

Chimie du dianion C_{60}^{2-} : accès à de nouveaux dérivés fonctionnels du fullerène C_{60} . Application à la synthèse de dyades et triades, et études de leurs propriétés.

**THESE DE DOCTORAT en cotutelle avec l'Université d'Angers
et l'Université Autonome de Barcelone**

Spécialité Chimie Organique

ECOLE DOCTORALE D'ANGERS

Présentée et soutenue publiquement

le 24 Septembre 2004

à Angers

par

Stéphanie CHOPIN

Devant le jury

Fernando LANGA

Rapporteur, Professeur à l'Université de Castilla-la-Mancha, Toledo.

Jean-François NIERENGARTEN

Rapporteur, Chargé de recherche à l'ECPM, Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Pierre FRERE

Examineur, Professeur à l'Université d'Angers.

Jaume VECIANA

Examineur, Directeur de recherche à l'Institut des Sciences des Matériaux de Barcelone.

Jack COUSSEAU

Directeur de Thèse, Professeur à l'Université d'Angers.

Concepció ROVIRA

Directeur de Thèse, Directeur de recherche à l'Institut des Sciences des Matériaux de Barcelone.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers (CIMMA, UMR CNRS 6200) à l'Université d'Angers et à l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB, C.S.I.C.) à l'Université Autonome de Barcelone.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord au Professeur Alain Gorgues ainsi qu'à son successeur Patrick Batail, Directeur de recherche, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe IMMO puis CIMMA.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Jack Cousseau, mon directeur de thèse, pour m'avoir confié ce travail, pour ses conseils, son écoute, sa disponibilité, ainsi que pour la confiance qu'il a porté à mon égard tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse, Concepció Rovira, Directeur de recherche, pour ses précieux conseils et la grande disponibilité dont elle a su faire preuve pendant mes séjours à Barcelone, ainsi que pour son accueil chaleureux.

J'adresse mes remerciements à Jean-François Nierengarten, Chargé de recherche à l'ECPM, Université Louis Pasteur de Strasbourg, et à Fernando Langa, Professeur à l'Université de Castilla-la-Mancha, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie aussi Pierre Frère, Professeur à l'Université d'Angers et Jaume Veciana, Directeur de recherche à l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona qui ont accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux :

à Emmanuel Allard pour m'avoir transmis son savoir et ses astuces sur la chimie du fullerène C₆₀,

à Eric Levillain pour m'avoir initiée à l'électrochimie, pour sa disponibilité et pour sa contribution essentielle dans ce travail,

à Jacques Delaunay pour l'élaboration des spectres de RMN et son aide en spectroscopie de masse,

à David Rondeau pour son initiation à la spectroscopie de masse MALDI-TOF,

à José Vidal-Gancedo pour les études RPE réalisées à l'ICMAB,

à Miquel Solà pour son accueil au sein de l'Institut de Química Computacional de Girona, pour son aide indispensable et pour ses calculs de modélisation moléculaire.

Je remercie aussi Magali Allain, Nuria Gallego-Planas, Piétrick Hudhomme, Philippe Leriche, Maiténa Oçafraïn et Marc Sallé pour leur contribution dans ce travail ou pour leur aide en enseignement.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire CIMMA qui ont partagé ma vie quotidienne au laboratoire au cours de ces trois années de thèse :

les permanents : Narcis Avarvari, Ahmed Belyasmine, Philippe Blanchard, Nadège Blon, Valérie Bonnin, Stéphane Chesne, Marie-Renée Crahé, Jean-Paul Dupuis, Marylène Dias, Abdel El-Ghayoury, Marc Fourmigué, Pierre Frère, Michel Giffard, Yvon Gouriou, Franck Lederf, Stéphanie Lhez, Gilles Mabon, Nicolas Mercier, Cécile Mezière, Pascal Richomme, Amédé Riou, Jean Roncali, Sébastien Sourisseau, Marie-Thérèse Trumeau ;

les thésards et post-docs : Joël Lyskawa, Yohann Nicolas, Sylvie Fournier, Jérôme Baffreau, Olivier Jeannin, Sandrine Karpe, Youssef Lakhdar, Céline Réthoré, Sophie Roquet, Khoa Tran ;

les anciens thésards désormais docteurs : Rémi de Bettignies, Frédéric Dumur, Bruno Jousset, Lara Perrin, Gaëlle Trippé, Mathieu Turbiez ;

et aussi Emilie Allain, Michel Cariou, Karine Filmon, Gabriel Rault et le regretté Jean Louis Malin.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'ICMAB pour leur accueil chaleureux, plus particulièrement Vega Lloveras, Elba Gomar et Imma Ratera mais aussi David Amabilino, Jordi Gómez, Daniel MasPOCH, Daniel Ruiz-Molina, Maria Muntó, Xavier Ribas, Santiago Sala, Christian Sporer, Nora Ventosa.

Je tiens aussi à remercier Patrice pour son soutien quotidien et son aide lors de la rédaction de ce manuscrit.

Et je voudrais aussi associer à mes remerciements, mes parents, sans lesquels rien n'aurait été possible.

Sommaire

Abréviations	1
Introduction	3
Chapitre 1 : Généralités sur les fullerènes	
<hr/>	
I. La découverte des fullerènes	5
I.1 Les différentes dates dans l'histoire des fullerènes	5
I.2 La famille des fullerènes : 3 ^{ème} forme allotropique du carbone	6
II. Les caractéristiques structurales de C₆₀	7
II.1 Structure de C ₆₀	7
II.2 Les différentes représentations de C ₆₀	9
III. Méthode de production et coût des fullerènes	9
III.1 Formation et production de C ₆₀	9
III.2 Coût des fullerènes	10
IV. Propriétés physico-chimiques essentielles de C₆₀	11
IV.1 La solubilité	11
IV.2 Les propriétés redox	12
IV.3 Les caractérisations spectroscopiques	14
IV.4 Les états électroniques de C ₆₀	14
V. La fonctionnalisation du fullerène C₆₀ : sa réactivité chimique	15
V.1 Les additions nucléophiles	17
V.2 Les cycloadditions	18
Chapitre 2 : Fonctionnalisation de C₆₀²⁻ : nouveaux dérivés organiques de C₆₀	
<hr/>	
<u>Partie A</u>	
I. Bibliographie sur les dérivés de type C₆₀R₂ et C₆₀RR'	23
I.1 Les dérivés C ₆₀ R ₂	23
I.2 Les dérivés C ₆₀ RH	24
I.3 Les dérivés C ₆₀ RR' (R' ≠ H)	25
II. Méthode de préparation du dianion C₆₀²⁻	28
II.1 Les différentes méthodes d'obtention du dianion C ₆₀ ²⁻	28
II.2 Notre méthode d'obtention du dianion C ₆₀ ²⁻	31

III. Synthèse de nouveaux dérivés C₆₀R₂ et C₆₀RR' via le dianion C₆₀²⁻	33
III.1 Formation de dérivés C ₆₀ R ₂	33
III.2 Formation de dérivés C ₆₀ RR' (R ≠ R')	36
IV. Etudes physico-chimiques des composés obtenus	40
IV.1 Etudes spectroscopiques	40
IV.2 Etudes électrochimiques	42
V. Résultats en photovoltaïque des dérivés <u>1</u> et <u>3</u>	44
V.1 L'effet photovoltaïque	44
V.2 Les résultats avec nos dérivés	48

Partie B

I. Accès à un fullerène diol	51
I.1 Introduction	51
I.2 Bibliographie sur les dérivés de C ₆₀ porteurs de fonction(s) alcool(s) ou phénol(s)	52
I.3 Synthèse du fullerène diol <u>21</u>	54
II. Exploitation du fullerène diol <u>21</u> : synthèse des dérivés <u>22</u> et <u>24</u>	61
III. Synthèse d'un dérivé de C₆₀ porteur de deux groupements mésylates	61

Chapitre 3 : Dyades et triades à base de fullerène C₆₀

I. Pourquoi la recherche d'assemblages moléculaires C₆₀-donneur(s) ?	63
II. Exemples de dyades et triades comportant une unité C₆₀	64
II.1 Les dyades C ₆₀ -Donneur	64
II.2 Les triades C ₆₀ -(Donneur) ₂	66
III. Objectifs	66

Partie A

I. Introduction sur les tétrathiafulvalènes	69
II. Les assemblages moléculaires C₆₀-TTF de la littérature	70
II.1 Les dyades C ₆₀ -TTF	70
II.2 Les triades C ₆₀ -(TTF) ₂	71
III. Synthèse de triades (TTF-espaceur)-C₆₀-(espaceur-TTF)	74
III.1 Synthèse des dérivés TTFs	74
III.2 Synthèse d'assemblages (TTF-espaceur)-C ₆₀ -(espaceur-TTF) à partir du fullerène diol <u>21</u> et des TTFs <u>34</u> et <u>35</u>	76
III.3 Synthèse de triades similaires à partir d'autres TTFs	79

IV. Etudes physico-chimiques de la triade <u>37</u>	80
IV.1 Etudes spectroscopiques	80
IV.2 Etudes électrochimiques	85
V. Etudes photophysiques de la triade <u>37</u>	87
<u>Partie B</u>	
I. Les perchlorotriphenylméthyles	91
II. Synthèse des assemblages C₆₀-PTM	93
II.1 Description et synthèse des produits de départ	93
II.2 Formation des dérivés <u>48</u> et <u>49</u>	94
II.3 Formation de la dyade <u>50</u> et de la triade <u>51</u>	96
II.4 Formation du diradical <u>52</u>	97
III. Etudes physico-chimiques des composés	98
III.1 Spectroscopie RMN ¹ H	98
III.2 Spectroscopie UV-Vis	99
III.3 Spectrométrie de masse	99
III.4 Spectroscopie de fluorescence	102
III.5 Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE)	104
III.6 Etude électrochimique	106
IV. Etudes de déprotonation/protonation	114
IV.1 Acidification suivie par spectroscopie UV-Vis du dérivé <u>50</u> , puis sa déprotonation	114
IV.2 Déprotonation du composé <u>48</u> suivie par électrochimie	115
V. La modélisation moléculaire	117
Conclusion	123
Partie expérimentale	125
Annexe 1 : Electrochimie	151
Annexe 2 : Résonance Paramagnétique Electronique : principe et méthodologie	155
Annexe 3 : Données cristallographiques du dérivé <u>19</u>	157

Abréviations

<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -dichlorobenzène
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	diméthylformamide
ECS	électrode au calomel saturée
PTM	perchlorotriphénylméthane
TBAClO ₄	perchlorate de tétrabutylammonium
TBABF ₄	tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
TBAPF ₆	hexafluorophosphate de tétrabutylammonium
THF	tétrahydrofurane
TTF	tétrathiafulvalène
Fc	ferrocène

Introduction

Introduction

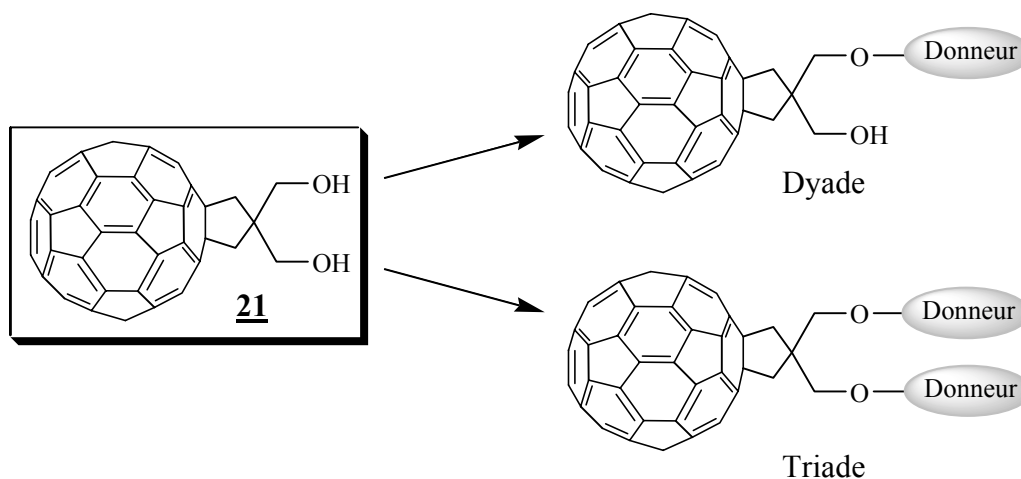
Depuis la découverte en 1985 de la troisième forme allotropique du carbone : *les fullerènes*, l'essor des recherches sur ces composés n'a cessé de croître. Dans cette famille, le fullerène C_{60} est le plus étudié pour deux raisons : il est à la fois le plus abondant (85 %) au regard des méthodes actuelles de production et il est aussi le plus stable.

Parmi ces études, la fonctionnalisation de C_{60} occupe une place majeure en raison des nombreuses et importantes propriétés manifestées par les dérivés organiques obtenus dans divers domaines tels que les matériaux organiques, le photovoltaïque, la biologie et la médecine...

Au sein du laboratoire CIMMA, notre équipe s'intéresse tout particulièrement à la fonctionnalisation du fullerène C_{60} par l'intermédiaire du dianion C_{60}^{2-} . Cette stratégie est très peu exploitée par ailleurs, alors qu'elle permet de synthétiser de nombreux dérivés de C_{60} non accessibles par d'autres voies. En effet, contrairement à C_{60} , le dianion C_{60}^{2-} réagit avec des électrophiles, tout particulièrement avec des dérivés halogénés primaires variés comme l'ont montré de précédents travaux de notre équipe. Ces dérivés halogénés peuvent en outre être porteurs d'autres fonctions, ester ou cétone par exemple, ce qui élargit encore l'éventail des dérivés de C_{60} finalement obtenus.

Dans ce travail nous avons cherché à exploiter cette réactivité du dianion C_{60}^{2-} dans plusieurs directions :

- la synthèse régiosélective de quelques dérivés $C_{60}R_2$, le groupement R possédant une fonction ester,
- l'accès à divers dihydrofullerènes dissymétriques $C_{60}RR'$ fonctionnalisés, jusqu'alors non préparés par d'autres voies,
- la synthèse d'un fullerène diol original (composé **21**),
- l'utilisation de ce fullerène diol **21** dans la synthèse de nouvelles dyades et triades de type donneur-accepteur via l'estérification des fonctions alcools de ce diol.



Ce mémoire est ainsi divisé en trois chapitres :

➤ **Chapitre 1 : Généralités sur les fullerènes**

Dans ce premier chapitre, après un bref historique de la découverte des fullerènes, nous décrivons les propriétés les plus importantes du fullerène C_{60} . Puis, nous nous limiterons à décrire les deux méthodes de fonctionnalisation de C_{60} les plus couramment utilisées : la réaction de Bingel et celle de Prato.

➤ **Chapitre 2 : Fonctionnalisation de C_{60}^{2-} : nouveaux dérivés organiques de C_{60}**

La première partie de ce chapitre est consacrée à la synthèse de nouveaux dérivés $C_{60}R_2$ et $C_{60}RR'$. L'obtention de dérivés $C_{60}R_2$ s'est limitée à des composés potentiellement applicables dans le domaine du photovoltaïque. D'autre part, nous montrons que la formation de dérivés $C_{60}RR'$ procède d'une exploitation judicieuse du mécanisme réactionnel de la réaction du dianion C_{60}^{2-} avec des dérivés halogénés primaires fonctionnels.

La seconde partie, après une bibliographie rapide concernant les dérivés de C_{60} porteurs notamment de fonctions alcools, est consacrée à la synthèse d'un fullerène C_{60} porteurs de deux fonctions alcools (composé **21**). L'intérêt d'un tel dérivé nous apparaît double. D'une part, à notre connaissance, il n'existe pas d'autres dérivés de ce type et d'autre part, comme nous le montrerons lors de ce mémoire, ce dérivé est un synton de choix pour accéder à des assemblages moléculaires variés à base de C_{60} .

➤ **Chapitre 3 : Dyades et triades à base de fullerène C_{60}**

Le troisième chapitre présente les préparations et les études physico-chimiques d'assemblages moléculaires de type donneur-accepteur avec l'accepteur C_{60} (à partir du fullerène diol **21**) et des entités donneur. Deux types de donneurs ont été utilisés et les résultats sont regroupés dans deux parties :

- la Partie A est consacrée à la synthèse de triades comportant l'entité tétrathiafulvalène (TTF),
- la Partie B est consacrée à la synthèse de dyades et triades comportant l'anion perchlorotriphénylméthyle (PTM⁻).

Chapitre 1

Généralités sur les fullerènes

Chapitre 1 : Généralités sur les fullerènes

I. La découverte des fullerènes

I.1 Les différentes dates dans l'histoire des fullerènes^{1,2,3}

1966 : David Jones considère la possibilité de l'existence de cages de carbone,⁴ imaginant la synthèse de matériaux carbonés sphériques de faible densité par torsion d'un plan de graphite.

1970 : La symétrie icosaédrique d'un agrégat formé de soixante atomes de carbone est suggérée par Eiji Osawa.⁵ La structure des fullerènes (structure sphérique de symétrie I_h) est alors proposée.

1985 : Découverte des fullerènes par Harold Kroto (University of Sussex, Brighton, UK), Robert F. Curl et Richard E. Smalley (Rice University, Houston, USA) en analysant la composition chimique du milieu interstellaire.⁶ Ils découvrent aussi leur formation en focalisant un rayon laser pulsé sur une cible de graphite⁷ et mettent en évidence leur stabilité. Les études théoriques concernant les fullerènes sont réalisées peu après.⁸

1990 : Donald Huffman et Wolfgang Krätschmer rapportent la préparation de quantités macroscopiques du buckminsterfullerène (C_{60}) basée sur la vaporisation de graphite sous un atmosphère d'hélium.⁹ Les importants travaux d'investigations qui suivent cette découverte ont permis d'établir la structure (en forme de ballon de football) du fullerène C_{60} .¹⁰

1991 : Découverte des nanotubes de carbone (fullerènes tubulaires) au Japon par Sumio Iijima.¹¹

1996 : Prix Nobel de chimie décerné à Kroto, Curl et Smalley pour leurs travaux sur les fullerènes et leurs découvertes.¹²

¹ A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1994**.

² F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res* **1992**, *25*, 119-126.

³ I. Hargittai, *Per. Mineral.* **1992**, *61*, 9-28. ; R. Taylor, *Lecture Notes on fullerene chemistry*, Imperial College Press, **1999**.

⁴ D. E. H. Jones, *New Scientist* **1966**, *35*, 245. ; D. E. H. Jones, *The inventions of Daedalus*, Vol. 118, Freeman, Oxford, **1982**.

