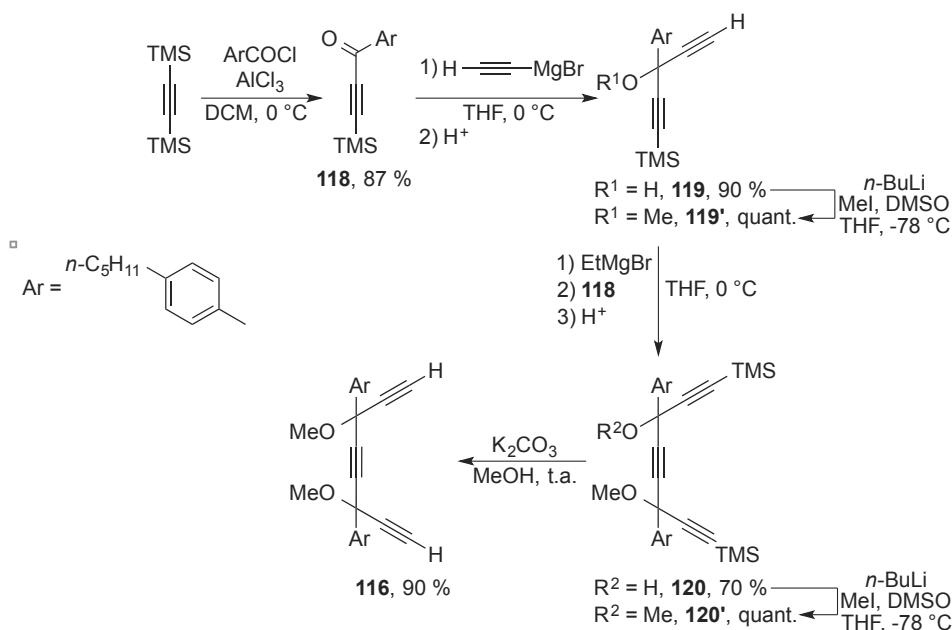


**Schéma 54.** Rétrosynthèse envisagée pour la formation de l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112** (R = H, Me).

#### A) Synthèse du triyne précurseur clé

La synthèse du triyne **116** débute par une réaction de type Friedel-Craft entre le *bis*-triméthylsilylacétylène et le chlorure de 4-*n*-pentylbenzoyle en présence d'AlCl<sub>3</sub> et conduit à l'ynone **118** avec un rendement de 87 %. L'addition de bromure d'éthynylmagnésium permet d'isoler le diynol **119**, dont la O-méthylation permet d'obtenir **119'**. L'acétylure de **119'**, formé par traitement au bromure d'éthylmagnésium, est ensuite additionné sur un équivalent de l'ynone **118**, conduisant à la formation du triynol **120** isolé avec un rendement de 70 %. La O-méthylation, suivie par une étape de désilylation des alcynes terminaux par traitement au carbonate de potassium dans le méthanol permet d'isoler le triyne **116**, finalement obtenu avec un rendement global de 49 % sur les six étapes de synthèse (Schéma 55).



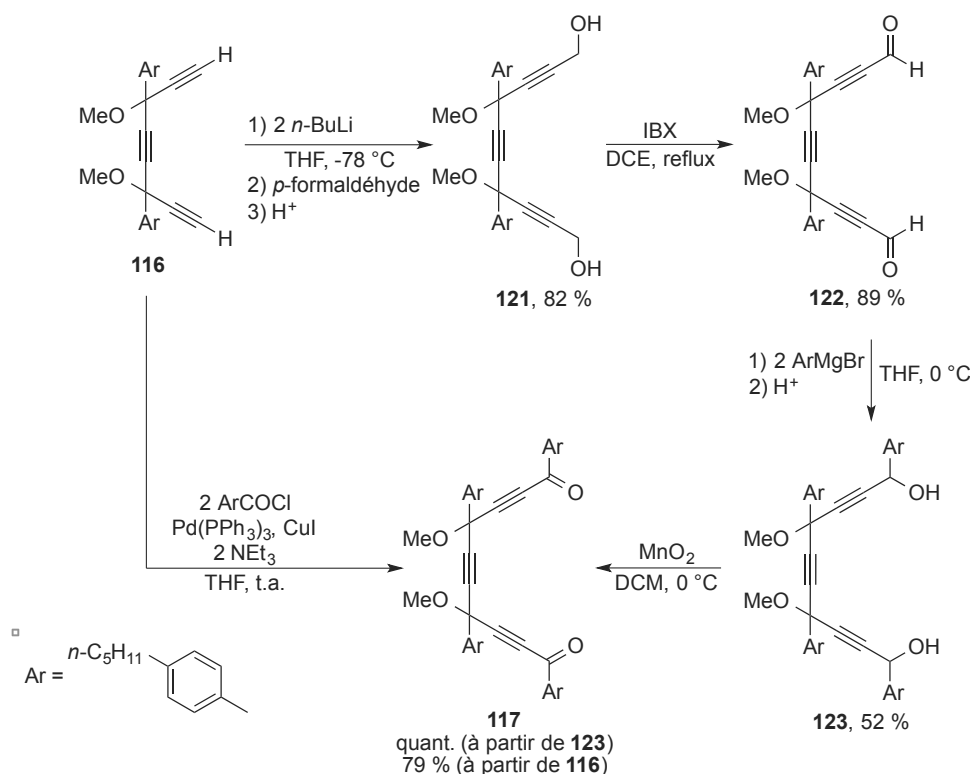


**Schéma 55.** Synthèse du triyne **116** en six étapes à partir du *bis*-triméthylsilylacétylène et du chlorure de *n*-pentylbenzoyle.

### B) Synthèse de la triynedione

Comme en série phénylée, la triynedione, précurseur en  $C_{10}$  de la synthèse du *carbo*-benzène hexaarylé, est réalisée à partir du triyne, précurseur en  $C_8$ .<sup>44</sup> Tout d'abord, le traitement de **116** par deux équivalents de *n*-BuLi sur **116**, suivie de l'addition d'une suspension de *para*-formaldéhyde conduit au triynediol **121**, isolé avec un rendement de 82 %. Ce diol est ensuite oxydé pour donner le triynedial **122**. L'addition de deux équivalents de bromure de *para-n*-pentylphénylmagnésium sur **122** permet d'isoler le triynediol **123**, qui est finalement oxydé pour conduire à la triynedione **117**, isolé avec un rendement global de 37 % sur quatre étapes à partir de **116** (Schéma 56).

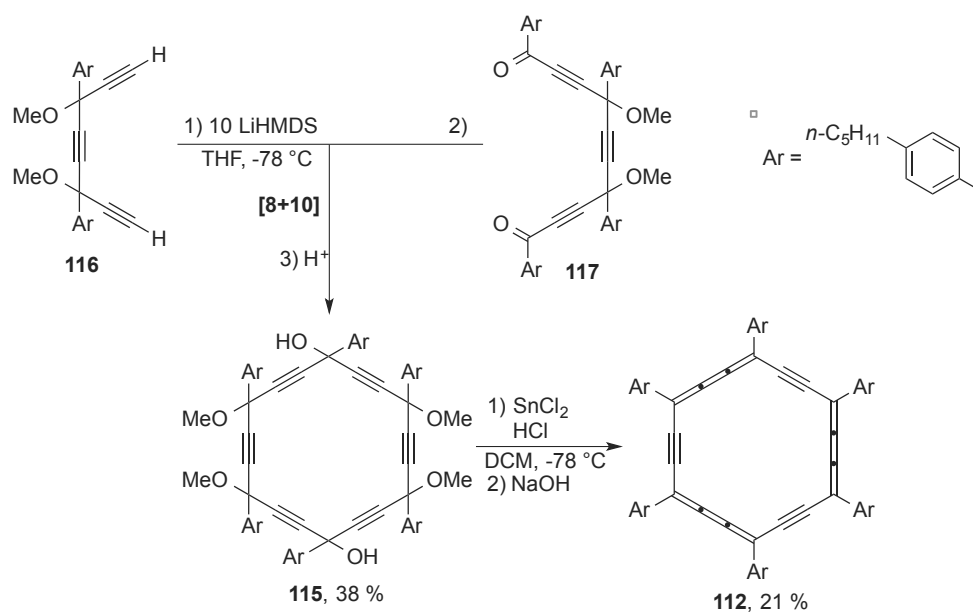
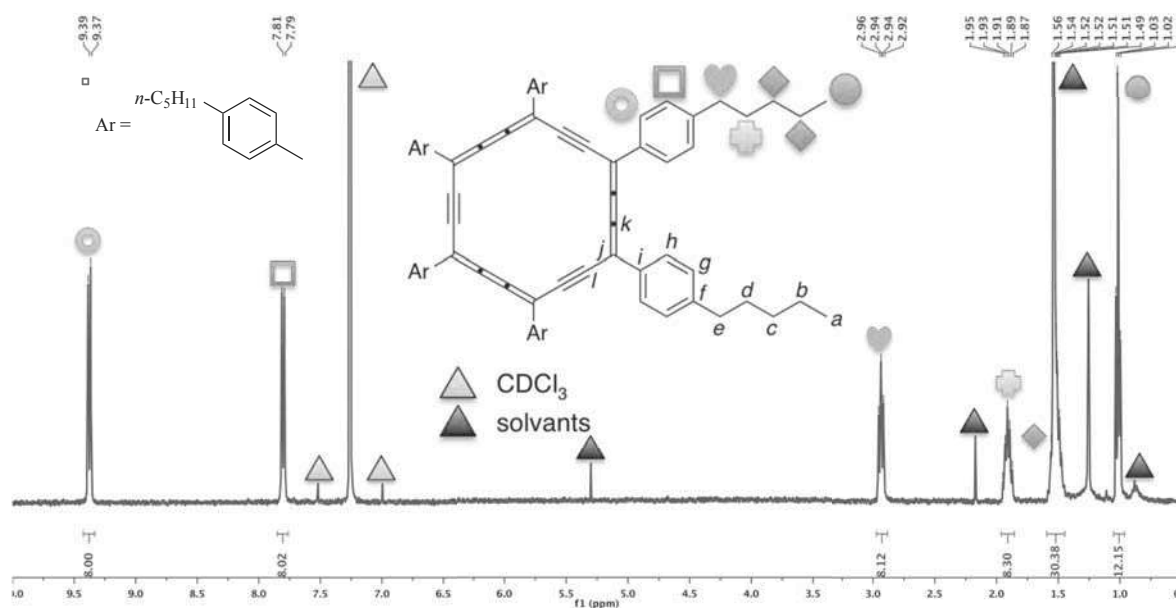
Plus récemment, la synthèse de **117** en une étape à partir du triyne **116** a été réalisée suivant le protocole du couplage pseudo-Sonogashira décrit par R. J. Cox *et al.* en 2005.<sup>91</sup> Cette méthode a permis d'obtenir **117** en 79 % de rendement (Schéma 56).


 Schéma 56. Synthèses de la triynedione **117** à partir du triyne **116**.

### C) Synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène

La synthèse du [6]péricyclynediol **115**, précurseur de l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112**, a été réalisée par addition du dianion du triyne **116** généré en présence d'un excès de LiHMDS sur la triynedione **117**, ce qui a permis d'isoler le macrocycle avec un rendement de 38 %. Enfin, l'aromatisation réductrice de **115** a été réalisée par traitement avec  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{HCl}$  et a conduit à l'hexaaryl-*carbo*-benzène **112**, isolé avec un rendement de 21 % sous la forme de cristaux violets/roses (Schéma 57). Il a été entièrement caractérisé, notamment par diffraction des rayons X réalisées sur monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme (Annexe 4). Ses caractéristiques spectroscopiques sont comparées à celle du *carbo*-naphthalène **111** dans la Partie V de ce chapitre.

En RMN  $^1\text{H}$ , la formation du macrocycle aromatique est confirmée par le déplacement chimique des signaux des protons *ortho* des substituants aryles à champ faible ( $\delta = 9,38$  ppm, Figure 28). L'équivalence de ces six substituants conduisent à l'observation d'un système simple de deux doublets dans la zone aromatique, à 9,38 et 7,80 ppm respectivement pour les protons *ortho* et *meta* des groupements aryles.


 Schéma 57. Synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène.

 Figure 27. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-benzène **112** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 298 K).

C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
<i>a</i>	14,30	<i>f</i>	144,76	<i>i</i>	138,15
<i>b, c</i>	22,86, 31,86	<i>g</i>	130,13	<i>j</i>	103,91
<i>d</i>	31,42	<i>h</i>	130,83	<i>k, l</i>	117,96
<i>e</i>	36,23				

 Tableau 12. Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du *carbo*-benzène **112** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, 298 K).

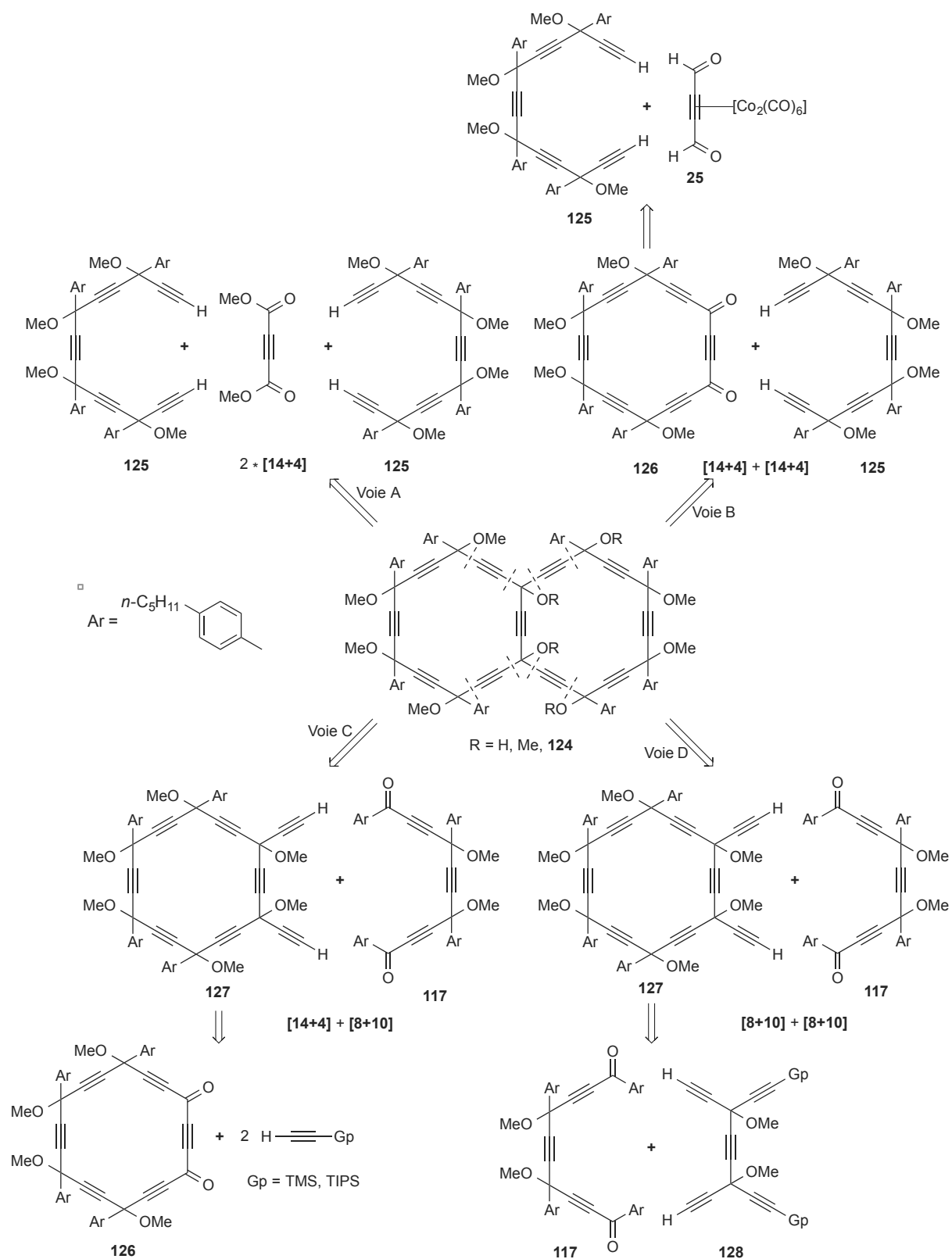
## IV) Synthèse de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène

La synthèse du *carbo*-naphtalène **111** a été envisagée par l'aromatisation réductrice d'un précurseur [14.14.2]bicyclo-*bis*-[6]péricyclyne **124**, dont la préparation nécessite deux étapes de cyclisations, qui peuvent être simultanées ou successives. Plusieurs voies de synthèse sont donc envisageables, parmi lesquelles quatre ont été testées et sont détaillées ici (Schéma 58).

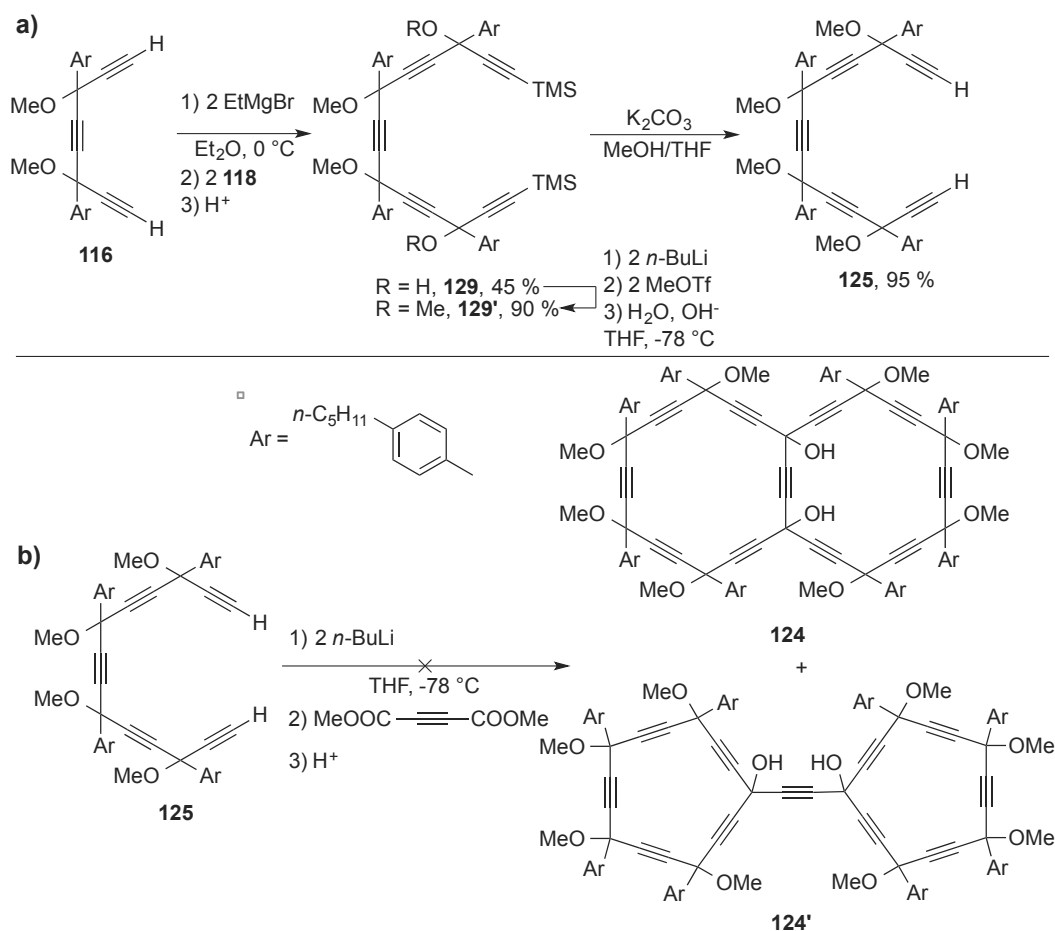
La Voie A met en jeu deux cyclisations [14+4] simultanées, notées  $2_*[14+4]$ , entre deux équivalents du pentayne **125** et un équivalent de diester propargylique. La Voie B met en jeu deux étapes de cyclisations [14+4] successives, notées  $[14+4] + [14+4]$ , la deuxième étant effectuée entre la [6]péricyclynedione **126** et le pentayne **125**. La Voie C fait intervenir une étape de cyclisation [14+4], suivie d'une [8+10], la dernière étant réalisée sur le dérivé [6]péricyclyne **127**, lui-même préparé à partir de la [6]péricyclynedione **126**. Enfin, la Voie D consiste en deux étapes de cyclisations [8+10] successives (Schéma 58).

### A) Voie A : Stratégies de cyclisations de type $2_*[14+4]$

La synthèse du pentayne **125** se fait en trois étapes à partir du triyne **116**. D'abord, le dimagnésien de **116** formé par l'action de deux équivalents de bromure d'éthylmagnésium, est additionné sur l'ynone **118** conduisant au pentaynediol **129**, isolé avec un rendement de 45 %. Ce rendement est modéré du fait de la séparation difficile du pentaynediol **129** de l'intermédiaire tétraynol, résultant de la mono-addition du triyne **116** sur l'ynone **118**. Les O-méthylations du pentaynediol **129** sont réalisées par traitement de **129** avec deux équivalents de *n*-BuLi, suivi par l'ajout de deux équivalents de MeOTf, ce qui donne le pentayne **129'** avec un rendement de 90 %. Enfin, une étape de désilylation des alcynes terminaux par traitement au carbonate de potassium dans un mélange méthanol/THF (50/50) permet d'isoler le pentayne cible **125**, qui est obtenu avec un rendement de 38 % sur trois étapes (Schéma 59a).



**Schéma 58.** Rétrosynthèses envisagées pour la formation du *bis*-[6]péricyclyne **124**, précurseur du *carbo*-naphtalène **111**.



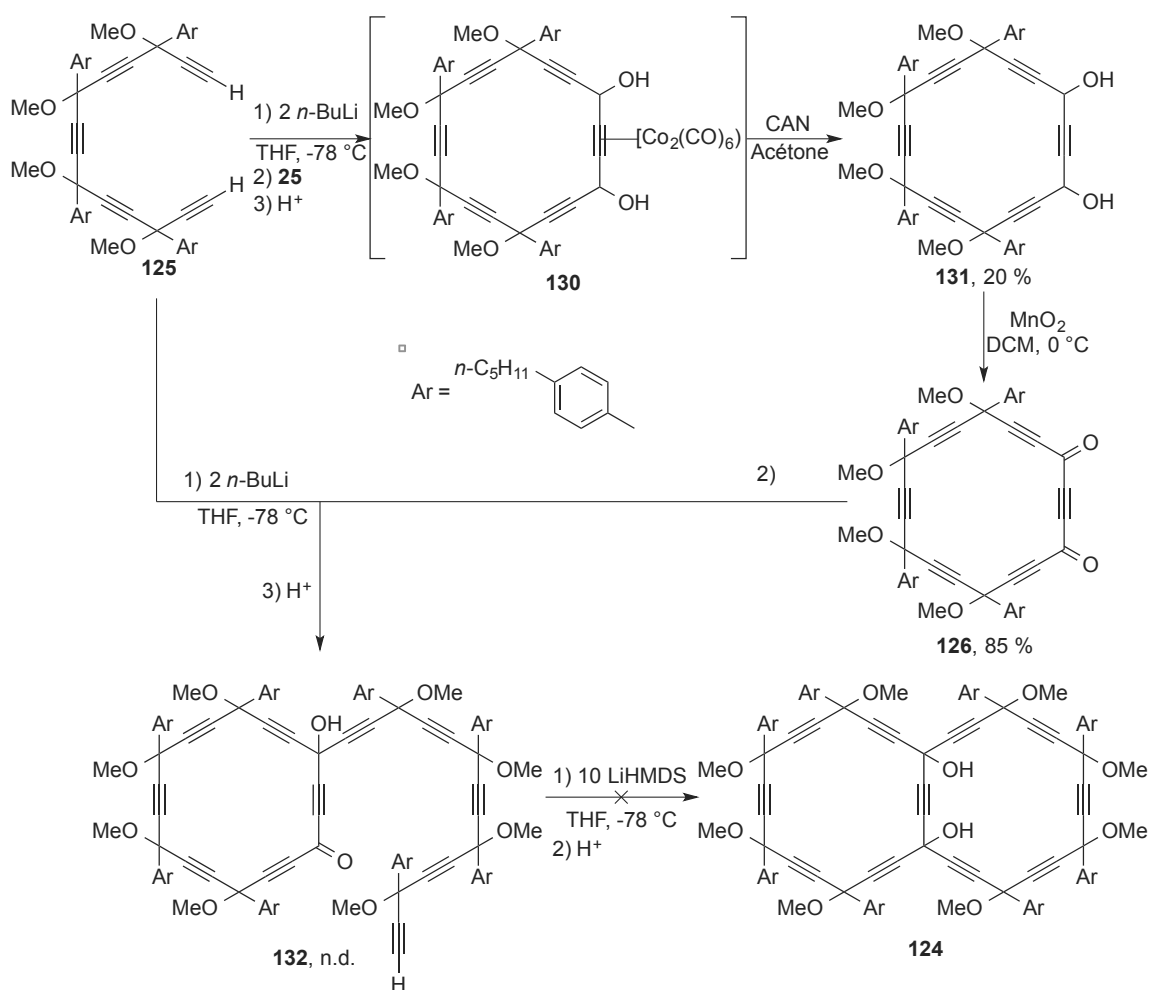
**Schéma 59.** a) Synthèse du pentayne **125** à partir du triyne **116** ; b) Tentative de synthèse du [14.14.2]bicyclo-*bis*-[6]péricyclynediol **124** par une stratégie  $2*[14+4]$ .

Le traitement du pentayne **125** par deux équivalents de *n*-BuLi, suivi de l'ajout d'un demi équivalent de diester propargylique n'a pas conduit au [14.14.2]bicyclo-*bis*-[6]péricyclynediol **124** attendu (Schéma 59b). La difficulté de maîtriser la double cyclisation pour former les deux macrocycles en  $\text{C}_{18}$  simultanément, ainsi que les difficultés de purification associées, ont amené à envisager une stratégie de synthèse alternative faisant intervenir deux étapes successives de cyclisation [14+4] : en effet, la formation de produits secondaires tels **124'**, qui pourraient être obtenus en  $2*[14+4]$ , ne pourront pas être produits par la méthode [14+4]+[14+4], qui devrait donc être plus sélective.

### B) Voie B : Stratégies de cyclisations de type [14+4] + [14+4]

La synthèse du premier macrocycle est réalisée suivant la méthode décrite pour préparer le tétraphényl-*carbo*-benzène **67o** (Schéma 28, Chapitre 2), possédant deux sommets non-substitués adjacents. Cette synthèse débute par l'addition du dilithien du pentayne **125**

sur l'acétylène dicarbaldéhyde cobalté **25**, ce qui donne accès au [6]péricyclynediol **130**. Le traitement de **130** par du nitrate d'ammonium cérique (CAN) dans l'acétone permet d'obtenir le [6]péricyclynediol **131**, isolé avec un rendement de 20 % sur deux étapes. L'oxydation de **131** conduit à la [6]péricyclynedione **126** avec un rendement de 85 %. La faible stabilité de ce macrocycle possédant deux sommets carbonyles adjacents en positions 1 et 4 (« *ortho* ») n'a pas permis sa caractérisation complète et il a été engagé très rapidement dans l'étape suivante, qui consiste en la deuxième macrocyclisation réalisée par addition d'un équivalent du dilithien du pentayne **125**. Le [14.14.2]bicyclo-*bis*-[6]péricyclynediol **124** attendu n'a pas été isolé du mélange réactionnel. Seul l'intermédiaire **132**, résultant de la mono-addition de **125** sur **126**, a pu être isolé et caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et spectrométrie de masse. La fermeture du deuxième macrocycle de **124** a été envisagée par traitement de **132** au LiHMDS, sans succès (Schéma 60).

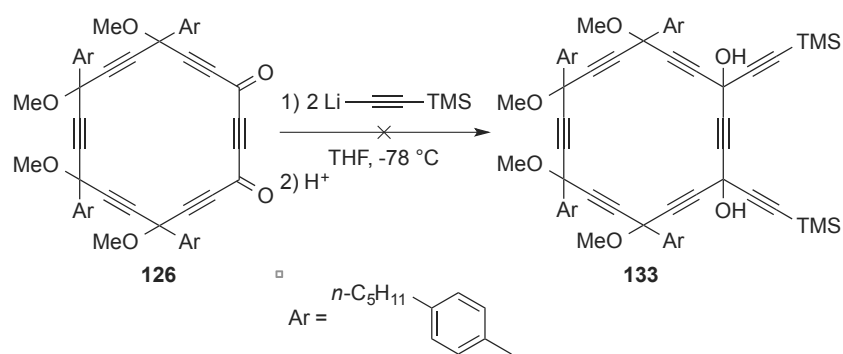


**Schéma 60.** Synthèse de la [6]péricyclynedione **126** par une stratégie de cyclisation de type [14+4] et tentatives de synthèse du *bis*-macrocycle **124** par deuxième cyclisation [14+4].

C) Voie C : Stratégies de cyclisations de type [14+4] + [8+10]

Les cyclisations de type [8+10] s'étant avérées être les plus efficaces jusqu'à présent, une stratégie de synthèse mettant en jeu une telle cyclisation a été envisagée pour la formation du deuxième macrocycle. La [6]péricyclynedione **126** déjà utilisée dans la Voie B a été envisagée comme précurseur pour préparer le dinucléophile **127** devant être additionné sur la dicétone **117** dans une cyclisation [8+10] (Schéma 58).

L'addition de deux équivalents du lithien du triméthylsilylacétylène sur une solution de la [6]péricyclynedione **126** n'a cependant pas permis d'isoler le [6]péricyclynediol **133** (Schéma 61). Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du mélange réactionnel rendus très large par la présence de nombreux diastéréoisomères et de la formation de polymères liés à la probable dégradation partielle de la dicétone **126** (déjà apparue peu stable), n'ont pas permis de conclure sur cette nouvelle stratégie qui a alors été abandonnée.



**Schéma 61.** Tentative de synthèse du [6]péricyclynediol **133** à partir de la [6]péricyclynedione **126**.

D) Voie D : Stratégies de cyclisations de type [8+10] + [8+10]

La difficulté de faire plusieurs étapes de synthèse sur la [6]péricyclynedione **126**, du fait de sa faible stabilité, de la complexité des spectres RMN et des problèmes de purification des produits, a conduit à envisager une stratégie mettant en jeu deux étapes successives de cyclisations [8+10]. Pour cela, la synthèse du [6]péricyclyne **127** a donc été reprise suivant une stratégie différente, nécessitant la préparation des précurseurs pentayne **128** et triynedione **117**. Cette méthode permet d'éviter de passer par la [6]péricyclynedione **126**, rendue peu stable par ses deux sommets carbonylés adjacents et d'insérer directement deux substituants acétyléniques sur le macrocycle. La synthèse des fragments en C<sub>12</sub> **128a** et **128b** est détaillée dans un premier temps, suivie des résultats des premières cyclisations de type [8+10], de



l'aromatisation réductrice d'un intermédiaire [6]péricyclyne, travail annexe ayant donné accès à un nouveau *carbo*-benzène *ortho*-disubstitué, pour terminer par les résultats de la deuxième cyclisation [8+10] et l'étape d'aromatisation réductrice conduisant finalement au *carbo*-naphtalène **111** ciblé.

1) *Synthèse des précurseurs clés en C<sub>12</sub>*

La synthèse du pentayne en C<sub>12</sub> **128a** a été développée dans l'équipe par C. Zou en 2007. La stratégie mise au point a été reprise ici et adaptée à la préparation du pentayne **128b**.<sup>40</sup> L'addition du lithien du triisopropylsilylacétylène sur du DMF, suivie d'un traitement acide permet de former l'ynal **134** de manière quantitative. Le traitement de cet ynal par un équivalent de bromure d'éthynylmagnésium conduit au diynol **135**, isolé avec un rendement de 86 %. Le dimagnésien de **135**, formé par l'action de deux équivalents de bromure d'éthylmagnésium, est alors additionné sur l'ynal **134** pour donner le triynediol **136** avec un rendement de 51 %. L'oxydation de **136** permet d'isoler la triynedione **137** avec un rendement de 86 %. Cette triynedione étant peu stable, elle est traitée rapidement par deux équivalents du lithien du triméthylsilylacétylène pour donner le pentaynediol **138** avec un rendement de 46 %. Les O-méthylations, suivies par une étape de désilylation des alcynes terminaux par traitement au carbonate de potassium dans le méthanol permet d'accéder au pentayne cible **128b** avec un rendement de 88 % sur les deux dernières étapes (Schéma 62).

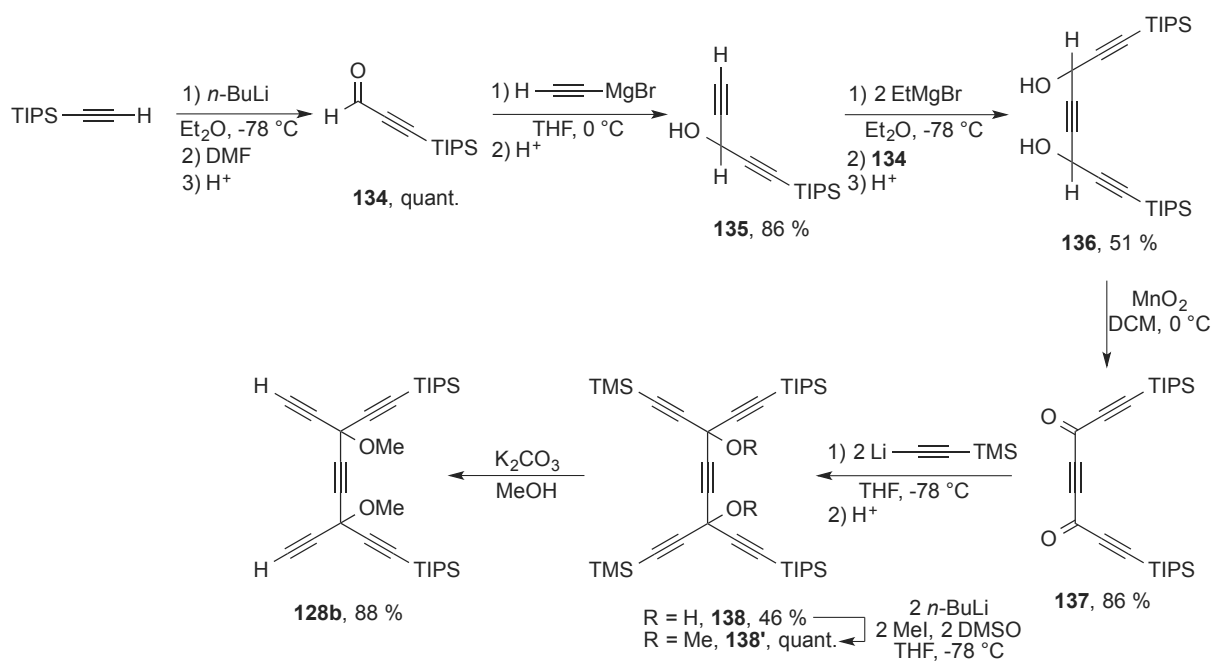
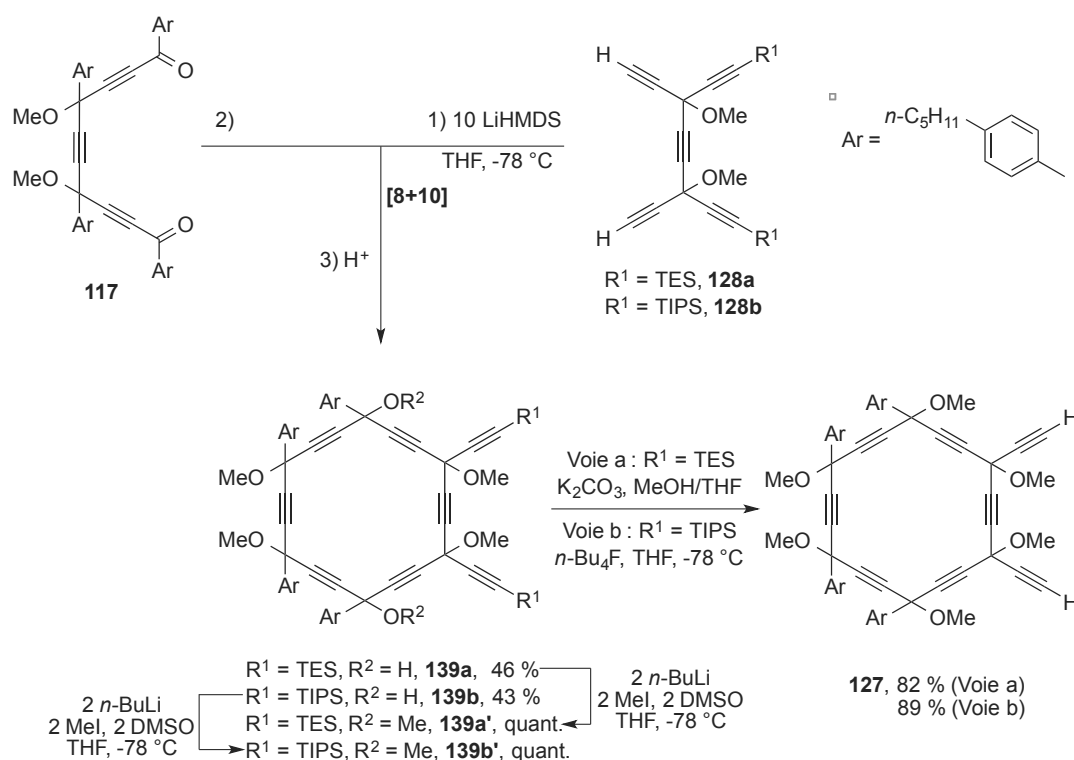


Schéma 62. Synthèse du fragment en C<sub>12</sub> **128b** en sept étapes.

2) Première cyclisation de type [8+10] : synthèse d'un diéthynyl-[6]péricyclyne

La formation du premier macrocycle par stratégie [8+10] a consisté à faire réagir le dianion du pentayne **128a** ou **128b**, généré avec LiHMDS, sur la triynedione **117**. Les [6]péricyclynediols correspondants **139a** et **139b** ont ainsi été isolés avec un rendement de formation de 46 % et 43 % respectivement. Les O-méthylations, suivies par une étape de désilylation des alcynes terminaux (par un traitement adapté à chaque groupement protecteur silylé, Schéma 63), ont permis d'isoler le [6]péricyclyne **127**, avec un rendement allant de 82 % à 89 % sur deux étapes.



**Schéma 63.** Synthèse du diéthynyl-[6]péricyclyne **127** suivant une stratégie de cyclisation de type [8+10].

3) Synthèse de l'*ortho*-diéthynyl-*carbo*-benzène protégé

La synthèse d'un *carbo*-benzène *ortho*-disubstitué, premier exemple fonctionnel de la série (le seul représentant connu à ce jour étant le *carbo*-benzène *ortho* non-substitué **67o**, Schéma 28, Chapitre 2) a alors été envisagée à partir du [6]péricyclynediol **139b**, intermédiaire de la synthèse du *carbo*-naphtalène **111**. Il a été préparé par traitement avec

$\text{SnCl}_2$  et HCl de **139b** et a ainsi été isolé avec un rendement de 16 % (Schéma 64), sous forme d'une poudre de couleur rose foncé.

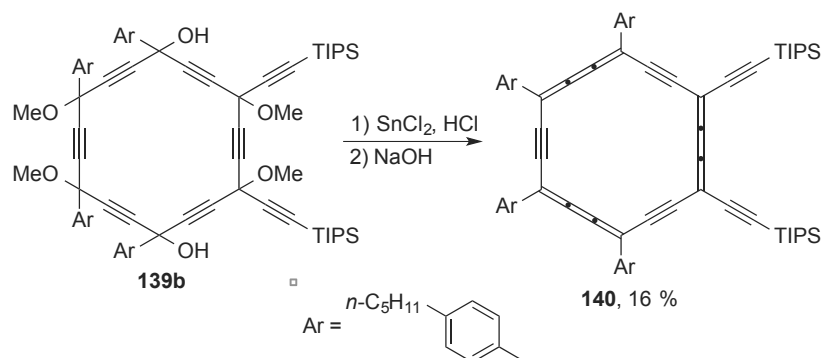


Schéma 64. Formation du *carbo*-benzène **140** à partir du [6]péricyclynediol **139b**.

Ce *carbo*-benzène **140** a été entièrement caractérisé par spectrométrie de masse, RMN  $^1\text{H}$  (Figure 29) et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Tableau 13), UV-Visible et en électrochimie. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme, mais leur qualité n'a pas été suffisante pour permettre leur analyse par DRX.

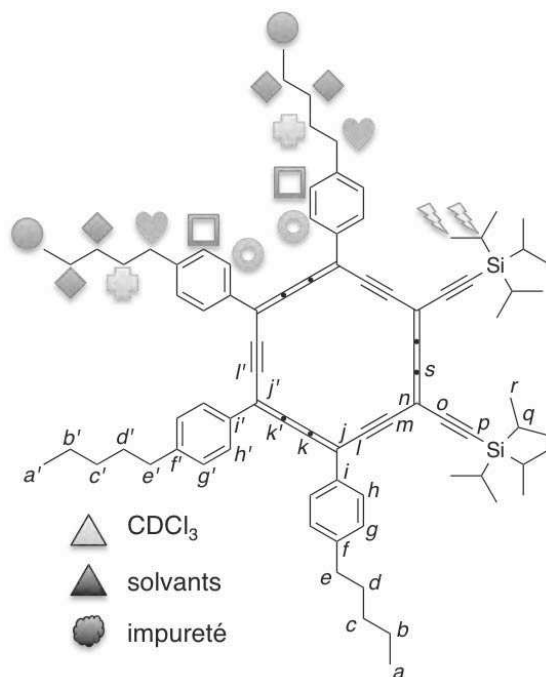
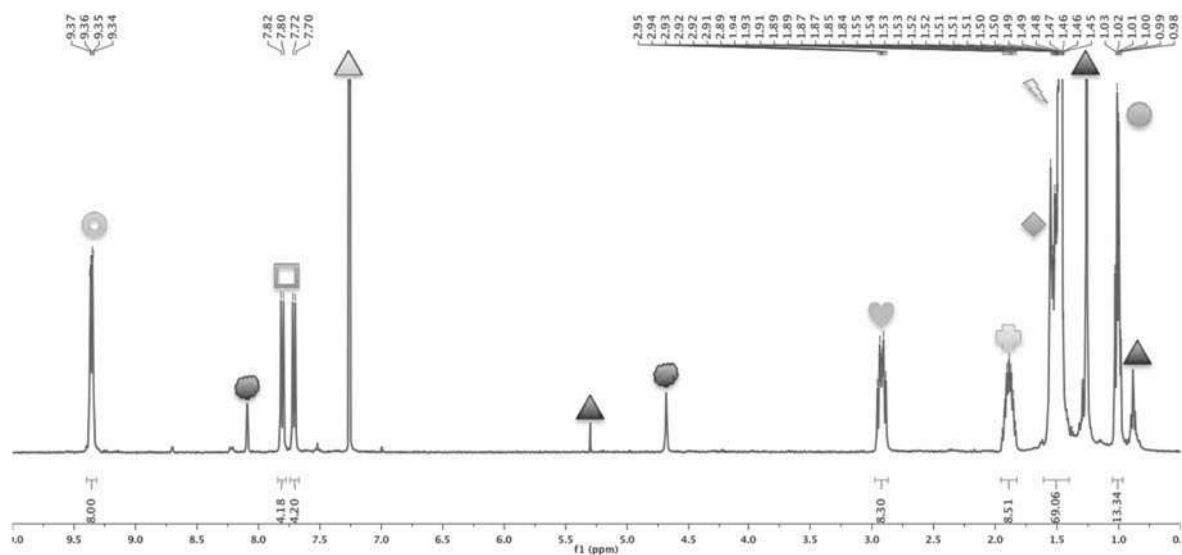


Figure 28. Numérotation utilisée pour la description du *carbo*-benzène **140** en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .



**Figure 29.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-benzène **140** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K).

C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)	C	$\delta$ (ppm)
<i>a, a'</i>	14,29	<i>f, f'</i>	145,13, 145,18	<i>j, j', k, k', l, l', m, n, o, p.</i>	84,14, 101,66, 104,93, 105,08, 106,18, 114,74, 116,98, 117,58, 118,57, 118,69, 122,02
<i>b, b', c, c'</i>	22,83, 22,84, 31,78, 31,84	<i>g, g', h, h'</i>	130,04, 130,22, 130,62	<i>q</i>	11,90
<i>d, d'</i>	31,29, 31,36	<i>i, i'</i>	137,20, 137,97	<i>r</i>	19,12
<i>e, e'</i>	36,22, 36,24				

**Tableau 13.** Déplacements chimiques RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  des signaux du *carbo*-benzène **140** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, 298 K).

En RMN  $^1\text{H}$ , les signaux caractéristiques des *carbo*-benzènes sont observés. Ce *carbo*-benzène présentant deux substituants aryles différents, deux séries de doublets sont visibles pour les protons *ortho* (à 9,37 et 9,35 ppm), et *meta* (7,81 et 7,71 ppm) de ces groupements. Le déblindage important des signaux des protons *ortho* des aryles est la signature de la formation du macrocycle aromatique. La non-équivalence de la moitié des groupements aryles donne des signaux aromatiques apparaissant dédoublés (9,37 et 9,35 ppm pour les *ortho*-aryles et 7,81, 7,71 ppm pour les *meta*-aryles). Ses caractéristiques physico-chimiques sont comparées à celle de ses analogues *carbo*-benzène et *carbo*-benzénoïde dans la Partie V de ce chapitre.

4) Deuxième cyclisation de type [8+10] pour la synthèse du bis-[6]péricyclyne précurseur du *carbo*-naphtalène

La deuxième cyclisation de type [8+10] permettant de former le bis-[6]péricyclyne **124**, précurseur du *carbo*-naphtalène **111**, a été réalisée par l'addition du dilithien du [6]péricyclyne **127** formé avec LiHMDS sur la triynedione **117** et a permis d'obtenir le bicyclic attendu avec un rendement de 26 % (Schéma 65). Enfin, le traitement de **124**, malgré une stabilité limitée, par SnCl<sub>2</sub> et HCl a permis d'isoler le *carbo*-naphtalène **111** sous la forme de cristaux bleu cuivré avec un rendement de 7 % (Schéma 65). En dépit de la présence d'une couronne de chaînes *n*-pentyles en *para* de ses huit substituants aryles, le *carbo*-naphtalène **111** est très peu soluble. Il a cependant été caractérisé par spectrométrie de masse, RMN multi-noyaux (Figures 30a-b, Tableau 14) et UV-Visible. Sa structure a pu être confirmée par analyse par DRX de monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution dans le chloroforme (Annexe 4).

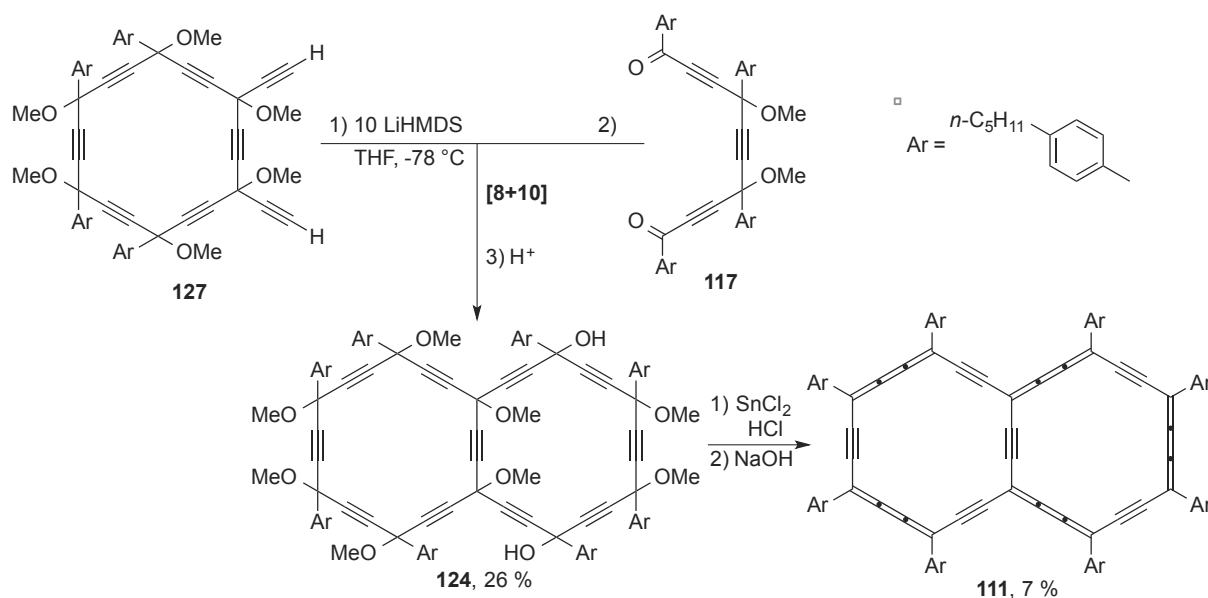


Schéma 65. Synthèse du *carbo*-naphtalène **111** et de son précurseur bis-[6]péricyclynediol **124**.

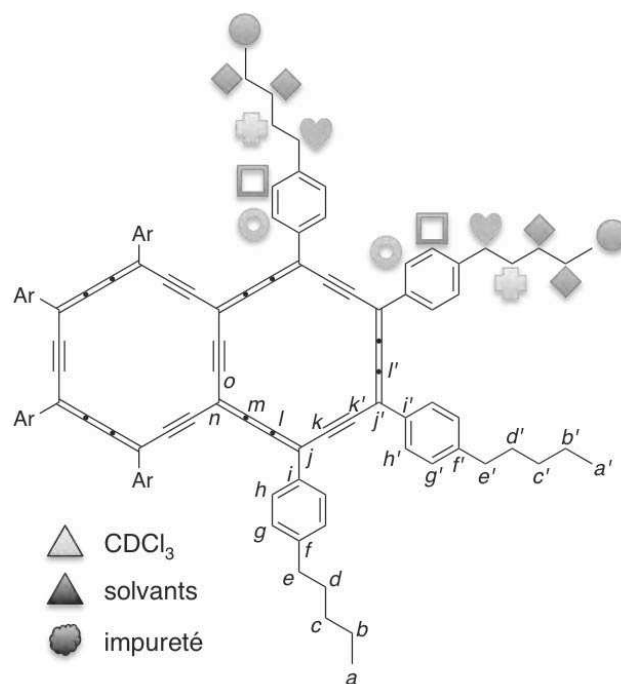


Figure 30. Notation du *carbo*-naphthalène 111 pour la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

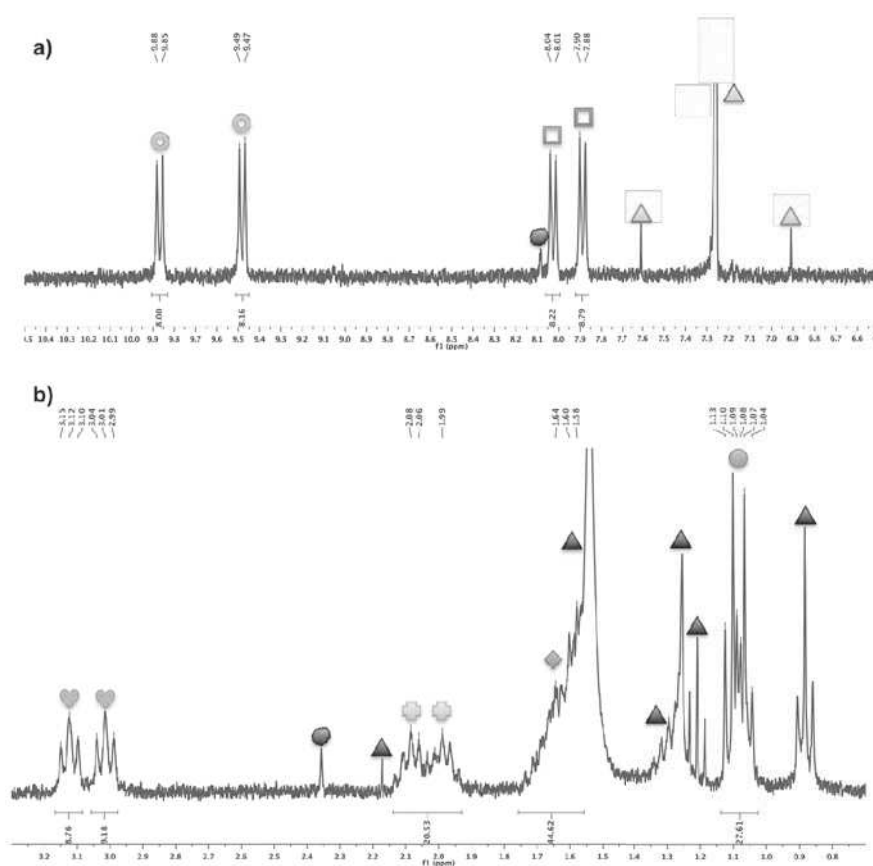
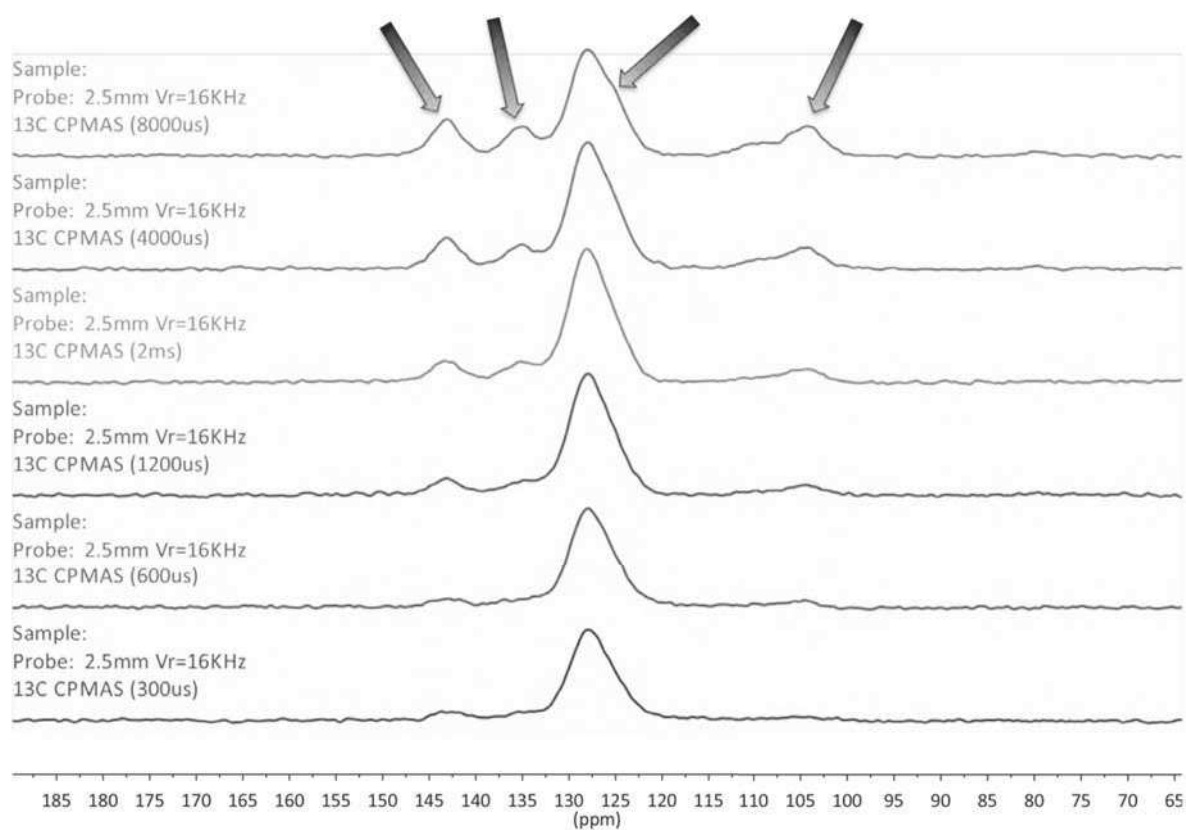


Figure 31. RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-naphthalène 111 ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 298 K) : a) étalement de la région  $\delta = 10,5\text{-}6,5$  ppm ; b) étalement de la région  $\delta = 3,3\text{-}0,7$  ppm.

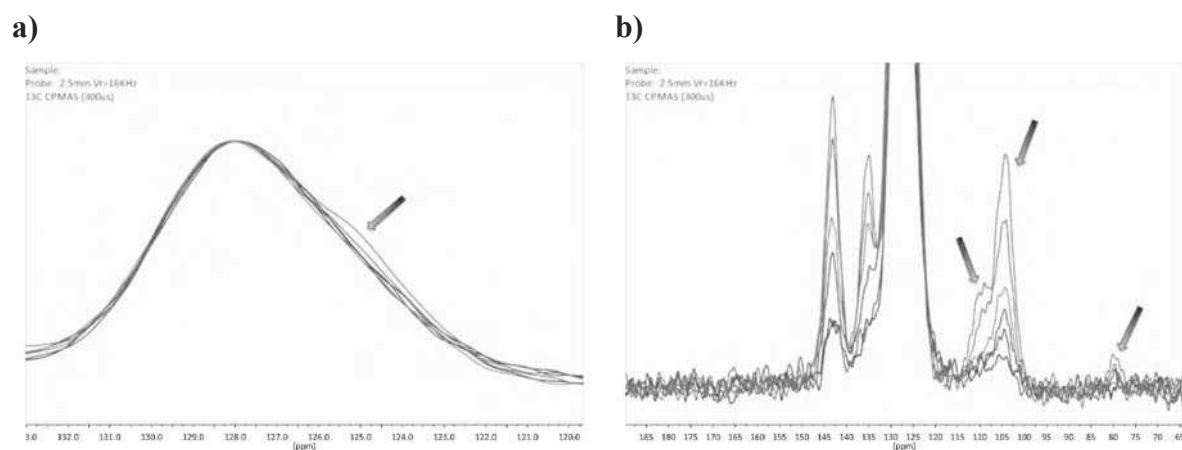
Le *carbo*-naphtalène **111** porte deux types de groupements aryles non équivalents en RMN  $^1\text{H}$ , donnant deux séries de doublets pour chaque type de protons (9,87 et 9,48 ppm pour les *ortho*-aryles et 8,03 et 7,89 ppm pour les *meta*-aryles). Cependant, la faible solubilité de **111** n'a pas permis l'enregistrement de spectres RMN 2D, rendant difficile l'attribution des signaux obtenus en RMN  $^1\text{H}$  (Figure 31a-b). Le spectre RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en solution a pu être obtenu avec un spectromètre 600 MHz équipé d'une cryosonde. Le spectre obtenu en solution a été comparé à celui obtenu par RMN du solide ainsi qu'avec le spectre théorique, qui a été calculé dans l'équipe par C. Poidevin à partir de la structure obtenue par DRX (où les chaînes *n*-pentyles ont été remplacées par des méthyles). Des expériences de transfert d'aimantation du proton vers le carbone ont été effectuées en RMN du solide (CP-MAS, Cross Polarization Magic Angle Spin, Figure 32 et 33a-b). Ces expériences permettent d'exalter les signaux des carbones quaternaires plus ou moins distants des protons, en faisant varier le temps de transfert d'aimantation : ainsi, plus le temps de transfert d'aimantation est long ( $> 300 \mu\text{s}$ ), plus les signaux des carbones quaternaires lointains sont exaltés (Figures 31 à 33). Ces expériences ont apporté deux informations :

- Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de **111** présente un signal à 79 ppm (non visible en solution car caché dans les signaux du solvant) qui correspond à des carbones quaternaires « éloignés » des protons, puisque ce signal n'apparaît clairement qu'avec un temps de transfert d'aimantation de 8 ms (Figure 33b) ;
- des signaux de carbones quaternaires sont cachés sous le signal intense des carbones *ortho* et *meta* des groupements aryles, et sont visibles sous la forme d'un épaulement, apparaissant avec un temps de transfert d'aimantation de 8 ms (Figure 33a).

De plus, des calculs théoriques du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du *carbo*-naphtalène dans lequel les chaînes *n*-pentyles ont été remplacées par des groupements méthyles ont été effectués dans l'équipe par C. Poidevin (Fonctionnelle Hybride B3PW91, base 6-31+G\*\*, Tableau 14). Les déplacements chimiques calculés sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement. La présence d'un signal aux alentours de 80 ppm a été notamment confirmée par les calculs et il correspondrait aux deux atomes de carbones situés à la jonction entre les deux macrocycles fusionnés. Le Tableau 14 résume ainsi une proposition d'attribution des signaux en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de **111** basée sur la combinaison des données théoriques et expérimentales.



**Figure 32.** Spectres RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du *carbo*-naphtalène **111** avec différents temps de transfert d'aimantation.



**Figure 33.** Spectre RMN solide  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du *carbo*-naphtalène **111** avec différents temps de transfert d'aimantation superposés : a) étalement de la zone entre 120 et 130 ppm ; b) étalement de la zone entre 65 et 190 ppm (à droite).



C	$\delta$ (ppm) exp. <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm) théo. <sup>b</sup>	C	$\delta$ (ppm) exp. <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm) théo. <sup>b</sup>	C	$\delta$ (ppm) exp. <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm) théo. <sup>b</sup>
<i>a, a'</i>	14,19 ; 14,24	-	<i>g'</i>	130,09	126,91	<i>k'</i>	127,56	125,54
<i>b, b'</i>	22,68 ; 22,78 ;	-	<i>h</i>	130,47	128,89	<i>l</i>	106,46	105,67
<i>c, c'</i>	22,82 ; 31,28 ;		<i>h'</i>	130,60	129,93	<i>l'</i>	110,23	110,30
<i>d, d'</i>	31,77 ; 31,95		<i>i</i>	144,91	138,33	<i>m</i>	112,08	114,29
<i>e, e'</i>	36,19 ; 36,39	-	<i>i'</i>	145,25	139,55	<i>n</i>	79 <sup>c</sup>	78,78
<i>f</i>	138,09	137,39	<i>j</i>	106,05	103,20	<i>o</i>	104,84	100,73
<i>f'</i>	137,74	135,56	<i>j'</i>	105,14	102,66			
<i>g</i>	130,16	127,81	<i>k</i>	126,81	124,83			

**Tableau 14.** Déplacements chimiques en RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du *carbo*-naphtalène **111** : <sup>a</sup> effectué par RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en solution ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 298 K) ; <sup>b</sup> calculé avec la fonctionnelle B3PW91, base 6-31+G\*\*, référence tétraméthylsilane ; <sup>c</sup> observé par RMN solide CP-MAS.

