

Chapitre 3

Dyades et triades à base
de fullerène C₆₀

Chapitre 3 : Généralités sur les dyades et triades

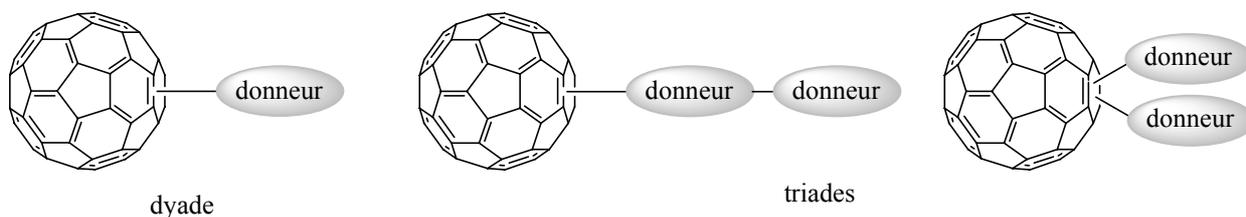
I. Pourquoi la recherche d'assemblages moléculaires C₆₀-donneur(s) ?

Les processus de transfert d'électron photoinduit jouent un rôle important dans la nature, ils gouvernent la photosynthèse dans les plantes et la transformation par certaines bactéries de la lumière du soleil en énergie chimique. Des efforts considérables en chimie fondamentale ont été consacrés à la conception de systèmes modèles construits à partir de molécules organiques chromophores. De nombreux systèmes bi- ou multi-chromophores comprenant un ou plusieurs donneurs d'électrons et un accepteur d'électron liés de manière covalente ont été synthétisés dans le but d'étudier les mécanismes de transfert d'électrons.

Le fullerène C₆₀ en raison de son caractère accepteur d'électrons et de ses propriétés chimiques et physiques uniques est très souvent utilisé dans les systèmes covalents donneur-accepteur (D-A). La mise au point de divers protocoles de fonctionnalisation chimique de C₆₀ permet de greffer une grande variété de molécules donneurs d'électrons.

Les nouveaux systèmes photochimiques, développés en particulier par H. Imahori, tentent d'imiter artificiellement les processus rencontrés dans le monde biologique, notamment lors de la photosynthèse.¹³⁹ Les processus de transfert d'électrons dans les assemblages donneur-C₆₀ présentent aussi un intérêt fondamental en vue d'applications dans la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, exploitable dans des dispositifs photovoltaïques.¹⁴⁰

L'orientation relative, aussi bien que la distance et le type d'espaceur entre les chromophores, déterminent les propriétés de ces modèles artificiels du système photosynthétique. Différents arrangements spatiaux des chromophores électroactifs (C₆₀ et donneur) sont possibles en formant, par exemple, des dyades ou des triades.



¹³⁹ H. Imahori, Y. Sakata, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2445-2457.

¹⁴⁰ K. A. Jolliffe, S. J. Langford, M. G. Ranasinghe, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1238-1246.

II. Exemples de dyades et triades comportant une unité C₆₀

II.1 Les dyades C₆₀-Donneur

Dans la recherche de matériaux pour la conception de nouveaux systèmes photosynthétiques artificiels, une grande variété de molécules donneur sont assemblées de manière covalente au C₆₀.¹⁴¹ Le transfert de charge dans ces assemblages n'a pas encore été observé à l'état fondamental, mais plusieurs phénomènes remarquables de transfert d'électron photoinduit ont été établis.

Les entités donneurs ci dessous ont été greffés au fullerène C₆₀. Quelques exemples de dyades sont citées et représentées Figure 30 :

- porphyrines (exemple **C1**),^{142,143}
- amines aromatiques (exemple **C2**)^{144,145,146} et hétérocycles azotés (exemple **C3**)^{146,147,148}
- composés aromatiques polycycliques,¹⁴⁹
- complexes du ruthénium,¹⁵⁰
- caroténoïdes,¹⁵¹
- ferrocènes (exemples **C4** et **C5**),^{152,153}
- phtalocyanines,¹⁵⁴
- hémiporphyrazines,¹⁵⁵
- tétrathiafulvalènes (exemples **C6** à **C8**).^{156,157,158,159}

¹⁴¹ N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527-2547 et ref citées.

¹⁴² T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971-7974. ; H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11771-11782. ; M. G. Ranasinghe, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, A. Salek, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4797-4800. ; H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537-546. ; F. D'Souza, G. R. Deviprasad, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5277-5284.

¹⁴³ E. Dietel, A. Hirsch, J. Zhou, A. Rieker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1357-1364.

¹⁴⁴ R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4093. ; J. M. Lawson, A. M. Oliver, D. F. Rothenfluh, Y.-Z. An, G. A. Ellis, M. G. Ranasinghe, S. I. Khan, A. G. Franz, P. S. Ganapathi, M. J. Shephard, M. N. Paddon-Row, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5032-5054. ; R. M. Williams, M. Koeberg, J. M. Lawson, Y.-Z. An, Y. Rubin, M. N. Paddon-Row, J. W. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5055-5062. ; K. G. Thomas, V. Biju, D. M. Guldi, P. V. Kamat, M. V. George, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10755-10763. ; E. Espíldora, J. L. Delgado, P. de la Cruz, A. de la Hoz, V. López-Arza, F. Langa, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5821-5826.

¹⁴⁵ M. Diekers, A. Hirsch, C. Luo, M. Guldi, K. Bauer, U. Nickel, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2741-2744.

¹⁴⁶ F. Langa, P. de La Cruz, E. Espíldora, A. González-Cortés, A. de la Hoz, V. López-Arza, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8675-8684.

¹⁴⁷ P. de la Cruz, E. Espíldora, J. J. García, A. de la Hoz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4889-4892.

¹⁴⁸ F. Langa, P. de la Cruz, E. Espíldora, A. de la Hoz, J. L. Bourdelande, L. Sánchez, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5033-5041.

¹⁴⁹ G. Torres-Garcia, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2752-2756.

¹⁵⁰ N. S. Sariciftci, F. Wudl, A. J. Heeger, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 510-514. ; M. Maggini, D. M. Guldi, S. Mondini, G. Scorrano, F. Paolucci, P. Ceroni, S. Roffia, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1992-2000.

¹⁵¹ H. Imahori, S. Cardoso, D. Tatman, S. Lin, L. Noss, G. R. Seely, L. Sereno, J. Chessa de Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 1009-1014.

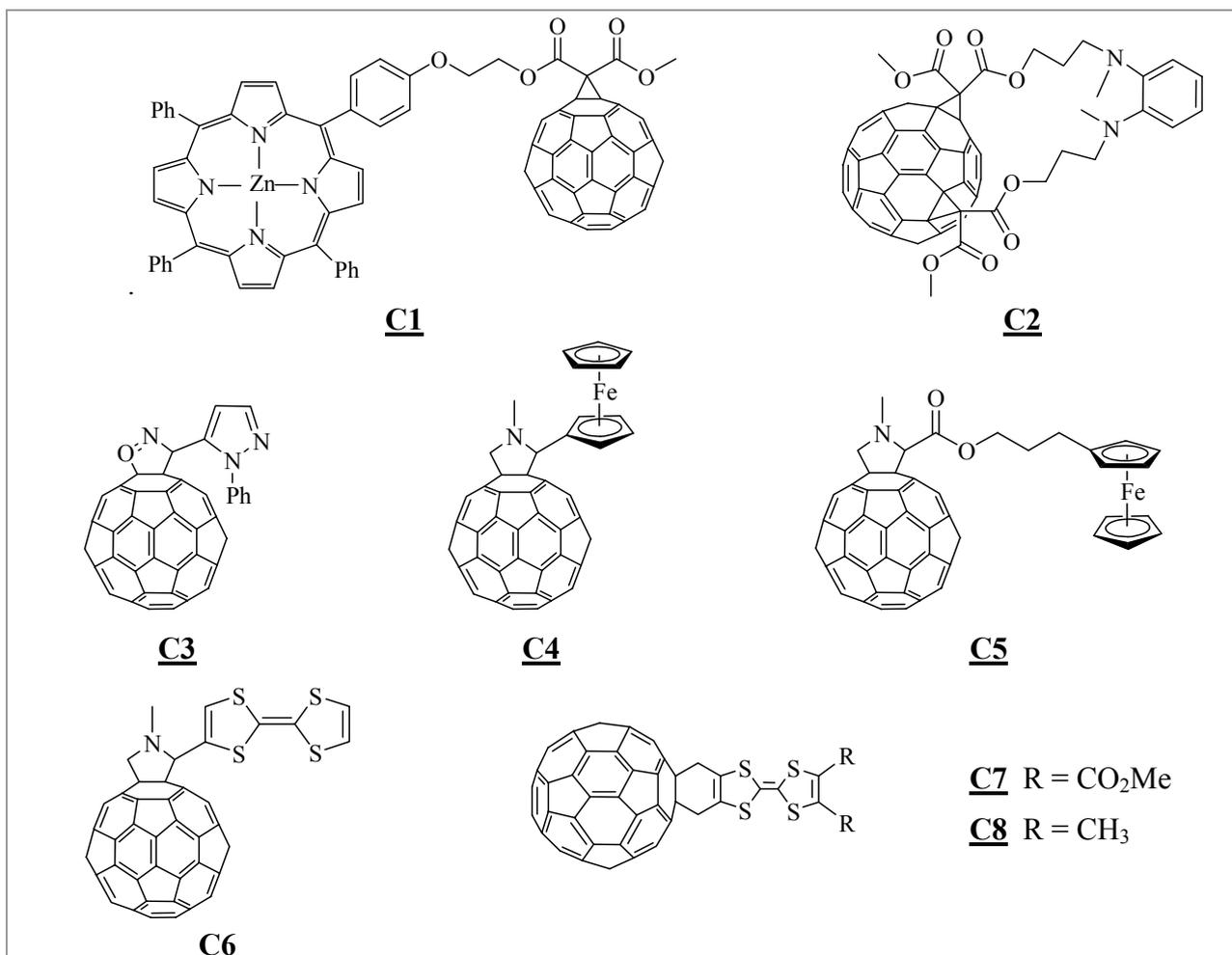
¹⁵² D. M. Guldi, M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974-980.

¹⁵³ M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandona, G. Farnia, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234.

¹⁵⁴ T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *1*, 103-104.

¹⁵⁵ K. Dürr, S. Fiedler, T. G. Linssen, A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1375-1378.

¹⁵⁶ N. Martin, L. Sanchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979-5982.


 Figure 30 : exemples de dyades C_{60} -donneur.

Les potentiels d'oxydoréduction des dyades de la Figure 30, ainsi que la différence de potentiels entre l'accepteur C_{60} et le donneur, sont indiqués dans le Tableau 10.

	E_{ox}^1	E_{ox}^2	E_{red}^1	E_{red}^2	$ \Delta E = (E_{red}^1 - E_{ox}^1)$	Conditions	
C1	0.38	0.58	-1.05	-1.42	1.43	CH_2Cl_2 , TBAPF ₆	143
C2	0.23	0.65	-1.19	-1.57	1.42	CH_2Cl_2 , TBAPF ₆	145
C4	0.05	-	-1.08	-1.47	1.13	$PhCH_3/CH_3CN$, TBAClO ₄	153
C5	0	-	-0.99	-1.40	0.99		
C6	-0.12	0.24	-1.03	-1.43	0.91		
C7	0.18	0.65	-1.08	-1.46	1.26	CH_2Cl_2 , TBAPF ₆	157
C8	-0.15	0.41	-1.18	-1.55	1.03	<i>o</i> -DCB, TBAPF ₆	158
C3 *	0.31**	-	-0.54	-0.93	0.85	<i>o</i> -DCB/ CH_3CN , TBAClO ₄	147

 Tableau 10 : $E_{1/2}$ en volts vs. Fc^+/Fc (*seul **C3** vs. ECS) de différentes dyades, ** irréversible.

¹⁵⁷ J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.* **1997**, 659-660.

¹⁵⁸ J. Llacay, A. Perez-Benitez, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1488-1489.

¹⁵⁹ D. Kreher, S.-G. Liu, M. Cariou, P. Hudhomme, A. Gorgues, M. Mas, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3447-3450.

La différence ΔE , entre le premier potentiel de réduction de C_{60} et le premier potentiel d'oxydation du donneur, varie selon les dyades. Les plus faibles écarts rencontrés, à notre connaissance, entre les deux unités électroactives sont d'environ 900 mV.

II.2 Les triades C_{60} -(Donneur)₂

C'est en 1997 que le premier exemple de triade de type C_{60} -donneur-donneur est rapporté.¹⁶⁰ Il s'agit d'un C_{60} et de deux donneurs différents : le carotène et la porphyrine (Figure 31).

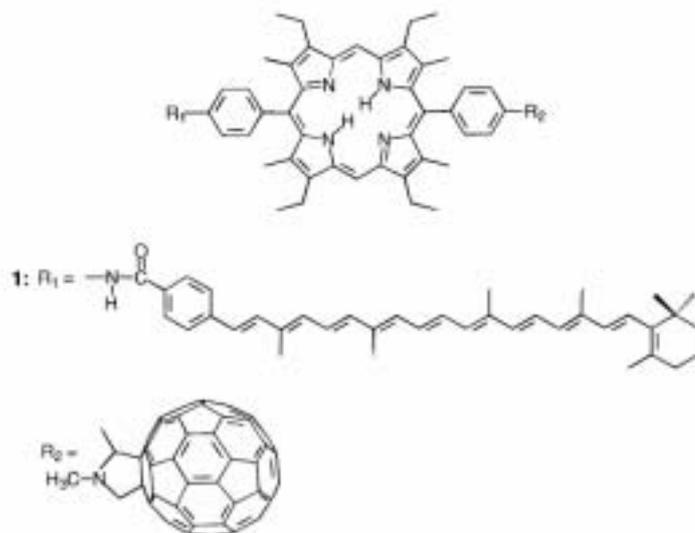


Figure 31 : triade carotène-porphyrine- C_{60} .

Beaucoup d'autres triades comportant une unité C_{60} et d'autres donneurs ont été synthétisées. On peut citer par exemple les assemblages suivants : ferrocène-porphyrine- C_{60} ,^{161,162} porphyrine-porphyrine- C_{60} ,^{162,163} porphyrine-oligothiophène- C_{60} ¹⁶⁴ ...

III. Objectifs

Un des objectifs de cette thèse a été la synthèse de dyades et triades comportant le motif C_{60} , à partir du synthon fullerène diol **21**. La présence des deux fonctions alcools permet en effet d'envisager une fonctionnalisation contrôlée comme schématisée ci-dessous.

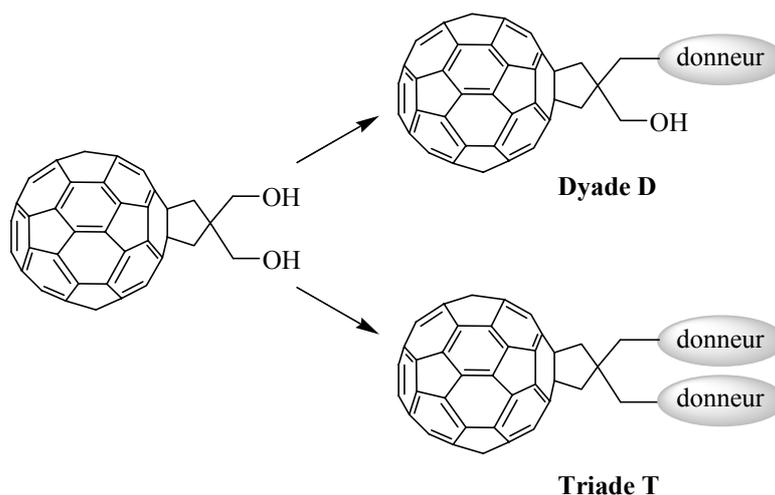
¹⁶⁰ P. A. Liddell, D. Kuciauskas, J. P. Sumida, B. Nash, D. Nguyen, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1400-1405.

¹⁶¹ H. Imahori, H. Yamada, S. Ozawa, K. Ushida, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1165-1166. ; H. Imahori, H. Norieda, H. Yamada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 100-110.

¹⁶² H. Imahori, K. Tamaki, M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2607-2617. ; H. Imahori, K. Tamaki, Y. Araki, Y. Sekiguchi, O. Ito, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5165-5174.

¹⁶³ K. Tamaki, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 625-626.

¹⁶⁴ J. Ikemoto, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 309-311.

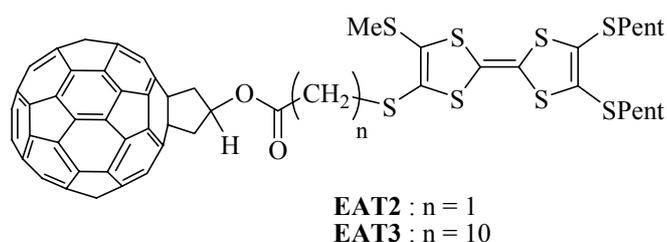


Deux types de donneurs ont été utilisés :

➤ **Le tétrathiafulvalène (TTF) :**

La recherche d'assemblages moléculaires s'est axée sur la préparation de triades de type **T**. L'un des objectifs était d'étudier si, à la suite d'un transfert d'électron photoinduit entre C_{60} et l'une des deux unités TTF, la disposition spatiale relative des deux TTF ne pourrait pas induire un état de valence mixte (stacking) entre ces deux unités, et ainsi stabiliser l'état de charge séparée.

De plus, il sera possible de comparer les résultats avec ceux des dyades **EAT2** et **EAT3**, synthétisées précédemment par notre groupe, et étudiées en photophysique par le groupe de O. Ito.¹⁶⁵



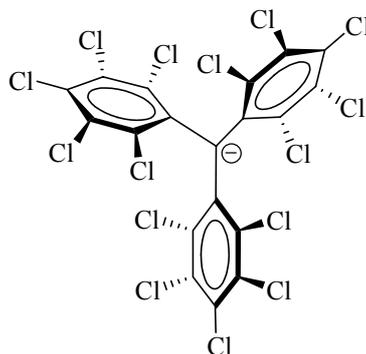
L'ensemble des résultats concernant les travaux avec le donneur TTF est regroupé dans la **Partie A** de ce chapitre.

➤ **L'anion du perchlorotriphénylméthane (PTM) :**

Dans le but de réaliser des assemblages donneur-accepteur (dyade **D** et triade **T**) avec C_{60} , nous avons aussi envisagé l'utilisation d'un autre donneur que le TTF : l'anion du

¹⁶⁵ E. Allard, J. Cousseau, J. Orduna, J. Garin, H. X. Luo, Y. Araki, O. Ito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5944-5951.

perchlorotriphénylméthane (PTM^-). Cette espèce électroactive est un meilleur donneur que le TTF et aucun exemple d'assemblages covalents entre les PTM^- et C_{60} n'a été rapporté.



PTM^-

La synthèse des dyades et triades comportant les entités C_{60} et PTM^- a été réalisée à l'Institut de Ciencia de Materials de Barcelone (ICMAB).

Les travaux avec l'anion PTM^- sont regroupés dans la **Partie B** de ce chapitre.

Partie A

Partie A : Triades comportant l'entité tétrathiafulvalène

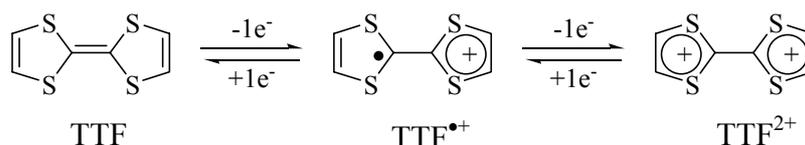
I. Introduction sur les tétrathiafulvalènes

Le tétrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés sont connus pour être des donneurs d'électrons dans le domaine des matériaux organiques. Ceci a débuté en 1972 avec la découverte d'une haute conductivité électrique dans un sel chloré de TTF¹⁶⁶ et des comportements métalliques dans le complexe de transfert de charge TTF-TCNQ (TCNQ = 7,7,8,8-tétracyano-*p*-quinodiméthane).¹⁶⁷ Depuis, un grand nombre de dérivés de TTF ont été synthétisés et étudiés.¹⁶⁸

Une percée en chimie synthétique des TTF s'est produite avec la découverte du groupe protecteur cyanoéthyle associé aux TTF-thiolates.¹⁶⁹ Des protocoles de déprotection/alkylation par étapes ont été développés, très souvent avec de bons rendements. Néanmoins, la formation de TTFs substitués différemment sur les quatre positions possibles du noyau TTF a souvent comme conséquence l'obtention d'un mélange d'isomères habituellement inséparables.

Le tétrathiafulvalène TTF présente de nombreuses propriétés :

- le TTF peut s'oxyder de manière réversible et successive en radical cation puis en dication à des potentiels accessibles. Ainsi, le TTF présente deux vagues d'oxydation réversibles aux potentiels $E_{ox}^1 = 0.37$ et $E_{ox}^2 = 0.67$ Volt (vs. Ag/AgCl, CH₃CN). Le radical cation TTF^{•+} et le dication TTF²⁺ sont très stables grâce à l'aromaticité du cation 1,3-dithiolium.



Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.

- les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π - π et soufre-soufre intermoléculaires.

¹⁶⁶ F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670-672.

¹⁶⁷ J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.

¹⁶⁸ E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273-296. ; M. R. Bryce, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 11-23. ; M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589-598. ; G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Reports* **2003**, *24*, 1-190.

¹⁶⁹ K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis* **1996**, *3*, 407-418.

- une autre et importante caractéristique est que le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

II. Les assemblages moléculaires C₆₀-TTF de la littérature

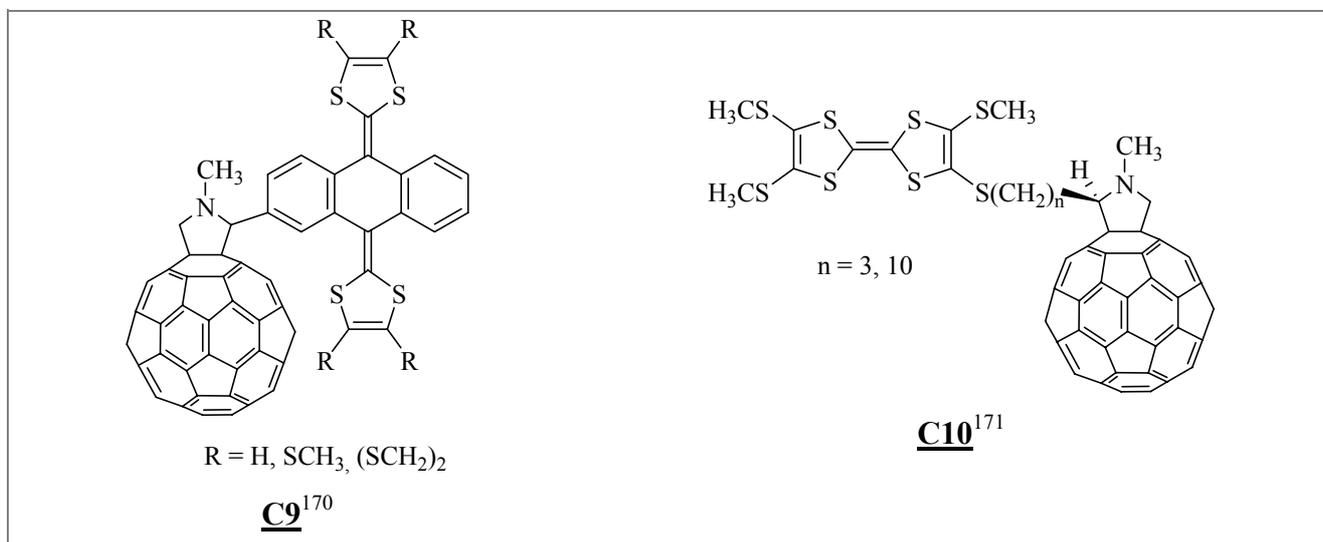
II.1 Les dyades C₆₀-TTF

L'assemblage d'une unité TTF au fullerène C₆₀ est un domaine de recherche en pleine expansion.¹⁴¹ Le gain d'aromaticité du TTF oxydé joue un rôle important dans les systèmes D^{•+}-espaceur-C₆₀^{•-} car il peut permettre de ralentir la recombinaison de charge et ainsi augmenter la stabilisation de l'état de charge séparée.

En 1996, les groupes de Prato¹⁵³ et Martín¹⁵⁶ rapportent les premières dyades C₆₀-TTF. Depuis, de très nombreux exemples de dyades C₆₀-TTF ont été synthétisés et étudiés en photophysique. Les résultats montrent que la dynamique du processus de transfert d'électron photoinduit intramoléculaire dépend de la nature et de la longueur de l'espaceur entre les deux chromophores.

Divers stratégies de synthèse sont actuellement développées pour obtenir des dyades C₆₀-TTF et, dans la plupart des cas, un transfert électronique intramoléculaire photoinduit, conduisant à un état de charges séparées, est mis en évidence.

La Figure 32 présente quelques exemples de dyades C₆₀-TTF de la littérature.



¹⁷⁰ N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690-5695. ; N. Martín, L. Sánchez, M. Guldi, *Chem. Commun.* **2000**, 113-114.

¹⁷¹ K. B. Simonsen, V. V. Konovalov, T. A. Konovalova, T. Kawai, M. P. Cava, L. D. Kispert, R. M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 657-665.

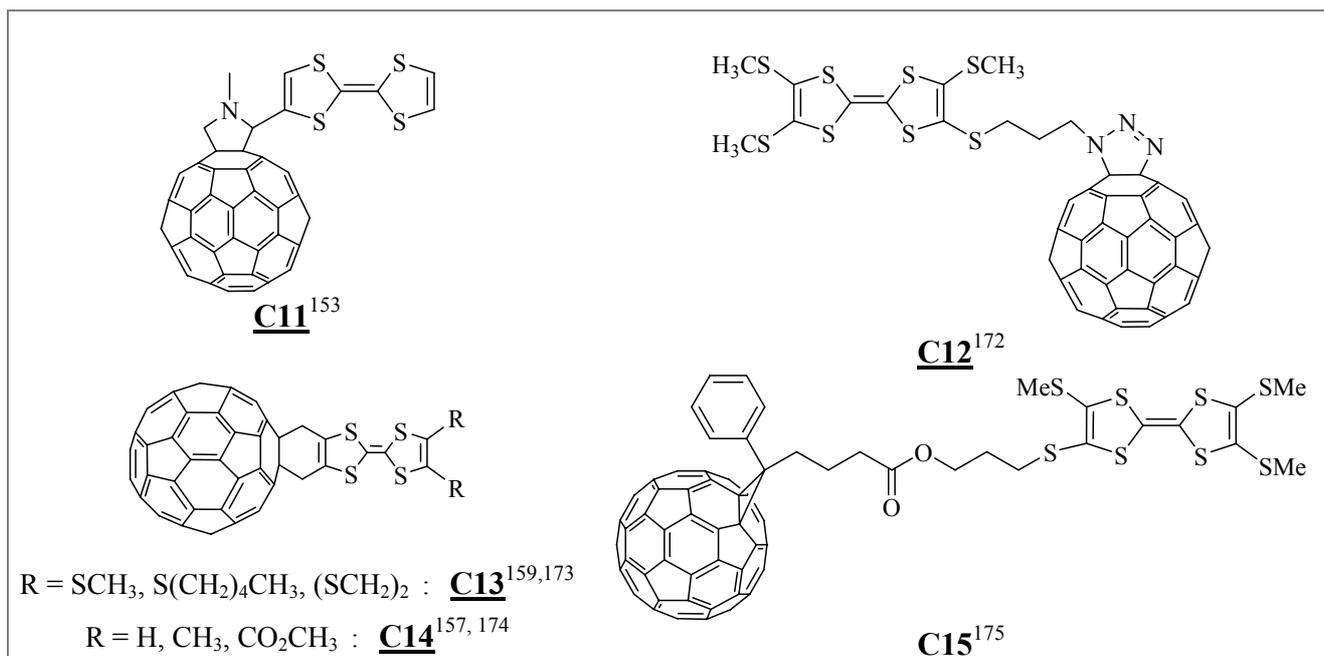


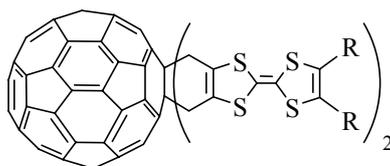
Figure 32

II.2 Les triades C_{60} -(TTF)₂

Beaucoup d'efforts ont été développés ces dernières années pour obtenir de nouveaux systèmes donneur-accepteur contenant deux unités donneur. Néanmoins, il existe très peu d'exemples dans la littérature de triades composées de C_{60} et de deux unités TTF. On peut les classer en deux familles :

- les triades dans lesquelles l'accepteur C_{60} et les donneurs TTF sont "fusionnés",
- les triades présentant un espaceur entre l'entité C_{60} et le TTF.

➤ C_{60} -(TTF)₂ "fusionnés"



Dans ces triades, les entités C_{60} et TTF sont liées par deux liaisons σ rigides incluses dans un cyclohexène fusionné avec ces entités. La fusion de deux unités électroactives n'a pas seulement comme objectif de placer l'accepteur et le donneur à une courte distance mais aussi de contrôler la rigidification entre le donneur et l'accepteur, entraînant ainsi une bonne disposition dans l'espace et une bonne orientation des deux entités. Plusieurs triades ont été

¹⁷² D. M. Guldi, S. Gonzalez, N. Martin, A. Anton, J. Garin, J. Orduna, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978-1983.

¹⁷³ C. Boule, J. M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garin, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3909-3910. ; P. Hudhomme, C. Boule, J. M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.* **1998**, *94*, 73-75 ; D. Kreher, M. Cariou, S.-G. Liu, E. Levillain, J. Veciana, C. Rovira, A. Gorgues, P. Hudhomme, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2137-2159.

¹⁷⁴ J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J. L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5201-5210.

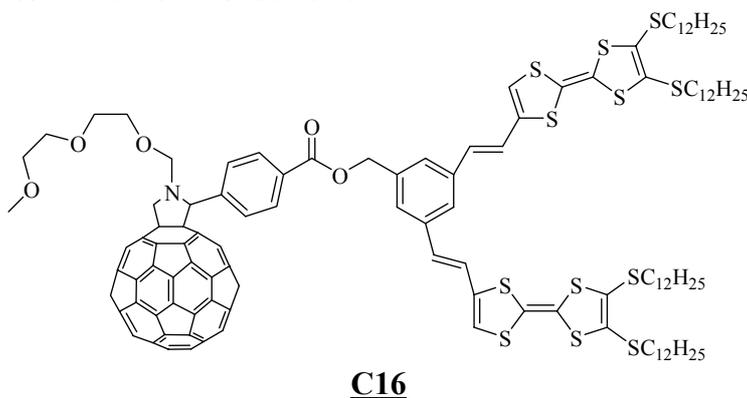
¹⁷⁵ S. Ravaine, P. Delhaes, P. Leriche, M. Salle, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 93-95.

synthétisées principalement par les groupes d'Angers (R = SMe, (SCH₂)₂, SPent)^{159,176,177} et de Barcelone (R = CO₂Me).^{174,178}

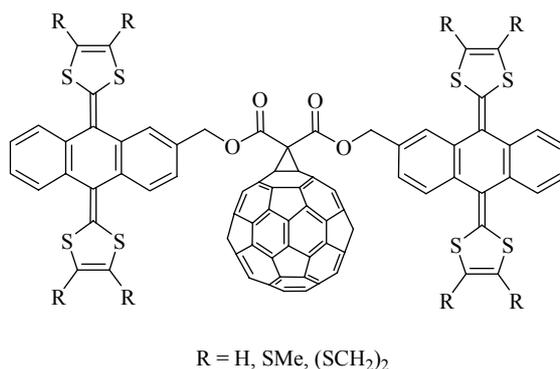
➤ C₆₀-(espaceur-TTF)₂

A notre connaissance, les seules triades de type C₆₀-(espaceur-TTF)₂ sont issues des travaux de recherche du groupe de N. Martin. Trois types de triades ont été rapportées dans la littérature :

- En 2000, le groupe de N. Martin présente, pour la première fois, la synthèse d'une triade **C16** composée de deux unités TTF conjuguées entre elles, et greffées de manière covalente au noyau C₆₀ via un espaceur.¹⁷⁹ Les données électrochimiques et les caractéristiques d'absorption semblent indiquer qu'il n'y a aucune interaction significative entre les deux unités TTF à l'état fondamental.



- D'autres triades **C17** de type (TTFétendu-espaceur)-C₆₀-(espaceur-TTFétendu) ont été synthétisées.¹⁸⁰ Leurs études électrochimiques indiquent que les deux TTF étendus se comportent indépendamment l'un de l'autre à l'état fondamental. Les études photophysiques mettent en évidence un transfert électronique photoinduit et la formation d'un état de charge séparée.



C17

¹⁷⁶ A. Graja, I. Olejniczak, A. Bogucki, *Journal of Molecular Structure* **2002**, 614, 59-68.

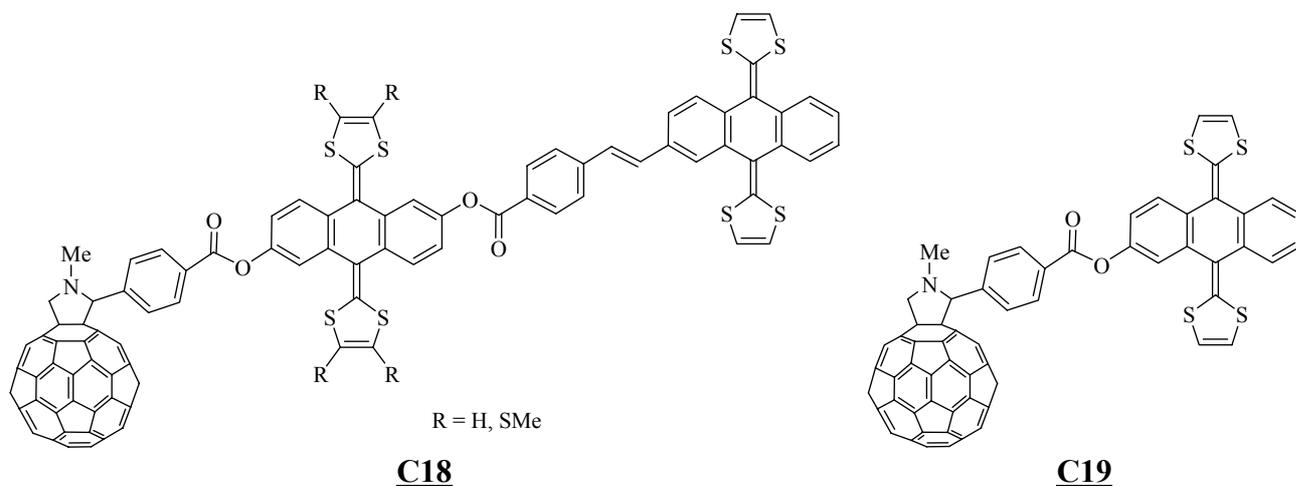
¹⁷⁷ I. Olejniczak, A. Graja, A. Bogucki, M. Golub, P. Hudhomme, A. Gorgues, D. Kreher, M. Cariou, *Synth. Met.* **2002**, 126, 263-268.

¹⁷⁸ M. Mas-Torrent, M. Pons, M. A. Molins, J. Veciana, C. Rovira, *Synth. Met.* **2001**, 123, 523-527. ; M. Mas-Torrent, R. A. Rodriguez-Mias, M. Sola, M. A. Molins, M. Pons, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 566-575.

¹⁷⁹ J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7737-7741.

¹⁸⁰ S. Gonzalez, N. Martin, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 779-791.

- Le dernier exemple de triade rapporté (**C18**) est du type C₆₀-(espaceur-TTFétendu)-(espaceur-TTFétendu).¹⁸¹ Pour évaluer l'effet d'une seconde unité donneur, la comparaison s'est effectuée avec la dyade **C19**.



Un transfert de charge rapide et efficace a été établi sous photoexcitation du chromophore C₆₀, formant alors pour **C19** : C₆₀^{•-}-(exTTF)^{•+} et pour les triades **C18** : C₆₀^{•-}-(TTFétendu)^{•+}-(TTFétendu). Les mécanismes possibles de recombinaison de charge sont présentés Figure 33. Le temps de vie de l'état de charges séparées a été évalué à 111 μs dans le DMF dans le cas particulier de la triade **C18** avec R = SMe, valeur la plus élevée pour des triades moléculaires de ce type.

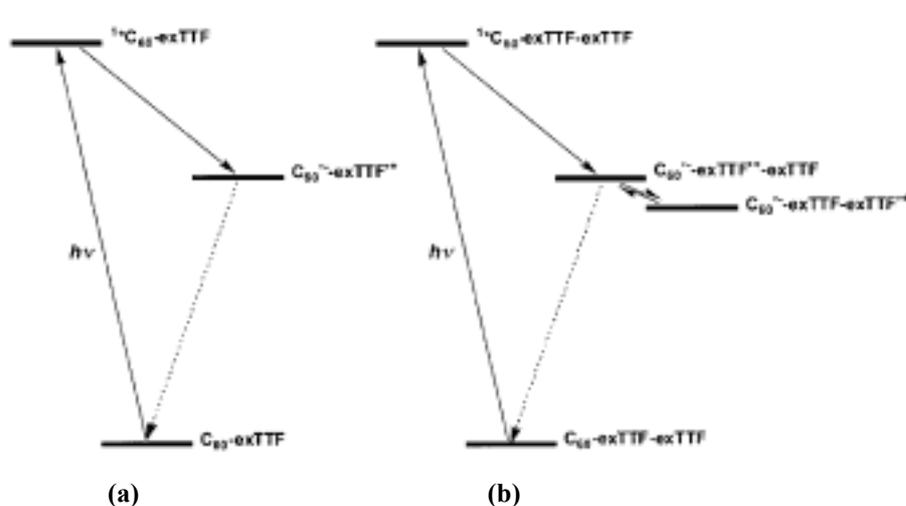


Figure 33 : mécanismes possibles de recombinaison de charge : (a) de la dyade **C19** et (b) des triades **C18**.

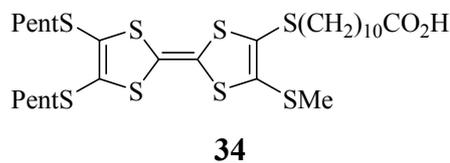
Ce dernier exemple présente des propriétés photophysiques très prometteuses mais il faut tout de même noter que la synthèse des triades **C18** est relativement difficile (synthèse en 20 étapes).

¹⁸¹ L. Sanchez, I. Pérez, N. Martin, M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2457-2468.

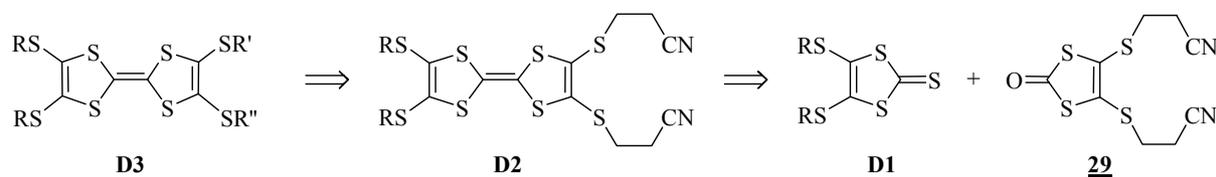
III. Synthèse de triades (TTF-espaceur)-C₆₀-(espaceur-TTF)

III.1 Synthèse des dérivés TTFs

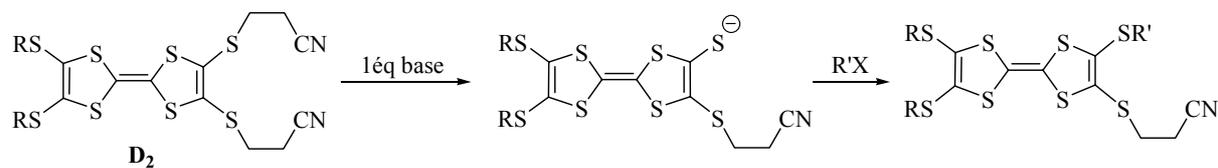
La synthèse du TTF thiofonctionnalisé **34** a été reprise selon les méthodes connues au Laboratoire.⁹⁹ Le motif TTF est substitué par des chaînes alkyles dans le but d'améliorer sa solubilité dans les solvants organiques usuels ainsi que celle des systèmes donneur-accepteur.



La rétrosynthèse du TTF **34** peut être brièvement décrite par la Figure 34. Le TTF dissymétrique **D2** a été obtenu par couplage des 1,3-dithioles **D1** et **29** ce qui conduit à la double liaison centrale du TTF.



La disubstitution dissymétrique par les groupes SR' et SR'' dans le TTF **D3** a été obtenue à partir du 6,7-bis(alkylthio)-2,3-bis(2-cyanoéthylthio)tétrathiafulvalène **D2** selon la stratégie développée par l'équipe de J. Becher. Les groupements cyanoéthyles sont utilisés comme groupes protecteurs des fonctions thiolates.^{169,182} Ce TTF **D2** peut être sélectivement mono- et/ou bis-déprotégé, en utilisant un ou deux équivalents d'hydroxyde de césium. Les thiolate ou bithiolate ainsi générés sont facilement alkylés à l'aide d'halogénoalcane variés (Schéma 36).



¹⁸² J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mørk, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2715-2716. ; N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis* **1994**, 809-812.

La voie de synthèse du TTF acide **34** est décrite dans le Schéma 37 .