⁵ E. Osawa, *Kagaku* **1970**, *25*, 854-863. ; Z. Yoshida, E. Osawa, *Aromaticity Kagakudojin*, Vol. 174, Kyoto, **1971**.

⁶ J. B. Howard, J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur, M. E. Johnson, *Nature* **1991**, *352*, 139-141.

⁷ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.

⁸ R. F. Curl, R. E. Smalley, *Science* **1988**, *242*, 1017-1022. ; H. Kroto, *Science* **1988**, *242*, 1139-1145.

⁹ W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354-358.

¹⁰ F. Diederich, R. L. Whetten, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 695-697. ; R. F. Curl, R. E. Smalley, *Sci. Am.* **1991**, *54-63*. ; H. W. Kroto, A. W. Allaf, S. P. Balm, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1213-1235.

¹¹ S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 54-59.

¹² R. F. Curl, H. Kroto, R. E. Smalley, *Reviews of modern physics* **1997**, *69*, 691-730. ; H. Kroto, *Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1578-1593. ; R. E. Smalley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1594-1601.

I.2 La famille des fullerènes : 3^{ème} forme allotropique du carbone

Jusqu'à la découverte des fullerènes, en 1985, on ne connaissait alors que deux formes allotropiques du carbone : le diamant et le graphite. Les fullerènes sont des molécules constituées uniquement de carbone et ont la propriété remarquable de former des cages fermées (Figure 1). On les nomme aussi buckyballs.

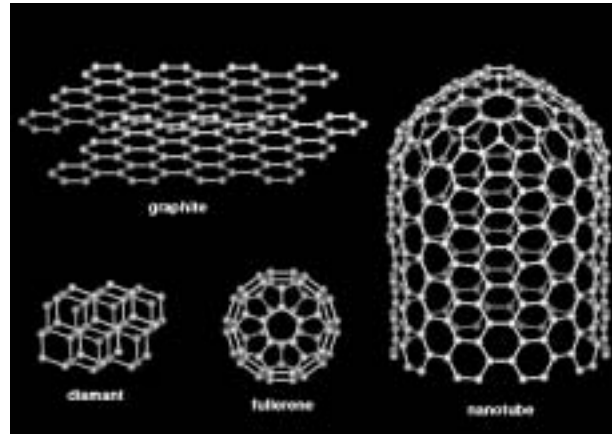


Figure 1 : les formes allotropiques du carbone.

Alors que le graphite et le diamant sont des solides avec des réseaux indéfinis d'atomes, dans les deux dimensions pour le graphite (Figure 2) ou dans les trois dimensions pour le diamant (Figure 3), les fullerènes sont des cages de carbone fermées plus ou moins sphériques. Dans les fullerènes, chaque atome de carbone est lié à trois autres voisins (hybridation sp^2). Des cycles hexagonaux sont présents et des cycles pentagonaux (absents dans le graphite et le diamant) sont exigés pour fermer la cage.

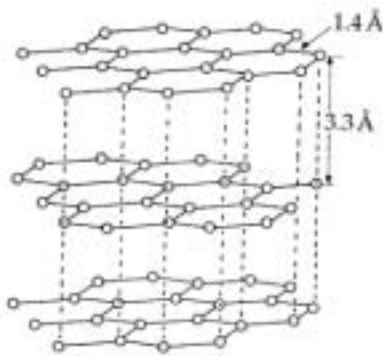


Figure 2 : structure du graphite.

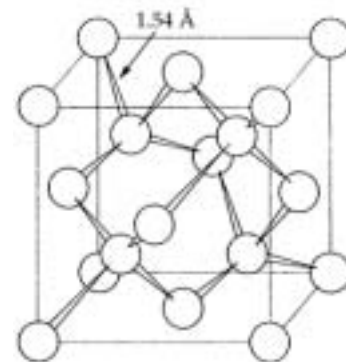


Figure 3 : structure du diamant.

Les fullerènes présentent une grande variété de tailles et de morphologies (Figure 4). Tandis qu'ils doivent tous avoir 12 pentagones, le nombre et l'arrangement des hexagones peuvent changer. Ainsi, diverses molécules carbonées existent comme C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} ...¹³ Elles seront toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone. Notons que le

¹³ F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Etti, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, 254, 1768-1770. ; M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, W. E. Billups, C. Gesenberg, A. Gonzalez, W. Luo, R. C. Haddon, F. Diederich, A. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9305-9308.

nombre de carbone dans une molécule de fullerène peut être très important, il a été observé des molécules de fullerènes ayant 240 atomes de carbone.

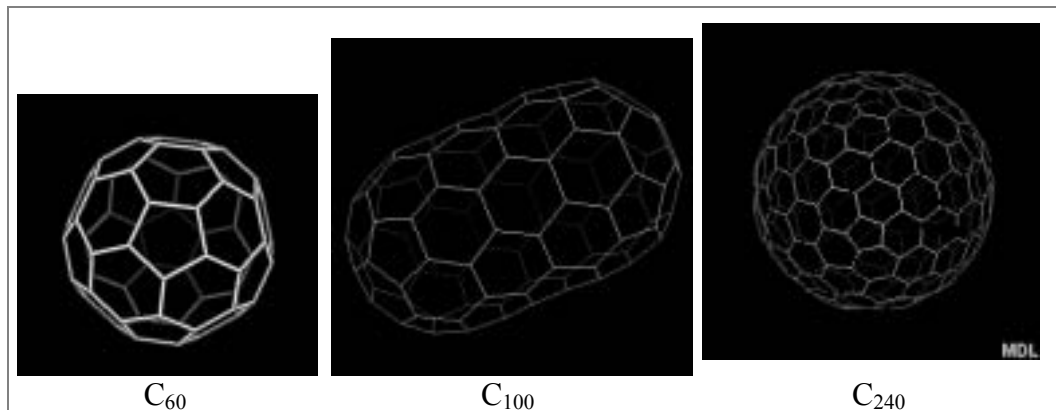


Figure 4 : différents exemples de fullerènes.

Des molécules en forme de tube allongé furent également découvertes peu après la mise en évidence de C_{60} : les nanotubes de carbone (Figure 5). Bien que leur forme soit différente des fullerènes « classiques », les nanotubes appartiennent à cette famille car leur structure montre une organisation en pentagones et hexagones similaire à celle des molécules C_n ($n \geq 60$).

Les nanotubes de carbone sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que larges. Ils sont constitués par une partie quasi-cylindrique (le diamètre variant entre quelques dizaines et quelques centaines d'Angströms, la longueur étant de quelques microns),¹⁴ formée par un plan de graphite enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par deux demi-fullerènes possédant chacun 6 pentagones

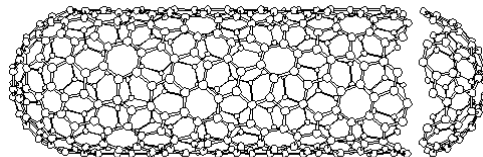


Figure 5 : les nanotubes.

II. Les caractéristiques structurales de C_{60} ¹⁵

II.1 Structure de C_{60}

Le plus populaire des fullerènes est C_{60} dont l'aspect extérieur ressemble à un ballon de football. C'est à la fois le plus stable et le plus abondant des fullerènes (85 %). C_{60} est nommé buckminsterfullerène, [5,6]-fullerene-60-1h, ou encore [60]fullerène.

¹⁴ W. K. Maser, P. Bernier, J. M. Lambert, O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, V. Brotons, J. M. Planeix, B. Coq, P. Molinie, S. Lefrant, *Synth. Met.* **1996**, *81*, 243-250. ; H. Hiura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *267*, 267-276.

¹⁵ P. A. Heiney, *Condensed Matter News* **1992**, *1*, 25-29.

Sa stabilité est justifiée par la règle des pentagones isolés,¹⁶ qui permet uniquement la formation de certains fullerènes pour lesquels les pentagones sont séparés (n'ayant jamais un côté commun entre eux). L'existence de pentagones adjacents provoquerait une déstabilisation de la structure et de la résonance, du fait de la présence alors de 8 électrons π de type pentalène.¹⁷ De tous les fullerènes, C_{60} , est celui qui obéit le plus à cette règle. Il est constitué de 12 pentagones et 20 hexagones, chaque pentagone étant isolé des autres et entouré par 5 hexagones.

Quand le buckminsterfullène a été découvert, Kroto suggère qu'il peut être "le premier exemple de molécule sphérique aromatique". C_{60} a d'abord été considéré comme une molécule aromatique extrêmement stable⁷ malgré sa non planéité. Cependant cette molécule n'ayant pas les propriétés des polyarènes aromatiques comme le superbenzène (la règle des $4n+2$ électrons π délocalisés, planéité),¹⁸ c'est un caractère aromatique ambigu¹⁹ qui a par la suite été démontré. Savoir si les fullerènes doivent être considérés comme aromatiques ou non a été un débat depuis leur découverte et le reste encore.^{20,21}

La faible délocalisation des électrons π entraîne l'existence de deux types de liaisons bien distinctes (Figure 6) :

- les liaisons doubles (au nombre de 30), appelées liaisons [6,6] sont situées à la jonction de deux hexagones (1.38 Å),
- les liaisons simples (au nombre de 60), liaisons [5,6], situées quant à elles à la jonction d'un hexagone et d'un pentagone (1.45 Å).

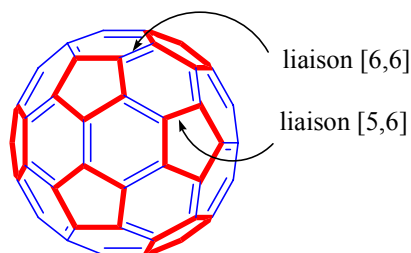


Figure 6

Cette localisation des doubles liaisons de la sphère, est très importante au niveau de la réactivité chimique du fullerène.

Le fullerène C_{60} possède une structure sphérique proche d'un icosaèdre tronqué.^{22,23} Il appartient au groupe de symétrie I_h . De ce fait, tous les atomes de carbone sont équivalents, la RMN ^{13}C en est une preuve car le spectre ne révèle qu'un seul et unique pic.²⁴

¹⁶ T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 203-207. ; T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1113-1127. ; H. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529-531.

¹⁷ A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3915-3917.

¹⁸ J. Cioslowski, P. B. O'Connor, E. D. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1086-1089.

¹⁹ R. C. Haddon, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, R. Tycko, G. Dabbagh, A. R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Mujsce, M. J. Rosseinsky, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, F. A. Thiel, K. Raghavachari, E. Cockayne, V. Elser, *Nature* **1991**, *350*, 46-47.

²⁰ M. Bühl, A. Hirsch, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1153-1183.

²¹ J. Poater, M. Duran, M. Solà, *Int. J. of Quantum Chem.* **2004**, *98*, 361-366.

²² A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 319-321.

²³ R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8983-8984.

²⁴ W. A. Scrivens, A. M. Cassell, B. L. North, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6939-6940.

C_{60} a un diamètre d'environ 7.14 Å (0.714 nm).²⁵ Les molécules de C_{60} forment à température ambiante, un réseau cubique faces centrés (cfc, paramètre de maille 14.2 Å).²⁶

II.2 Les différentes représentations de C_{60}

C_{60} peut être décrit à l'aide de plusieurs représentations schématiques comme le montre la Figure 7.

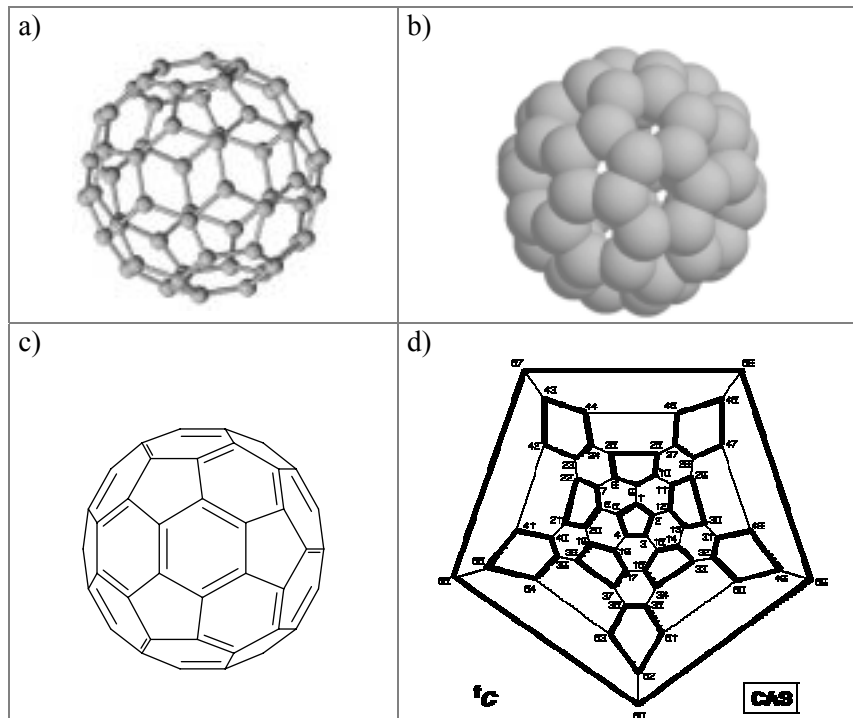


Figure 7 : a) modèle ball and stick b) modèle CPK c) structure chimique vue de face d) diagramme de Schlegel (numérotation IUPAC).

Pour de simples représentations schématiques du fullerène C_{60} et de ses dérivés la vue de face (c) et le diagramme de Schlegel (d) sont utilisés. La vue de face (c), où les liaisons arrières sont omises pour plus de clarté, donne une rapide idée de la géométrie et du type de liaisons (double ou simple). Le diagramme de Schlegel (d) représente quant à lui C_{60} de manière « aplatie », représentation en deux dimensions, montrant chaque atome de carbone. Il peut varier en fonction de l'élément que l'on place au centre (un pentagone ou un hexagone).

III. Méthode de production et coût des fullerènes

III.1 Formation et production de C_{60}

En 1990, Huffman et Krätschmer mettent au point la première technique de production de quantités macroscopiques de C_{60} .⁹ Cette méthode est basée sur la décomposition du graphite

²⁵ S. Liu, Y. J. Lu, M. M. Kappes, J. A. Ibers, *Science* **1991**, 254, 408-410.

²⁶ A. R. Kortan, N. Kopylov, S. Glarum, E. M. Gyorgy, A. P. Ramirez, R. M. Fleming, F. A. Thiel, R. C. Haddon, *Nature* **1992**, 355, 529-532.

par un arc électrique sous atmosphère d'hélium. Par la suite, cette méthode de production et les protocoles de purification ont été optimisés.^{27,28}

Il existe désormais de nombreuses méthodes de production des fullerènes ayant un meilleur rendement et des dépenses énergétiques moindres.

La matière première obtenue par ces techniques est une suie constituée d'un mélange de fullerènes solubles (C_n , $n < 100$), de fullerènes dits géants²⁹ (C_n , $n > 100$), de nanotubes^{11,30} et de carbone amorphe. Des techniques de sublimation³¹ ou d'extraction^{27,29} permettent d'isoler les fullerènes de la suie. Par la suite des méthodes chromatographiques permettent de séparer les différents dérivés de fullerènes.²

III.2 Coût des fullerènes

Après les années 90, les fullerènes sont devenus rapidement disponibles dans le commerce, et bien que le prix de C_{60} ait été au départ très élevé (environ 5 000 \$/g), il a diminué assez rapidement. Dans les années 1997-98, C_{60} coûte environ 50 \$/g et est déjà fourni par plusieurs fournisseurs (au Royaume-Uni, aux Etats-Unis, en Allemagne, en Chine et en Russie). Aujourd'hui, C_{60} (pureté 99.5 %) coûte en moyenne 30 à 35 \$/g.*

Frontier Carbon Corporation (filiale commune de Mitsubishi Chemical Corporation, Mitsubishi Corporation et Nanotech Partners, créée en décembre 2001)³² produit en masse des fullerènes par combustion incomplète du benzène. Tout dernièrement,³³ elle a acheté la licence d'un brevet déposé par des chercheurs de l'université de Kyoto concernant une technologie capable de séparer les fullerènes en grande quantité et à faible coût. Ainsi, les tarifs des fullerènes C_{60} et C_{70} devraient rapidement diminuer et seraient aux alentours de 25 \$/g.

²⁷ H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fortiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Wetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.

²⁸ R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama, R. E. Smalley, *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.* **1991**, *206*, 627-637. ; A. S. Koch, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4543-4545. ; R. L. Whetten, M. M. Alvarez, S. J. Anz, K. E. Schriver, R. D. Beck, F. Diederich, Y. Rubin, R. Etti, C. S. Foote, A. P. Darmany, J. W. Arbogast, *Mater. Res. Soc., Symp. Proc.* **1991**, *206*, 639-650.

²⁹ D. H. Parker, K. Chatterjee, P. Wurz, K. R. Lykke, M. J. Pellin, L. M. Stock, J. Hemminger, *Carbon* **1992**, *30*, 29.

³⁰ T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220-222.

³¹ C. Yeretzyan, J. B. Wiley, K. Holzer, T. Su, S. Nguyen, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10097-10101.

* si la commande dépasse les 25 grammes (exemples de fournisseurs : Term-USA, MER corporation, MTR).

³² <http://www.f-carbon.com>

³³ Source : Nikkei Weekly, 30/08/2002 Ref. : 241/MAT/959. Bulletin électronique du Japon du Service pour la Science et Technologie (SST) de l'Ambassade de France au JAPON Hebdomadaire-numéro 241-9 septembre 2002, <http://www.nanodata.com/79.html> ; http://www.m-kagaku.co.jp/index_en.htm

IV. Propriétés physico-chimiques essentielles de C₆₀

IV.1 La solubilité

La solubilité du fullerène C₆₀ a été étudiée dans une grande variété de solvants organiques^{34,35,36} et ce en faisant varier plusieurs facteurs : température,³⁷ durée d'agitation (périodes allant le plus souvent de 5 à 48 heures), sonification, maintien des échantillons à l'obscurité... La solubilité est ensuite déterminée simplement grâce à la quantité pesée mise en solution ; ou bien, elle est déterminée en étudiant la solution saturée par spectroscopie UV-Vis ou par analyses spectrophotométriques et HPLC. La solubilité de C₆₀ est connue dans près de 150 solvants, probablement le plus grand nombre parmi les substances chimiques. Quelques valeurs de solubilité sont indiquées à titre indicatif dans le Tableau 1.