## V) Comparaison des caractéristiques physico-chimiques des *carbo*-benzènes et du *carbo*-naphtalène

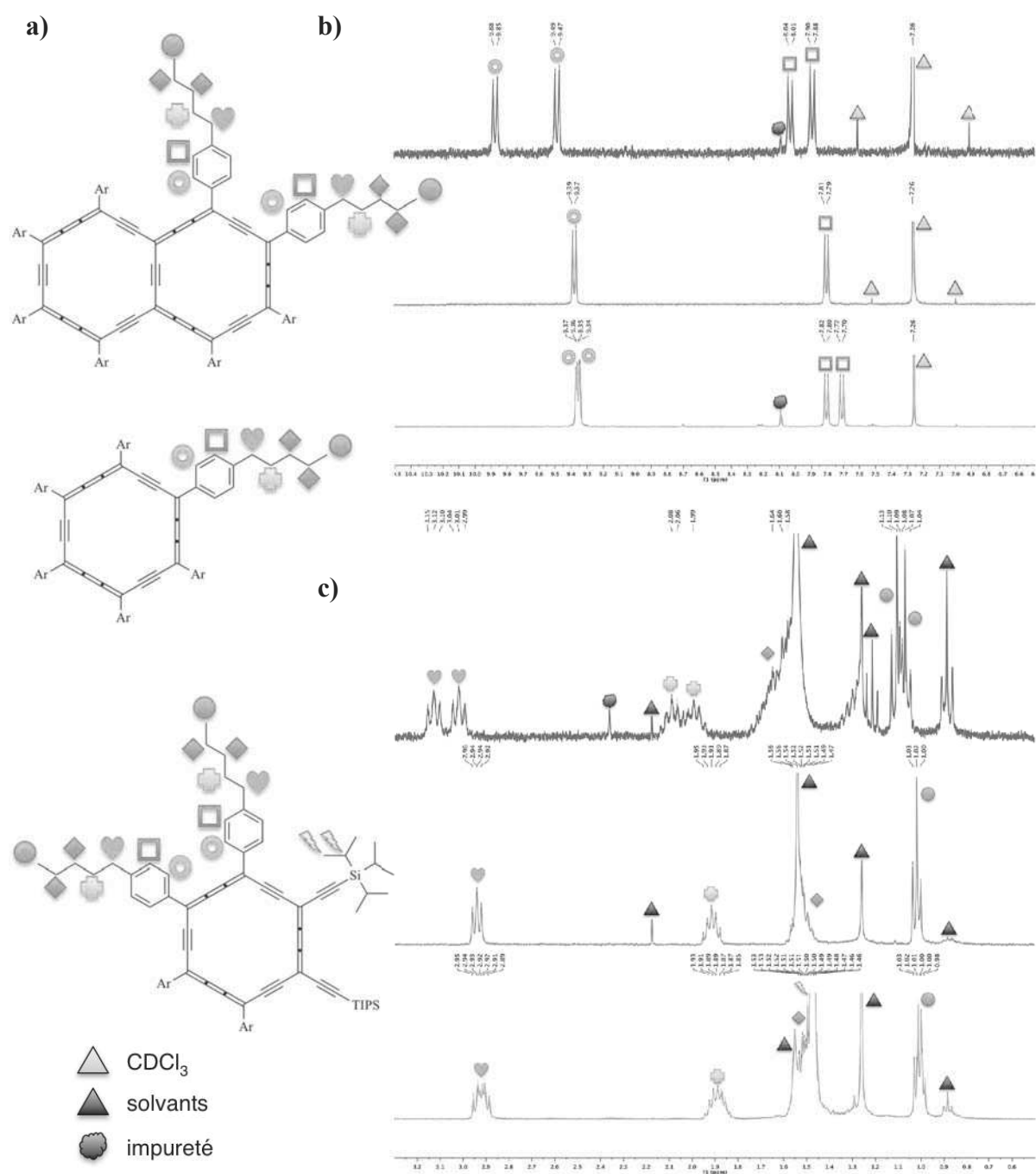
Les caractéristiques spectroscopiques et physico-chimiques des *carbo*-benzènes **112** et **140** et du *carbo*-naphtalène **111** sont comparées ici : la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  dans une première partie, la spectroscopie UV-Visible dans une deuxième partie, les structures cristallines dans une troisième partie et enfin l'étude des propriétés d'oxydo-réduction des *carbo*-benzènes **112** et **140**, le *carbo*-naphtalène **111** étant trop peu soluble pour pouvoir être étudié par électrochimie dans le dichlorométhane.

### A) Spectroscopie RMN

La comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure 34) du *carbo*-benzène **112** et du *carbo*-naphtalène **111** permet d'étudier l'effet de l'augmentation de l'étendue de la délocalisation électronique en passant du macrocycle **112** à 18 électrons  $\pi$  au bicyclic **111** à 32 électrons  $\pi$ .

Alors que tous les substituants sont équivalents dans le *carbo*-benzène **112**, donnant un spectre RMN simple, le *carbo*-naphtalène possède deux types de substituants aryle non équivalents induisant un dédoublement de tous les signaux. La comparaison des déplacements chimiques des protons *ortho* des substituants aryles, qui sont les plus influencés par le courant de cycle diatropique lié à l'aromaticité de ces macrocycles, montre que le déblindage le plus important est observé pour le *carbo*-naphtalène, une partie de ses protons *ortho* résonnant à 9,87 ppm, soit 0,5 ppm environ à champ plus faible que les protons *ortho* des deux *carbo*-

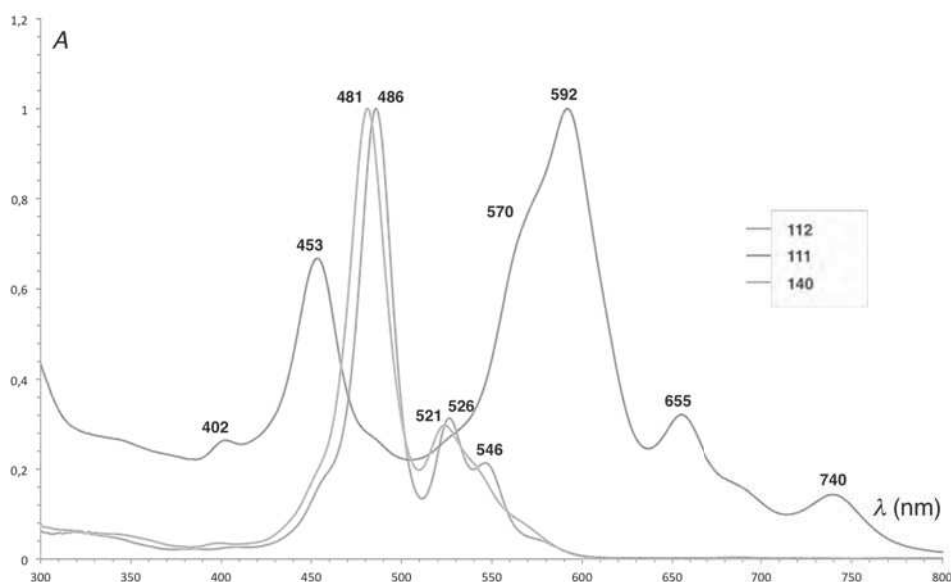
benzènes **112** et **140**. Il semble donc que l'aromaticité magnétique du *carbo*-naphtalène soit plus importante que celle des deux *carbo*-benzènes. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de ces derniers présentent peu de différences en ce qui concerne les déplacements chimiques des protons *ortho* des groupements aryles qui résonnent à environ  $9,37 \pm 0,1$  ppm. Par contre, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de **140** montre un dédoublement des signaux des substituants aryles qui sont non équivalents deux à deux, ce qui n'est pas le cas de **112** (Figure 34).



**Figure 34.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  du *carbo*-naphtalène **111** (en bleu) et des *carbo*-benzène **112** (en rose) et **140** (en orange) : a) Notations utilisées ; b) étalement de la zone entre 10,5 ppm et 6,5 ppm ; c) étalement de la zone entre 3,3 ppm et 0,5 ppm.

## B) Spectroscopie UV-Visible

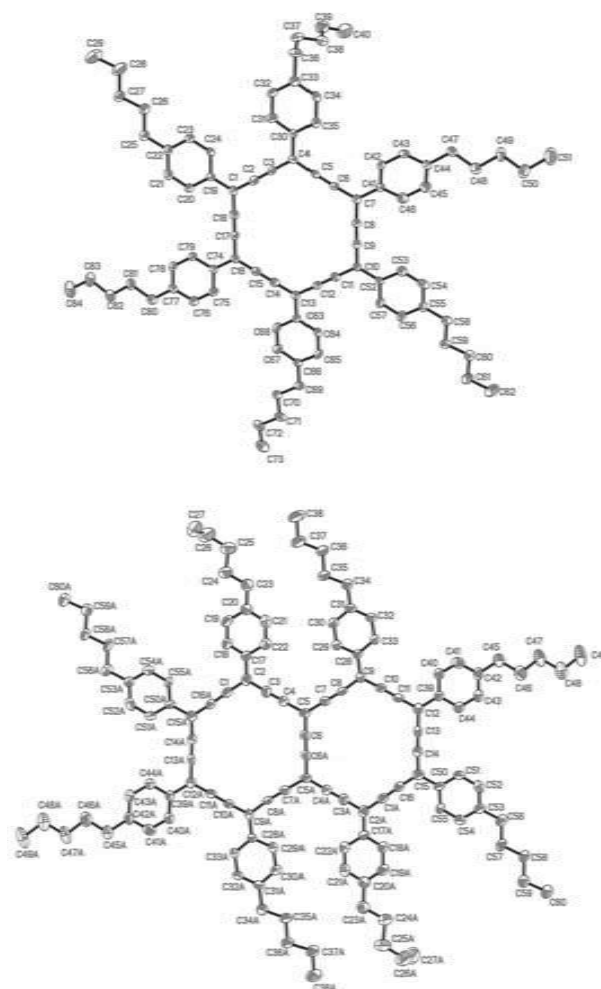
Les spectres d'absorption du *carbo*-naphtalène **111** et des *carbo*-benzènes **112** et **140** ont été enregistrés dans le chloroforme et sont combinés dans la Figure 35. Les spectres des *carbo*-benzènes **112** et **140** sont quasiment identiques et leurs profils sont semblables à ceux classiquement obtenus pour les *carbo*-benzènes. Ils présentent une bande d'absorption intense et fine à  $\lambda_{\text{max}} = 486$  et  $481$  nm, ( $\epsilon = 242\,900$  et  $217\,900$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) respectivement, accompagnée de bandes d'absorption de plus faible intensité à plus grandes longueurs d'ondes ( $\lambda = 526, 546$  nm et  $521, 541$  nm pour **112** et **140** respectivement). Un léger effet bathochrome de 14 nm est observé pour **112** par rapport à son analogue hexaphénylé **32a** (Schéma 12, Chapitre 1), dont la valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  a été décrite à 472 nm.<sup>35,36</sup> Cette différence peut être expliquée par l'effet donneur des chaînes *n*-pentyles en *para* des substituants aryles de **112**. Le spectre d'absorption du *carbo*-naphtalène **111** est très différent de celui des *carbo*-benzènes : il présente deux bandes d'absorption intenses à  $\lambda_{\text{max}} = 453$  et  $592$  nm ( $\epsilon = 223\,000$  et  $382\,100$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivement), la deuxième bande étant plus intense que la première et possédant également un épaulement vers 570 nm. La deuxième bande d'absorption de **111** est également accompagnée de bandes de plus faible intensité à plus grandes longueurs d'ondes ( $\lambda = 655$  et  $740$  nm).



**Figure 35.** Spectres UV-Visible normalisés du *carbo*-naphtalène **111** et des *carbo*-benzènes **112** et **140** dans le chloroforme.

C) Diffraction des rayons X

Des monocristaux de **111** et **112** ont été obtenus par évaporation lente de solutions de ces composés dans le chloroforme, permettant leur analyse par DRX (Figure 36). Le *carbo*-benzène **112** a cristallisé dans un groupe d'espace monoclinique  $C2/c$ . Dans sa structure cristalline, une chaîne *n*-pentyle d'un groupement aryle pointe hors du plan du macrocyclique vers le centre d'un autre *carbo*-benzène, alors que toutes les autres chaînes *n*-pentyles sont dans le plan du macrocycle. Le *carbo*-naphtalène **111** cristallise quant à lui dans un groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$ , et les macrocycles sont parfaitement superposés et forment des canaux perpendiculaires au plan des macrocycles. Les principales données cristallographiques de ces deux composés sont présentées dans le Tableau 15.



**Figure 36.** Vue moléculaire du *carbo*-benzène **112** (à gauche) et du *carbo*-naphtalène **111** (à droite, pour plus de lisibilité, les hydrogènes et les atomes désordonnés ne sont pas représentés, les ellipsoïdes sont dessinés avec 50 % de probabilité).

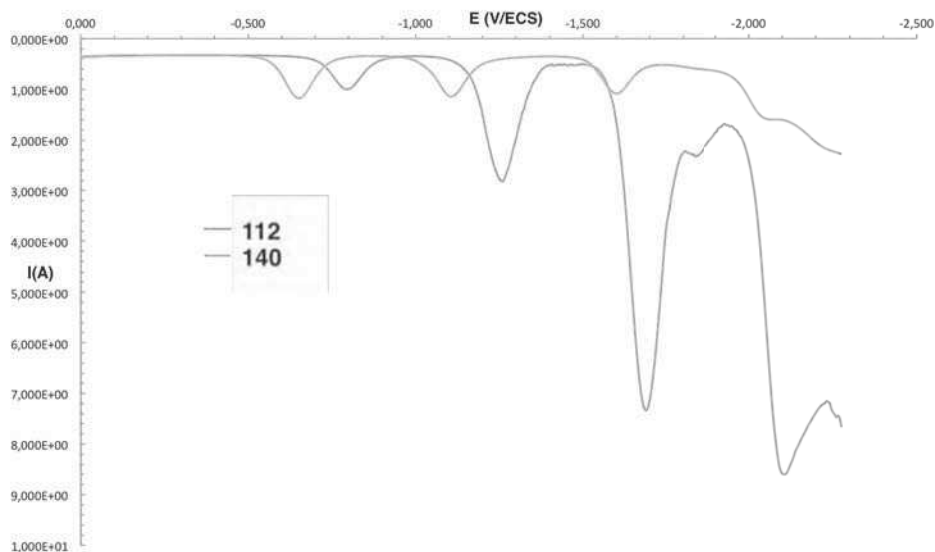
	Longueurs de liaison <i>Csp-Csp</i> (Å)	Longueurs de liaison <i>Csp<sup>2</sup>-Csp</i> (Å)	Angles de liaison <i>Csp-Csp<sup>2</sup>-Csp</i> (°)	Angles de liaison <i>Csp<sup>2</sup>-Csp-Csp</i> (°)	Angles dièdres (°)
<i>carbo</i> -benzène <b>112</b>	moy. = 1,227 min. : 1,199(7) max. : 1,247(7)	moy. = 1,388 min. : 1,373(8) max. : 1,406(7)	moy. = 118,0 min. : 116,6(5) max. : 118,9(5)	moy. = 178,3 min. : 176,6(6) max. : 179,7(7)	C2-C1-C19-C24 : 11,4 C5-C4-C30-C35 : -0,9 C8-C7-C41-C45 : 14,9 C9-C10-C52-C57 : 0,5 C14-C13-C63-C68 : 5,0 C14-C16-C74-C79 : -0,2
<i>carbo</i> -naphtalène <b>111</b>	moy. = 1,216 min. : 1,198(8) max. : 1,231(8)	moy. = 1,393 min. : 1,369(7) max. : 1,421(8)	moy. = 118,6 min. : 116,0(6) max. : 120,9(6)	moy. = 177,3 min. : 173,3(6) max. : 179,5(7)	C16-C15-C50-C55 : -4,3 C13-C12-C39-C44 : 4,0 C10-C9-C28-C33 : 0,6 C3-C2-C17-C22 : -2,0

**Tableau 15.** Longueurs de liaisons, angles de liaisons et angles dièdres relevés pour le *carbo*-benzène **111** et *carbo*-naphtalène **112** (moy. : moyenne arithmétique).

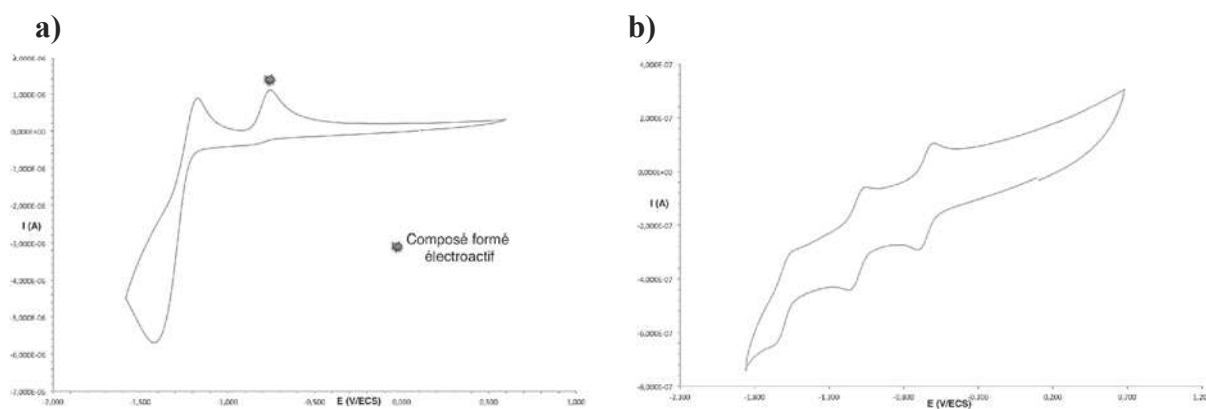
En ce qui concerne les longueurs de liaison, l'alternance est plus marquée pour le *carbo*-naphtalène **111**, avec des liaisons *Csp<sup>2</sup>-Csp* plus longues et des liaisons *Csp-Csp* plus courtes en moyenne que pour le *carbo*-benzène **112**. Les angles dièdres entre le macrocycle et les groupements aryles sont assez faibles à la fois dans le *carbo*-benzène **112** et dans le *carbo*-naphtalène **111**. Pour **112**, ils varient entre  $-0,9^\circ$  et  $14,9^\circ$ , avec une alternance d'angles quasi-nuls et d'angles un peu plus grands. Pour **111**, les angles dièdres sont encore moins grands et compris entre  $-4,3^\circ$  et  $4^\circ$ , c'est-à-dire que les huit substituants aryles sont quasiment coplanaires avec le macrocycle.

#### D) Comportement électrochimique

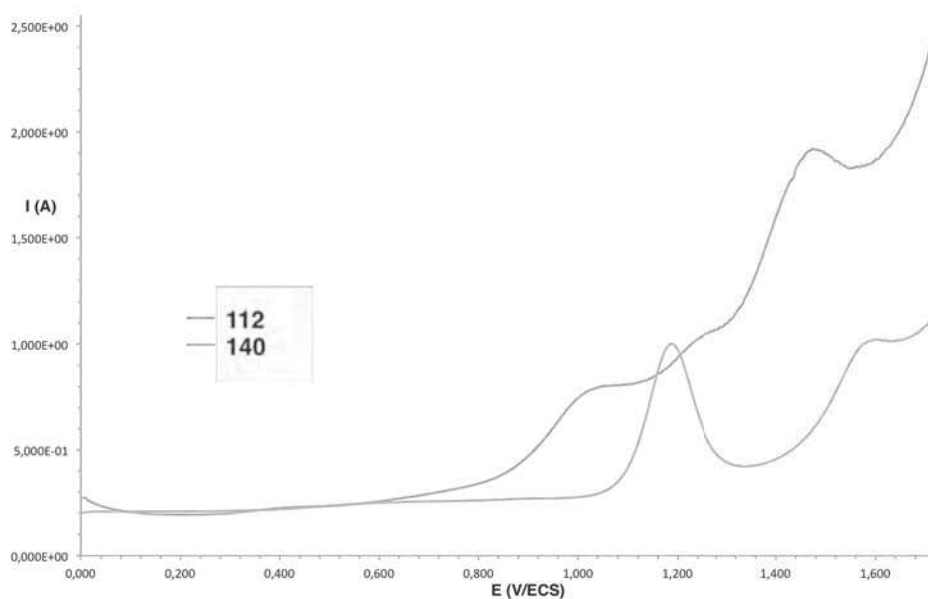
La faible solubilité du *carbo*-naphtalène **111** n'a pas permis d'étudier son comportement électrochimique et ne peut donc pas être comparé aux *carbo*-benzènes **112** et **140**, qui ont quant à eux fait l'objet d'une étude de propriétés rédox par voltammétries cycliques et voltammétries à vagues carrées. Ces mesures ont été réalisées dans le dichlorométhane en présence de  $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  comme électrolyte support, avec une électrode de travail en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS, +0,242 V/ENH, *i.e.* électrode normale à hydrogène). Le comportement en réduction a ainsi été étudié par voltamétrie à vague carrée (Figure 37) puis voltamétrie cyclique (Figure 38a-b). Les résultats obtenus pour **112** et **140** sont présentés dans les Figures 36, 37a-b, 38 et dans le Tableau 16.



**Figure 37.** Courbes normalisées de voltammétries à vague carrée en réduction des *carbo*-benzènes **112** et **140** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, fréquence : 20 Hz, amplitude : 20 mV, pas : 5 mV).



**Figure 38.** Voltammétries cycliques en réduction ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, vitesse de balayage  $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) : a) *carbo*-benzène **112** ; b) *carbo*-benzène **140**.



**Figure 39.** Courbes normalisées de voltammétries à vague carrée en oxydation des *carbo*-benzènes **112** et **140** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  0,1 M, électrode de platine, fréquence : 20 Hz, amplitude : 20 mV, pas : 5 mV).

Composé	Réduction				Oxydation	
	$E_{1/2}$ (V) <sup>a</sup>	$\Delta E_p$ (mV) <sup>b</sup>	$RI_p$ <sup>c</sup>	Nombre d'électron	$E_p^{\text{red}}$ (V)	$E_p^{\text{ox}}$ (V)
<b>112</b>					-0,796 <sup>d</sup>	1,016 <sup>e</sup>
					-1,255 <sup>f</sup>	1,250
					-1,680 <sup>g</sup>	1,460
					-1,836 <sup>g</sup>	
					-2,070 <sup>g</sup>	
<b>140</b>	-0,649	83	1,00	1		1,187 <sup>d</sup>
	-1,108	78	0,98	1		1,572
					-1,602 <sup>d</sup>	
					-2,036	
					-2,227	

**Tableau 16.** Principales caractéristiques en réduction et en oxydation des *carbo*-benzènes **112** et **140** : <sup>a</sup> Potentiel de demi-vague  $E_{1/2} = |E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}}|/2$  ; <sup>b</sup> Différence de potentiel entre les deux pics:  $\Delta E_p = E_p^{\text{red}} - E_p^{\text{ox}}$  ; <sup>c</sup> Rapport d'intensité des pics :  $RI_p = |I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}|$  ; <sup>d</sup> Devient réversible à grande vitesse de balayage ; <sup>e</sup> Le composé dépose sur l'électrode de manière irréversible ; <sup>f</sup> Formation d'un composé de nature chimique différent électroactif ; <sup>g</sup> Le composé formé se dépose sur l'électrode de manière irréversible à grande vitesse de scan.

En réduction, cinq vagues sont observées pour le *carbo*-benzène **112** (Figure 37). Cependant, contrairement à la plupart des *carbo*-benzènes étudiés jusqu'à présent, aucune de ces vagues de réduction n'est réversible : la formation d'un produit électroactif issu de la première réduction est observée, comme le montre la voltammétrie cyclique (Figure 38a). De plus, la formation d'un dépôt sur l'électrode est observée lors de la troisième réduction. Trois vagues sont observées en oxydation (Figure 39), cependant le produit se dépose sur l'électrode de manière irréversible, et ce même en augmentant la vitesse de balayage. Son homologue hexaphénylé, le *carbo*-benzène **32a**, décrit par I. Ueda et Y. Kuwatani en 1995, n'a pas été étudié en électrochimie, ce qui ne permet pas de comparer leurs comportements.<sup>35,36</sup>

En ce qui concerne le *carbo*-benzène **140**, cinq vagues sont observées en réduction (Figure 37), les deux premières étant réversibles (visibles en voltammétrie cyclique, Figure 38b) et à un électron chacune, alors que la troisième vague devient réversible à plus grande vitesse de balayage. Deux vagues sont observées en oxydation (Figure 39), la première devenant elle aussi réversible en augmentant la vitesse de balayage. Le *carbo*-benzène **140**, dans lequel deux groupements *para-n*-pentylphényle ont été remplacés par deux silyléthynyle, se réduit à plus faible potentiel que **112**, probablement à cause de l'effet  $\alpha$  du silicium, qui est supposé stabiliser la forme réduite. Par contre, la première oxydation de **140** se fait à un potentiel plus élevé que celle de **112**.

## VI) Conclusion

La synthèse du premier fragment polycyclique d' $\alpha$ -graphyne de type *carbo*-naphtalène, portant une couronne de substituants aryles solubilisants, a été présentée dans ce chapitre.

Après un bref rappel sur les différents types de graphyne et les fragments de  $\gamma$ -graphyne et  $\gamma$ -graphdiyne décrits expérimentalement à ce jour, la synthèse de l'hexaaryl-*carbo*-benzène, obtenu avec un rendement global de 2 % sur neuf étapes, a été présentée.

Les différentes stratégies de synthèse envisagées pour préparer le *carbo*-naphtalène ont ensuite été décrites en fonction des méthodes de cyclisation utilisées pour former les deux macrocycles de ce composé. Quatre stratégies ont été testées :

- une stratégie 2\*[14+4], impliquant deux cyclisations [14+4] simultanées en une étape ;



- une stratégie [14+4] + [14+4], dans laquelle les deux cyclisations [14+4] sont cette fois-ci successives ;
- une stratégie [14+4] + [8+10], c'est à dire une première cyclisation [14+4] suivie d'une seconde [8+10] ;
- une stratégie [8+10] + [8+10] impliquant deux cyclisations [8+10] successives.

Alors que les trois premières approches n'ont pas permis d'isoler le précurseur bicyclique du *carbo*-naphtalène, la dernière a finalement permis d'isoler le *carbo*-naphtalène cible **111**, premier *carbo*-benzénoïde obtenu avec 0,1 % de rendement global sur 19 étapes. La cyclisation de type [8+10] s'est donc avérée être la plus efficace pour préparer ce *carbo*-naphtalène, comme elle l'avait déjà été pour la préparation des *carbo*-benzènes. Ce premier *carbo*-naphtalène est stable et a pu être entièrement caractérisé. Par contre, sa solubilité est limitée malgré la présence d'une couronne de substituants *n*-pentylphényle *a priori* solubilisants.

Ce travail a également permis d'isoler un nouveau *ortho*-dialcynyl-*carbo*-benzène par aromatisation d'un intermédiaire de synthèse du *carbo*-naphtalène. Ce premier *carbo*-benzène *ortho*-difonctionnel est également le premier exemple de *carbo*-benzène *ortho*-disubstitué préparé par une stratégie de synthèse basée sur une étape de cyclisation [8+10].

# Conclusion Générale



## Conclusion générale

Le travail présenté s'est articulé autour de l'étude de la synthèse et des propriétés de nouvelles sortes de molécules *carbo*-mères, à savoir les *carbo*-quinoïdes et les *carbo*-benzénoïdes. Au delà des [N]péricyclines (« *carbo*-cycloalcanes ») et de leurs précurseurs acétyléniques symétriques, les *carbo*-mères les plus représentés restent toujours les *carbo*-benzènes, dont les propriétés d'absorption à deux photons et de conductivité se sont récemment révélées prometteuses. Des *carbo*-mères  $\pi$  conjugués mais non macroaromatiques, stables malgré leur richesse en électrons  $\pi$ , ont également été décrits : il s'agit en particulier de *carbo*-cyclohexadiènes et de *carbo*-oligoacétylènes, pouvant être considérés comme des références cycliques et acycliques non aromatiques de *carbo*-benzènes correspondants.

Deux des régioisomères du tétraphényl-*carbo*-benzène (*meta* et *para*) ont ainsi été synthétisés et comparés avec le régioisomère *ortho* précédemment décrit. Le produit secondaire précédemment détecté a pu être identifié comme étant un *carbo*-benzène hydrochloré et sa formation a été optimisée (au détriment du rendement en *carbo*-benzène). La synthèse de l'isomère *meta* non substitué n'est, quant à elle, accompagnée de la formation d'aucun produit secondaire hydrochloré. Ces trois *carbo*-benzènes présentent des caractéristiques UV-Visible et RMN similaires.

Les *carbo*-quinoïdes, dont la préparation était projetée de longue date, ont fait l'objet de la deuxième partie du travail. Les stratégies de synthèse testées précédemment, fondées sur des réactions de couplages réducteurs, s'étant avérées infructueuses, la préparation de *para-carbo*-quinoïde a été ici envisagée à partir d'une [6]péricyclinedione clé, dont la synthèse est bien maîtrisée. L'utilisation d'une réaction d'oléfination de Peterson a permis d'isoler le premier exemple de *carbo*-quinoïde sous la forme d'un dérivé *bis*-fluorénylidène. Une transformation rédox réversible de ce *carbo*-quinoïde en *carbo*-benzènes a été mise en évidence, démontrant ainsi le son caractère rédox pro-aromatique du *carbo*-quinoïde. Ce premier *carbo*-quinoïde s'est avéré être d'une stabilité remarquable, supérieure même, à celle de ses formes oxydées *carbo*-benzéniques hydroxyfluorényles.

La synthèse de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène, plus petit fragment polycyclique d' $\alpha$ -graphyne, a enfin été réalisée. Ce *carbo*-naphtalène est considéré comme le premier *carbo*-

benzénoïde, ouvrant la voie au *carbo*-mère du graphène (ou  $\alpha$ -graphyne) ciblé pour ses propriétés électroniques prévues au niveau théorique. La faible solubilité de l'octaaryl-*carbo*-naphtalène obtenu, malgré sa couronne de chaînes *n*-pentyles, n'a cependant pas permis d'envisager la synthèse d'autres *carbo*-benzénoïdes. L'utilisation de chaînes alkyles plus longues pourrait augmenter la solubilité pour progresser vers la synthèse de plus grands fragments d' $\alpha$ -graphyne, en commençant par le *carbo*-anthracène, le *carbo*-phénantrène ou le *carbo*-pyrène.

Au cours de ces travaux, une double réaction de couplage de type pseudo-Sonogashira, entre des chlorures d'acide aromatiques et des acétyléniques, rapportée dans la bibliographie sur divers substrats, a été adaptée à la préparation de précurseurs du *carbo*-naphtalène, permettant ainsi de réduire le nombre d'étapes et d'augmenter le rendement global de ces synthèses.

La chimie des *carbo*-mères reste une chimie « jeune », et prometteuse : les récentes avancées en synthèse de nouvelles séries de *carbo*-mères et les propriétés remarquables des *carbo*-benzènes laissent entrevoir un développement futur de ce type de molécules et des matériaux associés.

# Experimental Section



# Experimental Section

## General remarks.

THF and Et<sub>2</sub>O were dried and distilled over sodium/benzophenone. Toluene was dried and distilled over sodium. Dichloromethane, pentane and acetonitrile were dried and distilled over calcium hydride. All others reagents were purchased to Acros Organics, Aldrich Chemical Company, Inc., Strem Chemical Company, Inc., Alpha Aesar, Fluka or Merck and were used as commercially available. Solutions of *n*-butyllithium were 2.5 M in hexanes, those of ethylmagnesium bromide was 3.0 M in Et<sub>2</sub>O, ethynylmagnesium bromide was 0.5 M in THF and hydrochloric acid was 2.0 M in Et<sub>2</sub>O. All reactions were carried out under argon atmosphere, using Schlenk tube and vacuum line techniques.

Column chromatographies were carried out on SDS silica gel (60 Å, C.C 70-200 μm). Silica gel thin layer chromatography plates (reference 60F254, 0.25 mm) were revealed with an ethanolic solution of phosphomolybdic acid (20 %) after heating with a hairdryer.

The following analytical instruments were used:

- <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR: Brüker DPX 300, Avance 300 Passeur, Avance 400 Passeur, Avance 400 Liquide, Avance 400 HD, Avance 500 Liquide, Avance 500 Solide, Avance 600 spectrometers (in collaboration with Service Commun de Spectrométrie RMN du Laboratoire de Chimie de Coordination);
- Mass spectrometry: Quadrupolar Nermag R10-10H spectrometer (in collaboration with Service Commun de Spectrométrie de Masse de l'Université Paul Sabatier Toulouse III);
- UV-Visible spectroscopy: Perkin-Elmer UV-Vis Win-Lab Lambda 35 spectrometer with 1 cm quartz cell;
- IR spectroscopy: Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer;
- Melting Point: Electrothermal IA 8103 digital.

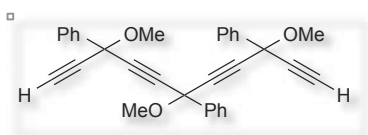
NMR chemical shifts  $\delta$  are in ppm with positive values to high frequency relative to the tetramethylsilane reference. Coupling constants  $J$  are in Hertz. UV-Visible wavelength  $\lambda$  are in nm,  $\epsilon$  extinction molar coefficients are in L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> and IR frequencies  $\nu$  and  $\delta$  are given in cm<sup>-1</sup>.



For compounds previously described in the literature, only  $^1\text{H}$  NMR was performed for purity control and the corresponding bibliographic references are given.

### Experimental procedures and characterizations.

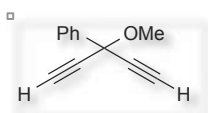
#### (3,6,9-trimethoxy-6,9-diphenylundeca-1,4,7,10-tetrayn-3-yl)benzene **20a**<sup>30</sup>



A solution of **73'** (1.73 g, 2.87 mmol) in methanol (100 mL) was treated at r.t. with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3.96 g, 28.7 mmol). The resulting mixture was stirred for 3 h at r.t., then distilled water (60 mL) was added and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a pale yellow paste (1.124 g, 2.45 mmol, 85 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.77$  (s, 2H,  $\equiv\text{C-H}$ ), 3.50-3.62 (m, 9H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.32-7.43 (m, 9H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.71-7.83 (m, 6H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

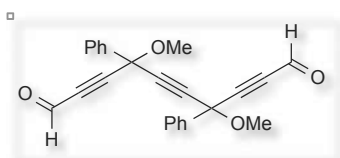
#### (3-methoxypenta-1,4-diyne-3-yl)benzene **28a**<sup>30</sup>



A solution of **72'** (600 mg, 2.48 mmol) in methanol (50 mL) was treated at r.t. with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.71 g, 12.4 mmol). The resulting mixture was stirred for 4 h at r.t., then distilled water (30 mL) was added and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a pale yellow paste (360 mg, 2.12 mmol, 85 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.78$  (s, 2H,  $\equiv\text{C-H}$ ), 3.54 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.37-7.40 (m, 3H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.77-7.80 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

#### 4,7-dimethoxy-4,7-diphenyldeca-2,5,8-triynedial **29a**<sup>44</sup>

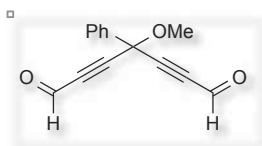


A solution of **76** (1.07 g, 2.86 mmol) in DCE (70 mL) was treated at r.t. with IBX (4.0 g, 14.3 mmol). The resulting mixture

was refluxed for 8 h, before filtration through celite® at 0 °C and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure yellow paste (960 mg, 2.58 mmol, 90 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.57, 3.58 (2s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 7.39-7.45 (m, 6H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.67-7.75 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.33 (s, 2H, -CHO).

**4-methoxy-4-phenylhepta-2,5-diynedial **34a****



A solution of **75** (200 mg, 0.87 mmol) in DCE (30 mL) was treated at r.t. with IBX (1.22 g, 13.0 mmol). The resulting mixture was refluxed for 8 h, before filtration through celite® at 0 °C and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow paste (190 mg, 0.84 mmol, 96 %).

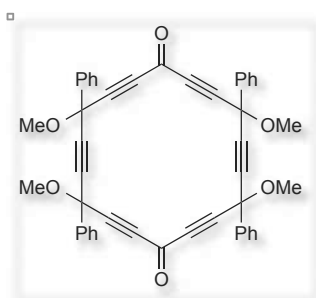
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.60 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 7.42-7.46 (m, 3H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.68-7.71 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.33 (s, 2H, -CHO).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 54.31 (-OCH<sub>3</sub>), 72.01 (>C(OCH<sub>3</sub>)-), 85.29, 89.29 (-C≡C-), 126.45, 129.11 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.11 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.91 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 175.71 (-CHO).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 195.0 (100) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 227.1 (40) [M+H]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>: 227.0708, found: 227.0717.

**4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-dione **48**<sup>44</sup>**

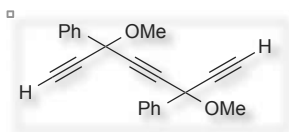


A solution of **68p** (200 mg, 0.29 mmol, Scheme 32, Chapter 2) in distilled DCM (40 mL) was treated at 0 °C with MnO<sub>2</sub> (796 mg, 9.26 mmol). The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and for 2.5 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure to afford the expected product as a spectroscopically pure light yellow solid (169 mg, 0.25 mmol, 85 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.44-3.62 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.25-7.44 (m, 12H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.63-7.73 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

## Experimental Section

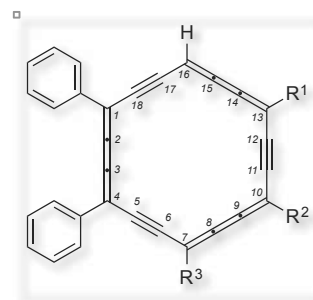
### (3,6-dimethoxy-6-phenylocta-1,4,7-triyn-3-yl)benzene **50**<sup>30</sup>



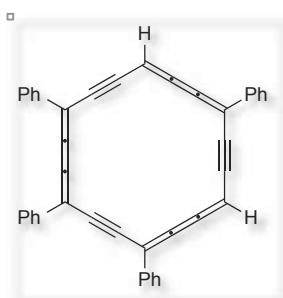
A solution of **76'** (8.96 g, 19.5 mmol) in methanol (100 mL) was treated at r.t. with  $K_2CO_3$  (13.5 g, 97.7 mmol). The resulting mixture was stirred for 3 h at r.t., then distilled water (70 mL) was added to the mixture and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $Et_2O$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $EtOAc$ : 9/1) afforded the expected compound as a white powder (5.80 g, 18.4 mmol, 94 %).

$^1H$  NMR (400 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.92 (s, 2H,  $\equiv C-H$ ), 3.72 (s, 6H,  $-OCH_3$ ), 7.48-7.53 (m, 6H,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_5$ ), 7.95-7.99 (m, 4H,  $o$ - $C_6H_5$ ).

The following numbering was used for **67m**, **67p** and **67p'**:



### 1,4,7,13-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn **67m**



A solution of **68m** (90 mg, 0.13 mmol) in distilled DCM (20 mL) was treated at  $-78$  °C with  $SnCl_2$  (245 mg, 1.29 mmol) and  $HCl \cdot Et_2O$  (1.3 mL, 2.6 mmol). The resulting mixture was allowed to warm up to  $-45$  °C under stirring (red coloration of the solution), then it was stirred at r.t. for 30 min before treatment with aqueous 1 M NaOH (2.6 mL). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 85/15) followed by washings with distilled pentane afforded the expected compound as a violet solid (13 mg, 18 % yield).

$^1H$  NMR (300 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.67-7.76 (m, 4H,  $p$ - $C_6H_5$ ), 7.91-8.04 (m, 8H,  $m$ - $C_6H_5$ ), 9.50-9.57 (m, 8H,  $o$ - $C_6H_5$ ), 9.79 (s, 2H,  $C^{10,16}-H$ ).

## Experimental Section

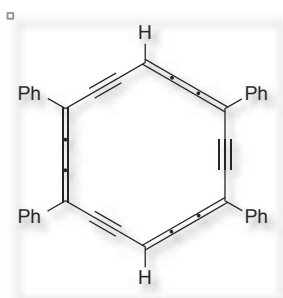
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 87.60 ( $\text{C}^{10,16}$ ), 103.96 ( $\text{C}^{13}$ ), 106.02 ( $\text{C}^{1,7}$ ), 106.84 ( $\text{C}^4$ ), 117.45, 117.73, 119.02, 119.94, 122.36, 123.81 ( $\text{C}^{2,3,5,6,8,9,11,12,14,15,17,18}$ ), 129.57, 129.82, 129.92, 129.96, 130.01, 130.12, 130.16, 130.45, 130.78 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 138.96, 139.76, 140.54 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 526.2 (100)  $[\text{M}]^+$ , 565.1 (5)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

HR-MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{42}\text{H}_{22}$ : 526.1722, found: 526.1695.

UV-Visible ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 438 nm.

### 1,4,10,13-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyne 67p



The original experimental procedure, described in 2007, was resumed and modified in three different ways.<sup>38</sup>

First way: A solution of **68p** (53 mg, 77  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (147 mg, 0.77  $\mu\text{mol}$ ). The resulting mixture was stirred for 5 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then for 20 h at r.t..

After filtration through Celite®, the solution was concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2) followed by washings with distilled pentane afforded a fraction of the *carbo*-benzene **67p** in mixture with **67p<sub>imp</sub>** as a violet solid (3 mg).

Second way: A solution of **68p** (50 mg, 73  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (140 mg, 0.74  $\mu\text{mol}$ ) and  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (0.04, 0.12 or 0.82 mL, 0.08, 0.24 or 1.64  $\mu\text{mol}$  for 1, 3 or 20 equivalents respectively). The resulting mixture was stirred at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  for 20 min, then for 2.5 h, 1 h or 20 min respectively at r.t. before treatment with aqueous 1 M NaOH (0.08, 0.24 or 1.6 mL respectively). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2 then 1/1) followed by washings with distilled pentane afforded a fraction of the *carbo*-benzene **67p** in mixture with **67p'** and **67p<sub>imp</sub>** as a violet solid (4, 4 or 8 mg).

Third way: A solution of **68p** (47 mg, 69  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (155 mg, 0.82  $\mu\text{mol}$ ) and  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL, 20  $\mu\text{mol}$ ). The reaction mixture was allowed to warm up to  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  under stirring before treatment with aqueous 1 M NaOH (20 mL) at the same temperature. After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure.

## Experimental Section

Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2 then 1/1) followed by washings with distilled pentane afforded a fraction of the *carbo*-benzene **67p** in mixture with **67p'** and with **67p<sub>imp</sub>** as a violet solid (14 mg).

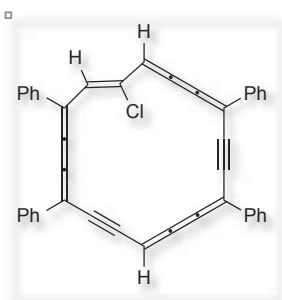
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.72 (tt, 4H, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.0 Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.98 (dd, 8H, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.3 Hz, 8.2 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.55 (dd, 8H, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.0 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.87 (s, 2H, C<sup>7,16</sup>-H).

MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 526.2 (100) [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>42</sub>H<sub>22</sub>: 526.1722, found: 526.1763.

UV-Visible (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 443 nm.

### 15-chloro-1,4,10,13-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9-hexaen-5,11,17-triyn-67p'

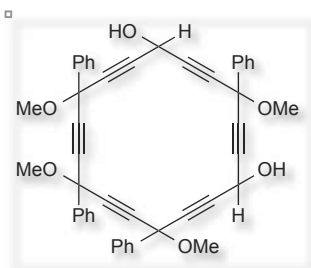


Although it could not be isolated in the pure state, the chlorinated derivative **67p'** could be partially characterized by <sup>1</sup>H NMR and MS from the isolated mixtures.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.80-6.82, 7.11-7.13, 7.64-7.69 (m, 6H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.82-7.92 (m, 8H, *o*-, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.82-8.83 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.19-9.22 (m, 3H, unidentified C<sup>7,16,18</sup>-H and *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.28-9.30 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.44 (s, 1H, unidentified C<sup>7,16,18</sup>-H), 10.55 (s, 1H, unidentified C<sup>7,16,18</sup>-H).

MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 562.1 (35) [M+HCl]<sup>+</sup>.

### 4,10,13,16-tetramethoxy-4,10,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,7-diol 68m



First method: A solution of **28a** (76 mg, 0.45 mmol) in distilled THF (30 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.36 mL, 0.90 mmol). The resulting mixture was stirred at -78 °C for 30 min and for 30 min at r.t., then it was added simultaneously with a solution of **70** (230 mg, 0.45 mmol) in distilled THF (30 mL) into a schlenk flask containing THF (70 mL) at -78 °C under stirring. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. over 18 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel

## Experimental Section

chromatography (Pentane/Acetone: 9/1, 8/2, then 7/3) afforded a fraction of the expected compound with unknown impurities as a yellow paste (15 mg).

**Second method:** A solution of **20a** (610 mg, 1.33 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at 0 °C with ethylmagnesium bromide (0.93 mL, 2.79 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 °C and for 20 min at r.t., before addition of a solution of CeCl<sub>3</sub> (722 mg, 2.93 mmol) in distilled THF (10 mL) at 0 °C. The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 °C, then a solution of **34a** (300 mg, 1.33 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at 0 °C and the resulting mixture was stirred at 0 °C for 1.5 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a white powder (110 mg, 0.16 mmol, 12 % yield).

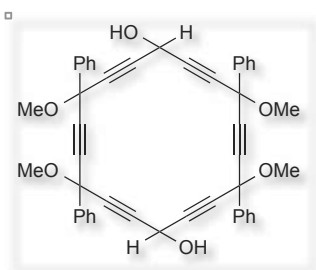
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.82-3.04 (m, 2H, -OH), 3.34-3.69 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 5.19-5.42 (m, 2H, >CH(OH)) 7.28-7.47 (m, 12H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.60-7.85 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.31, 52.35 (>CH(OH)), 53.36-53.63 (-OCH<sub>3</sub>), 71.70-72.17 (>C(OCH<sub>3</sub>-)), 81.93-84.76 (-C≡C-), 126.54-126.66, 128.58-128.68 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.15-129.29 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.13-139.58 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 653.2 (100) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 667.2 (20) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 684.2 (10) [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>: 684.2512, found: 684.2532.

### 4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol **68p**



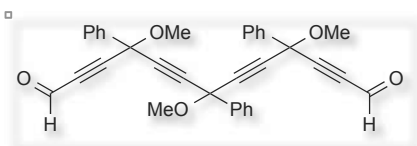
A solution of **50** (530 mg, 1.69 mmol) in distilled THF (50 mL) was treated at 0 °C with ethylmagnesium bromide (1.2 mL, 3.6 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 °C and for 2 h at r.t., then it was transferred into a flask filled with distilled THF (450 mL) under stirring at 0 °C simultaneously with a solution of **29a** (630 mg, 1.69 mmol) in distilled THF (50 mL). The resulting mixture was stirred at 0 °C for 2 h and 20 h at r.t.. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel

## Experimental Section

chromatography (Pentane/EtOAc: 8/2 then 7/3) afforded the expected compound as a white powder (380 mg, 0.55 mmol, 32 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.37\text{-}3.43$  (m, 2H, -OH), 3.44-3.68 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 5.19-5.39 (m, 2H, >CH(OH)) 7.29-7.46 (m, 12H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.62-7.88 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

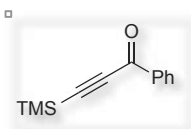
### 4,7,10-trimethoxy-4,7,10-triphenyltrideca-2,5,8,11-tetraynedial **70**



A solution of **74** (318 mg, 0.61 mmol) in DCE (50 mL) was treated at r.t. with IBX (860 mg, 3.07 mmol). The resulting mixture was refluxed for 8 h, before filtration through celite® at 0 °C and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow paste (300 mg, 0.58 mmol, 95 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.56$  (s, 9H, -OCH<sub>3</sub>), 7.36-7.45 (m, 9H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.68-7.78 (m, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.30 (s, 2H, -CHO).

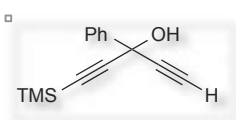
### 1-phenyl-3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-one **71**<sup>30</sup>



A solution of *bis*-trimethylsilylacetylene (19.1 g, 0.112 mol) in distilled DCM (100 mL) was treated at 0 °C with benzoyl chloride (13 mL, 0.112 mol) and AlCl<sub>3</sub> (15.0 g, 0.112 mol). The resulting mixture was stirred 15 min at 0 °C and 3 h at room temperature (r.t.), then ice (25 g) was added to the solution cooled at 0 °C. After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5) afforded the expected compound as a pale yellow liquid (20.08 g, 99.2 mmol, 88 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.26$  (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.38-7.44 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50-7.54 (m, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.06-8.10 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### 3-phenyl-1-(trimethylsilyl)penta-1,4-diyne-3-ol **72**<sup>30</sup>



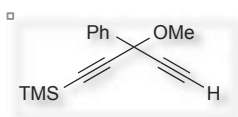
A solution of **71** (6.0 g, 29.7 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at 0 °C with ethynylmagnesium bromide (72 mL, 36 mmol). The resulting mixture was stirred at 0 °C for 1 h and for 18 h at r.t.. After

## Experimental Section

treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 9/1) afforded the expected compound as a yellow oil (5.90 g, 25.9 mmol, 87 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.21$  (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.74 (s, 1H,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3.65 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 7.32-7.43 (m, 3H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.77-7.82 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

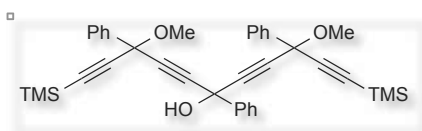
### (3-methoxy-3-phenylpenta-1,4-diyne-1-yl)trimethylsilane **72**<sup>30</sup>



A solution of **72** (5.90 g, 25.9 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (10.3 mL, 25.8 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then methyl iodide (4.8 mL, 77.1 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  under stirring, then dimethylsulfoxide (1.84 mL, 25.9 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 17 h. After treatment with distilled water and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow oil (6.28 g, 25.9 mmol, quantitative yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.74 (s, 1H,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3.50 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.34-7.39 (m, 3H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.74-7.79 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### [6-hydroxy-3,9-dimethoxy-3,6,9-triphenyl-11-(trimethylsilyl)undeca-1,4,7,10-tetraen-1-yl]trimethylsilane **73**<sup>30</sup>



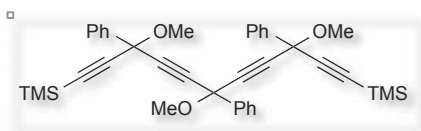
A solution of **72'** (2.10 g, 8.66 mmol) in distilled THF (40 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (3.40 mL, 8.5 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then benzoyl chloride (0.48 mL, 4.13 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 15 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and for 3 h at r.t.. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a yellow oil (1.70 g, 2.89 mmol, 70 % yield).



## Experimental Section

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.21-0.26 (m, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.00-3.07 (m, 1H, -OH), 3.45-3.53 (m, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 7.31-7.45 (m, 9H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70-7.84 (m, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

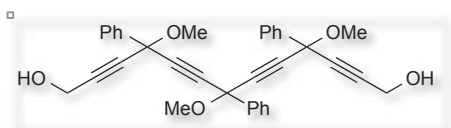
Trimethyl[3,6,9-trimethoxy-3,6,9-triphenyl-11-(trimethylsilyl)undeca-1,4,7,10-tetrayn-1-yl]silane **73**<sup>30</sup>



A solution of **73** (1.69 g, 2.87 mmol) in distilled THF (70 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (1.26 mL, 3.15 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C, then methyl iodide (0.53 mL, 8.51 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to -25 °C under stirring, then dimethylsulfoxide (0.20 mL, 2.82 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 17 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale brown-orange paste (1.73 g, 2.87 mmol, quantitative yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.22 (s, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.46-3.60 (m, 9H, -OCH<sub>3</sub>), 7.32-7.40 (m, 9H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.72-7.80 (m, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

4,7,10-trimethoxy-4,7,10-triphenyltrideca-2,5,8,11-tetrayne-1,13-diol **74**



A solution of **20a** (700 mg, 1.53 mmol) in distilled THF (50 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (1.5 mL, 3.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 15 min at -78 °C and for 1 h at r.t., then a suspension of *para*-formaldehyde (137 mg, 4.57 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at -78 °C. The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 20 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 8/2 then 75/25) afforded the expected compound as a light brown paste (320 mg, 0.62 mmol, 40 %).

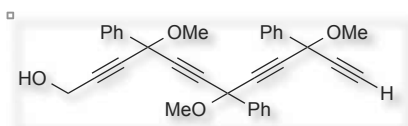
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.37 (bs, 2H, -OH), 3.47-3.57 (m, 9H, -OCH<sub>3</sub>), 4.33 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>OH), 7.31-7.43 (m, 9H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.70-7.80 (m, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 50.85 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 53.27, 53.55 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.90, 72.08 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 82.39, 84.25, 84.90, 85.72 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.51, 126.61, 128.49, 128.63 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 128.98, 129.12 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 139.45-139.86 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 487.1 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 536.2 (35)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{O}_5$ : 518.2093, found: 518.2102.

4,7,10-trimethoxy-4,7,10-triphenyldodeca-2,5,8,11-tetrayn-1-ol **74**<sub>bis</sub>



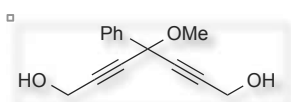
By-product obtained during the synthesis of **74** and isolated as a pure fraction upon silica gel chromatography purification (140 mg, 0.29 mmol, 19 % yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.05 (bs, 1H,  $-\text{OH}$ ), 2.81 (s, 1H,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3.48-3.61 (m, 9H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.33 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.31-7.48 (m, 9H,  $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.71-7.81 (m, 6H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 51.06 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 53.35, 53.43, 53.63 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.80, 71.92, 72.10 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 75.49 ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 80.77-85.45 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.54, 126.66, 128.55-128.61 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.02, 129.11, 129.16 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 139.54-139.91 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 457.1 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 506.2 (10)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

4-methoxy-4-phenylhepta-2,5-diyne-1,7-diol **75**



A solution of **28a** (200 mg, 1.18 mmol) in distilled THF (15 mL) was treated at  $-78$  °C with *n*-butyllithium (1.1 mL, 2.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78$  °C and for 20 min at r.t., then a suspension of *para*-formaldehyde (106 mg, 3.53 mmol) in distilled THF (5 mL) was added at  $-78$  °C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 19 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 6/4, then 4/6) afforded the expected compound as a light brown paste (200 mg, 0.87 mmol, 73 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.23 (t,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.0$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.45 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.32 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 5.8$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.31-7.39 (m, 3H,  $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.71-7.74 (m, 2H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

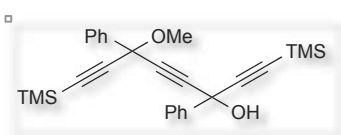
## Experimental Section

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 50.82$  ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 53.00 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.81 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 82.85, 85.46 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.58, 128.54 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.03 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 139.74 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 199.0 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 216.0 (80)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{NH}_4]^+$ , 248.1 (5)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ : 230.0943, found: 230.0942.

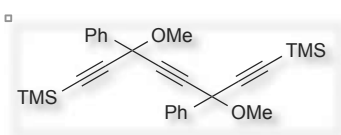
### [3-hydroxy-6-methoxy-3,6-diphenyl-8-(trimethylsilyl)octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **76**<sup>30</sup>



A solution of **72** (5.26 g, 21.7 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at 0 °C with ethylmagnesium bromide (9.0 mL, 27.4 mmol). The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C, then **71** (5.56 g, 27.5 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and for 18 h at r.t.. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 95/5) afforded the expected compound as a brown oil (8.69 g, 19.5 mmol, 89 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.02 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 3.50-3.51 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.36-7.40 (m, 6H,  $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.77-7.83 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

### [3,6-dimethoxy-3,6-diphenyl-8-(trimethylsilyl)octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **76**<sup>30</sup>

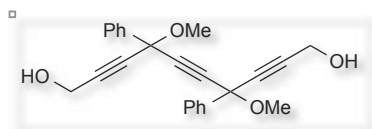


A solution of **76** (8.69 g, 19.5 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (7.8 mL, 19.5 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C, then methyl iodide (3.7 mL, 59.4 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to -25 °C under stirring, then dimethylsulfoxide (1.4 mL, 19.7 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with distilled water and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure yellow paste (8.96 g, 19.5 mmol, quantitative yield).

## Experimental Section

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.22$  (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.50, 3.51 (2s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.34-7.38 (m, 6H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.74-7.78 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

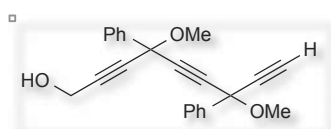
### 4,7-dimethoxy-4,7-diphenyldeca-2,5,8-triyn-1,10-diol **77**<sup>44</sup>



A solution of **50** (1.0 g, 3.18 mmol) in distilled THF (30 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (2.80 mL, 7.0 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and for 20 min at r.t., then a suspension of *para*-formaldehyde (290 mg, 9.67 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 20 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 6/4, then 1/1) afforded the expected compound as a brown paste (1.07 g, 2.86 mmol, 90 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$ -1.71 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.51, 3.52 (2s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.32-4.45 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.32-7.42 (m, 6H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.70-7.77 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

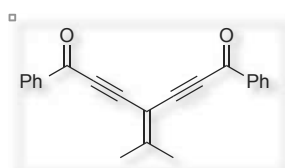
### 4,7-dimethoxy-4,7-diphenylnona-2,5,8-triyn-1-ol **77**<sub>bis</sub><sup>44</sup>



By-product obtained during the synthesis of **77** and isolated as a pure fraction upon silica gel chromatography purification (77 mg, 0.22 mmol, 7 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70$  (bs, 1H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.90 (s, 1H,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3.50 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.35 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.30-7.40 (m, 6H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.72-7.76 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

### 1,7-diphenyl-4-(propan-2-ylidene)hepta-2,5-diyne-1,7-dione **88**



**First step:** A solution of **91** (438 mg, 1.33 mmol) in distilled DCM (20 mL) was treated at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  with triethylamine (0.93 mL, 6.63 mmol) and mesyl chloride (0.26 mL, 3.32 mmol). The resulting mixture was stirred for 2 h at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , then it was diluted with DCM (20 mL). After

## Experimental Section

successive treatments with distilled water, saturated aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub>, 1 N aqueous solution of HCl and extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure.

Second step: A solution of the crude product obtained from the first step in CHCl<sub>3</sub> (40 mL) was treated at r.t. with silica (4 g). The resulting mixture was stirred for 4 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a pale yellow powder (412 mg, 1.32 mmol, 99 % yield).

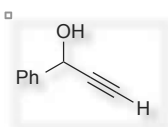
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.33 (s, 6H, =C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.46-7.56 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.59-7.69 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.13-8.25 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.15 (=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 87.98, 90.03 (-C≡C-), 98.79 (=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 128.66 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.48 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134.16 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 136.78 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 169.63 (>C=), 177.43 (>C=O).

MS (DCI/NH<sub>3</sub>): *m/z* (%): 313.1 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>: 313.1229, found: 313.1226.

### 1-phenylprop-2-yn-1-ol 89



A solution of benzaldehyde (2.0 mL, 19.7 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at 0 °C with ethynylmagnesium bromide (51 mL, 59.1 mmol). The resulting mixture was stirred at 0 °C for 1 h and for 19 h at r.t.. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 95/5) afforded the expected compound as a pale yellow powder (2.60 g, 19.7 mmol, quantitative yield).

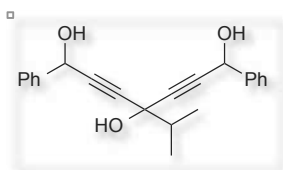
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 (bs, 1H, -OH), 2.67 (s, 1H, ≡C-H), 5.46 (d, <sup>4</sup>J(H-H) = 2.2 Hz, 1H, -CHOH), 7.31-7.43 (m, 3H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.53-7.58 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.32 (>C(OH)(Ph)), 74.80 (-C≡C-H), 83.45 (-C≡C-H), 126.56 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.49 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.61 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.95 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

MS (DCI/NH<sub>3</sub>): *m/z* (%): 115.1 (100) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 132.1 (20) [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O: 132.0575, found: 132.0573.

1,7-diphenyl-4-(propan-2-yl)hepta-2,5-diyne-1,4,7-triol **90**



A solution of **89** (2.60 g, 19.7 mmol) in distilled THF (50 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with *n*-butyllithium (15.8 mL, 39.5 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 20 min at r.t., then methyl isobutyrate (1.13 mL, 9.86 mmol) was added at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 22 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 8/2, 7/3, then 6/4) afforded the expected compound as a yellow oil (1.71 g, 5.11 mmol, 52 % yield).

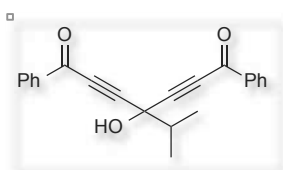
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.11 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 6.7\text{ Hz}$ , 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.70 (bs, 1H,  $-\text{OH}$ ), 2.10 (hept,  $^3J(\text{H-H}) = 6.7\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.65 (bs, 2H,  $-\text{OH}$ ), 5.50 (s, 2H,  $-\text{CHOH}$ ), 7.32-7.41 (m, 6H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.48-7.56 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.47 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.57, 39.59 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 64.48 ( $>\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})$ ), 67.98 ( $>\text{C}(\text{OH})(i\text{Pr})$ ), 84.00, 86.03, 86.06 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.68 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.48 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.65 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.05, 140.08 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**MS** (DCI/ $\text{NH}_3$ ): *m/z* (%): 299.1 (100)  $[\text{M}-2\text{H}_2\text{O}+2\text{H}]^+$ , 317.2 (10)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ): *m/z*:  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2$ : 317.1542, found: 317.1540.

4-hydroxy-1,7-diphenyl-4-(propan-2-yl)hepta-2,5-diyne-1,7-dione **91**



A solution of **90** (1.71g, 5.11 mmol) in DCE (125 mL) was treated at r.t. with IBX (8.50 g, 30.4 mmol). The resulting mixture was refluxed for 4 h, then another portion of IBX (916 mg, 3.27 mmol) was added.

The resulting mixture was refluxed for 1.5 h, before filtration through celite® at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  and concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 9/1) afforded the expected compound as a yellow solid (1.52 g, 4.60 mmol, 90 %).

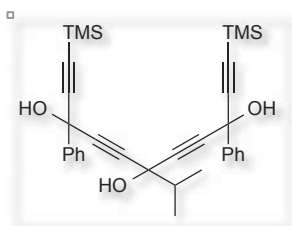
**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.28 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.39 (hept,  $^3J(\text{H-H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.82 (bs, 1H,  $-\text{OH}$ ), 7.34-7.50 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.52-7.63 (m, 2H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.03-8.17 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 17.37 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.65 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.04 ( $>\text{C}(\text{OH})(i\text{Pr})$ ), 81.70, 91.10 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 128.62 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.57 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 134.52 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 136.09 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 177.47 ( $>\text{C}=\text{O}$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 313.1 (80)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 331.1 (45)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3$ : 331.1334, found: 331.1333.