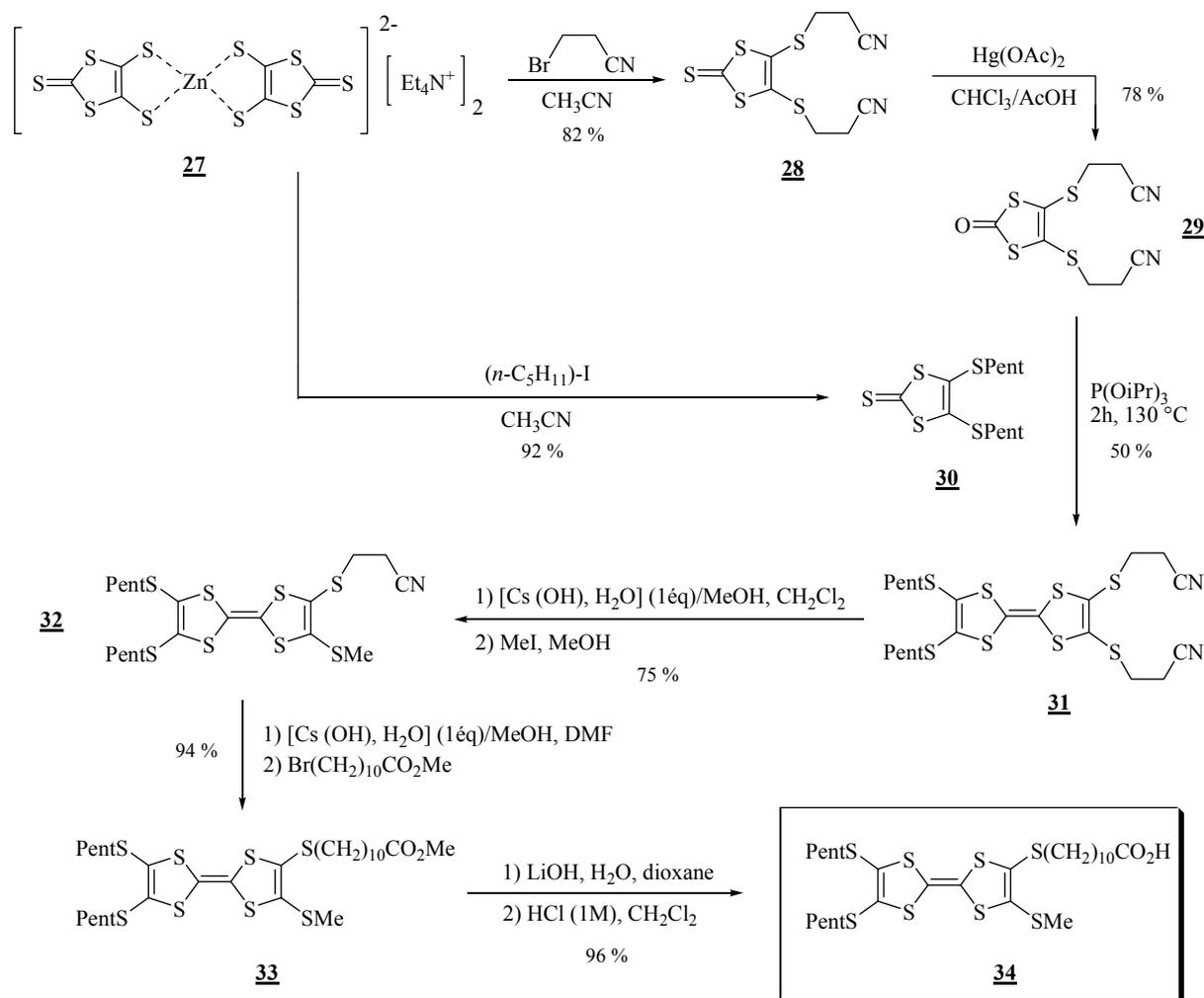


Schéma 37 : voie de synthèse du dérivé **34**.

Obtention du TTF dissymétrique **31** :

Les dérivés 4,5-bis(alkylthio)-2-thio-1,3-dithiole **28** et **30** ont été obtenus par réaction entre le bis(2-thio-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium **27** et des dérivés halogénés primaires (bromopropionitrile et iodopentane) à reflux dans l'acétonitrile. Après traitement du mélange réactionnel, les thiones sont isolées soit par recristallisation (**28**), soit par chromatographie sur gel de silice (**30**).

Le composé oxo **29** est obtenu par transchalcogénéation du dérivé **28** à l'aide d'acétate mercurique.

Le TTF dissymétrique **31** est préparé par chauffage d'un mélange équimolaire des dérivés **29** et **30** dans le minimum de triisopropylphosphite fraîchement distillée. Le dérivé attendu **31** est aisément séparé des deux autres TTF symétriques formés lors de la réaction de couplage (les 2,4,6,7-tétra(pentylsulfanyl)TTF et 2,4,6,7-tétra(cyanoéthylsulfanyl)TTF) et est obtenu avec un rendement de 50 %.

Obtention du TTF acide 34 :

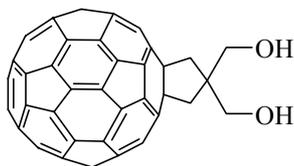
La monodéprotection d'un groupement cyanoéthyle du composé **31** s'effectue par addition d'un équivalent d'hydroxyde de césium monohydraté. Le thiolate généré est immédiatement alkylé par ajout d'iodométhane. Après traitement du mélange réactionnel, le TTF **32** est alors isolé avec un rendement de 90 %.

La même méthode de déprotection permet l'accès au TTF **33** par réaction du thiolate du TTF **32** avec un excès de 11-bromoundécanoate de méthyle.

La dernière étape de saponification du TTF ester **33** s'effectue par hydrolyse en milieu basique hydroorganique (LiOH/H₂O, dioxane)¹⁸³ formant ainsi le carboxylate correspondant. Un ajout d'acide permet d'obtenir le TTF acide **34** avec un rendement de 80 %.

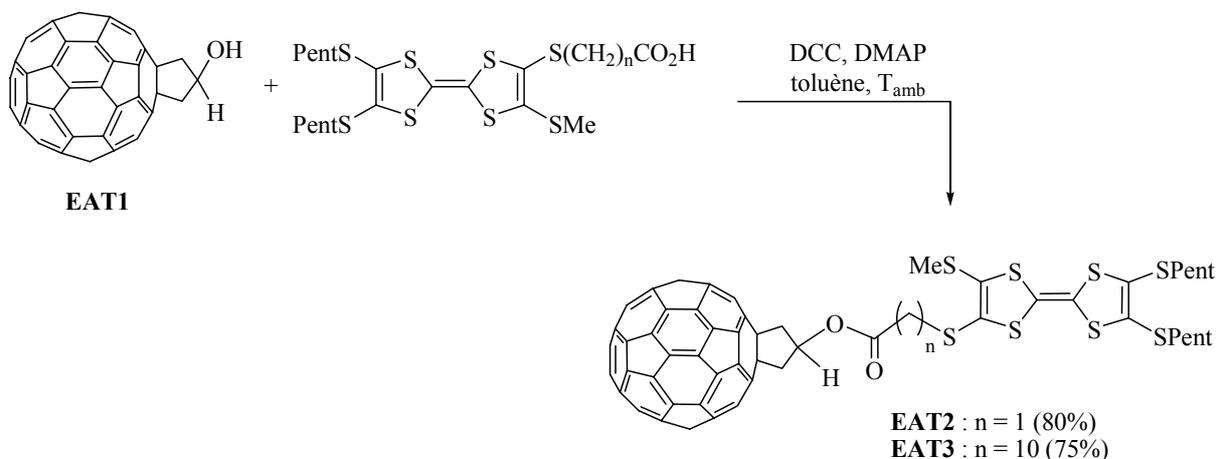
III.2 Synthèse d'assemblages (TTF-espaceur)-C₆₀-(espaceur-TTF) à partir du fullerène diol 21 et des TTFs 34 et 35

La formation d'une triade de type (TTF-espaceur)-C₆₀-(espaceur-TTF) a été envisagée en utilisant comme produit de départ le fullerène diol **21**.

**21**

Procédé a : réaction d'estérification avec le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la 4-diméthylaminopyridine (DMAP).

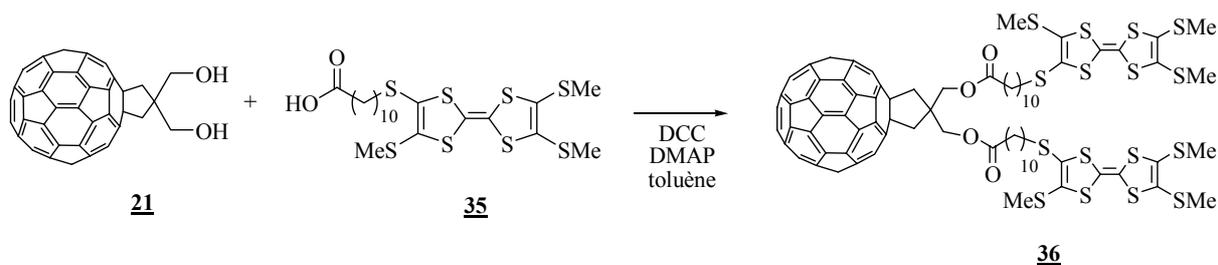
La réaction d'estérification entre les dérivés **21** et **34** a d'abord été envisagée selon la réaction classique en présence de DCC et DMAP. En effet, les dyades **EAT2** et **EAT3**, préparées précédemment dans notre groupe, avaient été obtenues avec des rendements de 75 et 80 %, selon cette même méthode d'estérification entre l'alcool cyclique **EAT1** et des TTF porteurs de fonction acide (Schéma 38).⁹⁹

**Schéma 38**

¹⁸³ R. P. Parg, J. D. Kilburn, M. C. Petty, C. Pearson, T. G. Ryan, *Synthesis* **1994**, 613-618.

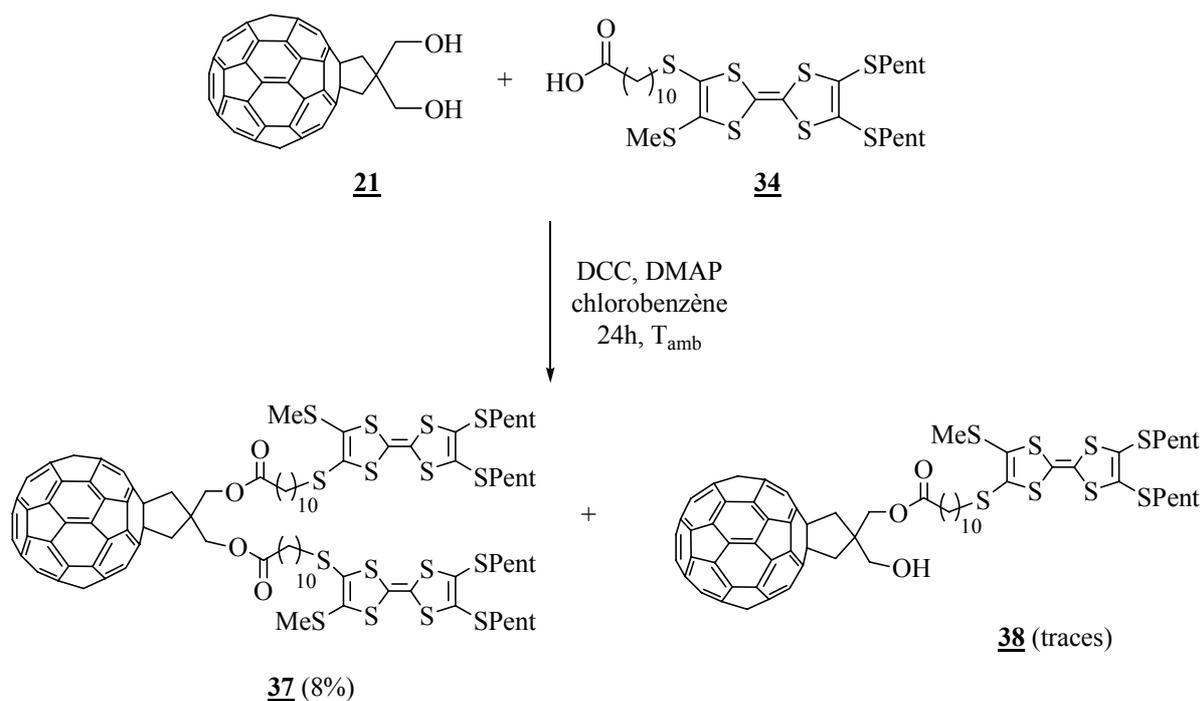
Disposant des TTF **34** et **35** (réalisé selon le même procédé) substitués par des groupes SPent et SMe, nous avons testés leur estérification avec le fullerène diol **21** en présence de DCC et DMAP.

La réaction d'estérification entre le fullerène diol **21** et le TTF acide **35** à l'aide de DCC et DMAP (Schéma 39) a été réalisée dans diverses conditions. Le dérivé **36** a été isolé avec un très faible rendement de 5 % mais a été tout de même caractérisé par spectroscopie RMN ^1H .



Les produits issus de cette réaction sont peu solubles et à la fois peu stables ce qui nous a alors incités à poursuivre les essais avec le dérivé TTF homologue substitué par des groupes SPent **34**.

La réaction d'estérification, en présence de DCC et DMAP, entre le fullerène diol **21** et le TTF acide **34** (Schéma 40) a aussi été effectuée dans diverses conditions (variation du solvant, de la température, du temps de réaction). Le meilleur rendement de la triade **37** s'avère être de seulement 8 %. Le dérivé **38** a aussi été isolé à l'état de traces et a été néanmoins parfaitement caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et spectrométrie de masse.



En fait, nous observons que le produit majoritairement formé lors de cette réaction est le dérivé **39**. L'obtention de ce composé peut s'expliquer par une transposition impliquant la migration du groupe NO¹⁸⁴ de l'intermédiaire issu de la réaction du TTF acide **34** avec le DCC (Schéma 41). Cette transposition empêche alors la formation de la triade désirée **37**.

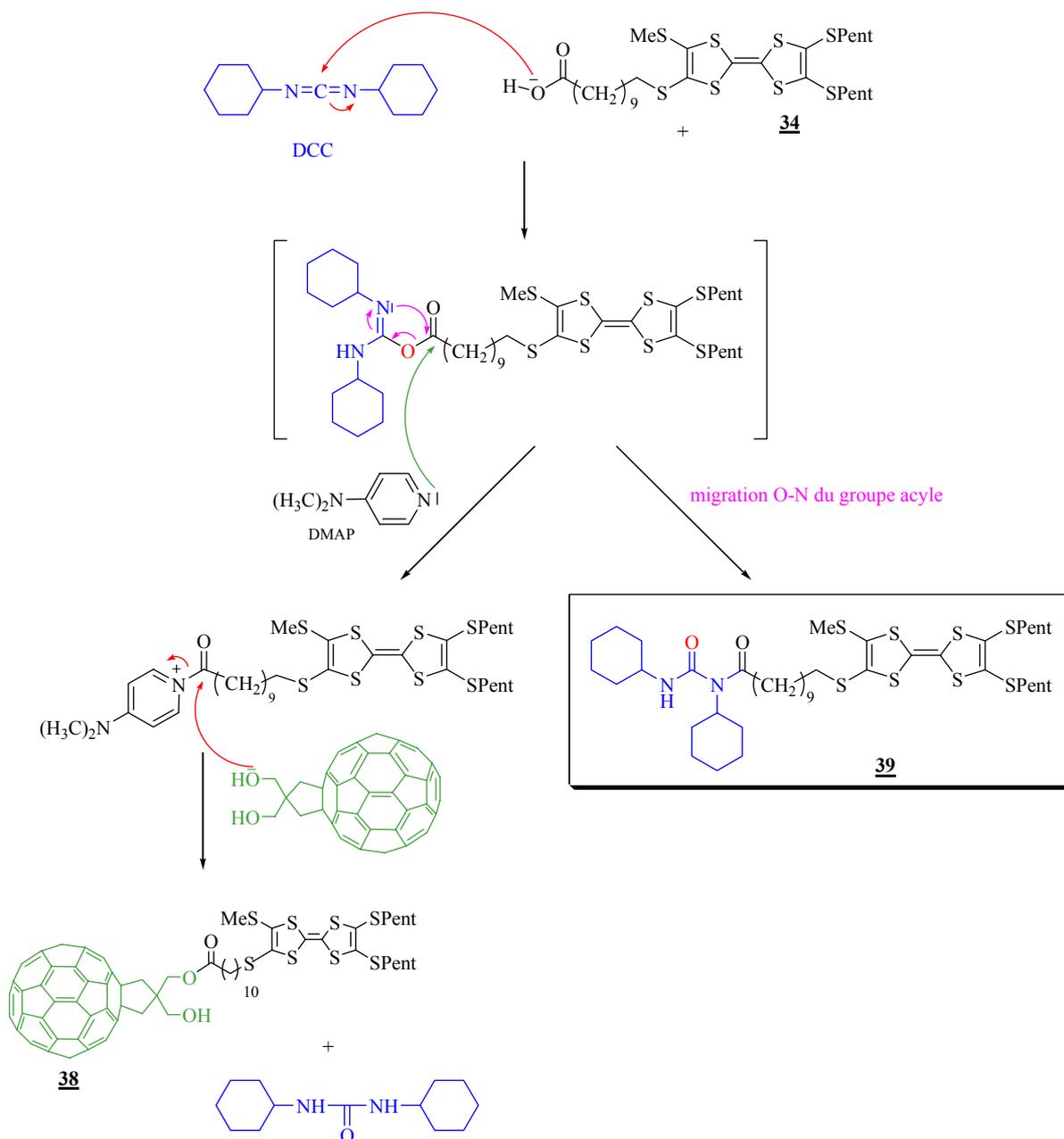


Schéma 41 : réaction d'estérification entre le fullerène diol **21** et le TTF **34** en présence de DCC et DMAP.

La faible solubilité du fullerène diol **21** dans le milieu réactionnel est sans doute responsable de ces résultats, la cinétique de la transposition de l'intermédiaire en dérivé **39** devenant alors favorisée par rapport à celle de la réaction avec le fullerène diol **21**. Une autre voie d'estérification du fullerène diol **21** a alors été recherchée, via un chlorure d'acide.

¹⁸⁴ Y. S. Klausner, M. Bodansky, *Synthesis* **1972**, 453.

Procédé b : réaction d'estérification avec un chlorure d'acide.

Le TTF chlorure d'acide **40** a été obtenu avec des rendements quantitatifs par réaction du chlorure d'oxalyle sur le TTF acide **34** (Schéma 42).

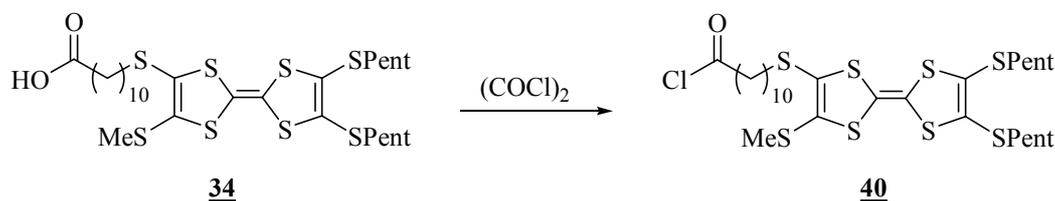


Schéma 42

Après caractérisation par spectroscopie IR (disparition de la bande CO de CO_2H et apparition de la bande CO de COCl) le produit **40** est immédiatement engagé avec le fullerène diol **21** en présence de pyridine (Schéma 43). La réaction d'estérification a conduit à la triade **37**, avec un rendement, cette fois-ci, très correct de 65 %.

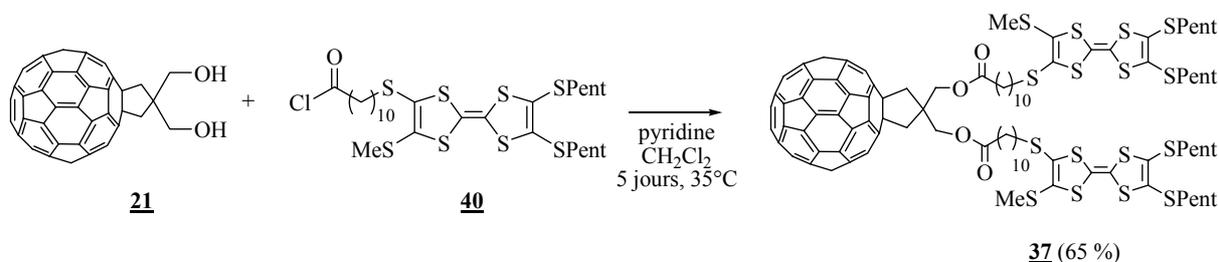
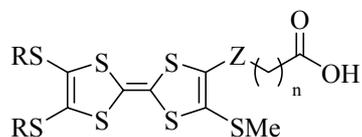


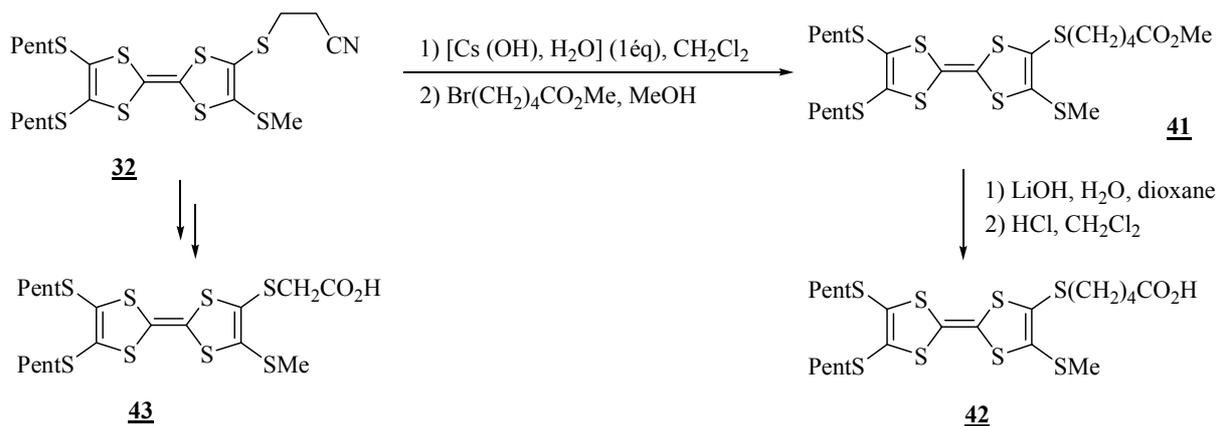
Schéma 43

III.3 Synthèse de triades similaires à partir d'autres TTFs

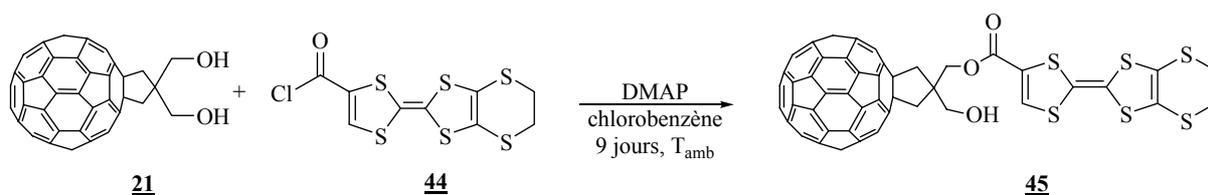
La synthèse d'autres triades (TTF-espaceur)- C_{60} -(espaceur-TTF) a été envisagée, avec des TTF diversement substitués ($\text{R} = \text{Me}, \text{Pent}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) et/ou en variant la longueur et la nature de l'espaceur (Z). Ceci dans le but de comparer les possibilités d'interactions entre les deux TTFs et entre les deux entités électroactives.



▪ Les TTFs **42** et **43**⁹⁹ ont été obtenus à partir du dérivé **32** (Schéma 44). Les chlorures d'acides de ces TTFs ont été synthétisés à l'aide du chlorure d'oxalyle et ont été caractérisés par spectroscopie IR. Les réactions entre ces TTF-(COCl) et le fullerène diol **21**, dans les mêmes conditions que celles optimisées pour la formation de la triade **35**, n'ont conduit à aucune triade ni dyade. Seuls les réactifs de départ sont récupérés après hydrolyse : le fullerène diol **21** et les dérivés TTFs (**42** et **43**).



Le TTF chlorure d'acide **44**¹⁸⁵ a été engagé avec le fullerène diol **21** en présence de DMAP (Schéma 45). Le dérivé **45** est le seul produit qui a pu être caractérisé, mais n'a pu être isolé (mélange avec les réactifs **21** et **44**) en raison de la solubilité très faible de ces produits.



En définitive, seule la triade **37** a pu être obtenue en quantité suffisante pour pouvoir être étudiée en physico-chimie et en photophysique.

IV. Etudes physico-chimiques de la triade 37

IV.1 Etudes spectroscopiques

Les analyses spectroscopiques en RMN ¹H, RMN ¹³C, IR et de spectrométrie de masse sont présentées en partie expérimentale.

Les études présentées ci dessous ont été réalisées afin de mettre en évidence un état de valence mixte et/ou la présence d'un π -dimère.

¹⁸⁵ K. Heuzé, M. Fourmigué, P. Batail, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2373-2379.

IV.1.a Spectroscopie UV-Vis

La Figure 35 représente l'ensemble des spectres UV-Vis du fullerène diol **21**, du TTF **34** et de la triade **37** réalisés dans le dichlorométhane.

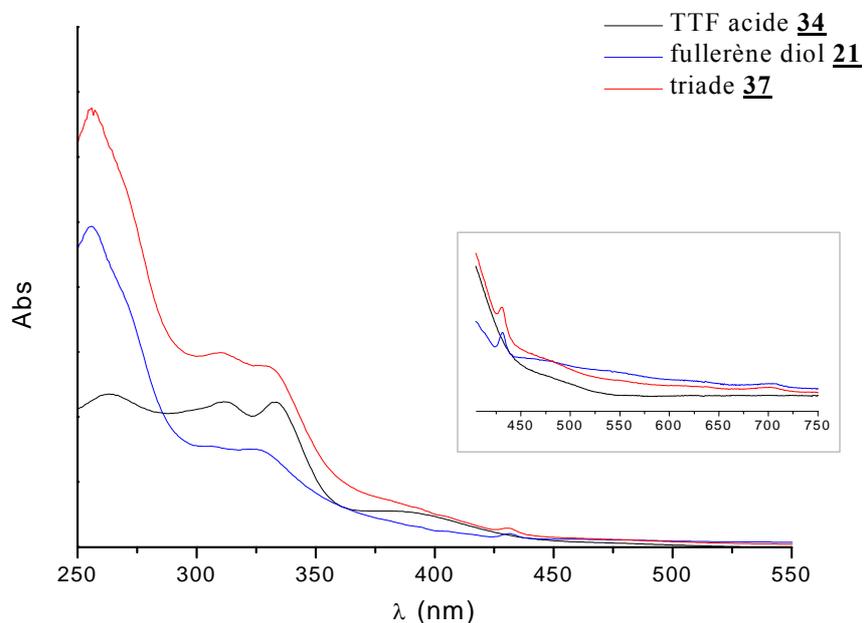


Figure 35 : spectres UV-Vis des dérivés **21**, **34** et **37** dans le dichlorométhane.

On remarque que :

- le spectre UV-Vis de la triade **37** est "la somme" des spectres du TTF **34** et du fullerène diol **21**,
- la bande d'absorption à 430 nm, caractéristique d'un adduit -1,2 du fullerène C₆₀, est observée pour le fullerène diol **21** et la triade **37**,
- une très faible bande à 700 nm est observée pour le fullerène diol **21** et la triade **37** caractéristique des dihydrofullerènes,
- jusqu'à 1500 nm aucune autre bande n'a été observée. L'absence de bande de valence mixte indique qu'il ne semble pas avoir d'interaction entre l'entité C₆₀ et les TTFs.

Oxydation chimique de la triade **37** :

L'oxydation chimique de la triade **37** a été réalisée par ajouts successifs et contrôlés de Fe(ClO₄)₃.6H₂O dans un mélange CH₂Cl₂/CH₃CN (7/3) (Figure 36).

L'ajout successif jusqu'à 2 équivalents d'oxydant sur la triade **37** conduit à la formation des deux radicaux cations TTF^{•+} (courbes violette à verte). On observe :

- l'apparition de deux bandes d'absorption à 460 nm et 860 nm correspondant à la formation du radical cation TTF^{•+},
- une diminution de la bande d'absorption à 327 nm, attribuable au TTF.

L'ajout supplémentaire d'oxydant (jusqu'à 4 équivalents) conduit à la formation des deux dications TTF^{2+} et entraîne les variations suivantes au niveau du spectre UV-Vis (courbes jaune à orange) :

- un déplacement progressif de la bande à 860 nm vers 714 nm, qui correspond à la bande du dication TTF^{2+} ,
- une diminution de la bande à 460 nm due à la disparition du radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$.

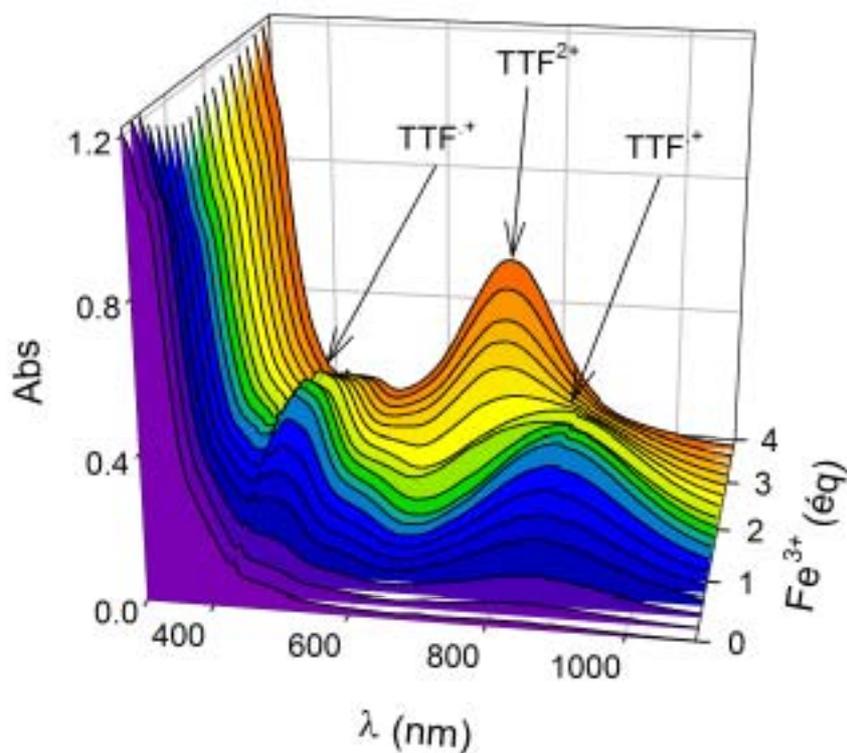


Figure 36 : évolution du spectre UV-Vis au cours de l'oxydation de la triade **37** par Fe^{3+} .

IV.1.b Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

➤ Etude en RPE couplée à l'électrochimie :

La réduction électrochimique vers -0.8 Volt (vs. Ag/AgCl) de la triade **37** (10^{-3} mol.L⁻¹), dans le CH_2Cl_2 et en présence d'un électrolyte, $n\text{-Bu}_4\text{PF}_6$ (0.2 mol.L⁻¹), conduit à observer l'apparition du signal attribuable au radical anion $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ caractérisé par $g = 1.9996$ et une largeur de raie $\Delta H_{pp} = 1.8$ G. Ensuite, l'application d'un potentiel situé à +0.5 Volt (vs. Ag/AgCl) conduit à l'observation du signal du radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$. Il est possible d'observer les deux radicaux en même temps car la durée de vie du radical anion $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ est assez longue.

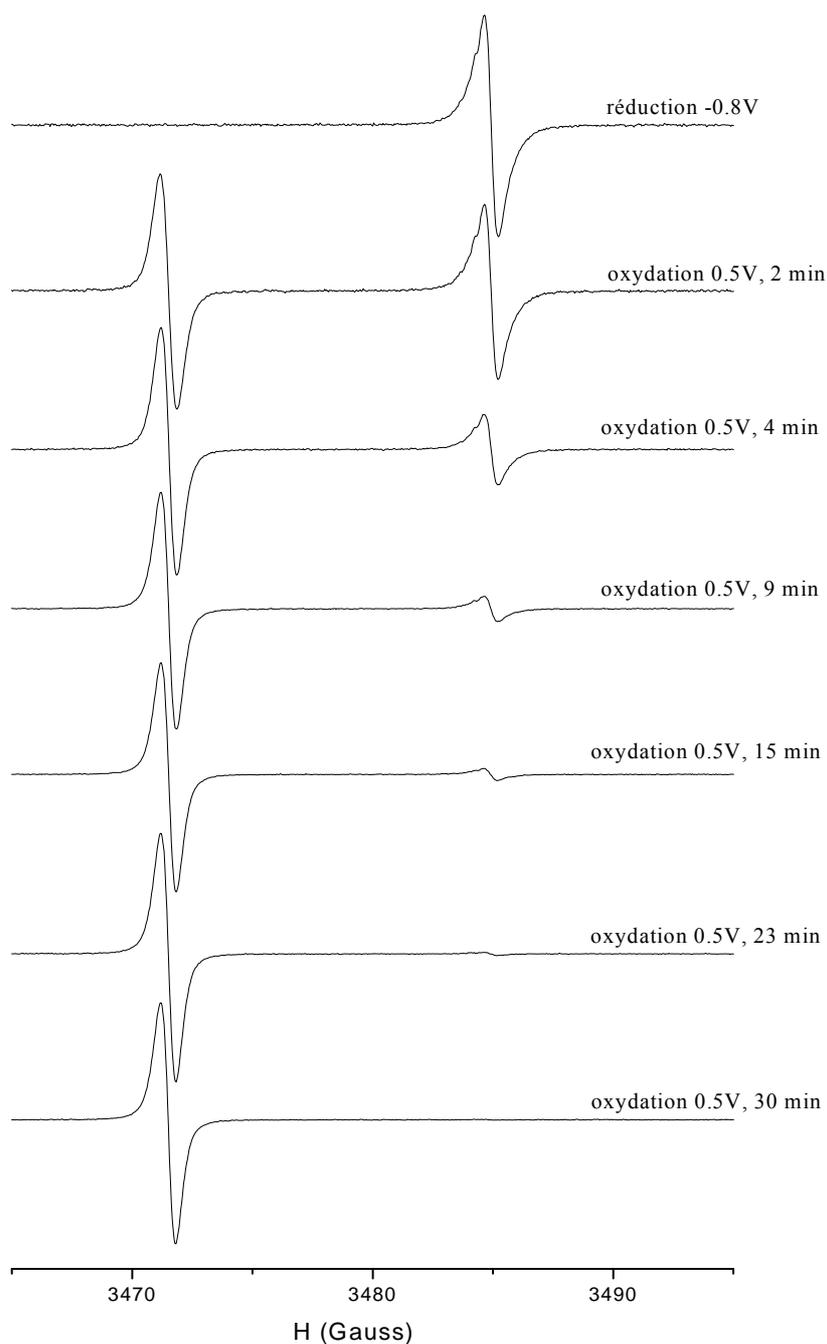


Figure 37 : évolution du spectre RPE de la triade **37** en fonction du potentiel appliqué.

Cette étude ne permet pas de conclure l'existence d'un transfert de charge entre les entités C_{60} et TTF. De plus, aucun couplage entre les deux radicaux n'a été observé, conformément aux résultats UV-Vis, ce qui indique que les deux entités $TTF^{\bullet+}$ ne semblent pas interagir entre elles.

➤ Etude de l'oxydation chimique de la triade **37** en RPE :

L'oxydation de la triade **37** a été réalisée dans les mêmes conditions que lors de l'étude menée en UV-Vis par action de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 équivalents) dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (7/3) (Schéma 46). La triade oxydée **37 ox** dans laquelle les deux unités TTFs sont oxydées en radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ a été étudiée en RPE.

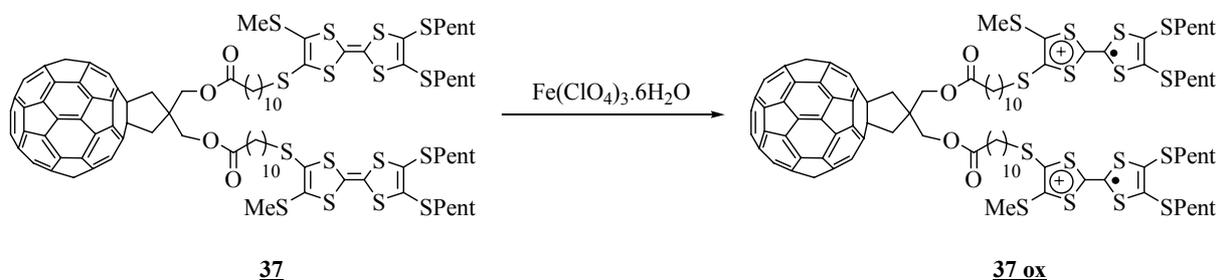


Schéma 46 : oxydation partielle du dérivé **37** par $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A température ambiante, la triade oxydée **37 ox** présente un signal avec $g = 2.0078$ et une largeur de raie de 1,3 Gauss correspondant au signal du radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ (Figure 38). Dans la triade oxydée **37 ox**, le couplage avec l'isotope ^{33}S est observé (Figure 39) et caractérisé par une constante de couplage de 3.9 Gauss, similaire à celle obtenue dans les TTFs seuls.

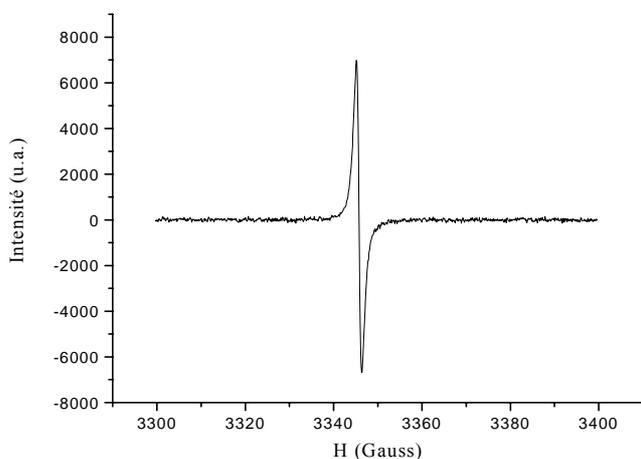


Figure 38 : spectre RPE de la triade oxydée **37 ox** à T_{amb} .

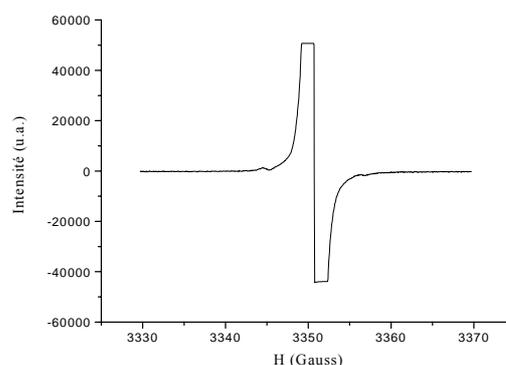


Figure 39 : observation du couplage avec ^{33}S .

La similitude entre le spectre de la triade oxydée **37 ox** obtenu à 140 K (Figure 40), en solution congelée (CH_2Cl_2 /toluène), et celui du radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ (Figure 41) semble indiquer qu'il n'y a pas d'interaction (ou une très faible) entre les deux entités $\text{TTF}^{\bullet+}$ de la triade oxydée **37 ox**.

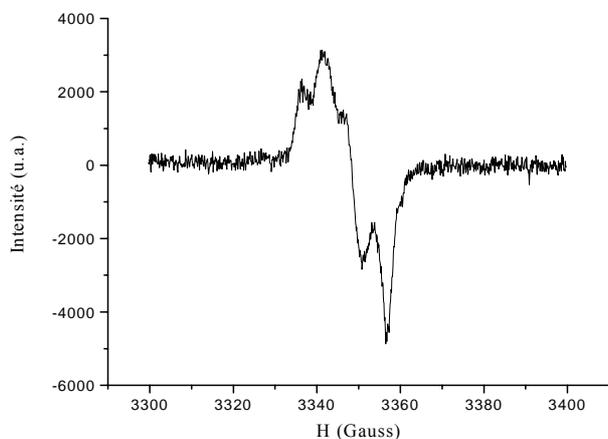


Figure 40 : spectre de **37 ox** à 140 K.

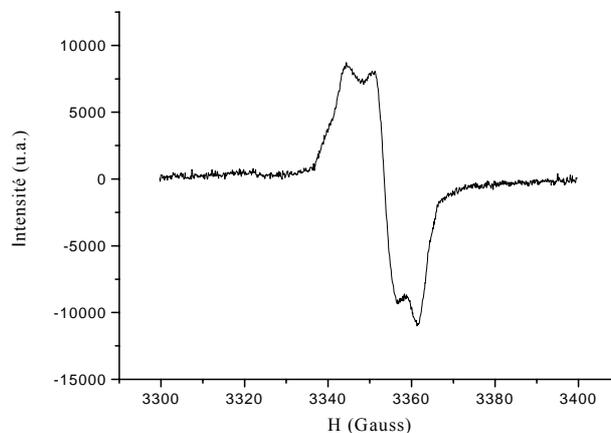
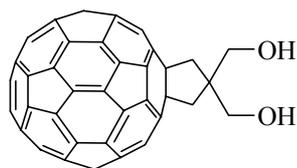


Figure 41 : spectre du $\text{TTF}^{\bullet+}$.

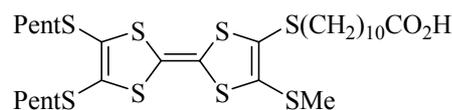
De plus, à champ moyen ($H/2$) et à basse température, l'absence de signal confirme la non ou très faible interaction entre les deux radicaux cations $\text{TTF}^{\bullet+}$ de la triade oxydée **37 ox**.