Solvant	[C ₆₀] en mg/ml
<i>n</i> -pentane	0.005
<i>n</i> -hexane	0.043
Cyclohexane	0.036
<i>n</i> -décane	0.071
Carbone disulfure	7.9
Dichlorométhane	0.26
Chloroforme	0.16
Tétrachlorométhane	0.32
Tétrahydrofurane	0
Benzène	1.7
Toluène	2.8
Tétraline	16
Benzonitrile	0.41
Anisole	5.6
Chlorobenzène	7
1,2-dichlorobenzène	27
1-méthylnaphtalène	33
1-chloronaphtalène	51
Acétone	0.001
Méthanol	0

Tableau 1 : solubilité de C₆₀ dans divers solvants.³⁸

Il s'avère que C₆₀ est insoluble dans les solvants polaires (tels que l'acétone, l'acétonitrile, les alcools...). Il est très faiblement soluble dans les alcanes comme le pentane, hexane, décane, on note tout de même une augmentation de la solubilité avec le nombre de carbones. Les dérivés aromatiques sont de relativement bons solvants ainsi que le disulfure de carbone.

³⁴ V. N. Bezmelnitsin, A. V. Eletsii, E. V. Stepanov, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6665-6667. ; S. Talukdar, P. Pradhan, A. Banerji, *Fullerene Sci. and Technol.* **1997**, *5*, 547-557. ; M. T. Beck, *Pure and Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1881-1887.

³⁵ W. A. Scrivens, J. M. Tour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1207-1209.

³⁶ Y. Marcus, A. L. Smith, M. V. Korobov, A. L. Mirakyan, N. V. Avramenko, E. B. Stukalin, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2499-2506.

³⁷ W. Chen, Z. Xu, *Fullerene Sci. and Technol.* **1998**, *6*, 695-705.

³⁸ R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379-3383.

Soulignons aussi la forte tendance de C_{60} à former des agrégats en solution en raison d'interaction π - π .

IV.2 Les propriétés redox

Une des propriétés très intéressante de C_{60} est sa capacité à accepter jusqu'à six électrons et ceci par étapes distinctes et électrochimiquement réversibles. G. Orlandi a déterminé l'énergie des orbitales frontières de C_{60} par calcul théorique : il a montré que C_{60} est dans son état fondamental sous forme singulet, et que l'orbitale la plus basse vacante est triplement dégénérée.³⁹ Le diagramme des orbitales moléculaires de Hückel pour C_{60} est présenté Figure 8. La différence d'énergie entre la HOMO (orbitale la plus haute occupée, HO) et la LUMO (orbitale la plus basse vacante, BV) est de 1.68 eV.⁴⁰

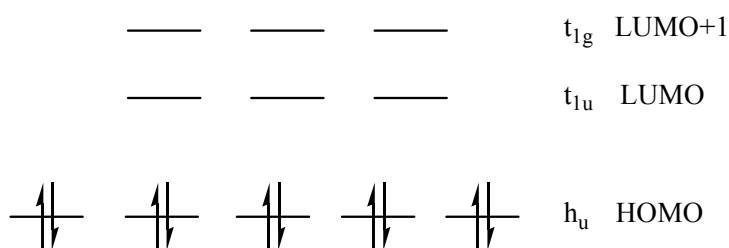


Figure 8 : diagramme de Hückel du C_{60} .

Des études de voltampérométrie cyclique ont confirmées ces prévisions théoriques (cette triple dégénérescence de la LUMO). C'est en 1992, dans certaines conditions (mélange toluène/acétonitrile : 5/1 à -10°C), que le groupe de L. Echegoyen réussit à générer et détecter par étapes distinctes six espèces anioniques C_{60}^{n-} .⁴¹ Nous observons effectivement six vagues successives électrochimiquement réversibles prouvant ainsi l'existence de l'hexaanion (Figure 9). Les potentiels mesurés ($E_{1/2}$) sont -0.98, -1.37, -1.87, -2.35, -2.85, et -3.26 V vs. Fc^+/Fc .

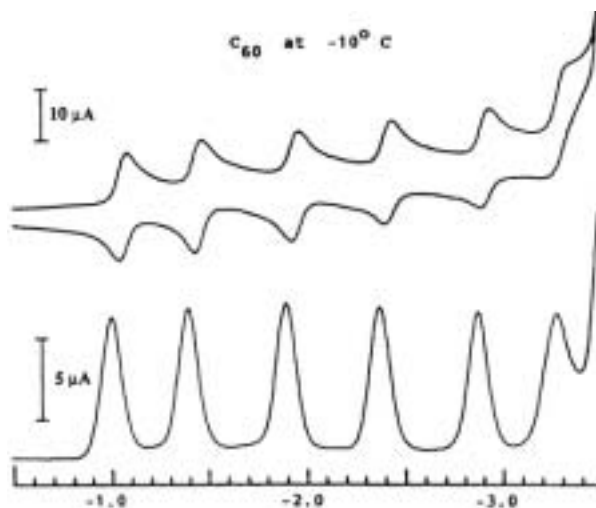


Figure 9 : réduction de C_{60} dans acétonitrile/toluène avec TBAPF_6 comme électrolyte support à -10°C .

³⁹ F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2909-2913.

⁴⁰ W. Andreoni, F. Gygi, M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 241-244.

⁴¹ Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978-3980.

Des études exhaustives menées notamment par le groupe de Kadish⁴² ont démontré que le choix du solvant, de l'électrolyte support et de la température avaient un effet important sur les potentiels de réduction des différents espèces anioniques formées. La solubilité de ces espèces générées affecte aussi ces potentiels. L'utilisation de solvants polaires permet un accès facile à l'anion $C_{60}^{\bullet-}$ et au dianion C_{60}^{2-} . Quelques résultats sont présentés ci-dessous dans le Tableau 2.

Solvant	Electrolyte support	T (en °C)	E ₁	E ₂	E ₃	référence
PhMe /MeCN ^a	TBAPF ₆	-10	-0.98	-1.37	-1.87	41
PhMe/DMF	TBAPF ₆	-60	-0.82	-1.26	-1.82	43
DMF	TBAClO ₄	22	-0.77	-1.23	-1.82	42
PhCN	TBAClO ₄	22	-0.92	-1.34	-1.82	44
THF	TBABF ₄	-60	-0.96	-1.53	-2.11	45
THF	TBABF ₄	25	-0.93	-1.52	-2.08	45
THF	TBAClO ₄	22	-0.90	-1.49	-2.06	42
Dichlorométhane	TBAPF ₆	22	-1.02	-1.41	-1.87	42
Dichlorométhane	TBABF ₄	25	-1.01	-1.40		46
1,1,2,2,tétrachloroéthane	TBAPF ₆	25	-1.06			47

Tableau 2 : potentiels de demie-vagues de C_{60} en Volt vs. Fc^+/Fc dans divers solvants, électrolytes supports et températures. ^a électrode de carbone, d'autres utilisent Pt.⁴⁸

En réduction, il est important de bien éliminer toute trace d'oxygène, dans le cas contraire des films polymériques de C_{60} peuvent être obtenus.⁴⁹

En solution, C_{60} est capable de donner réversiblement un électron à un potentiel de +1.26 V (vs. Fc^+/Fc , TBAPF₆, TCE : 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 100 mV.s⁻¹).⁵⁰ Il est à noter toutefois que C_{60} reste une espèce facilement réductible alors qu'il est très difficilement oxydable.

⁴² D. Dubois, G. Moninot, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7137-7145.

⁴³ Y. Ohsawa, T. Saji, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 781-782.

⁴⁴ D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, W. L. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773-7774.

⁴⁵ F. Paolucci, M. Marcaccio, S. Roffia, G. Orlandi, F. Zerbetto, M. Prato, M. Maggini, G. Scorrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6572-6580.

⁴⁶ R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8634-8636.

⁴⁷ Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9818-9819.

⁴⁸ K. M. Kadish, R. S. Ruoff, *Fullerenes*, Wiley Interscience, **2000**.

⁴⁹ K. Winkler, D. A. Costa, W. R. Fawcett, A. L. Balch, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 153-156.

⁵⁰ Q. Xie, F. Arias, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9818-9819.

IV.3 Les caractérisations spectroscopiques

Spectroscopie IR :

C_{60} est caractérisé par spectroscopie Infra-Rouge de manière très simple par 4 bandes d'absorption à 1428 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} , 577 cm^{-1} et 527 cm^{-1} en accord avec le haut niveau de symétrie de la molécule.^{51,52}

Spectroscopie UV-Vis :

Le spectre d'absorption UV-Vis de C_{60} réalisé dans l'hexane²⁷ (Figure 10) présente une absorption dans l'UV, de 250 à 400 nm, avec des bandes caractéristiques à 211 nm, 256 nm, 328 nm (les valeurs varient légèrement avec le solvant utilisé) et une très faible absorption dans le visible (bandes d'intensité et de largeur variables de 440 à 635 nm attribuées à des transitions interdites).⁵³

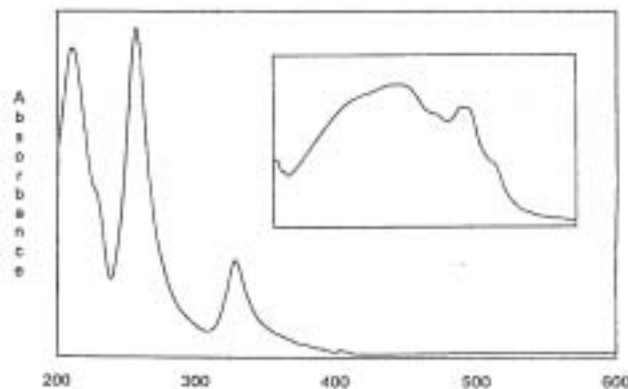


Figure 10 : spectre UV-Vis de C_{60} dans l'hexane, l'encadré représente la zone de 420 à 700 nm.

IV.4 Les états électroniques de C_{60} ^{54,55}

Les états électroniques de C_{60} peuvent être représentés selon un modèle à cinq niveaux (Figure 11). A chaque niveau électronique est associé un grand nombre d'états vibroniques de la molécule. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ est interdite par symétrie, cependant les vibrations de la molécule sont responsables d'un abaissement de la symétrie et lèvent partiellement cette interdiction, l'absorption résultante est donc faible. Les autres états singulets excités de plus haute énergie sont regroupés en un niveau S_n . C_{60} possède également un état triplet bas en énergie et inférieur au premier état singulet S_1 ainsi que des niveaux de plus hautes énergies T_n .

⁵¹ J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, A. W. Allaf, S. Balm, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 6, 412-413.

⁵² D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorun, M. Greaney, C. S. Hsu, E. B. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood, P. Tindall, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2940-2944.

⁵³ S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J. P. Hare, T. J. Dennis, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Chem. Phys.* **1992**, *160*, 451-466.

⁵⁴ J.-F. Eckert, Synthèse de dérivés C_{60} -oligophénylènevinylènes pour des applications dans le domaine des matériaux organiques, **2002**, thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

⁵⁵ D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res* **2000**, *33*, 695-703.

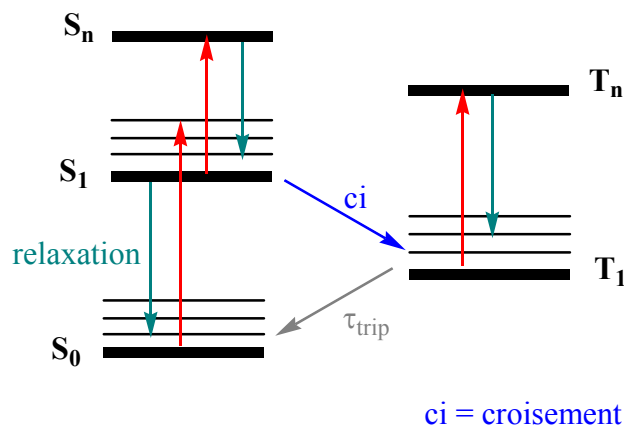


Figure 11 : représentation schématique du modèle à cinq niveaux pour C_{60} .

Les états excités sont générés par irradiation lumineuse. L'absorption de photons de l'état fondamental S_0 vers l'état excité S_1 crée des excitons dans l'état S_1 . La molécule se désexcite (dans un temps de l'ordre de la picoseconde) vers l'état S_0 de manière radiative (fluorescence) ou non radiative. La molécule peut aussi se désexciter via le croisement intersystème vers l'état triplet T_1 selon un processus non radiatif. Ce taux de croisement intersystème est très important, de l'ordre de 90 % dans le toluène. Le temps de vie du premier état triplet (τ_{trip}) est plus élevé que celui de l'homologue singulet. Les valeurs sont de l'ordre de la nanoseconde pour S_1 pour atteindre la centaine de microsecondes pour T_1 . Il est à noter que l'agrégation des molécules de fullerènes par interactions π - π écourte la durée de vie des états excités, favorisant la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ au détriment du croisement intersystème.

Dans son état triplet T_1 , le fullerène C_{60} a la particularité de réagir avec l'oxygène en le faisant passer de son état triplet (3O_2) vers son état singulet (1O_2) avec de très bons rendements quantiques (0.76-1).

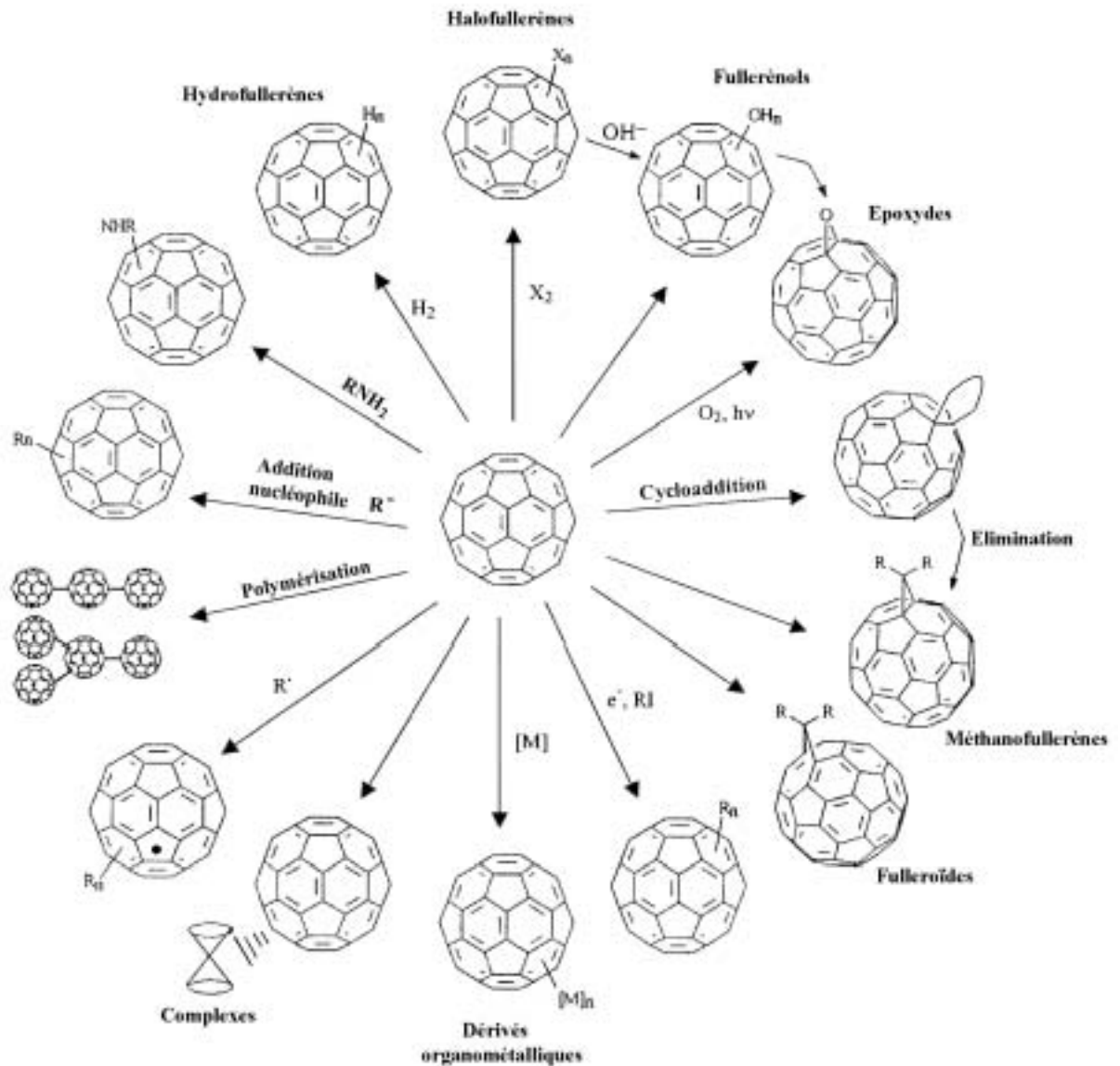
V. La fonctionnalisation du fullerène C_{60} : sa réactivité chimique

De par la faible délocalisation des électrons π , C_{60} présente une grande réactivité dont l'enjeu est le contrôle de sa mono- ou polyfonctionnalisation. En effet, du fait de sa structure sphérique il résulte une multitude de produits possibles par polyaddition. L'un des objectifs majeurs dans la chimie de C_{60} est l'obtention d'adduits bien définis, stables et caractérisés. L'isolement de dérivés monofonctionnalisés est primordiale pour certaines applications.

Comme indiqué précédemment, il a été démontré qu'au sein de C_{60} il existait deux types de liaisons : les liaisons [5-6] et les liaisons [6-6]. C_{60} se comporte comme un alcène déficient en électron et réagit aisément avec les espèces riches en électron.

Les réactions de fonctionnalisation de C_{60} sont très nombreuses, nous ne les détaillerons pas toutes, une étude détaillée de la réactivité des fullerènes ayant été réalisée par A. Hirsch.^{1,56} Quelques exemples sont présentés dans le Schéma 1.

⁵⁶ A. Hirsch, in *Fullerenes and Related Structures*, Vol. 198 (Ed.: E. Weber), 1999.


 Schéma 1 : principales réactions avec C_{60} .⁵⁷

Toutes ces réactions ne se font pas avec la même efficacité et conduisent à des bis-, tétra- ou poly-adduits souvent sous forme de mélanges. Il est à noter que la majorité des réactifs attaquent les jonctions [6,6] de C_{60} puisque ces liaisons possèdent la plus forte densité électronique.

Une grande quantité de dérivés de C_{60} sont obtenus par deux stratégies essentielles : les additions nucléophiles (réaction de Bingel) et les cycloadditions [4+2] et [3+2] (méthode de Prato), c'est pourquoi nous développerons plus particulièrement ces deux réactions.