6-[3-hydroxy-3-phenyl-5-(trimethylsilyl)penta-1,4-diyne-1-yl]-7-methyl-3-phenyl-1-(trimethylsilyl)octa-1,4-diyne-3,6-diol **92**



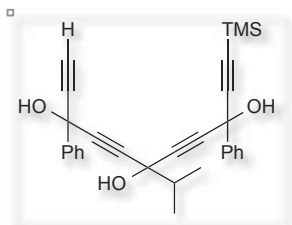
A solution of trimethylsilylacetylene (0.13 mL, 0.90 mmol) in distilled THF (5 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (0.37 mL, 0.90 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and for 20 min at r.t., before addition of a solution of **91** (150 mg, 0.45 mmol) in distilled THF (5 mL) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The reaction mixture

was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 9/1, 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a light yellow paste (75 mg, 0.14 mmol, 31 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.21 (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.06-1.18 (m, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.14 (hept,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.99-3.16 and 3.20-3.34 (2m, 3H,  $-\text{OH}$ ), 7.30-7.43 (m, 6H,  $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.72-7.83 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 509.1 (60)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 526.1 (10)  $[\text{M}]^+$ .

3,9-diphenyl-6-(propan-2-yl)-1-(trimethylsilyl)undeca-1,4,7,10-tetrayne-3,6,9-triol **92<sub>bis</sub>**

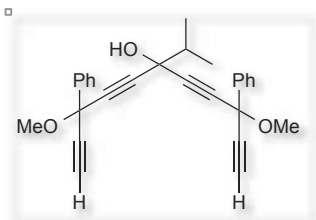


By-product obtained during the synthesis of **92** and isolated as a pure fraction upon silica gel chromatography purification (30 mg, 31  $\mu\text{mol}$ , 6 % yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.20 (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.11 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.13 (hept.,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.75 (s, 1H,  $\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2.94-3.10, 3.12-3.24 and 3.28-3.41 (3m, 3H,  $-\text{OH}$ ), 7.29-7.43 (m, 6H,  $m\text{-}, p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.72-7.82 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

**MS** (DCI/NH<sub>3</sub>): *m/z* (%): 437.1 (60) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 454.1 (10) [M]<sup>+</sup>.

3,9-dimethoxy-3,9-diphenyl-6-(propan-2-yl)undeca-1,4,7,10-tetrayn-6-ol **93**



A solution of **96** (405 mg, 0.73 mmol) in methanol (25 mL) was treated at r.t. with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (680 mg, 4.92 mmol). The resulting mixture was stirred for 3 h at r.t., then distilled water (10 mL) was added and the methanol was removed under reduced pressure.

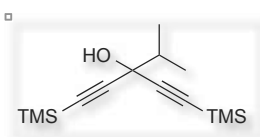
After extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5) afforded the expected compound as a pale yellow paste (275 mg, 0.67 mmol, 91 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10-1.21 (m, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.09-2.25 (m, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.54 (bs, 1H, -OH), 2.76 (s, 2H, ≡C-H), 3.53 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 7.33-7.43 (m, 6H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.72-7.80 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.57 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 39.86 (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 53.38 (-OCH<sub>3</sub>), 68.08 (>C(*i*Pr)OH), 71.71 (>C(OMe)(Ph)), 75.23 (-C≡C-H), 81.03, 81.91, 86.11, 86.20 (-C≡C-), 126.57, 128.58 (*o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.07 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 139.83 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 364.1 (85) [M-*i*PrH+NH<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup>, 428.2 (100) [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

4-methyl-1-(trimethylsilyl)-3-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]pent-1-yn-3-ol **94**



A solution of trimethylsilylacetylene (2.2 mL, 15.6 mmol) in distilled THF (30 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (6.2 mL, 15.6 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 20 min at r.t., then methyl isobutyrate (0.71 mL, 6.19 mmol) was added at -78 °C. The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 20 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Ethyl Acetate: 95/5) afforded the expected compound as a colorless oil (1.59 g, 5.96 mmol, 96 % yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.19 (s, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 6.7 Hz, 6H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.01 (hept, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 6.7 Hz, 1H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).



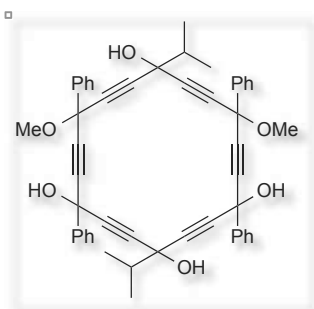
## Experimental Section

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.08$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 17.47 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.85 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 68.50 ( $>\text{C}(\text{iPr})\text{OH}$ ), 88.83, 104.53 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ).

MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%): 223.1 (100)  $[\text{M}-\text{iPr}]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ : 266.1522, found: 266.1527;  $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Si}_2$ : 249.1495, found: 249.1506.

### 10,16-dimethoxy-1,7,10,16-tetraphenyl-4,13-bis(propan-2-yl)cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,4,7,13-tetrol **95**



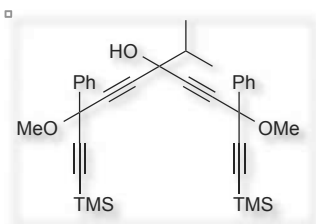
A solution of hexamethyldisilazane (1.4 mL, 6.71 mmol) in distilled THF (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (2.50 mL, 6.25 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then a solution of **93** (275 mg, 0.67 mmol) in distilled THF (25 mL) was added at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting mixture was stirred for 1 h at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then it was transferred into a flask filled with THF (150 mL) at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  simultaneously with a solution of **91** (225 mg, 0.68 mmol) in distilled THF (50 mL). The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a yellow paste (220 mg, 0.30 mmol, 44 % yield).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.03$ -1.21 (m, 12H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.06-2.38 (m, 2H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.49-3.29 (m, 4H,  $-\text{OH}$ ), 3.32-3.65 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.28-7.45 (m, 12H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.62-7.84 (m, 8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.45$ -17.66 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 39.62-40.05 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.42-53.52 ( $-\text{OCH}_3$ ), 65.02-65.26 ( $>\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})$ ), 67.94-68.07 ( $>\text{C}(\text{iPr})\text{OH}$ ), 71.91-71.96 ( $>\text{C}(\text{OMe})(\text{Ph})$ ), 81.51- 86.98 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 125.92-126.65 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.59-128.74 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.06-129.14 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 139.35-141.13 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 758.2 (75)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

6-methoxy-3-[3-methoxy-3-phenyl-5-(trimethylsilyl)penta-1,4-diyn-1-yl]-2-methyl-6-phenyl-8-(trimethylsilyl)octa-4,7-diyn-3-ol 96



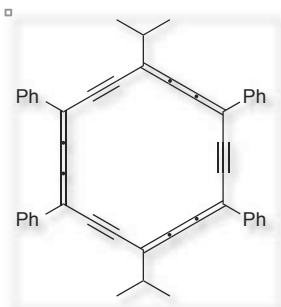
A solution of **72'** (520 mg, 2.15 mmol, Scheme 32 Chapter 2) in distilled THF (20 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with *n*-butyllithium (0.86 mL, 2.15 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 20 min at r.t., before addition of a solution of methyl isobutyrate (0.11 mL, 0.98 mmol) at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 22 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a light yellow paste (505 mg, 0.91 mmol, 93 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.21$  (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.09-1.20 (m, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.08-2.26 (m, 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.51-2.60 (m, 1H,  $-\text{OH}$ ), 3.49 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.30-7.43 (m, 6H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.70-7.79 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.12$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 17.52 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 40.15 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 53.20 ( $-\text{OCH}_3$ ), 68.08 ( $>\text{C}(\text{iPr})\text{OH}$ ), 72.13 ( $>\text{C}(\text{OMe})(\text{Ph})$ ), 82.21, 86.11 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 92.37 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS}$ ), 101.69 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TMS}$ ), 126.75, 128.48 (*o*-, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.91 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 140.04 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**MS** (DCI/ $\text{NH}_3$ ): *m/z* (%): 523.1 (75)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_4+\text{H}]^+$ , 540.2 (60)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{NH}_4]^+$ , 572.2 (45)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

1,4,10,13-tetraphenyl-7,16-bis(propan-2-yl)cyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-98



A solution of **95** (40 mg, 54.0  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (40 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (180 mg, 0.95 mmol) and  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (0.54 mL, 0.27 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 40 min at r.t., before treatment with aqueous 1 M  $\text{NaOH}$  (1.1 mL). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2, then

1/1) followed by washings with distilled pentane afforded a violet solid (13 mg). Due to the very poor solubility in organic solvents, only MS, UV-Visible and XRD characterizations could be used to confirm the structure of the expected compound.

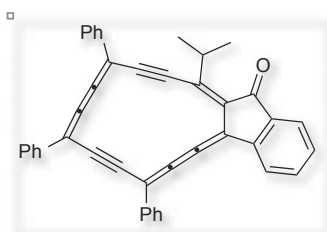
**MS** (MALDI-TOF/DCTB): 610.3 (100)  $[M]^+$ .

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $[M]^+$  calculated for  $C_{48}H_{34}$ : 610.2661, found: 610.2698.

**UV-Visible** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max} = 446$  nm.

**XR cristallography**: the structure of **98** was confirmed by XRD analysis of a single crystal deposited from a chloroform solution at r.t..

### 7,10,13-triphenyl-16-(propan-2-yl)-17H-cyclotetradeca[a]inden-17-one **99b**



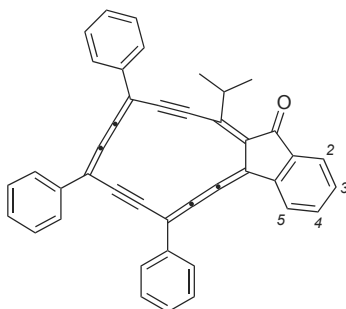
First step: A solution of impure **101** (74 mg) in distilled DCM (15 mL) was treated at 0 °C with triethylamine (0.32 mL, 2.30 mmol) and mesyl chloride (0.18 mL, 2.33 mmol). The resulting mixture was stirred for 2 h at 0 °C, then was diluted with DCM (20 mL).

After successive treatments with distilled water, saturated aqueous solution of  $NaHCO_3$ , 1 N aqueous solution of HCl and extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure without going to dryness.

Second step: A solution of the crude mixture obtained from first step in chloroform (20 mL) was treated at r.t. with silica (2 g). The resulting mixture was stirred for 4 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure without going to dryness.

Third step: A solution of the crude mixture obtained from second step in distilled DCM (20 mL) was treated at -78 °C with  $SnCl_2$  (310 mg, 1.63 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 2.5 h at r.t., before filtration through celite® and silica gel and concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2) afforded the compound **99b** as orange crystals (4 mg, 7.3  $\mu$ mol, 6 % yield).

The following numbering was used for compound **99b**:



**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.85 (d,  $^3J(\text{H-H})$  = 6.7 Hz, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.80 (m, 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.40-7.81 (m, 12H, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  and  $-\text{C}^{3,4,5}\text{H}$ ), 8.30 (d,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.6 Hz, 1H,  $-\text{C}^2\text{H}$ ), 8.64, 8.71, 8.78 (3\*d,  $3 \cdot ^3J(\text{H-H})$  = 7.4 Hz, 3\*2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , without assignment). Most of the signals in this  $^1\text{H}$  NMR spectrum could not be assigned because of the impossibility to record 2D NMR spectra due to the small amount of product available.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.12 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 31.49 ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 124.17, 124.28, 129.19, 129.31, 129.43, 129.68, 129.82, 129.88, 130.51, 134.43, 135.60, 135.95, 137.40, 137.98, 149.33 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  and  $-\text{C}^{2,3,4,5}\text{H}$ , not assigned), 196.40 ( $>\text{C}=\text{O}$ ). Most of the signals of the macrocycle in this  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  could not be assigned due to the small amount of product available.

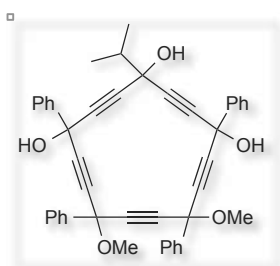
**MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ): *m/z* (%): 546.3 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ): *m/z*:  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}$ : 546.1984, found: 546.2006.

**UV-Visible**: (Toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  = 421 nm.

**XR cristallography**: the structure of **99b** was confirmed by XRD analysis of a single crystal deposited from a chloroform solution at r.t..

10,13-dimethoxy-1,7,10,13-tetraphenyl-4-(propan-2-yl)cyclopentadeca-2,5,8,11,14-pentayne-1,4,7-triol **101**



A solution of hexamethyldisilazane (0.66 mL, 3.17 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (1.20 mL, 3.00 mmol). The solution was stirred for 30 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then a solution of **50** (101 mg, 0.32 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The resulting mixture was stirred for 1 h at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ,

## Experimental Section

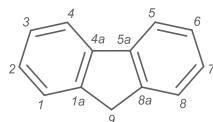
then it was transferred into a flask filled with THF (70 mL) at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  simultaneously with a solution of **91** (107 mg, 0.32 mmol) in distilled THF (20 mL). The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 19 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{EtOAc}$ : 8/2, then 7/3) afforded a fraction possibly containing the expected compound in mixture with unidentified products as a yellow paste (74 mg).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.02\text{--}1.20$  (m, 6H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.05\text{--}2.19$  (m, 1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $2.54\text{--}3.28$  (m, 2H,  $-\text{OH}$ ),  $3.33\text{--}3.70$  (m, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ),  $7.26\text{--}7.48$ ,  $7.58\text{--}7.68$ ,  $7.76\text{--}7.91$  (3\*m, 15H, *o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , without assignment).

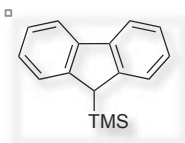
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.47\text{--}17.58$  ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $39.28\text{--}39.30$  ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $53.58\text{--}53.67$  ( $-\text{OCH}_3$ ),  $65.35\text{--}65.37$  ( $>\text{C}(\text{OH})(\text{Ph})$ ),  $68.08$  ( $>\text{C}(\text{iPr})\text{OH}$ ),  $72.22\text{--}72.34$  ( $>\text{C}(\text{OMe})(\text{Ph})$ ),  $81.43\text{--}86.48$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ),  $114,21$  (not assigned),  $125.92\text{--}140.86$  (*o*-, *m*-, *p*-, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ , without assignment),  $152.24$ ,  $167.68$ ,  $171.60$ ,  $173.60$  (not assigned).

MS (DCI/ $\text{NH}_3$ ): *m/z* (%):  $613.2$  (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ ,  $662.3$  (20)  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ .

IUPAC numerotation was used for the fluorenyl fragments (except for **109a**''):



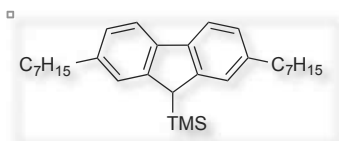
### (9H-fluoren-9-yl)trimethylsilane **103a**<sup>78</sup>



A solution of fluorene (2.505 g, 15.1 mmol) in distilled THF (70 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with *n*-butyllithium (7.5 mL, 18.8 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and trimethylsilylchloride (1.95 mL, 15.3 mmol) was added dropwise at the same temperature. The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 2 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure light yellow powder (3.55 g, 13.0 mmol, 86 % yield).

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.07$  (s, 9H,  $\text{C}^9\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ),  $3.87$  (s, 1H,  $\text{C}^9\text{H}$ ),  $7.28\text{--}7.39$  (m, 4H,  $\text{C}^{2,7}\text{H}$ ,  $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ),  $7.47\text{--}7.54$  (m, 2H,  $\text{C}^{1,8}\text{H}$ ),  $7.83\text{--}7.88$  (m, 2H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ).

(2,7-diheptyl-9H-fluoren-9-yl)trimethylsilane 103b



A solution of **107b** (630 mg, 1.75 mmol) in distilled THF (25 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.70 mL, 1.73 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C and trimethylsilylchloride (0.22 mL, 1.73 mmol) was added dropwise at the same temperature. The reaction was allowed to warm up to r.t. over 16 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure light orange paste (730 mg, 1.68 mmol, 97 % yield).

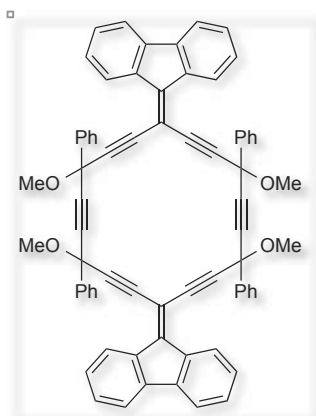
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.07 (s, 9H, C<sup>9</sup>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.27-1.37 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.66 (pseudo-quint, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.69 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 3.77 (s, 1H, C<sup>9</sup>H), 7.14 (dd, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, 2H, C<sup>3,6</sup>H), 7.28 (dd, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 0.7 Hz, 2H, C<sup>1,8</sup>H), 7.70 (dd, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 0.7 Hz, 2H, C<sup>4,5</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = -2.48 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.25 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.82-32.08 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.43 (C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 42.45 (C<sup>9</sup>), 119.33 (C<sup>4,5</sup>H), 124.14 (C<sup>3,6</sup>H), 125.70 (C<sup>1,8</sup>H), 138.33 (C<sup>4a,5a</sup>), 140.47 (C<sup>2,7</sup>), 145.85 (C<sup>1a,8a</sup>).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 434.3 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>Si: 435.3447, found: 435.3453.

9-[10-(9H-fluoren-9-ylidene)-4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-ylidene]-9H-fluorene 105a



First method: A solution of **103a** (276 mg, 1.00 mmol) in distilled THF (15 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.40 mL, 0.98 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then a solution of **48** (220 mg, 0.32 mmol) in distilled THF (15 mL) was added dropwise at the same temperature. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution and

## Experimental Section

---

extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 8/2, then 75/25) afforded a fraction of the expected compound in mixture with unidentified by-products (120 mg).

**Second method:** A solution of **103a** (141 mg, 0.51 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (20 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.20 mL, 0.51 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 20 min at r.t., then a solution of **48** (175 mg, 0.26 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (20 mL) was added dropwise at -78 °C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 13 h. After treatment with a saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl solution and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 8/2, then 7/3) afforded the expected product as a yellow powder (116 mg, 0.12 mmol, 46 % yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.67-3.87 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 6.87-7.16 (m, 4H, =C<sup>2,7</sup>H), 7.23-7.38 (m, 4H, =C<sup>3,6</sup>H), 7.43-7.52 (m, 12H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.52-7.65 (m, 4H, =C<sup>4,5</sup>H), 7.85-8.01 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.03-8.38 (m, 4H, =C<sup>1,8</sup>H).

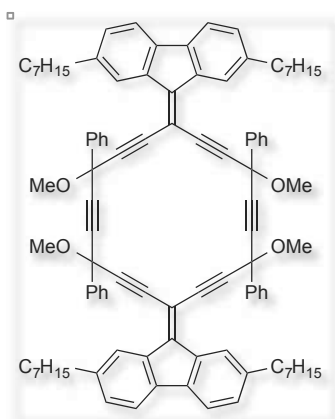
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.77-54.02 (-OCH<sub>3</sub>), 72.80-72.88 (>C(OMe)(Ph)), 84.63-85.38 (C(OMe)-C≡C-C(OMe)), 94.92- 95.17 (=C-C≡C-), 98.23-98.29 (C=C<sup>9</sup>), 119.61-119.74 (C<sup>4,5</sup>H), 125.55-125.62 (C<sup>1,8</sup>H), 126.65-126.69 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.53-127.65 (C<sup>2,7</sup>H), 128.80 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.12-129.24 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.24-130.29 (C<sup>3,6</sup>H), 136.86-136.95 (C<sup>1a,8a</sup>), 139.36-139.60 (C<sup>4a,5a</sup>), 140.49-140.56 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147.71-148.44 (C<sup>9</sup>).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 999.3 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>72</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>Na: 999.3450, found: 999.3475.

**UV-Visible** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 273 (76600), 377 nm (82700).

9-[10-(2,7-diheptyl-9H-fluoren-9-ylidene)-4,7,13,16-tetramethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-ylidene]-2,7-diheptyl-9H-fluorene **105b**



A solution of **103b** (335 mg, 0.77 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (15 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.31 mL, 0.77 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 20 min at r.t., then a solution of **48** (250 mg, 0.37 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added dropwise at -78 °C. The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 7 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed

with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane, then Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as orange crystals (260 mg, 0.19 mmol, 51% yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88-0.91 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22-1.32 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.46-1.52 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.36-2.48 (m, 8H, C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 3.60-3.84 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.16 (m, 4H, C<sup>3,6</sup>H), 7.34-7.49 (m, 16H, C<sup>4,5</sup>H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.87-7.95 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.23-8.33 (m, 4H, C<sup>1,8</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.21-14.25 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.80-31.99 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 36.27-36.36 (C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 53.74-53.85 (-OCH<sub>3</sub>), 72.82-72.97 (>C(OMe)(Ph)), 84.77-85.65 (C(OMe)-C≡C-C(OMe)), 94.98-95.16 (=C-C≡C-), 97.59-97.62 (>C=C<sup>9</sup><), 119.15-119.20 (C<sup>4,5</sup>H), 125.81-125.88 (C<sup>1,8</sup>H), 126.60-126.80 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.70-128.78 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.98-129.17 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.42-130.49 (C<sup>3,6</sup>H), 137.32-137.36 (C<sup>1a,8a</sup>), 138.54-138.58 (C<sup>4a,5a</sup>), 139.04-140.02 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 142.54-142.58 (C<sup>2,7</sup>), 147.72-148.19 (C<sup>9</sup>).

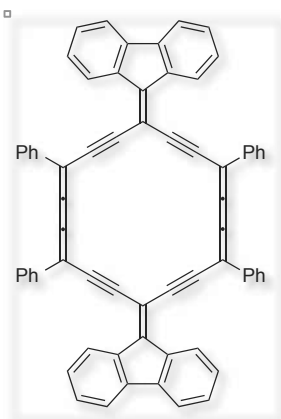
**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 1337.8 (100) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 1368.9 (80) [M]<sup>+</sup>, 1392.8 (75) [M+Na]<sup>+</sup>, 1408.8 (60) [M+K]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>100</sub>H<sub>104</sub>O<sub>4</sub>Na: 1391.7832, found: 1391.7916.

**IR**: ν = 3062-3030 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2953-2827 (s, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 2212 (w, C≡C), 1716 (w, ν<sub>exo</sub>(C=C)), 1670-1609 (w, C=C), 1463-1450 (m, C=C), 1227 (s, ν<sub>s</sub>(C-O)), 1068 (s, ν<sub>as</sub>(C-O)).



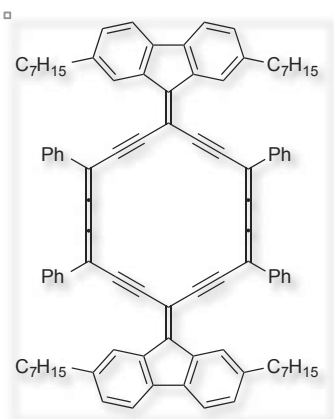
9-[10-(9H-fluoren-9-ylidene)-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-4,5,6,13,14,15-hexaen-2,8,11,17-tetrayn-1-ylidene]-9H-fluorene **106a**



A solution of **109a** (24 mg, 26  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (81 mg, 0.83 mmol). The resulting mixture was stirred for 5 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and at r.t. until complete disappearance of **109a** (followed by TLC plates of the reaction mixture with Pentane/DCM: 8/2 as eluant). After treatment with brine, the organic layer was dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford an almost insoluble crude mixture, which could only be analyzed by MS.

**MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 852.3 (100)  $[\text{M}]^+$ .

9-[10-(2,7-diheptyl-9H-fluoren-9-ylidene)-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-4,5,6,13,14,15-hexaen-2,8,11,17-tetrayn-1-ylidene]-2,7-diheptyl-9H-fluorene **106b**



First method: A solution of **105b** (260 mg, 0.19 mmol) in distilled DCM (50 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (407 mg, 2.15 mmol). The resulting mixture was stirred for 5 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 1 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2), followed by washings of the residue with cold acetone and cold distilled pentane afforded the expected product as a green crystalline powder (120 mg, 96

$\mu\text{mol}$ , 50 %).

Second method: A solution of **110'** (4  $\mu\text{mol}$ ) in a mixture of Toluene- $\text{D}_8$  (minimum amount) and distilled DCM (10 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (60 mg, 0.32 mmol). The resulting mixture was stirred for 5 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 1.5 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2) afforded the expected product as a green crystalline powder. The yield of this reaction could not be determined because the amount of starting **110'** was not precisely known.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.04-1.32 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37 (quint, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.32 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 8H, C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 7.13 (dd, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.5 Hz, 4H, C<sup>3,6</sup>H), 7.40 (tt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.2 Hz, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.48 (m, 12H, C<sup>4,5</sup>-H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.04 (dt, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.2 Hz, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.53 (d, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.5 Hz, 4H, C<sup>1,8</sup>-H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.28 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.80-31.66 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 32.02 (C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 36.17 (C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 96.42-97.80 (-C≡C-), 99.73 (C<sup>9</sup>=C), 105.58 (C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 119.36 (C<sup>4,5</sup>H), 126.06 (C<sup>1,8</sup>H), 127.93 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.09 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129.26 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.57 (C<sup>3,6</sup>H), 136.84 (C<sup>1a,8a</sup>), 137.78 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 138.65 (C<sup>4a,5a</sup>), 142.57 (C<sup>2,7</sup>), 148.16-148.26 (-C=C=C=C-).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 1245.8 (100) [M]<sup>+</sup>, 1284.8 (10) [M+K]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>96</sub>H<sub>92</sub>: 1244.7199, found: 1244.7240.

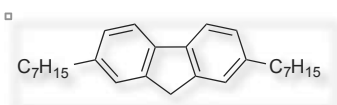
**UV-Visible** (Toluene): λ<sub>max</sub> (ε) = 434 (145500), 590 nm (94200).

**IR**: ν = 3057-3031 (w, C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2954-2850 (s, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 1724 (bm, ν<sub>exo</sub>(C<sup>9</sup>=C)), 1609 (w, C=C), 1462-1416 (m, C=C).

**Decomposition Temperature**: 230 °C.

**Crystallography**: Structure of **107b** was confirmed by XRD analysis of a single crystal deposited from a chloroform solution at r.t..

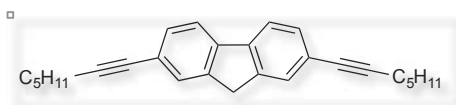
### 2,7-diheptyl-9H-fluorene **107b**<sup>77</sup>



A mixture of Pd/C (175 mg, 5% wt.) and **108** (620 mg, 1.75 mmol) in ethyl acetate (20 mL) was stirred under H<sub>2</sub> (2 bars) for 24 h at r.t.. The resulting mixture was filtrated through celite® and concentrated under reduced pressure to afford the expected product as spectroscopically pure white crystals (630 mg, 1.75 mmol, quantitative yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.97 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35-1.43 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.73 (pseudo-quint, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bu), 2.73 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 4H, C<sup>2,7</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 3.88 (s, 2H, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 7.22 (dd, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, 2H, C<sup>3,6</sup>H), 7.39 (td, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 0.8 Hz, 2H, C<sup>1,8</sup>H), 7.70 (td, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 0.8 Hz, 2H, C<sup>4,5</sup>H).

2,7-bis(hept-1-yn-1-yl)-9H-fluorene 108



A solution of hept-1-yne (1.3 mL, 9.54 mmol), Pd(Cl)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (113 mg, 0.16 mmol), CuI (32 mg, 0.17 mmol) and 2,7-dibromofluorene (1.030 g, 3.18 mmol) in distilled diethylamine (20 mL) was refluxed for 14 h. After cooling down to r.t., the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane, then Pentane/DCM: 9/1) afforded the expected product as light yellow crystals (620 mg, 1.75 mmol, 58 % yield).

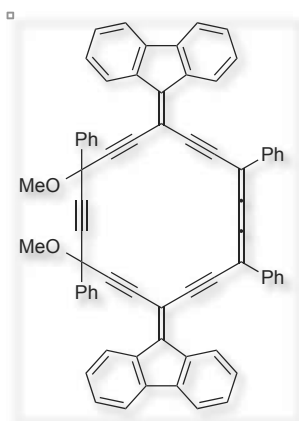
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz, 6H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.49 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.63 (pseudo-quint, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 2.43 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz, 4H, ≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 3.84 (s, 2H, C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, 2H, C<sup>3,6</sup>H), 7.56 (td, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.6 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 0.8 Hz, 2H, C<sup>1,8</sup>H), 7.65 (td, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.0 Hz, <sup>5</sup>J(H-H) = 0.8 Hz, 2H, C<sup>4,5</sup>H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.18 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 19.66 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.42 and 28.69 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 31.32 (≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 36.63 (C<sup>9</sup>H<sub>2</sub>), 81.24, 90.83 (-C≡C-), 119.91 (C<sup>4,5</sup>H), 122.57 (C<sup>7,2</sup>), 128.25 (C<sup>1,8</sup>H), 130.60 (C<sup>3,6</sup>H), 140.73 (C<sup>4a,5a</sup>), 143.46 (C<sup>1a,8a</sup>).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 354.2 (100) [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>: 354.2348, found: 354.2361.

9-[(1Z)-10-[(9E)-9H-fluoren-9-ylidene]-13,16-dimethoxy-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-4,5,6-trien-2,8,11,14,17-pentayn-1-ylidene]-9H-fluorene 109a



mg, 22 μmol, 11 % yield).

First method: A solution of the mixture of compounds containing **105a** (200 mg, 0.20 mmol) obtained with the first method in distilled DCM (100 mL) was treated at -78 °C with SnCl<sub>2</sub> (340 mg, 1.79 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C and for 5.5 h at r.t.. After treatment with brine, the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2, 7/3, then 6/4) afforded the expected compound as dark pink crystals (20

## Experimental Section

Second method: A solution of pure **105a** (120 mg, 0.13 mmol) obtained with the second method in distilled DCM (50 mL) was treated at -78 °C with SnCl<sub>2</sub> (254 mg, 1.34 mmol). The resulting mixture was stirred for 5 min at -78 °C and for 1 h at r.t.. After treatment with brine, the organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 7/3) afforded the expected compound as dark pink crystals (45 mg, 49 μmol, 40 % yield).

**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.81 and 3.84 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 6.95, 7.02 and 7.12 (td, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J(H-H) = 1.2 Hz, 4H, C<sup>2,7</sup>H), 7.25-7.37 (m, 4H, C<sup>3,6</sup>H), 7.38-7.55 (m, 12H, *m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.58-7.65 (m, 4H, C<sup>4,5</sup>H), 7.9-8.0 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.23-8.33 (m, 4H, C<sup>1,8</sup>H).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.98-54.02 (-OCH<sub>3</sub>), 72.85-72.90 (>C(OMe)(Ph)), 84.64-84.82 ((OMe)(Ph)C-C≡C-C(OMe)(Ph)), 94.87-94.98 ((OMe)(Ph)C-C≡C-C=C<sup>9</sup>), 97.73-97.76, 98.57-98.59 (C<sup>9</sup>=C-C≡C-C(Ph)=), 99.67-99.72 (>C=C<sup>9</sup>), 119.76-119.85 (C<sup>4,5</sup>H), 125.80-125.85 (C<sup>1,8</sup>H), 126.76-126.81 (>C(OMe)-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127.61-127.72 (C<sup>2,7</sup>H), 128.10 (=C-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128.80-129.44 (*m*-, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130.27-130.39 (C<sup>3,6</sup>H), 136.96-137.29 (C<sup>1a,8a</sup>), 139.62-139.67 (C<sup>4a,5a</sup>), 140.50-140.58 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 147.88-148.07 (C<sup>9</sup>).

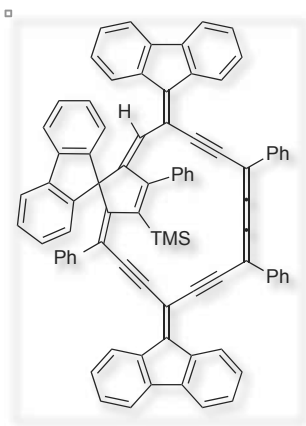
**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 914.3 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>70</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>: 914.3185, found: 914.3253.

**UV-Visible** (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 565 nm (37100).

**IR**: ν = 2953-2853 (s, C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 1724 (w, ν<sub>exo</sub>(C<sup>9</sup>=C)), 1459 (bm, C=C), 1376 (w, ν(CH<sub>3</sub>)), 1068 (w, ν<sub>as</sub>(C-O)).

(1Z,13Z)-3-[(9E)-9H-fluoren-9-ylidene]-12-[(9Z)-9H-fluoren-9-ylidene]-6,9,16-triphenylspiro[bicyclo[12.2.1]heptadecane-17,9'-fluorene]-1,6,7,8,13,15-hexaen-4,10-diyne-15-yltrimethylsilane **109a'**



Product isolated from the mixture obtained during the synthesis of **109a**, when the reaction was performed in THF. It was isolated as dark blue crystals (2 mg, 1.8 μmol, 1 %). Its <sup>1</sup>H NMR spectrum, XRD structure (of a single crystal deposited from a chloroform solution at r.t.), MS, UV-Visible and IR spectra were recorded, but

## Experimental Section

the isolated amount was not sufficient to allow its characterization by  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.26 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.61 (s, 1H,  $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 6.57 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.8$  Hz, 1H), 6.70-6.81 (m, 4H), 6.83-6.94 (m, 6H), 6.96-7.09 (m, 4H), 7.14-7.22 (m, 4H), 7.28-7.30 (m, 3H), 7.35-7.50 (m, 9H), 7.57 (t,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.8$  Hz, 2H), 7.61-7.65 (m, 1H), 7.68 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.6$  Hz, 4H), 7.92 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.6$  Hz, 2H), 8.03-8.12 (m, 2H), 8.22 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.8$  Hz, 1H) 8.59 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.9$  Hz, 1H), 8.91 (d,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 7.7$  Hz, 1H). Most of the signals of this  $^1\text{H}$  NMR spectrum could not be assigned because of the impossibility to record 2D NMR spectra.

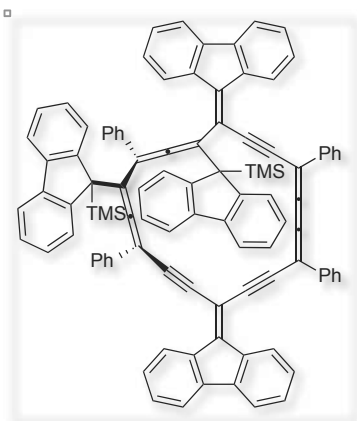
**MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 1090.7 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{84}\text{H}_{54}\text{Si}$ : 1090.3995, found: 1090.4115.

**UV-Visible** (Toluene):  $\lambda_{\text{max}} = 405, 530, 583$  nm.

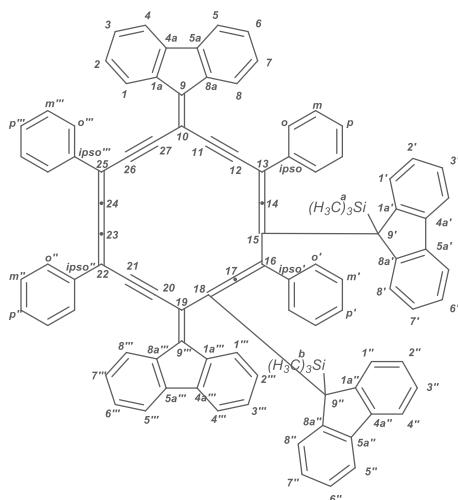
**IR**:  $\nu = 2953\text{-}2854$  (s,  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ), 1733 (w,  $\nu_{\text{exo}}(\text{C}^{\text{O}}=\text{C})$ ), 1601 (w,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1458 (bm,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1377 (w,  $\nu(\text{CH}_3)$ ), 1261 (w,  $\nu(\text{Si}-\text{C})$ ).

(9- $\{18\text{-}[(9\text{E})\text{-}9\text{H}\text{-}\text{fluoren}\text{-}9\text{-ylidene}]\text{-}9\text{-}[(9\text{Z})\text{-}9\text{H}\text{-}\text{fluoren}\text{-}9\text{-ylidene}]\text{-}3,6,12,15\text{-tetraphenyl}\text{-}4\text{-}9\text{-}[(\text{trimethylsilyl})\text{-}9\text{H}\text{-}\text{fluoren}\text{-}9\text{-yl}]\text{cyclooctadeca}\text{-}1,2,4,5,12,13,14\text{-heptaen}\text{-}7,10,16\text{-triyn}\text{-}1\text{-yl}\}\text{-}9\text{H}\text{-}\text{fluoren}\text{-}9\text{-yl})\text{trimethylsilane } \mathbf{109a''}$



Product isolated from the mixture obtained during the synthesis of **109a**, when the reaction was performed in distilled THF. It was obtained as dark violet crystals (8 mg, 6  $\mu\text{mol}$ , 3%).

The following numbering was used for compound **109a''**:



## Experimental Section

**$^1\text{H}$  NMR** (500 MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.09 (s, 9H,  $\text{SiC}^a\text{H}_3$ ), 0.21 (s, 9H,  $\text{SiC}^b\text{H}_3$ ), 5.81 (dd,  $^3J(\text{H-H}) = 8.1$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 1.4$  Hz, 2H,  $o'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.86-5.90 (m, 1H,  $\text{C}^{7''''}$ -H), 5.98-6.04 (m, 2H,  $m'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.10 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{C}^{\delta''''}$ -H), 6.40-6.45 (m, 1H,  $p'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.62 (td,  $^3J(\text{H-H}) = 7.5$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{C}^{2'}$ -H), 6.73 (td,  $^3J(\text{H-H}) = 7.5$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 1.2$  Hz, 1H,  $\text{C}^{3'}$ -H), 6.78-6.89 (m, 3H,  $\text{C}^{7'}$ -H,  $\text{C}^{7''}$ -H and  $\text{C}^{\delta''''}$ -H), 6.95-7.03 (m, 3H,  $\text{C}^{6'}$ -H,  $\text{C}^{\delta'}$ -H and  $\text{C}^{6''}$ -H), 7.07-7.13 (m, 2H,  $\text{C}^{4'}$ -H and  $\text{C}^{2''}$ -H), 7.19 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 7.5$  Hz,  $\text{C}^{5'}$ -H), 7.20-7.26 (m, 3H,  $\text{C}^{2,7}$ -H,  $\text{C}^{3''}$ -H or  $\text{C}^{2''''}$ -H), 7.32 (td,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 1.2$  Hz, 1H, not assigned), 7.37 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{C}^{5''''}$ -H), 7.39-7.46 (m, 2H,  $\text{C}^{3,6}$ -H), 7.46-7.52 (m, 2H,  $p'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$  and not assigned), 7.54-7.60 (m, 4H,  $p''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}^{5''}$ -H, and not assigned), 7.60-7.75 (m, 7H,  $\text{C}^{4,5}$ -H,  $m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}^{4''}$ -H,  $\text{C}^{\delta''}$ -H,  $\text{C}^{4''''}$ -H,  $m''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.02 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{C}^{1'}$ -H), 8.08-8.13 (m, 2H,  $o'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.13-8.19 (m, 3H,  $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$  and  $\text{C}^{1''}$ -H), 8.20-8.24 (m, 2H,  $o''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.91 (dd,  $^3J(\text{H-H}) = 7.9$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{C}^{1,8}$ -H), 9.24 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7$  Hz, 1H, not assigned), signals for  $p$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}^{1''''}$ -H and  $\text{C}^{3''''}$ -H could not be assigned.

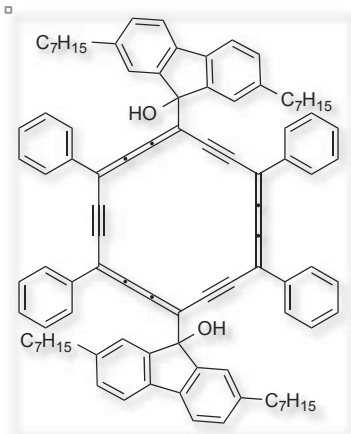
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (125 MHz, 303 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -2.17 ( $-\text{SiC}^a\text{H}_3$ ), -1.29 ( $-\text{SiC}^b\text{H}_3$ ), 52.47 ( $\text{C}^{\theta'}$ ), 53.80 ( $\text{C}^{\theta''}$ ), 93.95-106.78 (not assigned), 118.20 ( $\text{C}^{5''''}$ -H), 118.63 ( $\text{C}^{4'}$ -H), 118.98 ( $\text{C}^{5'}$ -H), 118.99 ( $\text{C}^{5''}$ -H), 119.22 ( $\text{C}^{4''}$ -H), 119.42 ( $\text{C}^{4''''}$ -H), 119.77-119.85 ( $\text{C}^{4,5}$ -H), 124.21 ( $\text{C}^{\delta'}$ -H), 125.11 ( $\text{C}^{6'}$ -H), 125.29 ( $\text{C}^{3'}$ -H), 125.49 ( $\text{C}^{7''}$ -H), 125.62 ( $\text{C}^{7'}$ -H,  $\text{C}^{6''}$ -H), 125.63 ( $\text{C}^{2'}$ -H), 125.65 ( $\text{C}^{1,8}$ -H), 125.69 ( $m'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125.81 ( $\text{C}^{7''''}$ -H), 125.90 ( $\text{C}^{3''}$ -H), 125.92 ( $\text{C}^{2''''}$ -H), 125.94 ( $p'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126.04 ( $\text{C}^{1,8}$ -H), 126.30 ( $\text{C}^{\delta''}$ -H), 126.37 ( $\text{C}^{2''}$ -H), 126.38 ( $\text{C}^{1'}$ -H), 126.69 ( $\text{C}^{1''}$ -H), 127.36-127.51 ( $\text{C}^2$ -H and  $\text{C}^7$ -H), 127.88 ( $o$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127.94 (not assigned), 127.96 ( $o'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.13 ( $\text{C}^{6''''}$ -H), 128.44 ( $o''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128.71 (not assigned), 128.79 ( $\text{C}^{\delta''''}$ -H), 128.97 ( $m'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.02 ( $m''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.12 ( $m$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.22 ( $o'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.35 ( $p''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.53 ( $p'''$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129.93-130.00 ( $\text{C}^{3,6}$ -H), 132.66 ( $ipso'$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 136.24-137.89 (not assigned), 139.36 ( $\text{C}^{5a'}$ -H), 139.58 ( $\text{C}^{4a''}$ -H), 139.90 ( $\text{C}^{5a''}$ -H), 140.23 ( $\text{C}^{4a'}$ -H), 140.52-144.03 (not assigned), 145.61 ( $\text{C}^{1a'}$ -H), 145.63–145.85 (not assigned), 146.71 ( $\text{C}^{1a''}$ -H), chemical shifts for others carbon atoms could not be assigned.

**MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 1327.7 (30)  $[\text{M}]^+$ .

**UV-Visible** (Toluene):  $\lambda_{\text{max}} = 378, 520, 545, 574$  nm.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3057$ - $3030$  (m,  $\text{C}_{\text{sp}3}$ -H),  $2923$ - $2853$  (m,  $\text{C}_{\text{sp}2}$ -H), 1721 (bm,  $\nu_{\text{exo}}(\text{C}^9=\text{C})$ ), 1600 (w,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1444 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1355 (w,  $\nu(\text{CH}_3)$ ), 1262 (w,  $\nu(\text{Si-C})$ ).

9-hydroxy-9-[10-(9-hydroxy-2,7-diheptyl-9H-fluoren-9-yl)-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl]-2,7-diheptyl-9H-fluorene **110**



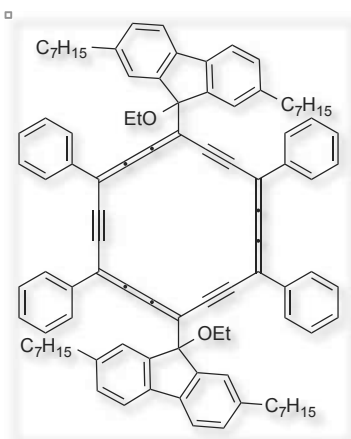
A solution of **106b** (5 mg, 4.0  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (10 mL) containing one drop of distilled water was treated at r.t. with  $\text{MnO}_2$  (100 mg, 1.2 mmol) and  $\text{SnCl}_2$  (1 mg, 5.3  $\mu\text{mol}$ ). After complete disappearance of **106b** observed in about 1.5 h by TLC plates of the reaction medium (Pentane/DCM: 1/1), the mixture was filtered through celite® and concentrated under reduced pressure without going to dryness. The brown-orange undried residue was diluted in  $\text{CDCl}_3$ .

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.55 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.1$  Hz, 12H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 0.82-0.95 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.23-1.40 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.44 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6$  Hz, 8H,  $\text{C}^{2,7}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 4.11 (s, 2H,  $-\text{OH}$ ), 7.38 (dd,  $^3J(\text{H-H}) = 7.8$  Hz,  $^4J(\text{H-H}) = 1.5$  Hz, 4H,  $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 7.62 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.3$  Hz, 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.66 (d,  $^4J(\text{H-H}) = 1.5$  Hz, 4H,  $\text{C}^{1,8}\text{-H}$ ), 7.83 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.3$  Hz, 8H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.92 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 7.8$  Hz, 4H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 9.18 (bs, 8H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 1279.9 (100)  $[\text{M}]^+$ , 1317.8 (10)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{96}\text{H}_{94}\text{O}_2$ : 1278.7254, found: 1278.7335.

9-ethoxy-9-[10-(9-ethoxy-2,7-diheptyl-9H-fluoren-9-yl)-4,7,13,16-tetraphenylcyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl]-2,7-diheptyl-9H-fluorene **110'**



A solution of **106b** (5 mg, 4.0  $\mu\text{mol}$ ) in DCM containing 0.1-0.4 % of ethanol as stabilizer (10 mL) was treated at r.t. with  $\text{MnO}_2$  (100 mg, 1.2 mmol) and  $\text{SnCl}_2$  (1 mg, 5.3  $\mu\text{mol}$ ). After complete disappearance of **106b** on TLC plates of the reaction medium (Pentane/DCM: 8/2) in about 15 min, the mixture was filtered through celite® and concentrated under reduced pressure without going to dryness. The undried orange residue corresponding to **110'** was diluted in Toluene- $\text{D}_8$  for analysis by

NMR spectroscopy.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $[\text{D}_8]$  Toluene):  $\delta$  = 0.51 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.1 Hz, 12H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 0.74–1.03 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.25–1.38 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 1.72 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 6.9 Hz, 6H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.35 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.5 Hz, 8H,  $\text{C}^{2,7}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 3.88 (q,  $^3J(\text{H-H})$  = 6.9 Hz, 4H,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 7.26 (dd,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.8 Hz,  $^4J(\text{H-H})$  = 1.5 Hz, 4H,  $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 7.38 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.3 Hz, 4H,  $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.68 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.3 Hz, 8H,  $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 7.83 (d,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.8 Hz, 4H,  $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 7.89 (d,  $^4J(\text{H-H})$  = 1.5 Hz, 4H,  $\text{C}^{1,8}\text{-H}$ ), 9.41 (bs, 8H,  $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ).

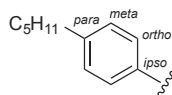
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $[\text{D}_8]$  Toluene):  $\delta$  = 14.01 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 16.64 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 22.80–31.97 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 36.29 ( $\text{C}^{2,7}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 60.87 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 67.91 ( $\text{C}^0$ ), 92.60–116.59 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$ ,  $=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $=\text{C}-\text{C}^0$ ), 120.28 ( $\text{C}^{4,5}\text{H}$ ), 127.00 ( $\text{C}^{1,8}\text{H}$ ), 129.23 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 129.73 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 130.25 ( $\text{C}^{3,6}\text{H}$ ), 130.40 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 139.77 ( $\text{C}^{4a,5a}$ ), 140.46 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 143.73 ( $\text{C}^{2,7}$ ), 148.70 ( $\text{C}^{1a,8a}$ ).

MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 1335.8 (100)  $[\text{M}]^+$ , 1374.8 (40)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

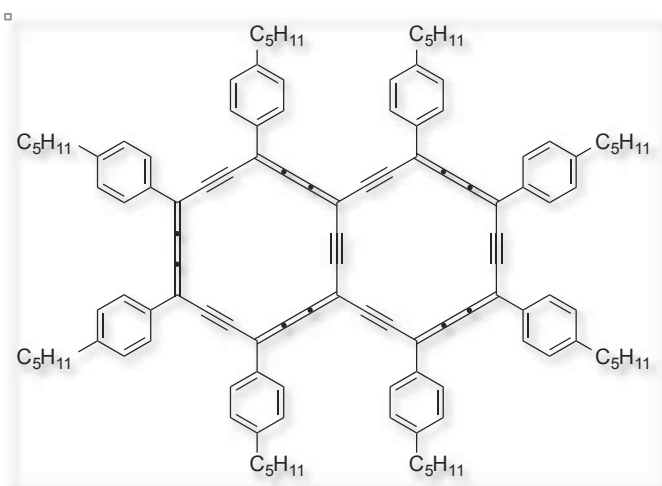
HR-MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{100}\text{H}_{102}\text{O}_2$ : 1334.7880, found: 1334.7961.

UV-Visible (Toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 455 (324400).

The following numerotation has been used for aryl groups:



octakis(4-*n*-pentylphenyl)bicyclo[14.14.2]dotriacontan-1(31),4,5,6,10,11,12,16(32),19,20,21,25,26,27,31-pentadecaen-2,8,14,17,23,29-hexayne **111**



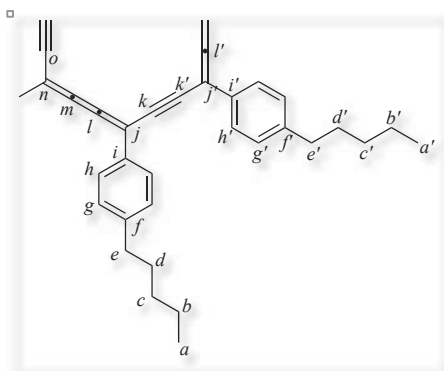
A solution of **124** (220 mg, 0.12 mmol) in distilled DCM (100 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (260 mg, 1.37 mmol) and  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (1.15 mL, 3.30 mmol). The resulting mixture was stirred 20 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and 1 h at r.t. before treatment with a 1 M aqueous solution of  $\text{NaOH}$  (1.15 mL, 3.30



## Experimental Section

mmol). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{CHCl}_3$ : 1/1), followed by washings with distilled pentane, distilled  $\text{Et}_2\text{O}$ , distilled  $\text{CH}_3\text{CN}$  then 1,4-dioxane afforded the expected compound as a dark blue powder (13 mg, 8.3  $\mu\text{mol}$ , 7 %).

The following notation was used for  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR characterization of **111**:



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.07, 1.10 (2t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.2 Hz, 2\*12H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.58-1.72 (m, 32H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.99, 2.08 (2pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.2 Hz, 2\*8H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 3.01, 3.12 (2t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.2 Hz, 2\*8H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 7.89, 8.03 (2d,  $^3J(\text{H-H})$  = 8.2 Hz, 2\*8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 9.48, 9.87 (2d,  $^3J(\text{H-H})$  = 8.2 Hz, 2\*8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).

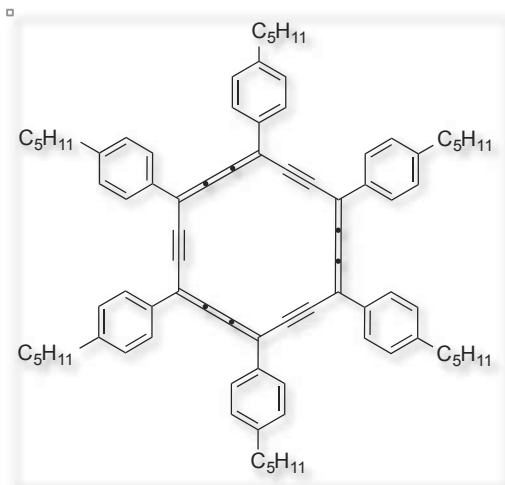
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (150 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.19, 14.28 ( $\text{C}^a$ ,  $\text{C}^{a'}$ ), 22.68, 22.78, 22.82, 31.28, 31.77, 31.95 ( $\text{C}^b$ ,  $\text{C}^{b'}$ ,  $\text{C}^c$ ,  $\text{C}^{c'}$ ,  $\text{C}^d$ ,  $\text{C}^{d'}$ ), 36.19, 36.39 ( $\text{C}^e$ ,  $\text{C}^{e'}$ ), 79.0 ( $\text{C}^n$ ), 104.84 ( $\text{C}^o$ ), 105.14 ( $\text{C}^j$ ), 106.05 ( $\text{C}^j$ ), 106.46 ( $\text{C}^l$ ), 110.23 ( $\text{C}^l$ ), 112.08 ( $\text{C}^m$ ), 126.81 ( $\text{C}^k$ ), 127.56 ( $\text{C}^k$ ), 130.09 ( $\text{C}^g$ ), 130.16 ( $\text{C}^g$ ), 130.47 ( $\text{C}^h$ ), 130.60 ( $\text{C}^h$ ), 137.74 ( $\text{C}^f$ ), 138.09 ( $\text{C}^f$ ), 144.91 ( $\text{C}^i$ ), 145.25 ( $\text{C}^i$ ). The attribution of the  $^{13}\text{C}$  NMR signals was performed on the basis of the DFT calculated  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **111**, in which methyl groups replaced the *n*-pentyl chains.

**MS** (MALDI/DCTB):  $m/z$  (%): 1562.0 (100) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**HR-MS** (MALDI/DCTB):  $m/z$ : [ $\text{M}$ ] $^+$  calculated for  $\text{C}_{120}\text{H}_{120}$ : 1560.9390, found: 1560.9495.

**UV-Visible** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 453 (223000), 592 (382100).

hexakis(4-*n*-pentylphenyl)cyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyne **112**



A solution of **115** (48 mg, 38  $\mu\text{mol}$ ) in distilled DCM (25 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with  $\text{SnCl}_2$  (80 mg, 0.42 mmol) and  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (50  $\mu\text{L}$ , 0.10 mmol). The resulting mixture was stirred 15 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  and 45 min at r.t. before treatment with a 1 M aqueous solution of  $\text{NaOH}$  (50  $\mu\text{L}$ , 0.10 mmol). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure.

Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2, 7/3, 6/4, then 1/1), followed by washings with distilled pentane, distilled  $\text{Et}_2\text{O}$ , distilled  $\text{CH}_3\text{CN}$  then 1,4-dioxane afforded the expected compound as a dark pink powder (9 mg, 8.2  $\mu\text{mol}$ , 21 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.02 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.2\text{ Hz}$ , 18H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.44-1.59 (m, 32H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.91 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H}) = 7.2\text{ Hz}$ , 12H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.92 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.2\text{ Hz}$ , 12H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 7.80 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.2\text{ Hz}$ , 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 9.38 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.2\text{ Hz}$ , 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).

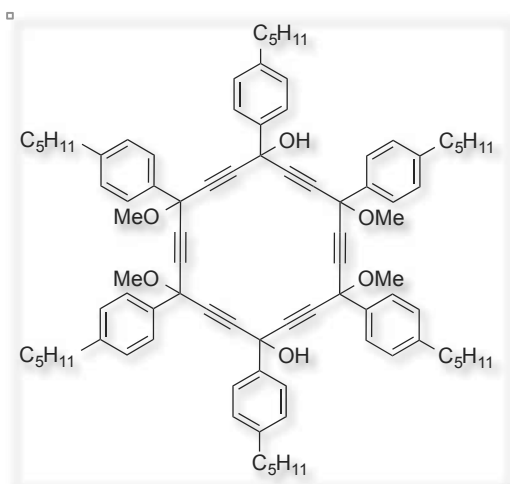
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (100 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.30 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.86, 31.86 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.42 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 36.23 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 103.91 ( $=\text{C}(\text{Ar})-$ ), 117.96 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 130.13 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 130.83 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 138.15 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 144.76 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).

**MS** (MALDI/DCTB):  $m/z$  (%): 1098.8 (100)  $[\text{M}]^+$ , 1138.8 (20)  $[\text{M}+\text{K}]^+$ .

**HR-MS** (MALDI/DCTB):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{84}\text{H}_{90}$ : 1098.7043, found: 1098.6975.

**UV-Visible** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 486 nm (242900).

4,7,13,16-tetramethoxy-1,4,7,10,13,16-hexakis(4-*n*-pentylphenyl)cyclooctadeca-  
2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol **115**



A solution of hexamethyldisilazane (0.21 mL, 1.00 mmol) in distilled THF (5 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.38 mL, 0.95 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then a solution of **116** (45 mg, 0.10 mmol) in distilled THF (5 mL) was added at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then it was added simultaneously with a solution of **117** (80 mg, 0.10 mmol) in

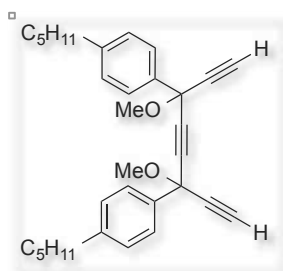
distilled THF (10 mL) into a schlenk flask containing distilled THF (15 mL) under stirring at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring for 3.5 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a light yellow powder (48 mg, 38 μmol, 38 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82-0.98 (m, 18H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.22-1.44 (m, 24H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.71 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.54-2.70 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.71-3.22 (m, 2H, -OH), 3.26-3.66 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.10-7.25 (m, 12H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.53-7.80 (m, 12H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.16 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.67, 31.59-31.63 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.16-31.21 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.73-35.75 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.43-53.65 (-OCH<sub>3</sub>), 72.00-75.15 (>C(OCH<sub>3</sub>)- and >C(OH)-), 81.13-87.18 (-C≡C-), 125.90-126.68 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.61-128.79 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.65-138.22 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.00-144.12 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 1225.8 (100) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1257.8 (20) [M]<sup>+</sup>.

1-[3,6-dimethoxy-6-(4-*n*-pentylphenyl)octa-1,4,7-triyn-3-yl]-4-*n*-pentylbenzene **116**



A solution of **120'** (2.70 g, 4.51 mmol) in methanol (140 mL) was treated at r.t. with  $K_2CO_3$  (3.60 g, 26.0 mmol). The resulting mixture was stirred for 3.5 h at r.t., then distilled water (50 mL) was added and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $Et_2O$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $Et_2O$ : 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a red paste (1.92 g, 4.06 mmol, 90 %).

$^1H$  NMR (300 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.95 (t,  $^3J(H-H)$  = 6.8 Hz, 6H,  $-C_4H_8-CH_3$ ), 1.31-1.45 (m, 8H,  $-C_2H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 1.67 (pseudo-quint,  $^3J(H-H)$  = 7.4 Hz, 4H,  $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 2.67 (t,  $^3J(H-H)$  = 7.4 Hz, 4H,  $-CH_2-C_4H_9$ ), 2.81 (s, 2H,  $\equiv C-H$ ), 3.60 (s, 6H,  $-OCH_3$ ), 7.21-7.29 (m, 4H, *m*- $C_6H_4$ -), 7.70-7.78 (m, 4H, *o*- $C_6H_4$ -).

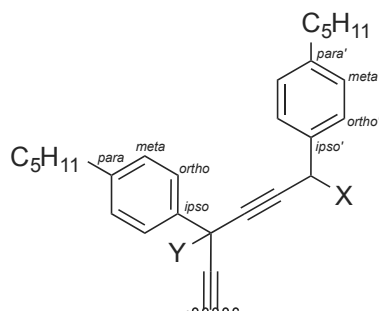
$^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.12 ( $-C_4H_8-CH_3$ ), 22.62, 31.54 ( $-C_2H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 31.06-31.11 ( $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 35.65-35.68 ( $-CH_2-C_4H_9$ ), 53.35 ( $-OCH_3$ ), 71.67 ( $>C(OCH_3)-$ ), 75.12 ( $\equiv C-H$ ), 81.02, 84.33 ( $-C\equiv C-$ ), 126.52 (*o*- $C_6H_4$ -), 128.54 (*m*- $C_6H_4$ -), 137.03 (*ipso*- $C_6H_4$ -), 143.93 (*p*- $C_6H_4$ -).

MS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$  (%): 423.3 (100)  $[M-CH_3OH+H]^+$ , 455.3 (20)  $[M+H]^+$ .

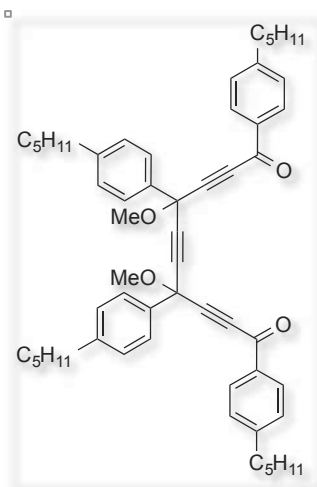
HR-MS (DCI/ $CH_4$ ):  $m/z$ :  $[M+H]^+$  calculated for  $C_{32}H_{39}O_2$ : 455.2950, found: 455.2947.

IR:  $\nu$  = 3290 (w,  $\equiv C-H$ ), 2954-2857 (m,  $-C_{sp^3}-H$ ), 2929 (m,  $-C_{sp^2}-H$ ), 2115 (w,  $-C\equiv C-$ ), 1463 (w,  $-C=C-$ ), 1251 (w,  $\delta(C_{sp^2}-H)$ ), 1176-1151 (m,  $\nu_s(C-O)$ ), 1064 (s,  $\nu_{as}(C-O)$ ).

The following notation was used for the aryl groups of **117** and **123**:



4,7-dimethoxy-1,4,7,10-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)deca-2,5,8-triyn-1,10-dione **117**



First method: A solution of **123** (430 mg, 0.53 mmol) in distilled DCM (50 mL) was treated at 0 °C with MnO<sub>2</sub> (1.31 g, 16.0 mmol). The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and 2.5 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure red paste (425 mg, 0.53 mmol, quantitative yield).

Second method: A solution of **116** (564 mg, 1.24 mmol) in distilled THF (5 mL) was treated at r.t. with Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8.8 mg, 11.1 μmol), CuI (9.5 mg, 50.0 μmol) and 4-*n*-pentylbenzoyl chloride (0.76 mL, 3.73 mmol). The resulting mixture was stirred at r.t. for 1 min, then Et<sub>3</sub>N (0.42 mL, 3.11 mmol) was added dropwise to the solution. The resulting mixture was stirred for 1 h at r.t., then Et<sub>2</sub>O (20 mL) and distilled water (20 mL) were added. After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a red paste (785 mg, 0.98 mmol, 79 %).