IV.2 Etudes électrochimiques

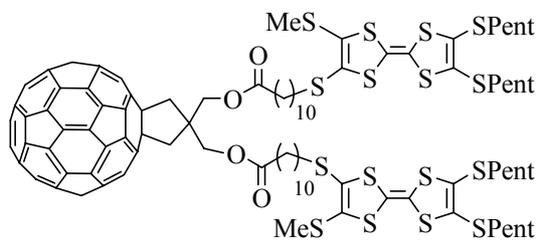
Les voltampérogrammes cycliques des dérivés **21**, **34** et **37** ont été réalisés dans un mélange *o*-dichlorobenzène/acétonitrile (95/5), en boîte à gants (Figure 42). Les dérivés ont été étudiés à une concentration comprise entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



21



34



37

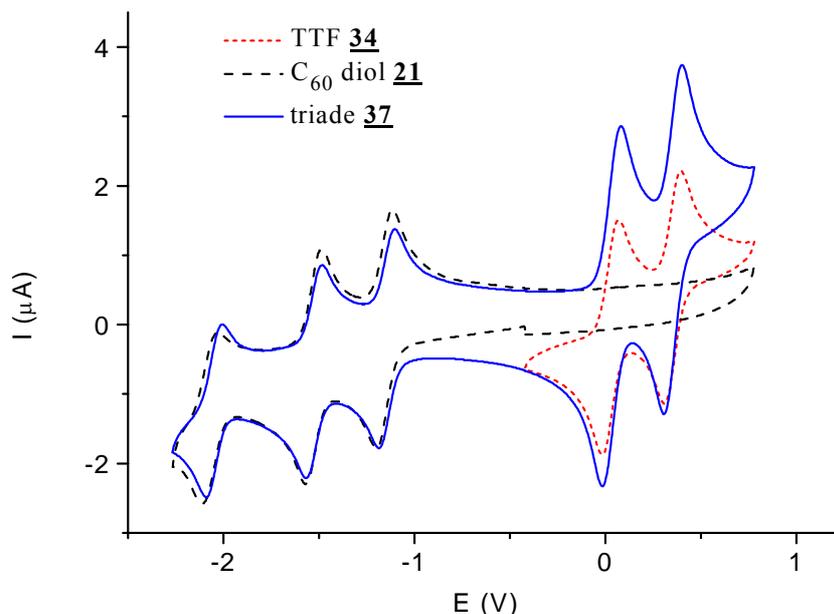


Figure 42 : voltampérogrammes cycliques des dérivés **21**, **34** et **37**, vs. Fc^+/Fc , *o*-DCB/ CH_3CN (95/5), $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol.L⁻¹), Pt, 100 mV.s⁻¹.

Dans la fenêtre d'observation permise par les solvants, on constate que :

- le TTF **34** présente deux vagues d'oxydation distinctes, correspondant respectivement au radical cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ puis au dication TTF^{2+} . La première vague d'oxydation du TTF est bien définie, aucun élargissement n'est observé ce qui semble indiquer une absence d'interaction entre les deux TTFs.

- le fullerène diol **21** présente 3 vagues de réduction correspondant à la réduction successive de C_{60} en $\text{C}_{60}^{\bullet-}$, C_{60}^{2-} puis C_{60}^{3-} .

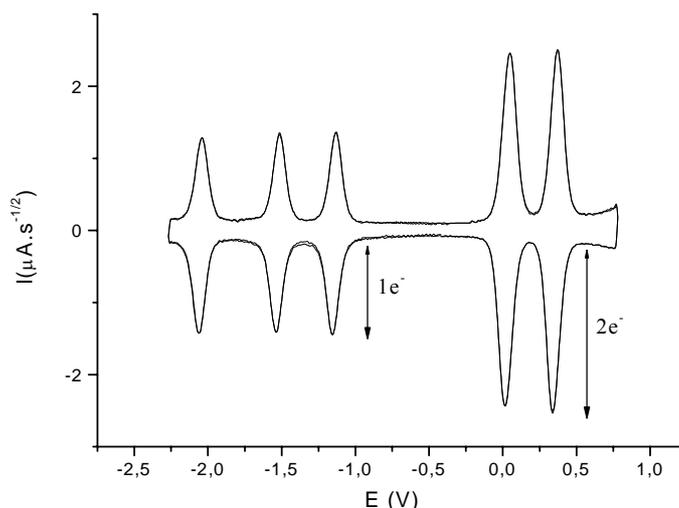
- la triade **37** présente deux vagues d'oxydation attribuables au TTF et trois vagues de réduction correspondant au C_{60} .

Les potentiels redox de ces dérivés sont présentés dans le Tableau 11. On remarque que les potentiels $E_{1/2}$ de la triade **37** sont identiques à ceux des entités seules (**21** et **34**).

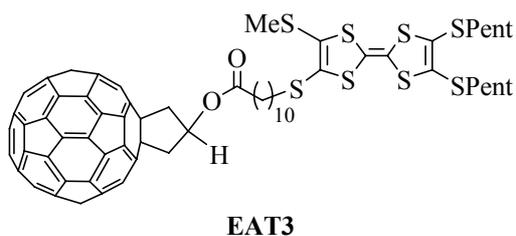
	E_{ox}^2	E_{ox}^1	E_{red}^1	E_{red}^2	E_{red}^3
C_{60} diol 21			-1.15	-1.53	-2.07
TTF 34	0.35	0.03			
triade 37	0.35	0.03	-1.14	-1.52	-2.05

Tableau 11 : $E_{1/2}$ en Volts (vs. Fc^+/Fc), *o*-DCB/ CH_3CN (95/5), $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 mol.L⁻¹), Pt, 100 mV.s⁻¹.

Le voltampérogramme déconvolué (Figure 43) permet de visualiser que le nombre d'électron échangé à chaque étape d'oxydation est le double de celui à chaque étape de réduction. Ceci est en parfait accord avec la structure de la triade **37** qui contient deux entités donneurs (TTF) et une seule entité accepteur (C_{60}).

Figure 43 : voltampérométrie déconvoluée du dérivé **37**.

La voltampérométrie cyclique de la dyade **EAT3** a aussi été réalisée dans les mêmes conditions et les potentiels de la triade **37** et de la dyade **EAT3** sont très proches (Tableau 12).



	E_{ox}^2	E_{ox}^1	E_{red}^1	E_{red}^2	E_{red}^3
triade 37	0.35	0.03	-1.14	-1.52	-2.05
dyade EAT3	0.36	0.03	-1.15	-1.53	-2.05

Tableau 12 : potentiels $E_{1/2}$ en Volts vs. Fc^+/Fc .

Toutes ces études physico-chimiques (UV-Vis, RPE et électrochimie) s'accordent avec une absence d'interaction entre les chromophores C_{60} et TTF, de même qu'entre les deux TTFs. Mais cela n'exclut pas une possibilité de transfert électronique photoinduit.¹⁸⁶

V. Etudes photophysiques de la triade 37

Des études photophysiques de la triade **37** et du fullerène diol **21** sont en cours au sein du groupe du Pr. O. Ito à l'"Institut of Multidisciplinary Research for Advanced Materials" à l'Université de Tohoku au Japon.

Actuellement, les premiers résultats, issus d'études de fluorescence et d'absorption UV-Vis en temps résolu réalisées sur la triade **37**, peuvent être présentés de la façon suivante :

- un processus de transfert d'électron photoinduit est mis en évidence, caractérisé par une séparation et une recombinaison de charges photoinduites,

¹⁸⁶ J. L. Segura, E. M. Priego, N. Martin, C. Luo, D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2000**, 2, 4021-4024.

- la courte durée de vie (182 ps) de fluorescence observée pour cette triade, en milieu polaire (benzonitrile), indique que la séparation de charge procède via l'état excité singulet de l'unité C₆₀, conduisant ainsi à l'état de charge séparé suivant : (TTF-espaceur)-C₆₀^{•-}- (espaceur-TTF^{•+}). Les deux entités C₆₀^{•-} et TTF^{•+} sont détectées dans le spectre d'absorption en régime transitoire entre 800 et 1000 nm (Figure 44).

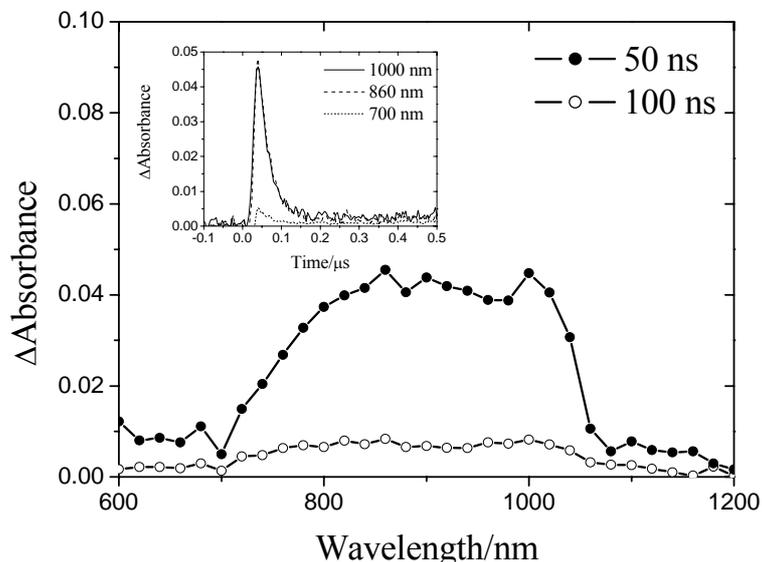


Figure 44 : nanosecond transient absorption spectra of triad **37** (0.1 mmol. dm⁻³) at 50 and 100 ns in PhCN observed by excitation of 532 nm laser light with 6 pulse duration.

- la durée de vie de l'état de charge séparée de la triade **37** est estimée à 30 ns dans le benzonitrile, 38 ns dans le THF et environ 100 ns dans le toluène.

Ce dernier résultat est inattendu. Il suggère que la production des états de charge séparées suit des processus différents selon la polarité du milieu. Une première hypothèse serait de considérer qu'en milieu non polaire l'état de charge séparé est formé via l'état triplet de l'entité C₆₀ (Figure 45).

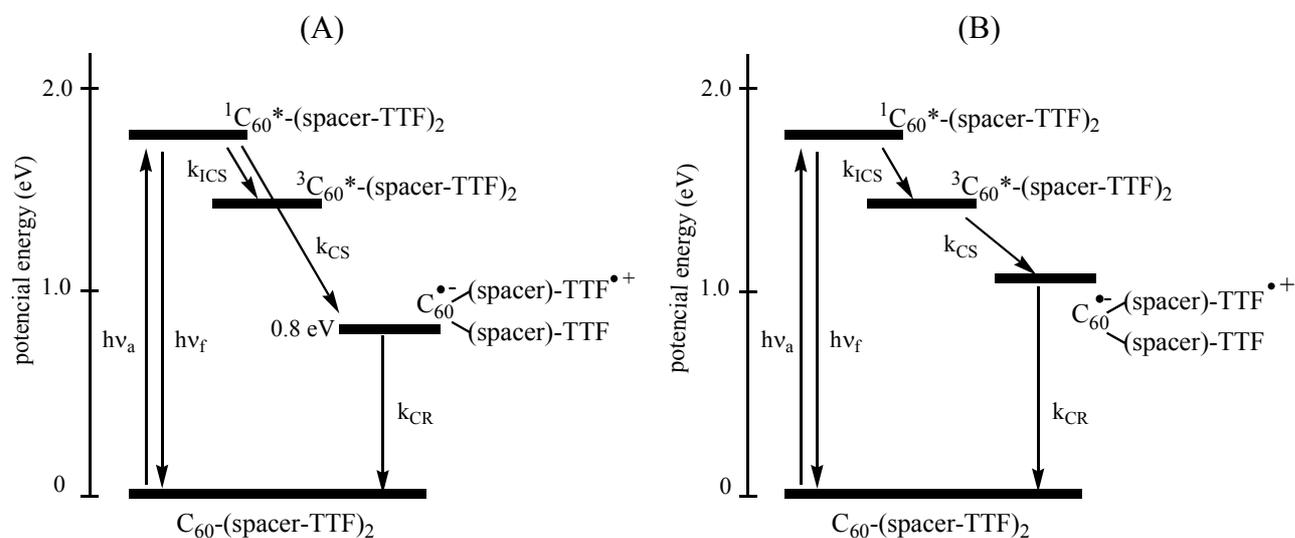
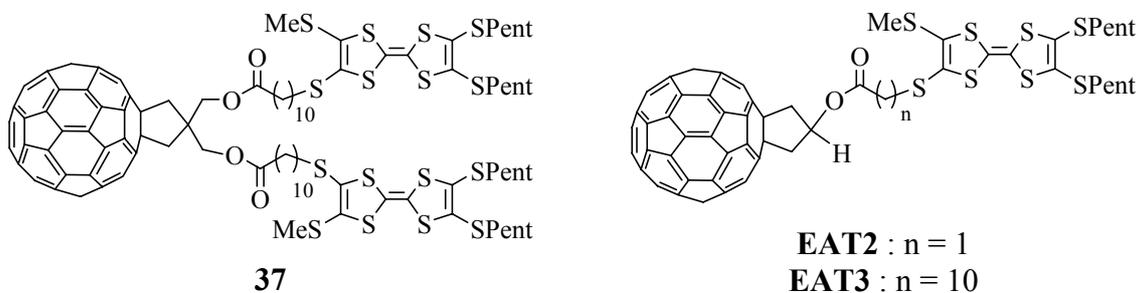


Figure 45 : energy diagrams of triad **37** in (A) PhCN and THF, and (B) in toluène.

A titre de comparaison, on peut rappeler que les études photophysiques des dyades **EAT2** et **EAT3**, précédemment effectuées par le groupe de O. Ito,¹⁶⁵ avaient aussi établi une séparation de charge photoinduite via l'état excité singulet de l'unité C₆₀, conduisant à la paire d'ions (C₆₀^{•-}-espaceur-TTF^{•+}). Néanmoins, la durée de vie de la charge séparée de ces dyades est plus élevée dans les solvants polaires contrairement à la triade **37**.



On ne peut ainsi exclure qu'un effet particulier dû à la structure de la triade induise cette différence de comportement selon la polarité du milieu.

D'autres études sont actuellement en cours afin de mieux comprendre les phénomènes observés.

Conclusion :

A partir du fullerène diol **21**, il a été possible de synthétiser une triade contenant une entité C₆₀ et deux entités TTFs (dérivé **37**). Au début de cette partie nous avons notés que peu d'exemple de triades de ce type avait été rapportées dans la littérature, nous avons ainsi par une voie de synthèse assez simple obtenu une nouvelle triade. Les études physico-chimiques effectuées sur cette triade **37** semblent indiquer, qu'à l'état fondamental, aucune interaction n'existe entre les différentes entités électroactives. Les études, toujours en cours, de photophysiques établissent un processus de transfert d'électron photoinduit.

Partie B

Partie B : Dyades et triades comportant l'entité PTM⁻

I. Les perchlorotriphenylméthyles

L'anion du perchlorotriphénylméthane est un composé trivalent de carbone qui présente une surprenante stabilité thermique et chimique.¹⁸⁷ Sa forme oxydée, le radical perchlorotriphénylméthyle, est connu sous le terme de *inert free radical*.^{188,189} Ces dérivés sont stables en solution et inertes vis à vis de l'oxygène, ils se décomposent seulement sous l'action de la lumière.^{190,191} La haute stabilité de ces espèces est due à une structure particulière et à des caractéristiques conformationnelles. La Figure 46, qui représente l'anion du triphénylméthyle totalement chloré, PTM⁻, montre que le carbone central, carbone sp^2 , est très peu accessible. Cette protection stérique est due à la présence des chlores en position ortho des trois noyaux benzéniques. Le carbone central est en quelque sorte "encapsulé" par six atomes de chlore.

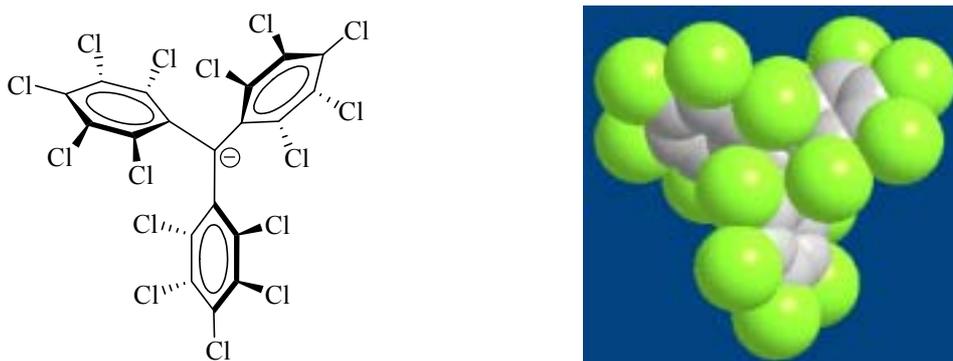


Figure 46 : représentation de l'anion perchlorotriphénylméthyle.

Les anions PTM⁻ sont des espèces électroactives (Figure 47) qui peuvent par oxydation, chimique ou électrochimique, conduire aux radicaux PTM[•] puis aux cations PTM⁺ correspondants.

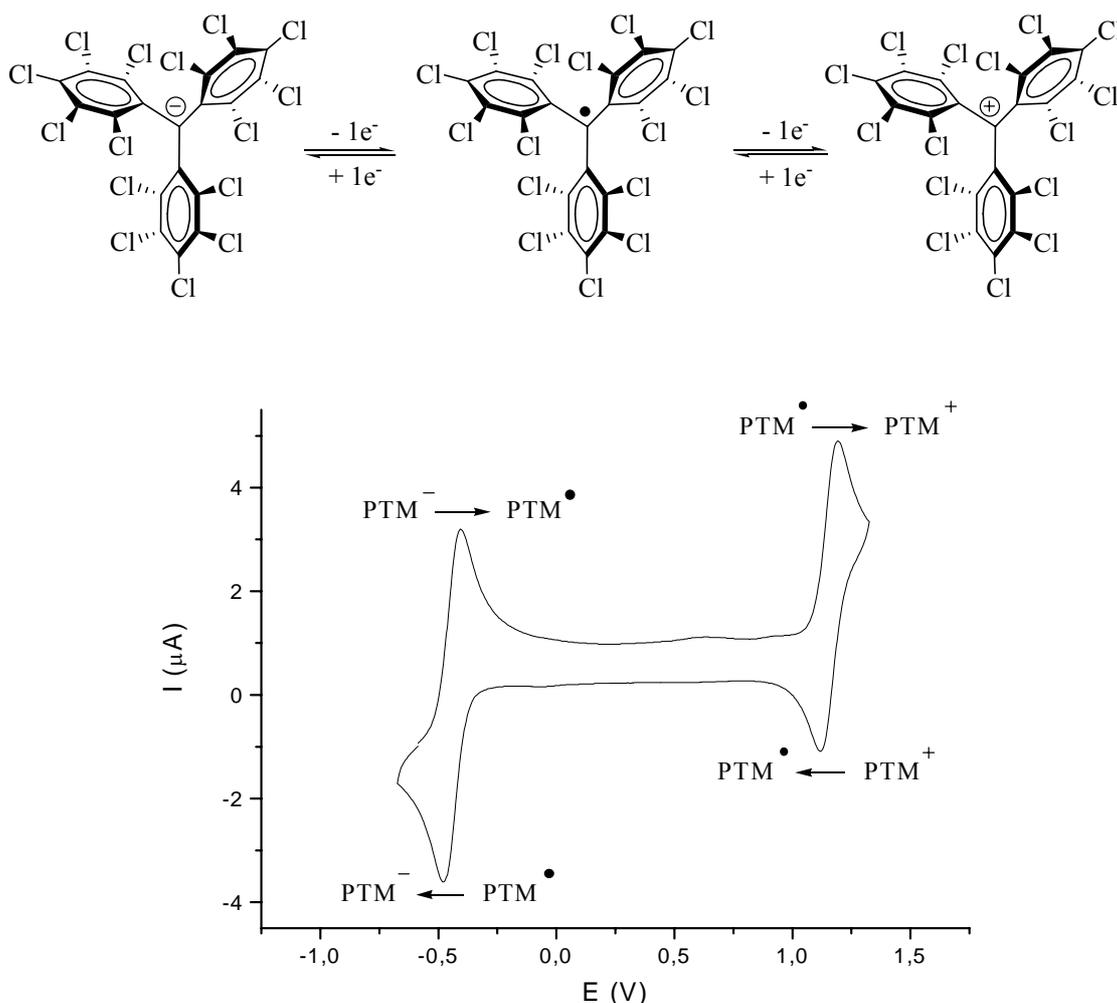
¹⁸⁷ J. Veciana, J. Riera, J. Castañer, N. Ferrer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 131-141. ; J. Veciana, J. Carilla, C. Miravittles, E. Molins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 812-814. ; M. Ballester, *Adv. Phys., Org. Chem.* **1989**, 25, 267-445. ; M. Ballester, I. Pascual, J. Riera, J. Castañer, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 217. ; N. Ventosa, D. Ruiz, C. Rovira, J. Veciana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, 232, 333-342. ; V. M. Domingo, J. Castañer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 8, 895-896. ; E. Molins, M. Mas, W. Maniukiewicz, M. Ballester, *J. Castañer, Acta Cryst. C* **1996**, 52, 2412-2414.

¹⁸⁸ O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608-5616.

¹⁸⁹ M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Badía, J. M. Monsó, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2215-2225.

¹⁹⁰ M. Ballester, J. Castañer, J. Pujadas, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 20, 1699-1702.

¹⁹¹ M. A. Fox, E. Gaillard, C.-C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7088-7094.



$$E_{1/2}(\text{PTM}^{\bullet}/\text{PTM}^{\bullet-}) = -0.445 \text{ V et } E_{1/2}(\text{PTM}^{\bullet+}/\text{PTM}^{\bullet}) = 1.155 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$$

Figure 47 : voltampérométrie cyclique de PTM[18-crown-6]K⁺, CH₃CN, [n-Bu₄NPF₆] = 0.1 mol.L⁻¹, électrode de Pt, 100 mV.s⁻¹.

De part ses caractéristiques redox, l'anion PTM⁻ apparaît comme un bon candidat pour la formation d'assemblages C₆₀-donneur. Il est à noter que l'anion PTM⁻ est un meilleur donneur que le TTF (Tableau 13).

	E_{red}^1	E_{red}^2	E_{ox}^1	E_{ox}^2	
C ₆₀	-0.98	-1.37	-	-	a
PTM anion	-	-	-0.445	1.155	b
TTF	-	-	0.03	0.67	a

Tableau 13 : potentiels en Volts vs. Fc⁺/Fc, n-Bu₄NPF₆, Pt, 100 mV.s⁻¹,
^a o-DCB/CH₃CN (95/5), ^b CH₃CN.

L'écart de potentiel $\Delta E = (E_{\text{ox}}^1 - E_{\text{red}}^1)$ entre l'anion PTM⁻ et C₆₀, d'environ 535 mV, est faible en comparaison des exemples d'assemblages moléculaires donneur-accepteur de la littérature (Tableau 10). L'assemblage de C₆₀ avec un tel donneur nous a donc semblé très

intéressant car la synthèse de dyades et triades avec un si faible écart de potentiel entre les deux entités redox serait, à notre connaissance, une première.

L'anion perchlorotriphénylméthyle PTM⁻ peut être facilement obtenu par déprotonation du perchlorotriphénylméthane (α -H PTM) à l'aide d'une base (Schéma 47).

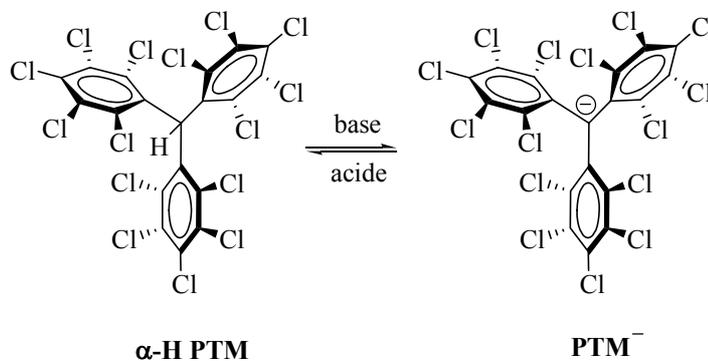
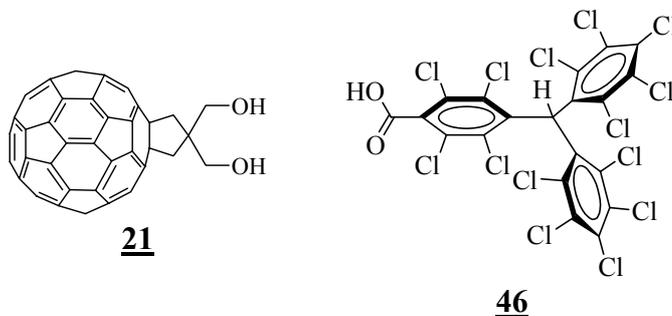


Schéma 47

La synthèse de l' α -H PTM a été mise au point antérieurement par le groupe de M. Ballester,¹⁸⁸ et optimisée plus tard par C. Rovira.¹⁹²

II. Synthèse des assemblages C₆₀-PTM

Cette partie sera consacrée à la synthèse d'assemblages entre le fullerène diol **21** et un dérivé du PTM porteur d'une fonction acide carboxylique **46** (PTMMC).



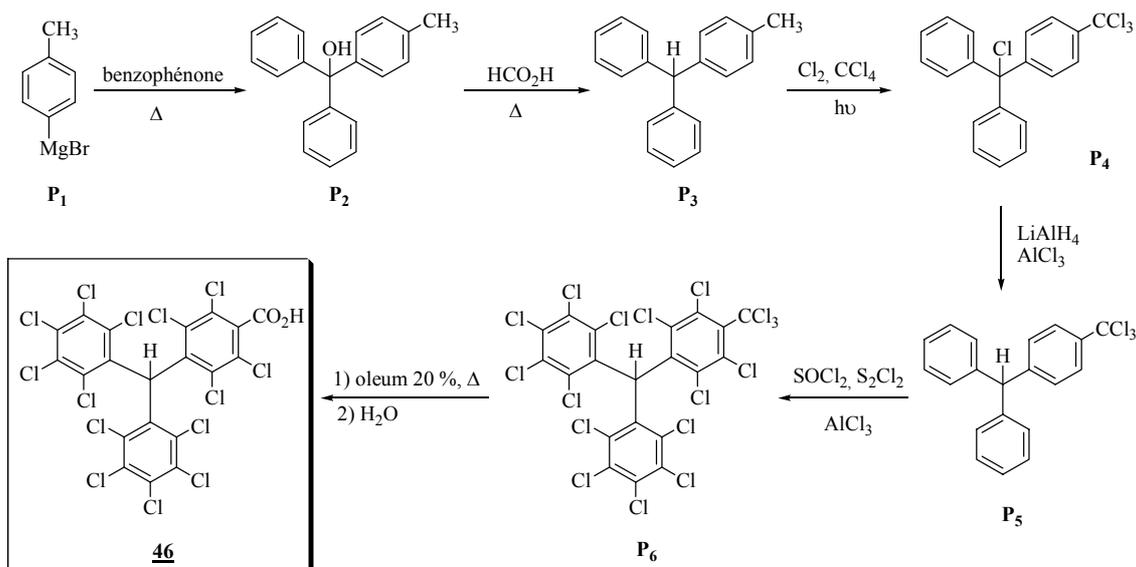
II.1 Description et synthèse des produits de départ

La synthèse du dérivé PTMMC **46** a déjà été décrite dans la littérature par le groupe de M. Ballester.¹⁹³ Cette synthèse a été réalisée par Daniel Maspoch,¹⁹⁴ au laboratoire ICMAB, selon le mode opératoire présenté dans le Schéma 48.

¹⁹² M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, O. Armet, *Synthesis* **1986**, 64-66.

¹⁹³ M. Ballester, J. Castaner, J. Riera, A. Ibanez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259-264.

¹⁹⁴ D. Maspoch, *Materiales Moleculares Nanoporosos Magnéticos*, **2004**, thèse de l'Universitat Autònoma de Barcelona, Espagne.

Schéma 48 : synthèse du dérivé PTMMC 46.

La préparation du dérivé PTMMC 46 a été réalisée par une voie de synthèse en six étapes, comprenant tout d'abord la formation puis la fonctionnalisation du squelette triphényle et enfin la chloration contrôlée de celui-ci.

Le squelette triphényle est obtenu en trois étapes. Le réactif de Grignard **P₁** va réagir avec la benzophénone pour conduire au dérivé **P₂**, isolé par cristallisation dans l'hexane. Cet alcool tertiaire **P₂** va réagir avec l'acide formique, à chaud, pour générer, le triphénylméthane **P₃**, isolé par chromatographie sur gel de silice.

Le squelette triphényle étant obtenu, il reste à effectuer la chloration des noyaux aromatiques et la transformation du groupe méthyle en groupe acide. La chloration du groupe méthyle se fait en présence de dichlore en irradiant le composé **P₃** en solution dans du tétrachlorure de carbone avec une ampoule de 500 W. Après cristallisation dans l'hexane, le dérivé **P₄** (dans lequel tous les atomes de carbone non aromatiques sont chlorés) est obtenu. La réduction sélective de l'atome de chlore du carbone central de l'espèce **P₄** avec AlCl₃-LiAlH₄ conduit au dérivé **P₅**. La perchloration du squelette tribenzénique se fait grâce au réactif de BMC¹⁹⁵ (SO₂Cl₂, AlCl₃ et S₂Cl₂) qui permet la chloration de tous les carbones aromatiques. Le composé **P₆** obtenu est purifié par cristallisation dans le tétrachlorure de carbone. L'hydrolyse finale du groupe trichlorométhyle du dérivé **P₆** se fait par action d'oléum à 20 % en chauffant, puis l'addition d'eau conduit au dérivé PTMMC 46 avec un rendement global de 7 %.

II.2 Formation des dérivés 48 et 49

Devant les meilleurs résultats obtenus en série TTF avec les chlorures d'acide, il a donc été envisagé de synthétiser le dérivé 47, obtenu facilement par action du chlorure de thionyle sur le dérivé 46, à reflux pendant 24 heures (Schéma 49).¹⁹⁶

¹⁹⁵ L. F. Fieser and, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, New York, N. Y., 1967. ; M. Ballester, C. Molinet, J. Castañer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4254-4258.

¹⁹⁶ M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3716-3720.

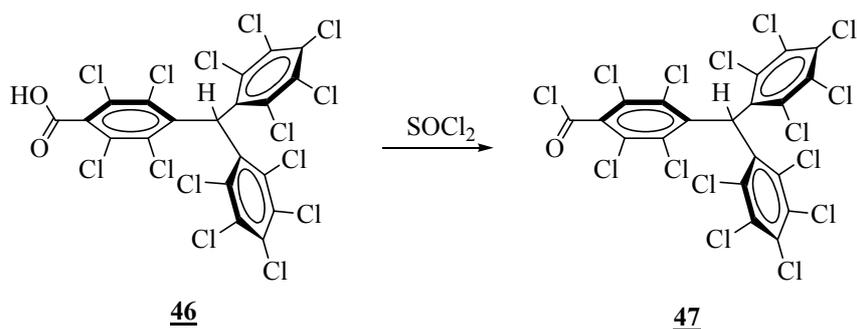
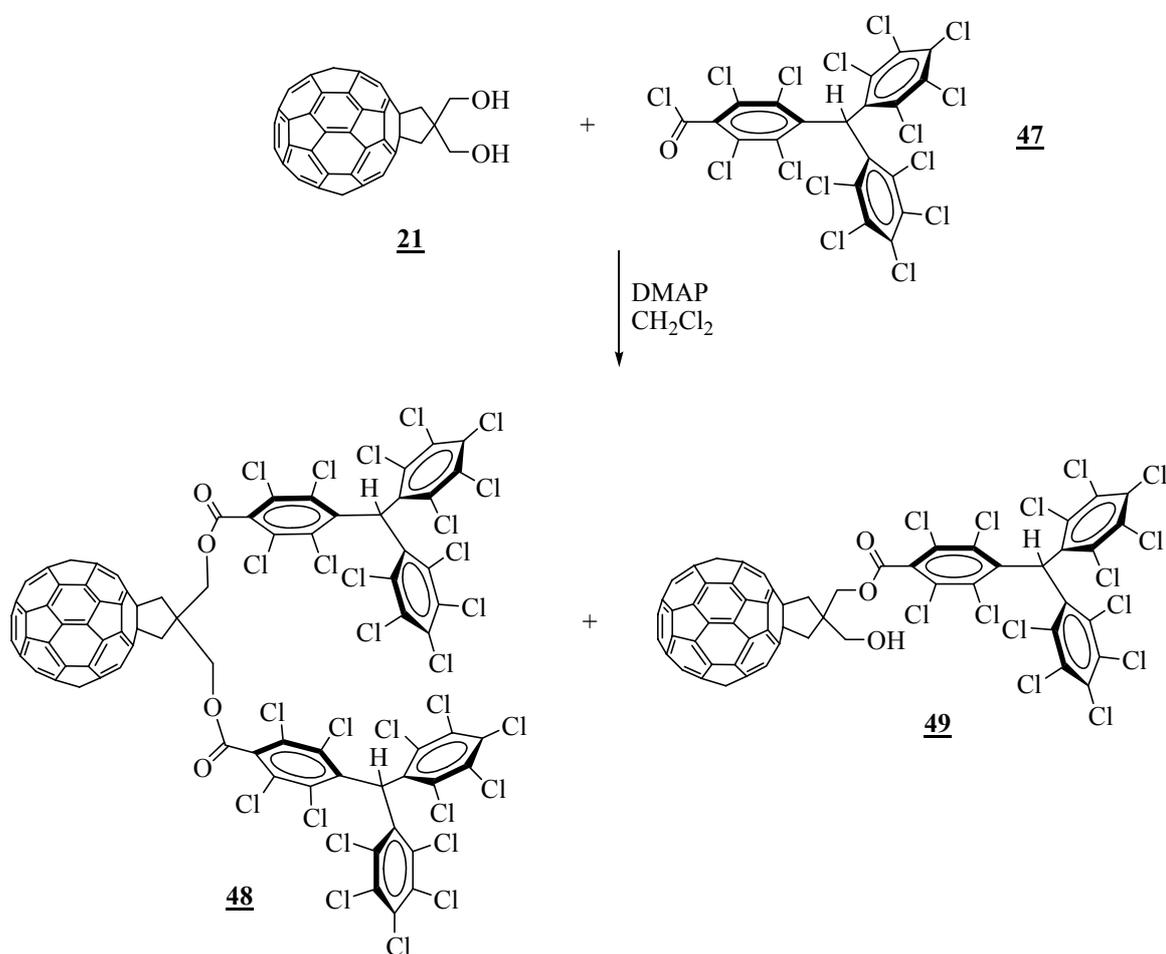


Schéma 49

Ce composé **47** a été engagé dans une réaction d'estérification avec le fullerène diol **21**, en présence de DMAP (Schéma 50).


 Schéma 50 : synthèse des dérivés **48** et **49**.

Les dérivés **48** et **49** ont été obtenus, en proportions variables, selon le nombre d'équivalents du dérivé **47** introduits lors de la réaction. Ils ont été facilement séparés par chromatographie sur gel de silice. Les meilleurs rendements obtenus sont respectivement de 38 % pour le dérivé **48** et de 6 % pour le dérivé **49**.

Il est à noter que la réaction du dérivé **21** avec 1.1 équivalents du dérivé **47** conduit, aussi, majoritairement au dérivé **48**. Ce résultat doit être dû à une meilleure solubilité du dérivé **49** par rapport au fullerène diol **21**, ce qui le rend plus réactif vis à vis du dérivé **47**.

Le dérivé **49** est un produit très intéressant grâce à la fonction alcool encore disponible permettant ainsi l'introduction d'une nouvelle entité.

Le dérivé **48** est constitué d'une entité C₆₀ (accepteur d'électrons) et de deux entités α-H PTM, espèces non électroactives. Les α-H PTM peuvent, par déprotonation, conduire aux anions PTM⁻, espèces électroactives (donneur d'électrons). Le produit **48** est ainsi un produit clé pour la formation de dyade et de triade.

II.3 Formation de la dyade **50** et de la triade **51**

Le dérivé **48**, possédant 2 α-H, a conduit aux composés **50** et **51** (Schéma 51) par déprotonation avec l'hydroxyde de tétrabutylammonium. L'addition d'un équivalent de base conduit quantitativement, après lavage à l'hexane par centrifugation, à la dyade **50** et un excès (2.5 éq) à la triade **51**. Cette réaction doit s'effectuer à l'abri de la lumière, car les anions PTM⁻ y sont sensibles.

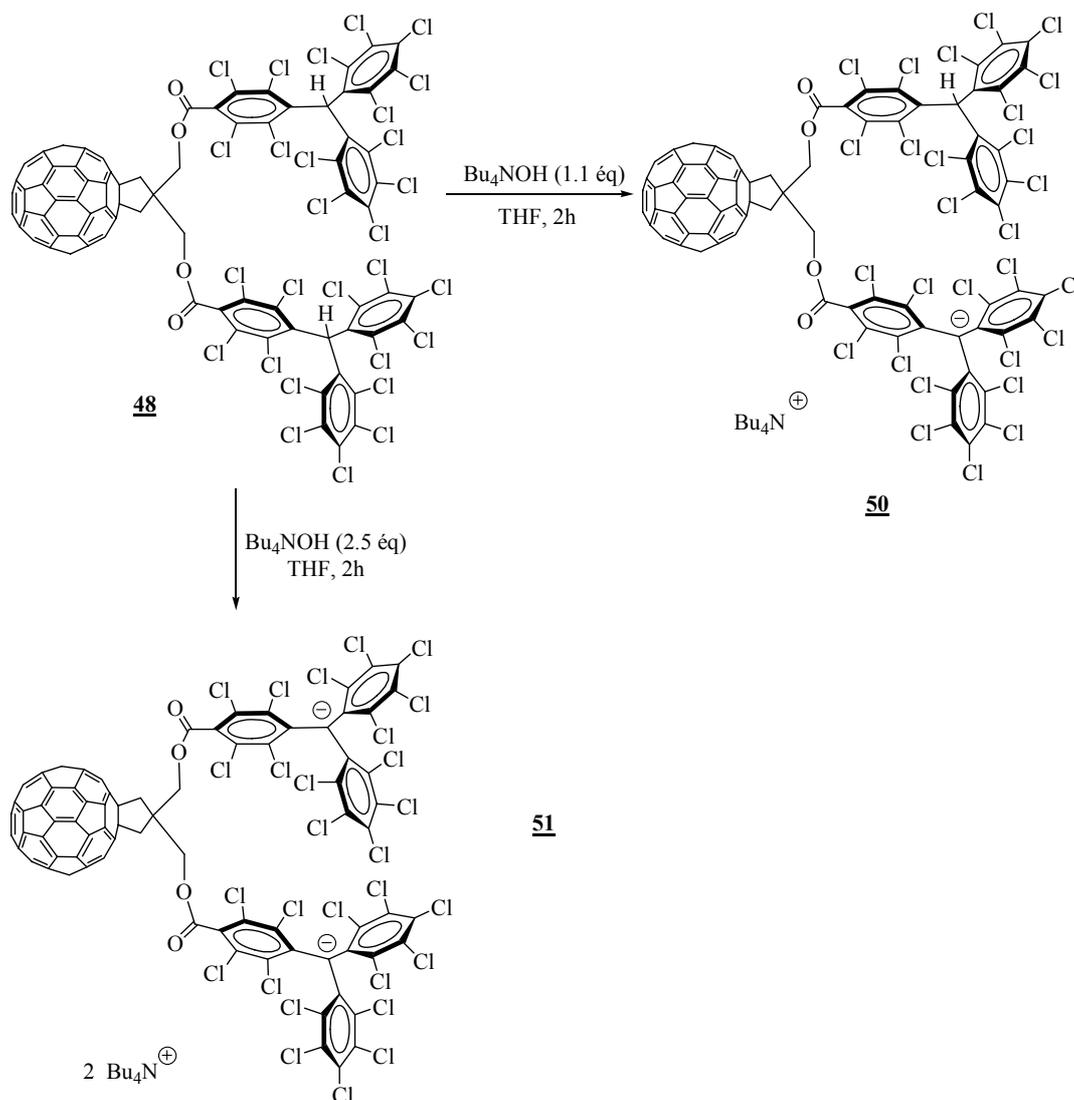


Schéma 51 : formation des dérivés **50** et **51**.

II.4 Formation du diradical **52**

Le dérivé diradicalaire **52** a été formé par oxydation du dianion **51**. Dans un premier temps, cette oxydation a été réalisée à l'aide du *p*-chloranil mais ne s'est pas avérée efficace. Le diradical **52** a finalement été formé quantitativement par oxydation du composé **51** avec du nitrate d'argent (Schéma 52).

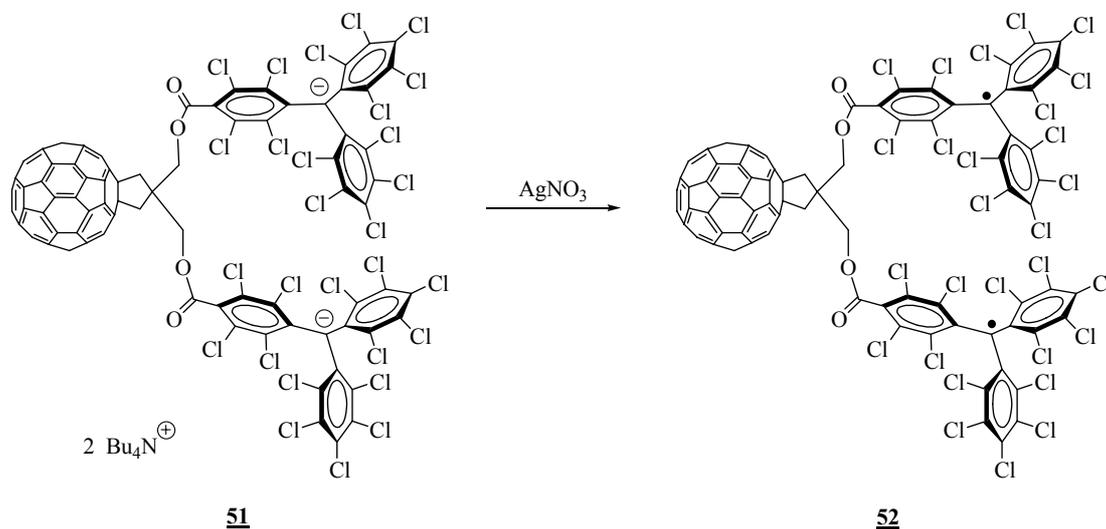


Schéma 52 : formation du diradical **52**.

Cette réaction d'oxydation a été suivie par spectroscopie UV-Vis. L'enregistrement de spectres UV-Vis successifs permet d'observer l'évolution du dérivé **51** en dérivé **52** (Figure 48).