⁵⁷ R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1993**, 363, 685-693.

V.1 Les additions nucléophiles

Les propriétés géométriques et électroniques particulières de C_{60} impliquent qu'il se comporte comme une polyoléfine conjuguée pauvre en électrons. Cela se traduit en terme de réactivité chimique par une grande affinité pour les espèces nucléophiles.

Hydroalkylation et hydroarylation de C_{60} :

C_{60} réagit spontanément avec les organolithiens (RLi) et les réactifs de Grignard (RMgBr). L'addition stœchiométriquement contrôlée de ces organométalliques forme l'anion RC_{60}^- comme intermédiaire.⁵⁸ Une protonation en milieu acide permet alors d'aboutir à des dihydrofullerènes $C_{60}RH$ (Schéma 2), le produit formé étant normalement l'adduit-1,2.

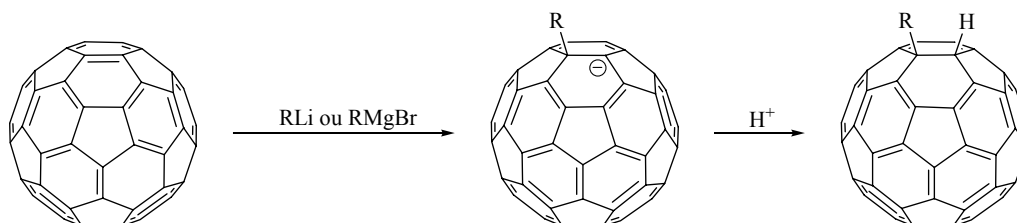


Schéma 2 : réaction de C_{60} avec des organolithiens ou organomagnésiens.

Cyclopropanation :

La stabilisation des intermédiaires de réaction RC_{60}^- peut également être exploitée et donner lieu à une substitution nucléophile intramoléculaire (S_Ni), si R contient un groupe partant.

La réaction de Bingel,⁵⁹ mise au point en 1993, en est un exemple. Le carbanion généré in situ, obtenu par déprotonation par NaH ou DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) d'un α -haloester ou d'une α -halocétone, est additionné sur C_{60} . Le dérivé intermédiaire RC_{60}^- , après réaction de substitution nucléophile intramoléculaire suivie du départ de l'ion halogénure conduit alors à un méthanofullerène. L'addition nucléophile se fait sur une double liaison entre deux hexagones (liaison [6-6]). Un exemple est représenté Schéma 3.

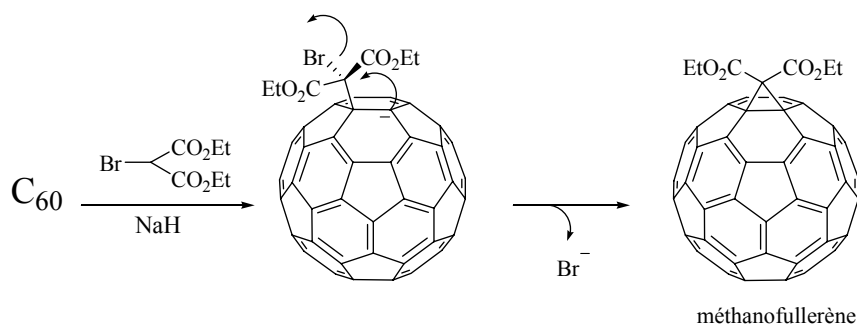


Schéma 3 : cyclopropanation de C_{60} par le bromomalonate de diéthyle dans le toluène avec NaH comme base auxiliaire, à température ambiante.

⁵⁸ A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 766-768.

⁵⁹ C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.

V.2 Les cycloadditions

Il existe un grand nombre de réactions de cycloaddition faisant intervenir les doubles liaisons dienophiles [6-6] de C_{60} . La grande majorité des cycloadduits obtenus est stable, ce qui fait que cette réaction est très souvent employée. Le Schéma 4 résume les réactions les plus courantes de cycloadditions sur C_{60} .

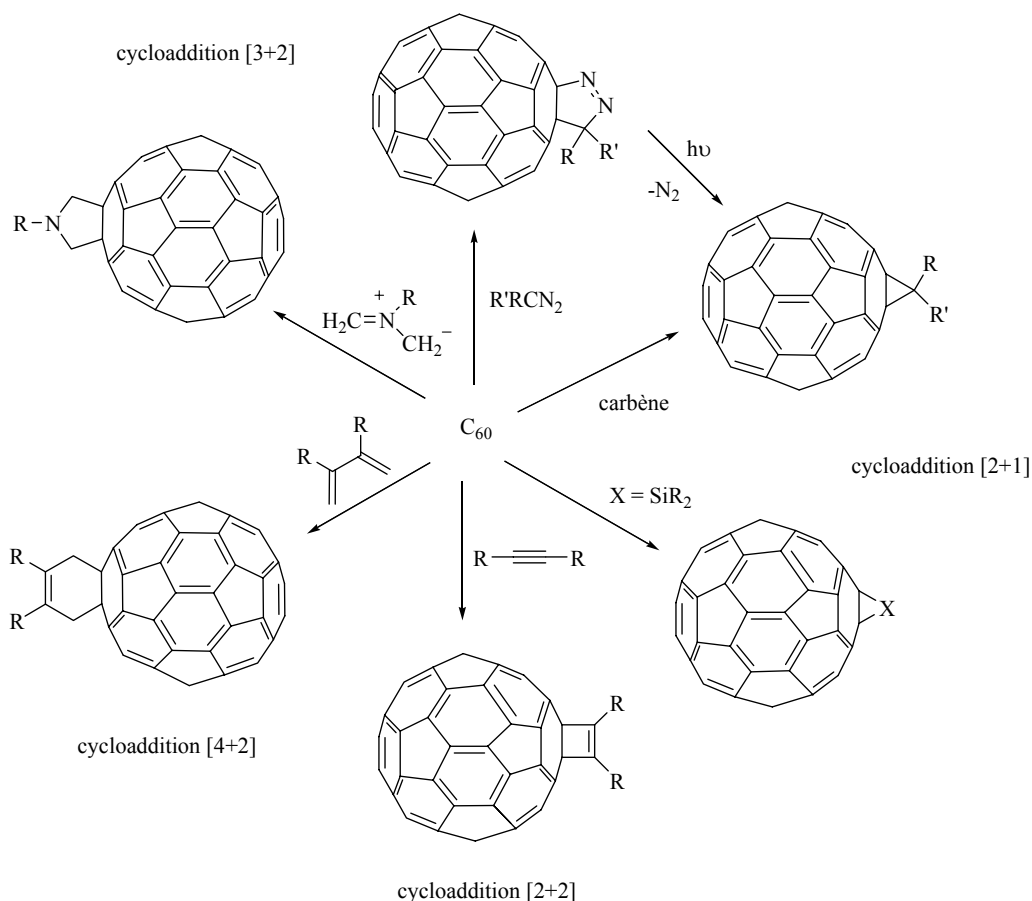


Schéma 4 : réactions de cycloaddition avec C_{60} .

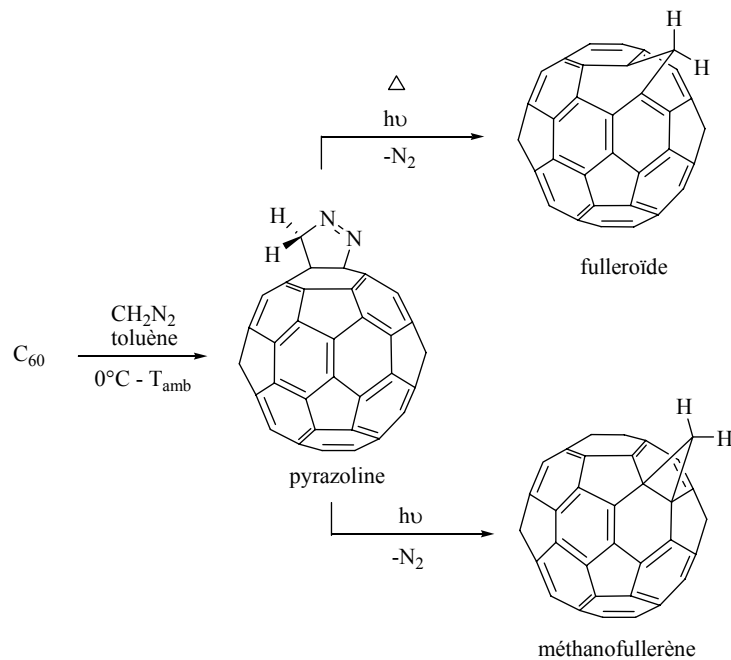
Deux exemples de cycloadditions [3+2] :

➤ *L'addition de diazométhanes, diazoacétates et diazoamides :*

Une grande variété de méthanofullerènes ou fulleroïdes est accessible par la réaction de C_{60} avec différents diazométhanes, diazoacétates et diazoamides. Cette transformation chimique de C_{60} fut découverte par Wudl⁶⁰ et est basée sur le fait que C_{60} se comporte comme un -1,3 dipolarophile.

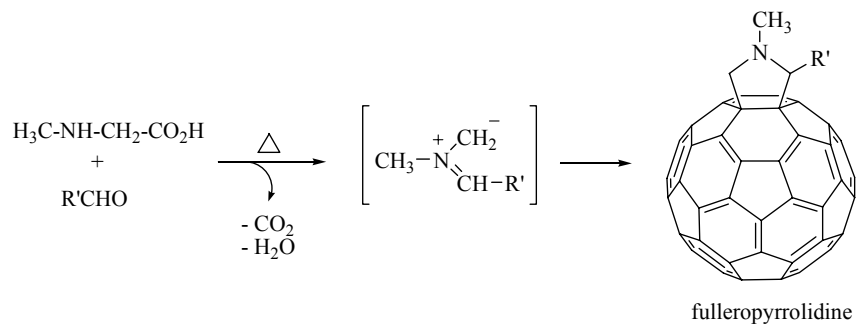
Par exemple, la réaction du diazométhane sur C_{60} dans le toluène conduit à un pyrazoline intermédiaire qui peut être isolée et caractérisée (Schéma 5). L'élimination de N_2 peut s'effectuer photochimiquement ou thermiquement par reflux dans le toluène. Nous pouvons ainsi obtenir un fullerène ponté avec un cycle ouvert (fulleroïde) ou avec un cycle fermé (méthanofullerène).

⁶⁰ M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594-1595.



➤ *La réaction de Prato :*

La réaction de Prato⁶¹ est un exemple de réaction de cycloaddition [3+2] à partir des ylures d'azométhine qui sont des dipôles-1,3 très réactifs. Ces ylures sont générés in situ après décarboxylation de sels d'iminium, formés par condensation d'acides aminés sur des aldéhydes. Ces ylures vont ensuite réagir sur C₆₀ pour former des fulleropyrrolidines (exemple Schéma 6).



La diversité dans le choix de l'aldéhyde et de l'acide aminé permet alors la préparation d'un grand nombre de fulleropyrrolidines diversement substituées. De ce fait cette procédure est sans doute la plus couramment utilisée aujourd'hui pour fonctionnaliser C₆₀. De plus, ces réactions s'effectuent avec de bons rendements, mais néanmoins fournissent le plus souvent un mélange de poly-adduits.

⁶¹ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.

Chapitre 2

Fonctionnalisation de C_{60}^{2-} :
nouveaux dérivés organiques
de C_{60}

Chapitre 2 : Fonctionnalisation de C_{60}^{2-} : nouveaux dérivés organiques de C_{60}

Ce chapitre est consacré à la fonctionnalisation du fullerène C_{60} à partir du dianion C_{60}^{2-} dans en vue de synthétiser de nouveaux dérivés organiques. Ce chapitre peut être divisé en deux parties :

➤ Partie A

Un rappel bibliographique des différentes méthodes de fonctionnalisation permettant d'aboutir à des dérivés de type $C_{60}R_2$ et $C_{60}RR'$ sera présenté. Nous décrivons ensuite la méthode de fonctionnalisation du dianion C_{60}^{2-} qui a permis l'obtention de tels dérivés.

Le Laboratoire a mis en œuvre une méthode simple de préparation du dianion C_{60}^{2-} que nous rappellerons. Les méthodes d'accès au dianion C_{60}^{2-} rapportées dans la littérature seront aussi présentées.

Dans cette Partie A, la présentation de la synthèse de nouveaux dérivés est divisée en deux sections :

- les dérivés $C_{60}R_2$:

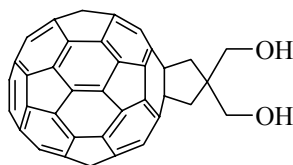
La réactivité du dianion C_{60}^{2-} vis-à-vis des dérivés halogénés primaires a déjà été étudiée précédemment au Laboratoire et les résultats ont montré que cette méthode est très efficace pour l'obtention de dérivés $C_{60}R_2$. L'un des objectifs de cette thèse n'a pas été d'augmenter particulièrement le nombre d'exemples de dérivés $C_{60}R_2$ mais d'appliquer notre méthodologie pour obtenir certains dérivés potentiellement utilisables en photovoltaïque.

- les dérivés $C_{60}RR'$:

Un autre objectif a été d'approfondir l'étude de la réactivité du dianion C_{60}^{2-} . Dans ce but, nous avons cherché à synthétiser des dérivés de type $C_{60}RR'$ avec ($R'=H$ et $R' \neq H$) et nous montrons que ces synthèses peuvent être réalisées en exploitant le mécanisme de réaction du dianion C_{60}^{2-} vis-à-vis des dérivés halogénés.

➤ Partie B

Cette Partie B est consacrée à la synthèse d'un fullerène C_{60} porteur de deux fonctions alcools (dérivé **21**). Son obtention représente une application directe du savoir acquis sur la réactivité du dianion C_{60}^{2-} .



21

Dans un premier temps nous présentons quelques dérivés de fullerène C_{60} porteurs de groupements OH signalés dans la littérature, puis nous décrivons la voie de synthèse du fullerène diol **21**. Des réactions sur ce dérivé **21** ont été réalisées afin de tester sa réactivité, en vue de son exploitation dans la synthèse d'assemblages moléculaires.

Un dernier essai a aussi permis de confirmer, et donc d'exploiter, la différence de réactivité des groupements halogènes et mésylates vis-à-vis du dianion C_{60}^{2-} .

Partie A

Partie A

I. Bibliographie sur les dérivés de type C₆₀R₂ et C₆₀RR'

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les méthodes de fonctionnalisation du fullerène C₆₀ les plus couramment utilisées. Dans cette partie, nous allons décrire de manière non exhaustive les méthodes d'obtention de dérivés de type C₆₀R₂ et C₆₀RR' rapportées dans la littérature (régioisomères -1,2 et -1,4 présentés Figure 12).

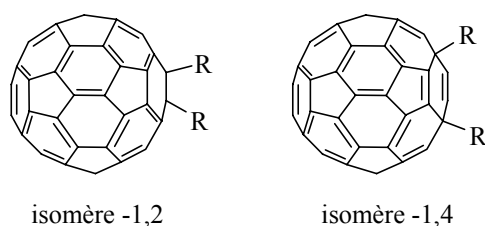
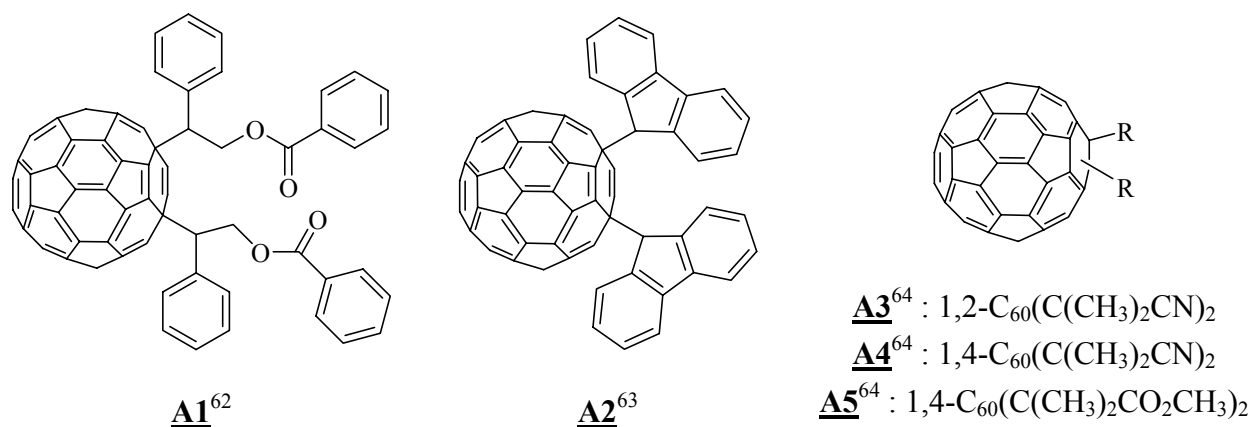


Figure 12

I.1 Les dérivés C₆₀R₂

Peu de dérivés de type C₆₀R₂ sont rapportés dans la littérature. Les deux méthodes principales permettant leur formation sont :

➤ *les réactions radicalaires* : les dérivés **A1** à **A5** ont été obtenus après réaction d'un radical sur le fullerène C₆₀.

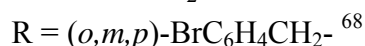
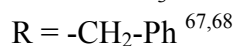
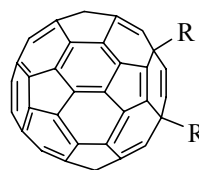
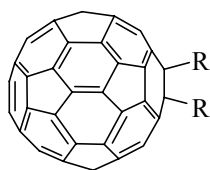


⁶² H. Okamura, T. Terauchi, M. Minoda, T. Fukuda, K. Komatsu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5279-5284.

⁶³ Y. Murata, K. Komatsu, T. S. M. Wan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7061-7064.

⁶⁴ W. T. Ford, T. Nishioka, F. Qiu, F. D'Souza, J.-P. Choi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5780 - 5784.

➤ la réaction de dérivés halogénés sur le dianion C_{60}^{2-} . Les exemples de dérivés $C_{60}R_2$ ayant précédé les travaux effectués au Laboratoire dans ce domaine depuis 1999 sont présentés ci dessous.