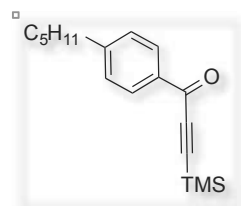
**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 6.9 Hz, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.24-1.39 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.61 (pseudo-quint, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.4 Hz, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.58-2.69 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.63 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 7.22 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.0 Hz, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or *m*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.24 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.0 Hz, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- or *m*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.72 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.0 Hz, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.03 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.0 Hz, 4H, *o*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.12-14.16 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.63-22.67, 31.57-31.61 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.85, 31.15 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.78, 36.28 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 54.09 (-OCH<sub>3</sub>), 72.24 (>C(OCH<sub>3</sub>)-), 83.83-89.25 (-C≡C-), 126.64 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.94, 128.96 (*m*-, *m*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 129.93 (*o*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 134.62-135.94 (*ipso*-, *ipso*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.64 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 150.74 (*p*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 176.90 (>C=O).

**MS** (DCI/NH<sub>3</sub>): *m/z* (%): 771.5 (20) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 820.5 (100) [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**IR:** ν = 2954-2857 (m, -C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2929 (m, -C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 2221 (w, -C≡C-), 1463 (w, -C=C-), 1647 (m, C=O), 1604 (m, -C=C-), 1261 (w, δ(C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H)), 1175 (m, ν<sub>s</sub>(C-O)), 1070 (m, ν<sub>as</sub>(C-O)).

1-(4-*n*-pentylphenyl)-3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-one **118**



A solution of *bis*-trimethylsilylacetylene (10.006 g, 58.7 mmol) in distilled DCM (80 mL) was treated at 0 °C with 4-*n*-pentylbenzoyl chloride (12 mL, 58.7 mmol) and AlCl<sub>3</sub> (7.89 g, 59.2 mmol). The resulting mixture was stirred for 15 min at 0 °C and for 3 h at r.t., then ice (25 g) was added to the solution cooled at 0 °C. After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow liquid (13.93 g, 51.1 mmol, 87 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.31 (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.8 Hz, 3H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.26-1.37 (m, 4H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.64 (pseudo-quint, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.67 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.8 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 7.28 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.05 (d, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

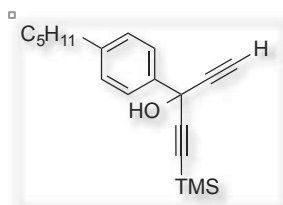
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.51 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.12 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.63, 31.54 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 30.87 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 36.24 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 100.05, 101.15 (-C≡C-), 128.80 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 129.95 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 134.53 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 150.36 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 177.56 (>C=O).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 273.2 (100) [M+H]<sup>+</sup>, 301.2 (20) [M+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>OSi: 273.1675, found: 273.1681.

IR: ν = 2957-2858 (w, -C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H), 2930 (w, -C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 2153-2095 (w, -C≡C-), 1642 (m, C=O), 1604 (m, -C=C-), 1415 (w, -C=C-), 1251 (m, δC<sub>sp<sup>2</sup></sub>-H), 842 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

3-(4-*n*-pentylphenyl)-1-(trimethylsilyl)penta-1,4-diyn-3-ol **119**



A solution of **118** (4.036 g, 14.8 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at 0 °C with ethynylmagnesium bromide (45 mL, 22.2 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at 0 °C and 15 h at r.t. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Acetone: 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a red/orange oil (4.02 g, 13.4 mmol, 90 %).

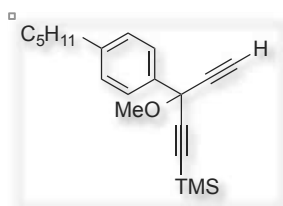
**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.31 (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.99 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 6.7$  Hz, 3H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.36-1.47 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.70 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.70 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.80 (s, 1H,  $\equiv\text{C-H}$ ), 3.16 (s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 7.28 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.1$  Hz, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 7.78 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.1$  Hz, 2H,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.25 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.08 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.58, 31.52 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.08 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 35.63 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 64.98 ( $>\text{C}(\text{OH})-$ ), 73.31 ( $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 84.01 ( $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ), 90.09 ( $-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ), 104.40 ( $-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ), 125.86 ( $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 128.49 ( $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 138.56 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 143,63 ( $p\text{-C}_6\text{H}_4$ -).

**MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%): 208.1 (100)  $[\text{M-TMSOH}+\text{H}]^+$ , 281.2 (85)  $[\text{M-H}_2\text{O}+\text{H}]^+$ , 298.2 (10)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSi}$ : 298.1753, found: 298.1752.

[3-methoxy-3-(4-*n*-pentylphenyl)penta-1,4-diyn-1-yl]trimethylsilane **119'**



A solution of **119** (4.02 g, 13.5 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at  $-78$  °C with *n*-butyllithium (5.4 mL, 13.5 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at  $-78$  °C, then methyl iodide (2.6 mL, 40.4 mmol) was added dropwise at the same temperature.

The resulting mixture was allowed to warm up to  $-25$  °C under stirring, then dimethylsulfoxide (0.96 mL, 13.5 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 17 h. After treatment with distilled water and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale orange oil (4.20 g, 13.5 mmol, quantitative yield).

**$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.51 (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.17 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 6.6$  Hz, 3H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.54-1.67 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.89 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.89 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.99 (s, 1H,  $\equiv\text{C-H}$ ), 3.78 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.47 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.1$  Hz, 2H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 7.96 (d,  $^3J(\text{H-H}) = 8.1$  Hz, 2H,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.18 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.10 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.61, 31.54 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.11 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 35.67 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 52.92 ( $-\text{OCH}_3$ ),

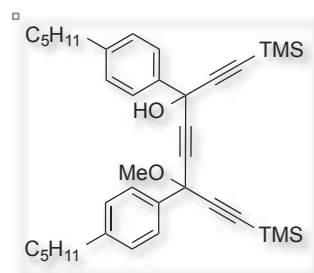
## Experimental Section

71.77 ( $>C(OCH_3)-$ ), 74.64 ( $-C\equiv C-H$ ), 81.53 ( $-C\equiv C-H$ ), 91.86 ( $-C\equiv C-TMS$ ), 101.82 ( $-C\equiv C-TMS$ ), 126.57 ( $o-C_6H_4-$ ), 128.41 ( $m-C_6H_4-$ ), 137.17 ( $ipso-C_6H_4-$ ), 143,70 ( $p-C_6H_4-$ ).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%): 281.2 (100)  $[M-CH_3OH+H]^+$ , 313.2 (20)  $[M+H]^+$ .

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$ :  $[M+H]^+$  calculated for C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>OSi: 313.1988, found: 313.1983.

[3-hydroxy-6-methoxy-3,6-bis(4-*n*-pentylphenyl)-8-(trimethylsilyl)octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **120**



A solution of **119'** (2.01 g, 6.43 mmol) in distilled THF (50 mL) was treated at 0 °C with ethylmagnesium bromide (3.2 mL, 9.65 mmol). The resulting mixture was stirred for 15 min at 0 °C and 1.5 h at r.t., then **118** (2.63 g, 9.67 mmol) was added dropwise at 0 °C. The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and for 20 h at r.t. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O/DCM: 95/4/1, 90/8/2, then 80/16/4) afforded the expected compound as a light red/orange paste (2.66 g, 4.54 mmol, 70 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.26-0.29 (m, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.91-0.98 (m, 6H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.33-1.42 (m, 8H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.60-1.71 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.62-2.70 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 3.03-3.07 (m, 1H,  $-\text{OH}$ ), 3.50-3.57 (m, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.19-7.26 (m, 4H,  $m-C_6H_4-$ ), 7.69-7.78 (m, 4H,  $o-C_6H_4-$ ).

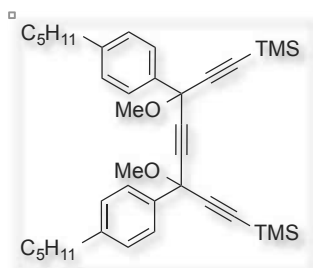
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.19, -0.12 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.12 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.63, 31.54-31.55 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.15 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 35.70 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 53.14 ( $-\text{OCH}_3$ ), 64.91-65.35 ( $>C(\text{OH})-$ ), 72.06 ( $>C(\text{OCH}_3)-$ ), 82.78, 82.84, 86.79, 86.83 ( $-C\equiv C-$ ), 90.24, 90.27, 92.04 ( $-C\equiv C-TMS$ ), 101.78, 104.43, 104.46 ( $-C\equiv C-TMS$ ), 126.09 ( $o-C_6H_4-$ ), 128.68 ( $m-C_6H_4-$ ), 137.16-138.66 ( $ipso-C_6H_4-$ ), 143.71-143.74 ( $p-C_6H_4-$ ).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%): 553.3 (100)  $[M-CH_3OH+H]^+$ , 584.3 (45)  $[M]^+$ , 585.3 (30)  $[M+H]^+$ .

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$ :  $[M]^+$  calculated for C<sub>37</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 584.3506, found: 584.3498.



[3,6-dimethoxy-3,6-bis(4-*n*-pentylphenyl)-8-(trimethylsilyl)octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **120**'



A solution of **120** (2.64 g, 4.51 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with *n*-butyllithium (1.8 mL, 4.51 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , then methyl iodide (0.85 mL, 13.53 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  under stirring, then dimethylsulfoxide (0.32 mL, 4.51 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with distilled water and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure red/orange paste (2.70 g, 4.51 mmol, quantitative yield).

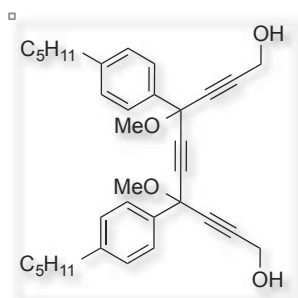
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.29\text{--}0.31$  (m, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.96 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9$  Hz, 6H,  $-\text{C}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$ ), 1.34-1.44 (m, 8H,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.68 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H}) = 7.4$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ), 2.68 (t,  $^3J(\text{H-H}) = 7.4$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 3.54-3.62 (m, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.22-7.29 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 7.71-7.80 (m, 4H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.14$  ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14.11 ( $-\text{C}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$ ), 22.63, 31.53 ( $-\text{C}_2\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 31.14 ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$ ), 35.70 ( $-\text{CH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$ ), 53.17 ( $-\text{OCH}_3$ ), 72.13 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 84.60, 84.66 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 91.92, 91.96 ( $-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ), 101.97, 102.00 ( $-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ ), 126.79 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 128.42 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 137.26 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 143.73 (*p*- $\text{C}_6\text{H}_4$ -).

**MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ): *m/z* (%): 567.4 (100)  $[\text{M-CH}_3\text{OH+H}]^+$ , 598.4 (50)  $[\text{M}]^+$ .

**HR-MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ): *m/z*:  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{Si}_2$ : 598.3662, found: 598.3663.

4,7-dimethoxy-4,7-bis(4-*n*-pentylphenyl)deca-2,5,8-triyn-1,10-diol **121**



A solution of **116** (1.169 g, 2.57 mmol) in distilled THF (30 mL) was treated at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  with *n*-butyllithium (2.3 mL, 5.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  and for 20 min at r.t., then a suspension of *para*-formaldehyde (260 mg, 8.67 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reaction was allowed to warm up to r.t. under stirring over 19 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic

layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 7/3, 6/4, then 1/1) afforded the expected compound as a light brown paste (1.085 g, 2.11 mmol, 82 %).

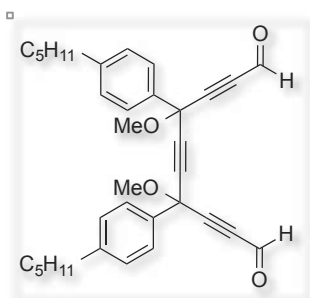
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 6.6 Hz, 6H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.24-1.40 (m, 8H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.61 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.61 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 2.67 (bs, 2H,  $-\text{OH}$ ), 3.49-3.51 (m, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 4.33 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 7.14-7.23 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 7.59-7.72 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.13 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.63, 31.57 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.13 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 35.69 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 51.01 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), 53.29 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.88 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 82.84-85.43 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.56 ( $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 128.57 ( $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 137.03-137.04 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 143.99 ( $p\text{-C}_6\text{H}_4$ -).

MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%): 483.3 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 514.3 (40)  $[\text{M}]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}]^+$  calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_4$ : 514.3083, found: 514.3079.

#### 4,7-dimethoxy-4,7-bis(4-*n*-pentylphenyl)deca-2,5,8-triynedial **122**



A solution of **121** (810 mg, 1.57 mmol) in DCE (100 mL) was treated at r.t. with IBX (3.65 g, 13.0 mmol). The resulting mixture was refluxed for 8 h, before filtration through celite® at 0 °C and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow paste (725 mg, 1.41 mmol, 89 %).

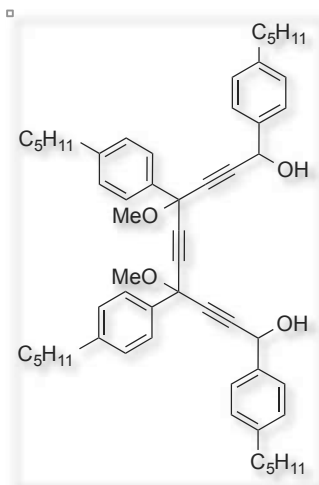
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 6.8 Hz, 6H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 1.28-1.40 (m, 8H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.63 (pseudo-quint,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 2.63 (t,  $^3J(\text{H-H})$  = 7.5 Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 3.53-3.60 (m, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 7.20-7.27 (m, 4H,  $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 7.58-7.65 (m, 4H,  $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 9.32 (s, 2H,  $-\text{CHO}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.12 ( $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 22.62, 31.54 ( $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 31.09 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ ), 35.71 ( $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ ), 53.94 ( $-\text{OCH}_3$ ), 71.92 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 84.13-91.37 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 126.43 ( $o\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 128.93 ( $m\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 135.27-135.29 ( $ipso\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 144.83 ( $p\text{-C}_6\text{H}_4$ -), 176.10 ( $-\text{CHO}$ ).

MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%): 479.3 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 511.3 (40)  $[\text{M}]^+$ .

HR-MS (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{O}_4$ : 511.2848, found: 511.2839.

4,7-dimethoxy-1,4,7,10-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)deca-2,5,8-triyn-1,10-diol **123**



A suspension of magnesium turnings (33 mg, 1.36 mmol) in distilled THF (0.5 mL) was treated at r.t. with *para-n*-pentylphenyl bromide (337 mg, 1.48 mmol). The resulting mixture was stirred for 4 h at r.t., then diluted with distilled THF (4.5 mL) and added to a solution of **122** (344 mg, 0.67 mmol) in distilled THF (25 mL) at 0 °C. The reaction mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 15 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous

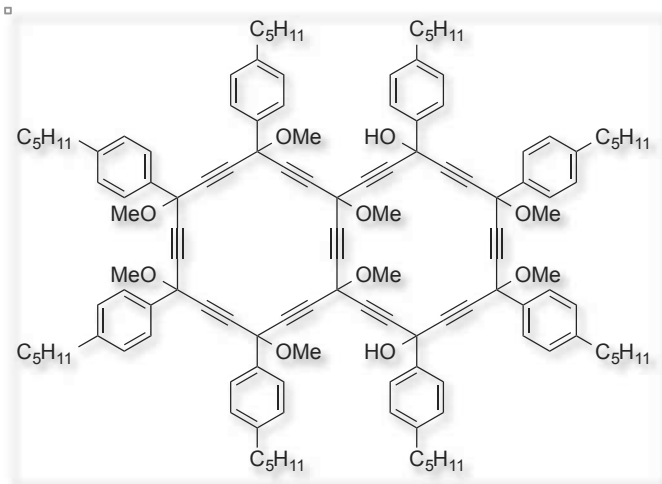
MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 9/1, 85/15, then 8/2) afforded the expected compound as a red paste (286 mg, 0.35 mmol, 52 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (t, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.8 Hz, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.32-1.46 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.61-1.72 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.60-2.70 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.93 (bs, 2H, -OH), 3.51-3.62 (m, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 5.52 (s, 2H, -C(OH)H-), 7.16-7.25 (m, 8H, *m*-, *m*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.44-7.51 (m, 4H, *o*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.70-7.77 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.10 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.61, 31.56-31.58 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.11-31.19 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.70 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.38 (-OCH<sub>3</sub>), 64.38 (-C(OH)H-), 72.01 (>C(OCH<sub>3</sub>-), 83.79-87.16 (-C≡C-), 126.65 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 126.83 (*o*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.52, 128.67 (*m*-, *m*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 137.12 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 137.48-137.49 (*ipso*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.28 (*p*'-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.84 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

MS (DCI/NH<sub>3</sub>): *m/z* (%): 775.3 (100) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 824.3 (40) [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

1,7,10,16,19,22,25,28-octamethoxy-4,7,10,13,19,22,25,28-octakis(4-*n*-pentylphenyl)bicyclo[14.14.2]dotriaconta-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,31-undecayne-4,13-diol  
**124**



A solution of hexamethyldisilazane (0.19 mL, 0.91 mmol) in distilled THF (5 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.34 mL, 0.85 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then a solution of **127** (95 mg, 91 μmol) in distilled THF (5 mL) was added at the same temperature. The solution was stirred

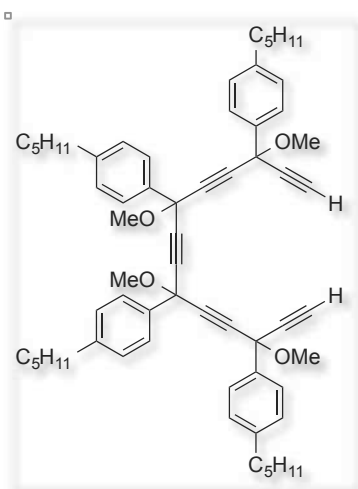
for 30 min at -78 °C, then it was added simultaneously with a solution of **117** (75 mg, 93 μmol) in distilled THF (10 mL) under stirring into a schlenk flask containing distilled THF (10 mL) at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring for 4 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 9/1, 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a yellow powder (44 mg, 24 μmol, 26 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83-0.96 (m, 24H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29-1.41 (m, 32H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.57-1.69 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.54-2.75 (m, 18H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> and -OH), 3.34-3.74 (m, 24H, -OCH<sub>3</sub>), 7.13-7.26 (m, 16H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.58-7.75 (m, 16H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.15 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.66, 31.59 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.16 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.75 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.04-53.77 (-OCH<sub>3</sub>), 66.03-73.55 (>C(OCH<sub>3</sub>)- and >C(OH)-), 77.97-85.39 (-C≡C-), 126.51-126.55 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.66-128.70 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.52-136.86 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.07-144.22 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**MS** (MALDI/DCTB): *m/z* (%): 1813.2 (40) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1867.2 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1867.2 (95) [M+K]<sup>+</sup>.

1-pentyl-4-[3,6,9,12-tetramethoxy-6,9,12-tris(4-*n*-pentylphenyl)tetradeca-1,4,7,10,13-pentayn-3-yl]benzene **125**



A solution of **129'** (1.54 g, 1.50 mmol) in methanol (50 mL) and THF (50 mL) was treated at r.t. with  $K_2CO_3$  (1.26 g, 9.12 mmol). The resulting mixture was stirred for 3 h at r.t., then distilled water (50 mL) was added and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $Et_2O$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $Et_2O$ : 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a yellow paste

(1.26 g, 1.43 mmol, 90 %).

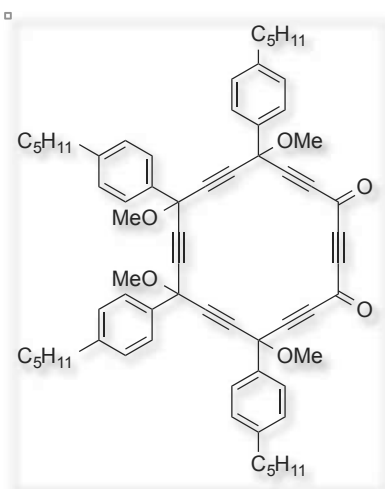
**$^1H$  NMR** (300 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.82-0.96 (m, 12H,  $-C_4H_8-CH_3$ ), 1.26-1.43 (m, 16H,  $-C_2H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 1.53-1.72 (m, 8H,  $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 2.56-2.69 (m, 8H,  $-CH_2-C_4H_9$ ), 2.76 (s, 2H,  $\equiv C-H$ ), 3.44-3.72 (m, 12H,  $-OCH_3$ ), 7.15-7.24 (m, 8H, *m*- $C_6H_4$ -), 7.63-7.74 (m, 8H, *o*- $C_6H_4$ -).

**$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (75 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.15 ( $-C_4H_8-CH_3$ ), 22.67, 31.58, 31.61 ( $-C_2H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 31.18 ( $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 35.75 ( $-CH_2-C_4H_9$ ), 53.43, 53.67 ( $-OCH_3$ ), 71.73, 72.06 ( $>C(OMe)-$ ), 75.07 ( $-C\equiv C-H$ ), 81.15 ( $-C\equiv C-H$ ), 84.47-84.66 ( $-C\equiv C-$ ), 126.52, 126.68 (*o*- $C_6H_4$ -), 128.60, 128.62 (*m*- $C_6H_4$ -), 137.02, 137.05 (*ipso*- $C_6H_4$ -), 143.98, 144.02 (*p*- $C_6H_4$ -).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 851.6 (100)  $[M-CH_3OH+H]^+$ , 882.6 (10)  $[M]^+$ , 905.6 (60)  $[M+Na]^+$ , 921.6 (50)  $[M+K]^+$ .

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*:  $[M+Na]^+$  calculated for  $C_{62}H_{74}O_4Na$ : 905.5485, found: 905.5410.

7,10,13,16-tetramethoxy-7,10,13,16-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,4-dione **126**

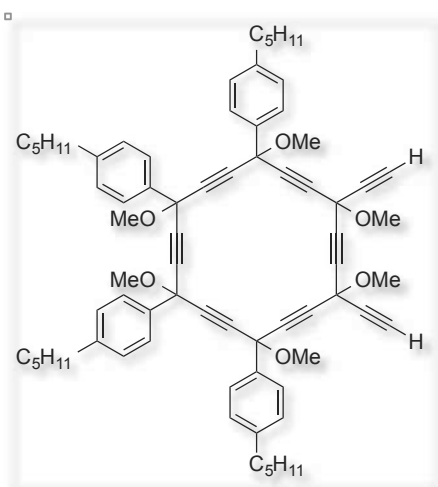


A solution of **131** (280 mg, 0.29 mmol) in distilled DCM (50 mL) was treated at 0 °C with MnO<sub>2</sub> (803 mg, 9.34 mmol). The resulting mixture was stirred 1 h at 0 °C and 2.5 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure yellow paste (240 mg, 0.25 mmol, 85 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.54-1.05 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.15-1.53 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.80 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.29-2.90 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.16-3.94 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.02-7.46 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.55-7.89 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.11 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.61, 31.54 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.10 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.69 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.62-53.94 (-OCH<sub>3</sub>), 72.08 (>C(OMe)-), 81.98-92.71 (-C≡C-), 126.48-126.63 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.57-128.98 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 134.74-136.92 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.01-144.97 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 157.79 (>C=O).

3,6-diethynyl-3,6,9,12,15,18-hexamethoxy-9,12,15,18-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)cyclooctadeca-1,4,7,10,13,16-hexayne **127**



First method: A solution of **139b'** (110 mg, 81 μmol) in distilled THF (10 mL) was treated at -78 °C with TBAF (0.49 mL, 0.49 mmol). The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring for 3 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 9/1, 8/2, then 7/3)

afforded the expected compound as a light yellow paste (75 mg, 72 μmol, 89 %).

## Experimental Section

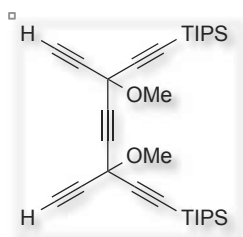
Second method: A solution of **139a'** (128 mg, 0.10 mmol) in distilled THF (10 mL) and methanol (10 mL) was treated at r.t. with  $K_2CO_3$  (100 mg, 0.72 mmol). The resulting mixture was stirred at r.t. for 3 h, then distilled water (10 mL) was added to the mixture and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $Et_2O$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $Et_2O$ : 9/1) afforded the expected compound as a light yellow paste (85 mg, 82  $\mu$ mol, 82 %).

$^1H$  NMR (400 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.81-0.97 (m, 12H,  $-C_4H_8-CH_3$ ), 1.29-1.41 (m, 16H,  $-C_2H_4-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 1.58-1.70 (m, 8H,  $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 2.55-2.75 (m, 10H,  $-CH_2-C_4H_9$  and  $\equiv C-H$ ), 3.35-3.72 (m, 18H,  $-OCH_3$ ), 7.13-7.25 (m, 8H, *m*- $C_6H_4$ -), 7.51-7.76 (m, 8H, *o*- $C_6H_4$ -).

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (100 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.16 ( $-C_4H_8-CH_3$ ), 22.66, 31.58 ( $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 31.14-31.17 ( $-CH_2-CH_2-C_3H_7$ ), 35.74 ( $-CH_2-C_4H_9$ ), 53.05-53.15, 53.55-53.78 ( $-OCH_3$ ), 71.86-72.09 ( $>C(OCH_3)-$ ), 73.23-73.50 ( $\equiv C-H$ ), 77.89-85.31 ( $-C\equiv C-$ ), 126.50-126.57 (*o*- $C_6H_4$ -), 128.67-128.71 (*m*- $C_6H_4$ -), 136.38-137.01 (*ipso*- $C_6H_4$ -), 144.09-144.25 (*p*- $C_6H_4$ -).

MS (DCI/ $CH_4$ ): *m/z* (%): 1009.6 (15)  $[M-CH_3OH+H]^+$ , 1041.6 (10)  $[M]^+$ .

{3,6-diethynyl-3,6-dimethoxy-8-[tris(propan-2-yl)silyl]octa-1,4,7-triyn-1-yl}tris(propan-2-yl)silane **128a**



A solution of **138'** (1.09 g, 1.64 mmol) in methanol (100 mL) was treated at r.t. with  $K_2CO_3$  (2.30 g, 16.6 mmol). The resulting mixture was stirred for 3 h at r.t., then distilled water (50 mL) was added and methanol was removed under reduced pressure. After extractions with  $Et_2O$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $MgSO_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $Et_2O$ : 95/5) afforded the expected compound as a light yellow paste (760 mg, 1.45 mmol, 88 %).

$^1H$  NMR (300 MHz, 298 K,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.07 (s, 42H,  $-Si((CH(CH_3)_2)_3)$ ), 2.62 (s, 2H,  $\equiv C-H$ ), 3.48 (s, 6H,  $-OCH_3$ ).

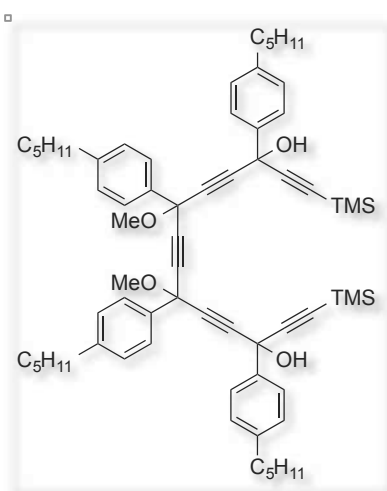
## Experimental Section

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.20 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.59 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 52.71 (OCH<sub>3</sub>), 60.60 (>C(OCH<sub>3</sub>)-), 72.40 ( $\equiv\text{C-H}$ ), 78.72, 79.29 (-C $\equiv\text{C}$ -), 87.22 (-C $\equiv\text{C}$ -TIPS), 100.58 (-C $\equiv\text{C}$ -TIPS).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%): 479.3 (100) [M-*i*PrH+H]<sup>+</sup>, 491.3 (70) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 523.3 (35) [M+H]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$ : [M+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 523.3428, found: 523.3417.

[3,12-dihydroxy-6,9-dimethoxy-3,6,9,12-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-14-(trimethylsilyl)tetradeca-1,4,7,10,13-pentayn-1-yl]trimethylsilane **129**



A solution of **116** (1.46 g, 3.21 mmol) in distilled THF (80 mL) was treated at 0 °C with ethylmagnesium bromide (2.6 mL, 7.80 mmol). The resulting mixture was stirred for 1.5 h at 0 °C and 3 h at r.t., then **118** was added dropwise at 0 °C. The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and 20 h at r.t. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by

silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O/DCM: 90/8/2, 80/16/4, then 70/24/6) afforded the expected compound as a red/orange paste (1.44 g, 1.44 mmol, 45 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.15-0.29 (m, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85-0.96 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29-1.42 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.72 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.56-2.66 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.98-3.02 (m, 2H, -OH), 3.49-3.60 (m, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.25 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.59-7.76 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.26 (-Si(CH<sub>3</sub>)), 14.06 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.57, 31.50-31.55 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.10 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.66 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.52 (-OCH<sub>3</sub>), 65.30 (>C(OH)-), 71.90 (>C(OMe)-), 82.28, 84.51-84.57, 87.33-87.46 (-C $\equiv\text{C}$ -), 90.51-90.56 (-C $\equiv\text{C}$ -TMS), 104.29-104.34 (-C $\equiv\text{C}$ -TMS), 125.96, 126.68 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.49, 128.54 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.97, 138.42 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.73, 143.88 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

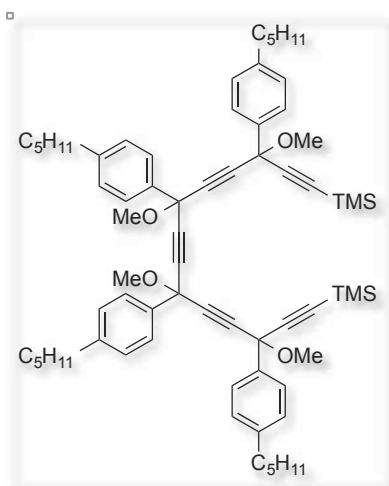
MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$  (%): 1021.6 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1037.6 (20) [M+K]<sup>+</sup>.

HR-MS (MALDI-TOF/DCTB):  $m/z$ : [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>66</sub>H<sub>86</sub>O<sub>4</sub>NaSi<sub>2</sub>: 1021.5962, found: 1021.6028.



## Experimental Section

### trimethyl[3,6,9,12-tetramethoxy-3,6,9,12-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-14-(trimethylsilyl)tetradeca-1,4,7,10,13-pentayn-1-yl]silane **129'**



A solution of **129** (1.65 g, 1.65 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (140 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (1.4 mL, 3.30 mmol). The resulting mixture was stirred at -78 °C for 10 min, then methyl triflate (0.34 mL, 3.30 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C and for 3 h at r.t. After treatment with a saturated aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under

reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5, then 9/1) afforded the expected compound as a light orange paste (1.53 g, 1.49 mmol, 90 %).

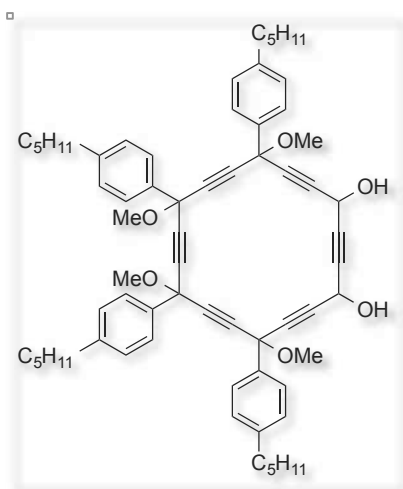
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (s, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 6.6 Hz, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.24-1.45 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.63 (pseudo-quint, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.7 Hz, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.51-2.71 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.45-3.69 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.13-7.25 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.64-7.76 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.11 (-Si(CH<sub>3</sub>)), 14.15 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.67, 31.58, 31.62 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.19 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.75 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 53.28, 53.63 (-OCH<sub>3</sub>), 72.05, 72.16 (>C(OMe)-), 84.07-84.13, 84.45-84.58, 85.01-85.12 (-C≡C-), 92.18-92.22 (-C≡C-TMS), 101.86 (-C≡C-TMS), 126.73 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.51, 128.57 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 137.20 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.81, 143.95 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 995.7 (70) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1049.7 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1065.7 (85) [M+K]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>68</sub>H<sub>90</sub>O<sub>4</sub>NaSi<sub>2</sub>: 1049.6275, found: 1049.6173.

7,10,13,16-tetramethoxy-7,10,13,16-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,4-diol **131**



Step 1: A solution of **125** (1.00 g, 1.13 mmol) in distilled THF (60 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.91 mL, 2.26 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 1.5 h at r.t., then it was added simultaneously with a solution of **25** (418 mg, 1.13 mmol) in distilled THF (60 mL) into a schlenk flask containing distilled THF (160 mL) under stirring at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous

solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure.

Step 2: The crude mixture obtained from step 1 was dissolved into acetone (120 mL) and was treated at r.t. with cerium ammonium nitrate (2.38 g, 4.34 mmol). The resulting mixture was stirred at r.t. for 3 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a yellow powder (220 mg, 0.23 mmol, 20 % over 2 steps).

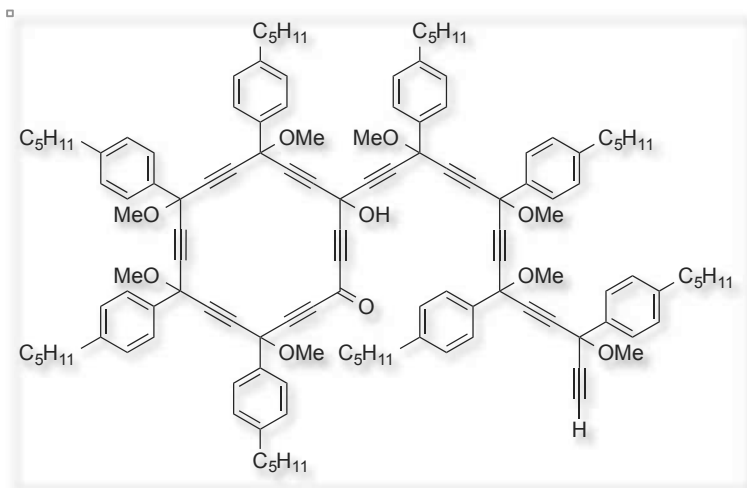
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.79-0.97 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25-1.43 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.71 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.48-2.79 (m, 10H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> and -OH), 3.33-3.72 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 5.15-5.31 (m, 2H, -CH(OH)-), 7.07-7.25 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.52-7.78 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.15 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.66, 31.59 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.17 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.74 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52.20, 52.23 (-CH(OH)-), 53.41-53.67 (-OCH<sub>3</sub>), 71.83, 72.10 (>C(OMe)-), 81.40-85.04 (-C≡C-), 126.54-126.63 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.63, 128.68 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.49-137.02 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.11, 144.16 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 987.7 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 1003.7 (40) [M+K]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>66</sub>H<sub>76</sub>O<sub>6</sub>Na: 987.5540, found: 987.5509.

4,7,10,13,16-pentamethoxy-4,7,10,13-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-16-[4,7,10,13-tetramethoxy-4,7,10,13-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)pentadeca-2,5,8,11,14-pentayn-1-yl]cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-one **132**



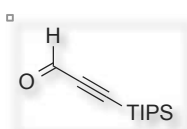
A solution of **125** (267 mg, 0.30 mmol) in distilled THF (20 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (0.24 mL, 0.60 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 1.5 h at r.t., then it was added simultaneously with a solution of **126** (290 mg, 0.30

mmol) in distilled THF (20 mL) into a schlenk flask containing distilled THF (30 mL) under stirring at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 9/1, 8/2, 7/3, then 6/4) afforded a fraction of **132** in mixture with unidentified products as a brown paste (75 mg).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.72-0.97 (m, 24 H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.15-1.41 (m, 32H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49-1.70 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.48-2.69 (m, 16H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.74 (s 1H, ≡C-H), 3.40-3.83 (m, 25H, -OCH<sub>3</sub>, -OH), 7.07-7.20 (m, 16H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.58-7.71 (m, 16H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

MS (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 1882.5 (10) [M]<sup>+</sup>.

3-[tris(propan-2-yl)silyl]prop-2-ynal **134**



A solution of triisopropylacetylene (4.0 mL, 17.8 mmol) in distilled Et<sub>2</sub>O (10 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (8.0 mL, 20.0 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 1 h at r.t., then dimethylformamide (1.6 mL, 20.7 mmol) was added dropwise at -78 °C. The resulting mixture was stirred for 1 h at r.t., then HCl (40 mL, 40.0 mmol) was added to the mixture. The resulting mixture was vigorously stirred for 2 h, and then a saturated aqueous solution of

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was added until neutralization of the pH. After extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale yellow liquid (3.75 g, 17.8 mmol, quantitative yield).

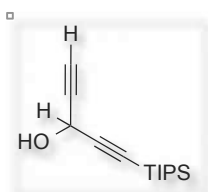
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01-1.12 (m, 21H, -Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 9.17 (s, 1H, -CHO).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.03 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.48 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 100.60 (-C≡C-TIPS), 104.56 (-C≡C-TIPS), 176.51 (-CHO).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 167.1 (100) [M-*i*PrH+H]<sup>+</sup>, 210.1 (15) [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>OSi: 210.1440, found: 210.1432.

1-[tris(propan-2-yl)silyl]penta-1,4-diyne-3-ol **135**



A solution of **134** (2.054 g, 9.76 mmol) in distilled THF (20 mL) was treated at 0 °C with ethynylmagnesium bromide (30 mL, 15 mmol). The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and for 14.5 h at r.t.. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with

Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 95/5) afforded the expected compound as a yellow oil (2.00 g, 8.46 mmol, 86 %).

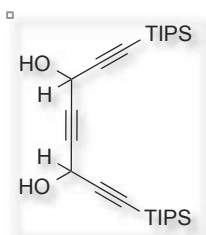
**<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (s, 21H, -Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 2.53 (d, <sup>4</sup>*J*(H-H) = 2.2 Hz, 1H, ≡C-H), 2.62 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.5 Hz, 1H, -OH), 5.12 (dd, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J*(H-H) = 2.2 Hz, 1H, -CH(OH)-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.21 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.62 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 52.44 (-CH(OH)-), 72.58, 72.60 (≡C-H), 81.09 (-C≡C-H), 86.48 (-C≡C-TIPS), 103.58 (-C≡C-TIPS).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 193.1 (90) [M-*i*PrH+H]<sup>+</sup>, 219.2 (100) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 236.2 (25) [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>OSi: 236.1596, found: 236.1605.

{3,6-dihydroxy-8-[tris(propan-2-yl)silyl]octa-1,4,7-triyn-1-yl}tris(propan-2-yl)silane **136**



A solution of **135** (1.87 g, 7.91 mmol) in distilled THF (100 mL) was treated at -78 °C with ethylmagnesium bromide (5.8 mL, 17.4 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 3 h at r.t., then **134** (2.00 g, 9.51 mmol) was added dropwise at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring for 3 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 95/5, 9/1, 8/2, then 7/3) afforded the expected compound as a light brown visqueous liquid (1.8 g, 4.03 mmol, 51 %).

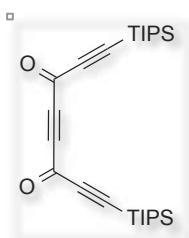
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07 (s, 42H, -Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 2.66, 2.70 (2\*d, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2\*1H, -OH), 5.18, 5.20 (2\*d, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.5 Hz, 2\*1H, -CH(OH)-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.23 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.66 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 52.65, 52.67 (-CH(OH)-), 81.48 (-C≡C-), 86.67 (-C≡C-TIPS), 103.34 (-C≡C-TIPS).

MS (DCI/NH<sub>3</sub>): m/z (%): 464.2 (100) [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): m/z: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>26</sub>H<sub>47</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 447.3115, found: 447.3113.

{3,6-dioxo-8-[tris(propan-2-yl)silyl]octa-1,4,7-triyn-1-yl}tris(propan-2-yl)silane **137**



A solution of **136** (1.8 g, 4.03 mmol) in distilled DCM (125 mL) was treated at 0 °C with MnO<sub>2</sub> (5.26 g, 64.1 mmol). The resulting mixture was stirred for 1 h at 0 °C and for 2.5 h at r.t., before filtration through celite® and concentration under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure brown paste (1.55 g, 3.50 mmol, 86 %).

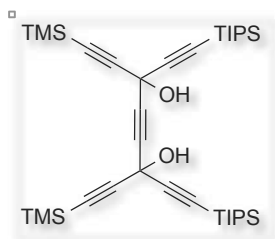
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05-1.16 (m, 42H, -Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.09 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.50 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 83.78 (-C≡C-), 102.46, 103.86 (-C≡C-TIPS), 158.25 (>C=O).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): m/z (%): 443.3 (80) [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): m/z: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: 443.2802, found: 443.2799.

[3,6-dihydroxy-8-(trimethylsilyl)-3,6-bis({2-[tris(propan-2-yl)silyl]ethynyl})octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **138**



A solution of trimethylsilylacetylene (1.1 mL, 7.70 mmol) in distilled THF (70 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (3.0 mL, 7.70 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and for 20 min at r.t., then a solution of **137** (1.55 g, 3.50 mmol) in distilled THF (30 mL) was added at -78 °C. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/EtOAc: 95/5) afforded the expected compound as a brown paste (1.05 g, 1.64 mmol, 46 %).

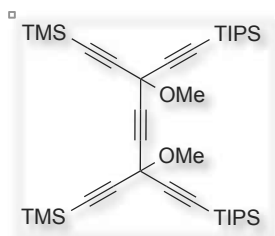
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.19 (s, 18H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.09 (s, 42H, -Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 2.79 (bs, 2H, -OH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = -0.42 (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 11.26 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 18.63 (-Si((CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)), 54.61, 54.62 (>C(OH)-), 79.70 (-C≡C-), 85.87, 88.48 (-C≡C-Si), 101.00, 103.34 (-C≡C-Si).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 595.3 (100) [M-*i*PrH+H]<sup>+</sup>, 621.4 (75) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 638.4 (10) [M]<sup>+</sup>.

HR-MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z*: [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup> calculated for C<sub>36</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>: 638.3827, found: 638.3807.

[3,6-dimethoxy-8-(trimethylsilyl)-3,6-bis({2-[tris(propan-2-yl)silyl]ethynyl})octa-1,4,7-triyn-1-yl]trimethylsilane **138'**



A solution of **138** (1.05 g, 1.64 mmol) in distilled THF (50 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (1.5 mL, 3.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C, then methyl iodide (0.62 mL, 9.96 mmol) was added dropwise at the same temperature.

The resulting mixture was allowed to warm up to -25 °C under stirring, then dimethylsulfoxide (0.26 mL, 3.66 mmol) was added dropwise at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring over 18 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers

## Experimental Section

were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure pale brown paste (1.09 g, 1.64 mmol, quantitative yield).

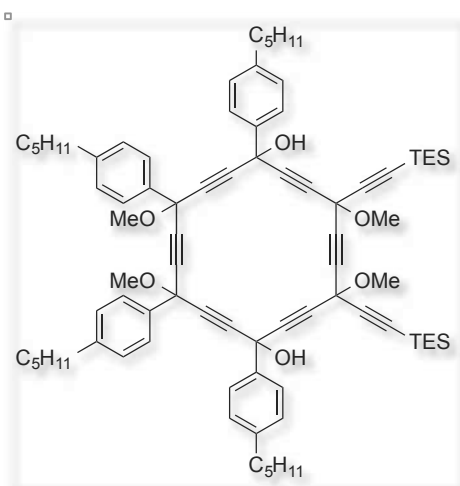
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.17 (s, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.07 (s, 42H,  $-\text{Si}((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3)$ ), 3.48 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0.39 ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 11.27 ( $-\text{Si}((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3)$ ), 18.63 ( $-\text{Si}((\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3)$ ), 52.66 ( $-\text{OCH}_3$ ), 61.07 ( $>\text{C}(\text{OCH}_3)-$ ), 79.27 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 86.92, 89.28 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ ), 99.30, 101.22 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}$ ).

**MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%): 623.4 (100)  $[\text{M}-i\text{PrH}+\text{H}]^+$ , 635.4 (85)  $[\text{M}-\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}]^+$ , 667.4 (60)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**HR-MS** (DCI/ $\text{CH}_4$ ):  $m/z$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  calculated for  $\text{C}_{38}\text{H}_{67}\text{O}_2\text{Si}_4$ : 667.4218, found: 667.4227.

4,7,13,16-tetramethoxy-1,4,7,10-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-13,16-bis[2-(triethylsilyl)ethynyl]cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol **139a**



A solution of hexamethyldisilazane (0.60 mL, 2.88 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  with *n*-butyllithium (1.10 mL, 2.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then a solution of **128a** (125 mg, 0.28 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 30 min at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , then it was added simultaneously with a solution of **117** (232 mg, 0.29 mmol) in distilled THF (20 mL) into a

schlenk flask containing distilled THF (50 mL) under stirring at  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . The solution was allowed to warm up to r.t. under stirring for 3.5 h. After treatment with a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extractions with  $\text{Et}_2\text{O}$ , the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/ $\text{Et}_2\text{O}$ : 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a brown paste (163 mg, 0.13 mmol, 46 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.59-0.72 (m, 12H,  $-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$ ), 0.84-0.95 (m, 12H,  $-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CH}_3$ ), 0.95-1.07 (m, 18H,  $-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$ ), 1.29-1.39 (m, 16H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

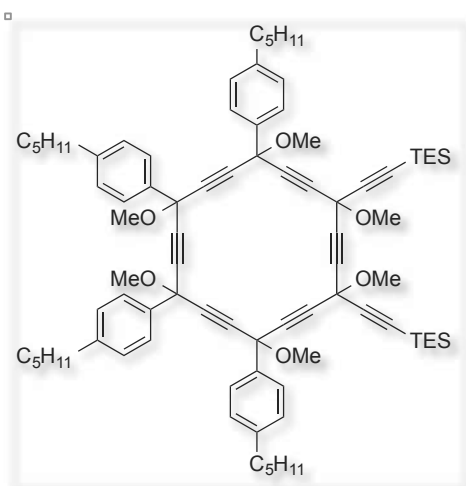
## Experimental Section

CH<sub>3</sub>), 1.55-1.69 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.55-2.68 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.93-3.34 (m, 2H, -OH), 3.36-3.70 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.13-7.25 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.56-7.75 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.19-4.22 (-Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.49-7.54 (-Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.16 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.68, 31.62 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.58 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.74-35.78 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52.82-52.97, 53.56-53.78 (-OCH<sub>3</sub>), 60.87-72.06 (>C(OCH<sub>3</sub>)-, >C(OH)-), 79.08-99.68 (-C≡C-), 125.98-126.70 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.64-128.76 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.68-137.98 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 144.05-144.17 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 1209.7 (25) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1223.8 (15) [M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>, 1241.7 (10) [M]<sup>+</sup>.

triethyl({2-[1,4,7,10,13,16-hexamethoxy-4,7,10,13-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-16-[2-(triethylsilyl)ethynyl]cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-yl]ethynyl})silane **139a**



A solution of **139a** (138 mg, 0.11 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (98 μL, 0.24 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C, then methyl iodide (42 μL, 0.67 mmol) was added at the same temperature. The solution was allowed to warm up to -25 °C under stirring, then dimethylsulfoxide (17 μL, 0.24 mmol) was added at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under stirring

over 18 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure light brown paste (140 mg, 0.11 mmol, quantitative yield).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.53-0.71 (m, 12H, -Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.82-0.92 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94-1.07 (m, 18H, -Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.27-1.37 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.67 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.54-2.66 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.31-3.69 (m, 18H, -OCH<sub>3</sub>), 7.09-7.24 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.55-7.73 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.22-4.24 (-Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.51 (-Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.17 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 22.68, 31.59-31.63 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.17-31.20 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.76 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52.91, 53.57-53.77 (-OCH<sub>3</sub>), 71.92-72.09 (>C(OCH<sub>3</sub>)-),

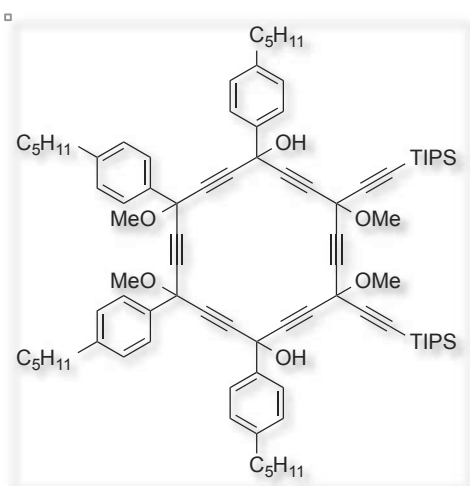


## Experimental Section

79.14-99.71 ( $-C\equiv C-$ ), 126.58-126.61 ( $o-C_6H_4-$ ), 128.59-128.69 ( $m-C_6H_4-$ ), 136.56-136.98 ( $ipso-C_6H_4-$ ), 144.10-144.15 ( $p-C_6H_4-$ ).

**MS** (DCI/CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%): 1205.7 (35) [M-2CH<sub>3</sub>OH+2H]<sup>+</sup>, 1237.8 (100) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1269.8 (30) [M]<sup>+</sup>.

4,7,13,16-tetramethoxy-1,4,7,10-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-13,16-bis({2-[tris(propan-2-yl)silyl]ethynyl})cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayne-1,10-diol **139b**



A solution of hexamethyldisilazane (0.62 mL, 2.97 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (1.10 mL, 2.75 mmol). The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then a solution of **128b** (160 mg, 0.30 mmol) in distilled THF (10 mL) was added at the same temperature. The resulting mixture was stirred for 30 min at -78 °C, then it was added simultaneously with a solution of **117** (240 mg, 0.30 mmol) in distilled THF (20 mL) into a

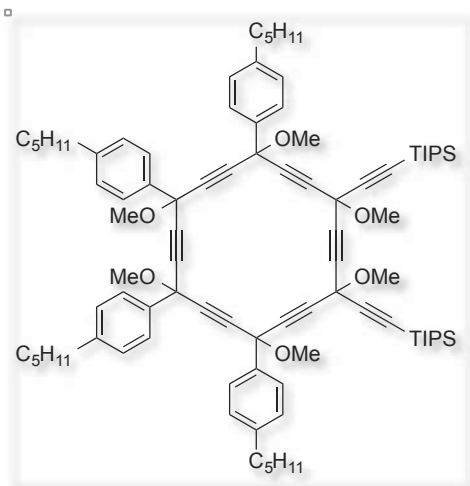
schlenk flask containing distilled THF (60 mL) under stirring at -78 °C. The solution was allowed to warm up to r.t. under stirring for 4 h. After treatment with a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/Et<sub>2</sub>O: 95/5, 9/1, then 8/2) afforded the expected compound as a brown paste (170 mg, 0.13 mmol, 43 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.84-0.95 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.03-1.14 (m, 42H, -Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.28-1.39 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.67 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.56-2.67 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 2.96-3.35 (m, 2H, -OH), 3.37-3.71 (m, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 7.10-7.24 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.56-7.76 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.20-11.26 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 14.16 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.66-18.71 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 22.68, 31.58 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.18-31.21 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.75 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52.81-53.87 (-OCH<sub>3</sub>), 60.83-72.07 (>C(OCH<sub>3</sub>)- and >C(OH)-), 79.07-100.48 ( $-C\equiv C-$ ), 126.00-126.70 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.64-128.75 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.70-138.02 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.99-144.11 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**MS** (MALDI/DCTB):  $m/z$  (%): 1349.1 (50) [M+Na]<sup>+</sup>, 1365.0 (40) [M+K]<sup>+</sup>.

{2-[1,4,7,10,13,16-hexamethoxy-4,7,10,13-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-16-{2-[*tris*(propan-2-yl)silyl]ethynyl}cyclooctadeca-2,5,8,11,14,17-hexayn-1-yl]ethynyl}*tris*(propan-2-yl)silane  
**139b'**



A solution of **139b** (140 mg, 0.11 mmol) in distilled THF (10 mL) was treated at -78 °C with *n*-butyllithium (93  $\mu$ L, 0.23 mmol). The resulting mixture was stirred for 10 min at -78 °C, then methyl iodide (40  $\mu$ L, 0.63 mmol) was added at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to -25 °C under stirring, then dimethylsulfoxide (16  $\mu$ L, 0.23 mmol) was added at the same temperature. The resulting mixture was allowed to warm up to r.t. under

stirring over 18 h. After treatment with distilled water and extractions with Et<sub>2</sub>O, the combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure to afford the expected compound as a spectroscopically pure light brown paste (145 mg, 0.11 mmol, quantitative yield).

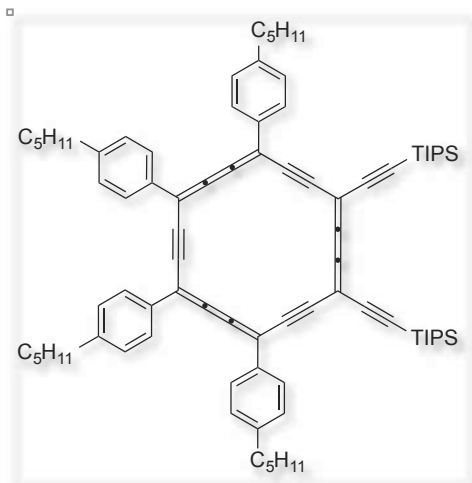
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87-0.96 (m, 12H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.06-1.16 (m, 42H, -Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.31-1.40 (m, 16H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.59-1.71 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.57-2.69 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 3.38-3.75 (m, 18H, -OCH<sub>3</sub>), 7.11-7.26 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.59-7.76 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.20 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 14.14 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 18.64-18.74 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 22.66, 31.56 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.15-31.17 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 35.73 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 52.82-53.77 (-OCH<sub>3</sub>), 60.80-72.12 (>C(OCH<sub>3</sub>)-), 79.50-100.75 (-C $\equiv$ C-), 126.52-126.60 (*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 128.58-128.66 (*m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 136.56-137.06 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 143.99-144.08 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

MS (DCI/CH<sub>4</sub>): *m/z* (%): 1321.8 (70) [M-CH<sub>3</sub>OH+H]<sup>+</sup>, 1353.9 (30) [M]<sup>+</sup>.

## Experimental Section

tris(propan-2-yl)({2-[4,7,10,13-tetrakis(4-*n*-pentylphenyl)-16-{2-[tris(propan-2-yl)silyl]ethynyl}cyclooctadeca-1,2,3,7,8,9,13,14,15-nonaen-5,11,17-triyn-1-yl]ethynyl})silane **140**



A solution of **139b** (75 mg, 57  $\mu$ mol) in distilled DCM (50 mL) was treated at -78 °C with SnCl<sub>2</sub> (110 mg, 0.58 mmol) and HCl.Et<sub>2</sub>O (0.57 mL, 1.14 mmol). The resulting mixture was stirred for 20 min at -78 °C and 1 h at r.t. before treatment with a 1 M aqueous solution of NaOH (1.14 mL, 0.57 mmol). After extractions with DCM, the combined organic layers were washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Purification by silica gel chromatography (Pentane/DCM: 8/2), followed by washings with distilled pentane and distilled CH<sub>3</sub>CN afforded the expected compound as a dark orange powder (11 mg, 9.4  $\mu$ mol, 16 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.00 (t, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.0 Hz, 6H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.01 (t, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 7.0 Hz, 6H, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43-1.61 (m, 58H, -Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.81-1.97 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 2.92 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 7.71 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.2 Hz, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.81 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.2 Hz, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 9.35 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.2 Hz, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 9.37 (d, <sup>3</sup>*J*(H-H) = 8.2 Hz, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100 MHz, 298 K, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.90 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 14.29 (-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-CH<sub>3</sub>), 19.12 (-Si(CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 22.83, 22.84, 31.78, 31.84 (-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 31.29, 31.36 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 36.22, 36.24 (-CH<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 84.14-122.02 (-C $\equiv$ C- and =C=C=C=C= and =C(Ar)- and =C(-C $\equiv$ C-TIPS)-), 130.04-130.62 (*o*-, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 137.20, 137.97 (*ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 145.13, 145.48 (*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z* (%): 1167.7 (100) [M]<sup>+</sup>.

**HR-MS** (MALDI-TOF/DCTB): *m/z*: [M]<sup>+</sup> calculated for C<sub>84</sub>H<sub>102</sub>Si<sub>2</sub>: 1166.7520, found: 1166.7445, [M+Na]<sup>+</sup> calculated for C<sub>84</sub>H<sub>102</sub>Si<sub>2</sub>Na: 1189.7418, found: 1189.7382.

**UV-Visible** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 481 nm (217900).

# Références Bibliographiques



## Références bibliographiques

1. La téléportation quantique | La Recherche. 2005.
2. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., *Science* **2004**, *306*, 666-669.
3. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
4. Iijima, S., *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
5. de Meijere, A., *Carbon Rich Compounds I*. 1 ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1998; Vol. 196; de Meijere, A., *Carbon Rich Compounds II, Macrocyclic Oligoacetylenes and Other Linearly Conjugated Systems*. Springer Berlin Heidelberg: 1999; Vol. 201.
6. Chauvin, R., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 397-400.
7. a) Feldman, K. S.; Kraebel, C. M.; Parvez, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3846-3847; b) Feldman, K. S.; Weinreb, C. K.; Youngs, W. J.; Bradshaw, J. D., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1213-1215; c) Feldman, K. S.; Weinreb, C. K.; Youngs, W. J.; Bradshaw, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9019-9026.
8. Cocq, K.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Chauvin, R., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6535-6559
9. Baglai, I.; de Anda-Villa, M.; Barba-Barba, R. M.; Poidevin, C.; Ramos-Ortiz, G.; Maraval, V.; Lepetit, C.; Saffon-Merceron, N.; Maldonado, J. L.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14186-14195.
10. Li, Z.; Smeu, M.; Rives, A.; Maraval, V.; Chauvin, R.; Ratner, M. A.; Borguet, E., *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6321-6330.
11. Rives, A.; Baglai, I.; Barthes, C.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Saquet, A.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1139-1149.
12. Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14702-14707.
13. Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 483-492.
14. Diederich, F., *Nature* **1994**, *369*, 199-207.
15. Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M., *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687-6699.
16. Sworski, T. J., *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 550.
17. Okamura, W. H.; Sondheimer, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5591-5592.

18. Houk, K. N.; Scott, L. T.; Rondan, N. G.; Spellmeyer, D. C.; Reinhardt, G.; Hyunf, J. L.; DeCicco, G. J.; Weiss, R.; Chen, M. H. M.; Bass, L. S.; Clardy, J.; Jrgensen, F. S.; Eaton, T. A.; Sarkozi, V.; Petit, C. M.; Ng, L.; Jordant, K. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6566-6562.
19. Maraval, V.; Chauvin, R., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5317-5343.
20. Prossen, E. J.; Johnson, W. H.; Rossini, F. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2068-2069.
21. Sondheimer, F.; Wolovsky, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *84*, 260-269.
22. Hisaki, I.; Sonoda, M.; Tobe, Y., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 833-847.
23. Scott, L. T.; Decicco, G. J.; Hyun, J. L.; Reinhardt, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7760-7761.
24. a) Hennion, G. F.; Sheehand, J. J.; Malone, D. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3452-3454; b) Corey, E. J.; Floyd, D.; Lipshutz, B. H., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3418-3420.
25. Jiao, H.; Hommes, N. J. R. v. E.; Schleyer, P. v. R.; Meijere, A. d., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2826-2828.
26. Godard, C.; Lepetit, C.; Chauvin, R., *Chem. Commun.* **2000**, 1833-1834.
27. Schaad, L. J.; Hess, B. A.; Scott, L. T., *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 316-318.
28. Lepetit, C.; Godard, C.; Chauvin, R., *New J. Chem.* **2001**, *25*, 572-580.
29. Maurette, L.; Godard, C.; Frau, S.; Lepetit, C.; Soleilhavoup, M.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1165-1170.
30. Maurette, L.; Tedeschi, C.; Sermot, E.; Soleilhavoup, M.; Hussain, F.; Donnadiou, B.; Chauvin, R., *Tetrahedron* **2004**, *60* (44), 10077-10098.
31. Meyer, A.; Gorgues, A.; Lefloch, Y.; Pineau, Y.; Guillevic, J.; Lemarouille, J. Y., *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22* (51), 5181-5182.
32. Sui-Seng, C.; Soleilhavoup, M.; Maurette, L.; Tedeschi, C.; Donnadiou, B.; Chauvin, R., *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1641-1651.
33. Zhang, J. J.; Schuster, G. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7149-7155.
34. Chauvin, R., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (3), 401-404.
35. Kuwatani, Y.; Watanabe, N.; Ueda, I., *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36* (1), 119-122.
36. Suzuki, R.; Tsukuda, H.; Watanabe, N.; Kuwatani, Y.; Ueda, I., *Tetrahedron* **1998**, *54* (11), 2477-2496.
37. Saccavini, C.; Tedeschi, C.; Maurette, L.; Sui-Seng, C.; Zou, C.; Soleilhavoup, M.; Vendier, L.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4895-4913.
38. Saccavini, C.; Sui-Seng, C.; Maurette, L.; Lepetit, C.; Soula, S.; Zou, C.; Donnadiou, B.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4914-4931.

39. Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Muellen, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15221-15223.
40. Zou, C.; Duhayon, C.; Maraval, V.; Chauvin, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4337-4341.
41. Diercks, R.; Vollhardt, K. P. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150-3152.
42. Haley, M. M., *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 519-532.
43. C Lepetit; P G. Lacroix; V Peyrou; Saccavini, C.; Chauvin, R., *J. Comput. Methods Sci. Eng.* **2004**, *4*, 569-588.
44. Leroyer, L.; Zou, C.; Maraval, V.; Chauvin, R., *C. R. Chimie* **2009**, *12* (3-4), 412-429.
45. Rives, A.; Baglai, I.; Malytskyi, V.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Chauvin, R., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8763-8765.
46. Baglai, I.; Maraval, V.; Bijani, C.; Saffon-Merceron, N.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y. M.; Chauvin, R., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8374-8376.
47. Baglai, I.; Maraval, V.; Voitenko, Z.; Volovenko, Y.; Chauvin, R., *Fr. Ukr. J. Chem.* **2013**, *1* (1), 48-53.
48. Xu, B. Q.; Tao, N. J. J., *Science* **2003**, *301* (5637), 1221-1223.
49. Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.-H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W., *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*; Dekker, M., *Characterizations Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials.* 1998.
50. Kauffman, J. M.; Kelley, C. J.; Ghiorghis, A.; Neister, E.; Armstrong, L., *Laser Chem.* **1988**, *8*, 335-348.
51. Leroyer, L.; Lepetit, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Kandaskalov, D.; Kieffer, D.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3226-3240.
52. Maraval, V.; Leroyer, L.; Harano, A.; Barthes, C.; Saquet, A.; Duhayon, C.; Shinmyozu, T.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5086-5100.
53. Barthes, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Chelain, E.; Brigaud, T.; Chauvin, R., *Fr. Ukr. J. Chem.* **2015**, *3*, 60-65.
54. Cyranski, M. K., *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3773-3811; Krygowski, T. M.; Stepień, B. T., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3482-3512.
55. Malrieu, J.-P.; Lepetit, C.; Gicquel, M.; Heully, J.-L.; Fowler, P. W.; Chauvin, R., *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1918-1927.
56. a) Vanloon, J. D.; Seiler, P.; Diederich, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1187-1189; Auffrant, A.; Jaun, B.; Jarowski, P. D.; Houk, K. N.; Diederich, F. O., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (12), 2906-2911; b) Auffrant, A.; Diederich, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M., *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 3085-3105.