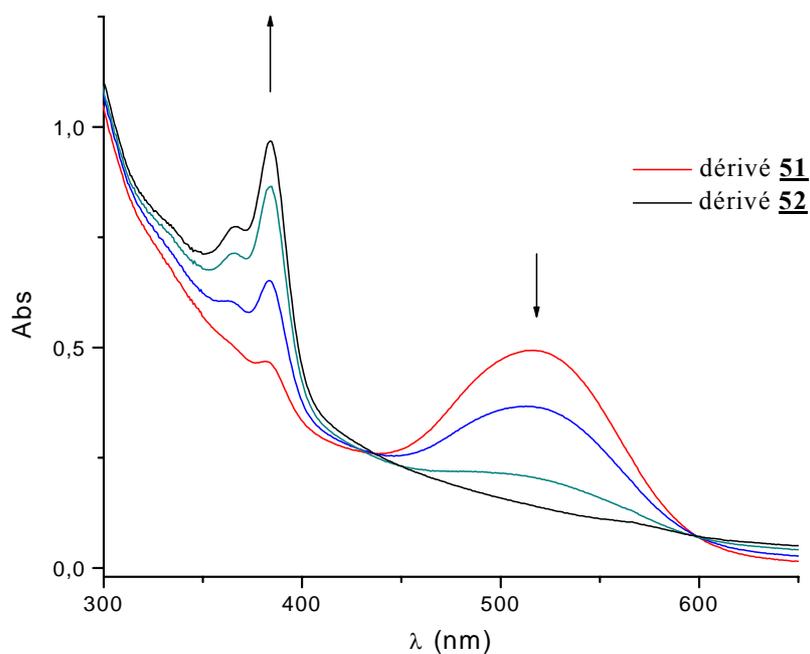


Figure 48 : suivi en spectroscopie UV-Vis de l'oxydation du dérivé **51** dans le dichlorométhane.

Sur ce spectre, nous observons la diminution de la bande d'absorption à 518 nm correspondant à l'anion PTM⁻ et l'augmentation des bandes à 364 et 384 nm dues à la formation progressive du diradical **52**. La présence de deux points isobestiques à 435 et 600 nm montre bien que la transformation s'effectue sans décomposition du produit de départ **51**.

Par cette méthode, nous avons formé une quantité faible de dérivé **52**, mais néanmoins suffisante pour son étude en spectroscopie RPE et UV.

III. Etudes physico-chimiques des composés

III.1 Spectroscopie RMN ¹H

Seuls les dérivés hydrogénés (α -H PTM) **48** et **49** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H (Figure 49).

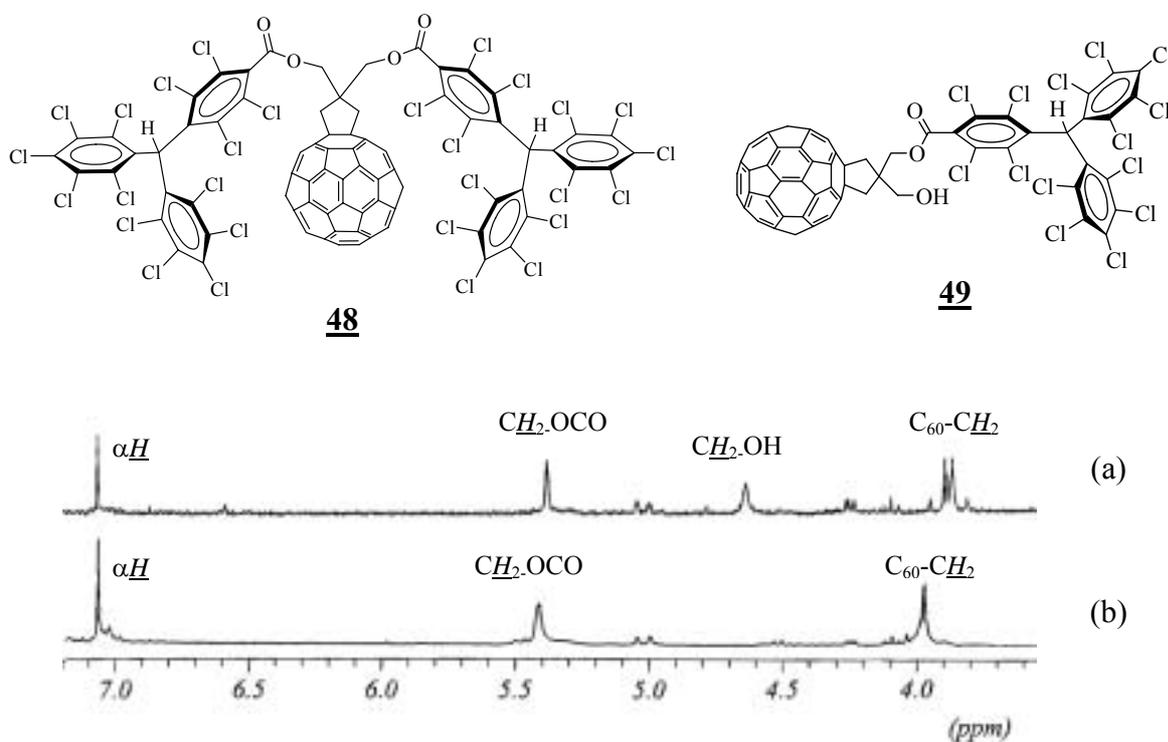


Figure 49 : spectres RMN ¹H (CDCl₃) du dérivé **49** (a) et du dérivé **48** (b).

Les protons α -H (du motif α -H PTM) des dérivés **48** et **49** ont des déplacements chimiques respectifs de 7.06 et 7.07 ppm. D'autre part, on peut noter sur ces spectres, une différence des signaux des CH₂ liés directement au cœur C₆₀ selon le nombre d'entités PTM greffées :

- le dérivé **48** possède deux motifs α -H PTM. Les deux CH₂ liés à C₆₀, ainsi que les deux CH₂ liés à la fonction ester, constituent respectivement deux groupes équivalents. Il en résulte alors en RMN ¹H deux singulets correspondants à ces deux types de CH₂ à 3.97 et 5.41 ppm respectivement (spectre (b)).

- le dérivé **49** contient un seul groupement α -H PTM, ce qui se répercute sur le signal des groupements CH₂ liés directement à C₆₀ qui résonnent désormais sous la forme d'un système AB, à 3.84 et 3.92 ppm, avec une constante de couplage $J = 13.7$ Hz. Les protons du CH₂ lié au motif OH et, ceux liés à la fonction ester, résonnent sous forme de singulet à 4.64 et 5.38 ppm respectivement (spectre (a)).

III.2 Spectroscopie UV-Vis

L'anion PTM⁻ et le radical PTM[•] donnent lieu à des transitions électroniques bien distinctes et possèdent des coefficients d'extinction molaire (ϵ) élevés (Tableau 14). La spectrophotométrie UV-Vis-NIR est donc une technique spectroscopique bien adaptée pour caractériser la présence de ces composés en solution.

	λ en nm (ϵ en L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
α -H PTM	220, 295, 321.
PTM ⁻	220, 283, 520 ($\epsilon \sim 30000$). ¹⁹³
PTM [•]	220, 283, 382 ($\epsilon \sim 36000$), 510 ($\epsilon \sim 1100$), 560 ($\epsilon \sim 1200$). ¹⁸⁸ Un épaulement de la bande à 382 nm est aussi observé.

Tableau 14 : bandes d'absorbance et coefficients d'extinction molaire les plus caractéristiques pour les dérivés du PTM.

Les spectres UV-Vis des dérivés **50** et **51** présentent la bande caractéristique de l'anion PTM⁻ à 518 nm. Les coefficients d'extinction molaire (ϵ) dans le THF sont indiqués dans le Tableau 15. Le dérivé **51**, contenant deux entités PTM⁻, présente bien un coefficient d'extinction molaire deux fois plus élevé que celui du dérivé **50**.

	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
50	32910
51	75000

Tableau 15 : coefficient d'extinction molaire des dérivés **50 et **51** à $\lambda = 518$ nm dans le THF.**

Par ailleurs, le dérivé **50** possède la bande caractéristique des mono-adduits de C₆₀ à 430 nm mais on ne peut pas observer la bande plus faible à 700 nm qui doit être masquée par la bande intense de l'anion PTM⁻. Pour le dérivé **51**, les bandes à 430 nm et 700 nm ne sont pas observables, masquées par la bande encore plus intense de l'anion PTM⁻.

D'autre part, les spectres de l'anion **50** et du dianion **51** ne présentent aucune bande d'absorption correspondant à une éventuelle interaction donneur-accepteur à l'état fondamental.

III.3 Spectrométrie de masse

Les composés **48** à **51** de haut poids moléculaire ont été caractérisés par spectrométrie de masse selon deux techniques d'ionisation.

➤ Ionisation en mode MALDI-TOF :

Les dérivés **48**, **49** et **50** ont été caractérisés par spectrométrie de masse MALDI-TOF. Les spectres de ces dérivés présentent les mêmes caractéristiques, seul l'exemple du dérivé **50** sera commenté.

L'amas isotopique observé pour le dérivé **50** (Figure 50) est bien identique aux distributions théoriques obtenues à partir de la formule brute $C_{105}H_9Cl_{28}O_4$ de celui-ci (Figure 51). L'apparence des pics est due aux effets de la distribution isotopique des atomes de chlore et de carbone.

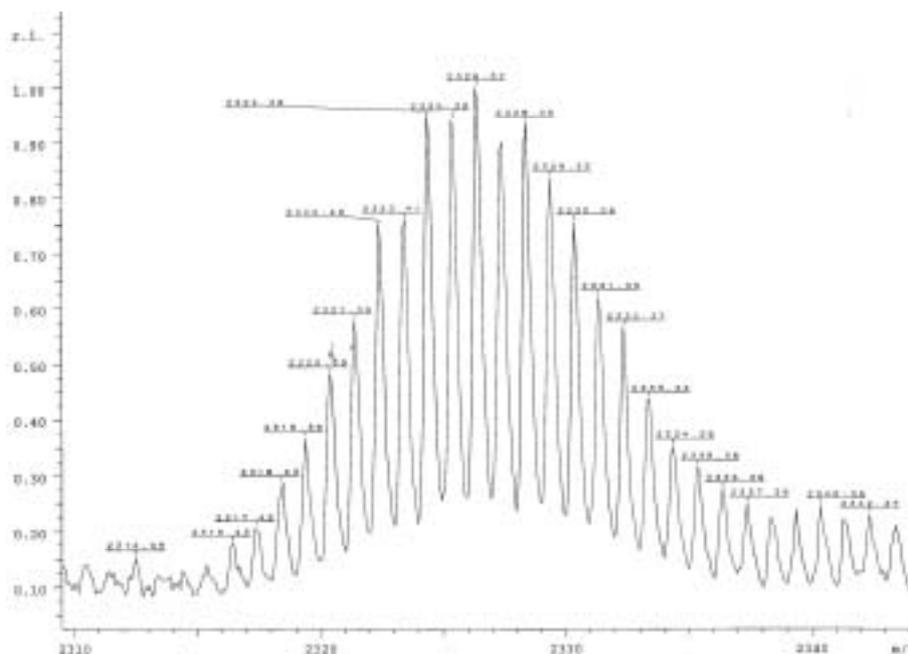


Figure 50 : spectre de masse (MALDI-TOF) expérimental du dérivé **50**.

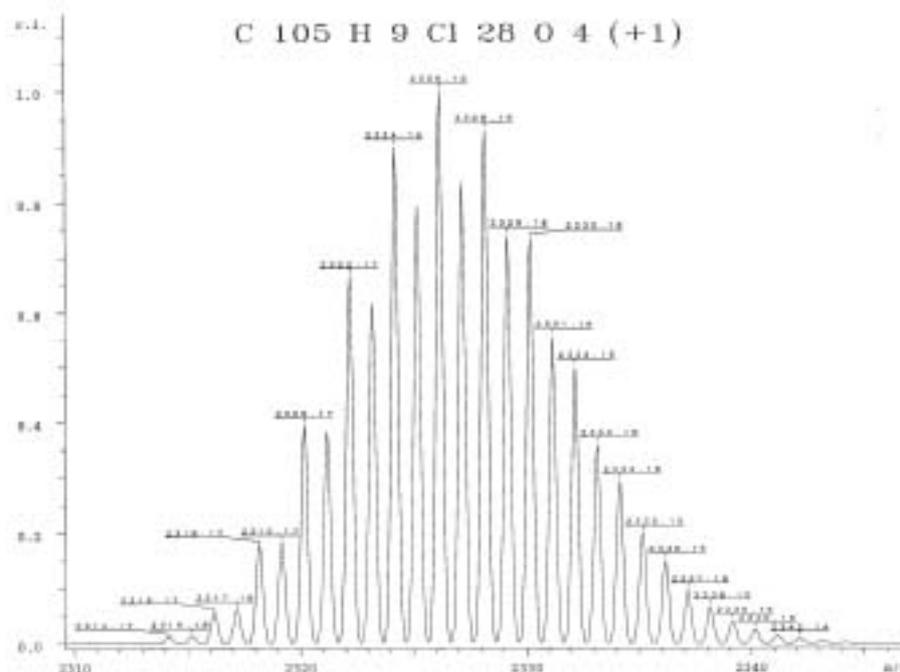


Figure 51 : spectre de masse théorique du dérivé **50**.

La présence d'atomes de chlore est également mise en évidence au travers des distributions isotopiques des fragments du dérivé **50** (Figure 52). On remarque la perte successive d'un et de deux atomes de chlore (perte de $m/z = 36$). La perte de deux atomes de chlore, qui semble être importante, est un phénomène connu dans la littérature.¹⁹⁷ Les radicaux triphénylméthyles ayant des atomes de chlore en position ortho des noyaux benzéniques, se dégradent photochimiquement par perte de deux atomes de chlore générant une structure de type fluorène, beaucoup plus stable.

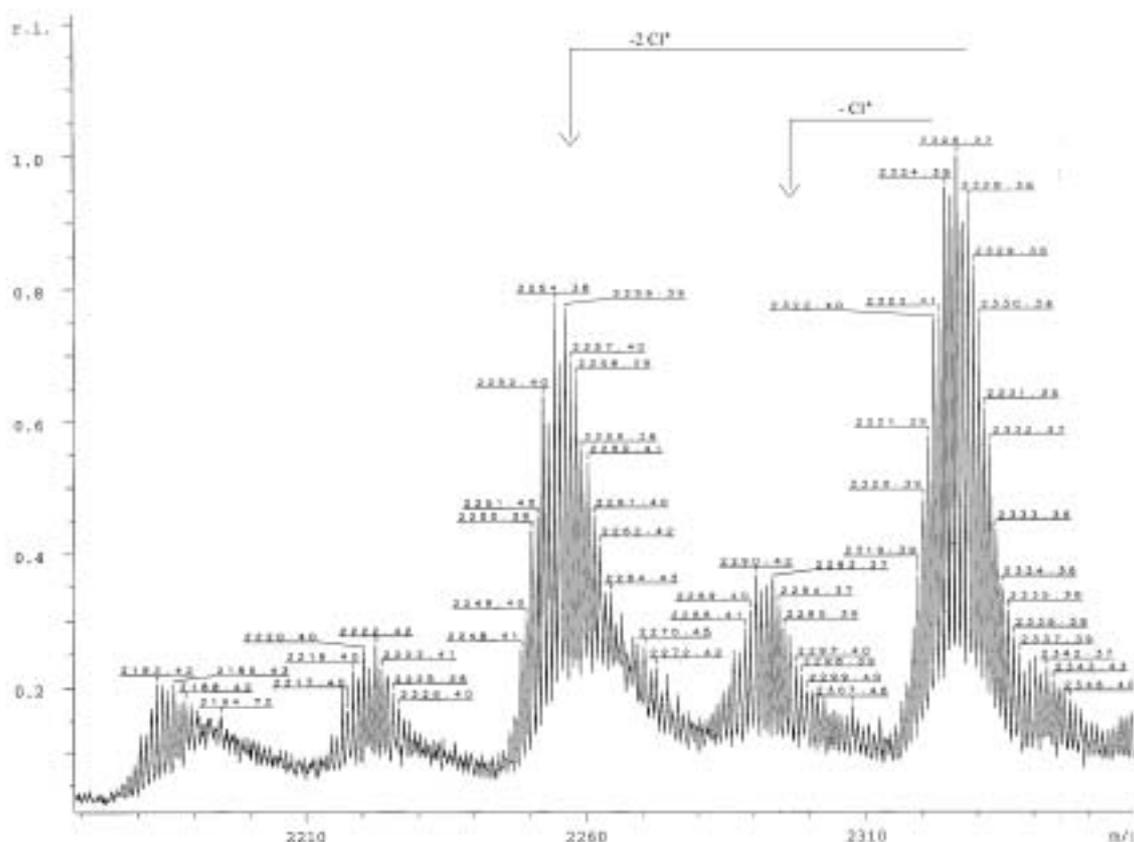


Figure 52 : spectre de masse (MALDI-TOF) expérimental du dérivé **50**.

➤ Ionisation en mode électrospray :

L'anion **50** et le dianion **51** ont été caractérisés en spectrométrie de masse (électrospray). L'amas isotopique observé pour le dianion **51**, identique aux distributions théoriques, est présenté Figure 50.

¹⁹⁷ M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, J. Pujadas, O. Armet, C. Onrubia, Y. Rio, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 770-778.

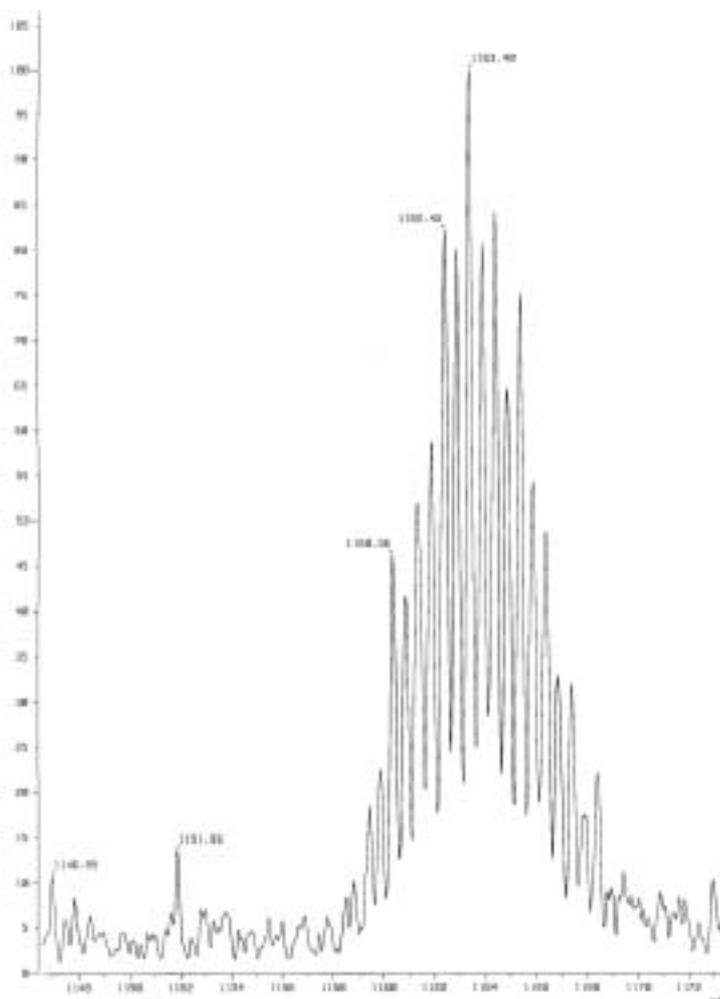
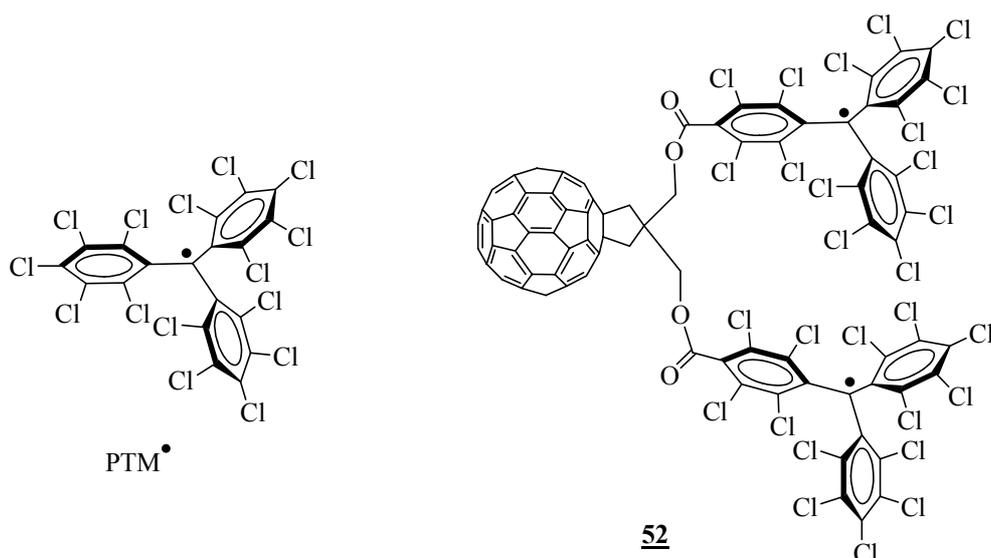


Figure 53 : spectre de masse (électrospray) du dérivé **51**.

III.4 Spectroscopie de fluorescence

Des études de spectroscopie de fluorescence sur les dérivés des radicaux PTM[•] ont été menées par le groupe de M. A. Fox.^{191,198} Le radical PTM[•] fluoresce alors que l'anion PTM⁻ ne fluoresce pas. L'étude du diradical **52** a été réalisée dans l'*o*-dichlorobenzène à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence en continue. Toutes les manipulations (remplissage de la cellule, dilutions...) ont été effectuées en boîte à gants.

¹⁹⁸ M. Canepa, M. A. Fox, J. K. Whitesell, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3886-3892.



Le radical PTM[•] ainsi que le dérivé 52 ont été excités à une longueur d'onde de 390 nm à des concentrations semblables (environ $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹). Les deux spectres obtenus sont superposés sur la Figure 54.

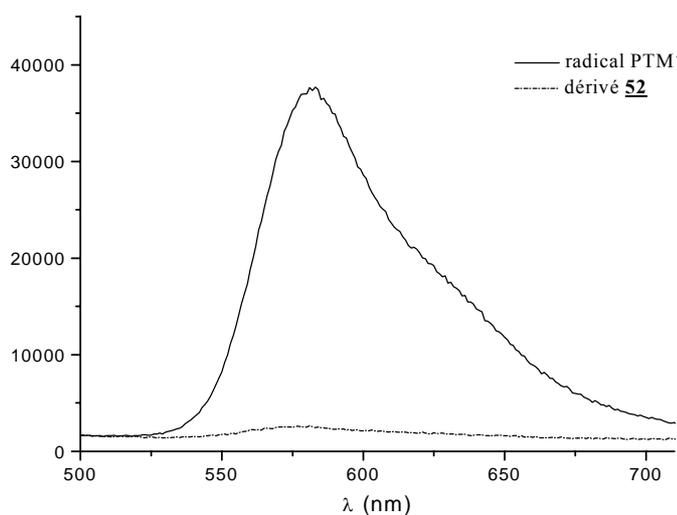


Figure 54 : spectre de fluorescence du radical PTM[•] et du dérivé 52.

On constate ainsi que l'intensité de fluorescence du dérivé 52 est beaucoup plus faible que celle du radical PTM[•], voire quasiment nulle, ce qui pourrait être dû à une extinction de fluorescence du radical PTM[•] due à la présence de C₆₀. Notons que dans ces conditions expérimentales, la fluorescence de C₆₀ ne s'observe pas.

Nous n'avons pas poursuivi ce travail de spectroscopie de fluorescence du fait de la très faible stabilité du radical PTM[•] sous irradiation. Il se détruit peu à peu, il est donc difficile d'analyser les résultats obtenus.

III.5 Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)

III.5.a Etude du dérivé biradicalaire 52

Afin de détecter une possible interaction entre les deux radicaux PTM[•], le spectre RPE du dérivé **52** a été réalisé dans un mélange dichlorométhane/toluène.

A température ambiante, le spectre du dérivé **52** (Figure 55) est similaire à celui d'un radical PTM[•]. Il présente un signal intense central ainsi que des signaux satellites faibles dus au couplage de l'électron libre avec les ¹³C (α et aromatique) en abondance naturelle. Cela indique que le couplage entre les deux centres radicalaires est inférieur à la constante de couplage avec les carbones aromatiques (a_{arom}) et avec le carbone α ($a_{\text{c}\alpha}$).

En accord avec la faible interaction entre les électrons, en solution congelée, aucune bande correspondant à un triplet n'est observée à H/2.

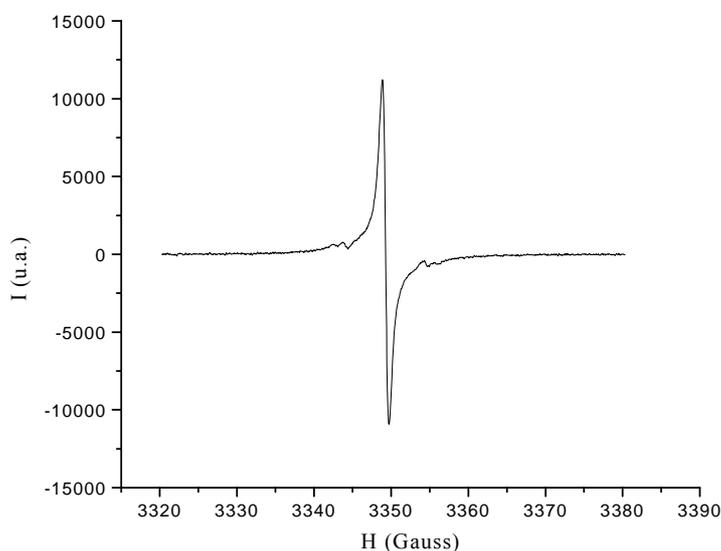
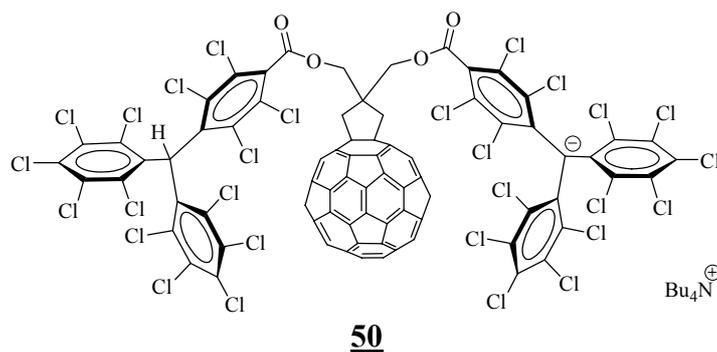


Figure 55 : spectre du dérivé **52**, $g = 2.0023$, $a_{\text{c}\alpha} = 30 \text{ G}$, $a_{\text{arom}} = 12 \text{ G}$.

III.5.b Etude du monoanion 50 en RPE sous irradiation

L'irradiation du monoanion **50** (en solution dans le benzonitrile) a été réalisée avec une source d'illumination ORIEL INSTRUMENTS modèle 66041 munie d'une lampe à arc de mercure de 500 Watts qui irradie dans le spectre UV-Vis (200 à 2300 nm), adaptée à la cavité optique Bruker 4104 OR pour pouvoir ainsi réaliser les spectres de RPE en même temps que l'irradiation.



Comme attendu pour un dérivé diamagnétique, le dérivé **50** ne présente aucun signal en RPE. Cependant, quand il est soumis à une irradiation, il apparaît un signal qui augmente avec le temps jusqu'à atteindre une intensité maximale après 35 minutes d'irradiation (Figure 56). Le signal est centré à $g = 2.0029$ et possède une largeur de raie de 1.3 Gauss, paramètres caractéristiques du radical PTM[•].

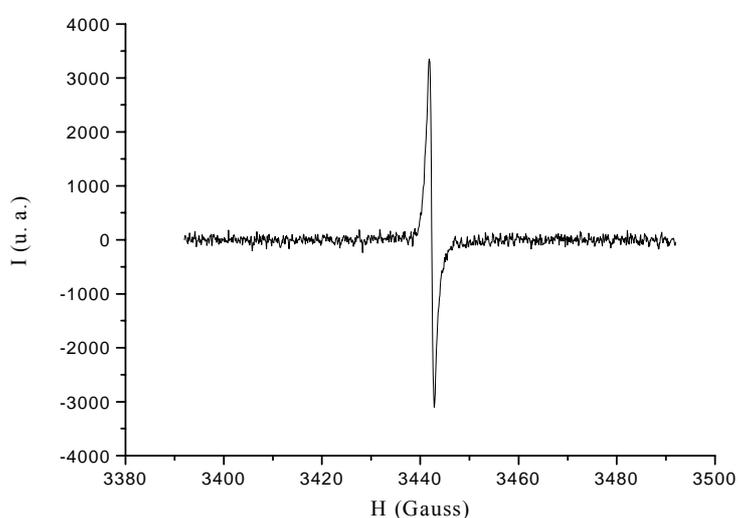


Figure 56 : spectre RPE du dérivé **50 obtenu après 35 minutes d'irradiation.**

Ces résultats sont à corréliser avec d'autres résultats réalisés dans les mêmes conditions d'irradiation pour des composés modèles en solution dans le benzonitrile :

- l'irradiation de l'anion PTM⁻ conduit à la formation du radical PTM[•] qui se dégrade ensuite très rapidement entraînant la disparition rapide de son signal en RPE ;
- l'irradiation du radical PTM[•] entraîne sa dégradation et conduit directement à une diminution de l'intensité de son signal ;
- l'irradiation de C₆₀ seul ne donne aucun signal ;
- l'irradiation d'un mélange équimolaire C₆₀/PTM⁻ donne les mêmes résultats que l'irradiation de l'anion PTM⁻ seul.

La variation de l'intensité du signal en RPE sous irradiation du dérivé **50** et de l'anion PTM⁻, en fonction du temps, est représenté Figure 57.

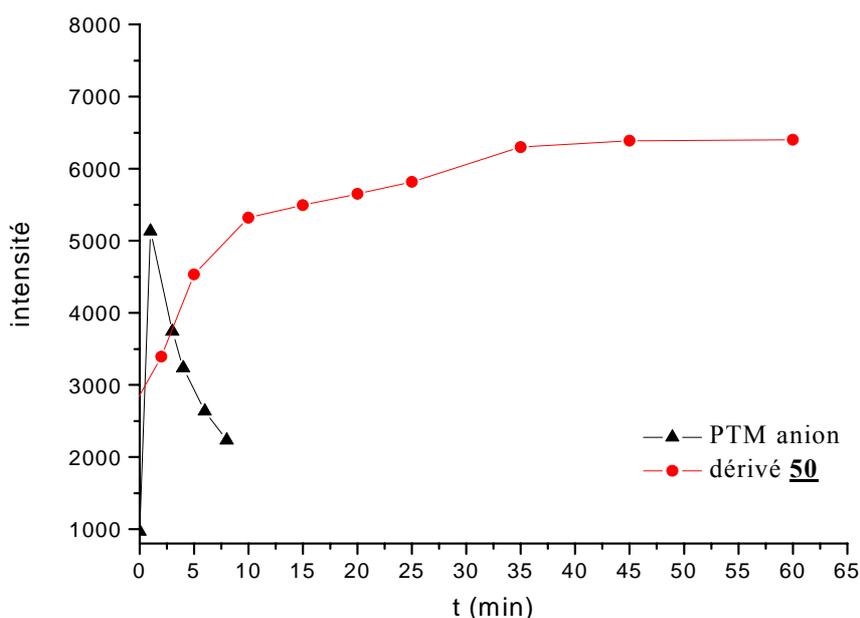


Figure 57 : évolution dans le temps du signal en RPE du dérivé **50** et de l'anion PTM[•] sous irradiation.

De manière intéressante, le dérivé **50** qui contient une unité anion PTM[•] liée au C₆₀ a un caractère particulier. C'est la présence de l'unité C₆₀ qui provoque ce comportement et qui donne lieu à la stabilisation du radical PTM[•] formé. On peut donc considérer qu'il existe un type de transfert d'énergie à l'état excité qui rend différent le processus de désactivation de l'état excité du composé **50** en comparant avec le radical PTM[•] non substitué par une entité C₆₀.¹⁹¹ Ce phénomène corrèle avec les études réalisées en spectroscopie de fluorescence avec le dérivé **52**. Des études supplémentaires sont en cours.

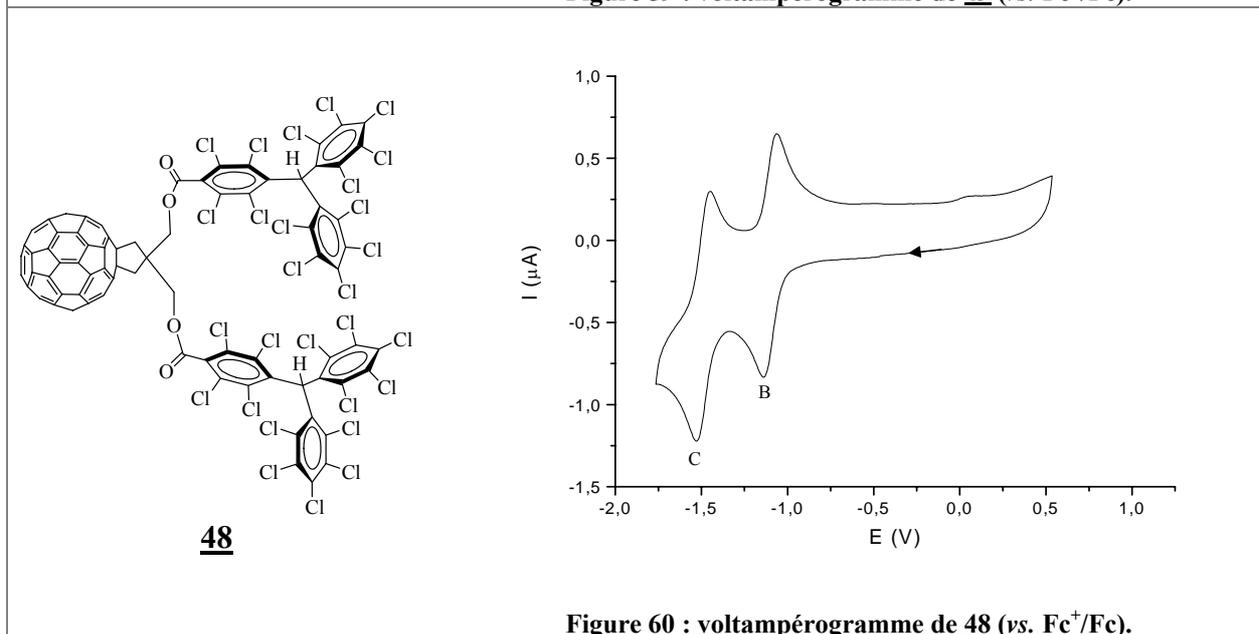
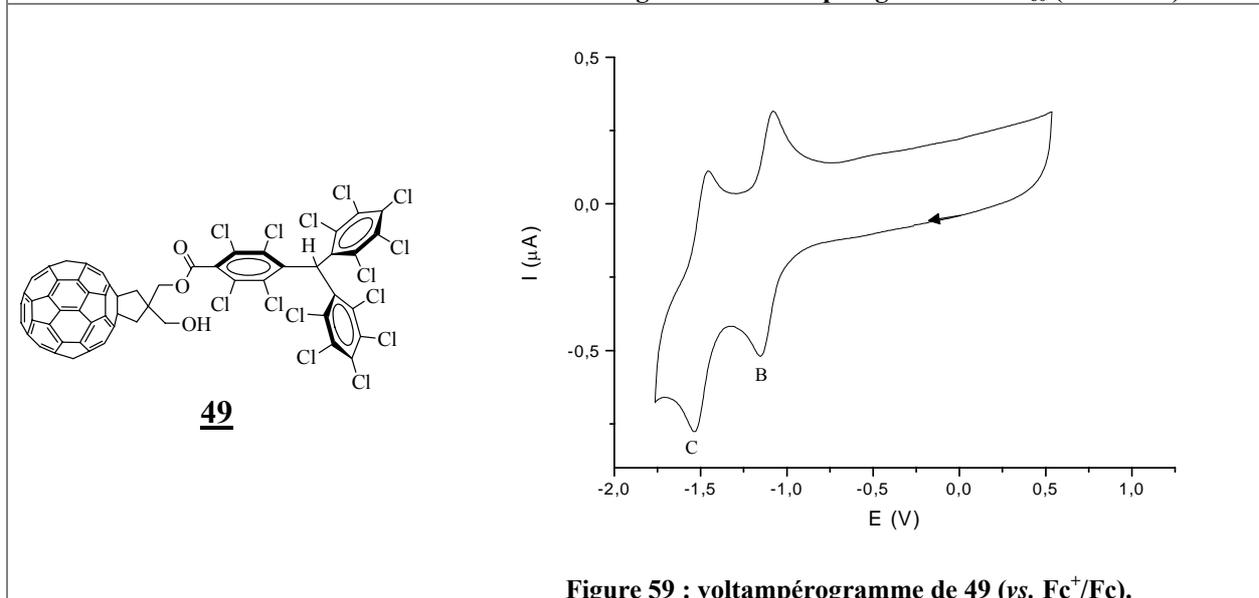
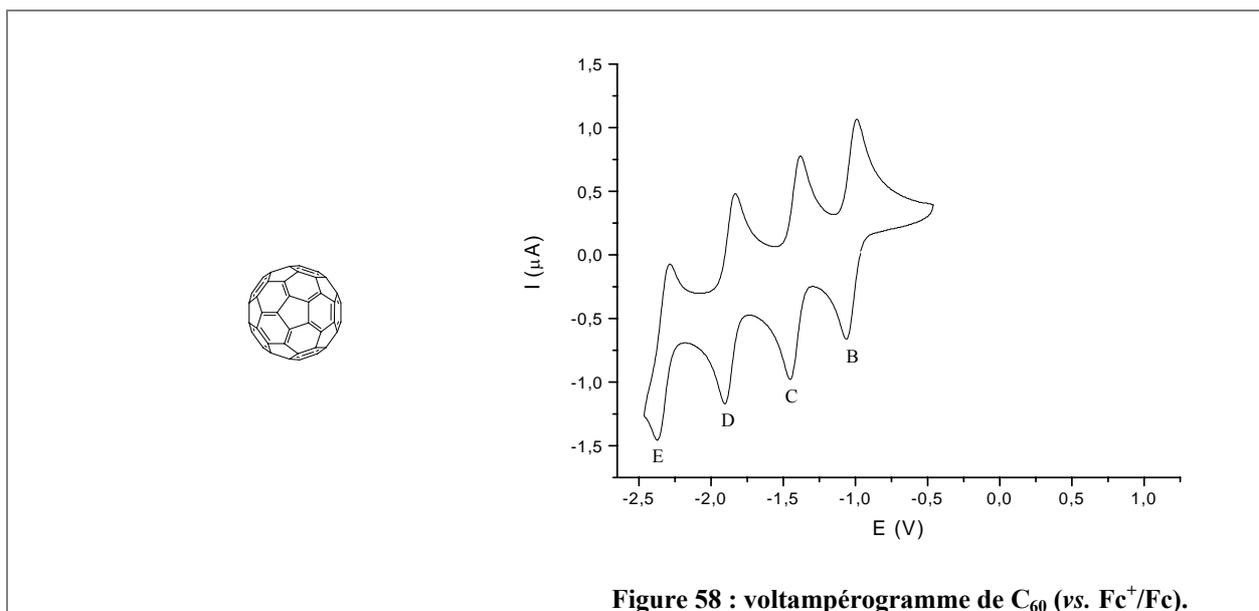
III.6 Etude électrochimique

III.6.a Voltampérométrie cyclique des composés **48**, **49**, **50** et **51**

Les dérivés ont été étudiés en boîte à gants à une concentration comprise entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, en présence de *n*Bu₄NPF₆ (0.1 mol.L⁻¹) comme électrolyte support. L'électrode de travail, comme la contre-électrode, sont en platine. L'électrode de référence est une pseudo-référence (fil d'argent plongeant dans une solution d'électrolyte confiné dans une jonction) calibrée par rapport au couple Fc⁺/Fc. Une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ a été généralement utilisée.