I.2 Les dérivés $C_{60}RH$

Il existe différentes méthodes pour l'obtention de dérivés $C_{60}RH$:

➤ De nombreux composés $C_{60}RH$ ($R = \text{alkyl},^{58,69,70} \text{benzyl},^{71,72} \text{alkynyl}^{73,74,75}$) ont été obtenus avec de bons rendements par addition contrôlée d'organolithiens RLi ou d'organomagnésiens $RMgX$ sur C_{60} , suivie d'une neutralisation par un acide (Schéma 7). La protonation des anions RC_{60}^- se fait de façon régiospécifique et conduit aux 1,2-dihydrofullerènes $C_{60}RH$.

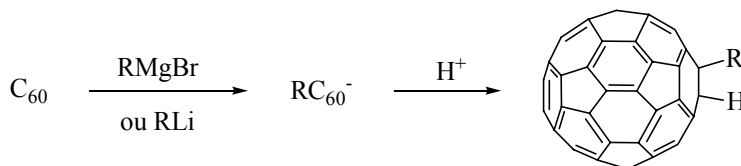


Schéma 7 : formation de $C_{60}RH$ via un organolithien ou un organomagnésien.

⁶⁵ C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8505-8506.

⁶⁶ K.-M. Mangold, W. Kutner, D. J. Fröhner, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 73-76.

⁶⁷ R. Subramanian, M. Kadish, M. N. Vijayashree, X. Gao, T. Jones, M. D. Miller, K. L. Krause, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16327-16335.

⁶⁸ K. M. Kadish, X. Gao, E. V. Caemelbecke, T. Hirasaka, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3898-3906.

⁶⁹ P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Lerke, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697-9699.

⁷⁰ H. Nagashima, M. Saito, Y. Kato, H. Goto, E. Osawa, M. Haga, K. Itoh, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5053-5064.

⁷¹ A. Hirsch, T. Grösser, A. Skiebe, A. Soi, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1061-1067.

⁷² K. Komatsu, Y. Murata, G.-W. Wang, T. S. M. Wan, *Proceedings - Electrochemical Society* **1996**, 96-10 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials, Vol. 3*), 1200-1211.

⁷³ H. L. Anderson, R. Faust, Y. Rubin, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1366.

K. Komatsu, Y. Murata, Y. Takimoto, S. Mori, N. Sugita, T. S. M. Wan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6102.

⁷⁴ R. Hamasaki, M. Ito, M. Lamrani, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 21-26.

⁷⁵ Y. Murata, K. Motoyama, K. Komatsu, S. M. Wan, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5077-5090.

➤ Le groupe de Meier a développé une autre méthode qui consiste à utiliser le dihydrofullerène $C_{60}H_2$ comme produit de départ.⁷⁶ Dans ce processus, un mélange initial de $C_{60}H_2$ et de dérivé halogéné RX en milieu acétonitrile est traité successivement par une base puis aussitôt par un excès d'acide. Le dianion C_{60}^{2-} est formé intermédiairement par déprotonation de $C_{60}H_2$ (Schéma 8). Néanmoins, tous les dérivés halogénés ne peuvent pas permettre d'alkyler le dianion C_{60}^{2-} via cette méthode. Spécifiquement, l'alkylation peut être effectuée avec Ph_2CHBr (60 %), $BrCH_2C\equiv CH$ (21 %), $BrCH_2CH=CH_2$ (54 %) et $PhCH_2Br$ (38 %). Dans le cas de la réaction de $PhCH_2Br$, la dialkylation est très rapide et donc $C_{60}(CH_2Ph)H$ est difficile à isoler.

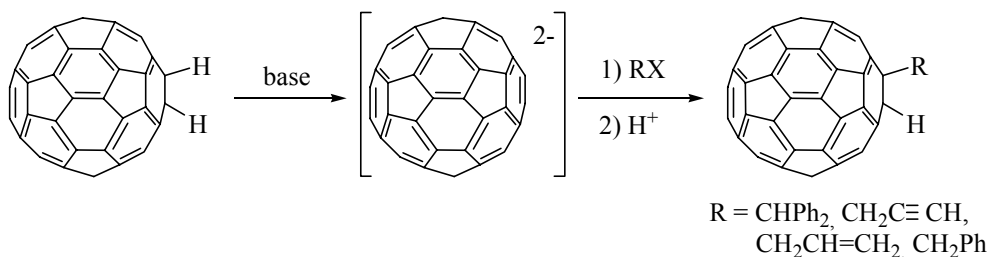


Schéma 8 : formation de $C_{60}RH$ à partir de $C_{60}H_2$.

Le groupe de Meier a aussi publié récemment une autre méthode qui permet d'obtenir des dérivés $C_{60}RH$ à partir de C_{60} (Schéma 9).⁷⁷ Grâce à cette méthode, divers composés $C_{60}RH$ ont été obtenus avec des rendements compris entre 6 et 45 % après optimisation de la température et du temps de réaction.

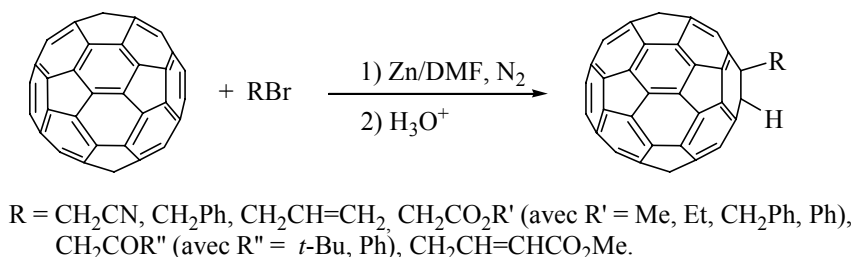


Schéma 9 : formation de $C_{60}RH$.

➤ D'autres dérivés $C_{60}RH$ ont aussi été obtenus par d'autres voies généralement plus spécifiques à chacun des produits formés. Dresser une liste exhaustive de ces travaux serait beaucoup trop long. Par exemple, la photoaddition d'alcènes silylés a conduit à la formation de $C_{60}RH$ avec $R = C(R^1)(R^2)-CO_2(R^3)$ ($R^1 = Me, H$; $R^2 = Me, H$; $R^3 = Me, Et$).⁷⁸

I.3 Les dérivés $C_{60}RR'$ ($R' \neq H$)

Dans la littérature, on peut distinguer deux stratégies de synthèse pour former les dérivés de type $C_{60}RR'$ (Figure 13). La voie 1 consiste en la formation d'un dérivé $C_{60}RH$,

⁷⁶ S. Meier, R. G. Bergosh, *Proceedings - Electrochemical Society* **1998**, 98-8 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*), 1103-1109. ; M. S. Meier, R. G. Bergosh, M. E. Gallagher, H. P. Spielmann, Z. Wang, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5946-5952.

⁷⁷ Z. Wang, S. Meier, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3043-3048.

⁷⁸ K. Mikami, S. Matsumoto, A. Ishida, S. Takamuku, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11134-11141.

isolé et caractérisé, qui après déprotonation et réaction d'un autre dérivé halogéné $R'X$ permet la formation de dérivés $C_{60}RR'$. La seconde voie est une synthèse "one pot" sans qu'aucun intermédiaire ne soit isolé.

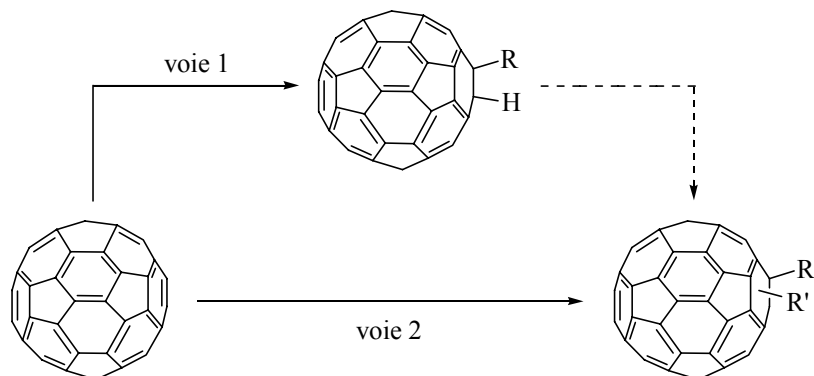


Figure 13 : voies possibles pour l'obtention de $C_{60}RR'$.

I.3.a Synthèse de dérivés $C_{60}RR'$ à partir de dérivés $C_{60}RH$ (voie 1)

Il est possible d'obtenir des dérivés $C_{60}RR'$ à partir des dérivés $C_{60}RH$. L'hydrogène suffisamment acide des dérivés $C_{60}RH$ peut être éliminé par action d'une base comme *t*-BuOK ce qui conduit à l'anion $C_{60}R^-$. La seconde étape se fait par attaque du nucléophile RC_{60}^- sur un second dérivé halogéné.

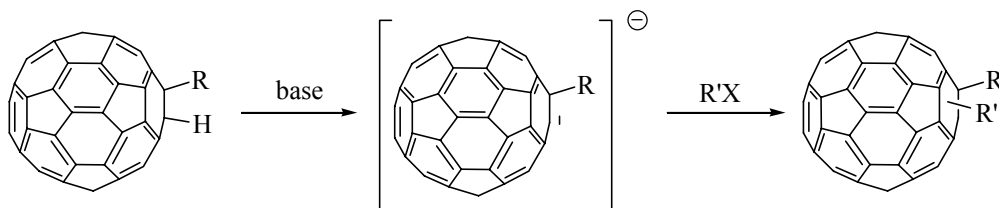


Schéma 10

Les exemples présentés dans le Tableau 3 sont issus de la déprotonation de $C_{60}RH$ (isolé auparavant) suivie d'une addition d'un dérivé halogéné $R'X$ (sauf dans le cas très particulier de l'addition d'un composé $R'^+BF_4^-$ ⁷⁹).

dérivés	R	R'	référence
1,2- $C_{60}RR'$	$\text{---}\equiv\text{---Hex}$	-Me -Et	75
1,4- $C_{60}RR'$	$\text{---}\equiv\text{---Hex}$	-COPh	76
	-CH ₂ -Ph	-Me	
	-CHPh ₂	-CH ₂ -Ph -CH ₂ CH=CH ₂	79
	-(<i>t</i> -Bu)		

Tableau 3 : exemples de dérivés $C_{60}RR'$ issus de $C_{60}RH$.

⁷⁹ T. Kitagawa, T. Tanaka, Y. Takata, K. i. Takeuchi, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1490-1491. ; T. Kitagawa, T. Tanaka, Y. Takata, K. Takeuchi, K. Komatsu, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9965-9976.

On peut remarquer que la régiochimie de l'adduit final $C_{60}RR'$ est particulièrement dépendant de la nature du groupement R' .

I.3.b Méthodologie "one pot" d'obtention des dérivés $C_{60}RR'$ (voie 2)

Obtention de dérivés 1,2- $C_{60}RR'$:

Les propriétés nucléophiles de l'anion RC_{60}^- ($R = CN$) ont été étudiées vis-à-vis d'un certain nombre d'électrophiles dans une réaction "one pot" (Schéma 11).⁸⁰ Par cette méthode seuls les adduits-1,2 sont observés en raison du faible encombrement stérique du groupe cyano.

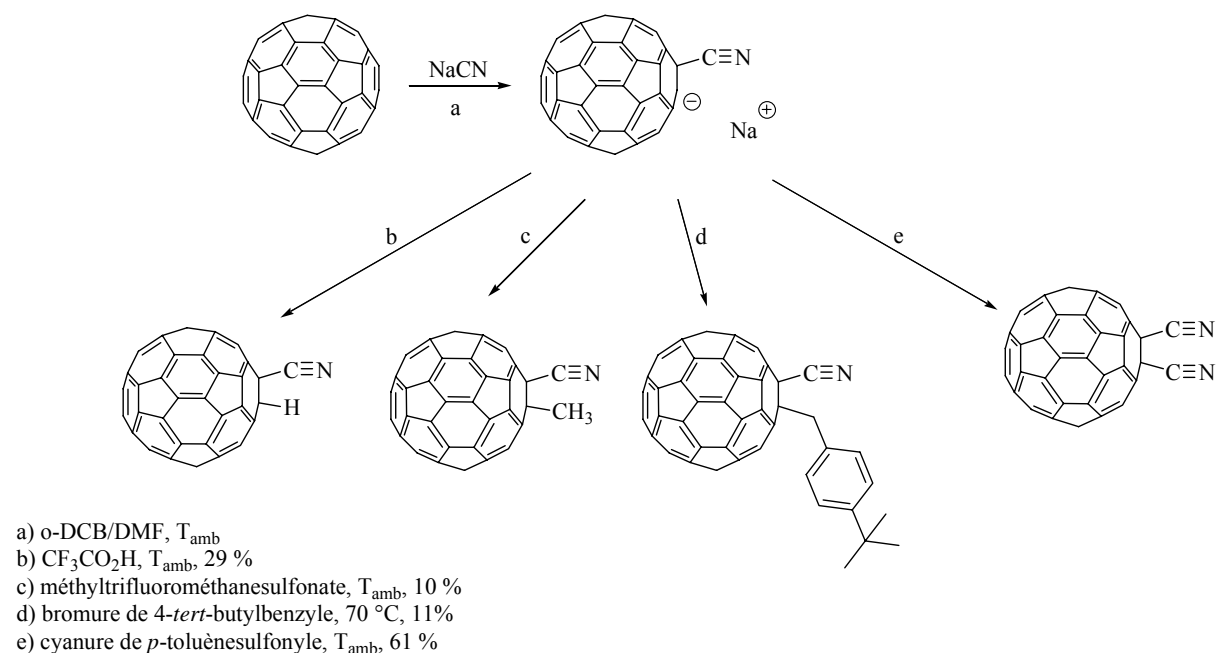


Schéma 11 : formation de dérivés 1,2- $C_{60}RR'$.

Obtention de dérivés 1,4- $C_{60}RR'$:

➤ Kadish rapporte la formation de plusieurs exemples d'adduits de C_{60} porteurs de deux groupements différents $C_{60}RR'$.⁸¹ Tous ces exemples sont du type $C_{60}(t-Bu)(R')$ avec $R' = -CH_2Ph$, $-CH_3$, $-CH_2CH_3$ ou $-CH_2CH=CMe_2$, dont un seul a été isolé lorsque $R' = -CH_2Ph$. Ces adduits 1,4- $C_{60}RR'$ sont obtenus par addition successive d'iodure de *tert*-butyle sur C_{60}^{2-} puis d'un second dérivé halogéné $R'X$ (Schéma 12).

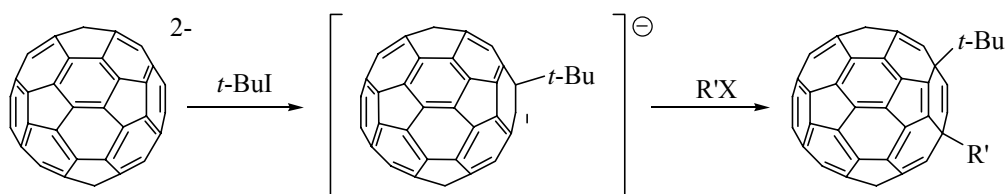


Schéma 12

⁸⁰ M. Keshavarz-K, B. Knight, G. Srdanov, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11371-11372.

⁸¹ S. Fukuzumi, T. Suenobu, T. Hirasaka, R. Arakawa, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9220-9227.

Ce processus a pu être mis au point car l'addition du second groupe *t*-Bu sur l'anion $C_{60}(t\text{-Bu})^-$ s'est révélée impossible pour des raisons stériques d'où la fixation d'autres groupes R' moins volumineux.

➤ Un autre exemple de formation de dérivés $1,4\text{-}C_{60}RR'$ a été rapporté très récemment par le groupe de Wang.⁸² Une nouvelle réaction radicalaire sélective de C_{60} avec deux radicaux différents $\bullet\text{CH}_2\text{Ph}$ (provenant du toluène) et $\bullet\text{CR}^1\text{R}^2\text{CO}_2\text{Et}$, permet l'obtention du composé $1,4\text{-}C_{60}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CR}^1\text{R}^2\text{CO}_2\text{Et})$ avec des rendements compris entre 19 et 62 % (Schéma 13).

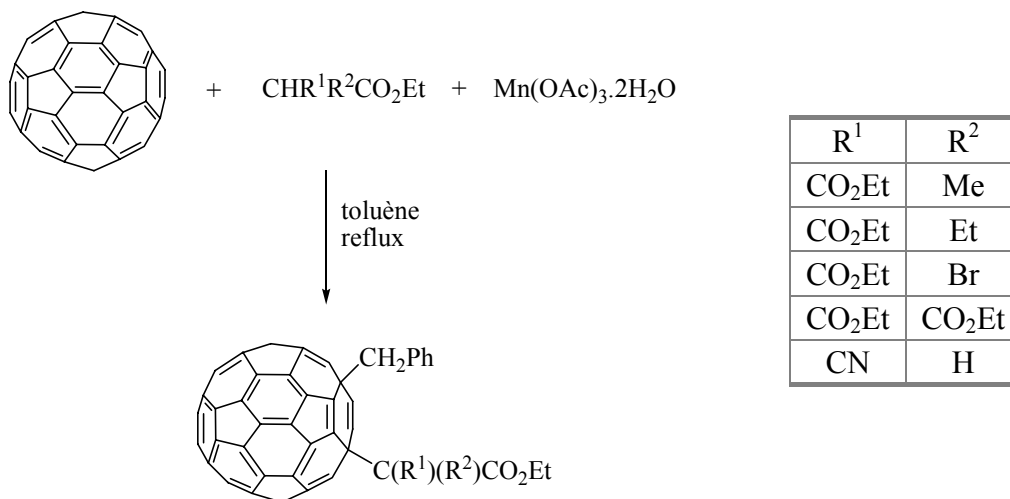


Schéma 13 : obtention de $1,4\text{-}C_{60}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CR}^1\text{R}^2\text{CO}_2\text{Et})$.

Au bilan, ce rappel bibliographique fait apparaître que diverses méthodes de fonctionnalisation de C_{60} permettent de synthétiser des dérivés $C_{60}R_2$ et $C_{60}RR'$.

Au Laboratoire, nous nous sommes par ailleurs consacrés jusqu'alors à la fonctionnalisation du dianion C_{60}^{2-} . En effet, cette stratégie de fonctionnalisation à partir du dianion reste peu exploitée à notre connaissance malgré le fort potentiel qu'elle représente. Le dianion C_{60}^{2-} réagit avec des électrophiles, contrairement à C_{60} , ce qui permet d'envisager ainsi la synthèse de dérivés $C_{60}R_2$, et aussi comme nous le verrons plus loin de dérivé $C_{60}RR'$, non accessibles par d'autres voies de synthèse.