57. Jarowski, P. D.; Diederich, F.; Houk, K. N., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7237-7246.
58. a) Wiechell, H., *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 337-344; b) Fritsch, P., *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 319-323; c) Buttenberg, W. P., *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 324-337.
59. Luu, T.; Morisaki, Y.; Cunningham, N.; Tykwinski, R. R., *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9622-9629.
60. Leroyer, L.: "Chromophores *carbo*-benzéniques quadripolaires : cibles, synthèses et propriétés" Thèse Université Paul Sabatier Toulouse III, 2010.
61. a) Imamoto, T.; Kusumoto, T.; Yokoyama, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1042-1044; b) Dimitrov, V.; Kostova, K.; Genov, M., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (37), 6787-6790.
62. Leroyer, L.; Lepetit, C.; Rives, A.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Kandaskalov, D.; Kieffer, D.; Chauvin, R., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3226-3240.
63. Cocq, K.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Chauvin, R., *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 347-361.
64. Wu, Y.-L.; Bures, F.; Jarowski, P. D.; Schweizer, W. B.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J.-P.; Diederich, F., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9592-9605.
65. Andreu, R.; Blesa, M. J.; Carrasquer, L.; Garin, J.; Orduna, J.; Villacampa, B.; Alcalá, R.; Casado, J.; Delgado, M. C. R.; Navarrete, J. T. L.; Allain, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8835-8845.
66. Inoue, S.; Aso, Y.; Otsubo, T., *Chem. Commun.* **1997**, 1105-1106.
67. Mitzel, F.; Boudon, C.; Gisselbrecht, J. P.; Seiler, P.; Gross, M.; Diederich, F., *Chem. Commun.* **2003**, 1634-1635.
68. Gholami, M.; Melin, F.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Echegoyen, L.; Tykwinski, R. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9081-9085.
69. Chen, G.; Wang, L.; Thompson, D. W.; Zhao, Y., *Org. Lett.* **2008**, *10*, 657-660.
70. Gholami, M.; Chaur, M. N.; Wilde, M.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Echegoyen, L.; Tykwinski, R. R., *Chem. Commun.* **2009**, 3038-3040.
71. Desai, N. B.; McKelvie, N.; Ramirez, F., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1745-1747.
72. Corey, E. J.; Fuchs, P. L., *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13* (36), 3769-3772.
73. a) Treitel, N.; Eshdat, L.; Sheradsky, T.; Donovan, P. M.; Tykwinski, R. R.; Scott, L. T.; Hopf, H.; Rabinovitz, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4703-4709; b) Neidlein, R.; Winter, M., *Synthesis* **1998**, 1362-1366.
74. Ie, Y.; Endou, M.; Lee, S. K.; Yamada, R.; Tada, H.; Aso, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11980-4.

75. Cocq, K.; Maraval, V.; Saffon-Merceron, N.; Saquet, A.; Poidevin, C.; Lepetit, C.; Chauvin, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2703-2706.
76. a) Schleyer, P. V.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H. J.; Hommes, N., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (26), 6317-6318; b) Chen, Z. F.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. V., *Chem. Rev.* **2005**, *105* (10), 3842-3888; c) G.-Poranne, R.; Stanger, A., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6597-6615.
77. T. Shudo, E. O., H. Junichi, H. Saito, 2000 JP 2000297051 A 20001024.
78. Chang, S. W.; Hong, J. M.; Hong, J. W.; Cho, H. N., *Polymer Bull.* **2001**, *47*, 231-238.
79. Ducere, J.-M.; Lepetit, C.; Chauvin, R., *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 21671-21681.
80. Campbell, I. D.; Eglinton, G.; Henderson, W.; Raphael, R. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, *4*, 87-89.
81. Kehoe, J. M.; Kiley, J. H.; English, J. J.; Johnson, C. A.; Petersen, R. C.; Haley, M. M., *Org. Lett.* **2000**, *2*, 969-972.
82. Johnson, C. A., II; Lu, Y.; Haley, M. M., *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725-3728.
83. Yoshimura, T.; Inaba, A.; Sonoda, M.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Williams, R. V., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2933-2936.
84. Tahara, K.; Yamamoto, Y.; Gross, D. E.; Kozuma, H.; Arikuma, Y.; Ohta, K.; Koizumi, Y.; Gao, Y.; Shimizu, Y.; Seki, S.; Kamada, K.; Moore, J. S.; Tobe, Y., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11251-11260.
85. Haley, M. M.; Brand, S. C.; Pak, J. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 836-838.
86. Wan, W. B.; Brand, S. C.; Pak, J. J.; Haley, M. M., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2044-2052.
87. Wan, W. B.; Haley, M. M., *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3893-3901.
88. Marsden, J. A.; Haley, M. M., *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10213-10226.
89. Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3256-3258.
90. Zhou, J.; Gao, X.; Liu, R.; Xie, Z.; Yang, J.; Zhang, S.; Zhang, G.; Liu, H.; Li, Y.; Zhang, J.; Liu, Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7596-7599.
91. Cox, R. J.; Ritson, D. J.; Dane, T. A.; Berge, J.; Charmant, J. P. H.; Kantacha, A., *Chem. Commun.* **2005**, 1037-1039.



# Annexes

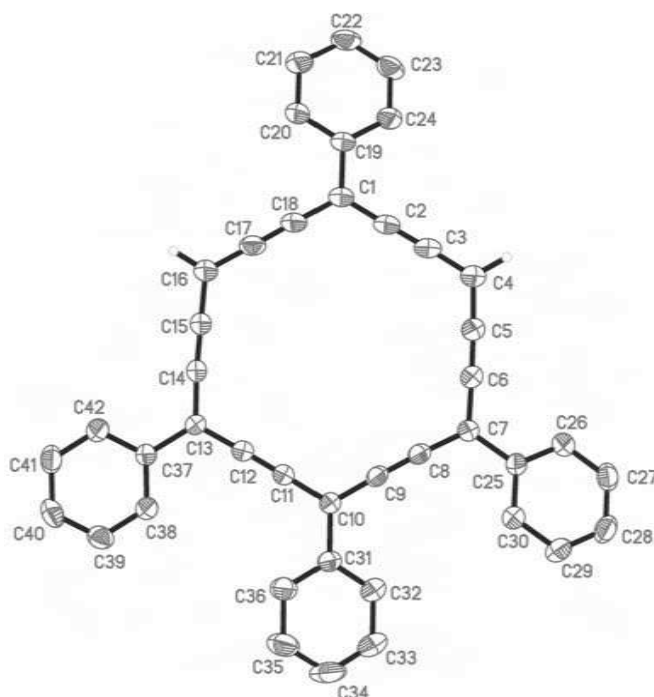


# Annexes

## Annexe 1

### Crystallographic data for **67m**, **67p** and **67p'**

	<b>67m</b>	<b>67p</b>	<b>67p'</b>
chemical formula	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>22</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>23</sub> Cl
<i>Mr</i>	526.59	526.59	563.05
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> [Å]	12.2797(7)	10.4288(13)	31.166(4)
<i>b</i> [Å]	17.8560(12)	9.4413(11)	5.6889(8)
<i>c</i> [Å]	13.6275(9)	14.5560(19)	16.8503(18)
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	106.146(2)	92.169(5)	96.595(6)
$\gamma$ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2870.2(3)	1432.2(3)	2967.8(6)
<i>Z</i>	4	2	4
Reflections collected	12373	19526	32107
Independent reflections	7068 [R(int) = 0.0614]	2791 [R(int) = 0.1144]	3124 [R(int) = 0.0747]
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.219	1.221	1.260
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.069	0.069	0.158
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.40 x 0.40 x 0.40	0.200 x 0.100 x 0.020	0.246 x 0.075 x 0.053
GOF on F <sup>2</sup>	1.013	1.009	1.049
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0579	0.0618	0.0575
<i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.1710	0.1282	0.1513
Largest difference peak and hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.306 and -0.230	0.238 and -0.151	0.172 and -0.172

Crystallographic data for **67m**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **67m**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	4665(1)	2383(1)	4955(1)	35(1)	C(22)	7996(2)	2183(1)	6972(2)	51(1)
C(2)	4182(1)	3083(1)	4713(1)	38(1)	C(23)	7488(2)	2875(1)	6781(2)	51(1)
C(3)	3774(2)	3708(1)	4516(1)	40(1)	C(24)	6409(2)	2945(1)	6119(2)	44(1)
C(4)	3285(2)	4400(1)	4281(2)	42(1)	C(25)	-501(2)	5288(1)	2309(1)	34(1)
C(5)	2177(2)	4481(1)	3712(2)	40(1)	C(26)	-78(2)	5944(1)	2828(2)	42(1)
C(6)	1188(2)	4531(1)	3210(2)	38(1)	C(27)	-650(2)	6615(1)	2548(2)	48(1)
C(7)	77(2)	4562(1)	2623(1)	33(1)	C(28)	-1633(2)	6635(1)	1764(2)	51(1)
C(8)	-516(2)	3901(1)	2326(1)	34(1)	C(29)	-2057(2)	5987(1)	1242(2)	50(1)
C(9)	-1080(2)	3338(1)	2068(1)	33(1)	C(30)	-1500(2)	5314(1)	1511(2)	40(1)
C(10)	-1735(1)	2711(1)	1723(1)	32(1)	C(31)	-2903(2)	2795(1)	1057(1)	35(1)
C(11)	-1263(1)	2009(1)	1974(1)	33(1)	C(32)	-3508(2)	3454(1)	1069(2)	46(1)
C(12)	-862(2)	1387(1)	2172(1)	34(1)	C(33)	-4597(2)	3525(1)	433(2)	61(1)
C(13)	-406(1)	672(1)	2337(1)	32(1)	C(34)	-5086(2)	2955(2)	-219(2)	65(1)
C(14)	724(2)	600(1)	2871(2)	37(1)	C(35)	-4499(2)	2304(1)	-238(2)	57(1)
C(15)	1724(2)	585(1)	3345(2)	40(1)	C(36)	-3411(2)	2220(1)	399(2)	45(1)
C(16)	2849(2)	570(1)	3889(2)	44(1)	C(37)	-1117(2)	19(1)	1893(1)	33(1)
C(17)	3471(2)	1201(1)	4243(1)	41(1)	C(38)	-2284(2)	100(1)	1480(1)	38(1)
C(18)	4039(2)	1758(1)	4564(1)	38(1)	C(39)	-2938(2)	-499(1)	1010(2)	44(1)
C(19)	5828(1)	2315(1)	5645(1)	34(1)	C(40)	-2437(2)	-1183(1)	946(2)	48(1)
C(20)	6344(2)	1622(1)	5849(2)	44(1)	C(41)	-1285(2)	-1268(1)	1368(2)	47(1)
C(21)	7427(2)	1559(1)	6509(2)	54(1)	C(42)	-627(2)	-677(1)	1840(2)	40(1)

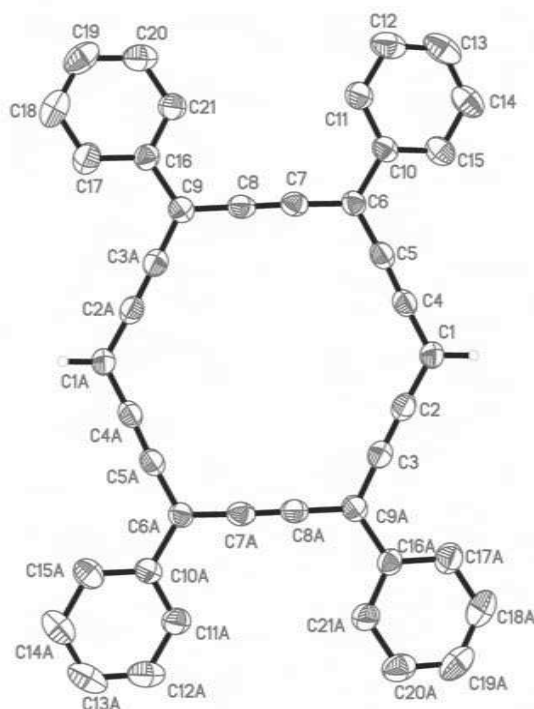
Bond lengths [Å] for **67m**

C(1)-C(18)	1.377(3)	C(17)-C(18)	1.222(3)	C(31)-C(36)	1.392(3)
C(1)-C(2)	1.383(3)	C(19)-C(20)	1.384(3)	C(31)-C(32)	1.394(3)
C(1)-C(19)	1.480(2)	C(19)-C(24)	1.391(3)	C(32)-C(33)	1.383(3)
C(2)-C(3)	1.223(3)	C(20)-C(21)	1.387(3)	C(32)-H(32)	0.9500
C(3)-C(4)	1.372(3)	C(20)-H(20)	0.9500	C(33)-C(34)	1.376(3)
C(4)-C(5)	1.374(2)	C(21)-C(22)	1.372(3)	C(33)-H(33)	0.9500
C(4)-H(4)	0.99(2)	C(21)-H(21)	0.9500	C(34)-C(35)	1.371(3)
C(5)-C(6)	1.220(3)	C(22)-C(23)	1.376(3)	C(34)-H(34)	0.9500
C(6)-C(7)	1.378(2)	C(22)-H(22)	0.9500	C(35)-C(36)	1.385(3)
C(7)-C(8)	1.386(2)	C(23)-C(24)	1.386(3)	C(35)-H(35)	0.9500
C(7)-C(25)	1.483(2)	C(23)-H(23)	0.9500	C(36)-H(36)	0.9500
C(8)-C(9)	1.216(2)	C(24)-H(24)	0.9500	C(37)-C(42)	1.392(2)
C(9)-C(10)	1.383(2)	C(25)-C(26)	1.391(2)	C(37)-C(38)	1.394(2)
C(10)-C(11)	1.383(2)	C(25)-C(30)	1.395(2)	C(38)-C(39)	1.383(3)
C(10)-C(31)	1.477(2)	C(26)-C(27)	1.388(3)	C(38)-H(38)	0.9500
C(11)-C(12)	1.215(2)	C(26)-H(26)	0.9500	C(39)-C(40)	1.381(3)
C(12)-C(13)	1.388(2)	C(27)-C(28)	1.372(3)	C(39)-H(39)	0.9500
C(13)-C(14)	1.382(2)	C(27)-H(27)	0.9500	C(40)-C(41)	1.380(3)
C(13)-C(37)	1.482(2)	C(28)-C(29)	1.382(3)	C(40)-H(40)	0.9500
C(14)-C(15)	1.218(3)	C(28)-H(28)	0.9500	C(41)-C(42)	1.376(3)
C(15)-C(16)	1.375(3)	C(29)-C(30)	1.381(3)	C(41)-H(41)	0.9500
C(16)-C(17)	1.372(3)	C(29)-H(29)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(16)-H(16)	0.98(2)	C(30)-H(30)	0.9500		

Angles [°] for **67m**

C(18)-C(1)-C(2)	118.93(16)	C(19)-C(20)-H(20)	119.8	C(32)-C(31)-C(10)	120.53(17)
C(18)-C(1)-C(19)	121.06(16)	C(21)-C(20)-H(20)	119.8	C(33)-C(32)-C(31)	119.8(2)
C(2)-C(1)-C(19)	119.99(16)	C(22)-C(21)-C(20)	120.4(2)	C(33)-C(32)-H(32)	120.1
C(3)-C(2)-C(1)	178.5(2)	C(22)-C(21)-H(21)	119.8	C(31)-C(32)-H(32)	120.1
C(2)-C(3)-C(4)	178.3(2)	C(20)-C(21)-H(21)	119.8	C(34)-C(33)-C(32)	120.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.82(19)	C(21)-C(22)-C(23)	119.79(18)	C(34)-C(33)-H(33)	119.7
C(3)-C(4)-H(4)	118.5(13)	C(21)-C(22)-H(22)	120.1	C(32)-C(33)-H(33)	119.7
C(5)-C(4)-H(4)	119.7(13)	C(23)-C(22)-H(22)	120.1	C(35)-C(34)-C(33)	120.17(19)
C(6)-C(5)-C(4)	178.1(2)	C(22)-C(23)-C(24)	120.29(19)	C(35)-C(34)-H(34)	119.9
C(5)-C(6)-C(7)	177.8(2)	C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(33)-C(34)-H(34)	119.9
C(6)-C(7)-C(8)	119.34(16)	C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(2)
C(6)-C(7)-C(25)	121.34(16)	C(23)-C(24)-C(19)	120.27(19)	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(8)-C(7)-C(25)	119.32(15)	C(23)-C(24)-H(24)	119.9	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
C(9)-C(8)-C(7)	177.09(18)	C(19)-C(24)-H(24)	119.9	C(35)-C(36)-C(31)	120.29(19)
C(8)-C(9)-C(10)	177.00(18)	C(26)-C(25)-C(30)	119.40(16)	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
C(9)-C(10)-C(11)	119.06(15)	C(26)-C(25)-C(7)	120.54(16)	C(31)-C(36)-H(36)	119.9
C(9)-C(10)-C(31)	120.09(15)	C(30)-C(25)-C(7)	120.02(16)	C(42)-C(37)-C(38)	118.94(17)
C(11)-C(10)-C(31)	120.80(15)	C(27)-C(26)-C(25)	119.86(18)	C(42)-C(37)-C(13)	120.59(16)
C(12)-C(11)-C(10)	178.45(19)	C(27)-C(26)-H(26)	120.1	C(38)-C(37)-C(13)	120.41(16)
C(11)-C(12)-C(13)	176.6(2)	C(25)-C(26)-H(26)	120.1	C(39)-C(38)-C(37)	120.35(17)
C(14)-C(13)-C(12)	118.14(16)	C(28)-C(27)-C(26)	120.38(19)	C(39)-C(38)-H(38)	119.8
C(14)-C(13)-C(37)	122.31(15)	C(28)-C(27)-H(27)	119.8	C(37)-C(38)-H(38)	119.8
C(12)-C(13)-C(37)	119.46(15)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8	C(40)-C(39)-C(38)	120.11(18)
C(15)-C(14)-C(13)	176.0(2)	C(27)-C(28)-C(29)	120.17(19)	C(40)-C(39)-H(39)	119.9
C(14)-C(15)-C(16)	179.4(2)	C(27)-C(28)-H(28)	119.9	C(38)-C(39)-H(39)	119.9
C(17)-C(16)-C(15)	123.46(18)	C(29)-C(28)-H(28)	119.9	C(41)-C(40)-C(39)	119.68(19)
C(17)-C(16)-H(16)	120.0(15)	C(30)-C(29)-C(28)	120.24(19)	C(41)-C(40)-H(40)	120.2
C(15)-C(16)-H(16)	116.6(15)	C(30)-C(29)-H(29)	119.9	C(39)-C(40)-H(40)	120.2
C(18)-C(17)-C(16)	179.1(2)	C(28)-C(29)-H(29)	119.9	C(42)-C(41)-C(40)	120.71(18)
C(17)-C(18)-C(1)	178.1(2)	C(29)-C(30)-C(25)	119.96(18)	C(42)-C(41)-H(41)	119.6
C(20)-C(19)-C(24)	118.84(16)	C(29)-C(30)-H(30)	120.0	C(40)-C(41)-H(41)	119.6
C(20)-C(19)-C(1)	120.56(16)	C(25)-C(30)-H(30)	120.0	C(41)-C(42)-C(37)	120.19(18)
C(24)-C(19)-C(1)	120.58(17)	C(36)-C(31)-C(32)	119.09(18)	C(41)-C(42)-H(42)	119.9
C(19)-C(20)-C(21)	120.40(19)	C(36)-C(31)-C(10)	120.37(16)	C(37)-C(42)-H(42)	119.9



Crystallographic data for **67p**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **67p**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

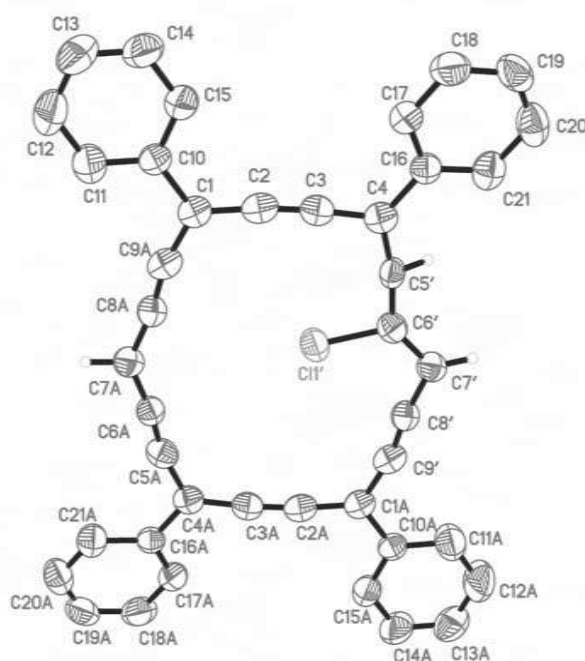
	x	y	z	$U(\text{eq})$		x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	-667(2)	8785(3)	721(2)	42(1)	C(12)	3444(3)	6928(3)	4680(2)	57(1)
C(2)	-1208(3)	8270(3)	-81(2)	40(1)	C(13)	2866(3)	8084(4)	5065(2)	62(1)
C(3)	-1688(3)	7858(3)	-816(2)	41(1)	C(14)	1883(3)	8760(3)	4590(2)	56(1)
C(4)	72(3)	8000(3)	1321(2)	39(1)	C(15)	1459(3)	8280(3)	3738(2)	46(1)
C(5)	744(3)	7339(3)	1877(2)	39(1)	C(16)	2995(2)	1597(3)	2230(2)	37(1)
C(6)	1523(2)	6532(3)	2459(2)	35(1)	C(17)	3384(3)	298(3)	1877(2)	51(1)
C(7)	1807(2)	5172(3)	2185(2)	37(1)	C(18)	4152(3)	-588(3)	2412(2)	60(1)
C(8)	2003(2)	3959(3)	1930(2)	38(1)	C(19)	4528(3)	-216(3)	3296(2)	59(1)
C(9)	2223(2)	2574(3)	1648(2)	38(1)	C(20)	4112(3)	1039(3)	3656(2)	54(1)
C(10)	2018(2)	7093(3)	3351(2)	37(1)	C(21)	3356(3)	1941(3)	3125(2)	45(1)
C(11)	3024(3)	6426(3)	3824(2)	47(1)					

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for **67p**

C(1)-C(4)	1.362(4)	C(9)-C(16)	1.471(3)	C(16)-C(21)	1.381(3)
C(1)-C(2)	1.367(3)	C(10)-C(11)	1.385(3)	C(16)-C(17)	1.396(3)
C(1)-H(1)	0.9500	C(10)-C(15)	1.392(3)	C(17)-C(18)	1.378(4)
C(2)-C(3)	1.227(3)	C(11)-C(12)	1.387(4)	C(17)-H(17)	0.9500
C(3)-C(9)#1	1.376(4)	C(11)-H(11)	0.9500	C(18)-C(19)	1.376(4)
C(4)-C(5)	1.222(3)	C(12)-C(13)	1.377(4)	C(18)-H(18)	0.9500
C(5)-C(6)	1.380(3)	C(12)-H(12)	0.9500	C(19)-C(20)	1.373(4)
C(6)-C(7)	1.380(3)	C(13)-C(14)	1.372(4)	C(19)-H(19)	0.9500
C(6)-C(10)	1.477(3)	C(13)-H(13)	0.9500	C(20)-C(21)	1.378(3)
C(7)-C(8)	1.223(3)	C(14)-C(15)	1.377(3)	C(20)-H(20)	0.9500
C(8)-C(9)	1.392(3)	C(14)-H(14)	0.9500	C(21)-H(21)	0.9500
C(9)-C(3)#1	1.376(4)	C(15)-H(15)	0.9500		

Angles [ $^{\circ}$ ] for **67p**

C(4)-C(1)-C(2)	124.0(3)	C(15)-C(10)-C(6)	120.5(2)	C(21)-C(16)-C(9)	121.3(2)
C(4)-C(1)-H(1)	118.0	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3)	C(17)-C(16)-C(9)	120.0(2)
C(2)-C(1)-H(1)	118.0	C(10)-C(11)-H(11)	120.0	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	177.5(3)	C(12)-C(11)-H(11)	120.0	C(18)-C(17)-H(17)	120.1
C(2)-C(3)-C(9)#1	178.7(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.1
C(5)-C(4)-C(1)	177.7(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(19)-C(18)-C(17)	120.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	176.2(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(19)-C(18)-H(18)	119.6
C(5)-C(6)-C(7)	117.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119.6(3)	C(17)-C(18)-H(18)	119.6
C(5)-C(6)-C(10)	121.3(2)	C(14)-C(13)-H(13)	120.2	C(20)-C(19)-C(18)	119.6(3)
C(7)-C(6)-C(10)	121.1(2)	C(12)-C(13)-H(13)	120.2	C(20)-C(19)-H(19)	120.2
C(8)-C(7)-C(6)	177.2(3)	C(13)-C(14)-C(15)	120.6(3)	C(18)-C(19)-H(19)	120.2
C(7)-C(8)-C(9)	179.5(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.7	C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
C(3)#1-C(9)-C(8)	118.2(2)	C(15)-C(14)-H(14)	119.7	C(19)-C(20)-H(20)	120.0
C(3)#1-C(9)-C(16)	121.0(2)	C(14)-C(15)-C(10)	120.3(3)	C(21)-C(20)-H(20)	120.0
C(8)-C(9)-C(16)	120.8(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.9	C(20)-C(21)-C(16)	120.9(3)
C(11)-C(10)-C(15)	119.0(2)	C(10)-C(15)-H(15)	119.9	C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(11)-C(10)-C(6)	120.5(2)	C(21)-C(16)-C(17)	118.7(2)	C(16)-C(21)-H(21)	119.5

Crystallographic data for **67p'**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **67p'**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	6306(1)	6009(4)	753(1)	45(1)	Cl(1'')	4714(1)	4456(4)	17(1)	50(1)
C(2)	6130(1)	4055(4)	1088(1)	47(1)	C(7'')	4492(1)	381(4)	746(1)	47(1)
C(3)	5943(1)	2450(4)	1378(1)	46(1)	C(6'')	4910(1)	498(6)	1055(2)	44(1)
C(4)	5701(1)	690(4)	1674(1)	46(1)	C(5'')	5263(3)	414(13)	1403(6)	50(1)
C(5)	5263(3)	414(13)	1403(6)	50(1)	C(10)	6762(1)	6661(4)	973(1)	45(1)
C(6)	4910(1)	498(6)	1055(2)	44(1)	C(11)	6935(1)	8645(5)	659(2)	77(1)
C(7)	4492(1)	381(4)	746(1)	47(1)	C(12)	7363(1)	9247(6)	872(2)	94(1)
C(8)	4218(1)	1669(7)	227(2)	44(1)	C(13)	7623(1)	7874(6)	1393(2)	76(1)
C(9)	3942(2)	2576(16)	-206(6)	48(1)	C(14)	7457(1)	5966(6)	1711(2)	77(1)
C(5')	5289(8)	800(50)	1301(16)	42(2)	C(15)	7033(1)	5344(5)	1504(1)	63(1)
C(6')	4915(4)	1389(19)	944(8)	46(2)	C(16)	5893(1)	-941(4)	2300(1)	44(1)
Cl(1')	5053(1)	4018(4)	492(1)	57(1)	C(17)	6291(1)	-489(4)	2718(1)	57(1)
C(7')	4492(1)	381(4)	746(1)	47(1)	C(18)	6468(1)	-1984(5)	3317(2)	72(1)
C(8')	4218(1)	1669(7)	227(2)	44(1)	C(19)	6243(1)	-3978(5)	3497(2)	70(1)
C(9')	3942(2)	2576(16)	-206(6)	48(1)	C(20)	5849(1)	-4459(4)	3083(2)	68(1)
C(9'')	4010(7)	2880(50)	-244(18)	44(2)	C(21)	5674(1)	-2966(4)	2491(1)	57(1)
C(8'')	4358(3)	2240(20)	200(8)	45(2)					

## Bond lengths [Å] for 67p'

C(1)-C(9"#1)	1.38(2)	C(6')-C(7')	1.443(12)	C(11)-H(11)	0.9500
C(1)-C(2)	1.388(3)	C(6')-Cl(1')	1.755(10)	C(12)-C(13)	1.369(4)
C(1)-C(9')#1	1.389(9)	Cl(1')-Cl(1')#1	1.994(4)	C(12)-H(12)	0.9500
C(1)-C(9)#1	1.389(9)	C(7')-C(8')	1.363(4)	C(13)-C(14)	1.341(4)
C(1)-C(10)	1.473(3)	C(7')-H(7')	0.9500	C(13)-H(13)	0.9500
C(2)-C(3)	1.216(3)	C(8')-C(9')	1.181(8)	C(14)-C(15)	1.375(3)
C(3)-C(4)	1.382(3)	C(9')-C(1)#1	1.390(9)	C(14)-H(14)	0.9500
C(4)-C(5')	1.36(2)	C(9'')-C(8'')	1.30(2)	C(15)-H(15)	0.9500
C(4)-C(5'')	1.398(9)	C(9'')-C(1)#1	1.38(2)	C(16)-C(17)	1.378(3)
C(4)-C(5)	1.398(9)	C(9'')-H(9'')	0.9500	C(16)-C(21)	1.395(3)
C(4)-C(16)	1.480(3)	C(8'')-C(7'')	1.433(12)	C(17)-C(18)	1.385(3)
C(5)-C(6)	1.186(8)	C(8'')-Cl(1'')	1.729(10)	C(17)-H(17)	0.9500
C(6)-C(7)	1.349(4)	Cl(1'')-Cl(1'')#1	1.894(4)	C(18)-C(19)	1.385(4)
C(7)-C(8)	1.363(4)	C(7'')-C(6'')	1.349(4)	C(18)-H(18)	0.9500
C(7)-H(7)	0.9500	C(7'')-H(7'')	0.9500	C(19)-C(20)	1.369(4)
C(8)-C(9)	1.181(8)	C(6'')-C(5'')	1.186(8)	C(19)-H(19)	0.9500
C(9)-C(1)#1	1.390(9)	C(10)-C(15)	1.380(3)	C(20)-C(21)	1.374(3)
C(5')-C(6')	1.29(2)	C(10)-C(11)	1.381(3)	C(20)-H(20)	0.9500
C(5')-H(5')	0.9500	C(11)-C(12)	1.386(4)	C(21)-H(21)	0.9500

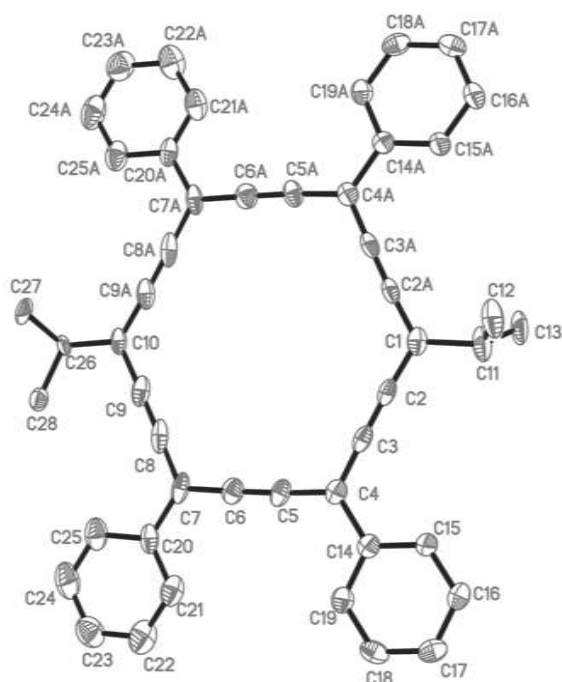
## Angles [°] for 67p'

C(9'')#1-C(1)-C(2)	109.4(9)	C(7')-C(6')-Cl(1')	120.1(7)	C(14)-C(13)-C(12)	119.4(3)
C(2)-C(1)-C(9')#1	121.1(3)	C(6')-Cl(1')-Cl(1')#1	144.3(5)	C(14)-C(13)-H(13)	120.3
C(2)-C(1)-C(9)#1	121.1(3)	C(8')-C(7')-C(6')	115.0(5)	C(12)-C(13)-H(13)	120.3
C(9'')#1-C(1)-C(10)	129.6(9)	C(8')-C(7')-H(7')	122.5	C(13)-C(14)-C(15)	120.7(3)
C(2)-C(1)-C(10)	120.91(19)	C(6')-C(7')-H(7')	122.5	C(13)-C(14)-H(14)	119.6
C(9')#1-C(1)-C(10)	117.9(3)	C(9')-C(8')-C(7')	171.5(4)	C(15)-C(14)-H(14)	119.6
C(9)#1-C(1)-C(10)	117.9(3)	C(8')-C(9')-C(1)#1	166.8(6)	C(14)-C(15)-C(10)	121.7(2)
C(3)-C(2)-C(1)	174.4(2)	C(8'')-C(9'')-C(1)#1	167.0(19)	C(14)-C(15)-H(15)	119.2
C(2)-C(3)-C(4)	175.4(2)	C(8'')-C(9'')-H(9'')	96.5	C(10)-C(15)-H(15)	119.2
C(5')-C(4)-C(3)	109.1(9)	C(1)#1-C(9'')-H(9'')	96.5	C(17)-C(16)-C(21)	118.1(2)
C(3)-C(4)-C(5'')	121.2(3)	C(9'')-C(8'')-C(7'')	137.5(12)	C(17)-C(16)-C(4)	120.96(19)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(3)	C(9'')-C(8'')-Cl(1'')	102.0(11)	C(21)-C(16)-C(4)	120.9(2)
C(5')-C(4)-C(16)	129.8(9)	C(7'')-C(8'')-Cl(1'')	120.5(7)	C(16)-C(17)-C(18)	121.1(2)
C(3)-C(4)-C(16)	121.19(19)	C(8'')-Cl(1'')-Cl(1'')#1	150.3(4)	C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(5'')-C(4)-C(16)	117.6(3)	C(6'')-C(7'')-C(8'')	114.0(5)	C(18)-C(17)-H(17)	119.4
C(5)-C(4)-C(16)	117.6(3)	C(6'')-C(7'')-H(7'')	123.0	C(19)-C(18)-C(17)	119.6(3)
C(6)-C(5)-C(4)	166.4(7)	C(8'')-C(7'')-H(7'')	123.0	C(19)-C(18)-H(18)	120.2
C(5)-C(6)-C(7)	171.4(5)	C(5'')-C(6'')-C(7'')	171.4(5)	C(17)-C(18)-H(18)	120.2
C(6)-C(7)-C(8)	136.6(3)	C(6'')-C(5'')-C(4)	166.4(7)	C(20)-C(19)-C(18)	119.9(2)
C(6)-C(7)-H(7)	111.7	C(15)-C(10)-C(11)	117.1(2)	C(20)-C(19)-H(19)	120.1
C(8)-C(7)-H(7)	111.7	C(15)-C(10)-C(1)	121.8(2)	C(18)-C(19)-H(19)	120.1
C(9)-C(8)-C(7)	171.5(4)	C(11)-C(10)-C(1)	121.1(2)	C(19)-C(20)-C(21)	120.3(2)
C(8)-C(9)-C(1)#1	166.8(6)	C(10)-C(11)-C(12)	120.6(3)	C(19)-C(20)-H(20)	119.9
C(6')-C(5')-C(4)	168(2)	C(10)-C(11)-H(11)	119.7	C(21)-C(20)-H(20)	119.9
C(6')-C(5')-H(5')	96.2	C(12)-C(11)-H(11)	119.7	C(20)-C(21)-C(16)	121.0(2)
C(4)-C(5')-H(5')	96.2	C(13)-C(12)-C(11)	120.5(3)	C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(5')-C(6')-C(7')	139.1(12)	C(13)-C(12)-H(12)	119.7	C(16)-C(21)-H(21)	119.5
C(5')-C(6')-Cl(1')	99.8(11)	C(11)-C(12)-H(12)	119.8		

## Annexe 2

Crystallographic data for **98** and **99b**

	<b>98</b>	<b>99b</b>
chemical formula	C <sub>49</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>26</sub> O
<i>Mr</i>	695.68	546.63
crystal system	Tetragonal	Monoclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}2_1m$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> [Å]	24.283(5)	12.067(3)
<i>b</i> [Å]	24.283(5)	6.0060(15)
<i>c</i> [Å]	6.3894(14)	20.066(4)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	100.309(8)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3767.7(14)	1430.8(6)
<i>Z</i>	4	2
Reflections collected	54347	17052
Independent reflections	3933 [R(int) = 0.3905]	4855 [R(int) = 0.1904]
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.226	1.269
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.206	0.074
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.40 x 0.02 x 0.01	0.300 x 0.020 x 0.010
GOF on F <sup>2</sup>	0.982	0.958
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0680	0.0772
<i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.1403	0.1715
Largest difference peak and hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.231 and -0.246	0.200 and -0.241

Crystallographic data for **98**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **98**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

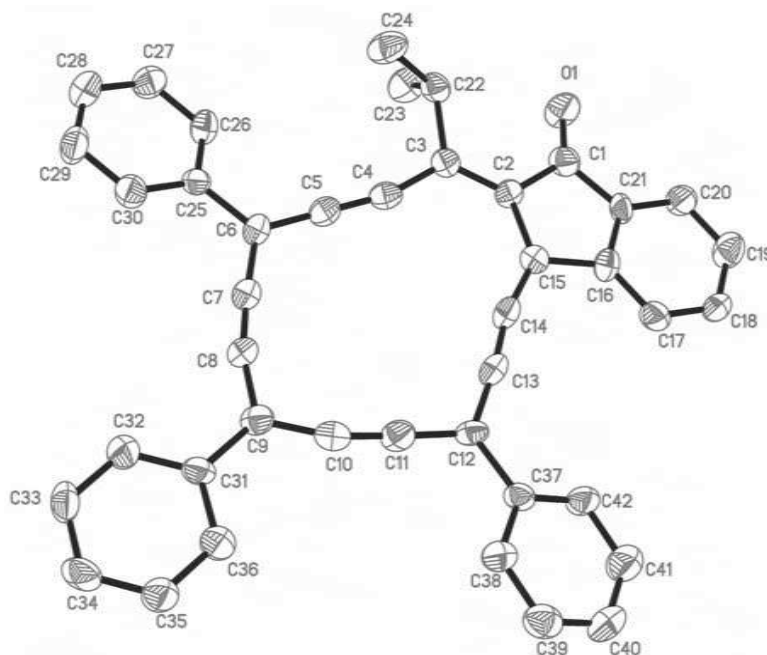
	x	y	z	$U(\text{eq})$		x	y	z	$U(\text{eq})$
C(2)	1623(2)	2684(2)	-950(7)	27(1)	C(15)	750(2)	1537(2)	-2423(7)	33(1)
C(3)	1219(2)	2451(2)	-210(7)	28(1)	C(16)	522(2)	1106(2)	-3518(7)	40(1)
C(4)	767(2)	2181(2)	590(6)	26(1)	C(17)	57(2)	845(2)	-2771(8)	34(1)
C(5)	532(2)	2379(2)	2449(7)	31(1)	C(18)	-174(2)	1010(2)	-904(8)	35(1)
C(6)	340(2)	2578(2)	4041(8)	33(1)	C(19)	58(2)	1442(2)	219(7)	31(1)
C(7)	134(2)	2805(2)	5871(7)	32(1)	C(20)	-367(2)	2581(2)	6872(7)	32(1)
C(8)	410(2)	3251(2)	6706(7)	37(1)	C(21)	-674(2)	2176(2)	5935(8)	42(1)
C(9)	654(2)	3646(2)	7478(7)	35(1)	C(22)	-1142(2)	1975(2)	6891(9)	52(2)
C(10)	895(5)	4087(4)	8382(9)	26(2)	C(23)	-1305(2)	2167(2)	8819(9)	55(2)
C(26)	698(16)	4345(15)	10414(9)	24(3)	C(24)	-999(2)	2570(3)	9780(8)	58(2)
C(27)	766(4)	3882(3)	12086(12)	39(3)	C(25)	-532(2)	2782(2)	8825(7)	45(1)
C(28)	956(4)	4870(4)	11237(12)	32(2)	C(30)	1290(16)	6211(17)	5838(16)	29(6)
Cl(1)	2069(2)	2931(2)	-1873(10)	33(2)	Cl(1)	750(20)	5820(20)	6951(8)	50(7)
Cl(11)	2320(20)	2720(20)	-3949(10)	48(4)	Cl(2)	1312(7)	6173(7)	3178(8)	48(5)
Cl(12)	2602(6)	2199(5)	-3678(13)	50(6)	C(30')	836(18)	5741(19)	5340(20)	59(7)
Cl(13)	1938(4)	2788(4)	-5695(12)	46(4)	Cl(1')	287(8)	5270(6)	5641(6)	55(2)
Cl(14)	524(2)	1713(2)	-552(7)	26(1)	Cl(2')	950(7)	5913(7)	2799(9)	97(3)

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for **98**

C(2)-C(3)	1.227(6)	C(1)-C(2)#1	1.371(6)	C(18)-H(18)	0.9500
C(2)-C(1)	1.371(6)	C(1)-C(11)	1.546(10)	C(19)-H(19)	0.9500
C(3)-C(4)	1.379(6)	C(1)-C(11)#1	1.546(10)	C(20)-C(21)	1.372(6)
C(4)-C(5)	1.403(6)	C(11)-C(12)	1.45(2)	C(20)-C(25)	1.398(6)
C(4)-C(14)	1.474(6)	C(11)-C(13)	1.46(3)	C(21)-C(22)	1.379(7)
C(5)-C(6)	1.219(5)	C(11)-H(11)	1.0000	C(21)-H(21)	0.9500
C(6)-C(7)	1.386(6)	C(12)-H(12A)	0.9800	C(22)-C(23)	1.375(7)
C(7)-C(8)	1.382(7)	C(12)-H(12B)	0.9800	C(22)-H(22)	0.9500
C(7)-C(20)	1.477(6)	C(12)-H(12C)	0.9800	C(23)-C(24)	1.373(7)
C(8)-C(9)	1.231(6)	C(13)-H(13A)	0.9800	C(23)-H(23)	0.9500
C(9)-C(10)	1.350(10)	C(13)-H(13B)	0.9800	C(24)-C(25)	1.388(7)
C(10)-C(9)#1	1.403(16)	C(13)-H(13C)	0.9800	C(24)-H(24)	0.9500
C(10)-C(26)	1.518(8)	C(14)-C(15)	1.383(6)	C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(28)	1.52(5)	C(14)-C(19)	1.398(6)	C(30)-Cl(2)	1.703(12)
C(26)-C(27)	1.56(2)	C(15)-C(16)	1.375(6)	C(30)-Cl(1)	1.762(16)
C(26)-H(26)	1.0000	C(15)-H(15)	0.9500	C(30)-H(30A)	0.9900
C(27)-H(27A)	0.9800	C(16)-C(17)	1.382(6)	C(30)-H(30B)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9800	C(16)-H(16)	0.9500	C(30')-Cl(2')	1.702(12)
C(27)-H(27C)	0.9800	C(17)-C(18)	1.377(6)	C(30')-Cl(1')	1.766(15)
C(28)-H(28A)	0.9800	C(17)-H(17)	0.9500	C(30')-H(30C)	0.9900
C(28)-H(28B)	0.9800	C(18)-C(19)	1.390(6)	C(30')-H(30D)	0.9900
C(28)-H(28C)	0.9800				

Angles [ $^{\circ}$ ] for **98**

C(3)-C(2)-C(1)	177.1(5)	C(2)-C(1)-C(11)	122(3)	C(19)-C(18)-H(18)	119.9
C(2)-C(3)-C(4)	178.8(5)	C(2)#1-C(1)-C(11)#1	122(3)	C(18)-C(19)-C(14)	120.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(4)	C(2)-C(1)-C(11)#1	117(3)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0
C(3)-C(4)-C(14)	120.2(4)	C(12)-C(11)-C(13)	119(3)	C(14)-C(19)-H(19)	120.0
C(5)-C(4)-C(14)	121.4(4)	C(12)-C(11)-C(1)	111.8(15)	C(21)-C(20)-C(25)	118.9(5)
C(6)-C(5)-C(4)	176.6(5)	C(13)-C(11)-C(1)	111.7(18)	C(21)-C(20)-C(7)	121.5(4)
C(5)-C(6)-C(7)	178.7(5)	C(12)-C(11)-H(11)	104.0	C(25)-C(20)-C(7)	119.6(5)
C(8)-C(7)-C(6)	117.5(5)	C(13)-C(11)-H(11)	104.0	C(20)-C(21)-C(22)	120.6(5)
C(8)-C(7)-C(20)	121.4(4)	C(1)-C(11)-H(11)	104.0	C(20)-C(21)-H(21)	119.7
C(6)-C(7)-C(20)	121.1(4)	C(11)-C(12)-H(12A)	109.5	C(22)-C(21)-H(21)	119.7
C(9)-C(8)-C(7)	179.1(6)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(6)
C(8)-C(9)-C(10)	176.8(6)	H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5	C(23)-C(22)-H(22)	119.6
C(9)-C(10)-C(9)#1	121.6(6)	C(11)-C(12)-H(12C)	109.5	C(21)-C(22)-H(22)	119.6
C(9)-C(10)-C(26)	124(2)	H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(23)-C(22)	119.2(6)
C(9)#1-C(10)-C(26)	115(2)	H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5	C(24)-C(23)-H(23)	120.4
C(28)-C(26)-C(10)	121(3)	C(11)-C(13)-H(13A)	109.5	C(22)-C(23)-H(23)	120.4
C(28)-C(26)-C(27)	109.1(14)	C(11)-C(13)-H(13B)	109.5	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(5)
C(10)-C(26)-C(27)	104.9(13)	H(13A)-C(13)-H(13B)	109.5	C(23)-C(24)-H(24)	119.7
C(28)-C(26)-H(26)	107.1	C(11)-C(13)-H(13C)	109.5	C(25)-C(24)-H(24)	119.7
C(10)-C(26)-H(26)	107.1	H(13A)-C(13)-H(13C)	109.5	C(24)-C(25)-C(20)	119.8(5)
C(27)-C(26)-H(26)	107.1	H(13B)-C(13)-H(13C)	109.5	C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(15)-C(14)-C(19)	118.7(4)	C(20)-C(25)-H(25)	120.1
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(15)-C(14)-C(4)	120.5(4)	Cl(2)-C(30)-Cl(1)	113.4(7)
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(19)-C(14)-C(4)	120.8(4)	Cl(2)-C(30)-H(30A)	108.9
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(4)	Cl(1)-C(30)-H(30A)	108.9
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(16)-C(15)-H(15)	119.5	Cl(2)-C(30)-H(30B)	108.9
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(14)-C(15)-H(15)	119.5	Cl(1)-C(30)-H(30B)	108.9
C(26)-C(28)-H(28A)	109.5	C(15)-C(16)-C(17)	120.2(4)	H(30A)-C(30)-H(30B)	107.7
C(26)-C(28)-H(28B)	109.5	C(15)-C(16)-H(16)	119.9	Cl(2')-C(30')-Cl(1')	112.6(9)
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5	C(17)-C(16)-H(16)	119.9	Cl(2')-C(30')-H(30C)	109.1
C(26)-C(28)-H(28C)	109.5	C(18)-C(17)-C(16)	119.8(5)	Cl(1')-C(30')-H(30C)	109.1
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5	C(18)-C(17)-H(17)	120.1	Cl(2')-C(30')-H(30D)	109.1
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5	C(16)-C(17)-H(17)	120.1	Cl(1')-C(30')-H(30D)	109.1
C(2)#1-C(1)-C(2)	120.4(6)	C(17)-C(18)-C(19)	120.2(4)	H(30C)-C(30')-H(30D)	107.8
C(2)#1-C(1)-C(11)	117(3)	C(17)-C(18)-H(18)	119.9		

Crystallographic data for **99b**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **99b**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$		x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	8115(5)	-2832(11)	7206(3)	54(2)	C(22)	6289(7)	-1157(14)	6221(4)	35(2)
C(1)	7951(7)	-1248(16)	7539(4)	39(2)	C(23)	5693(7)	-3374(16)	6263(4)	52(3)
C(2)	6992(6)	426(14)	7399(4)	30(2)	C(24)	5861(7)	-31(17)	5544(4)	48(3)
C(3)	6152(7)	301(15)	6825(4)	32(2)	C(25)	2396(7)	2334(16)	5661(4)	31(2)
C(4)	5131(7)	1407(15)	6741(4)	33(2)	C(26)	2575(7)	294(17)	5381(4)	40(2)
C(5)	4174(8)	2142(15)	6533(4)	34(2)	C(27)	1913(7)	-333(18)	4774(4)	46(3)
C(6)	3137(7)	3124(15)	6289(4)	32(2)	C(28)	1091(8)	1059(18)	4448(5)	54(3)
C(7)	2835(7)	4945(18)	6636(4)	40(2)	C(29)	893(8)	3071(18)	4733(4)	48(3)
C(8)	2665(7)	6602(17)	6949(4)	37(2)	C(30)	1547(7)	3677(16)	5335(4)	41(2)
C(9)	2728(7)	8330(15)	7406(4)	35(2)	C(31)	1835(7)	9970(15)	7394(4)	35(2)
C(10)	3736(8)	8324(15)	7874(4)	36(2)	C(32)	842(7)	9831(17)	6930(4)	42(2)
C(11)	4638(8)	7903(15)	8211(4)	37(2)	C(33)	13(7)	11423(18)	6919(4)	44(3)
C(12)	5668(7)	7256(14)	8597(4)	32(2)	C(34)	159(8)	13191(16)	7369(4)	47(3)
C(13)	6173(7)	5417(17)	8363(4)	34(2)	C(35)	1148(7)	13352(16)	7842(4)	45(3)
C(14)	6544(7)	3750(16)	8112(4)	36(2)	C(36)	1981(8)	11780(16)	7857(4)	45(3)
C(15)	7138(6)	1943(14)	7962(4)	28(2)	C(37)	6144(7)	8465(15)	9219(4)	32(2)
C(16)	8210(6)	1339(16)	8429(4)	36(2)	C(38)	5729(7)	10517(16)	9346(4)	42(3)
C(17)	8753(7)	2336(16)	9017(4)	42(3)	C(39)	6117(7)	11625(17)	9946(5)	47(3)
C(18)	9748(7)	1422(18)	9352(4)	49(3)	C(40)	6942(8)	10660(19)	10427(5)	57(3)
C(19)	10175(8)	-495(17)	9106(4)	49(3)	C(41)	7368(8)	8635(19)	10297(5)	56(3)
C(20)	9634(7)	-1517(17)	8515(4)	45(2)	C(42)	6987(7)	7527(15)	9696(4)	41(2)
C(21)	8649(6)	-573(16)	8188(4)	34(2)					



Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for **99b**

O(1)-C(1)	1.199(10)	C(17)-H(17)	0.9500	C(29)-H(29)	0.9500
C(1)-C(21)	1.475(11)	C(18)-C(19)	1.388(12)	C(30)-H(30)	0.9500
C(1)-C(2)	1.520(11)	C(18)-H(18)	0.9500	C(31)-C(32)	1.382(10)
C(2)-C(3)	1.393(10)	C(19)-C(20)	1.391(11)	C(31)-C(36)	1.420(11)
C(2)-C(15)	1.438(10)	C(19)-H(19)	0.9500	C(32)-C(33)	1.382(11)
C(3)-C(4)	1.383(11)	C(20)-C(21)	1.373(10)	C(32)-H(32)	0.9500
C(3)-C(22)	1.528(11)	C(20)-H(20)	0.9500	C(33)-C(34)	1.384(12)
C(4)-C(5)	1.237(11)	C(22)-C(23)	1.523(12)	C(33)-H(33)	0.9500
C(5)-C(6)	1.391(11)	C(22)-C(24)	1.524(10)	C(34)-C(35)	1.389(11)
C(6)-C(7)	1.379(12)	C(22)-H(22)	1.0000	C(34)-H(34)	0.9500
C(6)-C(25)	1.486(11)	C(23)-H(23A)	0.9800	C(35)-C(36)	1.375(11)
C(7)-C(8)	1.214(12)	C(23)-H(23B)	0.9800	C(35)-H(35)	0.9500
C(8)-C(9)	1.377(12)	C(23)-H(23C)	0.9800	C(36)-H(36)	0.9500
C(9)-C(10)	1.398(11)	C(24)-H(24A)	0.9800	C(37)-C(38)	1.371(12)
C(9)-C(31)	1.457(11)	C(24)-H(24B)	0.9800	C(37)-C(42)	1.384(11)
C(10)-C(11)	1.201(11)	C(24)-H(24C)	0.9800	C(38)-C(39)	1.381(11)
C(11)-C(12)	1.398(12)	C(25)-C(30)	1.374(11)	C(38)-H(38)	0.9500
C(12)-C(13)	1.383(12)	C(25)-C(26)	1.381(12)	C(39)-C(40)	1.384(11)
C(12)-C(37)	1.469(11)	C(26)-C(27)	1.384(11)	C(39)-H(39)	0.9500
C(13)-C(14)	1.240(12)	C(26)-H(26)	0.9500	C(40)-C(41)	1.363(13)
C(14)-C(15)	1.364(12)	C(27)-C(28)	1.371(11)	C(40)-H(40)	0.9500
C(15)-C(16)	1.499(10)	C(27)-H(27)	0.9500	C(41)-C(42)	1.384(11)
C(16)-C(17)	1.380(11)	C(28)-C(29)	1.376(13)	C(41)-H(41)	0.9500
C(16)-C(21)	1.387(11)	C(28)-H(28)	0.9500	C(42)-H(42)	0.9500
C(17)-C(18)	1.380(11)	C(29)-C(30)	1.369(11)		

Annexes

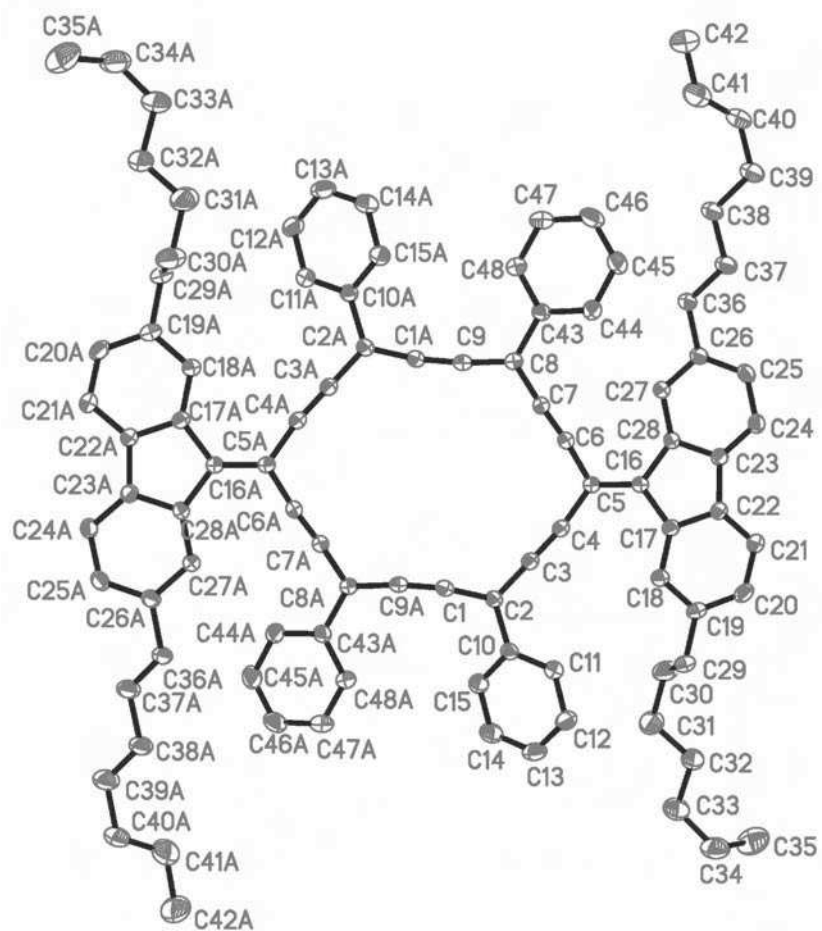
Angles [°] for 99b

O(1)-C(1)-C(21)	125.8(8)	C(20)-C(19)-H(19)	119.3	C(29)-C(30)-C(25)	121.8(9)
O(1)-C(1)-C(2)	128.1(8)	C(21)-C(20)-C(19)	117.4(9)	C(29)-C(30)-H(30)	119.1
C(21)-C(1)-C(2)	106.1(8)	C(21)-C(20)-H(20)	121.3	C(25)-C(30)-H(30)	119.1
C(3)-C(2)-C(15)	130.7(8)	C(19)-C(20)-H(20)	121.3	C(32)-C(31)-C(36)	118.5(8)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(8)	C(20)-C(21)-C(16)	121.8(8)	C(32)-C(31)-C(9)	121.3(8)
C(15)-C(2)-C(1)	106.9(7)	C(20)-C(21)-C(1)	128.1(8)	C(36)-C(31)-C(9)	120.2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	125.2(8)	C(16)-C(21)-C(1)	109.9(7)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(9)
C(4)-C(3)-C(22)	113.5(7)	C(23)-C(22)-C(24)	110.4(7)	C(33)-C(32)-H(32)	119.8
C(2)-C(3)-C(22)	121.3(7)	C(23)-C(22)-C(3)	109.8(7)	C(31)-C(32)-H(32)	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	165.9(9)	C(24)-C(22)-C(3)	112.7(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120.9(8)
C(4)-C(5)-C(6)	175.6(9)	C(23)-C(22)-H(22)	107.9	C(32)-C(33)-H(33)	119.6
C(7)-C(6)-C(5)	117.5(7)	C(24)-C(22)-H(22)	107.9	C(34)-C(33)-H(33)	119.6
C(7)-C(6)-C(25)	120.5(8)	C(3)-C(22)-H(22)	107.9	C(33)-C(34)-C(35)	119.5(9)
C(5)-C(6)-C(25)	122.0(8)	C(22)-C(23)-H(23A)	109.5	C(33)-C(34)-H(34)	120.2
C(8)-C(7)-C(6)	174.4(10)	C(22)-C(23)-H(23B)	109.5	C(35)-C(34)-H(34)	120.2
C(7)-C(8)-C(9)	165.5(9)	H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5	C(36)-C(35)-C(34)	120.2(9)
C(8)-C(9)-C(10)	112.5(8)	C(22)-C(23)-H(23C)	109.5	C(36)-C(35)-H(35)	119.9
C(8)-C(9)-C(31)	123.2(7)	H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5	C(34)-C(35)-H(35)	119.9
C(10)-C(9)-C(31)	124.4(8)	H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5	C(35)-C(36)-C(31)	120.5(8)
C(11)-C(10)-C(9)	166.2(10)	C(22)-C(24)-H(24A)	109.5	C(35)-C(36)-H(36)	119.8
C(10)-C(11)-C(12)	176.0(10)	C(22)-C(24)-H(24B)	109.5	C(31)-C(36)-H(36)	119.8
C(13)-C(12)-C(11)	115.9(8)	H(24A)-C(24)-H(24B)	109.5	C(38)-C(37)-C(42)	119.0(8)
C(13)-C(12)-C(37)	123.7(8)	C(22)-C(24)-H(24C)	109.5	C(38)-C(37)-C(12)	120.1(8)
C(11)-C(12)-C(37)	120.5(8)	H(24A)-C(24)-H(24C)	109.5	C(42)-C(37)-C(12)	120.8(8)
C(14)-C(13)-C(12)	174.6(9)	H(24B)-C(24)-H(24C)	109.5	C(37)-C(38)-C(39)	121.1(9)
C(13)-C(14)-C(15)	167.0(9)	C(30)-C(25)-C(26)	119.0(8)	C(37)-C(38)-H(38)	119.4
C(14)-C(15)-C(2)	133.0(7)	C(30)-C(25)-C(6)	120.0(8)	C(39)-C(38)-H(38)	119.4
C(14)-C(15)-C(16)	118.9(8)	C(26)-C(25)-C(6)	120.9(8)	C(38)-C(39)-C(40)	119.6(9)
C(2)-C(15)-C(16)	108.0(7)	C(25)-C(26)-C(27)	119.5(9)	C(38)-C(39)-H(39)	120.2
C(17)-C(16)-C(21)	120.3(8)	C(25)-C(26)-H(26)	120.3	C(40)-C(39)-H(39)	120.2
C(17)-C(16)-C(15)	130.8(8)	C(27)-C(26)-H(26)	120.3	C(41)-C(40)-C(39)	119.3(10)
C(21)-C(16)-C(15)	108.9(7)	C(28)-C(27)-C(26)	120.6(10)	C(41)-C(40)-H(40)	120.3
C(18)-C(17)-C(16)	118.8(9)	C(28)-C(27)-H(27)	119.7	C(39)-C(40)-H(40)	120.3
C(18)-C(17)-H(17)	120.6	C(26)-C(27)-H(27)	119.7	C(40)-C(41)-C(42)	121.2(10)
C(16)-C(17)-H(17)	120.6	C(27)-C(28)-C(29)	120.1(9)	C(40)-C(41)-H(41)	119.4
C(17)-C(18)-C(19)	120.2(8)	C(27)-C(28)-H(28)	119.9	C(42)-C(41)-H(41)	119.4
C(17)-C(18)-H(18)	119.9	C(29)-C(28)-H(28)	119.9	C(41)-C(42)-C(37)	119.7(8)
C(19)-C(18)-H(18)	119.9	C(30)-C(29)-C(28)	119.0(9)	C(41)-C(42)-H(42)	120.2
C(18)-C(19)-C(20)	121.4(9)	C(30)-C(29)-H(29)	120.5	C(37)-C(42)-H(42)	120.2
C(18)-C(19)-H(19)	119.3	C(28)-C(29)-H(29)	120.5		