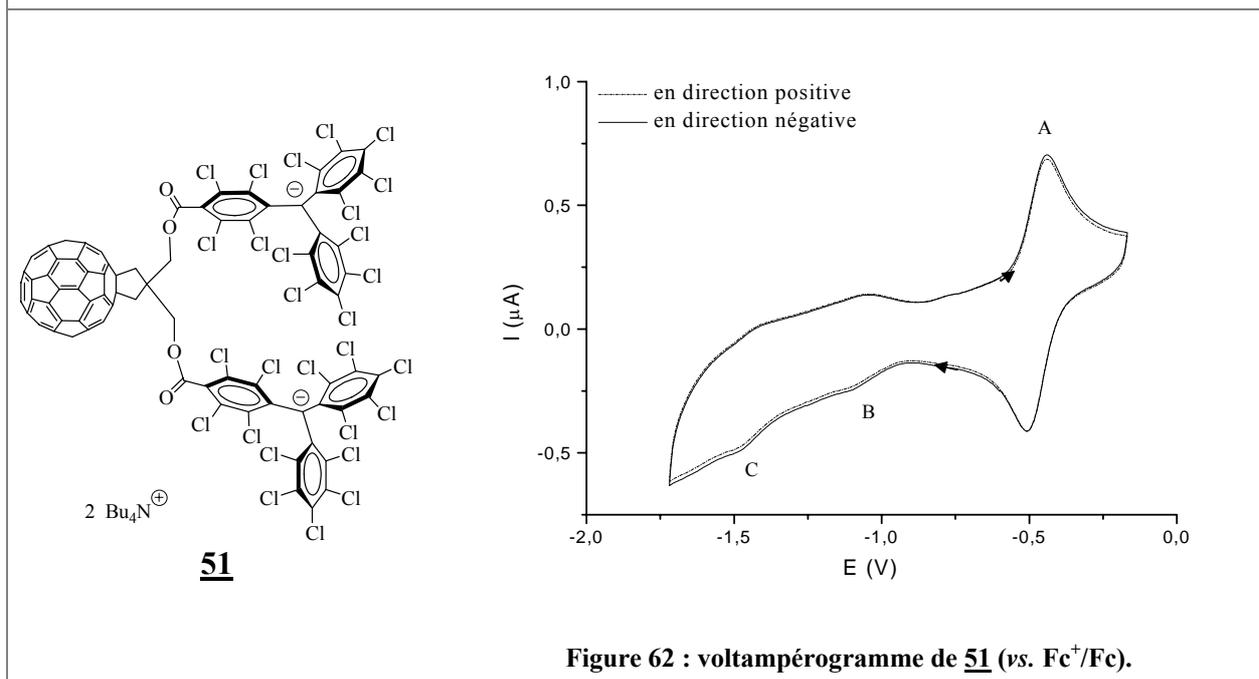
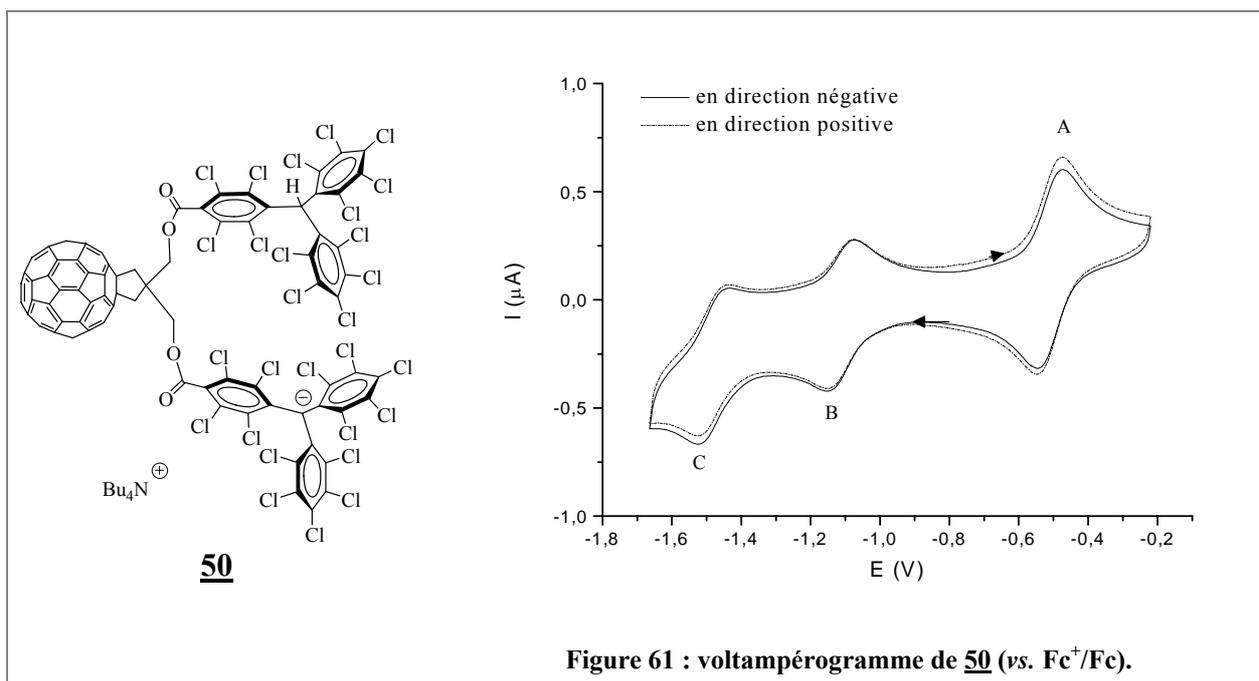
Les voltampérogrammes cycliques des dérivés **48**, **49**, **50**, **51**, ont été réalisés dans un mélange *o*-dichlorobenzène/acétonitrile (95/5).

Les voltampérogrammes cycliques de C₆₀ et des dérivés **48** et **49** sont présentés ci après.



Comme attendu, l'entité α -H PTM n'étant pas électroactive, les voltampérogrammes obtenus pour les dérivés **48** et **49** (respectivement Figure 59 et Figure 60) ne possèdent donc aucune espèce oxydable. Les vagues de réduction observées (B, C) correspondent à la formation réversible de $C_{60}^{\bullet-}$ et C_{60}^{2-} . Les potentiels redox $E_{1/2}$ sont résumés dans le Tableau 16 et sont ceux attendus pour des dérivés monosubstitués de C_{60} , c'est à dire un peu plus négatif que ceux de C_{60} .

Les voltampérogrammes de l'anion **50** et du dianion **51** ont été réalisés dans les mêmes conditions et ils ont été enregistrés en partant en direction positive (en pointillée) et en partant en direction négative (Figure 61 et Figure 62). Les allures obtenus dans les deux cas sont similaires.



Contrairement à son homologue protonné α -H PTM, l'anion PTM⁻ est une espèce électroactive. Par conséquent, le voltammogramme du dérivé **50** se caractérise par trois vagues réversibles : l'oxydation de l'anion PTM⁻ (A) et les deux réductions successives de C₆₀ (B, C).

Les potentiels redox sont résumés dans le Tableau 16. Les résultats montrent que les potentiels redox de l'accepteur C₆₀ ne varient pas. Cette indépendance semble indiquer qu'il n'existe pas d'interaction intramoléculaire de type donneur-accepteur dans ces assemblages.

	E _{ox}	E _{red} ¹	E _{red} ²	E _{red} ³	E _{red} ⁴
C ₆₀	-	-1.03	-1.42	-1.87	-2.33
PTM⁻	-0.54	-	-	-	-
49	-	-1.12	-1.50		
48	-	-1.10	-1.49		
50	-0.51	-1.11	-1.48		
51	-0.52	-	-	-	-

Tableau 16 : potentiels E_{1/2} en volts vs. Fc⁺/Fc, *o*-DCB/CH₃CN (95/5), Pt, 100 mV.s⁻¹.

Comme les oxydoréductions de C₆₀ et de l'anion PTM⁻ seuls en solution sont monoélectroniques, nous nous attendons à observer un comportement électrochimique analogue pour les composés donneur-accepteur **50** et **51**. Par conséquent, le rapport des intensités de l'oxydation de l'anion PTM⁻ et de la première réduction de C₆₀ doit être égal à 1 pour le composé **50** et égal à 2 pour le composé **51**. Rappelons que le coefficient de diffusion est identique en direction positive et en direction négative car nos composés sont à la fois oxydable (partie donneur) et réductible (partie accepteur).

Expérimentalement, ce rapport est inférieur à 1 (~0.7) pour le composé **50** et tend vers 0 pour le composé **51**.

Afin d'étudier ce phénomène, nous avons fait varier la concentration analytique de la solution, la vitesse de balayage, la nature de l'électrode de travail (platine, or et carbone vitreux) et le solvant (dichlorométhane et THF). Dans toutes ses conditions, la perte d'électroactivité de la partie C₆₀ a toujours été observée pour le dérivé **51**.

Au bilan, le phénomène semble être "indépendant" :

- de la concentration (excluant un phénomène intermoléculaire),
- de la nature de l'électrode (excluant un phénomène d'adsorption à l'électrode),
- du solvant.

Ce phénomène est par contre très sensible à la charge portée par la molécule : plus il y a de charges négatives sur la molécule et plus les pics de réduction de C₆₀ sont de faibles intensités voir inexistants pour le dérivé **51** (Figure 63).

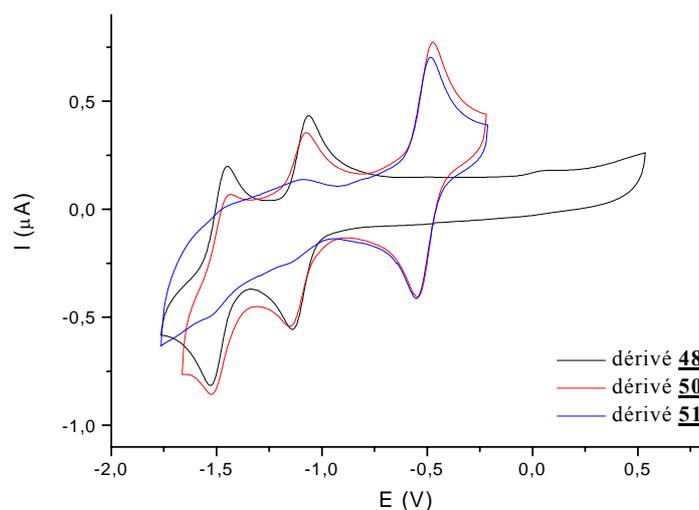
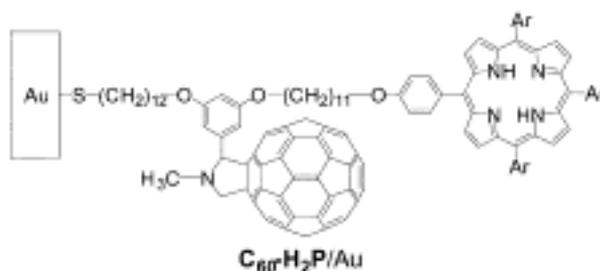


Figure 63 : voltampérogrammes des dérivés **48**, **50** et **51** (vs. Fc^+/Fc), *o*-DCB/ CH_3CN (95/5), Pt, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.6.b Le phénomène observé est-il dû à un encombrement stérique ?

Dans la littérature, plusieurs exemples de macromolécules ont été publiés où les propriétés électrochimiques de l'unité centrale sont affectées par les groupes dendritiques liés autour de celle-ci.

La non réversibilité de C_{60} peut être notée quand celui-ci se retrouve au centre d'un système relativement encombré. Par exemple, la réponse électrochimique de l'entité C_{60} n'est pas réversible pour $\text{C}_{60}\text{-H}_2\text{P}/\text{Au}$.



Ce comportement irréversible de C_{60} a été rationalisé par l'inaccessibilité électrochimique de l'unité C_{60} profondément « peu accessible » dans $\text{C}_{60}\text{-H}_2\text{P}/\text{Au}$.¹⁹⁹

La non réversibilité d'une unité centrale dans un système volumineux a aussi été notée dans les systèmes présentés ci-dessous (Figure 64). Il s'agit d'un centre métallique (cuivre) entouré de C_{60} . De plus, ils présentent une diminution de l'intégration de la vague d'oxydation en fonction de l'encombrement du centre métallique électroactif.²⁰⁰

¹⁹⁹ H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2034-2040.

²⁰⁰ N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, V. Vicinelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3730-3733.

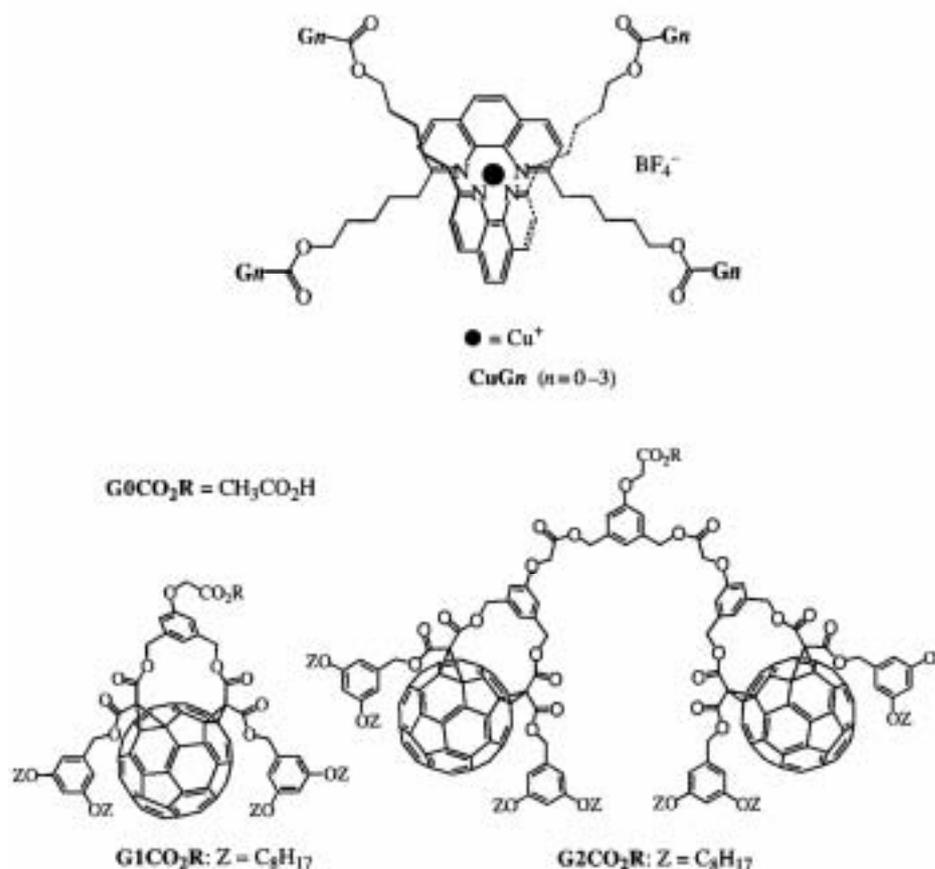


Figure 64

Dans le voltammogramme du composé G1CO₂R, l'amplitude de la vague de réduction de C₆₀ devrait être 4 fois plus grande que celle d'oxydation du Cu. L'expérience montre que l'amplitude du pic d'oxydation est plus petit que prévu. De plus, l'oxydation du métal devient irréversible, ce qui indique une diminution du taux de transfert électronique, phénomène déjà observé pour d'autres cœurs électroactifs dans un dendrimère. Cela suggère que les unités encombrantes C₆₀ autour du cuivre empêchent partiellement son approche sur la surface de l'électrode et, en conséquence, l'oxydation du noyau central ne peut pas être accomplie dans l'échelle de temps de la mesure du voltammogramme. L'oxydation électrochimique du cuivre n'est plus observée avec des dendrimères de générations plus élevées comme CuG2.

Dans le groupe de Komatsu,²⁰¹ des systèmes G_nC₆₀H (Figure 65) ont montré que l'augmentation du nombre de génération du dendrimère avait pour influence de diminuer graduellement l'intensité des pics.

²⁰¹ Y. Murata, M. Ito, K. Komatsu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2009-2020.

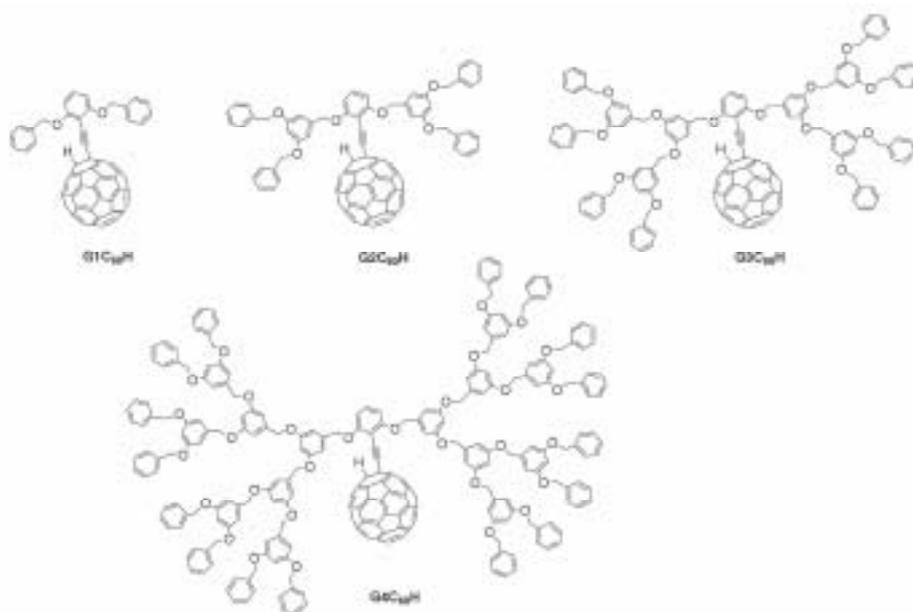
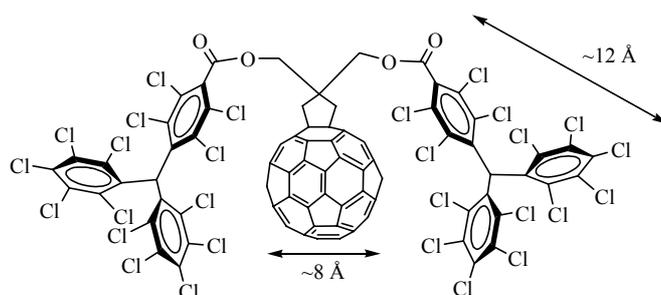


Figure 65

L'encombrement du cœur central est si efficace dans certains cas que le transfert de charge ne peut pas être détecté dans des conditions de mesures de voltampérométrie cyclique classiques. L'effet de la cinétique apparaît comme une sérieuse limitation pour la détermination des caractéristiques redox de dendrimère volumineux.

Ce phénomène observé dans nos composés peut-il s'expliquer par un encombrement stérique ? Les PTM sont des molécules relativement encombrantes, avec un diamètre d'environ 12 Å. Il serait donc envisageable que l'accès au C₆₀ situé entre deux entités PTM soit difficile (Figure 66).


 Figure 66 : représentation du dérivé **48**.

Néanmoins, dans le voltammogramme du dérivé **48** les vagues de réduction correspondant au C₆₀ sont observables. Il n'y a donc aucun problème d'accessibilité au C₆₀ malgré la présence de deux espèces α -H PTM neutres. C'est seulement lorsque les PTM sont déprotonés (présence alors d'une charge négative et d'une espèce électroactive) que l'intensité des vagues de réduction de C₆₀ diminue jusqu'à la disparition des vagues pour le dérivé **51** contenant deux anions PTM⁻.

III.6.c Etude en couche mince du dérivé **51** dans l'*o*-dichlorobenzène

L'accessibilité au cœur de la molécule, à C₆₀, semble plus difficile en présence de l'anion PTM⁻. Il a été montré que la voltampérométrie cyclique sur couche mince peut être une alternative efficace pour l'étude des composés dendrimériques.²⁰² En effet, la voltampérométrie cyclique en couche mince (TLCV) permet de s'affranchir des phénomènes de diffusion et d'étudier les éventuelles réactions chimiques lentes couplées au transfert électronique. C'est également un bon outil pour tester la stabilité électrochimique des composés car la durée d'une expérience de TLCV est assez longue.

La Figure 67 présente les voltammogrammes caractéristiques du dérivé **51** en diffusion semi-infinie (a) et en couche mince (b).

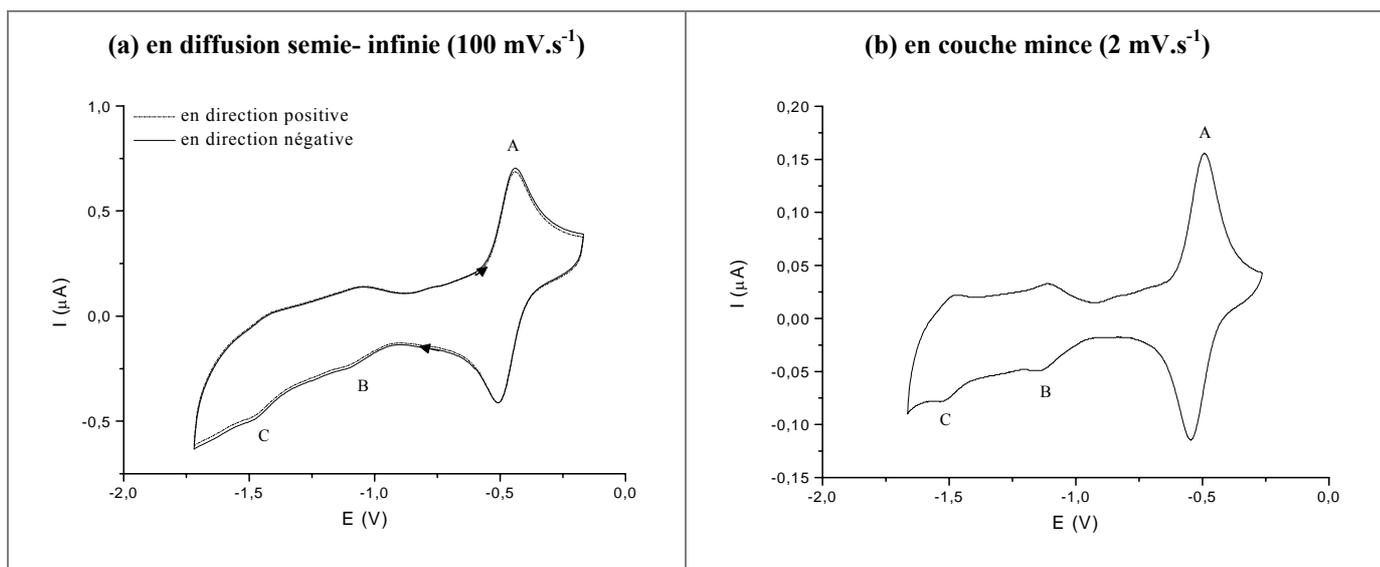


Figure 67 : voltammogramme de **51** (vs. Fc⁺/Fc), *o*-DCB/CH₃CN (95/5), Pt.

L'obtention du voltammogramme en couche mince montre que le dérivé **51** est stable électrochimiquement. Les vagues de réduction de C₆₀ sont désormais visibles mais toujours de très faible intensité. Les potentiels estimés (vs. Fc⁺/Fc) sont les suivants : -1.12 et -1.50 V, similaires à ceux obtenus pour le dérivé **50** (Tableau 16).

Le rapport des intensités de l'oxydation des PTM⁻ et de la première réduction du C₆₀ est plus important en couche mince qu'en diffusion semi-infinie.

Même en s'affranchissant des phénomènes de diffusion, l'intensité des vagues de réduction de C₆₀ sont très faibles pour le dianion **51**. Le phénomène observé ne semble donc pas avoir les mêmes causes que celles constatées sur les dérivés C₆₀ encombrés de bras dendrimériques de la littérature.

²⁰² Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, D. Felder, E. Levillain, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 2830-2831.

IV. Etudes de déprotonation/protonation

Différentes expériences ont été menées afin de prouver que le phénomène observé en électrochimie est bien dû à la présence de l'anion PTM⁻ et donc à la présence de charges négatives.

IV.1 Acidification suivie par spectroscopie UV-Vis du dérivé **50**, puis sa déprotonation

L'acidification du dérivé **50** (en solution dans du tétrahydrofurane) par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (Schéma 53) a été étudiée en spectroscopie UV-Vis.

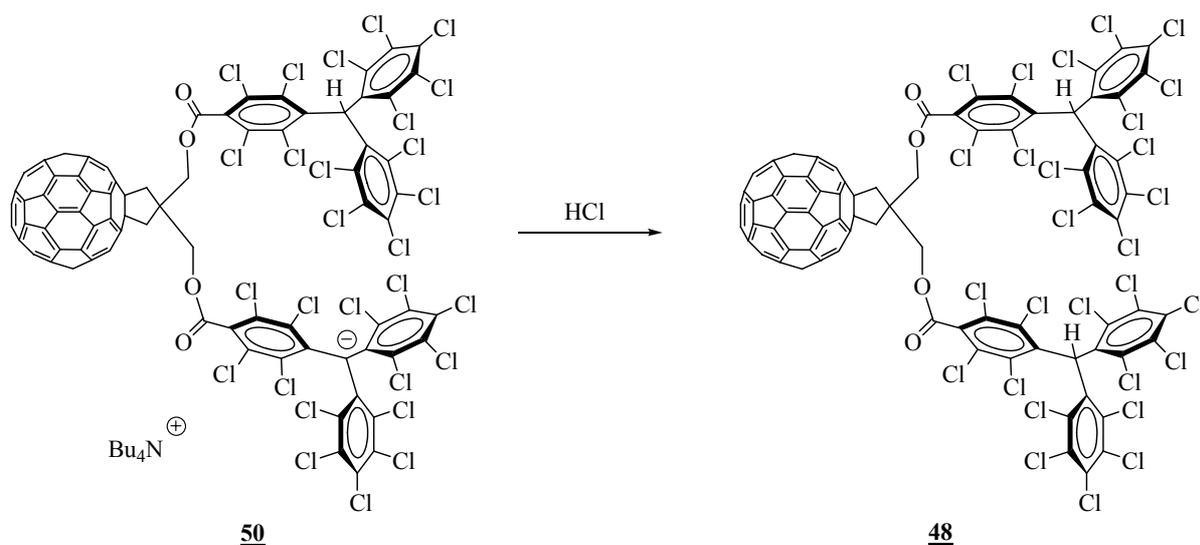


Schéma 53 : acidification du dérivé **50**.

L'ajout successif de HCl conduit à :

- une diminution de la bande d'absorption caractéristique de l'anion PTM⁻ située à 518 nm.
- une augmentation inattendue de la bande d'absorption caractéristique du radical PTM[•] située à 383 nm (due à l'oxydation partielle du dérivé **50** en espèce radicalaire). Cette oxydation peut être due à un agent oxydant comme l'oxygène ou le chlore présent dans la solution d'HCl.

Afin de vérifier si la réaction est réversible, nous avons ensuite ajouté des quantités connues de base (*t*-BuOK). Nous observons alors le phénomène inverse :

- une augmentation de la bande d'absorption caractéristique de l'anion PTM⁻ située à 518 nm.
- une diminution de la bande d'absorption caractéristique du radical PTM[•] située à 383 nm due à la réduction du PTM radical par l'ion *t*-BuO⁻.

Le schéma en trois dimensions (Figure 68) présente à la fois l'addition d'acide sur l'anion **50** (courbes violette à bleue) puis l'addition d'une base (courbes verte à rouge).

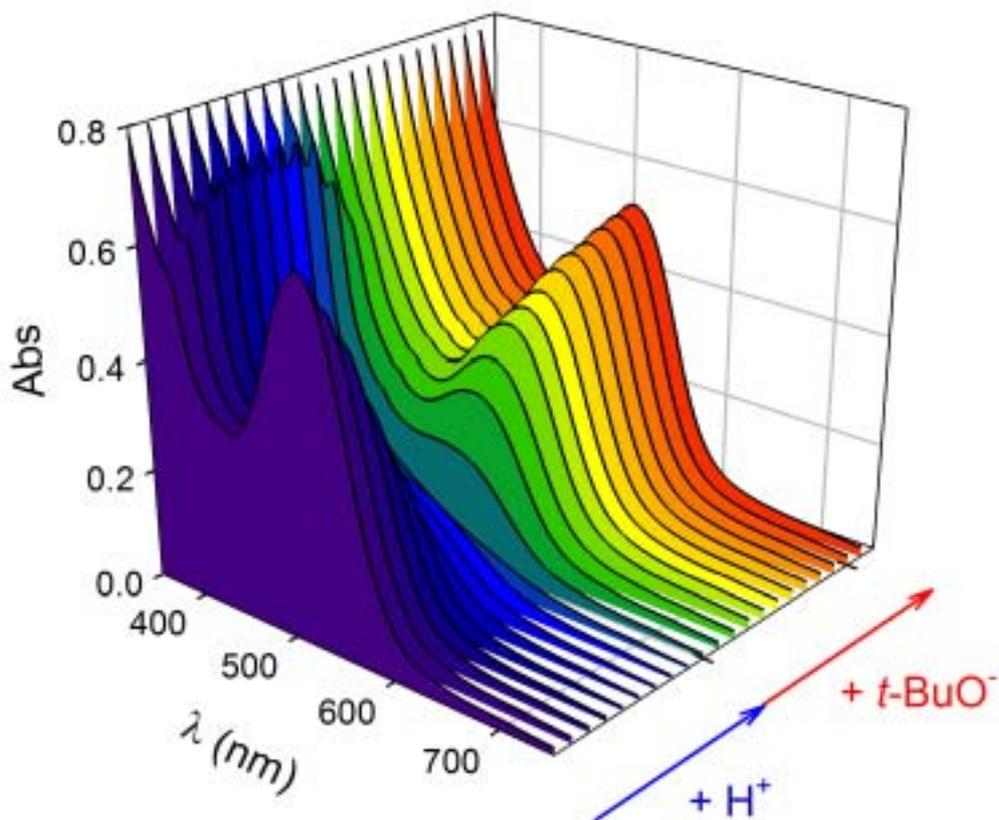
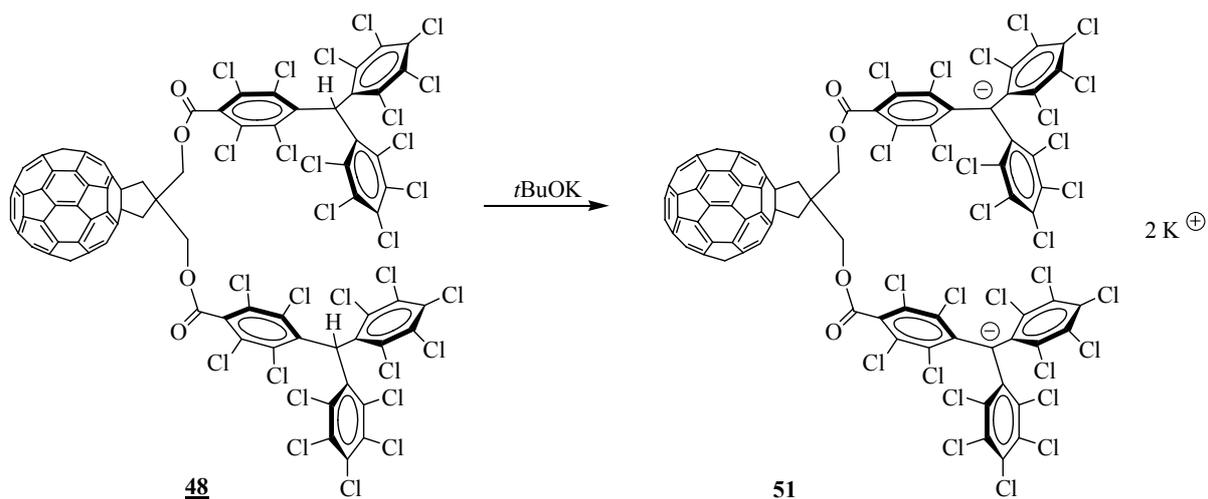


Figure 68 : évolution du spectre UV-Vis du dérivé **50** après ajout d'HCl puis de *t*-BuOK.

Ces résultats prouvent donc la réversibilité de la réaction et qu'aucun phénomène de dégradation n'est mis en jeu.

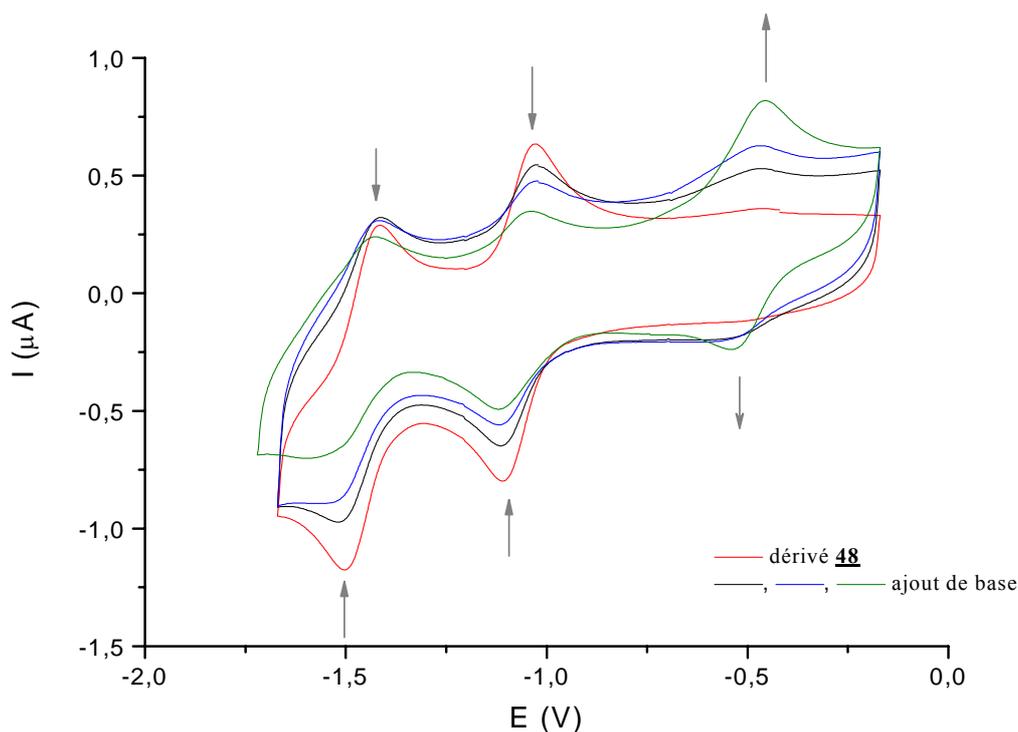
IV.2 Déprotonation du composé 48 suivie par électrochimie

La déprotonation du dérivé **48** par ajout de *t*-BuOK pour former le dianion **51** (Schéma 54) a été suivie par électrochimie. L'objectif est de vérifier si la formation du dianion **51** (présence alors de charge négative) conduit bien à la disparition progressive des vagues de réduction de C₆₀.


 Schéma 54 : déprotonation du composé **48**.

L'ajout successif de *t*-BuOK conduit à observer (Figure 69) :

- l'apparition de la vague d'oxydation du PTM⁻ anion,
- la diminution de l'intensité des deux vagues de réduction de C₆₀.


 Figure 69 : suivi de la déprotonation de **48** (vs. Fc⁺/Fc), *o*-DCB/CH₃CN (95/5), Pt, 100 mV.s⁻¹.

Cette étude de déprotonation du dérivé **48** confirme l'influence des anions PTM⁻ sur le comportement électrochimique des dérivés **50** et **51**.

La réaction inverse, c'est à dire l'acidification du dérivé **51** pour former le dérivé **48** (Schéma 55) ne peut pas être suivie en électrochimie car les protons sont électroactifs dans la gamme de potentiel étudié.

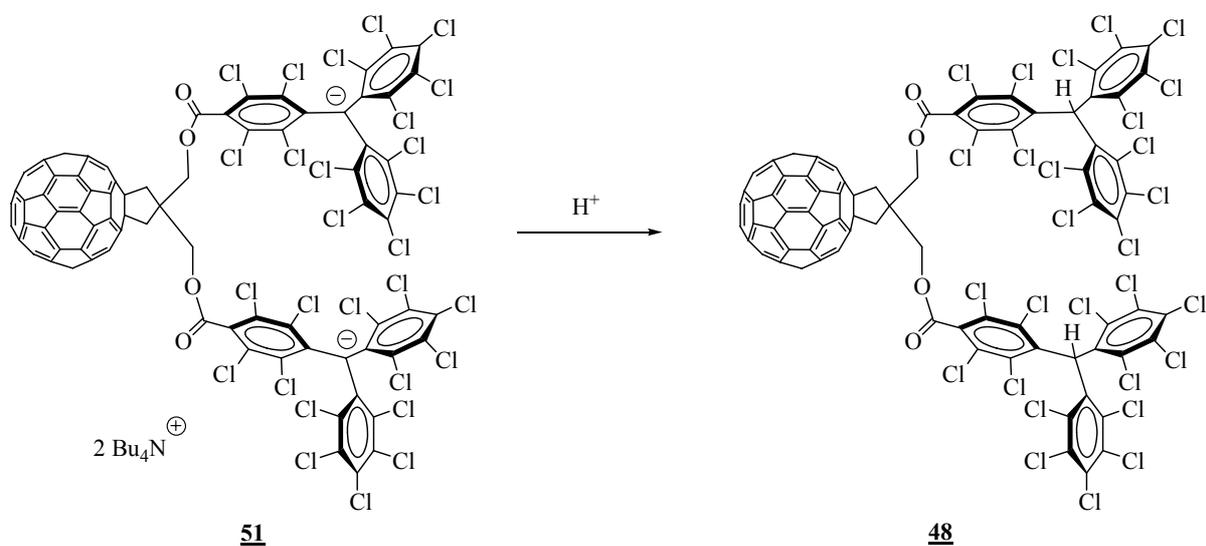


Schéma 55

V. La modélisation moléculaire

Pour avoir des informations sur l'arrangement spatial de ces espèces, des calculs de modélisation moléculaire ont été envisagés.

Une modélisation semi-empirique en AM1 sur le dérivé **48** a été effectuée avec le logiciel HyperChem. Trois structures ont convergées dans lesquelles les PTM sont plus ou moins éloignés de C₆₀, et cela en imposant au départ trois configurations différentes.

D'autres calculs ont été effectués avec l'aide de Miquel Solà, au sein de l'Institut de chimie théorique et département de chimie, à l'Université de Girona en Espagne, en utilisant cette fois-ci Ampac 7.0 et en utilisant les coordonnées x y z obtenus avec HyperChem. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

Pour le dérivé **48**, les différentes configurations qui ont convergées **N₀₁**, **N₀₂** et **N₀₃** sont représentées Figure 70.

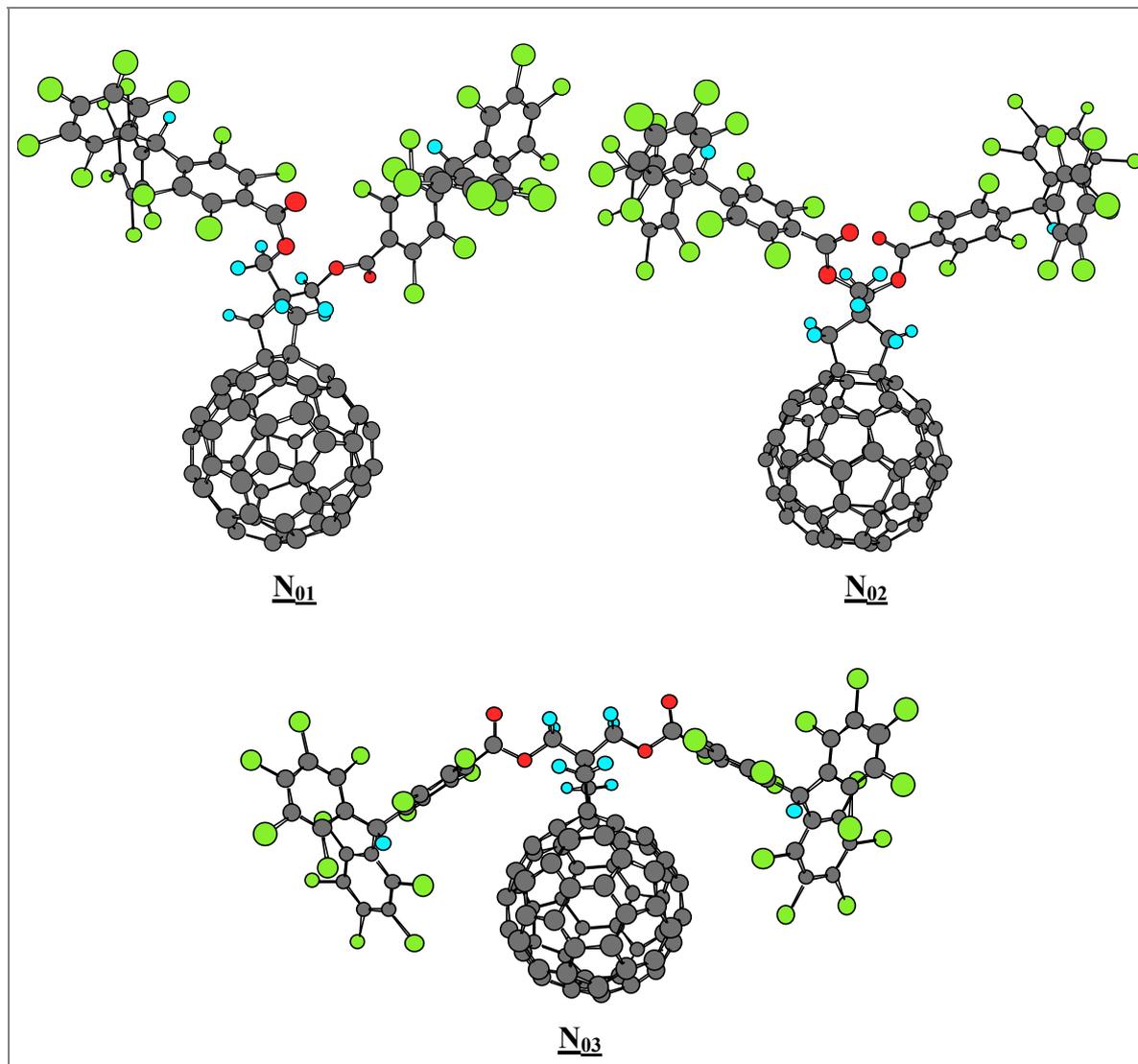


Figure 70 : différentes configurations du dérivé **48**.

La configuration la plus stable est **N₀₂** car elle possède l'énergie de formation la plus faible (Tableau 17).

	N₀₁	N₀₂	N₀₃
ΔH_f (kcal/mol)	854.59	847.43	850.69

Tableau 17 : ΔH_f des différentes configurations du dérivé **48**.

Sur les trois configurations précédentes, un des deux protons α -H a été retiré pour ainsi former le dérivé **50**, les différentes conformations qui ont convergées (A_{01} , A_{02} , A_{03}) sont représentées Figure 71. La configuration la plus stable est A_{02} mais notons cette fois-ci que l'écart entre les ΔH_f est plus faible.