II. Méthode de préparation du dianion C_{60}^{2-}

Plusieurs groupes ont déjà présenté différentes méthodes d'accès au dianion C_{60}^{2-} . Dans un premier temps les méthodes décrites dans la littérature seront brièvement rappelées, puis notre méthodologie d'obtention du dianion C_{60}^{2-} sera détaillée.

II.1 Les différentes méthodes d'obtention du dianion C_{60}^{2-}

II.1.a Par voie électrochimique : voltampérométrie réductive

Les études électrochimiques montrent que C_{60} peut accepter jusqu'à six électrons par étapes distinctes et réversibles (voir chapitre 1). Les réductions successives de C_{60} présentent

⁸² G.-W. Wang, T.-H. Zhang, X. Cheng, F. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 1160-1163.

un écart de potentiel d'environ 0.5 V ce qui permet de générer sélectivement une espèce anionique en fixant un potentiel donné.⁸³ Le dianion C₆₀²⁻ est très stable en solution notamment dans le benzonitrile et il est possible de le préparer électrochimiquement pour l'utiliser ensuite comme produit de départ. Ainsi, plusieurs groupes ont montré que l'électrosynthèse est une méthode possible de fonctionnalisation de C₆₀. Quelques exemples peuvent être cités comme la formation de C₆₀(CH₃)₂,^{65,66} de dérivés méthanofullerènes,⁸⁴ ou de dérivés C₆₀R₂ avec R= C₆H₅-CH₂-, (*o*, *m*, *p*)-Br-C₆H₅-CH₂-.⁶⁸

II.1.b Par voie chimique : action d'agents réducteurs

Ces agents réducteurs doivent être spécifiques de l'état d'oxydation désiré de C₆₀.⁸⁵ Ils peuvent être classés en trois catégories : les métaux, les dérivés organométalliques et les composés organiques.

➤ *les métaux :*

Les métaux alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) sont des agents réducteurs permettant de générer les anions C₆₀ⁿ⁻ en solution. Par exemple, la réduction de C₆₀ par action de Li dans le tétrahydrofurane sous ultrasons conduit à un mélange de polyanions jusqu'à l'hexaanion.⁸⁶ La difficulté majeure de l'utilisation des métaux alcalins est le contrôle de leur stœchiométrie et la sélectivité de la réduction. Toutefois, ces difficultés peuvent être surmontées en associant un excès d'un métal alcalin avec des complexants (éther couronne ou cryptant) qui sont eux facilement manipulables en faible quantité, contrairement aux métaux alcalins.^{87,88} Ils permettent d'obtenir C₆₀ⁿ⁻ (n = 1, 2, 3) qui devront néanmoins être séparés du métal alcalin en excès.

Une autre méthode développée par le groupe de Huang a permis la préparation de sels d'anions K_nC₆₀(THF)_m avec n = 1, 2 et 3 en utilisant le 1-méthyl-naphtalène et une quantité stœchiométrique de potassium.⁸⁹ Certains de ces sels sont très solubles dans le THF et peuvent être conservés sous atmosphère d'argon pendant plusieurs semaines. L'exemple présenté dans le Schéma 14 illustre la formation de K₂C₆₀(THF)₂.

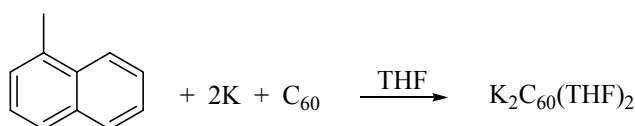


Schéma 14

⁸³ D. Dubois, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6446 - 6451.

⁸⁴ P. L. Boulas, Y. Zuo, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **1996**, 1547-1548.

⁸⁵ C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075-1120.

⁸⁶ J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, D. S. Tse, D. C. Lorents, Y. K. Bae, R. Malhotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3205-3206.

⁸⁷ J. Stinchcombe, A. Pénicaud, P. Bhyrappa, P. D. W. Boyd, C. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5212-5217.

⁸⁸ P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolskar, Y. Sun, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2907-2914.

⁸⁹ J. Chen, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, Q.-F. Shao, S.-M. Chen, H.-J. Ye, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2177-2178. ; J. Chen, Q.-F. Shao, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, S.-M. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 570-575. ; J. Chen, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, Q.-F. Shao, H.-J. Ye, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 233-237. ; J. Chen, R.-F. Cai, Z.-E. Huang, Q.-F. Shao, S.-M. Chen, *Solid State Commun.* **1995**, *95*, 239-243. ; J. Chen, R.-F. Cai, Q.-F. Shao, Z.-E. Huang, S.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1111-1112.

Une combinaison métal, ligand et solvant permet l'obtention sélective d'espèces anioniques. Par exemple, la réduction de C_{60} par le zinc en milieu basique hydro-organique (Zn/NaOH aqueux) dans le tétrahydrofurane permet d'aboutir au radical anion $C_{60}^{\bullet-}$ alors que dans le DMF le dianion C_{60}^{2-} sera formé.⁹⁰

➤ *les composés organométalliques et complexes de coordination :*

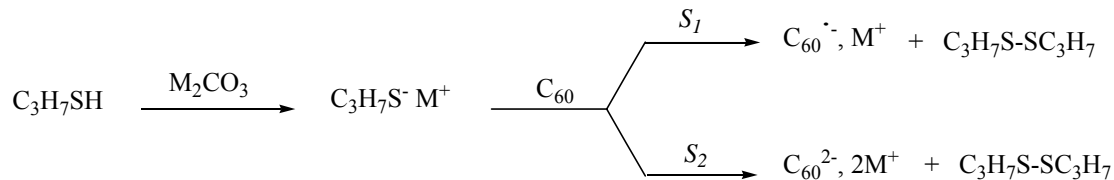
Les composés organométalliques et complexes de coordination sont utilisés en tant qu'agents réducteurs sélectifs pour les fullerènes. Par exemple, le cobaltocène perméthylé $Co(C_5Me_5)_2$ peut être utilisé pour former des sels de C_{60}^{n-} ($n = 1, 2, 3$) par contrôle stœchiométrique. Il est le plus souvent utilisé dans le toluène pour générer C_{60}^{2-} .⁸⁸

➤ *les composés organiques :*

Les amines, les thiols, les *p*-hydroquinones et les aldéhydes ont été utilisés efficacement comme agents de réduction sélectifs du fullerène C_{60} en solution.

Le groupe de Kadish a étudié différentes méthodes de réduction de C_{60} , et notamment les deux présentées ci-dessous qui utilisent le propanethiol ou les *p*-hydroquinones :

- les thiolates sont connus pour former des disulfures de manière irréversible et sont par conséquent de bons agents réducteurs. La réaction de C_{60} avec des alcanethiolates permet de générer sélectivement $C_{60}^{\bullet-}$ et C_{60}^{2-} selon le milieu réactionnel. Le Schéma 15 indique les conditions de réaction avec les propanethiolates de potassium et de césium.⁹¹



M	S_1	S_2
K	DMF/toluène (10/90)	DMF
Cs	THF	acétonitrile

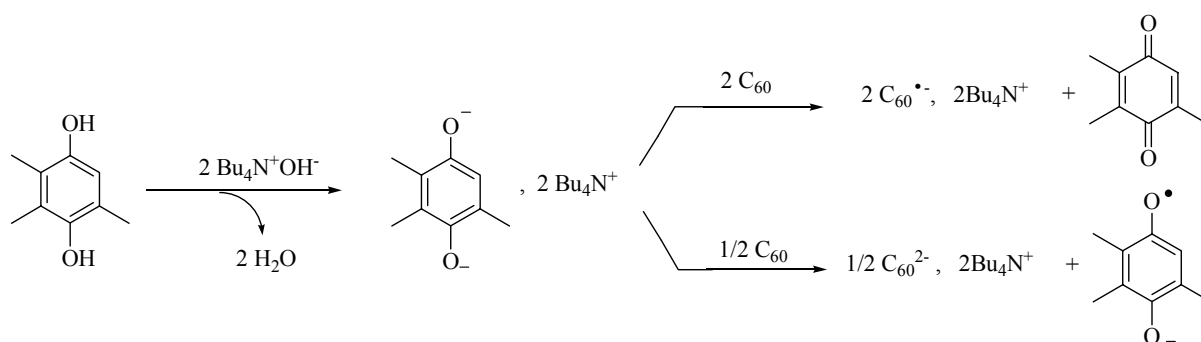
Schéma 15 : réaction du propanethiol en milieu basique avec C_{60} dans différents milieux.

Ces deux espèces anioniques $C_{60}^{\bullet-}$ et C_{60}^{2-} peuvent être formées sélectivement du fait de la variation des potentiels de réduction de C_{60} dans le solvant utilisé. En effet, $E_{1/2}(C_{60}/C_{60}^{\bullet-})$ et $E_{1/2}(C_{60}^{\bullet-}/C_{60}^{2-})$ sont plus élevés dans le DMF que dans le mélange DMF/toluène (10/90), la réduction de C_{60} est donc plus facile dans le premier solvant. Ainsi, seule la formation de l'anion $C_{60}^{\bullet-}$ est observée dans le mélange DMF/toluène.

- la réaction des dianions de la triméthylhydroquinone avec C_{60} peut conduire à l'anion radical $C_{60}^{\bullet-}$ ou au dianion C_{60}^{2-} en fonction des quantités engagées (Schéma 16).⁶⁷

⁹⁰ M. Wu, X. Wei, L. Qi, Z. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7409-7412.

⁹¹ R. Subramanian, P. Boulas, M. N. Vijayashree, F. D'Souza, M. T. Jones, K. M. Kadish, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1847-1848.

Schéma 16 : réaction de la triméthylhydroquinone sur C_{60} .

Il est toutefois important de noter la présence, dans ce processus, d'une base forte qui peut s'avérer incompatible par la suite pour la réaction du dianion C_{60}^{2-} avec des espèces électrophiles telles que des dérivés halogénés.

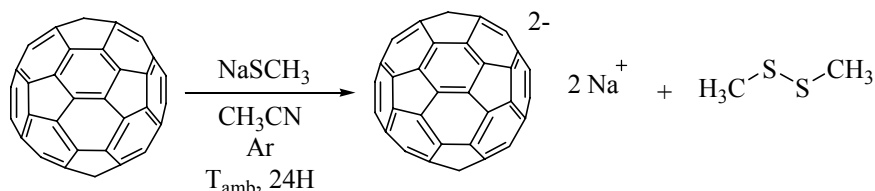
II.1.c A partir de $C_{60}H_2$

Une autre méthode d'obtention de C_{60}^{2-} a été récemment mise au point par le groupe de Meier.⁷⁶ Celle-ci consiste en une double déprotonation du 1,2- $C_{60}H_2$ par l'hydroxyde de tétrabutylammonium dans une solution de benzonitrile. Notons que des premiers essais de déprotonation avaient été réalisés auparavant dans le but d'obtenir des informations sur l'acidité des hydrogènes portés par $C_{60}H_2$ et non pas pour utiliser C_{60}^{2-} ultérieurement.^{92,93}

II.2 Notre méthode d'obtention du dianion C_{60}^{2-}

Notre méthodologie^{94,95} de formation du dianion s'est inspirée de celle présentée précédemment par le groupe de Kadish avec le 1-propanethiol.⁹¹ Elle consiste à utiliser un alcanethiolate de sodium commercial : le méthaneithiolate de sodium. Cela permet de s'affranchir, contrairement au protocole de Kadish, de la synthèse du thiolate et ainsi de la présence d'une base (le carbonate métallique M_2CO_3) nécessaire pour le générer *in situ* (voir II.1.b).

Le dianion C_{60}^{2-} est généré dans l'acétonitrile par réduction de C_{60} en présence d'un large excès de méthaneithiolate de sodium (Schéma 17).

Schéma 17 : formation du dianion C_{60}^{2-} .

⁹² D. E. Cliffel, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8140-8143.

⁹³ M. E. Niyazymbetov, D. H. Evans, S. A. Lerke, P. A. Cahill, C. C. Henderson, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10393-10398.

⁹⁴ E. Allard, L. Rivière, J. Delaunay, D. Dubois, J. Cousseau, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 7223-7226.

⁹⁵ E. Allard, Nouvelle méthodologie de fonctionnalisation contrôlée du fullerène C_{60} : réactivité du dianion C_{60}^{2-} vis-à-vis de dérivés halogénés polyfonctionnels et accès à de nouveaux assemblages covalents Donneur-Accepteur, **2001**, thèse de l'Université d'Angers.

Le fullerène C_{60} est insoluble dans l'acétonitrile et dès l'ajout du méthane-thiolate de sodium (solide aussi insoluble dans l'acétonitrile) le milieu réactionnel devient dans un premier temps vert-émeraude (couleur caractéristique de $C_{60}^{\bullet-}$), puis vire au rouge-bordeaux (couleur caractéristique de C_{60}^{2-}). Après 24 heures d'agitation à température ambiante, la transformation en C_{60}^{2-} est achevée. Cette réaction doit s'effectuer sous atmosphère inerte car le dianion (ainsi que l'anion) est sensible à l'oxygène.⁹⁰

Des études précédentes, au Laboratoire, en spectroscopie UV-Vis ont permis d'établir qu'il se formait seulement le dianion C_{60}^{2-} . En effet, les bandes d'absorption de l'anion et du dianion de C_{60} sont bien distinctes (Tableau 4).

λ en nm		solvant	référence
$C_{60}^{\bullet-}$	C_{60}^{2-}		
1075 et 994	945 et 836	THF	90
1075 et 980	945 et 829	DMF/toluène (10/90)	91

Tableau 4 : caractéristiques UV-Vis de l'anion et du dianion de C_{60} .

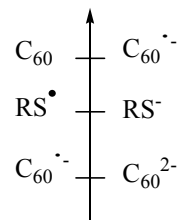
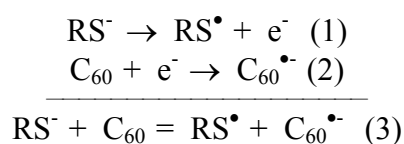
Dans ce travail, le processus a été amélioré en filtrant, en boîte à gants, l'excès de méthane-thiolate de sodium à l'issue de la formation de C_{60}^{2-} . En effet, ce sel, très bon nucléophile, peut réagir avec les espèces électrophiles, additionnées ensuite à la solution du dianion C_{60}^{2-} .

Notre méthode d'obtention du dianion C_{60}^{2-} , contrairement aux méthodes présentées précédemment, est très simple à mettre en œuvre et efficace puisqu'elle ne conduit qu'à la formation de C_{60}^{2-} .

Explication du mécanisme de réduction :

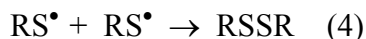
La génération chimique de C_{60}^{2-} , dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, ne peut être expliquée que si on considère que l'oxydation du méthane-thiolate de sodium CH_3SNa , noté RS^- par la suite, est biélectronique.

Le potentiel redox du couple RS^{\bullet}/RS^- (E_1) est situé entre les potentiels des couples $C_{60}/C_{60}^{\bullet-}$ et $C_{60}^{\bullet-}/C_{60}^{2-}$ et,⁹¹ par conséquent, C_{60} est thermodynamiquement réduit en $C_{60}^{\bullet-}$ en présence de RS^- (équation 3). Expérimentalement, ceci se traduit par une coloration verte de la solution, caractéristique de l'anion radical.

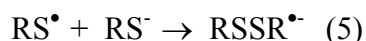


L'oxydation de RS^- en RS^\bullet est irréversible car le transfert électronique est couplé à une réaction chimique consommant rapidement RS^\bullet , pour conduire finalement à la formation du disulfure $RSSR$.⁹⁶

Dans un premier temps,⁹⁷ la formation de $RSSR$ a d'abord été attribuée à la dimérisation de RS^\bullet (4), mais cette étape ne rend pas compte du second transfert d'électron.

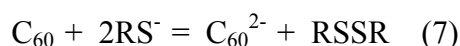


Dans un second temps, la formation de $RSSR^{\bullet-}$ par combinaison de RS^\bullet avec RS^- (5) a été proposée car il a été montré que la réduction de $RSSR$ en $RSSR^{\bullet-}$ se situe à un potentiel redox (E_2) plus négatif que celui du couple RS^\bullet/RS^- (E_1)⁹⁸ et que celui du couple $C_{60}^{\bullet-}/C_{60}^{2-}$.



Thermodynamiquement l'équation (5) est alors favorisée et le second électron mis en jeu par oxydation de $RSSR^{\bullet-}$ en $RSSR$ (6) est suffisamment énergétique pour entraîner la formation chimique de C_{60}^{2-} .

En résumé, la réduction chimique de C_{60} par RS^- peut être décrite par l'équation bilan (7).



III. Synthèse de nouveaux dérivés $C_{60}R_2$ et $C_{60}RR'$ via le dianion C_{60}^{2-}

III.1 Formation de dérivés $C_{60}R_2$

Précédemment, la réactivité du dianion C_{60}^{2-} vis-à-vis de divers dérivés halogénés primaires RX a fait l'objet d'une étude au Laboratoire, permettant ainsi la formation de dérivés difonctionnalisés $C_{60}R_2$ (Schéma 18).^{94,99,100} Le composé $C_{60}R_2$ peut être obtenu sous forme d'adduit -1,2 et/ou -1,4 en fonction de l'encombrement stérique du groupement R .

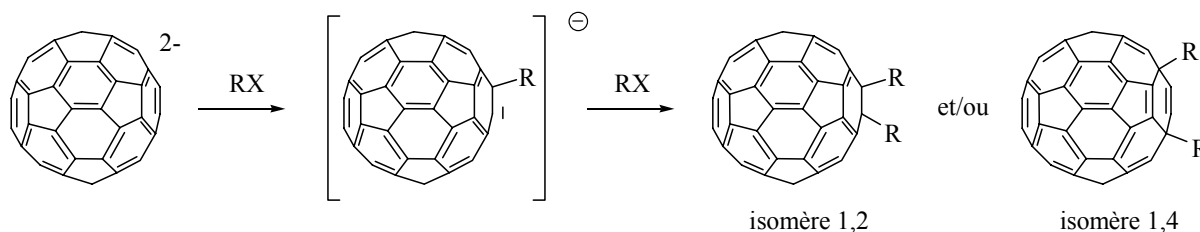


Schéma 18

⁹⁶ E. Potteau, L. Nicolle, E. Levillain, J.-P. Lelieur, *Electrochemistry Communications* **1999**, *1*, 360-364.

⁹⁷ G. Cauquis, D. Lachenal, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *43*, 205-213.

⁹⁸ M. Liu, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2570.

⁹⁹ E. Allard, J. Delaunay, F. Cheng, J. Cousseau, J. Orduna, J. Garin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3503-3506.