## Annexe 3

Crystallographic data for **106b**, **109a'**, **109a''**, **110** and **110'**

	<b>106b</b>	<b>109a'</b>	<b>109a''</b>	<b>110</b>	<b>110'</b>
chemical formula	C <sub>96</sub> H <sub>92</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>54</sub> Si <sub>6</sub> 0.5 CHCl <sub>3</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>70</sub> Si <sub>2</sub> 2.5 CHCl <sub>3</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>94</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>102</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>Mr</i>	1245.70	1151.05	1626.16	1279.71	1420.74
crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16.2065(6)	14.5149(8)	13.0906(8)	10.711(2)	12.7476(6)
<i>b</i> [Å]	20.1529(7)	11.0396(6)	14.3316(8)	11.374(2)	15.6434(9)
<i>c</i> [Å]	11.0504(4)	38.347(2)	24.1759(17)	15.647(3)	21.8427(12)
$\alpha$ [°]	90	90	77.763(2)	91.488(12)	78.522(3)
$\beta$ [°]	96.697(2)	95.349(3)	86.559(2)	92.923(14)	76.471(3)
$\gamma$ [°]	90	90	79.741(2)	105.063(11)	84.548(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3584.5(2)	6117.9(6)	4360(5)	1836.8(7)	4144.9(4)
<i>Z</i>	2	4	2	1	2
Reflections collected	66392	67569	77119	21392	79934
Independent reflections	12432 [R(int) = 0.0618]	11959 [R(int) = 0.1290]	17647 [R(int) = 0.0657]	6003 [R(int) = 0.2905]	14974 [R(int) = 0.0966]
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.154	1.250	1.239	1.157	1.138
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.065	0.153	0.318	0.067	0.128
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.70 x 0.15 x 0.10	0.20 x 0.20 x 0.02	0.38 x 0.18 x 0.10	0.25 x 0.03 x 0.02	0.21 x 0.15 x 0.06
GOF on F <sup>2</sup>	1.034	1.009	1.028	0.926	1.025
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0574	0.0766	0.0788	0.1073	0.0669
<i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.1620	0.2099	0.2630	0.3537	0.1898
Largest difference peak and hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.361 and -0.224	0.330 and -1.411	0.552 and -0.418	0.266 and -0.396	0.549 and -0.307

Crystallographic data for **106b**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

for **106b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

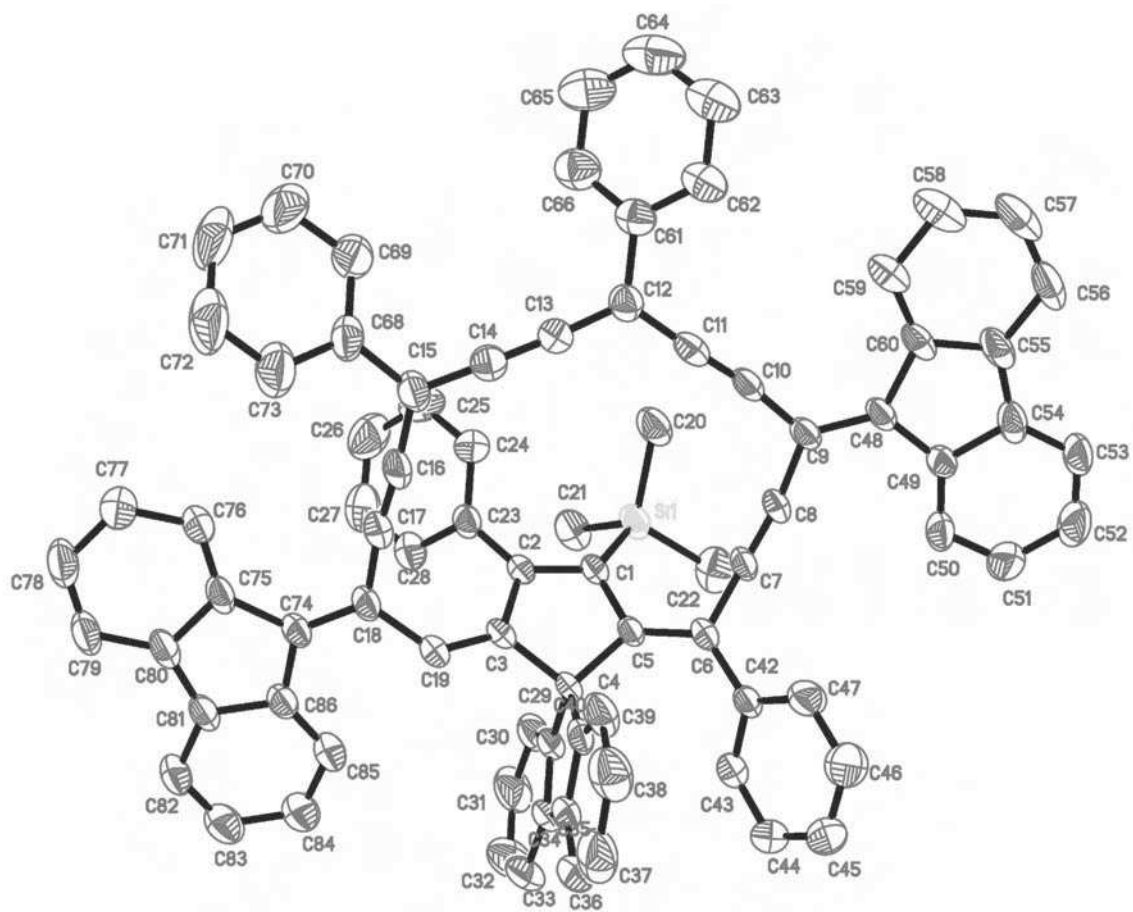
	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	6474(1)	5070(1)	7160(1)	24(1)	C(25)	3917(1)	9433(1)	4388(1)	27(1)
C(2)	6451(1)	5667(1)	7722(1)	22(1)	C(26)	3774(1)	8832(1)	3776(1)	25(1)
C(3)	5889(1)	6165(1)	7236(1)	24(1)	C(27)	4092(1)	8246(1)	4332(1)	24(1)
C(4)	5460(1)	6607(1)	6773(1)	23(1)	C(28)	4555(1)	8269(1)	5475(1)	21(1)
C(5)	4956(1)	7078(1)	6062(1)	22(1)	C(29)	7111(1)	8122(1)	10043(1)	32(1)
C(6)	4402(1)	6781(1)	5118(1)	23(1)	C(30)	7972(1)	8125(1)	9624(2)	46(1)
C(7)	3943(1)	6478(1)	4376(1)	23(1)	C(31)	8654(1)	7879(1)	10589(2)	51(1)
C(8)	3416(1)	6167(1)	3432(1)	22(1)	C(32)	8792(1)	8294(1)	11742(2)	44(1)
C(9)	3492(1)	5514(1)	3186(1)	24(1)	C(33)	9509(1)	8035(1)	12633(2)	55(1)
C(10)	6989(1)	5775(1)	8884(1)	23(1)	C(34)	9673(1)	8416(1)	13819(2)	54(1)
C(11)	6734(1)	6196(1)	9769(1)	28(1)	C(35)	10005(2)	9105(1)	13695(2)	67(1)
C(12)	7206(1)	6253(1)	10899(1)	33(1)	C(36)	3332(1)	8820(1)	2491(1)	30(1)
C(13)	7933(1)	5896(1)	11149(1)	36(1)	C(37)	2545(1)	9236(1)	2281(1)	36(1)
C(14)	8193(1)	5481(1)	10273(2)	38(1)	C(38)	2148(1)	9214(1)	965(1)	38(1)
C(15)	7728(1)	5418(1)	9148(1)	31(1)	C(39)	1398(1)	9662(1)	695(2)	49(1)
C(16)	5000(1)	7753(1)	6248(1)	21(1)	C(40)	1022(1)	9658(1)	-642(2)	47(1)
C(17)	5485(1)	8106(1)	7266(1)	22(1)	C(41)	574(1)	9029(1)	-1046(2)	61(1)
C(18)	6061(1)	7888(1)	8220(1)	25(1)	C(42)	218(2)	9042(1)	-2389(2)	75(1)
C(19)	6445(1)	8344(1)	9058(1)	27(1)	C(43)	2781(1)	6567(1)	2684(1)	24(1)
C(20)	6231(1)	9014(1)	8944(1)	30(1)	C(44)	2406(1)	7107(1)	3187(1)	33(1)
C(21)	5657(1)	9243(1)	8001(1)	28(1)	C(45)	1788(1)	7461(1)	2492(2)	42(1)
C(22)	5293(1)	8788(1)	7160(1)	23(1)	C(46)	1548(1)	7290(1)	1292(2)	42(1)
C(23)	4720(1)	8889(1)	6051(1)	22(1)	C(47)	1924(1)	6761(1)	783(1)	37(1)
C(24)	4393(1)	9466(1)	5518(1)	25(1)	C(48)	2535(1)	6397(1)	1468(1)	29(1)

Bond lengths [Å] for **106b**

C(1)-C(9)#1	1.2408(18)	C(14)-C(15)	1.383(2)	C(29)-C(30)	1.520(2)
C(1)-C(2)	1.3567(18)	C(16)-C(17)	1.4777(17)	C(30)-C(31)	1.527(2)
C(2)-C(3)	1.4194(17)	C(16)-C(28)	1.4786(17)	C(31)-C(32)	1.519(2)
C(2)-C(10)	1.4818(17)	C(17)-C(18)	1.3954(17)	C(32)-C(33)	1.525(2)
C(3)-C(4)	1.2065(18)	C(17)-C(22)	1.4113(17)	C(33)-C(34)	1.516(3)
C(4)-C(5)	1.4265(17)	C(18)-C(19)	1.3981(18)	C(34)-C(35)	1.501(3)
C(5)-C(16)	1.3771(17)	C(19)-C(20)	1.396(2)	C(36)-C(37)	1.5211(19)
C(5)-C(6)	1.4261(17)	C(19)-C(29)	1.5089(18)	C(37)-C(38)	1.521(2)
C(6)-C(7)	1.2069(17)	C(20)-C(21)	1.3918(19)	C(38)-C(39)	1.515(2)
C(7)-C(8)	1.4147(17)	C(21)-C(22)	1.3862(17)	C(39)-C(40)	1.531(2)
C(8)-C(9)	1.3513(18)	C(22)-C(23)	1.4633(17)	C(40)-C(41)	1.502(3)
C(8)-C(43)	1.4806(17)	C(23)-C(24)	1.3807(17)	C(41)-C(42)	1.529(3)
C(9)-C(1)#1	1.2408(18)	C(23)-C(28)	1.4139(17)	C(43)-C(44)	1.3943(19)
C(10)-C(11)	1.3928(19)	C(24)-C(25)	1.3904(19)	C(43)-C(48)	1.3994(18)
C(10)-C(15)	1.3976(18)	C(25)-C(26)	1.3941(19)	C(44)-C(45)	1.387(2)
C(11)-C(12)	1.3911(19)	C(26)-C(27)	1.4009(17)	C(45)-C(46)	1.382(2)
C(12)-C(13)	1.381(2)	C(26)-C(36)	1.5135(18)	C(46)-C(47)	1.381(2)
C(13)-C(14)	1.381(2)	C(27)-C(28)	1.3920(17)	C(47)-C(48)	1.3835(19)

Angles [°] for **106b**

C(9)#1-C(1)-C(2)	170.83(14)	C(5)-C(16)-C(28)	126.52(11)	C(27)-C(28)-C(23)	119.41(11)
C(1)-C(2)-C(3)	120.36(11)	C(17)-C(16)-C(28)	106.38(10)	C(27)-C(28)-C(16)	132.50(11)
C(1)-C(2)-C(10)	118.83(11)	C(18)-C(17)-C(22)	119.43(11)	C(23)-C(28)-C(16)	107.91(10)
C(3)-C(2)-C(10)	120.73(11)	C(18)-C(17)-C(16)	132.33(12)	C(19)-C(29)-C(30)	112.58(13)
C(4)-C(3)-C(2)	174.87(15)	C(22)-C(17)-C(16)	108.23(10)	C(29)-C(30)-C(31)	113.70(15)
C(3)-C(4)-C(5)	171.58(14)	C(17)-C(18)-C(19)	120.00(12)	C(32)-C(31)-C(30)	115.46(15)
C(16)-C(5)-C(6)	122.78(11)	C(20)-C(19)-C(18)	119.27(12)	C(31)-C(32)-C(33)	112.30(15)
C(16)-C(5)-C(4)	123.94(11)	C(20)-C(19)-C(29)	120.08(12)	C(34)-C(33)-C(32)	115.36(16)
C(6)-C(5)-C(4)	113.27(11)	C(18)-C(19)-C(29)	120.58(12)	C(35)-C(34)-C(33)	114.71(18)
C(7)-C(6)-C(5)	174.18(13)	C(21)-C(20)-C(19)	121.72(12)	C(26)-C(36)-C(37)	115.53(12)
C(6)-C(7)-C(8)	174.93(14)	C(22)-C(21)-C(20)	118.55(12)	C(36)-C(37)-C(38)	112.59(12)
C(9)-C(8)-C(7)	121.21(11)	C(21)-C(22)-C(17)	121.00(12)	C(39)-C(38)-C(37)	114.31(13)
C(9)-C(8)-C(43)	119.39(11)	C(21)-C(22)-C(23)	130.43(12)	C(38)-C(39)-C(40)	114.03(14)
C(7)-C(8)-C(43)	119.39(11)	C(17)-C(22)-C(23)	108.51(10)	C(41)-C(40)-C(39)	114.52(16)
C(1)#1-C(9)-C(8)	173.39(13)	C(24)-C(23)-C(28)	120.62(11)	C(40)-C(41)-C(42)	112.83(18)
C(11)-C(10)-C(15)	118.94(12)	C(24)-C(23)-C(22)	130.47(11)	C(44)-C(43)-C(48)	119.00(12)
C(11)-C(10)-C(2)	120.35(11)	C(28)-C(23)-C(22)	108.80(10)	C(44)-C(43)-C(8)	120.65(12)
C(15)-C(10)-C(2)	120.53(12)	C(23)-C(24)-C(25)	119.19(12)	C(48)-C(43)-C(8)	120.34(12)
C(12)-C(11)-C(10)	120.24(13)	C(24)-C(25)-C(26)	121.38(12)	C(45)-C(44)-C(43)	120.08(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.22(14)	C(25)-C(26)-C(27)	119.17(12)	C(46)-C(45)-C(44)	120.56(15)
C(12)-C(13)-C(14)	119.88(13)	C(25)-C(26)-C(36)	120.13(11)	C(47)-C(46)-C(45)	119.63(14)
C(13)-C(14)-C(15)	120.43(14)	C(27)-C(26)-C(36)	120.55(12)	C(46)-C(47)-C(48)	120.59(14)
C(14)-C(15)-C(10)	120.28(14)	C(28)-C(27)-C(26)	120.13(12)	C(47)-C(48)-C(43)	120.13(14)
C(5)-C(16)-C(17)	127.10(11)				

Crystallographic data for **109a'**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **109a'**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Si(1)	4249(1)	10484(1)	1090(1)	41(1)	C(46)	4494(3)	9245(4)	2926(1)	68(1)
C(1)	5224(2)	9649(3)	1352(1)	33(1)	C(47)	4359(3)	9061(4)	2571(1)	53(1)
C(2)	6023(2)	9263(3)	1220(1)	32(1)	C(48)	1600(2)	7552(3)	1713(1)	36(1)
C(3)	6762(2)	9072(3)	1505(1)	34(1)	C(49)	1209(2)	8412(4)	1952(1)	39(1)
C(4)	6433(2)	9662(3)	1835(1)	33(1)	C(50)	1554(3)	9469(4)	2110(1)	50(1)
C(5)	5378(2)	9666(3)	1738(1)	31(1)	C(51)	1015(3)	10105(5)	2328(1)	65(1)
C(6)	4705(2)	9551(3)	1960(1)	31(1)	C(52)	136(3)	9682(6)	2392(1)	76(2)
C(7)	3844(2)	9021(3)	1818(1)	34(1)	C(53)	-213(3)	8648(5)	2234(1)	66(1)
C(8)	3169(2)	8435(3)	1727(1)	36(1)	C(54)	305(2)	8011(4)	2014(1)	48(1)
C(9)	2482(2)	7568(3)	1605(1)	35(1)	C(55)	117(2)	6923(4)	1810(1)	47(1)
C(10)	2823(2)	6699(3)	1377(1)	38(1)	C(56)	-674(3)	6179(5)	1775(1)	61(1)
C(11)	3211(2)	6057(4)	1182(1)	42(1)	C(57)	-679(3)	5190(5)	1555(1)	69(1)
C(12)	3625(2)	5279(3)	942(1)	41(1)	C(58)	69(3)	4902(4)	1376(1)	69(1)
C(13)	4539(3)	5330(3)	909(1)	44(1)	C(59)	858(3)	5628(4)	1411(1)	52(1)
C(14)	5379(3)	5318(3)	869(1)	45(1)	C(60)	876(2)	6630(4)	1627(1)	40(1)
C(15)	6302(3)	5282(4)	820(1)	46(1)	C(61)	3023(2)	4449(3)	719(1)	43(1)
C(16)	6913(3)	6166(4)	975(1)	45(1)	C(62)	2266(3)	3875(4)	848(1)	55(1)
C(17)	7443(2)	6955(4)	1067(1)	43(1)	C(63)	1697(3)	3152(4)	628(2)	73(1)
C(18)	7986(2)	7963(3)	1201(1)	38(1)	C(64)	1866(4)	2993(5)	284(2)	89(2)
C(19)	7608(2)	8600(3)	1493(1)	39(1)	C(65)	2615(4)	3541(5)	157(1)	77(2)
C(20)	3417(2)	9475(4)	837(1)	55(1)	C(66)	3192(3)	4250(4)	373(1)	59(1)
C(21)	4765(3)	11531(4)	779(1)	56(1)	C(68)	6660(3)	4374(4)	582(1)	52(1)
C(22)	3648(3)	11500(4)	1385(1)	62(1)	C(69)	6088(3)	3822(4)	318(1)	68(1)
C(23)	6183(2)	9193(3)	850(1)	36(1)	C(70)	6473(4)	3042(5)	85(2)	95(2)
C(24)	5627(3)	8505(4)	614(1)	49(1)	C(71)	7390(5)	2800(5)	110(2)	104(2)
C(25)	5778(4)	8507(5)	260(1)	76(2)	C(72)	7962(4)	3308(5)	385(2)	98(2)
C(26)	6480(4)	9191(5)	142(1)	77(2)	C(73)	7601(3)	4090(4)	615(1)	75(1)
C(27)	7045(3)	9846(5)	372(1)	68(1)	C(74)	8835(2)	8261(3)	1095(1)	40(1)
C(28)	6905(3)	9860(4)	724(1)	49(1)	C(75)	9376(2)	7571(4)	852(1)	40(1)
C(29)	6891(2)	10905(4)	1867(1)	39(1)	C(76)	9168(2)	6588(4)	646(1)	50(1)
C(30)	6853(3)	11840(4)	1630(1)	51(1)	C(77)	9856(3)	6069(4)	463(1)	60(1)
C(31)	7405(3)	12852(4)	1701(1)	73(1)	C(78)	10744(3)	6542(5)	491(1)	61(1)
C(32)	7982(3)	12901(5)	2010(2)	79(2)	C(79)	10954(3)	7564(4)	689(1)	55(1)
C(33)	8031(3)	11980(5)	2244(1)	71(1)	C(80)	10271(2)	8098(4)	870(1)	44(1)
C(34)	7488(2)	10949(4)	2177(1)	49(1)	C(81)	10275(2)	9180(4)	1087(1)	40(1)
C(35)	7411(2)	9834(4)	2369(1)	44(1)	C(82)	10962(3)	10046(4)	1160(1)	54(1)
C(36)	7811(3)	9470(6)	2696(1)	67(1)	C(83)	10786(3)	11045(4)	1359(1)	61(1)
C(37)	7610(3)	8340(6)	2821(1)	79(2)	C(84)	9913(3)	11180(4)	1486(1)	59(1)
C(38)	7006(3)	7557(5)	2622(1)	68(1)	C(85)	9232(3)	10305(4)	1415(1)	50(1)
C(39)	6603(2)	7928(4)	2298(1)	50(1)	C(86)	9408(2)	9299(4)	1217(1)	40(1)
C(40)	6794(2)	9059(4)	2176(1)	39(1)	C(87)	-136(7)	395(11)	-76(3)	121(4)
C(42)	4805(2)	9774(3)	2342(1)	34(1)	Cl(1)	-165(4)	850(6)	341(1)	174(2)
C(43)	5340(2)	10718(3)	2481(1)	42(1)	Cl(2)	-1213(2)	-71(3)	-239(1)	90(1)
C(44)	5478(3)	10907(4)	2837(1)	53(1)	Cl(3)	653(4)	-509(8)	-207(2)	260(5)
C(45)	5065(3)	10175(5)	3062(1)	64(1)					

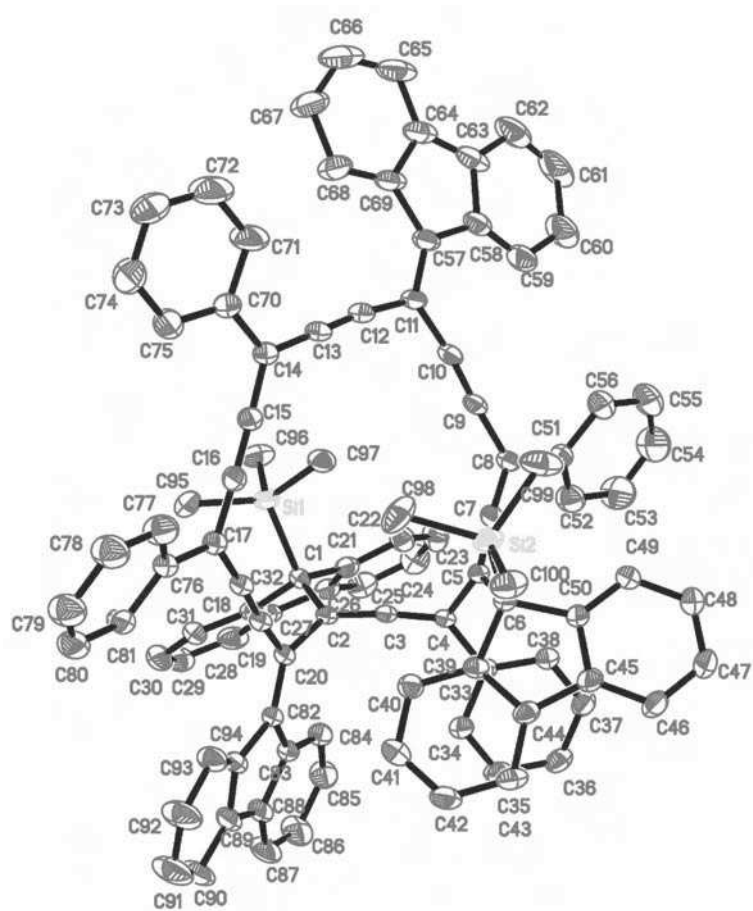


Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for **109a'**

Si(1)-C(20)	1.850(4)	C(24)-C(25)	1.397(6)	C(56)-C(57)	1.378(6)
Si(1)-C(21)	1.866(4)	C(25)-C(26)	1.377(7)	C(57)-C(58)	1.375(6)
Si(1)-C(22)	1.867(4)	C(26)-C(27)	1.355(6)	C(58)-C(59)	1.394(5)
Si(1)-C(1)	1.897(3)	C(27)-C(28)	1.386(6)	C(59)-C(60)	1.381(5)
C(1)-C(2)	1.377(4)	C(29)-C(30)	1.374(5)	C(61)-C(66)	1.390(5)
C(1)-C(5)	1.474(5)	C(29)-C(34)	1.405(5)	C(61)-C(62)	1.398(5)
C(2)-C(23)	1.461(5)	C(30)-C(31)	1.387(6)	C(62)-C(63)	1.379(6)
C(2)-C(3)	1.474(4)	C(31)-C(32)	1.386(7)	C(63)-C(64)	1.377(7)
C(3)-C(19)	1.338(4)	C(32)-C(33)	1.353(7)	C(64)-C(65)	1.372(7)
C(3)-C(4)	1.537(5)	C(33)-C(34)	1.395(6)	C(65)-C(66)	1.368(6)
C(4)-C(40)	1.516(5)	C(34)-C(35)	1.444(6)	C(68)-C(69)	1.388(6)
C(4)-C(29)	1.525(5)	C(35)-C(36)	1.391(6)	C(68)-C(73)	1.397(6)
C(4)-C(5)	1.543(4)	C(35)-C(40)	1.401(5)	C(69)-C(70)	1.396(6)
C(5)-C(6)	1.362(4)	C(36)-C(37)	1.377(7)	C(70)-C(71)	1.353(8)
C(6)-C(7)	1.440(5)	C(37)-C(38)	1.405(7)	C(71)-C(72)	1.398(8)
C(6)-C(42)	1.477(5)	C(38)-C(39)	1.387(6)	C(72)-C(73)	1.373(7)
C(7)-C(8)	1.199(4)	C(39)-C(40)	1.371(5)	C(74)-C(86)	1.467(5)
C(8)-C(9)	1.429(5)	C(42)-C(43)	1.378(5)	C(74)-C(75)	1.482(5)
C(9)-C(48)	1.381(4)	C(42)-C(47)	1.384(5)	C(75)-C(76)	1.361(5)
C(9)-C(10)	1.418(5)	C(43)-C(44)	1.378(5)	C(75)-C(80)	1.419(5)
C(10)-C(11)	1.209(5)	C(44)-C(45)	1.361(6)	C(76)-C(77)	1.396(5)
C(11)-C(12)	1.432(5)	C(45)-C(46)	1.390(6)	C(77)-C(78)	1.385(6)
C(12)-C(13)	1.345(5)	C(46)-C(47)	1.375(5)	C(78)-C(79)	1.378(6)
C(12)-C(61)	1.480(5)	C(48)-C(49)	1.470(5)	C(79)-C(80)	1.393(5)
C(13)-C(14)	1.243(5)	C(48)-C(60)	1.478(5)	C(80)-C(81)	1.455(5)
C(14)-C(15)	1.371(5)	C(49)-C(50)	1.386(5)	C(81)-C(82)	1.391(5)
C(15)-C(16)	1.412(6)	C(49)-C(54)	1.426(5)	C(81)-C(86)	1.402(5)
C(15)-C(68)	1.481(5)	C(50)-C(51)	1.388(5)	C(82)-C(83)	1.378(6)
C(16)-C(17)	1.194(5)	C(51)-C(52)	1.401(6)	C(83)-C(84)	1.407(6)
C(17)-C(18)	1.430(5)	C(52)-C(53)	1.367(6)	C(84)-C(85)	1.390(5)
C(18)-C(74)	1.374(5)	C(53)-C(54)	1.375(6)	C(85)-C(86)	1.384(5)
C(18)-C(19)	1.472(5)	C(54)-C(55)	1.445(6)	C(87)-Cl(3)	1.633(10)
C(23)-C(24)	1.383(5)	C(55)-C(60)	1.399(5)	C(87)-Cl(1)	1.680(11)
C(23)-C(28)	1.403(5)	C(55)-C(56)	1.408(5)	C(87)-Cl(2)	1.708(11)

## Angles [°] for 109a'

C(20)-Si(1)-C(21)	108.65(19)	C(28)-C(23)-C(2)	119.9(3)	C(57)-C(56)-C(55)	118.6(4)
C(20)-Si(1)-C(22)	111.1(2)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(4)	C(58)-C(57)-C(56)	122.0(4)
C(21)-Si(1)-C(22)	104.7(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.5(4)	C(57)-C(58)-C(59)	119.9(5)
C(20)-Si(1)-C(1)	113.82(17)	C(27)-C(26)-C(25)	120.1(4)	C(60)-C(59)-C(58)	119.2(4)
C(21)-Si(1)-C(1)	108.43(16)	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(4)	C(59)-C(60)-C(55)	120.9(3)
C(22)-Si(1)-C(1)	109.70(17)	C(27)-C(28)-C(23)	120.8(4)	C(59)-C(60)-C(48)	131.3(3)
C(2)-C(1)-C(5)	108.7(3)	C(30)-C(29)-C(34)	121.2(4)	C(55)-C(60)-C(48)	107.8(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	124.5(3)	C(30)-C(29)-C(4)	129.2(3)	C(66)-C(61)-C(62)	118.7(4)
C(5)-C(1)-Si(1)	124.2(2)	C(34)-C(29)-C(4)	109.2(3)	C(66)-C(61)-C(12)	120.0(4)
C(1)-C(2)-C(23)	126.2(3)	C(29)-C(30)-C(31)	119.2(4)	C(62)-C(61)-C(12)	121.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)	110.5(3)	C(32)-C(31)-C(30)	119.4(5)	C(63)-C(62)-C(61)	119.5(4)
C(23)-C(2)-C(3)	122.8(3)	C(33)-C(32)-C(31)	121.9(4)	C(64)-C(63)-C(62)	120.7(5)
C(19)-C(3)-C(2)	129.5(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.9(5)	C(65)-C(64)-C(63)	120.2(5)
C(19)-C(3)-C(4)	123.3(3)	C(33)-C(34)-C(29)	118.4(4)	C(66)-C(65)-C(64)	119.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	106.8(3)	C(33)-C(34)-C(35)	132.2(4)	C(65)-C(66)-C(61)	121.1(4)
C(40)-C(4)-C(29)	102.3(3)	C(29)-C(34)-C(35)	109.4(3)	C(69)-C(68)-C(73)	118.8(4)
C(40)-C(4)-C(3)	114.5(3)	C(36)-C(35)-C(40)	119.6(4)	C(69)-C(68)-C(15)	121.7(4)
C(29)-C(4)-C(3)	106.4(3)	C(36)-C(35)-C(34)	131.4(4)	C(73)-C(68)-C(15)	119.5(4)
C(40)-C(4)-C(5)	117.7(3)	C(40)-C(35)-C(34)	109.0(3)	C(68)-C(69)-C(70)	119.3(5)
C(29)-C(4)-C(5)	115.6(3)	C(37)-C(36)-C(35)	119.4(4)	C(71)-C(70)-C(69)	121.8(6)
C(3)-C(4)-C(5)	100.4(2)	C(36)-C(37)-C(38)	120.8(4)	C(70)-C(71)-C(72)	119.0(5)
C(6)-C(5)-C(1)	125.2(3)	C(39)-C(38)-C(37)	119.6(5)	C(73)-C(72)-C(71)	120.1(5)
C(6)-C(5)-C(4)	127.1(3)	C(40)-C(39)-C(38)	119.5(4)	C(72)-C(73)-C(68)	120.8(5)
C(1)-C(5)-C(4)	107.2(3)	C(39)-C(40)-C(35)	121.1(4)	C(18)-C(74)-C(86)	126.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	116.6(3)	C(39)-C(40)-C(4)	129.0(3)	C(18)-C(74)-C(75)	127.2(3)
C(5)-C(6)-C(42)	126.5(3)	C(35)-C(40)-C(4)	110.0(3)	C(86)-C(74)-C(75)	106.5(3)
C(7)-C(6)-C(42)	116.5(3)	C(43)-C(42)-C(47)	117.7(3)	C(76)-C(75)-C(80)	120.5(3)
C(8)-C(7)-C(6)	170.4(4)	C(43)-C(42)-C(6)	120.7(3)	C(76)-C(75)-C(74)	132.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	169.5(4)	C(47)-C(42)-C(6)	121.6(3)	C(80)-C(75)-C(74)	107.2(3)
C(48)-C(9)-C(10)	124.2(3)	C(42)-C(43)-C(44)	121.6(4)	C(75)-C(76)-C(77)	119.3(4)
C(48)-C(9)-C(8)	123.2(3)	C(45)-C(44)-C(43)	120.4(4)	C(78)-C(77)-C(76)	120.8(4)
C(10)-C(9)-C(8)	112.5(3)	C(44)-C(45)-C(46)	118.9(4)	C(79)-C(78)-C(77)	120.4(4)
C(11)-C(10)-C(9)	171.5(4)	C(47)-C(46)-C(45)	120.5(4)	C(78)-C(79)-C(80)	119.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	177.1(4)	C(46)-C(47)-C(42)	120.8(4)	C(79)-C(80)-C(75)	119.6(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(3)	C(9)-C(48)-C(49)	126.9(3)	C(79)-C(80)-C(81)	131.8(3)
C(13)-C(12)-C(61)	120.4(3)	C(9)-C(48)-C(60)	127.0(3)	C(75)-C(80)-C(81)	108.6(3)
C(11)-C(12)-C(61)	118.8(3)	C(49)-C(48)-C(60)	106.0(3)	C(82)-C(81)-C(86)	120.9(4)
C(14)-C(13)-C(12)	176.6(4)	C(50)-C(49)-C(54)	119.3(3)	C(82)-C(81)-C(80)	130.2(3)
C(13)-C(14)-C(15)	178.7(4)	C(50)-C(49)-C(48)	132.2(3)	C(86)-C(81)-C(80)	108.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)	C(54)-C(49)-C(48)	108.5(3)	C(83)-C(82)-C(81)	119.7(4)
C(14)-C(15)-C(68)	120.5(4)	C(49)-C(50)-C(51)	119.2(4)	C(82)-C(83)-C(84)	119.7(4)
C(16)-C(15)-C(68)	119.0(3)	C(50)-C(51)-C(52)	120.7(4)	C(85)-C(84)-C(83)	120.4(4)
C(17)-C(16)-C(15)	172.4(4)	C(53)-C(52)-C(51)	120.4(4)	C(86)-C(85)-C(84)	120.0(4)
C(16)-C(17)-C(18)	172.7(4)	C(52)-C(53)-C(54)	119.9(4)	C(85)-C(86)-C(81)	119.3(3)
C(74)-C(18)-C(17)	124.0(3)	C(53)-C(54)-C(49)	120.5(4)	C(85)-C(86)-C(74)	132.4(3)
C(74)-C(18)-C(19)	121.3(3)	C(53)-C(54)-C(55)	132.1(4)	C(81)-C(86)-C(74)	108.4(3)
C(17)-C(18)-C(19)	114.4(3)	C(49)-C(54)-C(55)	107.4(3)	Cl(3)-C(87)-Cl(1)	123.8(6)
C(3)-C(19)-C(18)	128.4(3)	C(60)-C(55)-C(56)	119.4(4)	Cl(3)-C(87)-Cl(2)	110.3(7)
C(24)-C(23)-C(28)	118.2(3)	C(60)-C(55)-C(54)	110.2(3)	Cl(1)-C(87)-Cl(2)	109.6(7)
C(24)-C(23)-C(2)	121.9(3)	C(56)-C(55)-C(54)	130.4(4)		

Crystallographic data for **109a''**

## Annexes

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **109a''**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

### Part 1

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
Si(1)	4859(1)	6848(1)	2218(1)	46(1)	C(55)	5934(5)	12524(3)	2455(3)	100(2)
Si(2)	9432(1)	8010(1)	2932(1)	51(1)	C(56)	6227(4)	11540(3)	2674(2)	72(1)
C(1)	5451(3)	7208(2)	1460(1)	40(1)	C(57)	4611(3)	9218(3)	4374(2)	53(1)
C(2)	6637(3)	7104(2)	1459(1)	38(1)	C(58)	4193(3)	10265(3)	4254(2)	60(1)
C(3)	7144(2)	7805(2)	1487(1)	37(1)	C(59)	4344(4)	10994(3)	3809(2)	74(1)
C(4)	7725(2)	8466(2)	1480(1)	36(1)	C(60)	3813(4)	11942(4)	3793(3)	96(2)
C(5)	8037(3)	8751(2)	2001(1)	38(1)	C(61)	3127(5)	12109(5)	4242(4)	113(2)
C(6)	9205(3)	8536(2)	2131(1)	40(1)	C(62)	2967(4)	11385(5)	4697(3)	101(2)
C(7)	7339(3)	9255(2)	2285(1)	41(1)	C(63)	3501(3)	10452(4)	4707(2)	73(1)
C(8)	6658(3)	9823(2)	2548(1)	40(1)	C(64)	3462(3)	9561(4)	5110(2)	72(1)
C(9)	6177(3)	9441(2)	3075(2)	43(1)	C(65)	2901(4)	9374(6)	5618(3)	98(2)
C(10)	5763(3)	9171(2)	3523(2)	44(1)	C(66)	2978(5)	8432(7)	5917(3)	113(2)
C(11)	5327(3)	8725(3)	4048(1)	46(1)	C(67)	3608(5)	7682(5)	5726(2)	102(2)
C(12)	5708(3)	7707(3)	4201(2)	50(1)	C(68)	4165(4)	7881(4)	5209(2)	81(1)
C(13)	6086(3)	6866(3)	4274(2)	52(1)	C(69)	4112(3)	8809(4)	4913(2)	62(1)
C(14)	6538(3)	5862(3)	4365(2)	50(1)	C(70)	6532(3)	5243(3)	4935(2)	56(1)
C(15)	6953(3)	5496(2)	3914(2)	50(1)	C(71)	6203(5)	5660(4)	5406(2)	92(2)
C(16)	7340(3)	5132(2)	3510(2)	48(1)	C(72)	6167(6)	5077(5)	5932(2)	119(2)
C(17)	7769(3)	4701(2)	3084(2)	46(1)	C(73)	6454(6)	4093(5)	6009(2)	105(2)
C(17)	8401(18)	3703(9)	3265(7)	51(2)	C(74)	6817(6)	3682(4)	5563(2)	103(2)
C(76)	8851(10)	3412(8)	3810(5)	70(2)	C(75)	6819(5)	4266(3)	5019(2)	84(2)
C(78)	9434(9)	2466(7)	3979(5)	81(2)	C(82)	7700(3)	5820(2)	982(1)	41(1)
C(79)	9583(9)	1833(8)	3602(6)	81(2)	C(83)	7413(3)	6262(2)	394(1)	44(1)
C(80)	9134(10)	2113(7)	3060(5)	70(2)	C(84)	6755(3)	7110(3)	149(2)	51(1)
C(81)	8552(9)	3057(6)	2886(4)	53(2)	C(85)	6589(4)	7313(3)	-428(2)	64(1)
C(76')	8310(20)	3690(10)	3155(8)	51(2)	C(86)	7079(5)	6689(4)	-767(2)	83(2)
C(77')	8963(12)	3321(9)	3619(5)	63(2)	C(87)	7732(4)	5863(3)	-541(2)	78(1)
C(78')	9501(10)	2367(9)	3675(6)	74(2)	C(88)	7909(3)	5639(3)	37(2)	57(1)
C(79')	9356(11)	1832(9)	3274(7)	74(3)	C(89)	8558(4)	4827(3)	384(2)	63(1)
C(80')	8652(10)	2218(7)	2807(5)	67(2)	C(90)	9253(5)	4061(3)	231(2)	91(2)
C(81')	8123(10)	3176(7)	2731(5)	56(2)	C(91)	9838(6)	3407(4)	651(2)	116(2)
C(18)	7663(3)	5200(2)	2514(2)	47(1)	C(92)	9777(5)	3527(3)	1204(2)	109(2)
C(19)	7559(3)	5586(2)	2020(2)	43(1)	C(93)	9051(4)	4272(3)	1361(2)	70(1)

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **109a''**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

## Part 2

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(20)	7324(3)	6124(2)	1465(1)	39(1)	C(94)	8458(3)	4921(2)	955(2)	53(1)
C(21)	4953(3)	8245(3)	1209(2)	45(1)	C(95)	4987(3)	5507(3)	2481(2)	66(1)
C(22)	5036(3)	9105(3)	1371(2)	54(1)	C(96)	3452(3)	7328(4)	2188(2)	68(1)
C(23)	4507(3)	9971(3)	1064(2)	71(1)	C(97)	5504(3)	7379(3)	2711(2)	54(1)
C(24)	3907(3)	9989(3)	607(2)	70(1)	C(98)	8676(4)	7005(4)	3163(2)	86(2)
C(25)	3811(3)	9144(3)	453(2)	63(1)	C(99)	9004(4)	8944(4)	3372(2)	84(2)
C(26)	4318(3)	8272(3)	757(2)	50(1)	C(100)	10845(3)	7575(4)	3025(2)	69(1)
C(27)	4337(3)	7285(3)	688(2)	51(1)	C(102)	2781(15)	425(10)	2667(9)	166(4)
C(28)	3817(3)	6939(4)	308(2)	67(1)	Cl(1)	3245(7)	-740(8)	3049(5)	154(3)
C(29)	3981(4)	5963(4)	328(2)	77(1)	Cl(2)	3601(5)	1245(8)	2254(3)	172(3)
C(30)	4651(4)	5328(4)	710(2)	72(1)	Cl(3)	1808(5)	1081(8)	2983(5)	170(3)
C(31)	5175(3)	5657(3)	1093(2)	58(1)	C(112)	2586(18)	-125(19)	2910(10)	165(4)
C(32)	5022(3)	6648(3)	1082(2)	46(1)	Cl(11)	3033(10)	-1200(9)	3389(6)	165(4)
C(33)	8116(2)	9017(2)	935(1)	40(1)	Cl(12)	3593(8)	371(12)	2442(6)	174(4)
C(34)	8390(3)	8573(3)	475(2)	46(1)	Cl(13)	1874(12)	558(14)	3411(9)	222(5)
C(35)	8732(3)	9089(3)	-27(2)	55(1)	C(122)	2205(16)	-89(17)	3122(10)	170(4)
C(36)	8824(3)	10053(3)	-83(2)	55(1)	Cl(21)	2224(10)	1155(10)	2918(7)	212(4)
C(37)	8565(3)	10498(3)	371(2)	52(1)	Cl(22)	1834(10)	-566(12)	3841(6)	235(5)
C(38)	8224(3)	9978(2)	875(2)	45(1)	Cl(23)	3432(11)	-430(13)	2772(7)	205(5)
C(39)	9857(2)	7824(2)	1808(1)	39(1)	C(103)	1815(11)	4784(12)	2548(6)	135(3)
C(40)	9710(3)	6910(2)	1763(2)	45(1)	Cl(4)	2677(4)	4355(4)	2058(2)	150(2)
C(41)	10428(3)	6394(3)	1438(2)	57(1)	Cl(5)	2332(3)	4843(3)	3132(1)	122(1)
C(42)	11276(3)	6766(3)	1182(2)	59(1)	Cl(6)	744(4)	4153(5)	2693(3)	187(3)
C(43)	11444(3)	7668(3)	1233(2)	52(1)	C(113)	1805(14)	4328(18)	2471(9)	167(4)
C(44)	10724(3)	8193(2)	1550(1)	43(1)	Cl(14)	1019(7)	3586(7)	2322(5)	216(4)
C(45)	10683(3)	9163(3)	1658(2)	49(1)	Cl(15)	3021(7)	3853(9)	2360(5)	220(4)
C(46)	11357(4)	9828(3)	1487(2)	70(1)	Cl(16)	1480(10)	4537(8)	3144(4)	244(4)
C(47)	11074(5)	10731(4)	1611(2)	101(2)	C(104)	926(10)	8778(7)	4805(5)	77(4)
C(48)	10137(5)	10992(4)	1896(3)	114(2)	Cl(7)	456(5)	7734(3)	4778(2)	110(2)
C(49)	9498(4)	10303(3)	2086(2)	80(2)	Cl(8)	1530(4)	9196(5)	4178(3)	96(2)
C(50)	9761(3)	9400(3)	1966(2)	49(1)	Cl(9)	-55(7)	9661(3)	4986(3)	149(3)
C(51)	6380(3)	10882(2)	2312(2)	44(1)	C(105)	618(17)	4772(12)	5085(7)	91(5)
C(52)	6246(4)	11226(3)	1742(2)	71(1)	Cl(10)	160(16)	5198(14)	4362(6)	159(7)
C(53)	5971(5)	12221(4)	1520(3)	100(2)	Cl(20)	-553(12)	5039(16)	5529(7)	148(6)
C(54)	5777(5)	12851(3)	1870(3)	106(2)	Cl(30)	745(12)	3489(6)	5124(4)	175(6)

## Bond lengths [Å] for 109a''

Si(1)-C(96)	1.848(4)	C(19)-C(20)	1.421(5)	C(64)-C(65)	1.394(7)
Si(1)-C(97)	1.856(4)	C(20)-C(82)	1.367(4)	C(64)-C(69)	1.398(6)
Si(1)-C(95)	1.872(4)	C(21)-C(22)	1.394(5)	C(65)-C(66)	1.379(9)
Si(1)-C(1)	1.949(3)	C(21)-C(26)	1.403(5)	C(66)-C(67)	1.378(9)
Si(2)-C(100)	1.855(4)	C(22)-C(23)	1.392(6)	C(67)-C(68)	1.412(6)
Si(2)-C(98)	1.862(5)	C(23)-C(24)	1.387(7)	C(68)-C(69)	1.362(7)
Si(2)-C(99)	1.870(4)	C(24)-C(25)	1.368(6)	C(70)-C(75)	1.358(6)
Si(2)-C(6)	1.944(3)	C(25)-C(26)	1.384(6)	C(70)-C(71)	1.407(5)
C(1)-C(21)	1.523(5)	C(26)-C(27)	1.455(5)	C(71)-C(72)	1.368(7)
C(1)-C(32)	1.526(5)	C(27)-C(28)	1.394(5)	C(72)-C(73)	1.369(8)
C(1)-C(2)	1.533(5)	C(27)-C(32)	1.410(5)	C(73)-C(74)	1.355(7)
C(2)-C(3)	1.314(4)	C(28)-C(29)	1.368(7)	C(74)-C(75)	1.401(6)
C(2)-C(20)	1.525(4)	C(29)-C(30)	1.381(7)	C(82)-C(83)	1.469(5)
C(3)-C(4)	1.314(4)	C(30)-C(31)	1.388(6)	C(82)-C(94)	1.490(5)
C(4)-C(33)	1.497(4)	C(31)-C(32)	1.392(5)	C(83)-C(84)	1.397(5)
C(4)-C(5)	1.503(4)	C(33)-C(38)	1.387(5)	C(83)-C(88)	1.420(5)
C(5)-C(7)	1.314(4)	C(33)-C(34)	1.394(5)	C(84)-C(85)	1.384(5)
C(5)-C(6)	1.543(5)	C(34)-C(35)	1.377(5)	C(85)-C(86)	1.388(6)
C(6)-C(50)	1.517(5)	C(35)-C(36)	1.386(5)	C(86)-C(87)	1.361(7)
C(6)-C(39)	1.526(4)	C(36)-C(37)	1.379(5)	C(87)-C(88)	1.391(6)
C(7)-C(8)	1.325(4)	C(37)-C(38)	1.381(5)	C(88)-C(89)	1.449(6)
C(8)-C(9)	1.432(5)	C(39)-C(40)	1.384(5)	C(89)-C(90)	1.395(6)
C(8)-C(51)	1.491(5)	C(39)-C(44)	1.395(5)	C(89)-C(94)	1.412(5)
C(9)-C(10)	1.202(5)	C(40)-C(41)	1.398(5)	C(90)-C(91)	1.388(8)
C(10)-C(11)	1.431(5)	C(41)-C(42)	1.375(6)	C(91)-C(92)	1.380(8)
C(11)-C(57)	1.382(5)	C(42)-C(43)	1.381(5)	C(92)-C(93)	1.398(6)
C(11)-C(12)	1.431(5)	C(43)-C(44)	1.396(5)	C(93)-C(94)	1.371(6)
C(12)-C(13)	1.199(5)	C(44)-C(45)	1.458(5)	C(102)-Cl(3)	1.690(17)
C(13)-C(14)	1.430(5)	C(45)-C(46)	1.395(5)	C(102)-Cl(1)	1.750(9)
C(14)-C(15)	1.353(5)	C(45)-C(50)	1.407(5)	C(102)-Cl(2)	1.831(19)
C(14)-C(70)	1.472(5)	C(46)-C(47)	1.373(7)	C(112)-Cl(11)	1.75(2)
C(15)-C(16)	1.245(5)	C(47)-C(48)	1.400(7)	C(112)-Cl(13)	1.83(2)
C(16)-C(17)	1.354(5)	C(48)-C(49)	1.394(6)	C(112)-Cl(12)	1.827(18)
C(17)-C(18)	1.413(5)	C(49)-C(50)	1.365(5)	C(122)-Cl(21)	1.75(2)
C(17)-C(76')	1.475(10)	C(51)-C(52)	1.373(6)	C(122)-Cl(22)	1.799(18)
C(17)-C(76)	1.510(9)	C(51)-C(56)	1.398(5)	C(122)-Cl(23)	1.807(19)
C(76)-C(81)	1.418(10)	C(52)-C(53)	1.402(6)	C(103)-Cl(5)	1.626(14)
C(76)-C(77)	1.423(11)	C(53)-C(54)	1.347(8)	C(103)-Cl(4)	1.718(16)
C(77)-C(78)	1.422(11)	C(54)-C(55)	1.407(8)	C(103)-Cl(6)	1.780(13)
C(78)-C(79)	1.398(14)	C(55)-C(56)	1.389(7)	C(113)-Cl(15)	1.645(18)
C(79)-C(80)	1.418(15)	C(57)-C(58)	1.474(6)	C(113)-Cl(14)	1.71(2)
C(80)-C(81)	1.420(12)	C(57)-C(69)	1.476(6)	C(113)-Cl(16)	1.731(18)
C(76')-C(77')	1.403(13)	C(58)-C(59)	1.364(6)	C(104)-Cl(8)	1.710(11)
C(76')-C(81')	1.437(12)	C(58)-C(63)	1.420(5)	C(104)-Cl(7)	1.730(11)
C(77')-C(78')	1.404(12)	C(59)-C(60)	1.405(6)	C(104)-Cl(9)	1.741(11)
C(78')-C(79')	1.397(17)	C(60)-C(61)	1.400(8)	C(105)-Cl(30)	1.800(17)
C(79')-C(80')	1.451(17)	C(61)-C(62)	1.376(9)	C(105)-Cl(10)	1.826(16)
C(80')-C(81')	1.403(12)	C(62)-C(63)	1.390(7)	C(105)-Cl(20)	1.847(18)
C(18)-C(19)	1.209(5)	C(63)-C(64)	1.440(7)		

## Angles [°] for 109a''

## Part 1

C(96)-Si(1)-C(97)	111.1(2)	C(81')-C(80')-C(79')	120.0(11)	C(58)-C(59)-C(60)	120.4(4)
C(96)-Si(1)-C(95)	106.4(2)	C(80')-C(81')-C(76')	114.8(10)	C(61)-C(60)-C(59)	118.1(6)
C(97)-Si(1)-C(95)	109.7(2)	C(19)-C(18)-C(17)	176.8(4)	C(62)-C(61)-C(60)	122.5(5)
C(96)-Si(1)-C(1)	107.56(17)	C(18)-C(19)-C(20)	172.4(3)	C(61)-C(62)-C(63)	118.7(5)
C(97)-Si(1)-C(1)	108.66(16)	C(82)-C(20)-C(19)	124.1(3)	C(62)-C(63)-C(58)	119.8(6)
C(95)-Si(1)-C(1)	113.45(16)	C(82)-C(20)-C(2)	122.8(3)	C(62)-C(63)-C(64)	130.9(5)
C(100)-Si(2)-C(98)	111.5(2)	C(19)-C(20)-C(2)	113.1(3)	C(58)-C(63)-C(64)	109.3(4)
C(100)-Si(2)-C(99)	108.4(2)	C(22)-C(21)-C(26)	119.5(3)	C(65)-C(64)-C(69)	120.6(6)
C(98)-Si(2)-C(99)	108.8(3)	C(22)-C(21)-C(1)	129.7(3)	C(65)-C(64)-C(63)	130.8(5)
C(100)-Si(2)-C(6)	107.75(17)	C(26)-C(21)-C(1)	110.9(3)	C(69)-C(64)-C(63)	108.6(4)
C(98)-Si(2)-C(6)	108.39(19)	C(23)-C(22)-C(21)	118.5(4)	C(66)-C(65)-C(64)	118.9(5)
C(99)-Si(2)-C(6)	112.0(2)	C(24)-C(23)-C(22)	121.4(4)	C(67)-C(66)-C(65)	121.2(5)
C(21)-C(1)-C(32)	101.4(3)	C(25)-C(24)-C(23)	120.3(4)	C(66)-C(67)-C(68)	119.2(6)
C(21)-C(1)-C(2)	111.1(3)	C(24)-C(25)-C(26)	119.4(4)	C(69)-C(68)-C(67)	120.3(5)
C(32)-C(1)-C(2)	115.6(3)	C(25)-C(26)-C(21)	121.0(4)	C(68)-C(69)-C(64)	119.7(4)
C(21)-C(1)-Si(1)	108.0(2)	C(25)-C(26)-C(27)	130.5(4)	C(68)-C(69)-C(57)	131.6(4)
C(32)-C(1)-Si(1)	107.5(2)	C(21)-C(26)-C(27)	108.5(3)	C(64)-C(69)-C(57)	108.7(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	112.4(2)	C(28)-C(27)-C(32)	121.0(4)	C(75)-C(70)-C(71)	118.4(4)
C(3)-C(2)-C(20)	114.5(3)	C(28)-C(27)-C(26)	130.1(4)	C(75)-C(70)-C(14)	121.7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	124.6(3)	C(32)-C(27)-C(26)	108.9(3)	C(71)-C(70)-C(14)	119.9(4)
C(20)-C(2)-C(1)	120.7(3)	C(29)-C(28)-C(27)	118.4(5)	C(72)-C(71)-C(70)	119.6(5)
C(2)-C(3)-C(4)	174.0(3)	C(28)-C(29)-C(30)	121.3(4)	C(71)-C(72)-C(73)	121.1(5)
C(3)-C(4)-C(33)	121.4(3)	C(29)-C(30)-C(31)	121.2(4)	C(74)-C(73)-C(72)	120.0(5)
C(3)-C(4)-C(5)	124.1(3)	C(30)-C(31)-C(32)	118.7(4)	C(73)-C(74)-C(75)	119.4(5)
C(33)-C(4)-C(5)	114.5(3)	C(31)-C(32)-C(27)	119.4(3)	C(70)-C(75)-C(74)	121.2(4)
C(7)-C(5)-C(4)	119.5(3)	C(31)-C(32)-C(1)	130.4(4)	C(20)-C(82)-C(83)	128.2(3)
C(7)-C(5)-C(6)	123.1(3)	C(27)-C(32)-C(1)	110.2(3)	C(20)-C(82)-C(94)	125.7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	116.9(2)	C(38)-C(33)-C(34)	118.1(3)	C(83)-C(82)-C(94)	106.0(3)
C(50)-C(6)-C(39)	101.2(3)	C(38)-C(33)-C(4)	121.1(3)	C(84)-C(83)-C(88)	118.4(3)
C(50)-C(6)-C(5)	115.0(3)	C(34)-C(33)-C(4)	120.8(3)	C(84)-C(83)-C(82)	132.9(3)
C(39)-C(6)-C(5)	114.5(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.4(3)	C(88)-C(83)-C(82)	108.6(3)
C(50)-C(6)-Si(2)	107.2(2)	C(34)-C(35)-C(36)	120.8(3)	C(85)-C(84)-C(83)	119.8(3)
C(39)-C(6)-Si(2)	107.1(2)	C(37)-C(36)-C(35)	119.3(3)	C(84)-C(85)-C(86)	120.7(4)
C(5)-C(6)-Si(2)	111.1(2)	C(36)-C(37)-C(38)	119.8(3)	C(87)-C(86)-C(85)	120.9(4)

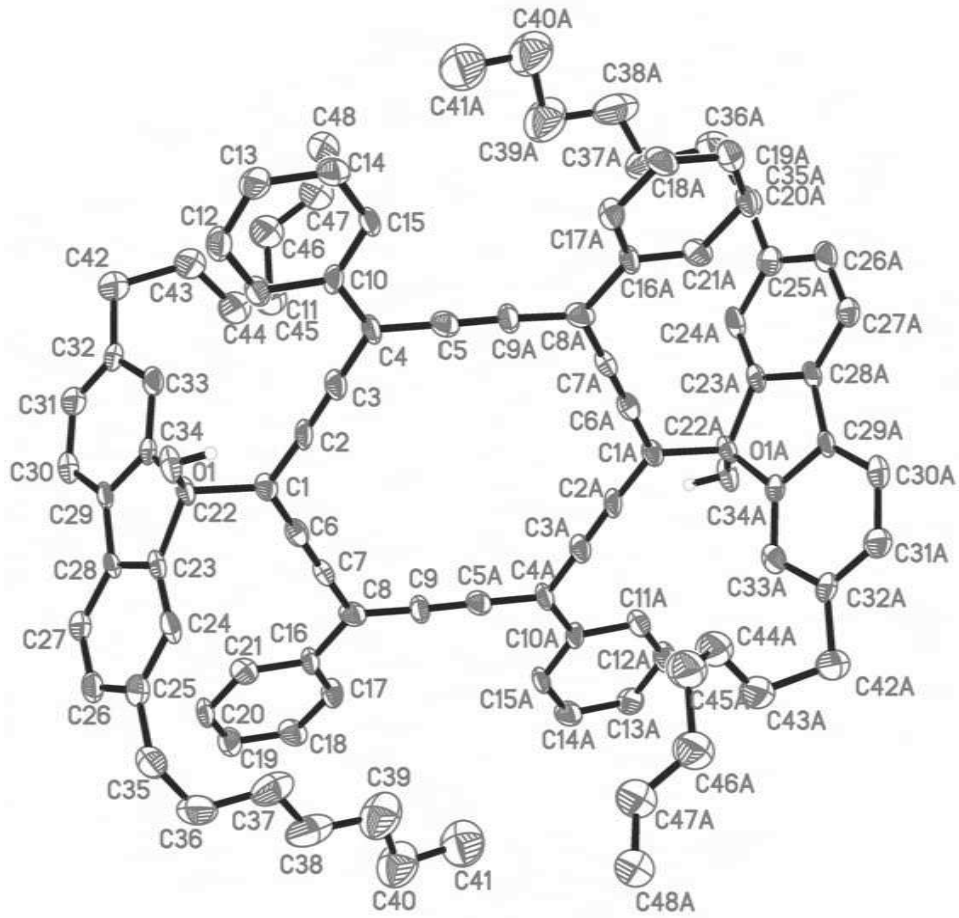
## Angles [°] for 109a''

## Part 2

C(5)-C(7)-C(8)	175.7(3)	C(37)-C(38)-C(33)	121.6(3)	C(86)-C(87)-C(88)	119.5(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.9(3)	C(40)-C(39)-C(44)	120.1(3)	C(87)-C(88)-C(83)	120.7(4)
C(7)-C(8)-C(51)	121.3(3)	C(40)-C(39)-C(6)	129.2(3)	C(87)-C(88)-C(89)	131.1(4)
C(9)-C(8)-C(51)	117.8(3)	C(44)-C(39)-C(6)	110.6(3)	C(83)-C(88)-C(89)	108.1(3)
C(10)-C(9)-C(8)	176.3(3)	C(39)-C(40)-C(41)	118.2(3)	C(90)-C(89)-C(94)	119.9(4)
C(9)-C(10)-C(11)	172.5(3)	C(42)-C(41)-C(40)	121.4(4)	C(90)-C(89)-C(88)	130.4(4)
C(57)-C(11)-C(10)	123.9(3)	C(41)-C(42)-C(43)	120.9(3)	C(94)-C(89)-C(88)	109.5(3)
C(57)-C(11)-C(12)	123.4(3)	C(42)-C(43)-C(44)	118.1(3)	C(91)-C(90)-C(89)	118.6(4)
C(10)-C(11)-C(12)	112.8(3)	C(39)-C(44)-C(43)	121.2(3)	C(92)-C(91)-C(90)	121.4(4)
C(13)-C(12)-C(11)	172.8(4)	C(39)-C(44)-C(45)	108.8(3)	C(91)-C(92)-C(93)	119.9(5)
C(12)-C(13)-C(14)	179.5(4)	C(43)-C(44)-C(45)	130.0(3)	C(94)-C(93)-C(92)	119.6(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118.3(3)	C(46)-C(45)-C(50)	121.0(4)	C(93)-C(94)-C(89)	120.4(3)
C(15)-C(14)-C(70)	121.0(3)	C(46)-C(45)-C(44)	130.6(3)	C(93)-C(94)-C(82)	131.9(3)
C(13)-C(14)-C(70)	120.7(3)	C(50)-C(45)-C(44)	108.4(3)	C(89)-C(94)-C(82)	107.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	178.1(4)	C(47)-C(46)-C(45)	117.9(4)	Cl(3)-C(102)-Cl(1)	115.8(12)
C(15)-C(16)-C(17)	177.7(4)	C(46)-C(47)-C(48)	121.8(4)	Cl(3)-C(102)-Cl(2)	108.8(9)
C(16)-C(17)-C(18)	120.5(3)	C(49)-C(48)-C(47)	119.4(4)	Cl(1)-C(102)-Cl(2)	124.6(12)
C(16)-C(17)-C(76')	125.1(8)	C(50)-C(49)-C(48)	119.9(4)	Cl(11)-C(112)-Cl(13)	98.5(13)
C(18)-C(17)-C(76')	114.3(8)	C(49)-C(50)-C(45)	120.0(3)	Cl(11)-C(112)-Cl(12)	114.5(15)
C(16)-C(17)-C(76)	115.5(7)	C(49)-C(50)-C(6)	129.4(3)	Cl(13)-C(112)-Cl(12)	120.4(17)
C(18)-C(17)-C(76)	123.9(7)	C(45)-C(50)-C(6)	110.5(3)	Cl(21)-C(122)-Cl(22)	118.5(14)
C(76')-C(17)-C(76)	11.6(8)	C(52)-C(51)-C(56)	119.0(4)	Cl(21)-C(122)-Cl(23)	94.1(11)
C(81)-C(76)-C(77)	120.0(8)	C(52)-C(51)-C(8)	120.9(3)	Cl(22)-C(122)-Cl(23)	126.5(15)
C(81)-C(76)-C(17)	119.4(8)	C(56)-C(51)-C(8)	120.1(3)	Cl(5)-C(103)-Cl(4)	114.9(9)
C(77)-C(76)-C(17)	120.6(8)	C(51)-C(52)-C(53)	121.0(4)	Cl(5)-C(103)-Cl(6)	110.8(8)
C(78)-C(77)-C(76)	120.1(9)	C(54)-C(53)-C(52)	120.0(5)	Cl(4)-C(103)-Cl(6)	112.4(8)
C(79)-C(78)-C(77)	119.6(10)	C(53)-C(54)-C(55)	120.1(5)	Cl(15)-C(113)-Cl(14)	108.7(12)
C(78)-C(79)-C(80)	120.8(9)	C(56)-C(55)-C(54)	119.7(5)	Cl(15)-C(113)-Cl(16)	116.5(13)
C(79)-C(80)-C(81)	120.1(10)	C(55)-C(56)-C(51)	120.0(5)	Cl(14)-C(113)-Cl(16)	108.2(13)
C(76)-C(81)-C(80)	119.3(9)	C(11)-C(57)-C(58)	126.8(4)	Cl(8)-C(104)-Cl(7)	110.5(7)
C(77')-C(76')-C(81')	126.0(9)	C(11)-C(57)-C(69)	127.1(4)	Cl(8)-C(104)-Cl(9)	111.5(7)
C(77')-C(76')-C(17)	118.0(10)	C(58)-C(57)-C(69)	106.0(3)	Cl(7)-C(104)-Cl(9)	111.4(8)
C(81')-C(76')-C(17)	116.0(9)	C(59)-C(58)-C(63)	120.5(4)	Cl(30)-C(105)-Cl(10)	98.8(11)
C(76')-C(77')-C(78')	117.7(10)	C(59)-C(58)-C(57)	132.2(3)	Cl(30)-C(105)-Cl(20)	103.1(14)
C(79')-C(78')-C(77')	118.9(12)	C(63)-C(58)-C(57)	107.3(4)	Cl(10)-C(105)-Cl(20)	104.0(12)
C(78')-C(79')-C(80')	122.4(10)				