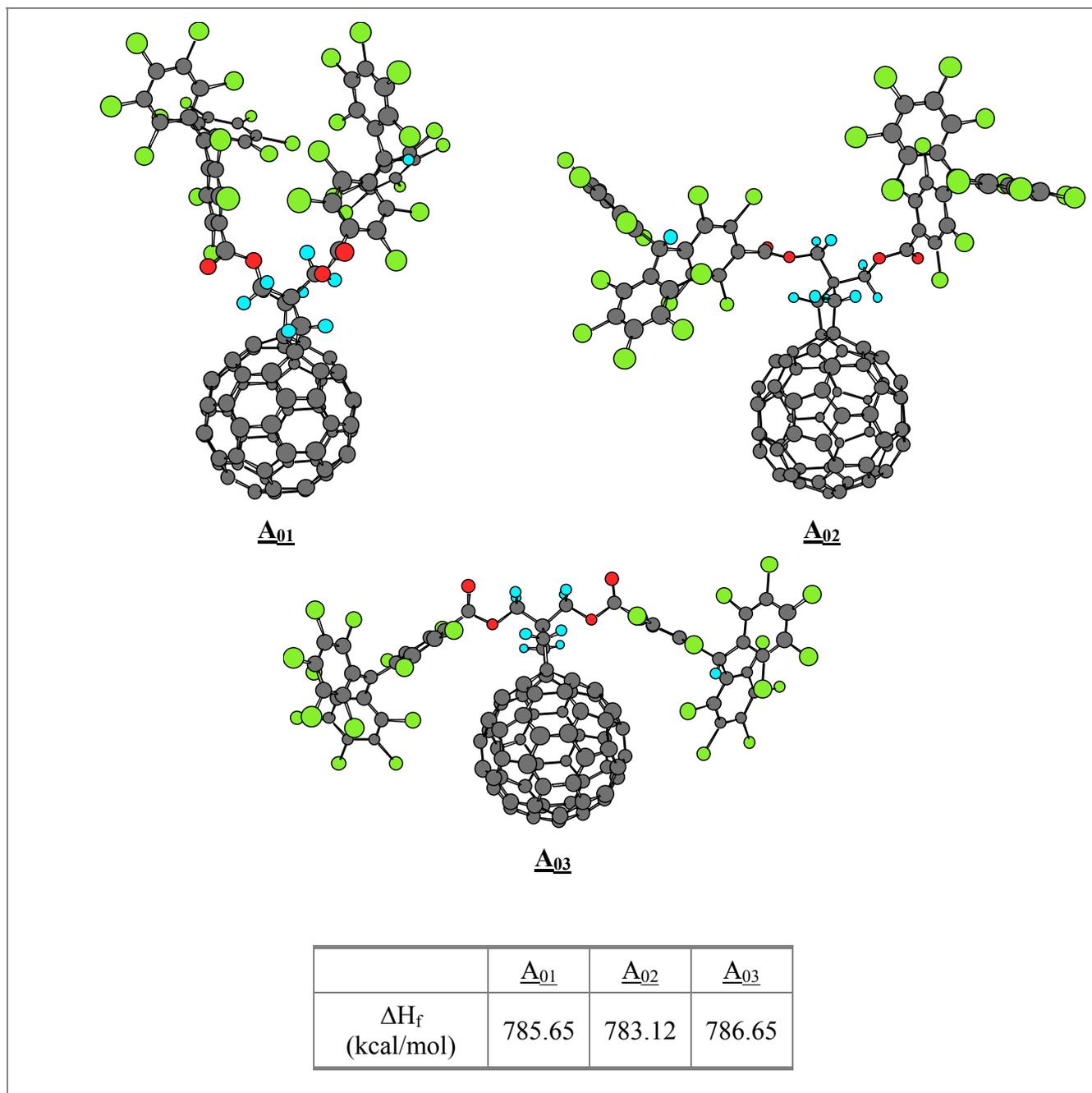


Figure 71 : différentes configurations du dérivé **50** et leurs ΔH_f .

De même, en retirant les deux protons α -H des configurations N₀₁, N₀₂ et N₀₃, trois autres configurations ont convergées (Figure 72) et celle ayant l'énergie de formation la plus basse est la D₀₂.

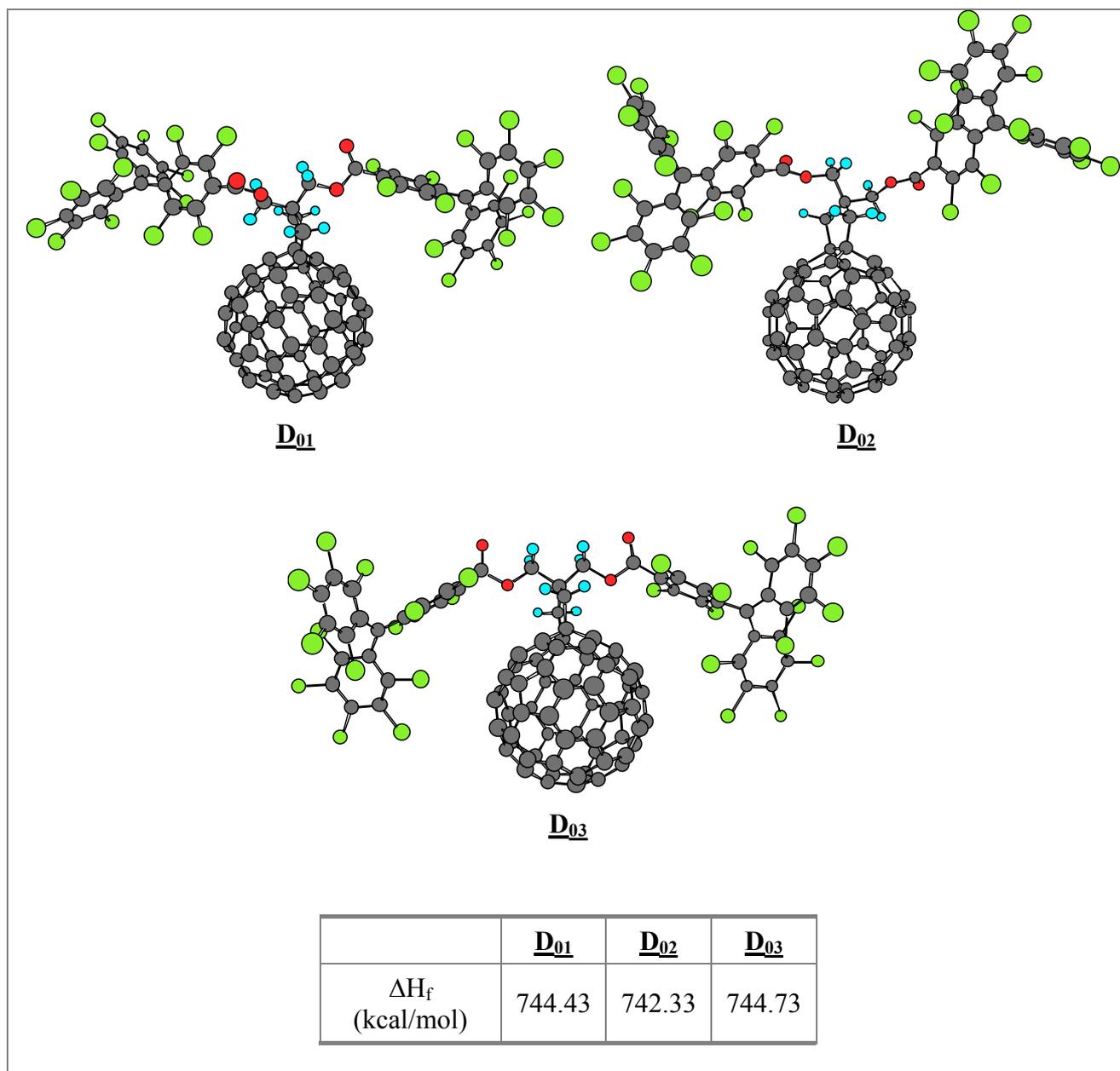


Figure 72 : différentes configurations du dérivé 51 et leurs ΔH_f .

L'énergie de formation des trois configurations du dérivé 51 a été recalculée avec la méthode ab-initio B3LYP/6-31G**/AM1 (les calculs d'énergie ont été effectués en B3LYP/6-31G* à partir des géométries optimisée en AM1). Via cette méthode, D₀₂ est aussi la configuration la plus stable. Ces calculs en ab-initio nous indiquent que les calculs obtenus en semi-empirique sont tout à fait exploitables.

L'évolution conformationnelle des dérivés allant de **48** à **51** (Figure 73), en utilisant les configurations favorisées de chacun, permet de remarquer que plus il y a de charges négatives, soit d'anion PTM⁻, plus C₆₀ est encombré.

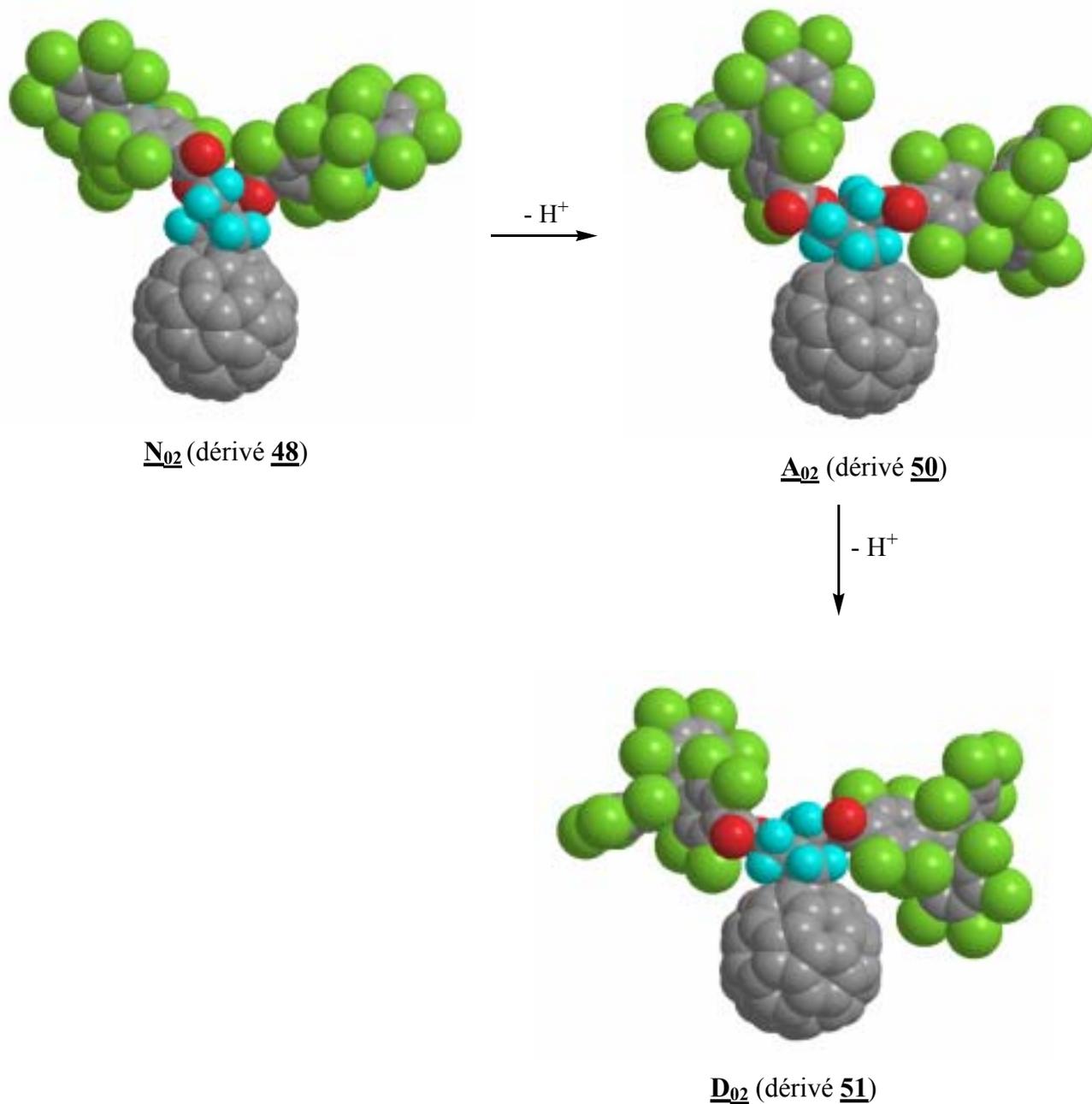


Figure 73 : évolution conformationnelle du dérivé **48** au dérivé **51**.

Des calculs ont aussi permis de confirmer que dans les composés **50** et **51**, l'orbitale HOMO se retrouve localisée sur l'anion PTM⁻ alors que la LUMO est située sur l'unité C₆₀. La Figure 74 représente l'orbitale LUMO de l'anion **51**.

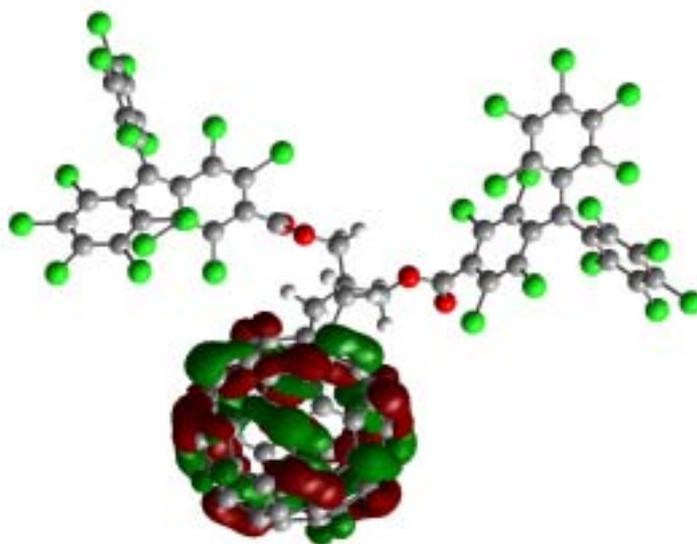


Figure 74 : LUMO du dianion **51**.

Conclusion :

A partir du fullerène diol **21** nous avons synthétisé des dérivés de C₆₀ porteurs d'entité perchlorotriphénylméthane et notamment une dyade et une triade avec l'anion PTM⁻. Les analyses physico-chimiques ont permis l'identification de chacun de ces dérivés.

En voltampérométrie cyclique la dyade **50** et la triade **51** présentent un comportement particulier. L'effet stérique engendré par le motif PTM⁻ n'est pas suffisamment important pour être l'unique cause du phénomène observé. C'est donc l'effet de la charge négative sur ce motif qui doit entraîner ce phénomène et qui doit jouer un rôle primordial.

La spectroscopie UV-Vis tout comme la voltampérométrie cyclique indiquent qu'il n'existe pas d'interaction intramoléculaire de type donneur-accepteur dans ces assemblages à l'état fondamental. Cependant, la spectroscopie de fluorescence et les études de RPE sous irradiation semblent indiquer qu'il existe un transfert d'énergie entre les chromophores des dyades et triades à l'état excité. Des études supplémentaires sont en cours pour approfondir les phénomènes observés.

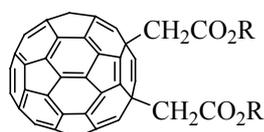
Conclusion

Conclusion

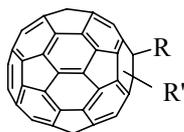
Durant cette thèse, nous avons cherché d'abord à élargir le champ d'action de la fonctionnalisation du fullerène C_{60} par l'intermédiaire du dianion C_{60}^{2-} selon la méthodologie mise au point précédemment dans notre équipe.

Ainsi trois voies ont été prospectées :

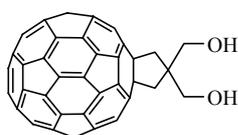
- **la synthèse de dihydrofullerènes $C_{60}(CH_2CO_2R)_2$** , afin d'examiner la capacité de ces dérivés à être utilisés comme accepteurs dans des cellules photovoltaïques de type réseaux interpénétrés. Les résultats obtenus montrent que les cellules réalisées présentent des performances un peu plus faibles, mais du même ordre de grandeur, que celles obtenues lorsque l'accepteur est le PCBM. Une extension de ce travail serait d'obtenir d'autres dérivés de type $C_{60}R_2$ plus solubles en milieu organique et susceptibles ainsi d'améliorer les performances photovoltaïques présentées précédemment.



- **la synthèse de dihydrofullerènes fonctionnels dissymétriques $C_{60}RR'$** , grâce à l'exploitation judicieuse du mécanisme réactionnel, précédemment proposé par Kadish et Fukuzumi, de la réaction entre C_{60}^{2-} et des dérivés halogénés. Nous avons en effet montré qu'il était possible d'arrêter la réaction après le couplage radicalaire et de ce fait nous sommes parvenus à synthétiser des dérivés de type $C_{60}RR'$ qui n'avaient jamais été obtenus par cette voie de synthèse, pourtant assez simple. Ces résultats laissent penser qu'en particulier la méthode de synthèse "one pot" peut offrir des opportunités nouvelles pour accéder à divers dihydrofullerènes fonctionnels $C_{60}RR'$.

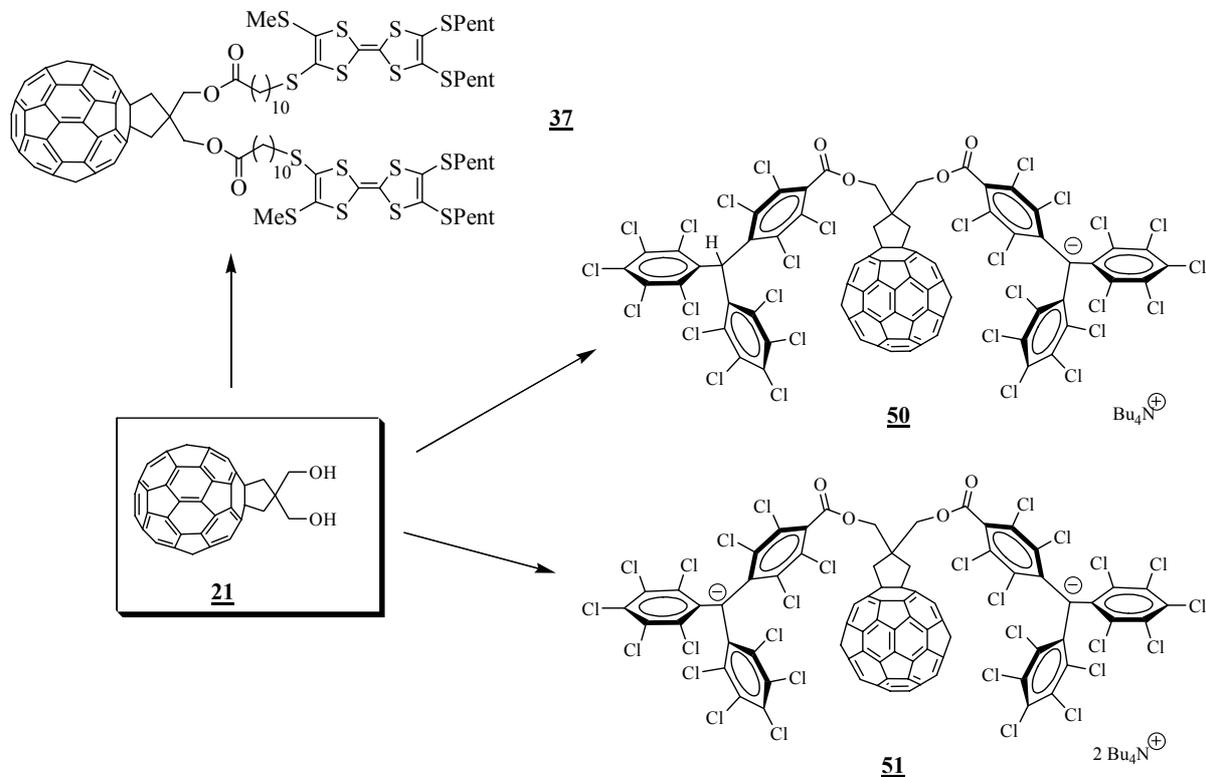


- **la synthèse du fullerène diol 21**. Une optimisation soignée de la synthèse de ce composé nous a permis finalement d'obtenir ce dérivé avec un rendement très correct, et parmi les meilleurs en comparaison avec ceux qui caractérisent généralement la fonctionnalisation de C_{60} . Ce fullerène diol 21 peut ainsi être considéré comme un synthon de choix, en vue d'obtenir des assemblages moléculaires variés à base de C_{60} .



21

Dans une deuxième partie, nous avons précisément cherché à synthétiser de **nouveaux assemblages donneur-accepteur** à partir du fullerène diol **21**. Deux types de donneurs ont été mis en œuvre : des analogues de *tétrathiafulvalène* (TTF) d'une part, et des dérivés porteurs de l'entité *perchlorotriphénylméthyle* (PTM) d'autre part.



Dans le premier cas, la triade **37** a été obtenue. Les analyses physico-chimiques ne semblent pas indiquer d'interaction spontanée entre les entités C_{60} et TTF, ni entre les deux motifs TTFs. Néanmoins les études photophysiques, actuellement en cours au Japon, mettent en évidence un transfert d'électron photoinduit entre les entités C_{60} et TTF, conduisant à un état de charge séparée $TTF^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}-TTF$, dont la durée de vie apparaît la plus élevée en milieu apolaire.

Dans le second cas, nous avons synthétisé la dyade **50** et la triade **51**. Ces dérivés sont, à notre connaissance, les premiers assemblages donneur-accepteur dans lesquels les entités donneur (anion PTM⁻) et accepteur (C_{60}) présentent un si faible écart de potentiel entre les deux entités chromophores. Les études réalisées en spectroscopies de RPE et de fluorescence semblent indiquer qu'il existe un type de transfert d'énergie à l'état excité qu'il reste encore à confirmer et à caractériser plus précisément. D'autre part, les études en voltampérométrie cyclique font apparaître un caractère particulier. Une perte d'électroactivité de la partie C_{60} est observée dans la dyade **50** et dans le cas de la triade **51**, les vagues de réduction correspondantes au C_{60} sont quasi-inexistantes. L'ensemble des études a prouvé que ce phénomène est lié à la présence des charges négatives portés par les anions perchlorotriphénylméthyles PTM⁻.

Partie expérimentale

Conditions Générales

Matières premières :

Le fullerène C₆₀ (99.5 %) est acheté chez MER Corporation.

Solvants :

Le THF et le toluène sont distillés sur sodium/benzophénone, le dichlorométhane et l'acétone distillés sur CaH₂.

Chromatographie :

Les chromatographies sur couches minces (CCM) sont réalisées sur des plaques Merck en aluminium recouvertes de gel de silice 60 F₂₅₄ ou d'alumine neutre F₂₅₄. La révélation des produits se fait sous lampe UV à 254 nm. Les chromatographies sur colonne sont effectuées sur gel de silice MERCK 60A de granulométrie 6-35 ou 35-70 µm.

Point de fusion :

La détermination des points de fusion (Pf) est réalisée au moyen d'un banc chauffant Köfler (type WME). Les températures sont données en degré Celsius (°C).

Spectrométrie de RMN :

Les spectres de RMN ont été enregistrés à l'aide des spectromètres suivants : BRUKER AVANCE DRX 500 (500 MHz pour le proton, 125.5 MHz pour le carbone) et JEOL GSX 270 WB (270 MHz pour le proton).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages J sont exprimées en Hertz (Hz). Pour décrire la multiplicité des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées : s (singulet), ls (singulet large), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublets). Les spectres ¹H sont décrits de la manière suivante : δ (multiplicité, nombre de protons, attribution des protons, constante de couplage).

Spectrométrie Infra-Rouge :

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier FT-IR Spectrometer BIO-RAD FTS 155. Les produits solides sont dispersés dans du KBr et compactés pour former une pastille et les huiles sont déposées sous forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm⁻¹.

Spectrométrie Ultraviolet-Visible-Proche Infra-Rouge :

Les spectres UV-Vis-PIR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER Spectrometer Lambda 19 et un Spectrometer Cary 5 E de Varian. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm. Le coefficient d'extinction molaire ϵ est exprimé en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Spectrométrie de Masse :

Les spectres de masse (SM) de type MALDI-TOF ont été réalisés à l'aide d'un appareil BRUKER BIFLEX III, équipé d'un laser N₂ à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Les spectres MALDI-TOF ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol le plus souvent en solution dans le dichlorométhane en mode positif avec réflectron (R⁺), ou le tétraméthyltétrathiafulvalène (TMTTF) en mode négatif (R⁻).

Les spectres de masse par ionisation électrospray (ESI) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de masse double focalisation JEOL JMS 700 B/E à analyseur magnétoélectrostatique.

Les principaux pics sont décrits selon : m/z (abondance relative exprimée en pourcentage). Le pic moléculaire est noté [M^{•+}], [M^{•-}].

RPE :

Les spectres RPE ont été enregistré à l'aide d'un spectromètre Bruker ESP-300 fonctionnant en bande X (9.3 GHz), équipé d'une cavité rectangulaire T 102. Les spectres peuvent être enregistrés dans une gamme de température comprise entre 100 et 300 K. Le rapport signal/bruit a été augmenté par l'accumulation des balayages en utilisant un F/F lock accessory Bruker ER 033M et un NMR gaussmeter Bruker ER 035M, pour garantir une reproductibilité de haut-champ.

Voltampérométrie cyclique :

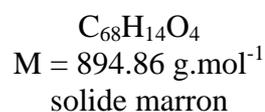
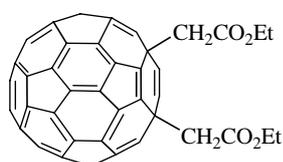
Les voltampéromètres cycliques ont été enregistrés avec les potentiostats/galvanostats EG&G PARC modèle 273 et 273A et ont été effectués en boîte à gants. Les conditions de mesures (l'électrolyte support, sa concentration, la nature de l'électrode...) notés ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾ ou ⁽⁴⁾ sont détaillés dans l'Annexe 1 (Electrochimie). Les potentiels E_{1/2} sont indiqués en Volts vs. Fc⁺/Fc.

Synthèse du dianion C_{60}^{2-} :

En boîte à gants, un excès de méthanethiolate de sodium (Fluka, environ 10 éq) est ajouté à une suspension de 1 g de C_{60} (1.39 mmol) dans 350 mL d'acétonitrile (qualité HPLC). Le mélange est agité, à température ambiante, pendant 24 heures. Une couleur bordeaux apparaît progressivement au sein du milieu, due à la formation de C_{60}^{2-} . Le mélange réactionnel est filtré sur fritté pour éliminer l'excès de méthanethiolate de sodium.

Lorsque la réaction est effectuée à partir de 100 mg de C_{60} , on utilise alors 75 mL d'acétonitrile.

Dans les modes opératoires de cette partie expérimentale, le dianion C_{60}^{2-} est toujours préparé selon cette méthode. Lorsque la filtration n'a pas été effectuée (cas des premières manipulations) il sera indiqué que la solution de dianion C_{60}^{2-} n'est pas filtrée.

Composé 1 : 1,4-bis(éthoxycarbonylméthyl)-1,4-dihydro[60]fullerène

En boîte à gants, 14.86 g d'iodoacétate d'éthyle (69.44 mmol, 50 éq) sont ajoutés à une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir d'1 g de C_{60} : 1.39 mmol). Le mélange est agité, à température ambiante, pendant 48 heures. Après filtration sur fritté et chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2 puis CS_2 /toluène : 1/1) le produit **1** est obtenu avec un rendement de 15 %.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) :

1.40 (t, 6H, \underline{CH}_3 , $^3J = 7.1$ Hz), 4.04 (d, 2H, \underline{CH}_2 , $^2J = 14.9$ Hz), 4.12 (d, 2H, \underline{CH}_2 , $^2J = 14.9$ Hz), 4.41 (q, 4H, \underline{CH}_2-CH_3 , $^3J = 7.1$ Hz).

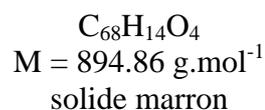
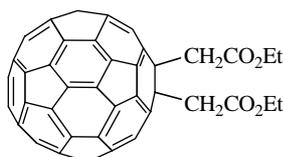
RMN ^{13}C (125.75 MHz, $CDCl_3$) :

14.4 (\underline{CH}_3), 46.9 (\underline{CH}_2-C_{60}), 54.9 ($\underline{C}_{sp^3} C_{60}$), 61.5 (\underline{CH}_2-CH_3), $\underline{C}_{sp^2} C_{60}$: 138.9, 139.0, 141.0, 141.9, 142.1, 142.4, 142.7, 142.7, 143.1, 143.3, 143.4, 143.7, 144.0, 144.1, 144.3, 144.5, 144.5, 144.7, 144.8, 145.0, 145.3, 145.5, 145.6, 147.0, 147.1, 147.2, 147.3, 148.1, 148.8, 150.6, 155.4, 169.8 ($\underline{C=O}$).

SM (ESI) : $M_{théo} = 894.089$, $M_{obs}^* = 894.086$.

UV-Vis (*o*-DCB), λ en nm : 450, 332, 289.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.14, -1.58, -2.03 V.

Composé 2 : 1,2-bis(éthoxycarbonylméthyl)-1,4-dihydro[60]fullerène

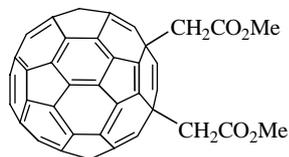
Le produit **2** est obtenu lors de la préparation du produit **1** avec un rendement de 1 à 2 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

1.45 (t, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$, $^3J = 7.1$ Hz), 4.47 (q, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^2J = 7.1$ Hz), 4.68 (s, 4H, $\underline{\text{CH}_2}\text{-C}_{60}$).

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -1.20, -1.56 V.

Composé **3** : **1,4-bis(méthoxycarbonylméthyl)-1,4-dihydro[60]fullerène**



$\text{C}_{66}\text{H}_{10}\text{O}_4$
 $M = 866.80 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide marron

Suivant le même mode opératoire décrit pour le composé **1** et en utilisant de l'iodoacétate de méthyle, le produit **3** est obtenu avec un rendement de 15 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

3.94 (t, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$, $^3J = 7.1$ Hz), 4.07 (d, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^2J = 14.9$ Hz), 4.13 (d, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^2J = 14.9$ Hz).

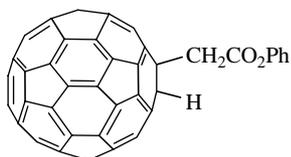
RMN ^{13}C (125.75 MHz, CDCl_3) :

46.7 ($\underline{\text{CH}_2}$), 52.4 ($\underline{\text{CH}_3}$), 54.8 ($\underline{\text{C}}_{\text{sp}^3} \text{C}_{60}$), $\underline{\text{C}}_{\text{sp}^2} \text{C}_{60}$: 138.8, 138.9, 140.9, 141.9, 142.1, 142.3, 142.7, 142.7, 143.1, 143.2, 143.3, 143.6, 144.0, 144.1, 144.3, 144.4, 144.7, 144.8, 144.9, 145.2, 145.4, 145.6, 147.0, 147.1, 147.3, 148.0, 148.7, 150.5, 155.3, 170.2 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

UV-Vis (*o*-DCB), λ en nm : 450, 332, 289.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -1.13, -1.58, -2.03 V.

Composé **4** : **1-phénoxy-carbonylméthyl-1,2-dihydro[60]fullerène**



$\text{C}_{68}\text{H}_8\text{O}_2$
 $M = 856.81 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide marron foncé

A une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 170 mg de C_{60} : 0.236 mmol) sont ajoutés 1.25 g de bromoacétate de phényle (5.81 mmol, 25 éq). La solution bordeaux change immédiatement de couleur en devenant marron. Le mélange est agité pendant 6 jours à température ambiante. Après filtration sur fritté, lavage à l'eau (jusqu'à pH 7) puis à l'éther diéthylique, le solide marron est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2 puis CS_2 /toluène : 1/1). Le produit **4** est obtenu avec un rendement de 18 %.

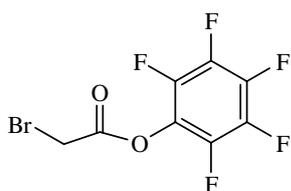
RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

4.73 (s, 9H, $\underline{\text{CH}_2}$), 6.87 (s, 1H), 7.36-7.37 (m, 1H, $\underline{H}_{p\text{-Ph}}$), 7.40-7.42 (m, 2H, $\underline{H}_{m\text{-Ph}}$), 7.51-7.54 (m, 2H, $\underline{H}_{o\text{-Ph}}$).

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 856.05$, $[M\text{-H}]^- = 854.84$.

IR en cm^{-1} : 526 (C_{60}), 1754 ($\text{C}=\text{O}$), 1637 ($\text{C}=\text{C}$).

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DBC, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -1.19, -1.55 V.

Composé **5** : **bromoacétate de pentafluorophényle**

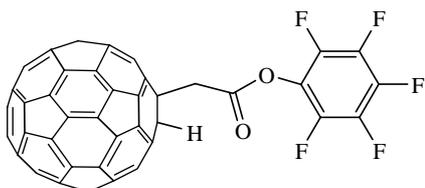
$C_8H_2BrF_5O_2$
 $M = 305.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 liquide incolore

Un mélange de 1.7 g d'acide bromoacétique (12.27 mmol) et 2.48 g de pentafluorophénol (13.50 mmol, 1.1 éq) en solution dans 30 mL d'éther diéthylique est refroidi à 0°C. Sont alors ajoutés 2.8 g de DCC (13.57 mmol, 1.1 éq) et le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Après évaporation et chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane/éther de pétrole) le composé **5** est obtenu avec un rendement de 90 %.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) : 4.14 (s, 2H, CH_2).

RMN ^{19}F (470.3 MHz, $CDCl_3$ référence $CFCl_3$) :
 -89.6 (d, 2F, $^3J_{F-F} = 18.5 \text{ Hz}$), -93.9 (t, 1F, $^3J_{F-F} = 22 \text{ Hz}$), -98.8 (m, 2F).

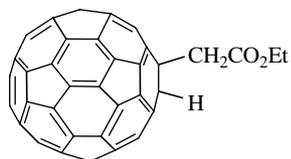
IR en cm^{-1} : 1787 (C=O).

Composé **6** : **1- pentafluorophényloxycarbonylméthyl-1,2-dihydro[60]fullerène**

$C_{76}H_4O_4F_{10}$
 $M = 1170.85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol, 1 éq) est ajouté 0.847 g de bromoacétate de pentafluorophényle **5** (2.77 mmol, 19.93 éq). La solution bordeaux devient immédiatement marron. Le mélange est agité pendant 4 jours à température ambiante. Après filtration sur fritté puis lavage à l'éther diéthylique, le solide marron est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2). Le produit **6** est obtenu avec une quantité non définie de C_{60} résiduel.

RMN 1H (500 MHz, $CS_2/CDCl_3$) : 4.84 (s, 2H, CH_2), 6.76 (s, 1H).

Composé **7** : **1-éthoxycarbonylméthyl-1,2-dihydro[60]fullerène**

$C_{64}H_8O_2$
 $M = 808.77 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

A une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol), est ajouté 0.6 g d'iodoacétate d'éthyle (2.78 mmol, 20 éq) dissous dans 2 mL d'acétonitrile dégazé. Après 2 à 3 minutes d'agitation, 0.21 mL d'acide trifluoroacétique (2.78 mmol, 20 éq) est ajouté et le mélange est agité pendant 15 minutes. Après filtration sur fritté, lavage à l'eau (jusqu'à pH neutre) puis au méthanol et à l'éther diéthylique, le solide est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2). Le produit **7** est isolé avec un rendement de 35 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

1.57 (t, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$, $^3J = 7.1$ Hz), 4.45 (s, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$), 4.56 (q, 2H, $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$, $^3J = 7.1$ Hz), 6.81 (s, 1H).

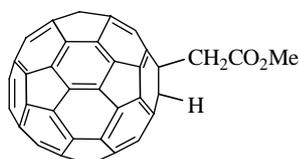
RMN ^{13}C (125.75 MHz, $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$) :

15.1 ($\underline{\text{CH}_3}$), 49.7 ($\underline{\text{CH}_2}\text{-CO}$), 59.5 ($\underline{\text{C}}_{\text{sp}^3} \text{C}_{60}$), 61.4 ($\underline{\text{C}}_{\text{sp}^3} \text{C}_{60}$), 61.7 ($\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$), $\underline{\text{C}}_{\text{sp}^2} \text{C}_{60}$: 136.8, 137.1, 140.5, 140.5, 141.9, 142.2, 142.4, 142.4, 142.8, 142.9, 143.5, 144.8, 145.1, 145.6, 145.7, 145.7, 145.9, 146.1, 146.4, 146.5, 146.6, 146.7, 147.2, 147.5, 147.8, 153.7, 154.3, 169.4 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 808.05$, $M_{\text{obs}}^{\bullet} = 808.05$.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*- Bu_4NPF_6 , 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.21, -1.57, -2.08 V.

Composé **8** : **1-méthoxycarbonylméthyl-1,2-dihydro[60]fullerène**



$\text{C}_{63}\text{H}_6\text{O}_2$
 $M = 794.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

Suivant le même mode opératoire décrit pour le composé **7** et en utilisant de l'iodoacétate de méthyle, le produit **8** est obtenu avec un rendement de 35 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) : 4.09 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 4.47 (s, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$), 6.80 (s, 1H).

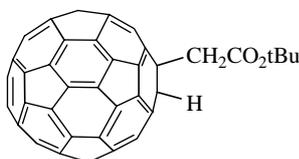
RMN ^{13}C (125.75 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

49.20 ($\underline{\text{CH}_2}$), 51.97 ($\underline{\text{CH}_3}$), 59.09 ($\underline{\text{C}}_{\text{sp}^3} \text{C}_{60}$), 60.92 ($\underline{\text{C}}_{\text{sp}^3} \text{C}_{60}$), $\underline{\text{C}}_{\text{sp}^2} \text{C}_{60}$: 136.23, 136.56, 140.01, 140.10, 141.45, 141.47, 141.77, 141.90, 142.01, 142.37, 142.41, 143.05, 144.32, 144.62, 145.16, 145.25, 145.41, 145.46, 145.63, 145.99, 146.02, 146.18, 146.24, 146.74, 147.08, 147.35, 153.16, 153.69, 170.07 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 794.04$, $M_{\text{obs}}^{\bullet} = 794.04$.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*- Bu_4NPF_6 , 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.21, -1.57 V.

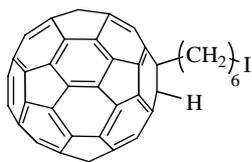
Composé **9** : **1-tert-butoxycarbonylméthyl-1,2-dihydro[60]fullerène**



$\text{C}_{66}\text{H}_{12}\text{O}_2$
 $M = 836.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

A une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol) est ajouté 0.62 mL de bromoacétate de *tert*-butyle (4.17 mmol, 30 éq). Le mélange est agité 3 minutes puis est ajouté 0.21 mL d'acide trifluoroacétique (2.77 mmol, 20 éq). Après filtration sur fritté, lavage à l'eau (jusqu'à pH neutre) puis au méthanol, le solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2). Le produit **9** est obtenu avec un rendement de 15 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) : 1.77 (s, 9H, $\underline{\text{CH}_3}$), 4.35 (s, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$), 6.82 (s, 1H).

Composé **10** : **1-(1-iodohexyl)-1,2-dihydro[60]fullerène**

$C_{66}H_{13}I$
 $M = 932.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

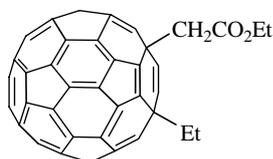
A une solution de C_{60}^{2-} non filtrée (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol), sont ajoutés 1.42 g de 1,6-diiodohexane (4.2 mmol, 30 éq) dissous dans 2 mL d'acétonitrile dégazé. Après 2 heures d'agitation, 0.21 mL d'acide trifluoroacétique (2.77 mmol, 20 éq) est ajouté et le mélange est agité de nouveau 15 minutes. Après filtration sur fritté, lavage à l'eau (jusqu'à pH 7) puis au méthanol et à l'éther diéthylique, un solide marron foncé est obtenu. Une chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2) permet d'isoler une fraction contenant un mélange non séparable du produit attendu **10** mais aussi de C_{60} et de $C_{60}H_2$ (estimés en RMN 1H à 19 % par rapport à **10**).

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$) :

1.67-1.72 (m, 2H, $\underline{CH}_2-(CH_2)_2-I$), 1.78-1.82 (m, 2H, $\underline{CH}_2-(CH_2)_3-I$), 1.92-1.97 (m, 2H, \underline{CH}_2-CH_2-I), 2.47-2.53 (m, 2H, $\underline{CH}_2-CH_2-C_{60}$), 3.19 (t, 2H, \underline{CH}_2-I , $^3J = 6.8 \text{ Hz}$), 3.33-3.36 (m, 2H, \underline{CH}_2-C_{60}), 6.32 (s, 1H).

En RMN du proton, le signal correspondant à $C_{60}H_2$ est situé à 6.83 ppm.

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 932.01$, $M_{\text{obs}}^+ = 932.92$. Sont aussi observés $C_{60}H_2$ et C_{60} à $M_{\text{obs}}^+ = 722.93$ et 719.94 respectivement.

Composé **11** : **1-éthoxycarbonylméthyl-4-éthyl-1,4-dihydro[60]fullerène**

$C_{66}H_{12}O_2$
 $M = 836.82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

Sous azote (ou en boîte à gants), 55 mg de $C_{60}(CH_2CO_2Et)H$ **3** (0.06 mmol) sont dissous dans 30 mL de THF sec. Sont ensuite ajoutés 72 μL de *t*-BuOK à 1M en solution dans du THF (0.072 mmol, 1.2 éq) et le mélange est agité pendant une heure à température ambiante. Un excès d'iodoéthane (environ 20 éq) est alors ajouté au milieu réactionnel et l'ensemble est agité pendant 24 à 48 heures. Ce temps dépend du changement de couleur du milieu passant de la couleur vert émeraude (caractéristique de l'anion RC_{60}^-) à une couleur brune. Après évaporation du THF, de l'acétonitrile est ajouté et l'ensemble est filtré sur fritté et bien rincé avec de l'acétonitrile. Une chromatographie sur gel de silice permet d'isoler le produit **11** avec un rendement de 55 %.

RMN 1H (500 MHz, CS_2/C_6D_6) :

1.28 (t, 3H, O- $\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$), 1.77 (t, 3H, $\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$), 2.94-3.08 (m, 2H, $\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$), 3.82 (d, 1H, \underline{CH}_2-CO , $^2J = 14.6 \text{ Hz}$), 3.90 (d, 1H, \underline{CH}_2-CO , $^2J = 14.6 \text{ Hz}$), 4.20 (q, 2H, O- $\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$).

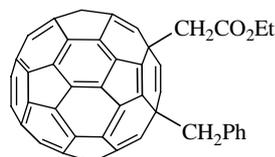
RMN ^{13}C (125.75 MHz, CS_2/C_6D_6) :

12.21 et 14.99 (\underline{CH}_3), 36.81 ($\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$), 47.07 (\underline{CH}_2-CO), 55.00 et 60.17 ($\underline{C}_{\text{sp}^3} C_{60}$), 61.35 (O- $\underline{CH}_2-\underline{CH}_3$), $\underline{C}_{\text{sp}^2} C_{60}$: 134.62, 136.45, 137.59, 138.62, 139.02, 139.42, 141.11, 142.00,

142.40, 142.57, 142.65, 142.92, 143.16, 143.37, 143.43, 143.50, 144.00, 144.06, 144.36, 144.46, 144.60, 145.00, 145.03, 145.06, 145.38, 145.51, 145.73, 145.76, 146.07, 147.09, 147.16, 147.21, 147.48, 147.62, 148.20, 148.62, 148.90, 149.38, 150.71, 150.77, 155.78, 168.30 (C=O).