¹⁰⁰ E. Allard, J. Delaunay, J. Cousseau, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2239-2242.

Le Tableau 5 résume les résultats ainsi obtenus et publiés par le Laboratoire. Tous ces exemples montrent que cette méthodologie de fonctionnalisation de C_{60} est très efficace. Il faut noter tout particulièrement la fonctionnalisation permettant d'introduire des groupements esters et cétones, dont très peu d'exemples sont présentés dans la littérature.

1,4- $C_{60}R_2$	1,2- $C_{60}R_2$	référence
-Me -Et -(<i>n</i> -Bu)	-Me -Et -(<i>n</i> -Bu) -(CH ₂) _n - avec n = 3 et 4	94
-(CH ₂) ₅ CO ₂ Et -(CH ₂) ₆ -X avec X = I, Cl	-(CH ₂) ₅ CO ₂ Et -(CH ₂) ₆ -X avec X = I, Cl -CH ₂ -CO-CH ₂ - -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -	99
-CH ₂ CO ₂ Et -CH ₂ CHO -CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ OH -CH ₂ COPh	-CH ₂ CO ₂ Et	100

Tableau 5 : différents dérivés $C_{60}R_2$ synthétisés au Laboratoire.

Parmi les dérivés $C_{60}R_2$ synthétisés figure le diester $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$. Ce dérivé a été obtenu par réaction de l'iodoacétate d'éthyle sur le dianion C_{60}^{2-} (Schéma 19). On obtient ainsi un mélange des adduits 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** (15 %) et 1,2- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **2** (1 à 2 %). Ces dérivés sont solubles dans des solvants tels que le dichlorométhane, le chloroforme ou le toluène.

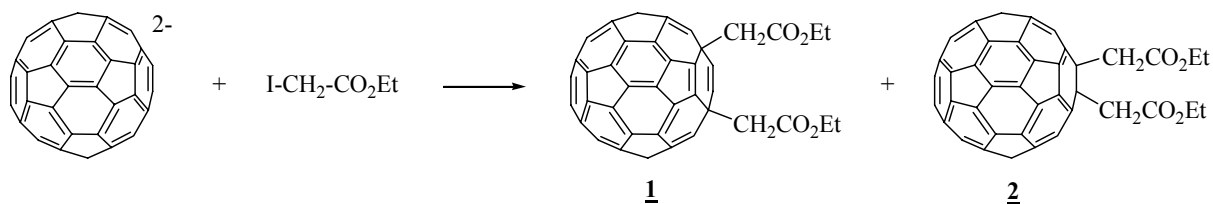
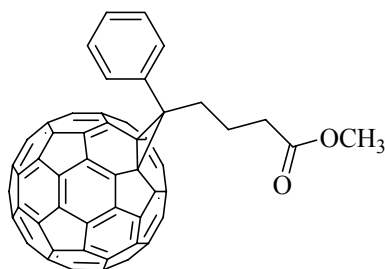


Schéma 19

Ce dernier résultat se caractérise par les deux points suivants :

- alors que les mélanges d'adduits 1,2- et 1,4- $C_{60}R_2$ sont généralement inséparables par chromatographie sur gel de silice en raison de la faible différence de leurs coefficients de rétention, les dérivés **1** et **2** sont quant à eux très facilement séparables et donc isolables.
- de plus, l'adduit 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** s'avère être un meilleur accepteur que le PCBM, composé de référence dans la quasi-totalité des cellules photovoltaïques organiques en réseaux interpénétrés.



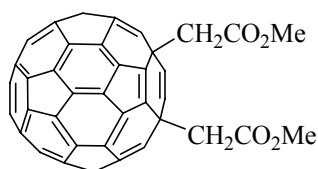
PCBM

En outre, la synthèse du diester **1** est beaucoup plus simple à réaliser que celle du PCBM.¹⁰¹

C'est pourquoi, dans ce travail, nous nous sommes attachés :

- à tester ce dérivé **1** comme accepteur dans des cellules photovoltaïques, réalisées au sein de l'équipe de J.-M. Nunzi, Equipe de Recherche Technologique 15, Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques, Université d'Angers.
- à synthétiser de nouveaux dérivés de C_{60} de structures comparables, avec des fonctions esters, en vue notamment de disposer de composés plus solubles en milieu organique. Nous avons ainsi étudié la réaction de C_{60}^{2-} avec divers haloacétates XCH_2CO_2R avec $X = I, Br$ et $R = CH_3, C_6H_5, C_6F_5$.

La réaction de l'iodoacétate de méthyle ($I-CH_2CO_2Me$) vis-à-vis du dianion C_{60}^{2-} a permis d'obtenir, comme attendu, l'adduit 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Me)_2$ **3**, avec un rendement de 15 % (l'adduit -1,2 a aussi été isolé dans de très faibles quantités, environ 1-2 %).

**3**

Afin d'obtenir des adduits encore plus solubles, les réactions avec les esters $BrCH_2CO_2C_6H_5$ et $BrCH_2CO_2C_6F_5$ ont été mises en œuvre, mais n'ont pas conduit aux résultats escomptés (Schéma 20).

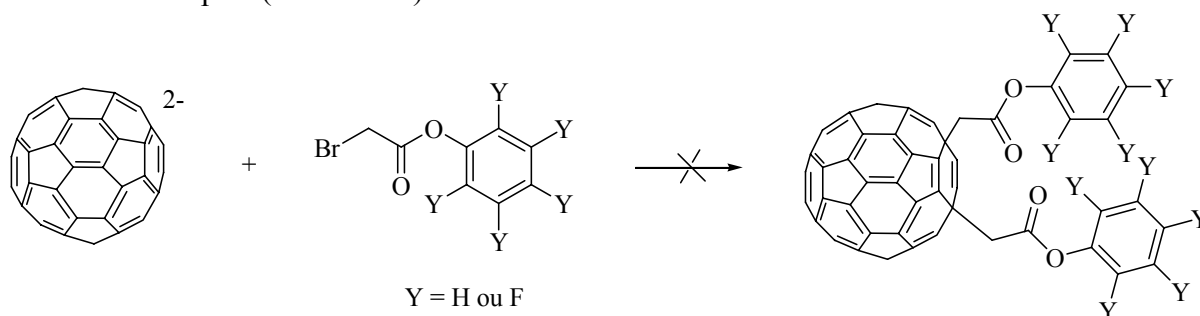
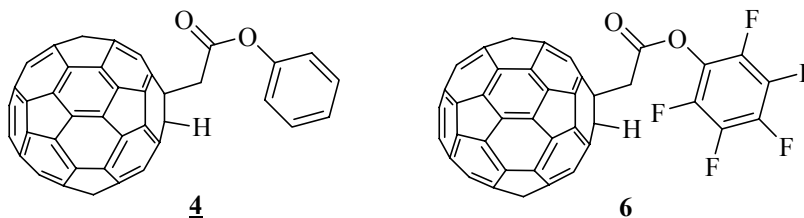


Schéma 20

¹⁰¹ J. C. Hummelen, B. Knight, F. LePeq, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.

La réaction du dianion C_{60}^{2-} avec un excès de bromoacétate de phényle (ou son équivalent pentafluoré) a été laissée sous agitation à température ambiante pendant 4 jours (ou 6 jours). Le seul produit issu de cette réaction est un dérivé de monofonctionnalisation. Ainsi le composé **4** a été obtenu avec 18 % de rendement et le dérivé fluoré **6** a été identifié mais n'a pu être séparé du C_{60} résiduel.



Aucun produit de bis-addition n'a pu être observé probablement du fait de l'encombrement stérique des groupements $CH_2CO_2C_6H_5$ et $CH_2CO_2C_6F_5$.

Par manque de temps, ce travail de synthèse n'a pu être poursuivi. Néanmoins, les diesters **1** et **3** ont été engagés comme entité accepteur dans des cellules photovoltaïques en réseaux interpénétrés. Les résultats obtenus sont présentés plus loin.

III.2 Formation de dérivés $C_{60}RR'$ ($R \neq R'$)

Compte tenu de la grande diversité des dérivés halogénés qui peuvent réagir selon notre méthodologie avec le dianion C_{60}^{2-} , il nous semblait intéressant d'examiner si une telle méthodologie pouvait conduire, aussi facilement que possible, à des adduits mixtes $C_{60}RR'$.

Seuls les résultats du groupe de Kadish montrent qu'à partir du dianion C_{60}^{2-} il est possible d'obtenir des dérivés $C_{60}RR'$ ($R' \neq H$) mais uniquement dans le cas précis où le premier groupement R fixé est suffisamment volumineux ($R = t\text{-Bu}$) pour empêcher la formation d'un dérivé $C_{60}(t\text{-Bu})_2$.⁸¹

Des études cinétiques également réalisées par le groupe de Kadish et Fukuzumi ont permis de proposer un mécanisme pour la réaction entre C_{60}^{2-} et des dérivés halogénés RX ,^{81,102} mécanisme aujourd'hui parfaitement reconnu. La réaction de C_{60}^{2-} avec un dérivé halogéné RX conduit d'abord à un dérivé intermédiaire anionique RC_{60}^- qui ensuite, va réagir *in situ* avec un deuxième équivalent de RX conduisant alors au dérivé $C_{60}R_2$ (Schéma 21) :

- la première étape est un transfert monoélectronique de C_{60}^{2-} vis-à-vis de RX suivi d'un couplage radicalaire conduisant à l'intermédiaire RC_{60}^- . La réactivité de RX vis-à-vis de C_{60}^{2-} est pratiquement insensible à l'effet stérique du groupement R du dérivé halogène (ce qui exclut une S_N2). D'autre part, la nucléophilie de C_{60}^{2-} est très affaiblie du fait de la grande délocalisation des charges négatives sur l'ensemble de la sphère.⁶⁷

¹⁰² S. Fukuzumi, T. Suenobu, K. M. Kadish, R. Subramanian, T. Jones, *Proceedings - Electrochemical Society* **1996**, 96-10 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*, Vol. 3), 243-252.; S. Fukuzumi, T. Suenobu, T. Hirasaka, X. Gao, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Proceedings - Electrochemical Society* **1997**, 97-14 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*), 173-185. ; S. Fukuzumi, I. Nakanishi, T. Suenobu, K. M. Kadish, *Proceedings - Electrochemical Society* **1998**, 98-8 (*Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*), 1263-1275.

▪ la dernière étape apparaît au contraire dans sa cinétique très dépendante de l'effet stérique du groupe R, ce qui est alors en accord avec un processus de substitution nucléophile de type S_N2 .

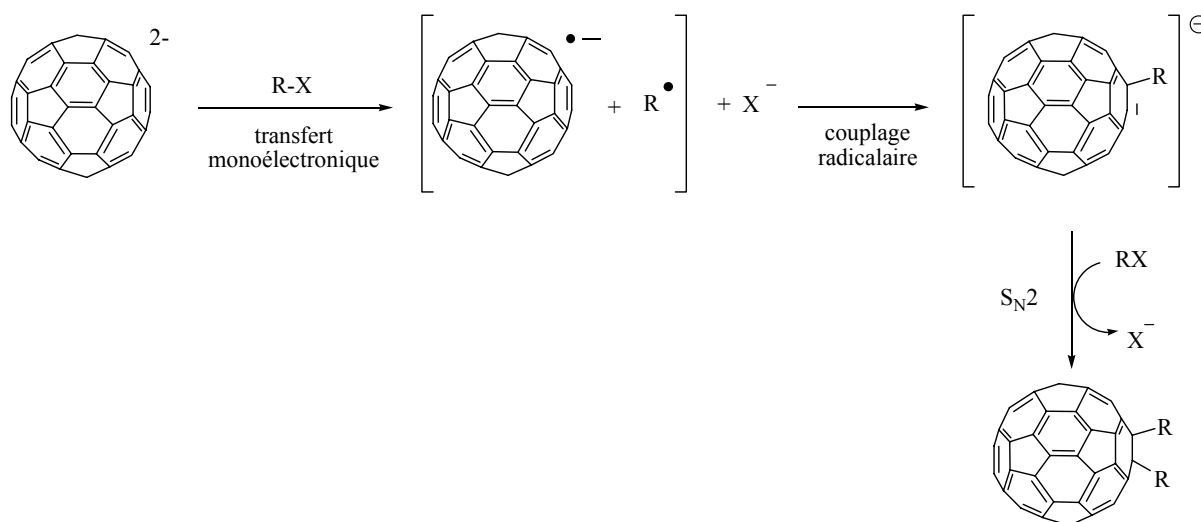
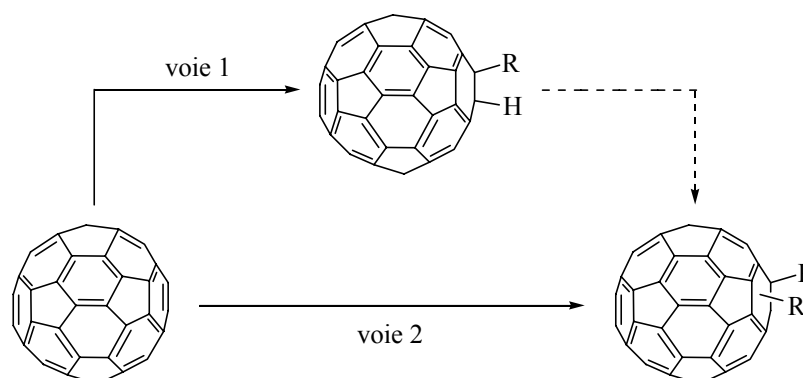


Schéma 21 : mécanisme de formation de $C_{60}R_2$.

Ce mécanisme met en évidence que les deux étapes impliquant RX procèdent selon deux processus totalement différents. A partir de ces considérations, une question se pose : *peut-on exploiter les différences mécanistiques de ces deux étapes de façon à arrêter le processus après le couplage radicalaire* ? Cette hypothèse peut être envisagée raisonnablement si la cinétique de ces deux premières étapes est beaucoup plus rapide que celle de la dernière.

Dans ce cas, deux possibilités se présentent :

- si le dérivé halogéné RX est très réactif, les deux premières étapes seront très rapides ; on peut alors espérer bloquer cette première phase par l'ajout d'acide pour former et isoler le dérivé $C_{60}RH$. Finalement, un processus en deux stades bien différenciés sera nécessaire pour aboutir à des dérivés $C_{60}RR'$ (voie 1).



- si le dérivé halogéné RX est peu réactif, les deux premières étapes seront assez lentes, et la dernière encore plus lente. On peut alors, dans un processus global "one pot" (voie 2), ajouter, après le couplage radicalaire, un second dérivé halogéné $R'X$, plus réactif que RX, pour espérer obtenir finalement des dérivés $C_{60}RR'$.

Ces deux hypothèses de travail ont été testées, et les résultats correspondants sont présentés ci-après.

III.2.a Synthèse de $C_{60}RH$

La procédure suivie pour former les dérivés 1,2- $C_{60}RH$ est très simple. Un excès de dérivé halogéné RX est ajouté à une solution de dianion C_{60}^{2-} . Le milieu réactionnel est agité pendant un temps t , puis un excès d'acide (CF_3CO_2H) est ajouté (Schéma 22). Le dihydrofullerène $C_{60}RH$ est finalement isolé par chromatographie sur gel de silice.

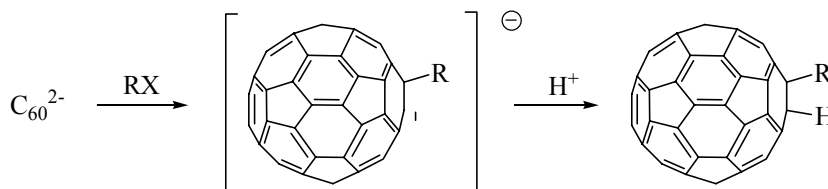


Schéma 22 : formation de $C_{60}RH$ à partir de C_{60}^{2-} .

Le temps t est déterminé avec plus ou moins de précision par le changement de couleur du milieu réactionnel. La couleur initiale rouge-bordeaux caractéristique de C_{60}^{2-} vire au vert-émeraude foncé caractéristique de l'anion $C_{60}R^{\cdot-}$.⁷⁵ Dans chacun des cas étudiés, plusieurs essais ont été effectués pour optimiser au mieux le temps d'addition t de CF_3CO_2H .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6. Toutes ces réactions ont été réalisées à partir de 100 mg de C_{60} dans 75 mL d'acétonitrile suivi d'une addition de 20 ou 30 équivalents de dérivé RX (voir partie expérimentale).

dérivés	RX	t (temps de réaction entre RX et C_{60}^{2-})	Rendement (en %)
7	EtO_2C-CH_2I	2-3 minutes	35
8	MeO_2C-CH_2Br	2-3 minutes	35
9	$(t-Bu)O_2C-CH_2Br$	3 minutes	15
10	$I(CH_2)_6I$	2 heures	-

Tableau 6

Les dérivés $C_{60}(CH_2CO_2Et)H$ **7** et $C_{60}(CH_2CO_2Me)H$ **8** ont été obtenus avec des rendements de 35 %. Lorsque le temps de réaction est légèrement supérieur, on observe une faible quantité de bis-adduit $C_{60}(CH_2CO_2R)_2$ ($R = Me, Et$). Cela suggère qu'après 3 minutes $C_{60}(CH_2CO_2R)^{\cdot-}$ est progressivement impliqué dans la substitution nucléophile finale. Il faut aussi rappeler que le temps de réaction nécessaire pour l'obtention des bis-adduits 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Me)_2$ **3** et 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** est de 24 heures, avec un rendement de 15 %.

Le dérivé $C_{60}((CH_2)_6I)H$ **10** n'a pas pu être isolé, il reste souillé de $C_{60}H_2$ et C_{60} . Une chromatographie sur gel de silice ne permet pas la séparation de ces trois dérivés du fait de leurs coefficients de rétention trop proches. Le rendement de réaction n'a donc pu être calculé.

Ces résultats montrent qu'il est effectivement possible d'arrêter la réaction de C_{60}^{2-} avec des dérivés RX très réactifs, à l'issue du couplage radicalaire et d'obtenir des

dihydrofullerènes de type $C_{60}RH$ avec des rendements corrects. Ces dérivés $C_{60}RH$ pourront, par la suite, servir de précurseurs pour l'obtention de dérivés $C_{60}RR'$.