## Crystallographic data for 110



Annexes

---

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
for **110**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	28(7)	9748(7)	2446(5)	39(2)	C(31)	953(9)	6410(8)	4276(6)	56(3)
C(2)	-1110(8)	9393(7)	1960(5)	45(2)	C(32)	-134(9)	6203(8)	3733(6)	54(3)
C(3)	-2179(8)	9057(7)	1553(6)	45(2)	C(42)	-810(130)	4880(40)	3510(30)	75(4)
C(4)	-3389(8)	8733(7)	1119(6)	44(2)	C(43)	-980(40)	4660(40)	2480(20)	79(4)
C(5)	-3417(7)	8842(7)	244(7)	45(2)	C(44)	-70(60)	5260(30)	1970(30)	84(4)
C(6)	1187(8)	10185(7)	2092(5)	42(2)	C(45)	590(40)	4600(40)	1340(30)	90(4)
C(7)	2233(8)	10579(7)	1772(5)	38(2)	C(46)	-170(60)	3360(40)	1170(30)	96(4)
C(8)	3427(7)	10963(7)	1399(6)	46(2)	C(47)	-680(50)	2850(40)	400(30)	99(5)
C(9)	3451(7)	11080(7)	522(6)	46(2)	C(48)	-790(80)	1620(50)	50(50)	98(8)
C(10)	-4581(8)	8345(7)	1570(5)	40(2)	C(42')	-860(40)	4934(14)	3392(11)	73(4)
C(11)	-4504(8)	8350(7)	2472(6)	48(2)	C(43')	-3(14)	4383(10)	2733(8)	73(3)
C(12)	-5624(9)	8030(8)	2898(6)	59(3)	C(44')	141(17)	4813(14)	1957(10)	88(3)
C(13)	-6815(9)	7694(7)	2465(7)	55(3)	C(45')	1118(14)	4589(14)	1340(10)	89(3)
C(14)	-6883(8)	7683(8)	1569(6)	58(3)	C(46')	843(18)	3287(12)	1084(10)	96(3)
C(15)	-5766(7)	8024(7)	1146(6)	45(2)	C(47')	176(19)	2807(14)	330(11)	113(4)
C(16)	4637(7)	11243(7)	1954(6)	41(2)	C(48')	-332(19)	1535(16)	38(14)	90(5)
C(17)	5832(8)	11452(7)	1633(6)	47(2)	C(33)	-509(8)	7214(9)	3413(5)	50(3)
C(18)	6961(8)	11654(8)	2157(7)	57(3)	C(34)	232(8)	8382(7)	3669(5)	40(2)
C(19)	6866(9)	11678(8)	3027(7)	59(3)	C(35)	2830(10)	13809(8)	4537(7)	71(3)
C(20)	5687(8)	11505(7)	3362(6)	46(2)	C(36)	4031(12)	14389(9)	4057(9)	102(4)
C(21)	4554(7)	11283(7)	2844(6)	47(2)	C(37)	3860(10)	14295(9)	3112(9)	90(4)
C(22)	3(7)	9596(7)	3424(5)	40(2)	C(38)	5133(11)	14726(10)	2665(9)	110(5)
C(23)	1125(7)	10503(8)	3915(5)	41(2)	C(39)	5037(12)	14721(13)	1754(10)	126(4)
C(24)	1410(8)	11754(8)	3964(5)	52(2)	C(40)	6493(17)	15190(20)	1529(13)	128(4)
C(25)	2503(9)	12419(8)	4470(6)	53(3)	C(41)	6520(20)	14980(20)	620(13)	133(6)
C(26)	3258(8)	11788(9)	4907(6)	53(3)	C(39')	5037(12)	14721(13)	1754(10)	126(4)
C(27)	2987(8)	10531(8)	4857(5)	45(2)	C(40')	6060(40)	14570(30)	1080(30)	128(5)
C(28)	1900(8)	9882(7)	4354(5)	38(2)	C(41')	6770(40)	15820(30)	980(30)	135(7)
C(29)	1344(7)	8570(8)	4228(5)	38(2)	O(1)	-1212(5)	9739(6)	3660(3)	54(2)
C(30)	1670(8)	7556(9)	4526(5)	49(2)					

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for **110**

C(1)-C(6)	1.363(11)	C(26)-H(26)	0.9500	C(45')-H(45D)	0.9900
C(1)-C(2)	1.365(11)	C(27)-C(28)	1.396(10)	C(46')-C(47')	1.371(17)
C(1)-C(22)	1.544(11)	C(27)-H(27)	0.9500	C(46')-H(46C)	0.9900
C(2)-C(3)	1.244(11)	C(28)-C(29)	1.460(10)	C(46')-H(46D)	0.9900
C(3)-C(4)	1.388(11)	C(29)-C(30)	1.375(10)	C(47')-C(48')	1.459(15)
C(4)-C(5)	1.378(12)	C(29)-C(34)	1.407(10)	C(47')-H(47C)	0.9900
C(4)-C(10)	1.462(10)	C(30)-C(31)	1.365(11)	C(47')-H(47D)	0.9900
C(5)-C(9)#1	1.204(12)	C(30)-H(30)	0.9500	C(48')-H(48D)	0.9800
C(6)-C(7)	1.231(10)	C(31)-C(32)	1.371(12)	C(48')-H(48E)	0.9800
C(7)-C(8)	1.402(11)	C(31)-H(31)	0.9500	C(48')-H(48F)	0.9800
C(8)-C(9)	1.383(12)	C(32)-C(33)	1.408(11)	C(33)-C(34)	1.395(11)
C(8)-C(16)	1.480(11)	C(32)-C(42)	1.51(2)	C(33)-H(33)	0.9500
C(9)-C(5)#1	1.204(12)	C(32)-C(42')	1.519(13)	C(35)-C(36)	1.530(14)
C(10)-C(15)	1.359(11)	C(42)-C(43)	1.62(3)	C(35)-H(35A)	0.9900
C(10)-C(11)	1.409(11)	C(42)-H(42A)	0.9900	C(35)-H(35B)	0.9900
C(11)-C(12)	1.373(10)	C(42)-H(42B)	0.9900	C(36)-C(37)	1.479(15)
C(11)-H(11)	0.9500	C(43)-C(44)	1.34(2)	C(36)-H(36A)	0.9900
C(12)-C(13)	1.369(11)	C(43)-H(43A)	0.9900	C(36)-H(36B)	0.9900
C(12)-H(12)	0.9500	C(43)-H(43B)	0.9900	C(37)-C(38)	1.535(14)
C(13)-C(14)	1.400(12)	C(44)-C(45)	1.53(2)	C(37)-H(37A)	0.9900
C(13)-H(13)	0.9500	C(44)-H(44A)	0.9900	C(37)-H(37B)	0.9900
C(14)-C(15)	1.368(10)	C(44)-H(44B)	0.9900	C(38)-C(39')	1.424(17)
C(14)-H(14)	0.9500	C(45)-C(46)	1.45(2)	C(38)-C(39)	1.424(17)
C(15)-H(15)	0.9500	C(45)-H(45A)	0.9900	C(38)-H(38A)	0.9900
C(16)-C(17)	1.363(10)	C(45)-H(45B)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9900
C(16)-C(21)	1.401(11)	C(46)-C(47)	1.35(2)	C(39)-C(40)	1.572(18)
C(17)-C(18)	1.391(11)	C(46)-H(46A)	0.9900	C(39)-H(39A)	0.9900
C(17)-H(17)	0.9500	C(46)-H(46B)	0.9900	C(39)-H(39B)	0.9900
C(18)-C(19)	1.370(12)	C(47)-C(48)	1.47(2)	C(40)-C(41)	1.44(2)
C(18)-H(18)	0.9500	C(47)-H(47A)	0.9900	C(40)-H(40A)	0.9900
C(19)-C(20)	1.361(11)	C(47)-H(47B)	0.9900	C(40)-H(40B)	0.9900
C(19)-H(19)	0.9500	C(48)-H(48A)	0.9800	C(41)-H(41A)	0.9800
C(20)-C(21)	1.387(11)	C(48)-H(48B)	0.9800	C(41)-H(41B)	0.9800
C(20)-H(20)	0.9500	C(48)-H(48C)	0.9800	C(41)-H(41C)	0.9800
C(21)-H(21)	0.9500	C(42')-C(43')	1.63(3)	C(39')-C(40')	1.59(2)
C(22)-O(1)	1.418(8)	C(42')-H(42C)	0.9900	C(39')-H(39C)	0.9900
C(22)-C(34)	1.519(10)	C(42')-H(42D)	0.9900	C(39')-H(39D)	0.9900
C(22)-C(23)	1.523(11)	C(43')-C(44')	1.323(16)	C(40')-C(41')	1.44(2)
C(23)-C(24)	1.375(10)	C(43')-H(43C)	0.9900	C(40')-H(40C)	0.9900
C(23)-C(28)	1.389(10)	C(43')-H(43D)	0.9900	C(40')-H(40D)	0.9900
C(24)-C(25)	1.408(12)	C(44')-C(45')	1.523(15)	C(41')-H(41D)	0.9800
C(24)-H(24)	0.9500	C(44')-H(44C)	0.9900	C(41')-H(41E)	0.9800
C(25)-C(26)	1.382(11)	C(44')-H(44D)	0.9900	C(41')-H(41F)	0.9800
C(25)-C(35)	1.527(11)	C(45')-C(46')	1.473(15)	O(1)-H(1)	0.8400
C(26)-C(27)	1.382(10)	C(45')-H(45C)	0.9900		

## Angles [°] for 110

## Part 1

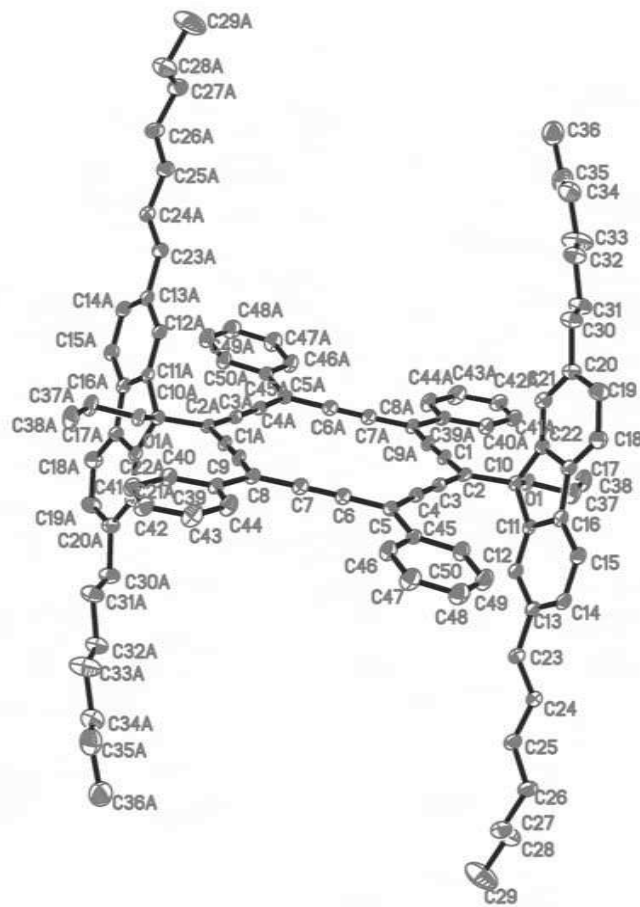
C(6)-C(1)-C(2)	122.0(8)	C(30)-C(31)-C(32)	122.4(9)	C(46')-C(47')-C(48')	129.5(16)
C(6)-C(1)-C(22)	119.2(7)	C(30)-C(31)-H(31)	118.8	C(46')-C(47')-H(47C)	104.9
C(2)-C(1)-C(22)	118.7(7)	C(32)-C(31)-H(31)	118.8	C(48')-C(47')-H(47C)	104.9
C(3)-C(2)-C(1)	176.8(10)	C(31)-C(32)-C(33)	118.5(8)	C(46')-C(47')-H(47D)	104.9
C(2)-C(3)-C(4)	177.1(9)	C(31)-C(32)-C(42)	116(6)	C(48')-C(47')-H(47D)	104.9
C(5)-C(4)-C(3)	116.7(8)	C(33)-C(32)-C(42)	126(6)	H(47C)-C(47')-H(47D)	105.8
C(5)-C(4)-C(10)	121.4(8)	C(31)-C(32)-C(42')	122.4(18)	C(47')-C(48')-H(48D)	109.5
C(3)-C(4)-C(10)	121.8(9)	C(33)-C(32)-C(42')	118.8(18)	C(47')-C(48')-H(48E)	109.5
C(9)#1-C(5)-C(4)	179.0(9)	C(32)-C(42)-C(43)	110(3)	H(48D)-C(48')-H(48E)	109.5
C(7)-C(6)-C(1)	180.0(13)	C(32)-C(42)-H(42A)	109.7	C(47')-C(48')-H(48F)	109.5
C(6)-C(7)-C(8)	176.9(9)	C(43)-C(42)-H(42A)	109.7	H(48D)-C(48')-H(48F)	109.5
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(8)	C(32)-C(42)-H(42B)	109.7	H(48E)-C(48')-H(48F)	109.5
C(9)-C(8)-C(16)	121.3(8)	C(43)-C(42)-H(42B)	109.7	C(34)-C(33)-C(32)	118.7(9)
C(7)-C(8)-C(16)	119.3(8)	H(42A)-C(42)-H(42B)	108.2	C(34)-C(33)-H(33)	120.7
C(5)#1-C(9)-C(8)	177.3(9)	C(44)-C(43)-C(42)	121(3)	C(32)-C(33)-H(33)	120.7
C(15)-C(10)-C(11)	118.9(8)	C(44)-C(43)-H(43A)	107.1	C(33)-C(34)-C(29)	121.7(8)
C(15)-C(10)-C(4)	121.9(9)	C(42)-C(43)-H(43A)	107.1	C(33)-C(34)-C(22)	128.0(8)
C(11)-C(10)-C(4)	119.2(8)	C(44)-C(43)-H(43B)	107.1	C(29)-C(34)-C(22)	110.3(7)
C(12)-C(11)-C(10)	119.3(8)	C(42)-C(43)-H(43B)	107.1	C(25)-C(35)-C(36)	111.6(8)
C(12)-C(11)-H(11)	120.3	H(43A)-C(43)-H(43B)	106.8	C(25)-C(35)-H(35A)	109.3
C(10)-C(11)-H(11)	120.3	C(43)-C(44)-C(45)	123(3)	C(36)-C(35)-H(35A)	109.3
C(13)-C(12)-C(11)	121.4(10)	C(43)-C(44)-H(44A)	106.6	C(25)-C(35)-H(35B)	109.3
C(13)-C(12)-H(12)	119.3	C(45)-C(44)-H(44A)	106.6	C(36)-C(35)-H(35B)	109.3
C(11)-C(12)-H(12)	119.3	C(43)-C(44)-H(44B)	106.6	H(35A)-C(35)-H(35B)	108.0
C(12)-C(13)-C(14)	118.9(9)	C(45)-C(44)-H(44B)	106.6	C(37)-C(36)-C(35)	115.8(10)
C(12)-C(13)-H(13)	120.5	H(44A)-C(44)-H(44B)	106.6	C(37)-C(36)-H(36A)	108.3
C(14)-C(13)-H(13)	120.5	C(46)-C(45)-C(44)	110(2)	C(35)-C(36)-H(36A)	108.3
C(15)-C(14)-C(13)	119.5(9)	C(46)-C(45)-H(45A)	109.6	C(37)-C(36)-H(36B)	108.3
C(15)-C(14)-H(14)	120.2	C(44)-C(45)-H(45A)	109.6	C(35)-C(36)-H(36B)	108.3
C(13)-C(14)-H(14)	120.2	C(46)-C(45)-H(45B)	109.6	H(36A)-C(36)-H(36B)	107.4
C(10)-C(15)-C(14)	121.9(9)	C(44)-C(45)-H(45B)	109.6	C(36)-C(37)-C(38)	113.5(11)
C(10)-C(15)-H(15)	119.1	H(45A)-C(45)-H(45B)	108.1	C(36)-C(37)-H(37A)	108.9
C(14)-C(15)-H(15)	119.1	C(47)-C(46)-C(45)	126(3)	C(38)-C(37)-H(37A)	108.9
C(17)-C(16)-C(21)	118.6(8)	C(47)-C(46)-H(46A)	105.7	C(36)-C(37)-H(37B)	108.9
C(17)-C(16)-C(8)	122.6(8)	C(45)-C(46)-H(46A)	105.7	C(38)-C(37)-H(37B)	108.9
C(21)-C(16)-C(8)	118.8(8)	C(47)-C(46)-H(46B)	105.7	H(37A)-C(37)-H(37B)	107.7
C(16)-C(17)-C(18)	122.4(9)	C(45)-C(46)-H(46B)	105.7	C(39')-C(38)-C(37)	116.7(11)
C(16)-C(17)-H(17)	118.8	H(46A)-C(46)-H(46B)	106.2	C(39)-C(38)-C(37)	116.7(11)
C(18)-C(17)-H(17)	118.8	C(46)-C(47)-C(48)	129(4)	C(39)-C(38)-H(38A)	108.1
C(19)-C(18)-C(17)	118.5(9)	C(46)-C(47)-H(47A)	105.0	C(37)-C(38)-H(38A)	108.1

**Annexes**

**Angles [°] for 110**

**Part 2**

C(19)-C(18)-H(18)	120.8	C(48)-C(47)-H(47A)	105.0	C(39)-C(38)-H(38B)	108.1
C(17)-C(18)-H(18)	120.8	C(46)-C(47)-H(47B)	105.0	C(37)-C(38)-H(38B)	108.1
C(20)-C(19)-C(18)	120.2(9)	C(48)-C(47)-H(47B)	105.0	H(38A)-C(38)-H(38B)	107.3
C(20)-C(19)-H(19)	119.9	H(47A)-C(47)-H(47B)	105.9	C(38)-C(39)-C(40)	102.5(13)
C(18)-C(19)-H(19)	119.9	C(47)-C(48)-H(48A)	109.5	C(38)-C(39)-H(39A)	111.3
C(19)-C(20)-C(21)	121.7(9)	C(47)-C(48)-H(48B)	109.5	C(40)-C(39)-H(39A)	111.3
C(19)-C(20)-H(20)	119.2	H(48A)-C(48)-H(48B)	109.5	C(38)-C(39)-H(39B)	111.3
C(21)-C(20)-H(20)	119.2	C(47)-C(48)-H(48C)	109.5	C(40)-C(39)-H(39B)	111.3
C(20)-C(21)-C(16)	118.6(8)	H(48A)-C(48)-H(48C)	109.5	H(39A)-C(39)-H(39B)	109.2
C(20)-C(21)-H(21)	120.7	H(48B)-C(48)-H(48C)	109.5	C(41)-C(40)-C(39)	106.4(16)
C(16)-C(21)-H(21)	120.7	C(32)-C(42)-C(43')	111.2(18)	C(41)-C(40)-H(40A)	110.4
O(1)-C(22)-C(34)	113.2(6)	C(32)-C(42)-H(42C)	109.4	C(39)-C(40)-H(40A)	110.4
O(1)-C(22)-C(23)	111.7(7)	C(43')-C(42)-H(42C)	109.4	C(41)-C(40)-H(40B)	110.4
C(34)-C(22)-C(23)	102.1(7)	C(32)-C(42)-H(42D)	109.4	C(39)-C(40)-H(40B)	110.4
O(1)-C(22)-C(1)	106.2(6)	C(43')-C(42)-H(42D)	109.4	H(40A)-C(40)-H(40B)	108.6
C(34)-C(22)-C(1)	111.5(7)	H(42C)-C(42)-H(42D)	108.0	C(40)-C(41)-H(41A)	109.5
C(23)-C(22)-C(1)	112.4(6)	C(44')-C(43')-C(42')	119.2(16)	C(40)-C(41)-H(41B)	109.5
C(24)-C(23)-C(28)	121.1(8)	C(44')-C(43')-H(43C)	107.5	H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
C(24)-C(23)-C(22)	129.1(8)	C(42')-C(43')-H(43C)	107.5	C(40)-C(41)-H(41C)	109.5
C(28)-C(23)-C(22)	109.8(7)	C(44')-C(43')-H(43D)	107.5	H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
C(23)-C(24)-C(25)	119.6(8)	C(42')-C(43')-H(43D)	107.5	H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
C(23)-C(24)-H(24)	120.2	H(43C)-C(43')-H(43D)	107.0	C(38)-C(39)-C(40')	130(2)
C(25)-C(24)-H(24)	120.2	C(43')-C(44')-C(45')	125.2(16)	C(38)-C(39)-H(39C)	104.8
C(26)-C(25)-C(24)	118.6(9)	C(43')-C(44')-H(44C)	106.0	C(40')-C(39)-H(39C)	104.8
C(26)-C(25)-C(35)	121.0(9)	C(45')-C(44')-H(44C)	106.0	C(38)-C(39)-H(39D)	104.8
C(24)-C(25)-C(35)	120.3(9)	C(43')-C(44')-H(44D)	106.0	C(40')-C(39)-H(39D)	104.8
C(25)-C(26)-C(27)	122.3(9)	C(45')-C(44')-H(44D)	106.0	H(39C)-C(39)-H(39D)	105.8
C(25)-C(26)-H(26)	118.8	H(44C)-C(44')-H(44D)	106.3	C(41')-C(40')-C(39')	102(2)
C(27)-C(26)-H(26)	118.8	C(46')-C(45')-C(44')	111.1(12)	C(41')-C(40')-H(40C)	111.4
C(26)-C(27)-C(28)	118.5(8)	C(46')-C(45')-H(45C)	109.4	C(39')-C(40')-H(40C)	111.4
C(26)-C(27)-H(27)	120.8	C(44')-C(45')-H(45C)	109.4	C(41')-C(40')-H(40D)	111.4
C(28)-C(27)-H(27)	120.8	C(46')-C(45')-H(45D)	109.4	C(39')-C(40')-H(40D)	111.4
C(23)-C(28)-C(27)	119.9(8)	C(44')-C(45')-H(45D)	109.4	H(40C)-C(40')-H(40D)	109.3
C(23)-C(28)-C(29)	109.8(7)	H(45C)-C(45')-H(45D)	108.0	C(40')-C(41')-H(41D)	109.5
C(27)-C(28)-C(29)	130.2(8)	C(47')-C(46')-C(45')	122.7(15)	C(40')-C(41')-H(41E)	109.5
C(30)-C(29)-C(34)	117.5(8)	C(47')-C(46')-H(46C)	106.7	H(41D)-C(41')-H(41E)	109.5
C(30)-C(29)-C(28)	134.6(8)	C(45')-C(46')-H(46C)	106.7	C(40')-C(41')-H(41F)	109.5
C(34)-C(29)-C(28)	107.9(7)	C(47')-C(46')-H(46D)	106.7	H(41D)-C(41')-H(41F)	109.5
C(31)-C(30)-C(29)	121.1(9)	C(45')-C(46')-H(46D)	106.7	H(41E)-C(41')-H(41F)	109.5
C(31)-C(30)-H(30)	119.4	H(46C)-C(46')-H(46D)	106.6	C(22)-O(1)-H(1)	109.5
C(29)-C(30)-H(30)	119.4				

Crystallographic data for **110'**

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **110'**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

## Part 1

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
O(1)	3806(2)	4636(1)	2923(1)	32(1)	C(61)	7750(2)	7052(2)	1687(1)	30(1)
O(2)	6833(2)	8240(1)	2253(1)	34(1)	C(62)	7301(2)	7054(2)	1168(1)	34(1)
C(1)	2377(2)	4815(2)	3964(1)	28(1)	C(63)	7388(2)	6303(2)	905(2)	36(1)
C(2)	2068(2)	4373(2)	3558(1)	28(1)	C(64)	7922(2)	5564(2)	1182(2)	38(1)
C(3)	1015(2)	4156(2)	3648(1)	27(1)	C(65)	8366(2)	5549(2)	1704(2)	38(1)
C(4)	80(2)	3968(2)	3718(1)	28(1)	C(66)	8285(2)	6301(2)	1957(1)	31(1)
C(5)	-981(2)	3771(2)	3774(1)	29(1)	C(67)	8697(2)	6501(2)	2486(1)	33(1)
C(6)	-1739(2)	3925(2)	4316(2)	31(1)	C(68)	9240(2)	5979(2)	2915(2)	40(1)
C(7)	-2387(2)	4091(2)	4789(2)	32(1)	C(69)	9499(3)	6338(2)	3389(2)	42(1)
C(8)	-3091(2)	4331(2)	5319(1)	30(1)	C(71)	8719(2)	7733(2)	2996(1)	36(1)
C(9)	-2681(2)	4771(2)	5696(1)	31(1)	C(72)	8443(2)	7378(2)	2527(1)	30(1)
C(10)	2908(2)	4113(2)	2996(1)	28(1)	C(73)	6932(3)	6297(2)	327(2)	43(1)
C(11)	2468(2)	4206(2)	2397(1)	29(1)	C(74)	5725(3)	6396(3)	434(2)	61(1)
C(12)	2060(2)	4952(2)	2065(1)	32(1)	C(75)	5362(15)	6290(20)	-173(9)	62(3)
C(13)	1707(2)	4927(2)	1512(1)	33(1)	C(76)	4165(12)	6308(13)	-112(7)	65(2)
C(14)	1773(2)	4129(2)	1314(1)	36(1)	C(77)	3824(13)	6229(9)	-727(7)	67(2)
C(15)	2189(2)	3366(2)	1647(2)	36(1)	C(78)	4180(20)	6953(11)	-1292(8)	72(3)
C(16)	2541(2)	3405(2)	2194(1)	33(1)	C(79)	3566(17)	7797(10)	-1149(11)	90(4)
C(17)	3020(2)	2738(2)	2641(1)	33(1)	C(75')	5277(12)	6418(18)	-166(7)	60(2)
C(18)	3302(3)	1859(2)	2653(2)	44(1)	C(76')	4080(10)	6630(10)	-60(6)	65(2)
C(19)	3770(3)	1398(2)	3142(2)	48(1)	C(77')	3581(10)	6411(9)	-578(6)	72(2)
C(20)	3974(3)	1790(2)	3619(2)	41(1)	C(78')	4029(16)	6816(8)	-1248(7)	71(2)
C(21)	3699(2)	2676(2)	3597(2)	36(1)	C(79')	4014(13)	7813(8)	-1402(8)	86(3)
C(22)	3231(2)	3139(2)	3117(1)	30(1)	C(70)	9247(2)	7208(2)	3437(2)	40(1)
C(23)	1288(3)	5772(2)	1163(2)	38(1)	C(80)	9514(3)	7579(2)	3969(2)	52(1)
C(24)	893(3)	5763(2)	565(2)	38(1)	C(81)	8661(4)	7428(3)	4589(2)	48(1)
C(25)	468(3)	6674(2)	306(2)	42(1)	C(82)	8959(4)	7737(3)	5137(2)	54(1)
C(26)	44(3)	6747(2)	-299(2)	47(1)	C(83)	9027(4)	8706(3)	5067(3)	60(1)
C(27)	-497(3)	7631(2)	-496(2)	52(1)	C(84)	9157(5)	8994(4)	5670(3)	79(2)
C(28)	233(3)	8375(2)	-662(2)	70(1)	C(85)	10156(6)	8692(5)	5854(4)	100(2)

Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **110'**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

## Part 2

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(29)	-351(4)	9250(3)	-853(3)	114(2)	C(86)	10334(7)	9015(5)	6440(4)	117(3)
C(30)	4442(3)	1265(2)	4163(2)	50(1)	C(80')	9514(3)	7579(2)	3969(2)	52(1)
C(31)	5420(3)	1621(2)	4279(2)	56(1)	C(81')	8534(14)	7916(15)	4426(9)	64(3)
C(32)	5781(3)	1125(2)	4872(2)	57(1)	C(82')	8629(19)	8560(13)	4855(9)	71(3)
C(33)	6657(4)	1501(3)	5058(2)	89(2)	C(83')	9220(20)	8173(15)	5343(10)	77(3)
C(34)	6969(3)	1019(3)	5678(2)	69(1)	C(84')	9670(20)	8885(18)	5605(10)	82(3)
C(35)	7663(3)	1474(3)	5943(2)	79(1)	C(85')	9320(20)	8557(15)	6282(10)	84(3)
C(36)	7888(4)	990(3)	6564(2)	83(1)	C(86')	9690(20)	8878(18)	6792(12)	83(6)
C(37)	4653(2)	4545(2)	2374(2)	48(1)	C(87)	6106(3)	7673(2)	2733(2)	48(1)
C(38)	5641(3)	4942(2)	2434(2)	54(1)	C(88)	5132(3)	8187(3)	2981(2)	79(1)
C(39)	-4254(2)	4153(2)	5481(1)	30(1)	C(89)	5587(2)	10305(2)	719(2)	35(1)
C(40)	-4938(2)	4439(2)	5998(2)	38(1)	C(90)	4938(3)	10877(2)	377(2)	45(1)
C(41)	-6028(2)	4290(2)	6146(2)	42(1)	C(91)	3831(3)	10937(2)	606(2)	55(1)
C(42)	-6448(3)	3847(2)	5780(2)	44(1)	C(92)	3359(3)	10433(3)	1175(2)	61(1)
C(43)	-5779(3)	3566(2)	5269(2)	51(1)	C(93)	3994(3)	9851(3)	1515(2)	63(1)
C(44)	-4684(3)	3716(2)	5115(2)	44(1)	C(94)	5097(3)	9790(2)	1292(2)	49(1)
C(45)	-1287(2)	3434(2)	3258(1)	29(1)	C(95)	12268(2)	7780(2)	1616(1)	30(1)
C(46)	-2336(2)	3218(2)	3310(2)	42(1)	C(96)	11709(2)	7451(2)	2230(2)	38(1)
C(47)	-2620(3)	2922(2)	2822(2)	52(1)	C(97)	12244(3)	6974(2)	2679(2)	42(1)
C(48)	-1861(3)	2834(2)	2271(2)	52(1)	C(98)	13336(3)	6812(2)	2522(2)	44(1)
C(49)	-819(3)	3050(2)	2211(2)	50(1)	C(99)	13898(3)	7120(2)	1910(2)	51(1)
C(50)	-532(3)	3346(2)	2702(2)	40(1)	C(100)	13366(3)	7602(2)	1464(2)	45(1)
C(51)	12722(2)	9212(2)	70(2)	34(1)	C(101)	6971(19)	150(30)	2590(12)	112(7)
C(52)	12256(2)	8784(2)	572(2)	32(1)	Cl(1)	6660(18)	-157(14)	3419(9)	180(7)
C(53)	11699(2)	8321(2)	1147(1)	30(1)	Cl(2)	8261(12)	375(8)	2303(7)	129(5)
C(54)	10580(2)	8392(2)	1273(1)	33(1)	C(102)	7070(16)	80(20)	2752(7)	100(5)
C(55)	9592(2)	8446(2)	1379(1)	31(1)	Cl(1')	6914(8)	-319(4)	3567(3)	99(3)
C(56)	8487(2)	8503(2)	1501(1)	29(1)	Cl(2')	8289(9)	427(5)	2388(5)	157(4)
C(57)	7935(2)	9127(2)	1133(1)	31(1)	C(103)	7575(18)	250(20)	2857(14)	146(7)
C(58)	7404(2)	9667(2)	829(2)	34(1)	Cl(3)	6401(6)	691(4)	2603(4)	149(3)
C(59)	6774(2)	10260(2)	488(1)	32(1)	Cl(4)	7288(18)	-302(15)	3603(9)	225(9)
C(60)	7840(2)	7816(2)	2014(1)	30(1)					



## Bond lengths [Å] for 110'

## Part 1

O(1)-C(10)	1.430(3)	C(39)-C(44)	1.379(4)	C(77')-H(77D)	0.9900
O(1)-C(37)	1.434(4)	C(39)-C(40)	1.379(4)	C(78')-C(79')	1.528(12)
O(2)-C(60)	1.422(3)	C(40)-C(41)	1.383(4)	C(78')-H(78C)	0.9900
O(2)-C(87)	1.442(4)	C(40)-H(40)	0.9500	C(78')-H(78D)	0.9900
C(1)-C(9)#1	1.223(4)	C(41)-C(42)	1.377(4)	C(79')-H(79D)	0.9800
C(1)-C(2)	1.372(4)	C(41)-H(41)	0.9500	C(79')-H(79E)	0.9800
C(2)-C(3)	1.374(4)	C(42)-C(43)	1.358(5)	C(79')-H(79F)	0.9800
C(2)-C(10)	1.522(4)	C(42)-H(42)	0.9500	C(70)-C(80)	1.515(5)
C(3)-C(4)	1.223(4)	C(43)-C(44)	1.388(4)	C(80)-C(81)	1.518(5)
C(4)-C(5)	1.387(4)	C(43)-H(43)	0.9500	C(80)-H(80A)	0.9900
C(5)-C(6)	1.389(4)	C(44)-H(44)	0.9500	C(80)-H(80B)	0.9900
C(5)-C(45)	1.477(4)	C(45)-C(50)	1.383(4)	C(81)-C(82)	1.513(6)
C(6)-C(7)	1.218(4)	C(45)-C(46)	1.383(4)	C(81)-H(81A)	0.9900
C(7)-C(8)	1.383(4)	C(46)-C(47)	1.374(4)	C(81)-H(81B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.385(4)	C(46)-H(46)	0.9500	C(82)-C(83)	1.501(6)
C(8)-C(39)	1.481(4)	C(47)-C(48)	1.379(5)	C(82)-H(82A)	0.9900
C(9)-C(1)#1	1.223(4)	C(47)-H(47)	0.9500	C(82)-H(82B)	0.9900
C(10)-C(11)	1.517(4)	C(48)-C(49)	1.371(5)	C(83)-C(84)	1.524(7)
C(10)-C(22)	1.527(4)	C(48)-H(48)	0.9500	C(83)-H(83A)	0.9900
C(11)-C(12)	1.372(4)	C(49)-C(50)	1.384(4)	C(83)-H(83B)	0.9900
C(11)-C(16)	1.400(4)	C(49)-H(49)	0.9500	C(84)-C(85)	1.434(7)
C(12)-C(13)	1.392(4)	C(50)-H(50)	0.9500	C(84)-H(84A)	0.9900
C(12)-H(12)	0.9500	C(51)-C(52)	1.218(4)	C(84)-H(84B)	0.9900
C(13)-C(14)	1.390(4)	C(51)-C(59)#2	1.383(4)	C(85)-C(86)	1.538(9)
C(13)-C(23)	1.507(4)	C(52)-C(53)	1.387(4)	C(85)-H(85A)	0.9900
C(14)-C(15)	1.397(4)	C(53)-C(54)	1.385(4)	C(85)-H(85B)	0.9900
C(14)-H(14)	0.9500	C(53)-C(95)	1.475(4)	C(86)-H(86A)	0.9800
C(15)-C(16)	1.384(4)	C(54)-C(55)	1.224(4)	C(86)-H(86B)	0.9800
C(15)-H(15)	0.9500	C(55)-C(56)	1.368(4)	C(86)-H(86C)	0.9800
C(16)-C(17)	1.473(4)	C(56)-C(57)	1.384(4)	C(81')-C(82')	1.534(17)
C(17)-C(18)	1.383(4)	C(56)-C(60)	1.532(4)	C(81')-H(81C)	0.9900
C(17)-C(22)	1.403(4)	C(57)-C(58)	1.221(4)	C(81')-H(81D)	0.9900
C(18)-C(19)	1.389(4)	C(58)-C(59)	1.388(4)	C(82')-C(83')	1.454(17)
C(18)-H(18)	0.9500	C(59)-C(51)#2	1.382(4)	C(82')-H(82C)	0.9900
C(19)-C(20)	1.392(5)	C(59)-C(89)	1.479(4)	C(82')-H(82D)	0.9900
C(19)-H(19)	0.9500	C(60)-C(72)	1.520(4)	C(83')-C(84')	1.554(18)
C(20)-C(21)	1.391(4)	C(60)-C(61)	1.535(4)	C(83')-H(83C)	0.9900
C(20)-C(30)	1.514(4)	C(61)-C(62)	1.383(4)	C(83')-H(83D)	0.9900
C(21)-C(22)	1.374(4)	C(61)-C(66)	1.398(4)	C(84')-C(85')	1.442(18)
C(21)-H(21)	0.9500	C(62)-C(63)	1.391(4)	C(84')-H(84C)	0.9900
C(23)-C(24)	1.510(4)	C(62)-H(62)	0.9500	C(84')-H(84D)	0.9900
C(23)-H(23A)	0.9900	C(63)-C(64)	1.389(4)	C(85')-C(86')	1.498(17)
C(23)-H(23B)	0.9900	C(63)-C(73)	1.510(4)	C(85')-H(85C)	0.9900
C(24)-C(25)	1.523(4)	C(64)-C(65)	1.383(4)	C(85')-H(85D)	0.9900
C(24)-H(24A)	0.9900	C(64)-H(64)	0.9500	C(86')-H(86D)	0.9800

## Bond lengths [Å] for 110'

## Part 2

C(24)-H(24B)	0.9900	C(65)-C(66)	1.381(4)	C(86')-H(86E)	0.9800
C(25)-C(26)	1.521(4)	C(65)-H(65)	0.9500	C(86')-H(86F)	0.9800
C(25)-H(25A)	0.9900	C(66)-C(67)	1.472(4)	C(87)-C(88)	1.466(5)
C(25)-H(25B)	0.9900	C(67)-C(68)	1.385(4)	C(87)-H(87A)	0.9900
C(26)-C(27)	1.514(4)	C(67)-C(72)	1.395(4)	C(87)-H(87B)	0.9900
C(26)-H(26A)	0.9900	C(68)-C(69)	1.386(5)	C(88)-H(88A)	0.9800
C(26)-H(26B)	0.9900	C(68)-H(68)	0.9500	C(88)-H(88B)	0.9800
C(27)-C(28)	1.495(5)	C(69)-C(70)	1.387(4)	C(88)-H(88C)	0.9800
C(27)-H(27A)	0.9900	C(69)-H(69)	0.9500	C(89)-C(90)	1.387(4)
C(27)-H(27B)	0.9900	C(71)-C(72)	1.383(4)	C(89)-C(94)	1.391(4)
C(28)-C(29)	1.524(5)	C(71)-C(70)	1.393(4)	C(90)-C(91)	1.383(5)
C(28)-H(28A)	0.9900	C(71)-H(71)	0.9500	C(90)-H(90)	0.9500
C(28)-H(28B)	0.9900	C(73)-C(74)	1.499(5)	C(91)-C(92)	1.370(5)
C(29)-H(29A)	0.9800	C(73)-H(73A)	0.9900	C(91)-H(91)	0.9500
C(29)-H(29B)	0.9800	C(73)-H(73B)	0.9900	C(92)-C(93)	1.381(5)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(74)-C(75')	1.539(10)	C(92)-H(92)	0.9500
C(30)-C(31)	1.504(5)	C(74)-C(75)	1.546(12)	C(93)-C(94)	1.377(5)
C(30)-H(30A)	0.9900	C(74)-H(74A)	0.9900	C(93)-H(93)	0.9500
C(30)-H(30B)	0.9900	C(74)-H(74B)	0.9900	C(94)-H(94)	0.9500
C(31)-C(32)	1.519(5)	C(75)-C(76)	1.498(12)	C(95)-C(100)	1.376(4)
C(31)-H(31A)	0.9900	C(75)-H(75A)	0.9900	C(95)-C(96)	1.386(4)
C(31)-H(31B)	0.9900	C(75)-H(75B)	0.9900	C(96)-C(97)	1.381(4)
C(32)-C(33)	1.480(5)	C(76)-C(77)	1.535(12)	C(96)-H(96)	0.9500
C(32)-H(32A)	0.9900	C(76)-H(76A)	0.9900	C(97)-C(98)	1.366(4)
C(32)-H(32B)	0.9900	C(76)-H(76B)	0.9900	C(97)-H(97)	0.9500
C(33)-C(34)	1.532(6)	C(77)-C(78)	1.516(13)	C(98)-C(99)	1.375(5)
C(33)-H(33A)	0.9900	C(77)-H(77A)	0.9900	C(98)-H(98)	0.9500
C(33)-H(33B)	0.9900	C(77)-H(77B)	0.9900	C(99)-C(100)	1.378(4)
C(34)-C(35)	1.465(6)	C(78)-C(79)	1.520(15)	C(99)-H(99)	0.9500
C(34)-H(34A)	0.9900	C(78)-H(78A)	0.9900	C(100)-H(100)	0.9500
C(34)-H(34B)	0.9900	C(78)-H(78B)	0.9900	C(101)-Cl(2)	1.662(18)
C(35)-C(36)	1.492(6)	C(79)-H(79A)	0.9800	C(101)-Cl(1)	1.737(17)
C(35)-H(35A)	0.9900	C(79)-H(79B)	0.9800	C(101)-H(10A)	0.9900
C(35)-H(35B)	0.9900	C(79)-H(79C)	0.9800	C(101)-H(10B)	0.9900
C(36)-H(36A)	0.9800	C(75')-C(76')	1.504(10)	C(102)-Cl(2')	1.661(14)
C(36)-H(36B)	0.9800	C(75')-H(75C)	0.9900	C(102)-Cl(1')	1.735(13)
C(36)-H(36C)	0.9800	C(75')-H(75D)	0.9900	C(102)-H(10C)	0.9900
C(37)-C(38)	1.500(4)	C(76')-C(77')	1.529(10)	C(102)-H(10D)	0.9900
C(37)-H(37A)	0.9900	C(76')-H(76C)	0.9900	C(103)-Cl(4)	1.66(2)
C(37)-H(37B)	0.9900	C(76')-H(76D)	0.9900	C(103)-Cl(3)	1.751(18)
C(38)-H(38A)	0.9800	C(77')-C(78')	1.475(11)	C(103)-H(10E)	0.9900
C(38)-H(38B)	0.9800	C(77')-H(77C)	0.9900	C(103)-H(10F)	0.9900
C(38)-H(38C)	0.9800				

**Annexes**

**Angles [°] for 110'**

**Part 1**

C(10)-O(1)-C(37)	113.8(2)	C(44)-C(39)-C(40)	118.3(3)	C(79')-C(78')-H(78C)	108.1
C(60)-O(2)-C(87)	113.5(2)	C(44)-C(39)-C(8)	121.3(3)	C(77')-C(78')-H(78D)	108.1
C(9)#1-C(1)-C(2)	177.2(3)	C(40)-C(39)-C(8)	120.4(3)	C(79')-C(78')-H(78D)	108.1
C(1)-C(2)-C(3)	121.3(3)	C(39)-C(40)-C(41)	120.8(3)	H(78C)-C(78')-H(78D)	107.3
C(1)-C(2)-C(10)	119.4(2)	C(39)-C(40)-H(40)	119.6	C(78')-C(79')-H(79D)	109.5
C(3)-C(2)-C(10)	119.3(2)	C(41)-C(40)-H(40)	119.6	C(78')-C(79')-H(79E)	109.5
C(4)-C(3)-C(2)	178.8(3)	C(42)-C(41)-C(40)	120.3(3)	H(79D)-C(79')-H(79E)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	177.9(3)	C(42)-C(41)-H(41)	119.8	C(78')-C(79')-H(79F)	109.5
C(4)-C(5)-C(6)	118.1(3)	C(40)-C(41)-H(41)	119.8	H(79D)-C(79')-H(79F)	109.5
C(4)-C(5)-C(45)	120.3(3)	C(43)-C(42)-C(41)	119.2(3)	H(79E)-C(79')-H(79F)	109.5
C(6)-C(5)-C(45)	121.6(2)	C(43)-C(42)-H(42)	120.4	C(69)-C(70)-C(71)	118.9(3)
C(7)-C(6)-C(5)	177.4(3)	C(41)-C(42)-H(42)	120.4	C(69)-C(70)-C(80)	120.8(3)
C(6)-C(7)-C(8)	176.3(3)	C(42)-C(43)-C(44)	120.9(3)	C(71)-C(70)-C(80)	120.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	117.8(3)	C(42)-C(43)-H(43)	119.6	C(70)-C(80)-C(81)	113.3(3)
C(7)-C(8)-C(39)	122.2(2)	C(44)-C(43)-H(43)	119.6	C(70)-C(80)-H(80A)	108.9
C(9)-C(8)-C(39)	120.0(3)	C(39)-C(44)-C(43)	120.5(3)	C(81)-C(80)-H(80A)	108.9
C(1)#1-C(9)-C(8)	176.3(3)	C(39)-C(44)-H(44)	119.8	C(70)-C(80)-H(80B)	108.9
O(1)-C(10)-C(11)	114.1(2)	C(43)-C(44)-H(44)	119.8	C(81)-C(80)-H(80B)	108.9
O(1)-C(10)-C(2)	105.3(2)	C(50)-C(45)-C(46)	118.4(3)	H(80A)-C(80)-H(80B)	107.7
C(11)-C(10)-C(2)	112.5(2)	C(50)-C(45)-C(5)	120.4(3)	C(82)-C(81)-C(80)	113.7(4)
O(1)-C(10)-C(22)	111.6(2)	C(46)-C(45)-C(5)	121.2(3)	C(82)-C(81)-H(81A)	108.8
C(11)-C(10)-C(22)	101.7(2)	C(47)-C(46)-C(45)	120.8(3)	C(80)-C(81)-H(81A)	108.8
C(2)-C(10)-C(22)	111.8(2)	C(47)-C(46)-H(46)	119.6	C(82)-C(81)-H(81B)	108.8
C(12)-C(11)-C(16)	121.4(3)	C(45)-C(46)-H(46)	119.6	C(80)-C(81)-H(81B)	108.8
C(12)-C(11)-C(10)	127.7(3)	C(46)-C(47)-C(48)	120.4(3)	H(81A)-C(81)-H(81B)	107.7
C(16)-C(11)-C(10)	110.9(2)	C(46)-C(47)-H(47)	119.8	C(83)-C(82)-C(81)	116.1(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120.3(3)	C(48)-C(47)-H(47)	119.8	C(83)-C(82)-H(82A)	108.3
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(49)-C(48)-C(47)	119.5(3)	C(81)-C(82)-H(82A)	108.3
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(49)-C(48)-H(48)	120.3	C(83)-C(82)-H(82B)	108.3
C(14)-C(13)-C(12)	118.2(3)	C(47)-C(48)-H(48)	120.3	C(81)-C(82)-H(82B)	108.3
C(14)-C(13)-C(23)	124.2(3)	C(48)-C(49)-C(50)	120.2(3)	H(82A)-C(82)-H(82B)	107.4
C(12)-C(13)-C(23)	117.6(3)	C(48)-C(49)-H(49)	119.9	C(82)-C(83)-C(84)	114.0(5)
C(13)-C(14)-C(15)	122.0(3)	C(50)-C(49)-H(49)	119.9	C(82)-C(83)-H(83A)	108.8
C(13)-C(14)-H(14)	119.0	C(45)-C(50)-C(49)	120.8(3)	C(84)-C(83)-H(83A)	108.8
C(15)-C(14)-H(14)	119.0	C(45)-C(50)-H(50)	119.6	C(82)-C(83)-H(83B)	108.8
C(16)-C(15)-C(14)	119.0(3)	C(49)-C(50)-H(50)	119.6	C(84)-C(83)-H(83B)	108.8
C(16)-C(15)-H(15)	120.5	C(52)-C(51)-C(59)#2	176.8(3)	H(83A)-C(83)-H(83B)	107.7
C(14)-C(15)-H(15)	120.5	C(51)-C(52)-C(53)	178.0(3)	C(85)-C(84)-C(83)	114.1(6)
C(15)-C(16)-C(11)	119.1(3)	C(54)-C(53)-C(52)	117.6(3)	C(85)-C(84)-H(84A)	108.7
C(15)-C(16)-C(17)	132.4(3)	C(54)-C(53)-C(95)	120.7(3)	C(83)-C(84)-H(84A)	108.7
C(11)-C(16)-C(17)	108.6(2)	C(52)-C(53)-C(95)	121.6(2)	C(85)-C(84)-H(84B)	108.7
C(18)-C(17)-C(22)	119.1(3)	C(55)-C(54)-C(53)	179.2(3)	C(83)-C(84)-H(84B)	108.7
C(18)-C(17)-C(16)	132.5(3)	C(54)-C(55)-C(56)	179.6(4)	H(84A)-C(84)-H(84B)	107.6
C(22)-C(17)-C(16)	108.4(2)	C(55)-C(56)-C(57)	121.3(3)	C(84)-C(85)-C(86)	115.1(6)
C(17)-C(18)-C(19)	118.9(3)	C(55)-C(56)-C(60)	119.9(2)	C(84)-C(85)-H(85A)	108.5
C(17)-C(18)-H(18)	120.6	C(57)-C(56)-C(60)	118.6(2)	C(86)-C(85)-H(85A)	108.5
C(19)-C(18)-H(18)	120.6	C(58)-C(57)-C(56)	177.0(3)	C(84)-C(85)-H(85B)	108.5
C(18)-C(19)-C(20)	122.3(3)	C(57)-C(58)-C(59)	178.0(3)	C(86)-C(85)-H(85B)	108.5
C(18)-C(19)-H(19)	118.8	C(51)#2-C(59)-C(58)	118.7(3)	H(85A)-C(85)-H(85B)	107.5
C(20)-C(19)-H(19)	118.8	C(51)#2-C(59)-C(89)	121.6(3)	C(85)-C(86)-H(86A)	109.5
C(21)-C(20)-C(19)	118.2(3)	C(58)-C(59)-C(89)	119.7(3)	C(85)-C(86)-H(86B)	109.5
C(21)-C(20)-C(30)	120.4(3)	O(2)-C(60)-C(72)	114.3(2)	H(86A)-C(86)-H(86B)	109.5

**Annexes**

**Angles [°] for 110'**

**Part 2**

C(19)-C(20)-C(30)	121.3(3)	O(2)-C(60)-C(56)	106.2(2)	C(85)-C(86)-H(86C)	109.5
C(22)-C(21)-C(20)	120.0(3)	C(72)-C(60)-C(56)	113.4(2)	H(86A)-C(86)-H(86C)	109.5
C(22)-C(21)-H(21)	120.0	O(2)-C(60)-C(61)	114.2(2)	H(86B)-C(86)-H(86C)	109.5
C(20)-C(21)-H(21)	120.0	C(72)-C(60)-C(61)	101.9(2)	C(82')-C(81')-H(81C)	106.8
C(21)-C(22)-C(17)	121.4(3)	C(56)-C(60)-C(61)	106.8(2)	C(82')-C(81')-H(81D)	106.7
C(21)-C(22)-C(10)	128.0(3)	C(62)-C(61)-C(66)	120.9(3)	H(81C)-C(81')-H(81D)	106.6
C(17)-C(22)-C(10)	110.5(2)	C(62)-C(61)-C(60)	128.9(3)	C(83')-C(82')-C(81')	112.2(16)
C(13)-C(23)-C(24)	118.7(3)	C(66)-C(61)-C(60)	110.0(2)	C(83')-C(82')-H(82C)	109.2
C(13)-C(23)-H(23A)	107.6	C(61)-C(62)-C(63)	119.9(3)	C(81')-C(82')-H(82C)	109.2
C(24)-C(23)-H(23A)	107.6	C(61)-C(62)-H(62)	120.0	C(83')-C(82')-H(82D)	109.2
C(13)-C(23)-H(23B)	107.6	C(63)-C(62)-H(62)	120.0	C(81')-C(82')-H(82D)	109.2
C(24)-C(23)-H(23B)	107.6	C(64)-C(63)-C(62)	118.2(3)	H(82C)-C(82')-H(82D)	107.9
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.1	C(64)-C(63)-C(73)	120.9(3)	C(82')-C(83')-C(84')	111.4(18)
C(23)-C(24)-C(25)	110.0(2)	C(62)-C(63)-C(73)	120.8(3)	C(82')-C(83')-H(83C)	109.3
C(23)-C(24)-H(24A)	109.7	C(65)-C(64)-C(63)	122.5(3)	C(84')-C(83')-H(83C)	109.3
C(25)-C(24)-H(24A)	109.7	C(65)-C(64)-H(64)	118.7	C(82')-C(83')-H(83D)	109.3
C(23)-C(24)-H(24B)	109.7	C(63)-C(64)-H(64)	118.7	C(84')-C(83')-H(83D)	109.3
C(25)-C(24)-H(24B)	109.7	C(66)-C(65)-C(64)	118.7(3)	H(83C)-C(83')-H(83D)	108.0
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.2	C(66)-C(65)-H(65)	120.6	C(85')-C(84')-C(83')	99.0(16)
C(26)-C(25)-C(24)	114.9(3)	C(64)-C(65)-H(65)	120.6	C(85')-C(84')-H(84C)	112.0
C(26)-C(25)-H(25A)	108.5	C(65)-C(66)-C(61)	119.7(3)	C(83')-C(84')-H(84C)	112.0
C(24)-C(25)-H(25A)	108.5	C(65)-C(66)-C(67)	131.7(3)	C(85')-C(84')-H(84D)	112.0
C(26)-C(25)-H(25B)	108.5	C(61)-C(66)-C(67)	108.7(2)	C(83')-C(84')-H(84D)	112.0
C(24)-C(25)-H(25B)	108.5	C(68)-C(67)-C(72)	119.8(3)	H(84C)-C(84')-H(84D)	109.7
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.5	C(68)-C(67)-C(66)	131.3(3)	C(84')-C(85')-C(86')	124.2(19)
C(27)-C(26)-C(25)	113.4(3)	C(72)-C(67)-C(66)	108.9(2)	C(84')-C(85')-H(85C)	106.3
C(27)-C(26)-H(26A)	108.9	C(67)-C(68)-C(69)	118.9(3)	C(86')-C(85')-H(85C)	106.3
C(25)-C(26)-H(26A)	108.9	C(67)-C(68)-H(68)	120.5	C(84')-C(85')-H(85D)	106.3
C(27)-C(26)-H(26B)	108.9	C(69)-C(68)-H(68)	120.5	C(86')-C(85')-H(85D)	106.3
C(25)-C(26)-H(26B)	108.9	C(68)-C(69)-C(70)	121.8(3)	H(85C)-C(85')-H(85D)	106.4
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.7	C(68)-C(69)-H(69)	119.1	C(85')-C(86')-H(86D)	109.5
C(28)-C(27)-C(26)	114.5(3)	C(70)-C(69)-H(69)	119.1	C(85')-C(86')-H(86E)	109.5
C(28)-C(27)-H(27A)	108.6	C(72)-C(71)-C(70)	119.7(3)	H(86D)-C(86')-H(86E)	109.5
C(26)-C(27)-H(27A)	108.6	C(72)-C(71)-H(71)	120.1	C(85')-C(86')-H(86F)	109.5
C(28)-C(27)-H(27B)	108.6	C(70)-C(71)-H(71)	120.1	H(86D)-C(86')-H(86F)	109.5
C(26)-C(27)-H(27B)	108.6	C(71)-C(72)-C(67)	120.8(3)	H(86E)-C(86')-H(86F)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.6	C(71)-C(72)-C(60)	128.8(3)	O(2)-C(87)-C(88)	109.1(3)
C(27)-C(28)-C(29)	112.4(3)	C(67)-C(72)-C(60)	110.4(2)	O(2)-C(87)-H(87A)	109.9
C(27)-C(28)-H(28A)	109.1	C(74)-C(73)-C(63)	115.5(3)	C(88)-C(87)-H(87A)	109.9
C(29)-C(28)-H(28A)	109.1	C(74)-C(73)-H(73A)	108.4	O(2)-C(87)-H(87B)	109.9
C(27)-C(28)-H(28B)	109.1	C(63)-C(73)-H(73A)	108.4	C(88)-C(87)-H(87B)	109.9
C(29)-C(28)-H(28B)	109.1	C(74)-C(73)-H(73B)	108.4	H(87A)-C(87)-H(87B)	108.3
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.9	C(63)-C(73)-H(73B)	108.4	C(87)-C(88)-H(88A)	109.5
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5	H(73A)-C(73)-H(73B)	107.5	C(87)-C(88)-H(88B)	109.5
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5	C(73)-C(74)-C(75')	114.8(7)	H(88A)-C(88)-H(88B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(73)-C(74)-C(75)	110.2(8)	C(87)-C(88)-H(88C)	109.5
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5	C(73)-C(74)-H(74A)	109.6	H(88A)-C(88)-H(88C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(75')-C(74)-H(74A)	101.4	H(88B)-C(88)-H(88C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(75)-C(74)-H(74A)	109.6	C(90)-C(89)-C(94)	118.5(3)
C(31)-C(30)-C(20)	115.9(3)	C(73)-C(74)-H(74B)	109.6	C(90)-C(89)-C(59)	120.8(3)
C(31)-C(30)-H(30A)	108.3	C(75')-C(74)-H(74B)	112.8	C(94)-C(89)-C(59)	120.8(3)

**Annexes**

**Angles [°] for 110'**

**Part 3**

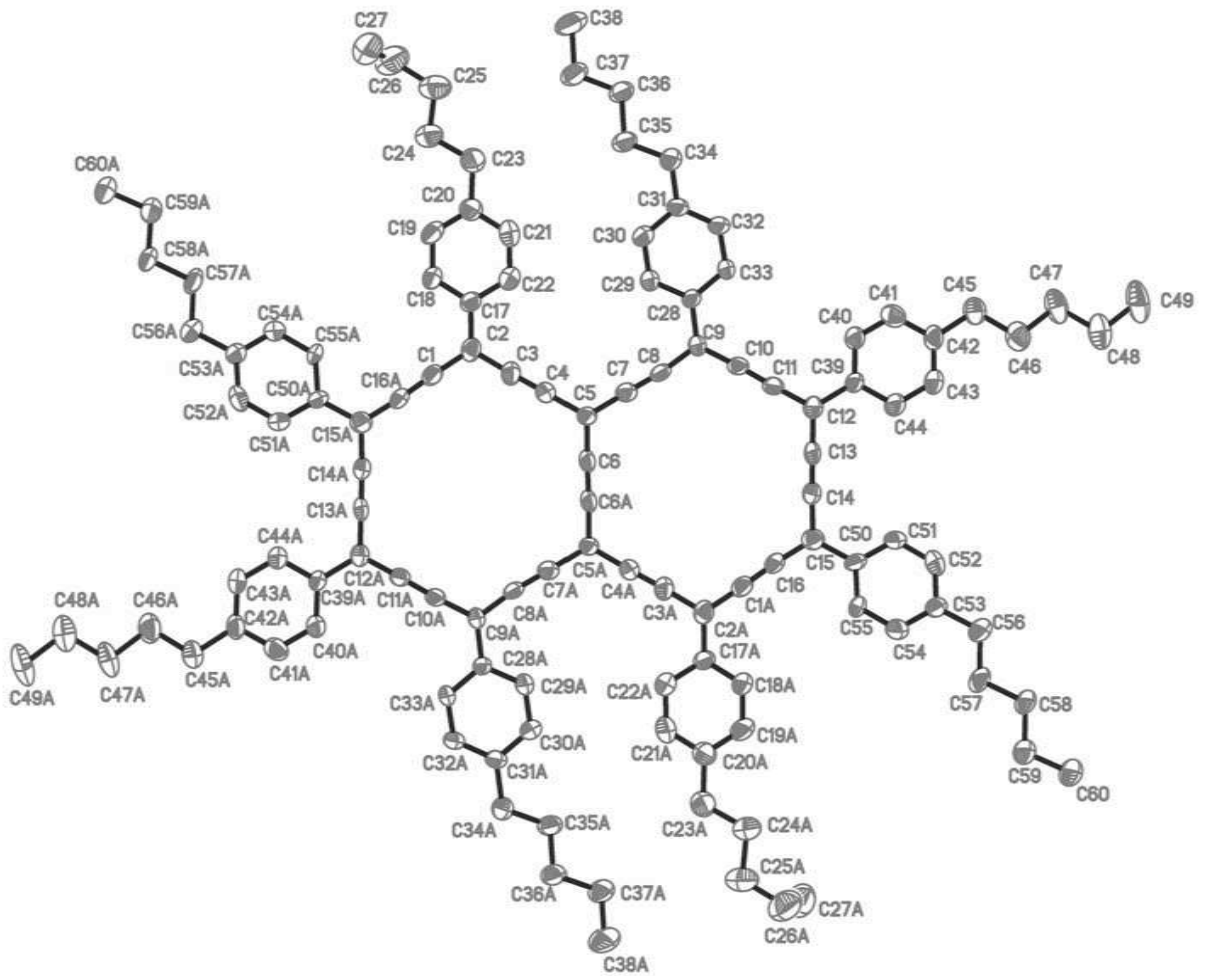
C(20)-C(30)-H(30A)	108.3	C(75)-C(74)-H(74B)	109.6	C(91)-C(90)-C(89)	120.5(3)
C(31)-C(30)-H(30B)	108.3	H(74A)-C(74)-H(74B)	108.1	C(91)-C(90)-H(90)	119.7
C(20)-C(30)-H(30B)	108.3	C(76)-C(75)-C(74)	115.4(13)	C(89)-C(90)-H(90)	119.7
H(30A)-C(30)-H(30B)	107.4	C(76)-C(75)-H(75A)	108.4	C(92)-C(91)-C(90)	120.5(3)
C(30)-C(31)-C(32)	113.5(3)	C(74)-C(75)-H(75A)	108.4	C(92)-C(91)-H(91)	119.8
C(30)-C(31)-H(31A)	108.9	C(76)-C(75)-H(75B)	108.4	C(90)-C(91)-H(91)	119.8
C(32)-C(31)-H(31A)	108.9	C(74)-C(75)-H(75B)	108.4	C(91)-C(92)-C(93)	119.6(3)
C(30)-C(31)-H(31B)	108.9	H(75A)-C(75)-H(75B)	107.5	C(91)-C(92)-H(92)	120.2
C(32)-C(31)-H(31B)	108.9	C(75)-C(76)-C(77)	114.4(10)	C(93)-C(92)-H(92)	120.2
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.7	C(75)-C(76)-H(76A)	108.7	C(94)-C(93)-C(92)	120.4(4)
C(33)-C(32)-C(31)	116.4(3)	C(77)-C(76)-H(76A)	108.7	C(94)-C(93)-H(93)	119.8
C(33)-C(32)-H(32A)	108.2	C(75)-C(76)-H(76B)	108.7	C(92)-C(93)-H(93)	119.8
C(31)-C(32)-H(32A)	108.2	C(77)-C(76)-H(76B)	108.7	C(93)-C(94)-C(89)	120.6(3)
C(33)-C(32)-H(32B)	108.2	H(76A)-C(76)-H(76B)	107.6	C(93)-C(94)-H(94)	119.7
C(31)-C(32)-H(32B)	108.2	C(78)-C(77)-C(76)	114.8(12)	C(89)-C(94)-H(94)	119.7
H(32A)-C(32)-H(32B)	107.3	C(78)-C(77)-H(77A)	108.6	C(100)-C(95)-C(96)	118.0(3)
C(32)-C(33)-C(34)	115.6(3)	C(76)-C(77)-H(77A)	108.6	C(100)-C(95)-C(53)	121.4(3)
C(32)-C(33)-H(33A)	108.4	C(78)-C(77)-H(77B)	108.6	C(96)-C(95)-C(53)	120.6(3)
C(34)-C(33)-H(33A)	108.4	C(76)-C(77)-H(77B)	108.6	C(97)-C(96)-C(95)	120.8(3)
C(32)-C(33)-H(33B)	108.4	H(77A)-C(77)-H(77B)	107.5	C(97)-C(96)-H(96)	119.6
C(34)-C(33)-H(33B)	108.4	C(77)-C(78)-C(79)	108.4(14)	C(95)-C(96)-H(96)	119.6
H(33A)-C(33)-H(33B)	107.4	C(77)-C(78)-H(78A)	110.0	C(98)-C(97)-C(96)	120.4(3)
C(35)-C(34)-C(33)	116.5(4)	C(79)-C(78)-H(78A)	110.0	C(98)-C(97)-H(97)	119.8
C(35)-C(34)-H(34A)	108.2	C(77)-C(78)-H(78B)	110.0	C(96)-C(97)-H(97)	119.8
C(33)-C(34)-H(34A)	108.2	C(79)-C(78)-H(78B)	110.0	C(97)-C(98)-C(99)	119.3(3)
C(35)-C(34)-H(34B)	108.2	H(78A)-C(78)-H(78B)	108.4	C(97)-C(98)-H(98)	120.3
C(33)-C(34)-H(34B)	108.2	C(78)-C(79)-H(79A)	109.5	C(99)-C(98)-H(98)	120.3
H(34A)-C(34)-H(34B)	107.3	C(78)-C(79)-H(79B)	109.5	C(98)-C(99)-C(100)	120.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	113.7(4)	H(79A)-C(79)-H(79B)	109.5	C(98)-C(99)-H(99)	119.9
C(34)-C(35)-H(35A)	108.8	C(78)-C(79)-H(79C)	109.5	C(100)-C(99)-H(99)	119.9
C(36)-C(35)-H(35A)	108.8	H(79A)-C(79)-H(79C)	109.5	C(95)-C(100)-C(99)	121.1(3)
C(34)-C(35)-H(35B)	108.8	H(79B)-C(79)-H(79C)	109.5	C(95)-C(100)-H(100)	119.4
C(36)-C(35)-H(35B)	108.8	C(76')-C(75')-C(74)	113.1(10)	C(99)-C(100)-H(100)	119.4
H(35A)-C(35)-H(35B)	107.7	C(76')-C(75')-H(75C)	109.0	Cl(2)-C(101)-Cl(1)	112.5(16)
C(35)-C(36)-H(36A)	109.5	C(74)-C(75')-H(75C)	109.0	Cl(2)-C(101)-H(10A)	109.1
C(35)-C(36)-H(36B)	109.5	C(76')-C(75')-H(75D)	109.0	Cl(1)-C(101)-H(10A)	109.1
H(36A)-C(36)-H(36B)	109.5	C(74)-C(75')-H(75D)	109.0	Cl(2)-C(101)-H(10B)	109.1
C(35)-C(36)-H(36C)	109.5	H(75C)-C(75')-H(75D)	107.8	Cl(1)-C(101)-H(10B)	109.1
H(36A)-C(36)-H(36C)	109.5	C(75')-C(76')-C(77')	113.2(8)	H(10A)-C(101)-H(10B)	107.8
H(36B)-C(36)-H(36C)	109.5	C(75')-C(76')-H(76C)	108.9	Cl(2')-C(102)-Cl(1')	114.3(10)
O(1)-C(37)-C(38)	108.6(3)	C(77')-C(76')-H(76C)	108.9	Cl(2')-C(102)-H(10C)	108.7
O(1)-C(37)-H(37A)	110.0	C(75')-C(76')-H(76D)	108.9	Cl(1')-C(102)-H(10C)	108.7
C(38)-C(37)-H(37A)	110.0	C(77')-C(76')-H(76D)	108.9	Cl(2')-C(102)-H(10D)	108.7
O(1)-C(37)-H(37B)	110.0	H(76C)-C(76')-H(76D)	107.8	Cl(1')-C(102)-H(10D)	108.7
C(38)-C(37)-H(37B)	110.0	C(78')-C(77')-C(76')	117.5(10)	H(10C)-C(102)-H(10D)	107.6
H(37A)-C(37)-H(37B)	108.3	C(78')-C(77')-H(77C)	107.9	Cl(4)-C(103)-Cl(3)	111.4(16)
C(37)-C(38)-H(38A)	109.5	C(76')-C(77')-H(77C)	107.9	Cl(4)-C(103)-H(10E)	109.4
C(37)-C(38)-H(38B)	109.5	C(78')-C(77')-H(77D)	107.9	Cl(3)-C(103)-H(10E)	109.4
H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	C(76')-C(77')-H(77D)	107.9	Cl(4)-C(103)-H(10F)	109.4
C(37)-C(38)-H(38C)	109.5	H(77C)-C(77')-H(77D)	107.2	Cl(3)-C(103)-H(10F)	109.4
H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	C(77')-C(78')-C(79')	116.9(12)	H(10E)-C(103)-H(10F)	108.0
H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5	C(77')-C(78')-H(78C)	108.1		