SM (ESI) : $M_{\text{théo}} = 836.08$, $M_{\text{obs}}^{\bullet} = 835.83$.

Composé **12** : **1-benzyl-4-éthoxycarbonylméthyl-1,4-dihydro[60]fullerène**



$C_{71}H_{14}O_2$
 $M = 898.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

Suivant le même mode opératoire décrit pour le dérivé **11**, le dérivé **12** est obtenu après ajout de bromure de benzyle avec un rendement de 55 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

1.40 (t, 3H, O-CH₂-CH₃, $^3J = 7.1 \text{ Hz}$), 2.73 (d, 1H, CH₂-CO, $^2J = 15.2 \text{ Hz}$), 2.94 (d, 1H, CH₂-CO, $^2J = 15.2 \text{ Hz}$), 4.24-4.30 (m, 2H, O-CH₂-CH₃), 4.32 (d, 1H, CH₂-Ph, $^2J = 13.0 \text{ Hz}$), 4.41 (d, 1H, CH₂-Ph, $^2J = 13.0 \text{ Hz}$), 7.44 (t, 1H, $H_{p-\text{Ph}}$, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$), 7.51 (t, 2H, $H_{m-\text{Ph}}$, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$), 7.67 (d, 2H, $H_{o-\text{Ph}}$, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$).

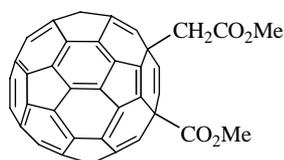
RMN ^{13}C (125.75 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

14.42 (CH₃), 45.11(CH₂-CO), 48.79 (CH₂-Ph), 54.50 et 60.26 (C_{sp³} C₆₀), 60.57 (O-CH₂), C_{sp²} C₆₀: 136.01, 137.42, 138.40, 138.60, 138.62, 140.49, 141.45, 141.78, 141.97, 142.01, 142.22, 142.35, 142.36, 142.39, 142.65, 142.76, 142.90, 142.91, 142.97, 143.26, 143.48, 143.55, 143.73, 143.79, 143.82, 143.96, 144.00, 144.01, 144.07, 144.15, 144.18, 144.36, 144.46, 144.53, 144.83, 144.84, 144.96, 145.05, 145.22, 145.24, 145.72, 146.54, 146.60, 146.65, 146.70, 146.82, 146.92, 146.94, 147.85, 148.06, 148.33, 148.38, 150.28, 151.26, 155.52, 157.43, 168.43 (C=O).

SM (ESI) : $M_{\text{théo}} = 898.10$, $M_{\text{obs}}^{\bullet} = 898.10$.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾: *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -1.17, -1.60, -2.06 V.

Composé **13** : **1-méthoxycarboxyl-4-méthoxycarbonylméthyl-1,4-dihydro[60]fullerène**



$C_{65}H_8O_4$
 $M = 852.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

Suivant le même mode opératoire décrit pour le composé **11** en partant, cette fois-ci du C₆₀(CH₂CO₂Me)H **4** et en utilisant du chloroformiate de méthyle, le produit **13** est obtenu avec un rendement de 55 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

3.93 (s, 3H, O-CH₃), 4.15 (d, 1H, CH₂, $^2J = 15.8 \text{ Hz}$), 4.21 (d, 1H, CH₂, $^2J = 15.8 \text{ Hz}$), 4.22 (s, 3H, O-CH₃).

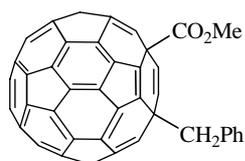
RMN ^{13}C (125.75 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

45.51($\underline{\text{CH}_2}$), 52.30, 53.4, 54.24, 55.02, 138.52, 138.57, 139.06, 139.26, 141.42, 141.96, 142.14, 142.65, 142.69, 143.16, 143.21, 143.30, 143.39, 143.48, 143.70, 143.90, 144.05, 144.21, 144.25, 144.37, 144.41, 144.55, 144.72, 144.80, 144.94, 145.24, 145.47, 145.63, 145.68, 145.73, 147.03, 147.09, 147.14, 147.36, 147.73, 148.07, 148.74, 148.80, 150.24, 151.48, 155.20, 168.87 et 170.38 ($\underline{\text{C}=\text{O}}$).

SM (ESI) : $M_{\text{théo}} = 852.04$, $M_{\text{obs}}^* = 852.04$.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾: *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -1.09, -1.57 V.

Composé 14 : **1-benzyl-4-méthoxycarbonyl-1,4-dihydro[60]fullerène**



$\text{C}_{69}\text{H}_{10}\text{O}_2$
 $M = 870.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

0.48 mL de chlorure de benzyle (4.17 mmol, 30 éq) est ajouté à une solution de C_{60}^{2-} dans l'acétonitrile (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol). Le mélange est chauffé à 45°C pendant 3 heures. A cette solution de couleur vert émeraude, sont ajoutés 215 μL de chloroformiate de méthyle (2.78 mmol, 20 éq). Après 14 heures d'agitation, le mélange est filtré sur fritté. Une chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2) permet d'obtenir le produit **14** avec un rendement de 13 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$) :

4.18 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 4.39 (d, 1H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^2J = 12.9$ Hz), 4.50 (d, 1H, $\underline{\text{CH}_2}$, $^2J = 12.9$ Hz), 7.36 (m, 1H, $\underline{H}_{p\text{-Ph}}$), 7.43 (m, 2H, $\underline{H}_{m\text{-Ph}}$), 7.61 (m, 2H, $\underline{H}_{o\text{-Ph}}$).

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 870.07$, $M_{\text{obs}}^* = 870.00$.

Composé 15 : **2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-diiodopropane**

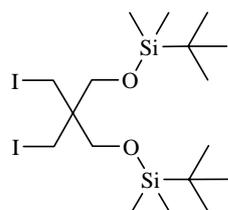


$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_2\text{O}_2$
 $M = 355.94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide blanc
 Pf : 130°C

A une solution de 50 g de de 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dibromopropane (0,19 mol) dans 750 mL d'acétone, sont ajoutés 171.67 g (1.14 mol, 6 éq) d'iodure de sodium. Le mélange est porté à reflux pendant 3 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré puis concentré sous pression réduite. Le résidu est dissous dans 200 mL d'acétate d'éthyle. Après lavage par une solution aqueuse saturée en thiosulfate de sodium puis à l'eau, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Le produit **15** est obtenu avec un rendement de 96 %.

RMN ^1H (270 MHz, acétone- d_6) :

3.33 (s, 4H, $\underline{\text{I-CH}_2}$), 3.58 (d, 4H, $\underline{\text{CH}_2\text{-OH}}$, $^3J = 5.1$ Hz), 4.07 (t, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{-OH}}$, $^3J = 5.1$ Hz).

Composé **16** : 2,2-(*tert*-butyldiméthylsilyloxyméthyl)-1,3-diiodopropane

$C_{17}H_{38}I_2O_2Si_2$
 $M = 584.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 huile jaune

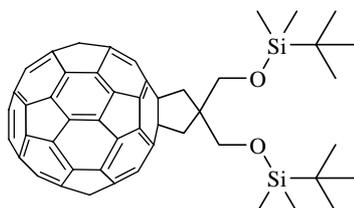
Un mélange de 3.73 g de 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-diiodopropane **15** (10.48 mmol), 3.95 g de *tert*-butyldiméthylchlorosilane (26.20 mmol, 2.5 équ) et 1.78 g d'imidazole (26.2 mmol, 2.5 équ) est dissous dans 80 mL de DMF. L'ensemble est agité pendant 24 heures à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est repris au dichlorométhane, lavé avec une solution saturée en NaHCO_3 puis à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium puis évaporée. Après chromatographie sur gel de silice (éluant éther de pétrole/triéthylamine : 95/5), le produit **16** est obtenu avec un rendement de 69 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

0.08 (s, 12H, Si- CH_3), 0.90 (s, 18H, C- CH_3), 3.23 (s, 4H, I- CH_2), 3.49 (s, 4H, CH_2 -O).

RMN ^{13}C (125.75 MHz, CDCl_3) :

-5.5 (CH_3 -Si), 11.4 (CH_2 -I), 18.2 (C-(CH_3)₃), 25.8 (C-(CH_3)₃), 43.1 (C- CH_2 -I), 62.3 (CH_2 -O).

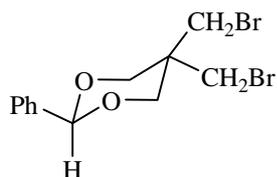
Composé **17** : 1,2-[2,2-bis(*tert*-butyldiméthylsilyloxyméthyl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène

$C_{77}H_{38}O_2Si_2$
 $M = 1051.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

1.62 g de 3,3-(*tert*-butyldiméthylsilyloxyméthyl)-1,3-diiodopropane **16** (2.77 mmol, 20 équ) est additionné à une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 100 mg de C_{60} : 0.139 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 semaine. Le solide obtenu est filtré sur fritté et lavé à l'éther diéthylique. Après chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2) le produit **17** est obtenu avec un rendement de 13 %.

RMN ^1H (500 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$) :

0.22 (s, 12H, Si- CH_3), 1.02 (s, 18H, C- CH_3), 3.69 (s, 4H, CH_2 - C_{60}), 4.40 (s, 4H, CH_2 -O).

Composé **18** : 5,5-bis-(bromométhyl)-2-phényl-1,3-dioxane

$C_{12}H_{14}O_2Br_2$
 $M = 350.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide crème

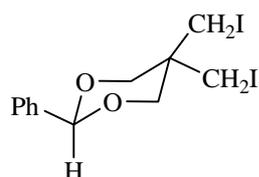
Dans un ballon surmonté d'un Dean-Stark, sont ajoutés, 10 g de 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dibromopropane **15** (38.18 mmol), 3.25 mL de benzaldéhyde (39.90 mmol, 0.833 équ), 12.70 mg d'acide para-toluenesulfonique monohydrate (0.07 mmol, $1.75 \cdot 10^{-3}$ équ) et 20 mL de

toluène. L'ensemble est porté à reflux pendant 3 jours. Le toluène est évaporé et le mélange est repris au dichlorométhane. Après extraction, les phases organiques sont rassemblées, séchées sur sulfate de magnésium et évaporées. L'huile obtenue est précipitée dans l'éther de pétrole et une filtration permet d'obtenir le produit **18** avec un rendement de 60 %.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

3.32 (s, 2H, CH₂Br), 3.86 (d, 2H, CH₂-O, ²J = 10.8 Hz), 3.99 (s, 2H, CH₂Br), 4.26 (d, 2H, CH₂-O, ²J = 10.8 Hz), 5.41 (s, 1H, CH-Ph), 7.37-7.48 (m, 5H, H_{ar}).

Composé **19** : **5,5-bis-(iodométhyl)-2-phényl-1,3-dioxane**



C₁₂H₁₄I₂O₂
M = 444.05 g.mol⁻¹
solide blanc
Pf : 68°C

- *procédé a* :

Un mélange de 3.87 g de 5,5-bis-(bromométhyl)-2-phényl-1,3-dioxane **18** (11.06 mmol), 9.95 g d'iodure de sodium (66.33 mmol, 6 éq) et de 100 mL d'acétone est porté à reflux pendant 3 jours. Après filtration des sels, l'acétone est évaporée sous pression réduite. Le mélange est repris dans du dichlorométhane et lavé avec une solution saturée en thiosulfate de sodium puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Un mélange des composés bromoiodé et diodé **19** est obtenu.

- *procédé b* :

Dans un ballon surmonté d'un Dean-Stark, un mélange de 15 g de 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1,3-diiodopropane **15** (42.14 mmol), 3.57 mL de benzaldéhyde (35.1 mmol, 0.833 éq) et de 13 mg d'acide *p*-toluènesulfonique (0.075 mmol, 1.78 10⁻³ éq) est solubilisé dans 30 mL de toluène. L'ensemble est porté à reflux pendant 2 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est concentré sous pression réduite. Le résidu est repris au dichlorométhane, lavé avec une solution saturée en NaHCO₃ puis lavé trois fois à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (éluant cyclohexane /dichlorométhane : 4/1) permet d'isoler le produit **19** avec 83 % de rendement.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

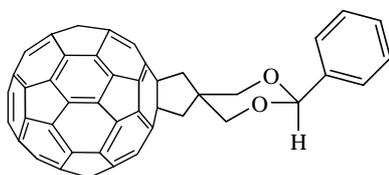
3.06 (s, 2H, I-CH₂), 3.79 (s, 2H, I-CH₂), 3.85 (d, 2H, CH₂-O, ²J = 11.7 Hz), 4.20 (d, 2H, CH₂-O, ²J = 11.7 Hz), 5.37 (s, 1H, CH-Ph), 7.37-7.50 (m, 5H, H_{ar}).

RMN ¹³C (125.75 MHz, CDCl₃) :

11.1 (I-CH₂), 14.3 (I-CH₂), 34.8 (I-CH₂-C), 73.1 (CH₂-O), 102.5 (CH-O), CH_{ar} : 126.1, 128.4, 129.2, 137.2.

RX : voir Annexe 3 (Données cristallographiques du dérivé **19**).

Composé **20** : **spiro[5-(2-phényl-1,3-dioxane)-2-(1,2-propano-1,2-dihydro[60]fullerène)]**



C₇₂H₁₄O₂
M = 910.90 g.mol⁻¹
solide marron foncé

En boîte à gants, dans un ballon de 500 mL, 12.33 g de 5,5-bis-(iodométhyl)-2-phényl-1,3-dioxane **19** (27.77 mmol, 20 éq) sont ajoutés à une solution filtrée de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 1 g de C_{60} : 1.39 mmol). Le ballon est fermé par un septum et sorti de la boîte à gants. Le mélange est alors chauffé à 45°C pendant une semaine. Après concentration de la solution, le solide est filtré sur fritté et lavé abondamment avec de l'éther diéthylique. Une chromatographie sur gel de silice (éluant CS_2 puis CS_2 /toluène : 1/1) permet d'obtenir le produit **20** avec un rendement de 50 %.

RMN 1H (500 MHz, $CS_2/CDCl_3$) :

3.54 (s, 2H, $\underline{CH_2}$), 4.17 (s, 2H, $\underline{CH_2}$), 4.48 (d, 2H, $\underline{CH_2-O}$, $^2J = 11.3$ Hz), 5.17 (d, 2H, $\underline{CH_2-O}$, $^2J = 11.3$ Hz), 5.81 (s, 1H, $\underline{CH-O}$), 7.39-7.45 (m, 3H, $\underline{H_{ar}}$), 7.63-7.65 (m, 2H, $\underline{H_{ar}}$).

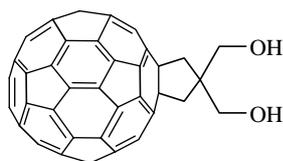
IR en cm^{-1} : 526 (C_{60}), 1119 (CO éther), 1638 (C=C).

SM (MALDI TOF) : $M_{théo} = 910.099$, $M_{obs}^{*+} = 909.99$.

Voltammétrie cyclique⁽¹⁾ : *o*-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 $mV \cdot s^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.145, -1.520, -2.045 V.

UV (CH_2Cl_2), λ en nm (ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) : 431 (3470), 325 (32400), 308 (33400), 256 (113000), 246 (104000).

Composé 21 : 1,2-[2,2-bis(hydroxyméthyl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène



$C_{65}H_{10}O_2$
 $M = 822.79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 solide marron

A 334.3 mg de **20** (0.37 mmol) dissous dans un mélange CS_2 /toluène : 1/1, sont ajoutés 2 g de silice (silice 60A, 40-63 μm). L'ensemble est évaporé à sec sous pression réduite. Au produit **20** (alors adsorbé sur silice) sont ajoutés 33 mL d'eau distillée et 6.6 mL d'acide trifluoroacétique. Le mélange est chauffé à 65°C pendant 3 jours. Après retour à température ambiante, le solide est filtré sur fritté et lavé à l'eau jusqu'à pH neutre. Une chromatographie sur gel de silice avec comme éluant CS_2 /toluène : 1/1 permet de récupérer le produit de départ **20** qui n'a pas réagi, puis après changement d'éluant, CS_2 /acétone : 98/2, le produit **21** est obtenu avec un rendement de 45 %.

RMN 1H (500 MHz, CS_2 /acétone- d_6) :

3.82 (s, 4H, $\underline{CH_2-C_{60}}$), 4.27 (t, 2H, \underline{OH} , $^3J = 5.1$ Hz), 4.46 (d, 4H, $\underline{CH_2-OH}$, $^3J = 5.1$ Hz).

RMN ^{13}C (125.75 MHz, DMSO- d_6 /chlorobenzène) :

Seuls les carbones suivants ont pu être attribués : 158.45, 70.76 ($\underline{CH_2-OH}$), 63.78 ($\underline{CH_2-OH}$), 50.89 ($\underline{CH_2-C_{60}}$), 46.70 ($\underline{CH_2-C_{60}}$).

IR en cm^{-1} : 525 (C_{60}), 3402 (OH).

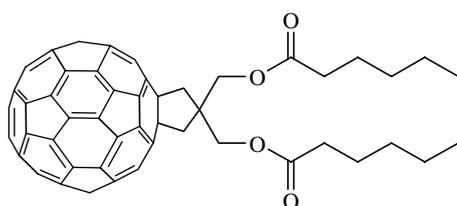
SM (ESI⁺) : $M_{théo} = 822.07$, $M_{obs}^{*+} = 822.07$.

Voltammétrie cyclique :

⁽¹⁾ : *o*-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 $mV \cdot s^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.150, -1.525, -2.070 V.

⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆ (0.05 M), 100 $mV \cdot s^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.205, -1.565 V.

UV (CH_2Cl_2), λ en nm : 431, 326, 304, 255.

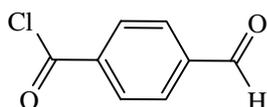
Composé **22** : 1,2-[2,2-bis(pentylcarboxyméthyl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène

$C_{77}H_{30}O_4$
 $M = 1019.08 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide marron

Un mélange de 15 mg de **21** (18.23 μmol), 7.4 μL de pyridine distillée (91.15 μmol , 5 éq) et 100 μL de dichlorométhane est refroidi à 0°C pendant 10 minutes sous azote. Sont alors ajoutés 6.30 μL de chlorure d'hexanoyle en solution dans 35 μL de dichlorométhane. Le mélange est agité à 0°C pendant 2 heures. Après chromatographie sur gel de silice (éluant éther de pétrole/dichlorométhane : 5/3), le produit **22** est obtenu avec un rendement de 40 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

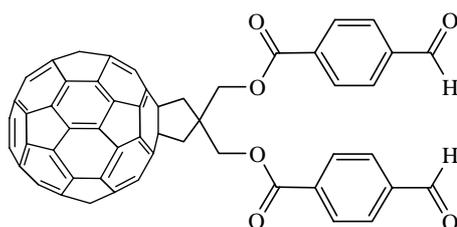
0.86-0.93 (m, 6H, CH_3), 1.34-1.41 (m, 8H, CH_2), 1.73-1.76 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 2.5 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$), 3.79 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}_{60}$), 4.94 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$).

Composé **23** : chlorure de 4-formylbenzoyle

$C_8H_5ClO_2$
 $M = 168.58 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide beige

4.86 mL de thionylchlorure (66.57 mmol, 10 éq) sont ajoutés à une suspension d'1 g d'acide 4-formylbenzoïque (6.66 mmol) dans 15 mL de toluène distillé. Le mélange réactionnel est portée à reflux pendant 4 heures. Après évaporation sous pression réduite, le produit **23** est obtenu avec un rendement quantitatif.

IR en cm^{-1} : 1692 (CHO), 1745 (COCl).

Composé **24** : 1,2-[2,2-bis(4-formylbenzoyloxyméthyl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène

$C_{81}H_{18}O_6$
 $M = 1087.03 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide marron

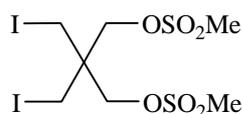
Un mélange de 50 mg de **21** (0.06 mmol), 61.47 mg de chlorure de 4-formylbenzoyle **23** (0.36 mmol, 6 éq) et 44.54 mg de diméthylaminopyridine (0.36 mmol, 6 éq) dans 8 mL de chlorobenzène est agité pendant 6 jours. Après une chromatographie sur gel de silice (éluant toluène) le produit **24** est obtenu avec un rendement de 29 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

4.00 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}_{60}$), 5.37 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 8.01 (d, 4H, $\underline{H}_{\text{ar}}$, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$), 8.33 (d, 4H, $\underline{H}_{\text{ar}}$, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$), 10.14 (s, 2H, $\underline{\text{CHO}}$).

SM (MALDI-TOF) : $M_{\text{théo}} = 1086.11$, $M_{\text{obs}}^+ = 1086.13$.

Voltammétrie cyclique⁽⁴⁾ : *o*-DCB, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s^{-1} , $E_{1/2}(\text{vs. Fc}^+/\text{Fc}) = -1.17, -1.55 \text{ V}$.

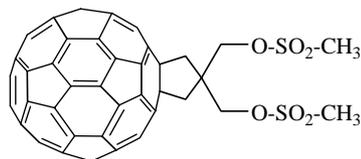
Composé **25** : **2,2-bis(méthylsulfonyloxyméthyl)-1,3-diiodopropane**

$C_7H_{14}I_2O_6S_2$
 $M = 512.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide blanc

Un mélange de 5 g de diol **15** (14.05 mmol) et de 4.9 mL de triéthylamine (35.13 mmol, 2.5 éq) dans 150 mL de dichlorométhane est refroidi à 0°C. Sont ajoutés goutte à goutte 2.72 mL de chlorure de méthanesulfonyle (35.13 mmol, 2.5 éq) en solution dans 10 mL de dichlorométhane. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures. Après concentration sous pression réduite, la solution est lavée à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et ensuite évaporée. Après recristallisation dans le dichlorométhane le produit **25** est obtenu avec un rendement de 80 %.

RMN ^1H (500 MHz, acétone- d_6) :

3.22 (s, 6H, $\text{SO}_2\text{-CH}_3$), 3.42 (s, 4H, I-CH_2), 4.29 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-OSO}_2$).

Composé **26** : **1,2-[2,2-bis(méthylsulfonyloxyméthyl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène**

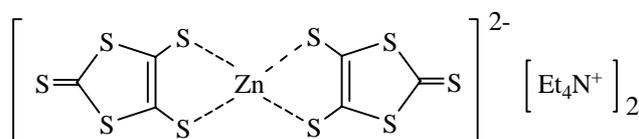
$C_{67}H_{14}O_6S_2$
 $M = 978.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

3.8 g de **25** (7.42 mmol, 20 éq) sont ajoutés à une solution de C_{60}^{2-} (obtenue à partir de 270 mg de C_{60} : 0.375 mmol). Le mélange est agité à 40°C pendant une semaine. Après filtration sur fritté, un solide noir est obtenu. Après chromatographie sur gel de silice (éluant acétone puis CS_2 /acétone : 95/5), le produit **26** est obtenu avec un rendement de 8 %.

RMN ^1H (500 MHz, acétone- d_6 / CS_2) :

3.25 (s, 6H, $\text{SO}_2\text{-CH}_3$), 3.96 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-C}_{60}$), 5.10 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-OSO}_2$).

IR en cm^{-1} : 526 (C_{60}), 1176, 1358 (SO_2).

Composé **27** : **bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium**

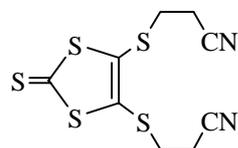
$C_{22}H_{40}N_2S_{10}Zn$
 $M = 718.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide rouge
 Pf : 208-210 °C

Dans un tricol de 4 L, surmonté d'un réfrigérant et de deux ampoules à addition, sous azote, sont introduit 21.75 g de sodium (0.947 mol) et 150 mL de toluène anhydre. L'ensemble est chauffé lentement sous agitation magnétique douce. Lorsque le sodium commence à fondre, l'agitation est mise au maximum pour le pulvériser. Après retour à température ambiante, le toluène surnageant est éliminé à l'aide d'une canule.

Le tricol est alors refroidi à 0°C, puis sont ajoutés rapidement, à l'aide des deux ampoules à addition, 720 mL de DMF (qualité HPLC) et 360 mL de CS_2 (qualité HPLC), préalablement refroidis à 0°C. Le bain de glace est renouvelé jusqu'à disparition du sodium avant de laisser la réaction sous agitation. Sont ensuite ajoutés en même temps, en 30 minutes, via les deux ampoules à addition, 99 g de bromure de tétraéthylammonium (0.473 mol, 0.5 éq) dissous dans 750 mL d'eau et 67.5 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 730 mL de solution aqueuse

d'ammoniac à 26 %. Un précipité rouge apparaît et le mélange est maintenu à 0°C pendant une heure et demie. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré sur fritté, lavé 5 fois par 100 mL d'isopropanol et 2 fois par 100 mL d'éther diéthylique. Le produit **27** est isolé sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 88 %.

Composé **28** : **4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2-thioxo-1,3-dithiole**



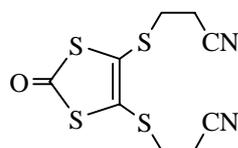
$C_9H_8N_2S_5$
 $M = 304.50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 cristaux jaunes
 Pf : 83°C

A une solution de 36 g (0.05 mol) de bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium **27** dans 500 mL d'acétonitrile, sont ajoutés, sous azote, 33.50 g (0.25 mol, 5 équ) de 3-bromopropanenitrile. Le mélange est porté à reflux pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, le solide formé est filtré, l'acétonitrile est évaporé, puis le mélange résiduel est dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est alors lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium anhydre puis concentrée sous pression réduite. Après recristallisation dans le méthanol, le produit **28** est obtenu avec un rendement de 82 %.

RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3) :

2.80 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{CN}$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 3.16 (t, 4H, $-\text{SCH}_2$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$).

Composé **29** : **4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2-oxo-1,3-dithiole**



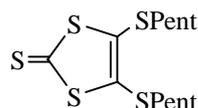
$C_9H_8N_2OS_4$
 $M = 288.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 cristaux jaune clair
 Pf : 86°C

A une suspension de 9,62 g de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2-thioxo-1,3-dithiole **28** (0,0316 mol) dans 510 mL d'un mélange chloroforme/acide acétique (3/1), sont ajoutés 26.18 g d'acétate mercurique (0.082 mol, 2.6 équ). L'agitation est maintenue pendant 3 heures. Après filtration sur hyflosupercel, la solution est lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Après recristallisation dans l'éthanol, le composé **29** est obtenu avec un rendement de 78 %.

RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3) :

2.79 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{CN}$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 3.14 (t, 4H, $-\text{SCH}_2$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$).

Composé **30** : **4,5-bis(pentylsulfanyl)-2-thioxo-1,3-dithiole**



$C_{13}H_{22}S_5$
 $M = 338.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 huile brune

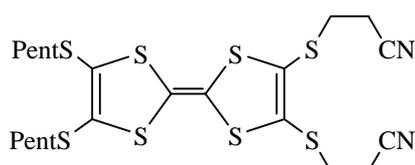
A une solution de 10 g de bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium **27** (0.014 mol, 1 équ) dissous dans 250 mL d'acétonitrile, 12.48 g d'iodopentane (0.063 mol, 4.5 équ) sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux sous azote pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, l'acétonitrile est évaporé, le mélange est alors dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution de thiosulfate de sodium et à

l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite. Après chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane/éther de pétrole : 1/4) le produit **30** est isolé avec un rendement de 92 %.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

0.91 (t, 6H, CH₃, ³J = 6.9 Hz), 1.5-1.3 (m, 8H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.67 (q, 4H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃, ³J = 7.2 Hz), 2.87 (t, 4H, SCH₂, ³J = 7.2 Hz).

Composé **31** : **2,3-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(pentylsulfanyl)TTF**



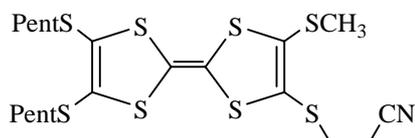
C₂₂H₃₀N₂S₈
M = 579.02 g.mol⁻¹
solide orange
Pf : 93°C

Une suspension de 1.44 g de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-2-oxo-1,3-dithiole **29** (5 mmol) et 1.7g de 4,5-bis(pentylsulfanyl)-2-thioxo-1,3-dithiole **30** (5 mmol) dans 14 mL de triisopropylphosphite fraîchement distillé, est chauffée, sous azote, à 130°C, pendant 2 heures. Le ballon est ensuite placé au congélateur à -20°C pendant 24 heures. Le précipité formé est filtré et lavé à l'éthanol puis à l'éther de pétrole. Après chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane), le produit **31** est isolé avec un rendement de 50 %.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

0.91 (t, 6H, CH₃), 1.38 (m, 8H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.65 (m, 4H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 2.75 (t, 4H, CH₂CN, ³J = 7.1 Hz), 2.83 (t, 4H, SCH₂-(CH₂)₃-CH₃, ³J = 7.1 Hz), 3.09 (t, 4H, SCH₂-CH₂-CN, ³J = 7.1 Hz).

Composé **32** : **6,7-bis(pentylsulfanyl)-2(2-cyanoéthylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF**



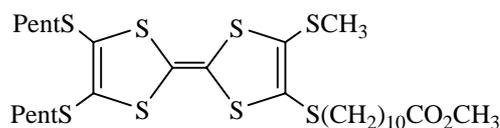
C₂₀H₂₉NS₈
M = 539.98 g.mol⁻¹
solide orange
Pf : 91°C

1.35 g de 2,3-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-6,7-bis(pentylsulfanyl)TTF **31** (2.33 mmol, 1 éq) sont dissous, à 0°C, sous azote, dans le minimum de dichlorométhane anhydre déoxygené. 0.392 g (2.33 mmol, 1 éq) d'hydroxyde de césium monohydrate en solution dans le minimum de méthanol sec (0.3-0.4 mL) est ajouté et le mélange est agité pendant 30 minutes. Le mélange est alors dilué avec un large volume d'éther diéthylique sec, le précipité ainsi formé est filtré sur fritté puis redissous immédiatement dans du méthanol sec. Un excès d'iodométhane est alors ajouté puis la solution est laissée sous agitation pendant une heure. Après filtration, le produit **32** est obtenu avec un rendement de 75 %.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

0.91 (t, 6H, CH₃, ³J = 7.20 Hz), 1.43-1.31 (m, 8H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 1.64 (q, 4H, SCH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 2.47 (s, 3H, SCH₃), 2.71 (t, 2H, CH₂CN, ³J = 7.27 Hz), 2.82 (t, 4H, SCH₂-(CH₂)₃-CH₃, ³J = 7.33 Hz), 3.02 (t, 2H, SCH₂-CH₂-CN, ³J = 7.27 Hz).

Composé **33** : **6,7-bis(pentylsulfanyl)-2-(méthoxycarbonyldécylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF**



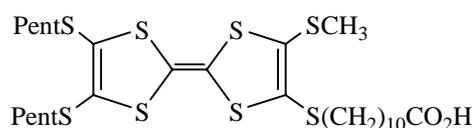
$C_{29}H_{48}O_2S_8$
 $M = 685.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 huile orange

Sous azote, à 725.5 mg de 6,7-bis(pentylsulfanyl)-2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF **32** (1.34 mmol, 1 éq) dissous dans 40 mL de DMF sec, est ajouté 0.34 g (2.01 mmol, 1.5 éq) d'hydroxyde de césium monohydrate en solution dans le minimum de méthanol sec. Après 30 minutes d'agitation, 0.65 mL de 11-bromoundécanoate de méthyle (2.68 mmol, 2 éq) est ajouté et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 6 heures. Le DMF est alors évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane/hexane : 2/9 puis 1/3), le composé **33** est isolé avec un rendement de 94 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

0.90 (t, 6H, $-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{CH}}_3$, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.28-1.40 (m, 20H, $-(\text{CH}_2)-$), 1.61-1.65 (m, 8H, $-\text{SCH}_2-\underline{\text{CH}}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ et $-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-\underline{\text{CH}}_2-(\text{CH}_2)_6-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$), 2.30 (t, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}-$, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$), 2.42 (s, 3H, $-\text{S}-\underline{\text{CH}}_3$), 2.81 (t, 6H, $-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-$, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$), 3.66 (s, 3H, $-\text{O}-\underline{\text{CH}}_3$).

Composé **34** : **2-carboxydécylsulfanyl-3-méthylsulfanyl-6,7-dipentylsulfanylTTF**



$C_{28}H_{46}O_2S_8$
 $M = 671.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide rouge
 Pf : 44-46°C

Dans un ballon tricol de 1 L surmonté d'une ampoule à addition, sous azote, 1.21 g de 6,7-bis(pentylsulfanyl)-2-(méthoxycarbonyldécylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF **33** (1.76 mmol) est dissous dans 150 mL de dioxane. Sont ensuite ajoutés goutte à goutte 1.11 g d'hydroxyde de lithium monohydrate (26.4 mmol, 15 éq) dissous dans 75 mL d'eau. Après 24 heures d'agitation, sont introduits successivement 300 mL de dichlorométhane et 90 mL d'acide chlorhydrique (1M), le mélange est de nouveau laissé sous agitation pendant 24 heures. La phase organique est décantée, lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Après chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane puis acétate d'éthyle), le produit **34** est isolé avec un rendement de 96 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

0.90 (t, 6H, $-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{CH}}_3$, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.28-1.40 (m, 20H, $-(\text{CH}_2)-$), 1.62-1.65 (m, 8H, $\underline{\text{CH}}_2$), 2.35 (t, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}-$, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$), 2.42 (s, 3H, $\text{S}-\underline{\text{CH}}_3$), 2.81 (t, 6H, $-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-$, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$), 10.95 (s, 1H, $\underline{\text{OH}}$).

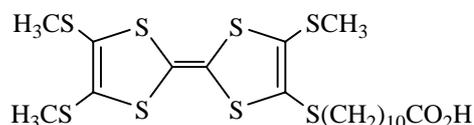
RMN ^{13}C (125.75 MHz, CDCl_3) :

14.0 ($-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{CH}}_3$), 19.2 ($-\text{S}-\underline{\text{CH}}_3$), 22.2 ($-\underline{\text{CH}}_2-$), 24.7, 28.4, 29.0, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.7, 30.7, 33.9 ($-\underline{\text{CH}}_2-\text{CO}-$), 36.3 ($-\text{S}-\underline{\text{CH}}_2-$), 110.7 et 109.9 (C=C centraux), 126.0 (C=C latéraux), 127.7, 127.8, 129.2, 179.2 ($\underline{\text{C}}=\text{O}$).

UV (CH_2Cl_2), λ en nm (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) : 377 (2730), 333 (11100), 311 (11200), 263 (11800).

Voltammétrie cyclique⁽¹⁾ : o-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, E_{1/2} (vs. Fc⁺/Fc) = 0.030, 0.355 V.

Composé **35** : **2-carboxydécylsulfanyl-3,6,7-tris(méthylsulfanyl)TTF**



C₂₀H₃₀S₈O₂
M = 558.93 g.mol⁻¹
solide orange

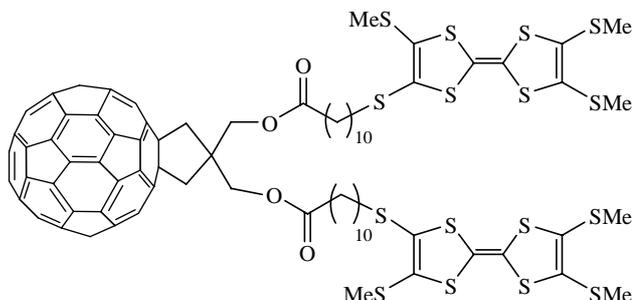
Le produit **35** a été synthétisé selon la même procédé que le composé **34**.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃) :

1.25-1.5 (m, 12H, -(CH₂)-), 1.58-1.73 (m, 4H, -S-CH₂-CH₂- et -CH₂-CH₂-CO), 2.38 (t, 2H, -CH₂-CO-, ³J = 8.1 Hz), 2.43-2.48 (m, 9H, S-CH₃), 2.84 (t, 2H, -S-CH₂-, ³J = 7.8 Hz).

IR en cm⁻¹ : 1705 (C=O).

Composé **36** : **1,2-{2,2-bis[14(3-méthylsulfanyl-6,7-diméthylsulfanyltétrathiafulvalènyl)-14-thia-3oxo-2-oxotétradécyl]propano}1,2-dihydro[60]fullerène**



C₁₀₅H₆₆O₄S₁₆
M = 1904.63 g.mol⁻¹
huile verte

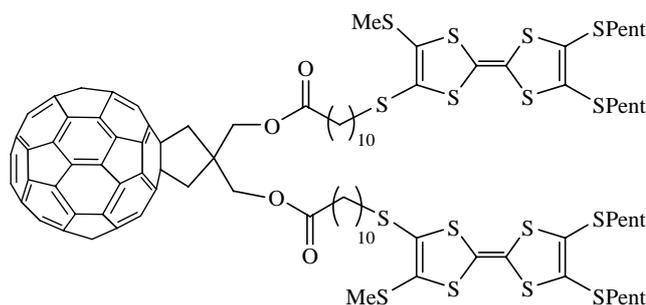
Sous argon, 17.82 mg de diméthylaminopyridine (0.146 mmol, 8 éq) sont ajoutés à un mélange contenant 15 mg de fullerène diol **21** (0.0182 mmol), 21.36 mg de TTF **35** (0.0382 mmol, 2.1 éq) et 30 mL de toluène distillé. L'ensemble est refroidi à 0°C pendant 10 minutes. Sont ensuite ajoutés 17.27 mg de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (0.084 mmol, 4.6 éq) et le mélange est laissé à 0°C pendant une heure. Après 3 jours d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est évaporé. Une chromatographie sur gel de silice préalablement neutralisé avec de la triéthylamine (éluant toluène/CS₂/triéthylamine : 55/40/5), puis une seconde (éluant toluène/ triéthylamine : 95/5) permet d'isoler le produit **36** avec un rendement de 5 %.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) :

1.20-1.48 (m, 24H, -(CH₂)-), 1.64-1.82 (m, 8H, -S-CH₂-CH₂- et -CH₂-CH₂-CO), 2.44-2.47 (m, 18H, S-CH₃), 2.54 (t, 4H, -CH₂-CO-, ³J = 7.2 Hz), 2.81 (t, 4H, -CH₂-S, ³J = 7.2 Hz), 3.82 (s, 4H, CH₂-C₆₀), 4.98 (s, 4H, CH₂-O).

IR en cm⁻¹ : 526 (C₆₀), 1733 (C=O).

Composé **37** : 1,2-{2,2-bis[14(3-méthylsulfanyl-6,7-dipentylsulfanyltétrathiafulvalène)-14-thia-3-oxo-2-oxotétradécyl]propano}1,2-dihydro[60]fullerène



$C_{121}H_{98}O_4S_{16}$
 $M = 2129.06 \text{ g.mol}^{-1}$
 huile pâteuse verdâtre

- *procédé a* : réaction d'estérification avec l'acide TTF **34** en présence de DMAP et DCC :

Sous azote, à 30 mg de fullerène diol **21** (0,0365 mmol) et 51.38 mg de TTF-CO₂H **34** (0.0766 mmol, 2.1 éq) dans 60 mL de chlorobenzène, sont ajoutés 35.67 mg de diméthylaminopyridine (0.292 mmol, 8 éq). L'ensemble est refroidi à 0°C, 34.66 mg de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (0.168 mmol, 4.6 éq) sont ensuite ajoutés et le mélange est maintenu à 0°C pendant 40 minutes. Après 24 heures d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Une chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane/acétate d'éthyle : 50/1) permet d'isoler le produit **37** avec un rendement de 8 %. Les produits secondaires **38** et **39** obtenus par ce procédé sont également isolés. Leurs caractéristiques sont décrites ci-après.

- *procédé b* : réaction d'estérification avec le chlorure d'alcoyle **40** :

Un mélange de 100 mg de fullerene diol **21** (0.12 mmol), de 50 µl de pyridine distillée (0.6 mmol, 5 éq) et de 0.7 mL de dichlorométhane stabilisé à l'amylène est agité, sous azote, à 0°C, pendant 15 minutes. Sont ensuite ajoutés 210 mg de TTF-COCl **40** (0.3 mmol, 2.5 éq) en solution dans 1.5 mL de dichlorométhane. Le mélange réactionnel est maintenu à 0°C pendant une heure, puis chauffé à 35°C pendant 5 jours. Après évaporation du solvant et chromatographie sur alumine (éluant CS₂/dichlorométhane : 2/1), le produit **37** est isolé avec un rendement de 65 %.

RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂) :

0.89-0.92 (m, 12H, S-(CH₂)₄-CH₃), 1.27-1.40 (m, 40H, S-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃ et S-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CO-), 1.55-1.67 (m, 12H, S-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃ et S-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CO-), 1.7-1.76 (m, 4H, S-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CO-), 2.40 (s, 6H, S-CH₃), 2.50 (t, 4H, CH₂-CO-, ³J = 7.3Hz), 2.76-2.83 (m, 12H, S-CH₂-(CH₂)₉-CO-) et S-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 3.82 (s, 4H, CH₂-C₆₀), 4.94 (s, 4H, CH₂-O-CO-).

RMN ¹³C (125.75 MHz, CD₂Cl₂) :

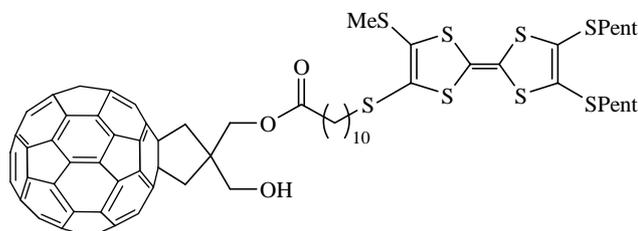
13.7 (-CH₂)₄-CH₃), 19.00 (-SCH₃), 22.19, 25.16, 28.41, 29.05, 29.14, 29.32, 29.42, 29.46, 29.47, 29.69, 30.65 (-CH₂-), 34.34 (-CH₂-CO-), 36.16 et 36.19 (S-CH₂), 47.12, 47.84 (-CH₂-propano), 65.20 (C_{sp}³ C₆₀), 70.41 (O-CH₂-), 109.88 et 110.50 (C=C centraux), 125.96, 127.64, 127.78, 129.09 (C=C latéraux), 134.94, 140.02, 141.81, 141.99, 142.56, 143.11, 144.46, 145.22, 145.40, 145.60, 146.00, 146.14, 147.29, 157.32 (C=C-C_{sp}³ C₆₀), 173.41 (C=O).