## Annexe 4

Crystallographic data for **111** and **112**

	<b>111</b>	<b>112</b>
chemical formula	C <sub>120</sub> H <sub>120</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>90</sub>
<i>Mr</i>	1562.15	1099.55
crystal system	Triclinic	Monoclinic
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.0918(19)	28.791(4)
<i>b</i> [Å]	13.709(2)	23.044(3)
<i>c</i> [Å]	15.123(2)	23.945(3)
$\alpha$ [°]	68.367(7)	90
$\beta$ [°]	88.702(8)	124.441(4)
$\gamma$ [°]	89.035(9)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2329.6(6)	13102(3)
<i>Z</i>	1	8
Reflections collected	27283	105802
Independent reflections	6510 [R(int) = 0.1944]	13270 [R(int) = 0.1702]
$\rho_{calc}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.113	1.115
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.062	0.062
crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.200 x 0.100 x 0.060	0.300 x 0.300 x 0.010
GOF on F <sup>2</sup>	0.932	1.065
<i>R</i> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0.0757	0.1193
<i>wR</i> <sup>2</sup> (all data)	0.1851	0.3368
Largest difference peak and hole [e Å <sup>-3</sup> ]	0.174 and -0.187	0.561 and -0.367

## Crystallographic data for 111



Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

for **111**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	11917(5)	1061(5)	7174(4)	45(2)	C(30)	10386(5)	1368(5)	2166(4)	58(2)
C(2)	11597(4)	1111(5)	6274(4)	44(2)	C(31)	10090(5)	1287(5)	1326(4)	44(2)
C(3)	11122(5)	2062(6)	5686(4)	48(2)	C(32)	9560(5)	2154(5)	687(4)	55(2)
C(4)	10745(5)	2873(6)	5151(4)	46(2)	C(33)	9323(5)	3036(5)	868(4)	51(2)
C(5)	10276(4)	3839(5)	4542(4)	40(2)	C(34)	10339(5)	336(5)	1102(4)	50(2)
C(6)	10096(5)	4640(5)	4865(4)	42(2)	C(35)	10845(5)	-601(5)	1876(4)	53(2)
C(7)	9983(4)	3947(4)	3616(4)	46(2)	C(36)	10928(5)	-1575(5)	1636(4)	56(2)
C(8)	9704(4)	4048(4)	2826(4)	41(2)	C(37)	11389(5)	-2528(5)	2431(4)	67(2)
C(9)	9401(4)	4039(5)	1945(4)	42(2)	C(38)	11434(6)	-3517(5)	2201(4)	93(2)
C(10)	8882(5)	4937(5)	1332(4)	41(2)	C(39)	7519(4)	6741(5)	-715(4)	39(2)
C(11)	8425(5)	5752(5)	818(4)	42(2)	C(40)	7745(4)	5981(5)	-1086(4)	48(2)
C(12)	7875(5)	6643(5)	242(4)	45(2)	C(41)	7436(4)	6100(5)	-1985(4)	53(2)
C(13)	7724(5)	7451(6)	586(4)	48(2)	C(42)	6876(5)	7001(6)	-2562(4)	50(2)
C(14)	7583(5)	8156(5)	890(4)	45(2)	C(43)	6638(5)	7760(5)	-2196(4)	60(2)
C(15)	7437(4)	9005(5)	1187(4)	45(2)	C(44)	6949(5)	7646(5)	-1283(4)	60(2)
C(16)	7796(5)	8943(4)	2058(4)	45(2)	C(45)	6568(5)	7084(5)	-3557(4)	63(2)
C(17)	11742(4)	240(5)	5953(4)	43(2)	C(46)	5951(5)	8081(5)	-4154(4)	69(2)
C(18)	12201(5)	-695(6)	6512(4)	64(2)	C(47)	5702(5)	8080(6)	-5143(4)	74(2)
C(19)	12367(5)	-1502(5)	6184(4)	68(2)	C(48)	5112(5)	9094(6)	-5759(4)	85(3)
C(20)	12089(5)	-1409(6)	5284(4)	52(2)	C(49)	4879(5)	9097(6)	-6755(4)	105(3)
C(21)	11623(6)	-470(7)	4727(4)	77(2)	C(50)	6931(5)	9981(5)	541(4)	47(2)
C(22)	11447(5)	334(6)	5047(5)	74(2)	C(51)	6487(5)	10063(5)	-314(4)	65(2)
C(23)	12285(5)	-2260(5)	4887(4)	59(2)	C(52)	6011(5)	11007(6)	-909(4)	63(2)
C(24)	12827(5)	-3275(6)	5535(4)	64(2)	C(53)	5959(5)	11876(6)	-681(4)	52(2)
C(25)	13036(5)	-4056(6)	5045(5)	79(2)	C(54)	6412(6)	11806(6)	159(4)	84(2)
C(26)	13518(7)	-5117(8)	5689(6)	107(3)	C(55)	6872(5)	10860(5)	759(4)	72(2)
C(27)	12769(8)	-5798(8)	6430(6)	111(4)	C(56)	5427(5)	12869(5)	-1353(4)	65(2)
C(26')	13518(7)	-5117(8)	5689(6)	107(3)	C(57)	5226(5)	13721(5)	-960(4)	57(2)
C(27')	13430(40)	-6010(20)	5410(30)	110(9)	C(58)	4625(5)	14696(5)	-1641(4)	55(2)
C(28)	9620(4)	3116(5)	1719(4)	40(2)	C(59)	4390(5)	15516(5)	-1219(4)	58(2)
C(29)	10141(5)	2247(5)	2368(4)	55(2)	C(60)	3789(5)	16468(5)	-1918(4)	65(2)



Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for 111

C(1)-C(16)#1	1.218(7)	C(26)-H(26B)	0.9900	C(43)-C(44)	1.391(6)
C(1)-C(2)	1.401(7)	C(27)-H(27A)	0.9800	C(43)-H(43)	0.9500
C(2)-C(3)	1.402(8)	C(27)-H(27B)	0.9800	C(44)-H(44)	0.9500
C(2)-C(17)	1.451(8)	C(27)-H(27C)	0.9800	C(45)-C(46)	1.525(7)
C(3)-C(4)	1.198(8)	C(26')-C(27')	1.436(19)	C(45)-H(45A)	0.9900
C(4)-C(5)	1.421(8)	C(26')-H(26C)	0.9900	C(45)-H(45B)	0.9900
C(5)-C(6)	1.369(7)	C(26')-H(26D)	0.9900	C(46)-C(47)	1.532(7)
C(5)-C(7)	1.406(7)	C(27')-H(27D)	0.9800	C(46)-H(46A)	0.9900
C(6)-C(6)#1	1.218(11)	C(27')-H(27E)	0.9800	C(46)-H(46B)	0.9900
C(7)-C(8)	1.206(6)	C(27')-H(27F)	0.9800	C(47)-C(48)	1.533(8)
C(8)-C(9)	1.395(7)	C(28)-C(29)	1.386(8)	C(47)-H(47A)	0.9900
C(9)-C(10)	1.388(8)	C(28)-C(33)	1.387(6)	C(47)-H(47B)	0.9900
C(9)-C(28)	1.446(8)	C(29)-C(30)	1.375(7)	C(48)-C(49)	1.536(7)
C(10)-C(11)	1.231(8)	C(29)-H(29)	0.9500	C(48)-H(48A)	0.9900
C(11)-C(12)	1.382(8)	C(30)-C(31)	1.371(6)	C(48)-H(48B)	0.9900
C(12)-C(13)	1.394(8)	C(30)-H(30)	0.9500	C(49)-H(49A)	0.9800
C(12)-C(39)	1.477(7)	C(31)-C(32)	1.382(8)	C(49)-H(49B)	0.9800
C(13)-C(14)	1.222(8)	C(31)-C(34)	1.487(8)	C(49)-H(49C)	0.9800
C(14)-C(15)	1.402(8)	C(32)-C(33)	1.359(7)	C(50)-C(55)	1.362(8)
C(15)-C(16)	1.368(7)	C(32)-H(32)	0.9500	C(50)-C(51)	1.376(7)
C(15)-C(50)	1.468(8)	C(33)-H(33)	0.9500	C(51)-C(52)	1.398(8)
C(16)-C(1)#1	1.218(7)	C(34)-C(35)	1.514(7)	C(51)-H(51)	0.9500
C(17)-C(18)	1.366(8)	C(34)-H(34A)	0.9900	C(52)-C(53)	1.357(8)
C(17)-C(22)	1.383(7)	C(34)-H(34B)	0.9900	C(52)-H(52)	0.9500
C(18)-C(19)	1.379(8)	C(35)-C(36)	1.509(8)	C(53)-C(54)	1.364(7)
C(18)-H(18)	0.9500	C(35)-H(35A)	0.9900	C(53)-C(56)	1.511(8)
C(19)-C(20)	1.368(7)	C(35)-H(35B)	0.9900	C(54)-C(55)	1.395(8)
C(19)-H(19)	0.9500	C(36)-C(37)	1.520(7)	C(54)-H(54)	0.9500
C(20)-C(21)	1.372(9)	C(36)-H(36A)	0.9900	C(55)-H(55)	0.9500
C(20)-C(23)	1.509(8)	C(36)-H(36B)	0.9900	C(56)-C(57)	1.507(7)
C(21)-C(22)	1.370(8)	C(37)-C(38)	1.518(8)	C(56)-H(56A)	0.9900
C(21)-H(21)	0.9500	C(37)-H(37A)	0.9900	C(56)-H(56B)	0.9900
C(22)-H(22)	0.9500	C(37)-H(37B)	0.9900	C(57)-C(58)	1.536(7)
C(23)-C(24)	1.523(8)	C(38)-H(38A)	0.9800	C(57)-H(57A)	0.9900
C(23)-H(23A)	0.9900	C(38)-H(38B)	0.9800	C(57)-H(57B)	0.9900
C(23)-H(23B)	0.9900	C(38)-H(38C)	0.9800	C(58)-C(59)	1.504(7)
C(24)-C(25)	1.525(8)	C(39)-C(40)	1.374(7)	C(58)-H(58A)	0.9900
C(24)-H(24A)	0.9900	C(39)-C(44)	1.402(7)	C(58)-H(58B)	0.9900
C(24)-H(24B)	0.9900	C(40)-C(41)	1.369(6)	C(59)-C(60)	1.528(7)
C(25)-C(26')	1.535(10)	C(40)-H(40)	0.9500	C(59)-H(59A)	0.9900
C(25)-C(26)	1.535(10)	C(41)-C(42)	1.396(8)	C(59)-H(59B)	0.9900
C(25)-H(25A)	0.9900	C(41)-H(41)	0.9500	C(60)-H(60A)	0.9800
C(25)-H(25B)	0.9900	C(42)-C(43)	1.371(8)	C(60)-H(60B)	0.9800
C(26)-C(27)	1.470(9)	C(42)-C(45)	1.521(7)	C(60)-H(60C)	0.9800
C(26)-H(26A)	0.9900				

## Angles [°] for 111

## Part 1

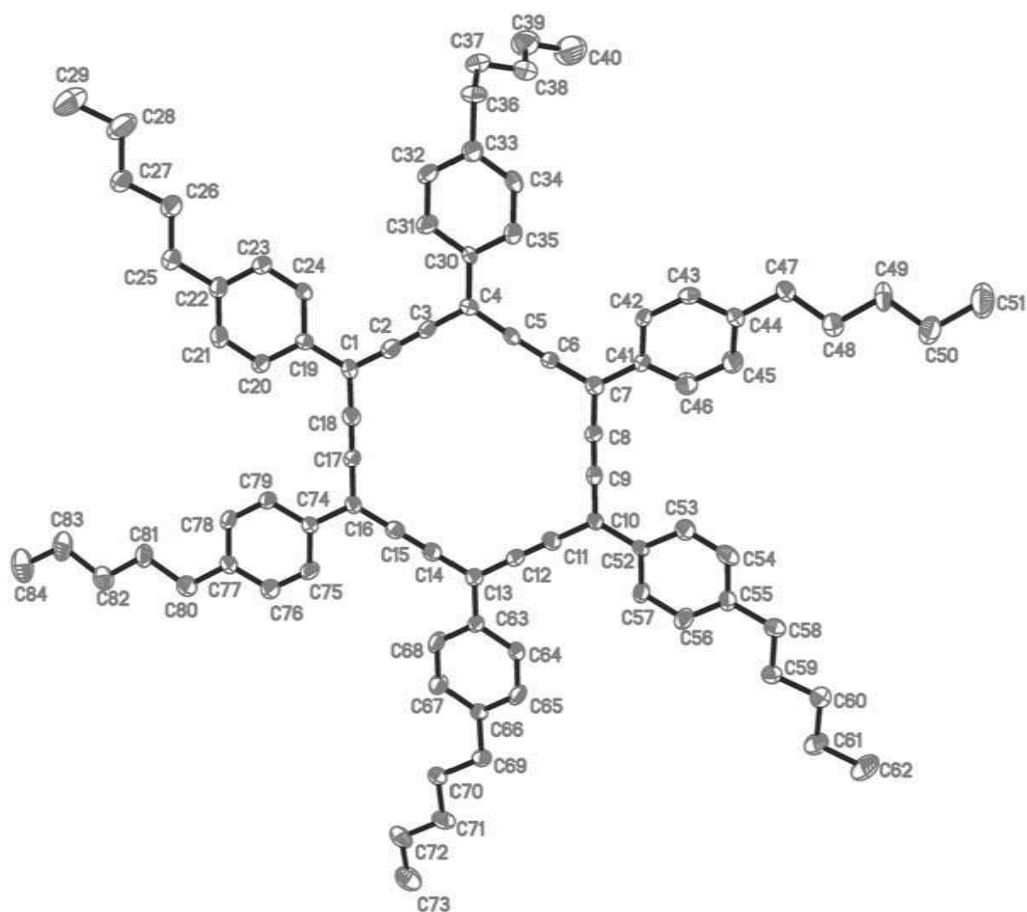
C(16)#1-C(1)-C(2)	177.6(6)	C(25)-C(26')-H(26C)	107.5	C(42)-C(45)-H(45A)	108.3
C(1)-C(2)-C(3)	116.0(6)	C(27')-C(26')-H(26D)	107.5	C(46)-C(45)-H(45A)	108.3
C(1)-C(2)-C(17)	122.9(6)	C(25)-C(26')-H(26D)	107.5	C(42)-C(45)-H(45B)	108.3
C(3)-C(2)-C(17)	121.1(6)	H(26C)-C(26')-H(26D)	107.0	C(46)-C(45)-H(45B)	108.3
C(4)-C(3)-C(2)	177.1(7)	C(26')-C(27')-H(27D)	109.5	H(45A)-C(45)-H(45B)	107.4
C(3)-C(4)-C(5)	178.1(7)	C(26')-C(27')-H(27E)	109.5	C(45)-C(46)-C(47)	111.2(6)
C(6)-C(5)-C(7)	120.9(6)	H(27D)-C(27')-H(27E)	109.5	C(45)-C(46)-H(46A)	109.4
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(6)	C(26')-C(27')-H(27F)	109.5	C(47)-C(46)-H(46A)	109.4
C(7)-C(5)-C(4)	119.0(6)	H(27D)-C(27')-H(27F)	109.5	C(45)-C(46)-H(46B)	109.4
C(6)#1-C(6)-C(5)	177.9(9)	H(27E)-C(27')-H(27F)	109.5	C(47)-C(46)-H(46B)	109.4
C(8)-C(7)-C(5)	178.3(6)	C(29)-C(28)-C(33)	116.4(6)	H(46A)-C(46)-H(46B)	108.0
C(7)-C(8)-C(9)	173.3(6)	C(29)-C(28)-C(9)	120.4(5)	C(46)-C(47)-C(48)	111.6(6)
C(10)-C(9)-C(8)	116.6(6)	C(33)-C(28)-C(9)	123.3(6)	C(46)-C(47)-H(47A)	109.3
C(10)-C(9)-C(28)	123.6(5)	C(30)-C(29)-C(28)	121.8(6)	C(48)-C(47)-H(47A)	109.3
C(8)-C(9)-C(28)	119.7(5)	C(30)-C(29)-H(29)	119.1	C(46)-C(47)-H(47B)	109.3
C(11)-C(10)-C(9)	177.2(7)	C(28)-C(29)-H(29)	119.1	C(48)-C(47)-H(47B)	109.3
C(10)-C(11)-C(12)	177.7(7)	C(31)-C(30)-C(29)	121.8(6)	H(47A)-C(47)-H(47B)	108.0
C(11)-C(12)-C(13)	117.2(6)	C(31)-C(30)-H(30)	119.1	C(47)-C(48)-C(49)	111.5(6)
C(11)-C(12)-C(39)	120.5(6)	C(29)-C(30)-H(30)	119.1	C(47)-C(48)-H(48A)	109.3
C(13)-C(12)-C(39)	122.2(6)	C(30)-C(31)-C(32)	115.9(6)	C(49)-C(48)-H(48A)	109.3
C(14)-C(13)-C(12)	179.5(7)	C(30)-C(31)-C(34)	122.4(6)	C(47)-C(48)-H(48B)	109.3
C(13)-C(14)-C(15)	176.8(7)	C(32)-C(31)-C(34)	121.7(6)	C(49)-C(48)-H(48B)	109.3
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(6)	C(33)-C(32)-C(31)	123.2(6)	H(48A)-C(48)-H(48B)	108.0
C(16)-C(15)-C(50)	120.0(6)	C(33)-C(32)-H(32)	118.4	C(48)-C(49)-H(49A)	109.5
C(14)-C(15)-C(50)	119.4(6)	C(31)-C(32)-H(32)	118.4	C(48)-C(49)-H(49B)	109.5
C(1)#1-C(16)-C(15)	176.3(6)	C(32)-C(33)-C(28)	120.9(6)	H(49A)-C(49)-H(49B)	109.5
C(18)-C(17)-C(22)	116.7(6)	C(32)-C(33)-H(33)	119.6	C(48)-C(49)-H(49C)	109.5
C(18)-C(17)-C(2)	122.3(6)	C(28)-C(33)-H(33)	119.6	H(49A)-C(49)-H(49C)	109.5
C(22)-C(17)-C(2)	121.0(6)	C(31)-C(34)-C(35)	117.6(5)	H(49B)-C(49)-H(49C)	109.5
C(17)-C(18)-C(19)	121.5(6)	C(31)-C(34)-H(34A)	107.9	C(55)-C(50)-C(51)	116.2(6)
C(17)-C(18)-H(18)	119.3	C(35)-C(34)-H(34A)	107.9	C(55)-C(50)-C(15)	121.5(6)
C(19)-C(18)-H(18)	119.3	C(31)-C(34)-H(34B)	107.9	C(51)-C(50)-C(15)	122.3(6)
C(20)-C(19)-C(18)	122.1(7)	C(35)-C(34)-H(34B)	107.9	C(50)-C(51)-C(52)	120.6(6)
C(20)-C(19)-H(19)	118.9	H(34A)-C(34)-H(34B)	107.2	C(50)-C(51)-H(51)	119.7
C(18)-C(19)-H(19)	118.9	C(36)-C(35)-C(34)	114.0(5)	C(52)-C(51)-H(51)	119.7
C(19)-C(20)-C(21)	116.2(7)	C(36)-C(35)-H(35A)	108.8	C(53)-C(52)-C(51)	122.5(6)
C(19)-C(20)-C(23)	123.9(7)	C(34)-C(35)-H(35A)	108.8	C(53)-C(52)-H(52)	118.8
C(21)-C(20)-C(23)	119.9(6)	C(36)-C(35)-H(35B)	108.8	C(51)-C(52)-H(52)	118.8
C(22)-C(21)-C(20)	122.2(6)	C(34)-C(35)-H(35B)	108.8	C(52)-C(53)-C(54)	117.3(6)

## Angles [°] for 111

## Part 2

C(22)-C(21)-H(21)	118.9	H(35A)-C(35)-H(35B)	107.7	C(52)-C(53)-C(56)	119.9(6)
C(20)-C(21)-H(21)	118.9	C(35)-C(36)-C(37)	113.9(5)	C(54)-C(53)-C(56)	122.8(6)
C(21)-C(22)-C(17)	121.3(7)	C(35)-C(36)-H(36A)	108.8	C(53)-C(54)-C(55)	120.2(6)
C(21)-C(22)-H(22)	119.4	C(37)-C(36)-H(36A)	108.8	C(53)-C(54)-H(54)	119.9
C(17)-C(22)-H(22)	119.4	C(35)-C(36)-H(36B)	108.8	C(55)-C(54)-H(54)	119.9
C(20)-C(23)-C(24)	117.3(5)	C(37)-C(36)-H(36B)	108.8	C(50)-C(55)-C(54)	123.2(6)
C(20)-C(23)-H(23A)	108.0	H(36A)-C(36)-H(36B)	107.7	C(50)-C(55)-H(55)	118.4
C(24)-C(23)-H(23A)	108.0	C(38)-C(37)-C(36)	113.9(5)	C(54)-C(55)-H(55)	118.4
C(20)-C(23)-H(23B)	108.0	C(38)-C(37)-H(37A)	108.8	C(57)-C(56)-C(53)	115.6(5)
C(24)-C(23)-H(23B)	108.0	C(36)-C(37)-H(37A)	108.8	C(57)-C(56)-H(56A)	108.4
H(23A)-C(23)-H(23B)	107.2	C(38)-C(37)-H(37B)	108.8	C(53)-C(56)-H(56A)	108.4
C(23)-C(24)-C(25)	112.8(6)	C(36)-C(37)-H(37B)	108.8	C(57)-C(56)-H(56B)	108.4
C(23)-C(24)-H(24A)	109.0	H(37A)-C(37)-H(37B)	107.7	C(53)-C(56)-H(56B)	108.4
C(25)-C(24)-H(24A)	109.0	C(37)-C(38)-H(38A)	109.5	H(56A)-C(56)-H(56B)	107.4
C(23)-C(24)-H(24B)	109.0	C(37)-C(38)-H(38B)	109.5	C(56)-C(57)-C(58)	114.3(5)
C(25)-C(24)-H(24B)	109.0	H(38A)-C(38)-H(38B)	109.5	C(56)-C(57)-H(57A)	108.7
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.8	C(37)-C(38)-H(38C)	109.5	C(58)-C(57)-H(57A)	108.7
C(24)-C(25)-C(26')	114.6(6)	H(38A)-C(38)-H(38C)	109.5	C(56)-C(57)-H(57B)	108.7
C(24)-C(25)-C(26)	114.6(6)	H(38B)-C(38)-H(38C)	109.5	C(58)-C(57)-H(57B)	108.7
C(24)-C(25)-H(25A)	108.6	C(40)-C(39)-C(44)	118.0(5)	H(57A)-C(57)-H(57B)	107.6
C(26)-C(25)-H(25A)	108.6	C(40)-C(39)-C(12)	122.4(6)	C(59)-C(58)-C(57)	113.3(5)
C(24)-C(25)-H(25B)	108.6	C(44)-C(39)-C(12)	119.5(6)	C(59)-C(58)-H(58A)	108.9
C(26)-C(25)-H(25B)	108.6	C(41)-C(40)-C(39)	121.5(6)	C(57)-C(58)-H(58A)	108.9
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.6	C(41)-C(40)-H(40)	119.3	C(59)-C(58)-H(58B)	108.9
C(27)-C(26)-C(25)	116.1(7)	C(39)-C(40)-H(40)	119.3	C(57)-C(58)-H(58B)	108.9
C(27)-C(26)-H(26A)	108.3	C(40)-C(41)-C(42)	121.2(6)	H(58A)-C(58)-H(58B)	107.7
C(25)-C(26)-H(26A)	108.3	C(40)-C(41)-H(41)	119.4	C(58)-C(59)-C(60)	111.5(5)
C(27)-C(26)-H(26B)	108.3	C(42)-C(41)-H(41)	119.4	C(58)-C(59)-H(59A)	109.3
C(25)-C(26)-H(26B)	108.3	C(43)-C(42)-C(41)	117.8(6)	C(60)-C(59)-H(59A)	109.3
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.4	C(43)-C(42)-C(45)	124.0(6)	C(58)-C(59)-H(59B)	109.3
C(26)-C(27)-H(27A)	109.5	C(41)-C(42)-C(45)	118.2(6)	C(60)-C(59)-H(59B)	109.3
C(26)-C(27)-H(27B)	109.5	C(42)-C(43)-C(44)	121.5(6)	H(59A)-C(59)-H(59B)	108.0
H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5	C(42)-C(43)-H(43)	119.3	C(59)-C(60)-H(60A)	109.5
C(26)-C(27)-H(27C)	109.5	C(44)-C(43)-H(43)	119.3	C(59)-C(60)-H(60B)	109.5
H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5	C(43)-C(44)-C(39)	120.0(6)	H(60A)-C(60)-H(60B)	109.5
H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5	C(43)-C(44)-H(44)	120.0	C(59)-C(60)-H(60C)	109.5
C(27)-C(26)-C(25)	119.4(18)	C(39)-C(44)-H(44)	120.0	H(60A)-C(60)-H(60C)	109.5
C(27)-C(26)-H(26C)	107.5	C(42)-C(45)-C(46)	116.1(6)	H(60B)-C(60)-H(60C)	109.5

## Crystallographic data for 112



Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )  
for **112**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)		x	y	z	U(eq)
C(1)	2226(2)	3851(2)	3167(3)	30(1)	C(43)	496(3)	7140(2)	-6(3)	36(1)
C(2)	1950(2)	4214(2)	2617(3)	33(1)	C(44)	645(2)	7727(2)	53(3)	32(1)
C(3)	1679(2)	4522(2)	2112(3)	30(1)	C(45)	1066(3)	7926(3)	689(3)	42(2)
C(4)	1369(2)	4864(2)	1539(3)	28(1)	C(46)	1328(3)	7558(3)	1252(3)	41(2)
C(5)	1389(2)	5464(2)	1643(2)	28(1)	C(47)	350(3)	8110(2)	-571(3)	36(1)
C(6)	1412(2)	5991(2)	1715(3)	29(1)	C(48)	428(3)	8763(2)	-426(3)	40(2)
C(7)	1448(2)	6596(2)	1780(3)	30(1)	C(49)	106(3)	9125(2)	-1074(3)	42(2)
C(8)	1773(2)	6824(2)	2431(3)	29(1)	C(50)	203(3)	9768(3)	-918(3)	52(2)
C(9)	2066(2)	7045(2)	3001(3)	30(1)	C(51)	-73(3)	10142(3)	-1571(4)	71(2)
C(10)	2397(2)	7290(2)	3635(2)	26(1)	C(52)	2465(2)	7925(2)	3727(2)	25(1)
C(11)	2671(2)	6918(2)	4200(3)	31(1)	C(53)	2169(3)	8301(3)	3168(3)	39(2)
C(12)	2920(2)	6608(2)	4686(3)	30(1)	C(54)	2234(3)	8891(3)	3257(3)	42(2)
C(13)	3219(2)	6255(2)	5258(3)	29(1)	C(55)	2578(2)	9142(2)	3902(3)	32(1)
C(14)	3175(2)	5663(2)	5173(3)	31(1)	C(56)	2850(3)	8772(2)	4448(3)	39(2)
C(15)	3154(2)	5134(2)	5114(3)	31(1)	C(57)	2796(3)	8171(2)	4358(3)	37(1)
C(16)	3124(2)	4541(2)	5041(3)	27(1)	C(58)	2613(3)	9795(2)	3970(3)	36(1)
C(17)	2807(2)	4305(2)	4389(3)	29(1)	C(59)	3006(3)	10034(2)	4676(3)	35(1)
C(18)	2526(2)	4096(2)	3807(3)	30(1)	C(60)	3045(3)	10690(2)	4694(3)	39(1)
C(19)	2211(2)	3219(2)	3094(3)	25(1)	C(61)	3440(3)	10922(3)	5417(3)	51(2)
C(20)	2404(3)	2843(2)	3640(3)	37(1)	C(62)	3462(4)	11589(3)	5434(4)	73(2)
C(21)	2369(3)	2250(2)	3545(3)	39(2)	C(63)	3568(2)	6513(2)	5935(3)	26(1)
C(22)	2169(2)	2002(2)	2932(3)	33(1)	C(64)	3584(2)	7113(2)	6031(3)	32(1)
C(23)	1980(3)	2376(2)	2386(3)	40(2)	C(65)	3911(2)	7358(2)	6677(3)	35(1)
C(24)	1999(3)	2969(2)	2467(3)	35(1)	C(66)	4234(2)	7016(2)	7242(2)	27(1)
C(25)	2137(3)	1345(2)	2852(3)	37(1)	C(67)	4224(3)	6417(2)	7141(3)	40(2)
C(26)	1820(3)	1114(3)	2144(3)	44(2)	C(68)	3900(3)	6177(2)	6511(3)	39(2)
C(27)	1782(3)	448(2)	2108(3)	44(2)	C(69)	4575(2)	7297(2)	7927(3)	33(1)
C(28)	1443(4)	225(3)	1382(4)	74(2)	C(70)	4881(2)	6902(2)	8534(3)	34(1)
C(29)	1347(4)	-435(3)	1336(5)	77(2)	C(71)	5235(3)	7208(3)	9201(3)	38(1)
C(30)	1036(2)	4628(2)	856(3)	26(1)	C(72)	5553(3)	6812(3)	9811(3)	43(2)
C(31)	1028(3)	4033(2)	732(3)	41(2)	C(73)	5926(3)	7129(3)	10468(3)	58(2)
C(32)	717(3)	3817(2)	80(3)	38(1)	C(74)	3417(2)	4151(2)	5637(3)	27(1)
C(33)	420(2)	4181(2)	-479(3)	32(1)	C(75)	3727(2)	4369(2)	6297(3)	35(1)
C(34)	418(3)	4765(2)	-365(3)	38(1)	C(76)	3991(3)	4009(2)	6845(3)	38(1)
C(35)	724(2)	4994(2)	293(3)	36(1)	C(77)	3959(2)	3407(2)	6777(3)	31(1)
C(36)	101(3)	3940(3)	-1193(3)	41(2)	C(78)	3650(3)	3190(2)	6124(3)	36(1)
C(37)	493(3)	3777(3)	-1410(3)	47(2)	C(79)	3385(3)	3548(2)	5568(3)	35(1)
C(38)	796(3)	4276(3)	-1478(3)	50(2)	C(80)	4251(3)	3022(3)	7395(3)	42(2)
C(39)	1207(4)	4097(3)	-1651(4)	66(2)	C(81)	4203(3)	2373(2)	7258(3)	40(2)
C(40)	1516(5)	4595(4)	-1708(5)	94(3)	C(82)	4491(3)	1996(3)	7884(3)	41(2)
C(41)	1171(2)	6980(2)	1188(3)	28(1)	C(83)	4425(3)	1358(3)	7707(4)	51(2)
C(42)	751(3)	6776(2)	545(3)	36(1)	C(84)	4741(3)	959(3)	8317(4)	70(2)

Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] for 112

C(1)-C(2)	1.373(8)	C(35)-H(35)	0.9500	C(60)-H(60A)	0.9900
C(1)-C(18)	1.383(8)	C(36)-C(37)	1.534(9)	C(60)-H(60B)	0.9900
C(1)-C(19)	1.464(7)	C(36)-H(36A)	0.9900	C(61)-C(62)	1.537(9)
C(2)-C(3)	1.228(7)	C(36)-H(36B)	0.9900	C(61)-H(61A)	0.9900
C(3)-C(4)	1.384(8)	C(37)-C(38)	1.506(9)	C(61)-H(61B)	0.9900
C(4)-C(5)	1.402(7)	C(37)-H(37A)	0.9900	C(62)-H(62A)	0.9800
C(4)-C(30)	1.455(7)	C(37)-H(37B)	0.9900	C(62)-H(62B)	0.9800
C(5)-C(6)	1.223(7)	C(38)-C(39)	1.516(10)	C(62)-H(62C)	0.9800
C(6)-C(7)	1.399(7)	C(38)-H(38A)	0.9900	C(63)-C(68)	1.388(7)
C(7)-C(8)	1.389(7)	C(38)-H(38B)	0.9900	C(63)-C(64)	1.397(7)
C(7)-C(41)	1.467(7)	C(39)-C(40)	1.504(10)	C(64)-C(65)	1.396(8)
C(8)-C(9)	1.237(7)	C(39)-H(39A)	0.9900	C(64)-H(64)	0.9500
C(9)-C(10)	1.378(7)	C(39)-H(39B)	0.9900	C(65)-C(66)	1.378(7)
C(10)-C(11)	1.406(7)	C(40)-H(40A)	0.9800	C(65)-H(65)	0.9500
C(10)-C(52)	1.476(7)	C(40)-H(40B)	0.9800	C(66)-C(67)	1.397(7)
C(11)-C(12)	1.199(7)	C(40)-H(40C)	0.9800	C(66)-C(69)	1.502(7)
C(12)-C(13)	1.395(8)	C(41)-C(46)	1.387(7)	C(67)-C(68)	1.364(8)
C(13)-C(14)	1.374(7)	C(41)-C(42)	1.395(7)	C(67)-H(67)	0.9500
C(13)-C(63)	1.466(7)	C(42)-C(43)	1.373(8)	C(68)-H(68)	0.9500
C(14)-C(15)	1.225(7)	C(42)-H(42)	0.9500	C(69)-C(70)	1.507(7)
C(15)-C(16)	1.374(7)	C(43)-C(44)	1.402(7)	C(69)-H(69A)	0.9900
C(16)-C(17)	1.398(7)	C(43)-H(43)	0.9500	C(69)-H(69B)	0.9900
C(16)-C(74)	1.483(7)	C(44)-C(45)	1.383(8)	C(70)-C(71)	1.500(8)
C(17)-C(18)	1.247(7)	C(44)-C(47)	1.515(7)	C(70)-H(70A)	0.9900
C(19)-C(24)	1.387(7)	C(45)-C(46)	1.397(8)	C(70)-H(70B)	0.9900
C(19)-C(20)	1.395(7)	C(45)-H(45)	0.9500	C(71)-C(72)	1.512(8)
C(20)-C(21)	1.381(8)	C(46)-H(46)	0.9500	C(71)-H(71A)	0.9900
C(20)-H(20)	0.9500	C(47)-C(48)	1.533(8)	C(71)-H(71B)	0.9900
C(21)-C(22)	1.362(8)	C(47)-H(47A)	0.9900	C(72)-C(73)	1.500(9)
C(21)-H(21)	0.9500	C(47)-H(47B)	0.9900	C(72)-H(72A)	0.9900
C(22)-C(23)	1.395(8)	C(48)-C(49)	1.527(8)	C(72)-H(72B)	0.9900
C(22)-C(25)	1.522(7)	C(48)-H(48A)	0.9900	C(73)-H(73A)	0.9800
C(23)-C(24)	1.377(8)	C(48)-H(48B)	0.9900	C(73)-H(73B)	0.9800
C(23)-H(23)	0.9500	C(49)-C(50)	1.516(8)	C(73)-H(73C)	0.9800
C(24)-H(24)	0.9500	C(49)-H(49A)	0.9900	C(74)-C(79)	1.395(7)
C(25)-C(26)	1.496(8)	C(49)-H(49B)	0.9900	C(74)-C(75)	1.396(7)
C(25)-H(25A)	0.9900	C(50)-C(51)	1.554(9)	C(75)-C(76)	1.365(8)
C(25)-H(25B)	0.9900	C(50)-H(50A)	0.9900	C(75)-H(75)	0.9500
C(26)-C(27)	1.538(8)	C(50)-H(50B)	0.9900	C(76)-C(77)	1.394(8)
C(26)-H(26A)	0.9900	C(51)-H(51A)	0.9800	C(76)-H(76)	0.9500
C(26)-H(26B)	0.9900	C(51)-H(51B)	0.9800	C(77)-C(78)	1.381(8)
C(27)-C(28)	1.524(9)	C(51)-H(51C)	0.9800	C(77)-C(80)	1.508(8)
C(27)-H(27A)	0.9900	C(52)-C(57)	1.372(7)	C(78)-C(79)	1.373(8)
C(27)-H(27B)	0.9900	C(52)-C(53)	1.407(7)	C(78)-H(78)	0.9500
C(28)-C(29)	1.538(10)	C(53)-C(54)	1.372(8)	C(79)-H(79)	0.9500
C(28)-H(28A)	0.9900	C(53)-H(53)	0.9500	C(80)-C(81)	1.521(8)
C(28)-H(28B)	0.9900	C(54)-C(55)	1.404(8)	C(80)-H(80A)	0.9900
C(29)-H(29A)	0.9800	C(54)-H(54)	0.9500	C(80)-H(80B)	0.9900
C(29)-H(29B)	0.9800	C(55)-C(56)	1.375(8)	C(81)-C(82)	1.509(8)
C(29)-H(29C)	0.9800	C(55)-C(58)	1.512(8)	C(81)-H(81A)	0.9900
C(30)-C(31)	1.400(7)	C(56)-C(57)	1.397(7)	C(81)-H(81B)	0.9900
C(30)-C(35)	1.401(7)	C(56)-H(56)	0.9500	C(82)-C(83)	1.512(9)
C(31)-C(32)	1.380(8)	C(57)-H(57)	0.9500	C(82)-H(82A)	0.9900
C(31)-H(31)	0.9500	C(58)-C(59)	1.510(8)	C(82)-H(82B)	0.9900
C(32)-C(33)	1.391(8)	C(58)-H(58A)	0.9900	C(83)-C(84)	1.518(9)
C(32)-H(32)	0.9500	C(58)-H(58B)	0.9900	C(83)-H(83A)	0.9900
C(33)-C(34)	1.374(8)	C(59)-C(60)	1.514(8)	C(83)-H(83B)	0.9900
C(33)-C(36)	1.515(7)	C(59)-H(59A)	0.9900	C(84)-H(84A)	0.9800
C(34)-C(35)	1.404(8)	C(59)-H(59B)	0.9900	C(84)-H(84B)	0.9800
C(34)-H(34)	0.9500	C(60)-C(61)	1.534(8)	C(84)-H(84C)	0.9800

## Angles [°] for 112

## Part 1

C(2)-C(1)-C(18)	118.3(5)	C(36)-C(37)-H(37B)	108.4	C(62)-C(61)-H(61A)	109.3
C(2)-C(1)-C(19)	122.0(5)	H(37A)-C(37)-H(37B)	107.4	C(60)-C(61)-H(61B)	109.3
C(18)-C(1)-C(19)	119.8(5)	C(37)-C(38)-C(39)	114.3(6)	C(62)-C(61)-H(61B)	109.3
C(3)-C(2)-C(1)	176.6(6)	C(37)-C(38)-H(38A)	108.7	H(61A)-C(61)-H(61B)	107.9
C(2)-C(3)-C(4)	179.5(8)	C(39)-C(38)-H(38A)	108.7	C(61)-C(62)-H(62A)	109.5
C(3)-C(4)-C(5)	116.6(5)	C(37)-C(38)-H(38B)	108.7	C(61)-C(62)-H(62B)	109.5
C(3)-C(4)-C(30)	123.2(5)	C(39)-C(38)-H(38B)	108.7	H(62A)-C(62)-H(62B)	109.5
C(5)-C(4)-C(30)	120.2(5)	H(38A)-C(38)-H(38B)	107.6	C(61)-C(62)-H(62C)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	177.3(6)	C(40)-C(39)-C(38)	114.3(7)	H(62A)-C(62)-H(62C)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	177.5(6)	C(40)-C(39)-H(39A)	108.7	H(62B)-C(62)-H(62C)	109.5
C(8)-C(7)-C(6)	117.6(5)	C(38)-C(39)-H(39A)	108.7	C(68)-C(63)-C(64)	116.7(5)
C(8)-C(7)-C(41)	120.6(5)	C(40)-C(39)-H(39B)	108.7	C(68)-C(63)-C(13)	121.8(5)
C(6)-C(7)-C(41)	121.8(5)	C(38)-C(39)-H(39B)	108.7	C(64)-C(63)-C(13)	121.5(5)
C(9)-C(8)-C(7)	177.7(6)	H(39A)-C(39)-H(39B)	107.6	C(65)-C(64)-C(63)	121.5(5)
C(8)-C(9)-C(10)	179.4(6)	C(39)-C(40)-H(40A)	109.5	C(65)-C(64)-H(64)	119.3
C(9)-C(10)-C(11)	118.2(5)	C(39)-C(40)-H(40B)	109.5	C(63)-C(64)-H(64)	119.3
C(9)-C(10)-C(52)	121.4(5)	H(40A)-C(40)-H(40B)	109.5	C(66)-C(65)-C(64)	120.8(5)
C(11)-C(10)-C(52)	120.3(5)	C(39)-C(40)-H(40C)	109.5	C(66)-C(65)-H(65)	119.6
C(12)-C(11)-C(10)	178.1(6)	H(40A)-C(40)-H(40C)	109.5	C(64)-C(65)-H(65)	119.6
C(11)-C(12)-C(13)	178.7(6)	H(40B)-C(40)-H(40C)	109.5	C(65)-C(66)-C(67)	117.4(5)
C(14)-C(13)-C(12)	118.6(5)	C(46)-C(41)-C(42)	118.0(5)	C(65)-C(66)-C(69)	119.1(5)
C(14)-C(13)-C(63)	121.0(5)	C(46)-C(41)-C(7)	120.5(5)	C(67)-C(66)-C(69)	123.5(5)
C(12)-C(13)-C(63)	120.4(5)	C(42)-C(41)-C(7)	121.4(5)	C(68)-C(67)-C(66)	121.8(5)
C(15)-C(14)-C(13)	177.8(7)	C(43)-C(42)-C(41)	120.9(5)	C(68)-C(67)-H(67)	119.1
C(14)-C(15)-C(16)	179.3(8)	C(43)-C(42)-H(42)	119.6	C(66)-C(67)-H(67)	119.1
C(15)-C(16)-C(17)	118.9(5)	C(41)-C(42)-H(42)	119.6	C(67)-C(68)-C(63)	121.8(5)
C(15)-C(16)-C(74)	121.4(5)	C(42)-C(43)-C(44)	121.7(5)	C(67)-C(68)-H(68)	119.1
C(17)-C(16)-C(74)	119.7(5)	C(42)-C(43)-H(43)	119.1	C(63)-C(68)-H(68)	119.1
C(18)-C(17)-C(16)	179.7(7)	C(44)-C(43)-H(43)	119.1	C(66)-C(69)-C(70)	117.1(5)
C(17)-C(18)-C(1)	178.2(6)	C(45)-C(44)-C(43)	117.2(5)	C(66)-C(69)-H(69A)	108.0
C(24)-C(19)-C(20)	117.1(5)	C(45)-C(44)-C(47)	123.1(5)	C(70)-C(69)-H(69A)	108.0
C(24)-C(19)-C(1)	120.5(5)	C(43)-C(44)-C(47)	119.6(5)	C(66)-C(69)-H(69B)	108.0
C(20)-C(19)-C(1)	122.4(5)	C(44)-C(45)-C(46)	121.4(5)	C(70)-C(69)-H(69B)	108.0
C(21)-C(20)-C(19)	120.5(5)	C(44)-C(45)-H(45)	119.3	H(69A)-C(69)-H(69B)	107.3
C(21)-C(20)-H(20)	119.8	C(46)-C(45)-H(45)	119.3	C(71)-C(70)-C(69)	114.7(5)
C(19)-C(20)-H(20)	119.8	C(41)-C(46)-C(45)	120.8(5)	C(71)-C(70)-H(70A)	108.6
C(22)-C(21)-C(20)	122.7(5)	C(41)-C(46)-H(46)	119.6	C(69)-C(70)-H(70A)	108.6
C(22)-C(21)-H(21)	118.7	C(45)-C(46)-H(46)	119.6	C(71)-C(70)-H(70B)	108.6
C(20)-C(21)-H(21)	118.7	C(44)-C(47)-C(48)	114.9(5)	C(69)-C(70)-H(70B)	108.6
C(21)-C(22)-C(23)	117.0(5)	C(44)-C(47)-H(47A)	108.5	H(70A)-C(70)-H(70B)	107.6
C(21)-C(22)-C(25)	120.7(5)	C(48)-C(47)-H(47A)	108.5	C(70)-C(71)-C(72)	114.9(5)
C(23)-C(22)-C(25)	122.2(5)	C(44)-C(47)-H(47B)	108.5	C(70)-C(71)-H(71A)	108.5
C(24)-C(23)-C(22)	121.2(5)	C(48)-C(47)-H(47B)	108.5	C(72)-C(71)-H(71A)	108.5
C(24)-C(23)-H(23)	119.4	H(47A)-C(47)-H(47B)	107.5	C(70)-C(71)-H(71B)	108.5
C(22)-C(23)-H(23)	119.4	C(49)-C(48)-C(47)	112.3(5)	C(72)-C(71)-H(71B)	108.5
C(23)-C(24)-C(19)	121.5(5)	C(49)-C(48)-H(48A)	109.1	H(71A)-C(71)-H(71B)	107.5
C(23)-C(24)-H(24)	119.2	C(47)-C(48)-H(48A)	109.1	C(73)-C(72)-C(71)	113.7(6)
C(19)-C(24)-H(24)	119.2	C(49)-C(48)-H(48B)	109.1	C(73)-C(72)-H(72A)	108.8
C(26)-C(25)-C(22)	116.8(5)	C(47)-C(48)-H(48B)	109.1	C(71)-C(72)-H(72A)	108.8
C(26)-C(25)-H(25A)	108.1	H(48A)-C(48)-H(48B)	107.9	C(73)-C(72)-H(72B)	108.8
C(22)-C(25)-H(25A)	108.1	C(50)-C(49)-C(48)	111.2(5)	C(71)-C(72)-H(72B)	108.8
C(26)-C(25)-H(25B)	108.1	C(50)-C(49)-H(49A)	109.4	H(72A)-C(72)-H(72B)	107.7

## Angles [°] for 112

## Part 2

C(22)-C(25)-H(25B)	108.1	C(48)-C(49)-H(49A)	109.4	C(72)-C(73)-H(73A)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.3	C(50)-C(49)-H(49B)	109.4	C(72)-C(73)-H(73B)	109.5
C(25)-C(26)-C(27)	113.3(5)	C(48)-C(49)-H(49B)	109.4	H(73A)-C(73)-H(73B)	109.5
C(25)-C(26)-H(26A)	108.9	H(49A)-C(49)-H(49B)	108.0	C(72)-C(73)-H(73C)	109.5
C(27)-C(26)-H(26A)	108.9	C(49)-C(50)-C(51)	112.1(6)	H(73A)-C(73)-H(73C)	109.5
C(25)-C(26)-H(26B)	108.9	C(49)-C(50)-H(50A)	109.2	H(73B)-C(73)-H(73C)	109.5
C(27)-C(26)-H(26B)	108.9	C(51)-C(50)-H(50A)	109.2	C(79)-C(74)-C(75)	116.8(5)
H(26A)-C(26)-H(26B)	107.7	C(49)-C(50)-H(50B)	109.2	C(79)-C(74)-C(16)	121.8(5)
C(28)-C(27)-C(26)	112.4(5)	C(51)-C(50)-H(50B)	109.2	C(75)-C(74)-C(16)	121.4(5)
C(28)-C(27)-H(27A)	109.1	H(50A)-C(50)-H(50B)	107.9	C(76)-C(75)-H(74)	121.4(5)
C(26)-C(27)-H(27A)	109.1	C(50)-C(51)-H(51A)	109.5	C(76)-C(75)-H(75)	119.3
C(28)-C(27)-H(27B)	109.1	C(50)-C(51)-H(51B)	109.5	C(74)-C(75)-H(75)	119.3
C(26)-C(27)-H(27B)	109.1	H(51A)-C(51)-H(51B)	109.5	C(75)-C(76)-C(77)	121.9(5)
H(27A)-C(27)-H(27B)	107.9	C(50)-C(51)-H(51C)	109.5	C(75)-C(76)-H(76)	119.0
C(27)-C(28)-C(29)	112.9(7)	H(51A)-C(51)-H(51C)	109.5	C(77)-C(76)-H(76)	119.0
C(27)-C(28)-H(28A)	109.0	H(51B)-C(51)-H(51C)	109.5	C(78)-C(77)-C(76)	116.7(5)
C(29)-C(28)-H(28A)	109.0	C(57)-C(52)-C(53)	117.5(5)	C(78)-C(77)-C(80)	122.9(5)
C(27)-C(28)-H(28B)	109.0	C(57)-C(52)-C(10)	121.7(5)	C(76)-C(77)-C(80)	120.4(5)
C(29)-C(28)-H(28B)	109.0	C(53)-C(52)-C(10)	120.7(5)	C(79)-C(78)-C(77)	122.0(5)
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.8	C(54)-C(53)-C(52)	120.4(5)	C(79)-C(78)-H(78)	119.0
C(28)-C(29)-H(29A)	109.5	C(54)-C(53)-H(53)	119.8	C(77)-C(78)-H(78)	119.0
C(28)-C(29)-H(29B)	109.5	C(52)-C(53)-H(53)	119.8	C(78)-C(79)-C(74)	121.3(5)
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5	C(53)-C(54)-C(55)	121.9(6)	C(78)-C(79)-H(79)	119.4
C(28)-C(29)-H(29C)	109.5	C(53)-C(54)-H(54)	119.1	C(74)-C(79)-H(79)	119.4
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5	C(55)-C(54)-H(54)	119.1	C(77)-C(80)-C(81)	115.7(5)
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5	C(56)-C(55)-C(54)	117.3(5)	C(77)-C(80)-H(80A)	108.3
C(31)-C(30)-C(35)	117.4(5)	C(56)-C(55)-C(58)	123.2(5)	C(81)-C(80)-H(80A)	108.3
C(31)-C(30)-C(4)	121.7(5)	C(54)-C(55)-C(58)	119.4(5)	C(77)-C(80)-H(80B)	108.3
C(35)-C(30)-C(4)	120.9(5)	C(55)-C(56)-C(57)	120.9(5)	C(81)-C(80)-H(80B)	108.3
C(32)-C(31)-C(30)	121.1(5)	C(55)-C(56)-H(56)	119.6	H(80A)-C(80)-H(80B)	107.4
C(32)-C(31)-H(31)	119.5	C(57)-C(56)-H(56)	119.6	C(82)-C(81)-C(80)	114.9(5)
C(30)-C(31)-H(31)	119.5	C(52)-C(57)-C(56)	121.9(5)	C(82)-C(81)-H(81A)	108.5
C(31)-C(32)-C(33)	121.5(5)	C(52)-C(57)-H(57)	119.1	C(80)-C(81)-H(81A)	108.5
C(31)-C(32)-H(32)	119.2	C(56)-C(57)-H(57)	119.1	C(82)-C(81)-H(81B)	108.5
C(33)-C(32)-H(32)	119.2	C(59)-C(58)-C(55)	116.5(5)	C(80)-C(81)-H(81B)	108.5
C(34)-C(33)-C(32)	118.0(5)	C(59)-C(58)-H(58A)	108.2	H(81A)-C(81)-H(81B)	107.5
C(34)-C(33)-C(36)	121.0(5)	C(55)-C(58)-H(58A)	108.2	C(81)-C(82)-C(83)	111.8(5)
C(32)-C(33)-C(36)	121.0(5)	C(59)-C(58)-H(58B)	108.2	C(81)-C(82)-H(82A)	109.3
C(33)-C(34)-C(35)	121.4(5)	C(55)-C(58)-H(58B)	108.2	C(83)-C(82)-H(82A)	109.3
C(33)-C(34)-H(34)	119.3	H(58A)-C(58)-H(58B)	107.3	C(81)-C(82)-H(82B)	109.3
C(35)-C(34)-H(34)	119.3	C(58)-C(59)-C(60)	113.1(5)	C(83)-C(82)-H(82B)	109.3
C(30)-C(35)-C(34)	120.4(5)	C(58)-C(59)-H(59A)	109.0	H(82A)-C(82)-H(82B)	107.9
C(30)-C(35)-H(35)	119.8	C(60)-C(59)-H(59A)	109.0	C(82)-C(83)-C(84)	114.1(6)
C(34)-C(35)-H(35)	119.8	C(58)-C(59)-H(59B)	109.0	C(82)-C(83)-H(83A)	108.7
C(33)-C(36)-C(37)	112.3(5)	C(60)-C(59)-H(59B)	109.0	C(84)-C(83)-H(83A)	108.7
C(33)-C(36)-H(36A)	109.2	H(59A)-C(59)-H(59B)	107.8	C(82)-C(83)-H(83B)	108.7
C(37)-C(36)-H(36A)	109.2	C(59)-C(60)-C(61)	112.0(5)	C(84)-C(83)-H(83B)	108.7
C(33)-C(36)-H(36B)	109.2	C(59)-C(60)-H(60A)	109.2	H(83A)-C(83)-H(83B)	107.6
C(37)-C(36)-H(36B)	109.2	C(61)-C(60)-H(60A)	109.2	C(83)-C(84)-H(84A)	109.5
H(36A)-C(36)-H(36B)	107.9	C(59)-C(60)-H(60B)	109.2	C(83)-C(84)-H(84B)	109.5
C(38)-C(37)-C(36)	115.6(5)	C(61)-C(60)-H(60B)	109.2	H(84A)-C(84)-H(84B)	109.5
C(38)-C(37)-H(37A)	108.4	H(60A)-C(60)-H(60B)	107.9	C(83)-C(84)-H(84C)	109.5
C(36)-C(37)-H(37A)	108.4	C(60)-C(61)-C(62)	111.8(6)	H(84A)-C(84)-H(84C)	109.5
C(38)-C(37)-H(37B)	108.4	C(60)-C(61)-H(61A)	109.3	H(84B)-C(84)-H(84C)	109.5





**Title:** Synthesis and properties of new *carbo*-mers molecules: *carbo*-quinoids and *carbo*-benzenoids

**Abstract:** Following numerous illustrations and validations at the fundamental level, the chemistry of *carbo*-meric molecules was recently directed towards functional targets in terms of application prospects (molecular "*carbo*-materials"). Such carbon-expanded molecules have indeed recently been shown to exhibit remarkable properties in the areas of single molecule conductivity (SMC) or two-photon absorption efficiency (TPA). The consideration of target of fundamentally "new types" remains necessary in view of the study of new properties as well. The work described in this manuscript focus mainly on results concerning the synthesis of *carbo*-quinoids and *carbo*-benzenoids, two types of *carbo*-meric structures that had not been considered hitherto.

The first chapter is a bibliographic summary describing the synthesis and properties of *carbo*-meric molecules, either aromatic or, more generally, highly pi-conjugated (*carbo*-benzenes, *carbo*-cyclohexadienes, *carbo*-oligoacetylenes...)

The second chapter focuses on the complete study of the three regioisomers, "*ortho*", "*para*" and "*meta*" of tetraphenyl-*carbo*-benzene, the first two representatives having been partly described previously.

The third chapter describes the synthesis and study of the first example of *carbo*-quinoid and its reversible redox transformation to *carbo*-benzenes, illustrating the "redox pro-aromaticity" of *carbo*-quinoid with respect to their oxidized *carbo*-benzenic analogues.

The fourth and final chapter is devoted to the synthesis and study of a *carbo*-benzenoid, *carbo*-naphthalene, which can be regarded as the smallest condensed polycyclic fragment of alpha-graphyne, a material widely studied at the theoretical level but remaining unknown experimentally to date. The physicochemical and spectroscopic properties of *carbo*-naphthalene are compared to that of the corresponding monocyclic *carbo*-benzene, the synthesis of which is also detailed.

**Key-words:** *carbo*-mer; aromaticity; pi-conjugation; pericyclyne; benzenoids; quinoids.

**Titre :** Synthèse et propriétés de nouvelles molécules *carbo*-mères : *carbo*-quinoïdes et *carbo*-benzénoïdes

**Résumé :** A la suite de nombreuses illustrations et validations au niveau fondamental, la chimie de molécules *carbo*-mères s'est récemment orientée vers des cibles fonctionnelles en termes de perspectives d'applications (« *carbo*-matériaux » moléculaires). C'est ainsi que de telles molécules expansées en carbone ont récemment montré des propriétés remarquables dans les domaines de la conductivité sur molécule unique (SMC) ou de l'absorption à deux photons (TPA). La considération de cibles de types « fondamentalement nouveaux » reste cependant nécessaire en préliminaire à l'étude de propriétés nouvelles aussi. Le travail décrit dans ce manuscrit présente essentiellement les résultats concernant la synthèse de *carbo*-quinoïdes et de *carbo*-benzénoïdes, deux types de structures *carbo*-mères qui n'avaient jamais été envisagées expérimentalement auparavant.

Le premier chapitre est un résumé bibliographique décrivant notamment la synthèse et les propriétés de molécules *carbo*-mères aromatiques, et plus généralement hautement pi-conjuguées (*carbo*-benzènes, *carbo*-cyclohexadiènes, *carbo*-oligoacétylènes...)

Le second chapitre porte sur l'étude complète des trois régioisomères, « *ortho* », « *para* », et « *meta* » du tétraphényl-*carbo*-benzène, dont les deux premiers représentants avaient été partiellement décrits.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et l'étude du premier exemple de *carbo*-quinoïde, ainsi que sa transformation rédox réversible en *carbo*-benzènes, illustrant ainsi la « pro-aromaticité redox » des *carbo*-quinoïdes vis-à-vis de leurs analogues oxydés *carbo*-benzènes.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à la synthèse et l'étude d'un *carbo*-benzénoïde, le *carbo*-naphtalène, pouvant être considéré comme le plus petit fragment polycyclique condensé d'alpha-graphyne, un matériau largement étudié au niveau théorique mais encore inconnu expérimentalement à ce jour. Les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques de *carbo*-naphtalène sont comparées à celle du *carbo*-benzène monocyclique correspondant, dont la synthèse est aussi détaillée.

**Mots-clés :** *carbo*-mère ; aromaticité ; pi-conjugaison ; péricyclyne ; benzénoïdes ; quinoïdes.