SM (MALDI TOF) : M_{théo} = 2126.299, [M+H]⁺_{obs} = 2127.4.

UV (CH₂Cl₂), λ en nm (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹) : 431 (5990), 331 (55300), 311 (60500), 257 (137000).

Voltammétrie cyclique⁽¹⁾ : o-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, E_{1/2} (vs. Fc⁺/Fc) = 0.355, 0.030, -1.140, -1.525, -2.045 V.

Composé 38 : 1,2-{2-hydroxyméthyl-2-[14(3-méthylsulfanyl-6,7-dipentylsulfanyltétrathiafulvalène)-14-thia-3oxo-2-oxotétradécyl]propano}1,2-dihydro[60]fullerène



C₉₃H₅₄O₃S₈
M = 875.46 g.mol⁻¹
huile orange foncée

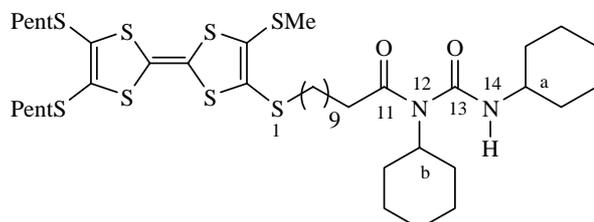
Le produit **38** est le monoester formé lors de la synthèse du composé **37** selon le *procédé a*.

RMN ¹H (500 MHz, CS₂/CDCl₃) :

0.9-0.93 (m, 6H, S-(CH₂)₄-CH₃), 1.31-1.44 (m, 20H, S-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃ et S-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CO-), 1.57-1.74 (m, 8H, S-CH₂-CH₂-(CH₂)₂-CH₃ et S-CH₂-CH₂-(CH₂)₆-CH₂-CH₂-CO-), 2.36 (ls, 3H, S-CH₃), 2.50 (t, 2H, CH₂-CO-), 2.75-3.00 (m, 6H, S-CH₂-(CH₂)₉-CO-) et S-CH₂-(CH₂)₄-CH₃), 3.71 (d, 2H, CH₂-C₆₀, ²J = 13.7 Hz), 3.79 (d, 2H, CH₂-C₆₀, ²J = 13.7 Hz), 3.84 (ls, 2H, CH₂-OH), 4.43 (s, 2H, CH₂-O-CO-).

SM (MALDI TOF) : M_{théo} = 1474.18, [M+H]⁺_{obs} = 1474.9.

Composé 39 : 2-[(12,14-diaza-12,14-dicyclohexyl-11,13-dioxo)1-tétradécyl]3-méthylsulfanyltétrathiafulvalène



C₄₁H₆₈O₂N₂S₈
M = 877.48 g.mol⁻¹
huile orange foncée

Le produit **39** est un sous produit formé avec le DCC lors de la synthèse du composé **37** selon le *procédé a*.

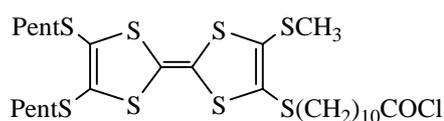
RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) :

0.89 (t, 6H, CH₃ pentyl, ³J = 7.1 Hz), 1.12-1.96 (m, 48H, CH₂ pentyl, CH₂ décyl, CH₂ cyclohexyl), 2.38 (t, 2H, -CH₂-CO-, ³J = 7.5 Hz), 2.41 (s, 3H, S-CH₃), 2.80 (t, 6H, -S-CH₂-), 3.63-3.71 (m, 1H, H_a), 3.87 (t, 1H, H_b), 7.10 (ls, 1H, NH).

RMN ¹³C (125.75 MHz, CDCl₃) :

13.90, 19.11, 22.15, 24.70, 25.34, 25.44, 25.53, 26.42, 28.43, 29.05, 29.25, 29.34, 29.41, 29.68, 30.65, 30.95, 32.78, 35.94, 36.27, 49.65, 56.26, 109.90 et 110.67 (C=C centraux), 126.14, 127.76, 127.80, 129.22 (C=C latéraux), 154.14 (O=C₁₃), 174.09 (O=C₁₁)

SM (MALDI-TOF) : M_{théo} = 876.30, M⁺_{obs} = 876.2.

Composé **40** : 2-chlorocarboxyldecylsulfanyl-6,7-dipentylsulfanylTTF

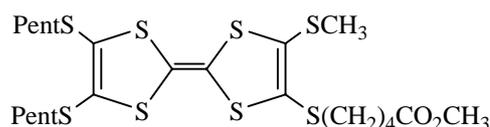
$C_{28}H_{45}ClO_2S_8$
 $M = 689.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 huile rougeâtre

204.4 mg de $TTF\text{CO}_2\text{H}$ **34** (0.3 mmol) dissous dans 10 mL de THF distillé sont chauffés à 45°C, sous azote, pendant 15 minutes. Sont ensuite additionnés successivement 82 μl de chlorure d'oxalyle distillé (0.9 mmol, 3 éq) et 0.2 μl de pyridine distillée ($2.46 \cdot 10^{-3}$ mmol, $8.2 \cdot 10^{-3}$ éq). Le mélange est laissé sous agitation à 50°C pendant 3 heures. Après évaporation à sec, le produit **40** obtenu avec un rendement quantitatif est immédiatement engagé pour la formation du composé **37**.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

0.90 (t, 6H, $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$), 1.25-1.44 (m, 20H, $-(\text{CH}_2)-$), 1.66-1.72 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.53 (s, 3H, S-CH_3), 2.86-2.89 (m, 8H, $-\text{S-CH}_2-$ et $\text{CH}_2\text{-CO-Cl}$).

IR en cm^{-1} : 1800 (COCl).

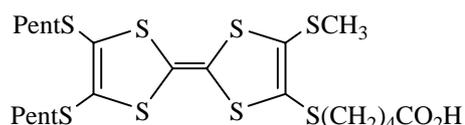
Composé **41** : 6,7-bis(pentylsulfanyl)-2-(méthoxycarbonylbutylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF

$C_{23}H_{36}O_2S_8$
 $M = 601.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 huile orange

Sous azote, à 870 mg de 6,7-bis(pentylsulfanyl)-2-(2-cyanoéthylsulfanyl)-3-méthylsulfanylTTF **31** (1.61 mmol) dissous dans 40 mL de DMF sec, est ajouté 0.406 g (2.42 mmol, 1.5 éq) d'hydroxyde de césium monohydrate en solution dans le minimum de méthanol sec. Après 30 minutes d'agitation, 0.46 mL de 5-bromoalérate de méthyle (3.22 mmol, 2 éq) est ajouté et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 heures. Le DMF est alors évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane/hexane : 2/9), le composé **41** est isolé avec un rendement de 90 %.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3) :

0.90 (t, 6H, $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$, $^3J = 7.2 \text{ Hz}$), 1.31-1.40 (m, 8H, $-(\text{CH}_2)-$), 1.61-1.67 (m, 6H, $-\text{CH}_2$), 1.75-1.77 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.34 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CO-}$, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$), 2.42 (s, 3H, $-\text{S-CH}_3$), 2.79-2.83 (m, 6H, $-\text{S-CH}_2$), 3.66 (s, 3H, $-\text{O-CH}_3$).

Composé **42** : 2-carboxybutylsulfanyl-3-méthylsulfanyl-6,7-dipentylsulfanylTTF

$C_{22}H_{34}O_2S_8$
 $M = 586.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide rouge

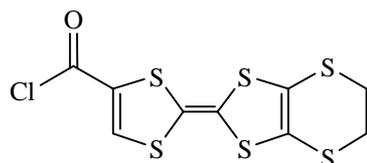
Dans un ballon tricol de 1L surmonté d'une ampoule à addition, sous azote, 0.87 g de **41** (1.45 mmol) est dissous dans 110 mL de dioxane. Sont ensuite ajoutés goutte à goutte 0.61 g d'hydroxyde de lithium monohydrate (14.5 mmol, 10 éq) dissous dans 55 mL d'eau. Après 24 heures d'agitation, sont introduits successivement 220 mL de dichlorométhane et 65 mL d'acide chlorhydrique (1M), le mélange est de nouveau laissé sous agitation pendant

24 heures. La phase organique est décantée, lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée. Après chromatographie sur gel de silice (éluant dichlorométhane puis acétate d'éthyle), le produit **42** est isolé avec un rendement de 95 %.

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) :

0.90 (t, 6H, -(CH₂)₄-CH₃, ³J = 7.2 Hz), 1.30-1.40 (m, 8H, -(CH₂)₂-), 1.60-1.75 (m, 8H, -CH₂), 2.30 (t, 2H, -CH₂-CO-, ³J = 7.0 Hz), 2.41 (s, 3H, -S-CH₃), 2.79-2.84 (m, 6H, -S-CH₂).

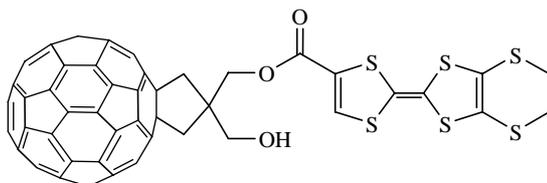
Composé **44** : **2-chloroformyl-6,7-éthylènedithio-tétrathiafulvalène**



C₉H₅OS₆Cl
M = 356.95 g.mol⁻¹
poudre violette

RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) : 3.31 (s, 4H, -S-CH₂-CH₂-S-), 7.78 (s, 1H).

Composé **45** : **1,2-[2-hydroxyméthyl-2-(2-chloroformyl-6,7-éthylènedithiotétrathiafulvalényl)propano]-1,2-dihydro[60]fullerène**



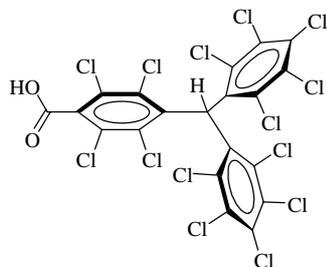
C₇₄H₁₄O₃S₈
M = 1207.40 g.mol⁻¹

Dans un ballon, sous azote, 25 mg de fullerène diol **21** (30.38 μmol), 13 mg de diméthylaminopyridine (106.41 μmol, 3.5 éq), 38 mg de 2-chloroformyl-6,7-éthylènedithio-tétrathiafulvalène **44** (106.46 μmol, 3.5 éq) et 2.5 mL de chlorobenzène sont agités, à température ambiante, pendant 9 jours. Après chromatographie sur gel de silice (éluant CS₂/acétone : 20/1), un mélange non séparable du produit **45** et des réactifs **44** et **21** est obtenu.

RMN ¹H (500 MHz, CS₂/CDCl₃) :

3.32 (s, 4H, -S-CH₂-CH₂-S-), 3.74 (d, 2H, CH₂-C₆₀, ²J = 13.7 Hz), 3.84 (d, 2H, CH₂-C₆₀, ²J = 13.7 Hz), 4.47 (s, 2H, CH₂-OH), 5.07 (s, 2H, CH₂-O-CO-), 7.52 (s, 1H).

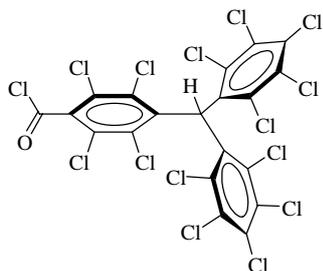
Composé **46** : **acide 4-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophényl)méthyl]-2,3,5,6-tétrachlorobenzoïque**



C₂₀H₂Cl₁₄O₂
M = 770.57 g.mol⁻¹
solide beige

IR en cm⁻¹: 677, 762 et 787 (C-Cl), 1715 (C=O).

Composé **47** : chlorure de 4-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophényl)méthyl]-2,3,5,6-tétrachlorobenzoyle

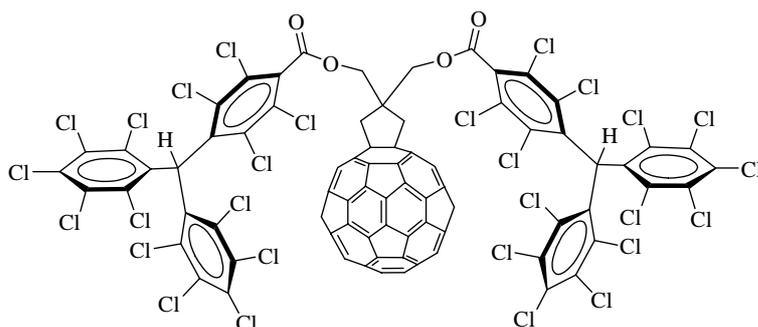


$C_{20}H_1OCl_{15}$
 $M = 789.02 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide beige

149.7 mg d'acide 4-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophényl)méthyl]-2,3,5,6-tétrachlorobenzoylique **46** (0.194 mol) sont dissous dans 3 mL de chlorure de thionyle et portés à reflux pendant 24 heures. Après évaporation du $SOCl_2$, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant chloroforme) et le produit **47** est isolé avec un rendement de 80 %.

IR en cm^{-1} : 675, 764 et 810 (C-Cl), 1780 (COCl).

Composé **48** : 2,2-bis{4-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophényl)méthyl]-2,3,5,6-tétrachlorobenzoyloxyméthyl}-1,2-propano-1,2-dihydro[60]fullerène



$C_{105}H_{10}Cl_{28}O_4$
 $M = 2327.91 \text{ g.mol}^{-1}$
 solide marron

Un mélange de 57.48 mg de fullerène diol **21** (0.070 mmol), 21.34 mg de diméthylaminopyridine (0.175 mmol, 2.5 éq) et 1 mL de dichlorométhane distillé est laissé sous agitation, sous azote, pendant 30 minutes. Sont alors ajoutés 137.8 mg de **47** (0.175 mmol, 2.5 éq) dissous dans 1 mL de dichlorométhane. Le mélange est laissé sous agitation, sous azote, pendant 11 jours à 35°C. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane puis hexane/dichlorométhane : 2/1). Le produit **48** est isolé avec un rendement de 38 %. Le produit **49** est aussi obtenu, avec un rendement de 6 % .

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) :

3.97 (s, 4H, $\underline{CH_2}$ - C_{60}), 5.41 (s, 4H, $\underline{CH_2}$ -O-CO-), 7.06 (s, 2H, \underline{CH}).

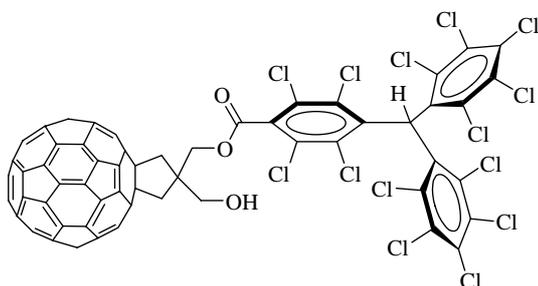
IR en cm^{-1} : 527(C_{60}), 810 (C-Cl), 1749 (C=O).

UV (CH_2Cl_2), λ en nm (ϵ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) : 430 (4625), 326 (32800), 305 (38900), 255 (167000).

Voltammétrie cyclique⁽¹⁾ : *o*-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 $mV.s^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.102, -1.490 V.

SM (MALDI-TOF) : pic maximum théorique de l'amas isotopique pour $C_{105}H_{10}O_4Cl_{28} = 2327.17$ (100 %), maximum observé = 2327.25 soit M^+ .

Composé **49** : 2-hydroxyméthyl-2-{4-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophényl)méthyl]-2,3,5,6-tétrachlorobenzoyloxyméthyl}-1,2-propano-1,2-dihydro[60]fullerène



$C_{85}H_{10}Cl_{14}O_3$
 $M = 1575.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 solide marron

Un mélange de 52.9 mg de fullerène diol **21** (0.064 mmol), 8.64 mg de diméthylaminopyridine (0.175 mmol, 1.1 éq) et 2.5 mL de dichlorométhane distillé est agité, sous azote, pendant 30 minutes. Puis, 55.8 mg de **47** (0.070 mmol, 1.1 éq) dissous dans 1 mL de dichlorométhane sont additionnés. Le mélange est laissé sous agitation, sous azote, pendant 3 jours, puis chauffé à 35°C pendant 6 jours. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant hexane puis hexane/dichlorométhane : 2/1). Le produit **49** est isolé avec un rendement de 6 %, cependant le produit **48** est obtenu majoritairement (14 %).

RMN 1H (250 MHz, $CDCl_3$) :

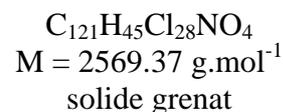
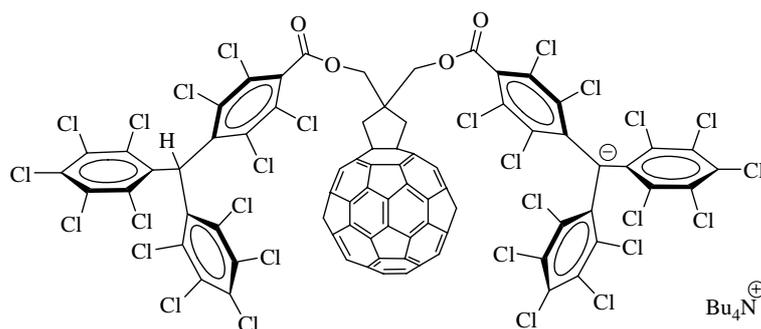
3.84 (d, 2H, CH_2-C_{60} , $^2J = 13.6 \text{ Hz}$), 3.92 (d, 2H, CH_2-C_{60} , $^2J = 13.6 \text{ Hz}$), 4.64 (s, 2H, CH_2-OH), 5.38 (s, 2H, $CH_2-O-CO-$), 7.07 (s, 1H, CH).

IR en cm^{-1} : 527 (C_{60}), 765 et 810 (C-Cl), 1742 (C=O), 3432 (OH).

UV (CH_2Cl_2), λ en nm (ϵ en $L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$) : 430 (2737), 306 (24200), 328 (21330), 253 (89120).

Voltammétrie cyclique⁽¹⁾ : *o*-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 $mV\cdot s^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -1.120, -1.495 V.

SM (MALDI-TOF) : pic maximum théorique de l'amas isotopique pour $C_{85}H_{10}O_3Cl_{14} = 1575.62$ (100 %), maximum observé = 1576.43 soit $[M+H]^+$.

Composé **50** : monoanion de **48** : triphénylméthanure de tétrabutylammonium

A une solution de 20 mg de **48** (8.59 μmol) dans 2.5 ml de THF distillé, sont ajoutés 6.3 μl d'hydroxyde de tétrabutylammonium en solution 40 % dans l'eau à 1.5M (9.45 μmol , 1.1 éq). Le mélange réactionnel qui devient immédiatement grenat est laissé sous agitation pendant 2 heures à la protection de la lumière. De l'hexane désoxygéné est ajouté entraînant la précipitation du produit. Après centrifugation, le résidu est lavé plusieurs fois avec de l'hexane désoxygéné, le produit grenat est obtenu quantitativement.

IR en cm^{-1} : 526 (C_{60}), 808 (C-Cl), 1743 (C=O).

UV (CH_2Cl_2), λ en nm (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 517 (24190), 430 (10950).

UV (THF), λ en nm (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 519 (32910), 430 (15400).

Voltammétrie cyclique :

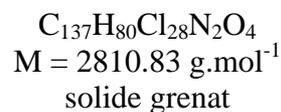
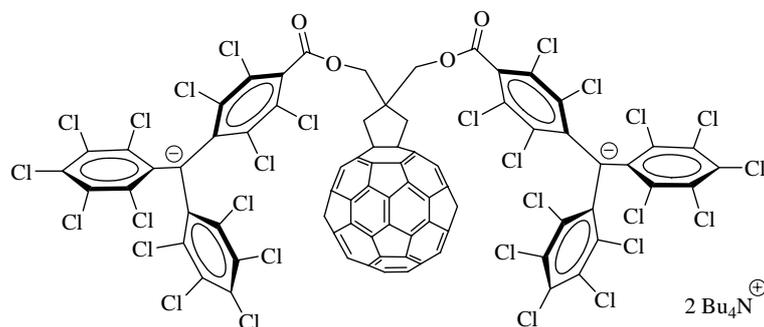
⁽¹⁾ : o-DCB/acétonitrile (95/5), $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -0.510, -1.115, -1.480 V.

⁽²⁾ : CH_2Cl_2 , $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_{1/2}$ (vs. Fc^+/Fc) = -0.580, -1.120, -1.490 V.

SM :

(MALDI-TOF) : pic maximum théorique de l'amas isotopique pour $\text{C}_{105}\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_{28}$ = 2326.16 (100 %), maximum observé = 2326.37 soit M^- .

(ESI) : m/z du maximum de l'amas isotopique = 2327.

Composé **51** : dianion de **48** : bis(triphénylméthanure) de tétrabutylammonium

A une solution de 26 mg de **48** (11.17 μmol) dans 2 mL de THF distillé, sont ajoutés 15.7 μl d'hydroxyde de tétrabutylammonium en solution 40 % (1.5 M) dans l'eau à (23.45 μmol , 2.1 éq). Le mélange réactionnel qui devient immédiatement grenat est agité pendant 2 heures à l'abri de la lumière. Après centrifugation, le résidu est lavé plusieurs fois avec de l'hexane désoxygéné, le produit **51** est obtenu quantitativement.

IR en cm^{-1} : 518 (C_{60}), 810 (C-Cl), 1738 (C=O).

UV (THF), λ en nm (ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) : 518 (75000).

Voltammétrie cyclique :

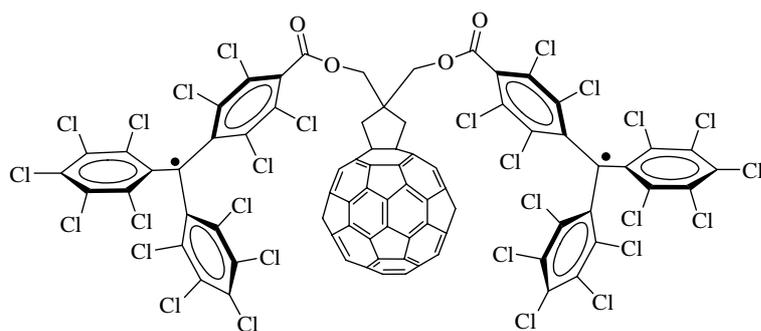
(¹) : *o*-DCB/acétonitrile (95/5), *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -0.520 V.

(²) : CH₂Cl₂, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -0.580 V.

(³) : THF, *n*-Bu₄NPF₆, 100 mV.s⁻¹, $E_{1/2}$ (vs. Fc⁺/Fc) = -0.460 V.

SM (ESI) : *m/z* du maximum de l'amas isotopique = 1162.454 (calculé = 1163.585).

Composé 52 : diradical de 48



$C_{105}H_8Cl_{28}O_4$
 $M = 2325.90 \text{ g} \cdot mol^{-1}$
 solide grenat

Le dérivé 52 est formé par oxydation du dérivé 51 par AgNO₃. A une solution de dérivé 51 est ajouté une faible quantité d'AgNO₃. Une agitation rapide puis une filtration sur coton permet d'obtenir quantitativement le dérivé 52.

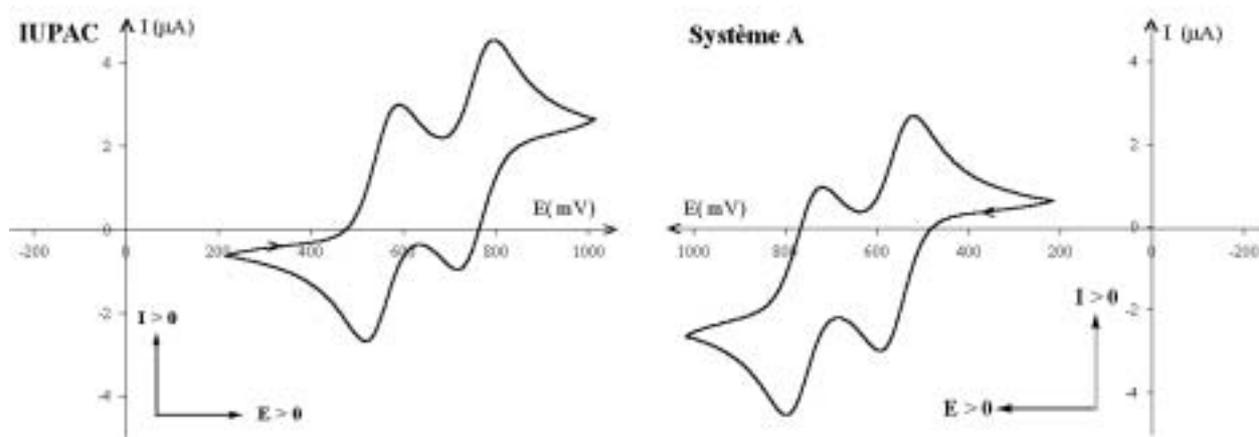
UV (CH₂Cl₂), λ en nm : 384, 365.

RPE : $g = 2.0023$.

Annexes

Annexe 1 : Electrochimie

Selon les conventions de l'IUPAC, un processus anodique correspond à un courant positif et l'axe des potentiels est orienté positivement de gauche à droite. Les conventions appliquées par les américains sont différentes (**Système A**) puisqu'un processus anodique est associé à un courant négatif et l'axe des potentiels est dirigé positivement de droite à gauche.



Principe :

La voltammétrie cyclique consiste à enregistrer les courbes intensité-potential $i = f(E)$ donnant l'intensité du courant i en fonction du potentiel E appliqué à une électrode de travail.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes (Figure 75) :

- une électrode de travail (disque de platine, or ou carbone vitreux de section connue) sur laquelle s'effectuent les réactions d'oxydation ou de réduction,
- une électrode auxiliaire ou contre-électrode (fil de platine),
- une électrode de pseudo-référence (un fil d'argent placé dans une jonction constituée d'un vycor rempli de solvant et d'électrolyte support) calibrée vs. Fc^+/Fc avant et après chaque expérience.

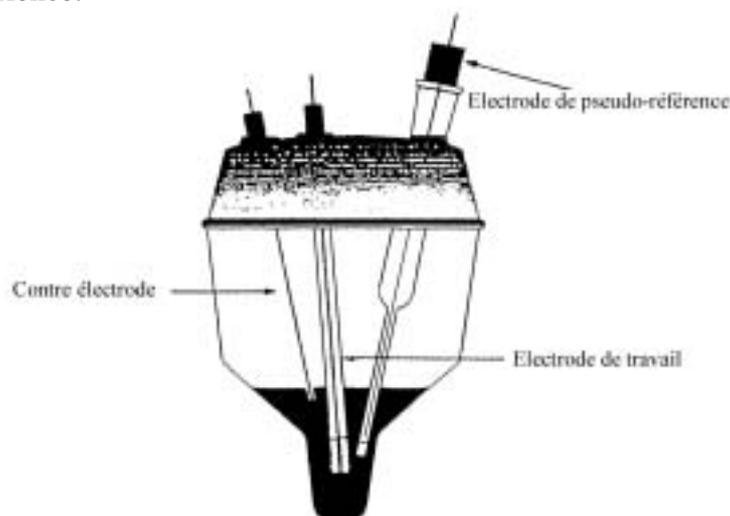


Figure 75 : cellule d'électrochimie.

Le composé à analyser (10^{-3} à 10^{-4} mol.L⁻¹) est dissous dans un milieu contenant un solvant qui ne présente aucun signal dans la gamme de potentiels étudiés, et un électrolyte-support (10^{-1} mol.L⁻¹).

Différentes conditions de mesures :

Les expériences ont été réalisées, à température ambiante, en boîte à gants, sous argon, dont la teneur en eau et en oxygène est inférieure à 1 ppm. Les voltampéromètres cycliques ont été enregistrés avec les potentiostats EG&G PARC modèle 273 et 273A avec compensation de chute ohmique si nécessaire (positif feedback). Les enregistrements ont été effectués dans différentes conditions, selon les méthodes détaillées dans le Tableau 18.

méthode	[<i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆] en mol.L ⁻¹	solvant	Electrode de référence
1	0.1	<i>o</i> -DCB/CH ₃ CN (95/5)	fil d'Ag placé dans un vycor avec <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ (0.1 mol.L ⁻¹) dans CH ₃ CN
2	0.1	CH ₂ Cl ₂	fil d'Ag placé dans un vycor avec <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ (0.1 mol.L ⁻¹) dans CH ₂ Cl ₂
3	0.1	THF	fil d'Ag placé dans un vycor avec <i>n</i> -Bu ₄ NPF ₆ (0.1 mol.L ⁻¹) dans CH ₃ CN
4	0.05	<i>o</i> -DCB	fil d'Ag seul. Dans cette méthode, le ferrocène est placé dans la cellule avec le dérivé à étudié (référence interne).

Tableau 18 : différentes conditions d'enregistrement des voltammogrammes cycliques.

Théorie

L'électrode de travail est fixe et aucune agitation n'a lieu dans la cellule. L'apport des espèces électroactives vers l'électrode de travail ne se fait que par diffusion. Dans ces conditions, la courbe $i = f(E)$ présente un pic de courant dû au fait que l'état stationnaire n'est pas atteint immédiatement à l'électrode.

En **régime de diffusion** (cas standard), la valeur du courant de pic (i_p) est donnée par l'équation de Sevcik-Randles (*Equation 1*).

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (\text{Equation 1})$$

Avec

- i_p : courant de pic
- A : surface de l'électrode
- N : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode
- D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive
- C : concentration de l'espèce électroactive
- v : vitesse de balayage

Donc, pour une électrode et une espèce électroactive à une concentration donnée, on a :

$$i_p = k \cdot v^{1/2}$$

En **régime de couche mince**, la valeur du courant i_p est donnée par l'*Equation 2* :

$$i_p = (9.39 \cdot 10^5) \cdot n^2 \cdot V \cdot C \cdot v \quad (\text{Equation 2})$$

Avec i_p : courant de pic
 n : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode
 V : volume de la couche
 C : concentration de l'espèce électroactive
 v : vitesse de balayage

Donc, dans ce cas, on a :

$$i_p = k \cdot v$$

Si l'espèce formée par oxydation est stable, on observera au balayage retour un pic de réduction de hauteur équivalente à celle du pic d'oxydation : on aura alors affaire à un système réversible. En appelant respectivement E_{pa} et E_{pc} les valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction, la théorie montre que l'écart $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$ est égal à $\frac{0,06}{n}$ (volt) pour un système réversible.²⁰³

²⁰³ A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principe, Méthode et Application, Ed Masson, 1983.

La résonance paramagnétique électronique : principe et méthodologie.²⁰⁴

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un outil de caractérisation des molécules paramagnétiques comme les radicaux ou les complexes d'ions de métaux de transition ou de terres rares. Cette méthode de la spectroscopie hertzienne (9 à 10 GHz) de grande sensibilité (10^{-9} mol.L⁻¹) repose sur l'interaction entre un champ magnétique et un moment magnétique permanent d'origine électronique.

Rappelons qu'un électron libre tournant autour de son axe possède un **moment cinétique intrinsèque** appelé **spin** et qui, d'après les lois de la mécanique quantique, peut prendre deux valeurs $S = \pm 1/2$.

À ce moment cinétique correspond un moment magnétique μ ; l'électron se comporte donc comme un petit **dipôle magnétique**. Soumis à un champ magnétique extérieur intense H , ces moments magnétiques vont s'orienter soit dans le sens du champ, soit en sens opposé. À ces deux sens correspondent deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 . Une source extérieure de rayonnement électromagnétique de haute fréquence donne au système un supplément d'énergie $h\nu$, capable à la résonance de faire « basculer » les spins des électrons du niveau d'énergie inférieur vers le niveau supérieur. Il s'ensuit une absorption d'énergie.

La condition de résonance est :

$$E_2 - E_1 = h\nu = \mu_B \cdot g \cdot H$$

avec h constante de Planck,
 μ_B facteur de conversion (magnéton de Bohr),
 H champ magnétique extérieur (électroaimant),
 g facteur caractérisant la position du spectre en champ (défini un peu plus loin).

La courbe d'absorption, ou spectre, représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ H . Pour des raisons de sensibilité de l'appareillage, la courbe enregistrée est la dérivée première de la courbe d'absorption.

▪ Structure hyperfine

La structure hyperfine des spectres de RPE résulte de l'interaction entre le spin de l'électron et celui du (ou des) noyaux autour duquel (ou desquels) l'électron gravite (dans le cas où le noyau possède un moment magnétique de spin).

Ce couplage magnétique entre l'électron non apparié et les spins nucléaires entraîne une modification importante du spectre RPE. Le couplage d'un électron avec n noyaux équivalents conduit à un spectre à $(2n + 1)$ raies où I est le spin du noyau. L'écart entre

²⁰⁴ K. A. McLauchlan, *Magnetic Resonance*, Harper, Oxford chemistry series, 1972. ; D. H. Whiffen, *Spectroscopie*, Flammarion Sciences, 2ème édition, 1973. ; C. Chachaty, *Spectromètre par RPE*, Vol. P 2 885, Techniques de l'Ingénieur. ; B. Catoire, *Etude des polymères par RPE*, Vol. P 3 766, Techniques de l'Ingénieur. ; G. Blondin, Y.-M. Frapart, *La résonance paramagnétique électronique*, Vol. 7, L'Act. Chim (Ec), 1996.

chaque raie donne la constante de couplage hyperfin, noté **a**, souvent exprimée en gauss (1 Gauss = 10^{-4} Tesla).

La multiplicité des raies renseigne donc sur la structure chimique du radical que l'on cherche à caractériser.

▪ **Facteur g**

Le **facteur de Landé g** définit la position en champ de la raie centrale du spectre. Sa valeur $g = (h\nu)/(\mu_B H)$ est proche, dans les cas des radicaux libres, de celle de l'électron libre : 2.0023.

L'analyse d'un spectre RPE permet alors d'évaluer un certain nombre de paramètres (Figure 76) :

- ΔH : largeur de raie (écart entre maximum et minimum d'une raie de la dérivée de la courbe d'absorption) ;
- a : constante hyperfine (distance entre deux raies consécutives) ;
- h : intensité des raies ;
- N : nombre de raies ;
- L : largeur globale du spectre.

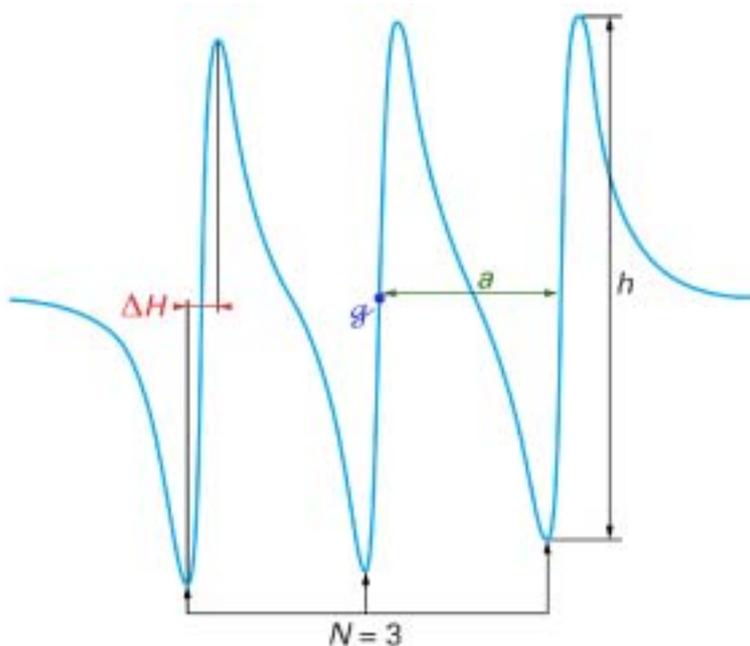


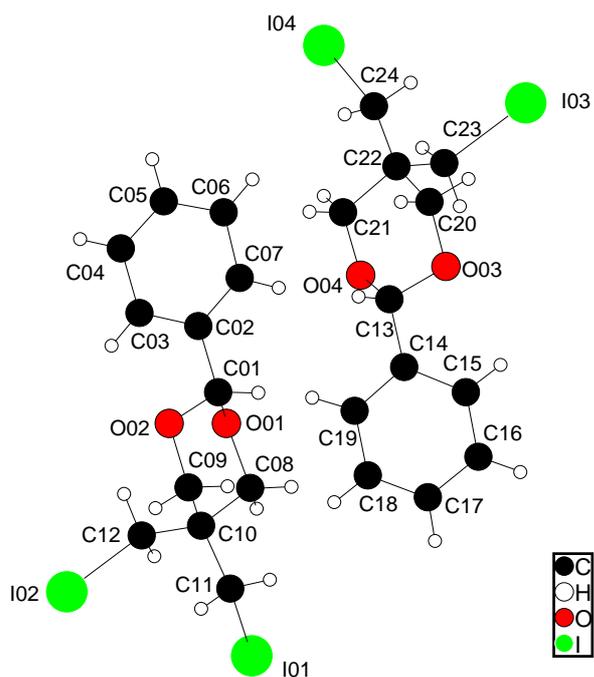
Figure 76 : exemple d'un signal RPE et ses paramètres.

La RPE renseigne non seulement sur la nature des radicaux mais aussi sur le milieu qui les entoure. Grâce à sa spécificité, sa sensibilité et sa mise en oeuvre facile, elle constitue un outil puissant d'analyse et de recherche.

Données cristallographiques du dérivé **19**

Les données pour les paramètres de maille et la détermination structurale ont été obtenues à température ambiante sur un diffractomètre 4 cercles ENRAF NONIUS MACH3 équipé d'un monochromateur graphite et utilisant la raie K alpha du molybdène (0.71073 Å).

La structure RX du dérivé **19** indiquent que 2 molécules indépendantes cristallisent dans le système monoclinique.



Formule brute	C ₁₂ H ₁₄ I ₂ O ₂	
Système cristallin	Monoclinic	
Groupe d'espace	P 1 21 1	
Paramètres de maille	a (Å)	12.314
	b (Å)	13.452
	c (Å)	8.712
	α	90
	β	106.13
Volume (Å ³)	1386.4	
	Z	4
Nb de réflexions utilisées dans l'affinement	2764	
Nb de paramètres affinés	291	
Facteur de reliabilité (R)	0.0639	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	

Distances de liaisons (Å) de **19** :

C(01)-O(01)	1.394(15)	C(13)-O(03)	1.401(15)
C(01)-O(02)	1.420(13)	C(13)-O(04)	1.415(16)
C(01)-C(02)	1.48(2)	C(13)-C(14)	1.48(2)
C(02)-C(07)	1.353(18)	C(14)-C(19)	1.38(2)
C(02)-C(03)	1.36(2)	C(14)-C(15)	1.38(3)
C(03)-C(04)	1.41(3)	C(15)-C(16)	1.39(3)
C(04)-C(05)	1.36(3)	C(16)-C(17)	1.38(3)
C(05)-C(06)	1.39(2)	C(17)-C(18)	1.32(3)
C(06)-C(07)	1.42(2)	C(18)-C(19)	1.42(3)
C(08)-O(01)	1.454(18)	C(20)-O(03)	1.44(2)
C(08)-C(10)	1.532(16)	C(20)-C(22)	1.57(2)
C(09)-O(02)	1.429(17)	C(21)-O(04)	1.38(2)
C(09)-C(10)	1.511(18)	C(21)-C(22)	1.533(16)
C(10)-C(11)	1.52(2)	C(22)-C(24)	1.45(3)
C(10)-C(12)	1.518(16)	C(22)-C(23)	1.54(2)
C(11)-I(01)	2.147(14)	C(23)-I(03)	2.139(14)
C(12)-I(02)	2.158(12)	C(24)-I(04)	2.21(3)

Angles de liaisons (°) de **19** :

O(01)-C(01)-O(02)	109.6(9)	O(04)-C(13)-C(14)	106.0(11)
O(01)-C(01)-C(02)	108.5(9)	C(19)-C(14)-C(15)	115.8(16)
O(02)-C(01)-C(02)	109.4(10)	C(19)-C(14)-C(13)	120.1(14)
C(07)-C(02)-C(03)	120.3(15)	C(15)-C(14)-C(13)	123.8(13)
C(07)-C(02)-C(01)	119.1(13)	C(14)-C(15)-C(16)	122.5(16)
C(03)-C(02)-C(01)	120.5(12)	C(17)-C(16)-C(15)	119.1(19)
C(02)-C(03)-C(04)	120.3(15)	C(18)-C(17)-C(16)	120(2)
C(05)-C(04)-C(03)	118.4(17)	C(17)-C(18)-C(19)	120.2(15)
C(04)-C(05)-C(06)	123.3(17)	C(14)-C(19)-C(18)	121.2(17)
C(05)-C(06)-C(07)	115.7(14)	O(03)-C(20)-C(22)	111.0(10)
C(02)-C(07)-C(06)	121.9(14)	O(04)-C(21)-C(22)	116.1(15)
O(01)-C(08)-C(10)	108.9(12)	C(24)-C(22)-C(21)	114.6(16)
O(02)-C(09)-C(10)	111.3(10)	C(24)-C(22)-C(23)	116.7(13)
C(09)-C(10)-C(11)	106.8(10)	C(21)-C(22)-C(23)	106.6(11)
C(09)-C(10)-C(12)	113.8(12)	C(24)-C(22)-C(20)	105.5(13)
C(11)-C(10)-C(12)	111.8(11)	C(21)-C(22)-C(20)	104.0(11)
C(09)-C(10)-C(08)	106.8(10)	C(23)-C(22)-C(20)	108.6(15)
C(11)-C(10)-C(08)	109.5(12)	C(22)-C(23)-I(03)	114.0(9)
C(12)-C(10)-C(08)	107.9(11)	C(22)-C(24)-I(04)	113.7(10)
C(10)-C(11)-I(01)	116.2(8)	C(01)-O(01)-C(08)	111.1(9)
C(10)-C(12)-I(02)	114.5(8)	C(01)-O(02)-C(09)	109.9(10)
O(03)-C(13)-O(04)	111.2(10)	C(13)-O(03)-C(20)	108.6(13)
O(03)-C(13)-C(14)	109.7(13)	C(21)-O(04)-C(13)	109.0(12)