III.2.b Synthèse de $C_{60}RR'$ ($R' \neq H$)

➤ Formation de dérivés $C_{60}RR'$ à partir de $C_{60}RH$:

Les dérivés $C_{60}(CH_2CO_2Et)H$ **7** et $C_{60}(CH_2CO_2Me)H$ **8** ont été transformés en leurs anions correspondants $C_{60}(CH_2CO_2R)^-$ par la réaction de *t*-BuOK dans le tétrahydrofurane. La réaction d'un autre dérivé halogéné $R'X$ avec les anions intermédiaires $C_{60}R^-$ conduit aux composés $C_{60}RR'$ (Schéma 23).

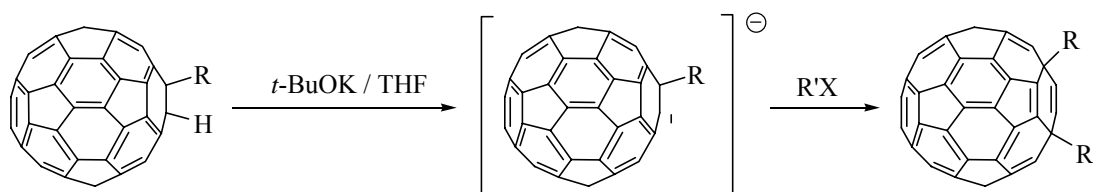


Schéma 23

Les réactions de l'anion $C_{60}(CH_2CO_2Et)^-$ avec l'iodoéthane et le bromure de benzyle conduisent respectivement aux dérivés **11** et **12** (Tableau 7). L'anion $C_{60}(CH_2CO_2Me)^-$ en présence de chloroformiate de méthyle conduit au dérivé disubstitué **13**. Ces adduits-1,4 ont été obtenus avec des rendements compris entre 50 et 60 %.

	R	R'
11	-CH ₂ CO ₂ Et	-CH ₂ CH ₃
12		-CH ₂ Ph
13	-CH ₂ CO ₂ Me	-CO ₂ Me

Tableau 7

➤ Synthèse de $C_{60}RR'$ via une méthodologie "one pot" :

Par la synthèse des dérivés $C_{60}RH$, nous avons prouvé qu'il était possible d'arrêter la réaction de C_{60}^{2-} avec RX après le couplage radicalaire. Lors de la synthèse de ces dérivés $C_{60}RH$, l'acide ajouté neutralise l'anion RC_{60}^- . Nous nous sommes attaché à démontrer que l'ajout d'un second dérivé halogéné $R'X$ pouvait aussi conduire aux dérivés $C_{60}RR'$ via une méthodologie "one pot" (Schéma 24).

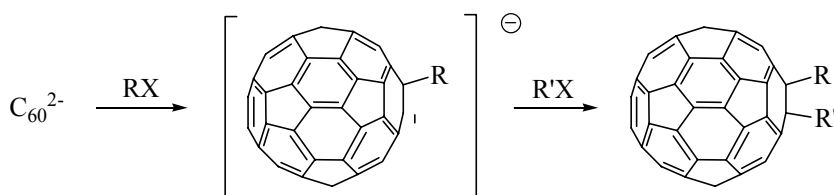


Schéma 24

La réaction avec le premier dérivé halogéné RX ne doit alors pas être trop rapide sinon le produit de difonctionnalisation $C_{60}R_2$ sera majoritaire. Pour cela, la nature de l'halogène du dérivé RX peut également être considérée. En effet, le bromure de benzyle $PhCH_2Br$ réagit facilement à température ambiante avec C_{60}^{2-} dans le benzonitrile, formant le $1,4-C_{60}(CH_2Ph)_2$ avec un rendement de 60 %.⁶⁷ Au contraire, le chlorure de benzyle $PhCH_2Cl$ mène seulement à $C_{60}(CH_2Ph)^-$ après réaction avec C_{60}^{2-} dans le tétrahydrofurane à 50°C pendant 4 heures.¹⁰³ Ce dernier résultat a été reproduit, puis l'addition dans le milieu réactionnel d'un second dérivé halogéné plus réactif, le chloroformiate de méthyle a mené au $1,4-C_{60}(CH_2Ph)(CO_2Me)$ **14** avec un rendement de 15 % (Schéma 25).

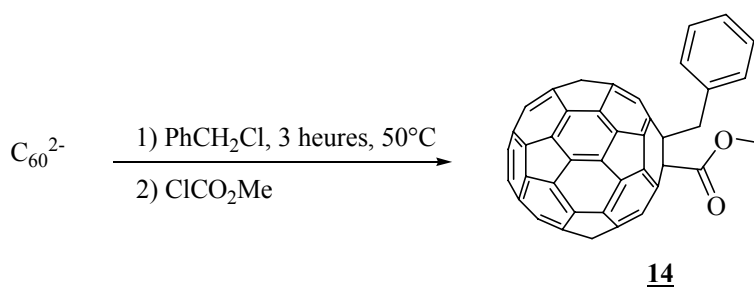


Schéma 25

Conclusion :

Nous avons démontré que la maîtrise du temps de réaction entre C_{60}^{2-} et RX permettait après addition d'acide de conduire aux 1,2-dihydrofullerènes $C_{60}RH$ avec des rendements raisonnables. La généralisation de cette méthodologie par ajout d'un dérivé halogéné très réactif sur $C_{60}R^-$ a permis l'obtention "one pot" d'un dérivé de type $C_{60}RR'$.

L'exploitation de cette méthode pourrait, sans doute, conduire à d'autres dérivés $C_{60}RR'$.

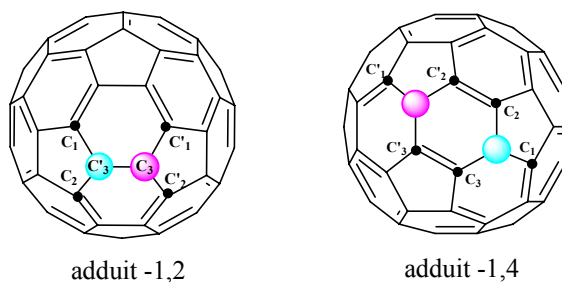
IV. Etudes physico-chimiques des composés obtenus

IV.1 Etudes spectroscopiques

Tous les dérivés présentés ci-dessus ont été parfaitement caractérisés par les méthodes spectroscopiques classiques (RMN 1H , RMN ^{13}C , UV) et de spectrométrie de masse (voir partie expérimentale).

La spectroscopie RMN 1H est une méthode (en plus de la spectroscopie UV-Vis), qui permet d'identifier les adduits -1,2 et -1,4 obtenus.⁶⁸

¹⁰³ J. Chen, R.-F. Cai, Z.-E. Huang, H.-M. Wu, S.-K. Jiang, Q.-F. Shao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1553-1554.



Dans l'adduit -1,2 les trois carbones C_1 , C_2 et C_3 ne sont pas tous différents, car C_1 et C_2 sont équivalents, donc les deux carbones sp^3 (C_3 et C'_3) de C_{60} sont des centres non chiraux. Les groupes CH_2R ou CHR liés aux carbones C_3 et C'_3 seront donc identiques, et vont résonner sous la forme d'un singulet s'il n'y a aucun couplage avec R.

Au contraire, dans l'adduit -1,4 tous les carbones voisins du carbone sp^3 de la cage de C_{60} (C_1 , C_2 et C_3 ou bien C'_1 , C'_2 et C'_3) sont non équivalents. Les deux carbones sp^3 sont donc des centres chiraux. En conséquence, les hydrogènes des groupements CH_2R situés en α de ces centres chiraux sont diastéréotopiques et vont résonner sous la forme d'un système AB.

Par exemple, les spectres RMN 1H des dérivés **12** et **13** représentés Figure 14 permettent de visualiser que les signaux des CH_2 liés à la sphère C_{60} résonnent sous forme d'un système AB.

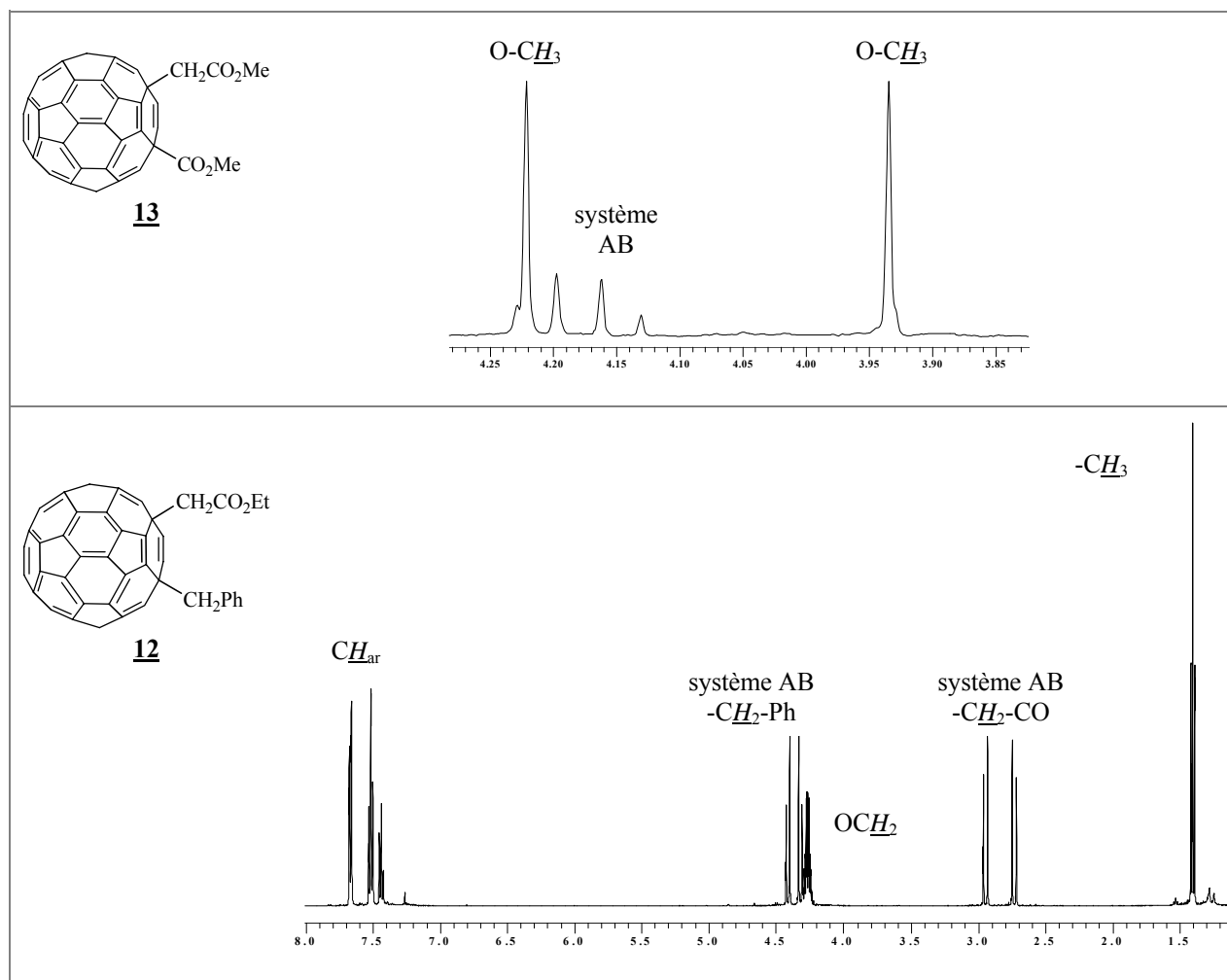
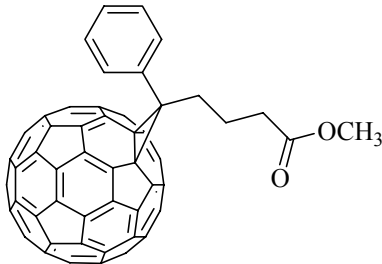
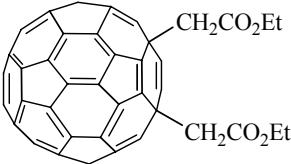
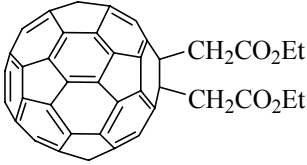
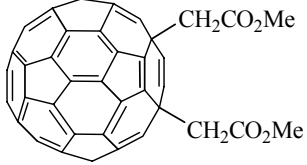
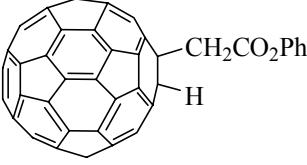


Figure 14 : spectre RMN 1H ($CS_2/CDCl_3$) des dérivés **12** et **13**.

IV.2 Etudes électrochimiques

Les comportements électrochimiques des dérivés **1-4**, **7**, **8** et **12** ont été étudiés par voltampérométrie cyclique en boîte à gants dans l'*o*-dichlorobenzène, avec *n*Bu₄NPF₆ (0.05 mol.L⁻¹), à température ambiante. La concentration analytique est d'environ 5.10⁻⁴ mol.L⁻¹. Le ferrocène a été utilisé en référence interne de façon à pouvoir comparer sans aucune ambiguïté les potentiels obtenus.

Les potentiels obtenus pour les dérivés C₆₀, **PCBM**, **1-4**, **7**, **8** et **12** sont indiqués dans le Tableau 8.

		E _{1/2} ¹	E _{1/2} ²	E _{1/2} ³
	C ₆₀	-1.11	-1.49	-1.92
PCBM		-1.19	-1.56	-2.05
1		-1.14	-1.58	-2.03
2		-1.20	-1.56	-
3		-1.13	-1.58	-2.03
4		-1.19	-1.55	-

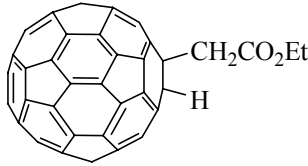
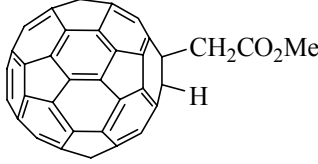
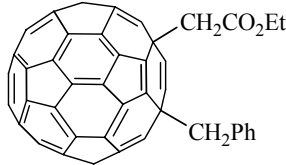
<u>7</u>		-1.21	-1.56	-
<u>8</u>		-1.21	-1.57	-2.08
<u>12</u>		-1.17	-1.60	-2.06

Tableau 8 : potentiels $E_{1/2}$ des dérivés $C_{60}RH$, $C_{60}R_2$, $C_{60}RR'$ en Volts vs. Fc^+/Fc , *o*-DCB, Pt, 100 $mV.s^{-1}$.

- La première vague de réduction de ces dérivés est située à un potentiel plus négatif que celui du C_{60} , du fait de la saturation d'une des doubles liaisons de C_{60} .¹⁰⁴
- Les potentiels vont aussi varier en fonction des groupes liés à C_{60} : l'affinité électronique augmente avec l'augmentation du caractère électroaccepteur des groupements liés à C_{60} .¹⁰⁵ Par exemple, la faible différence de potentiel entre les dérivés 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** et 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)(CH_2Ph)$ **12** peut s'expliquer par la présence sur le dérivé **12** d'un seul groupe inductif très attracteur (CH_2CO_2Et).
- La différence entre les potentiels de première réduction des adduits 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** et 1,2- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **2** est surprenante. A notre connaissance, deux régioisomères -1,2 et -1,4 de C_{60} n'ont jamais montré des potentiels de première réduction différents. Par exemple, les potentiels de réduction des 1,2- et 1,4- $C_{60}(CH_3)_2$ sont similaires.⁶⁵ En 2000, Kadish rapporte que les 1,2- et 1,4- $C_{60}(CH_2Ph)_2$ présentent des potentiels de seconde et troisième réduction différents. Néanmoins, la première vague de réduction est située au même potentiel pour ces deux isomères.¹⁰⁶
- Les potentiels de première réduction associés aux adduits 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Et)_2$ **1** et 1,4- $C_{60}(CH_2CO_2Me)_2$ **3** se situent entre ceux de C_{60} et du PCBM (Tableau 8 et Figure 15). Ces adduits s'avèrent être des accepteurs un peu meilleurs que le PCBM, composé de référence dans la quasi-totalité des cellules photovoltaïques organiques en réseaux interpénétrés.

¹⁰⁴ L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Rev* **1998**, *31*, 593-601.

¹⁰⁵ T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1359-1363.

¹⁰⁶ K. M. Kadish, X. Gao, E. V. Caemelbecke, T. Suenobu, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3878-3883.

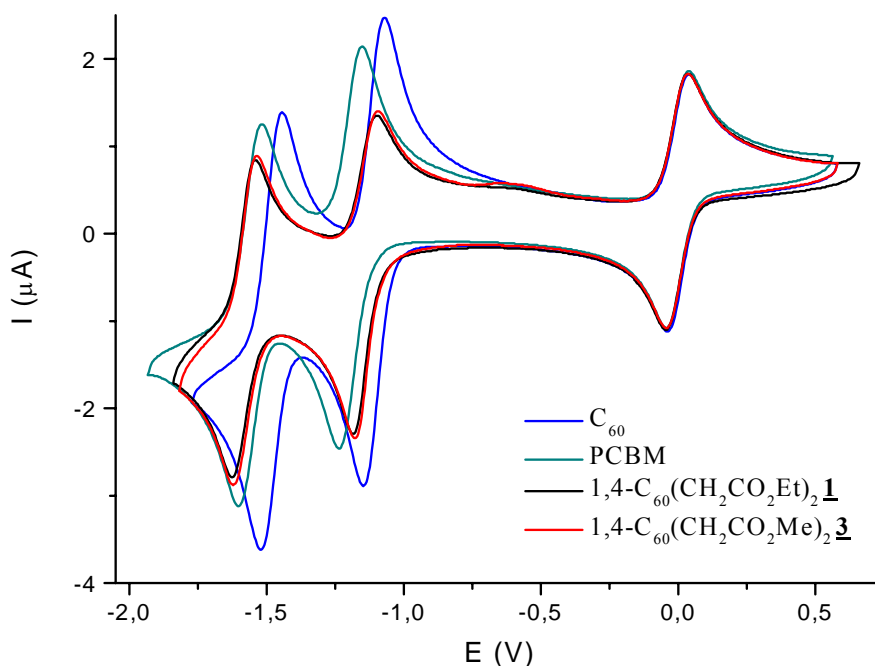


Figure 15 : voltampérogrammes cycliques de C_{60} , PCBM, **1** et **3**, vs. Fc^+/Fc , *o*-DCB, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Pt, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

V. Résultats en photovoltaïque des dérivés 1 et 3

Les caractéristiques électrochimiques des dérivés **1** et **3** ainsi que leur synthèse facile nous ont incité à les tester en cellules photovoltaïques. Dans ce paragraphe, après quelques généralités concernant l'effet photovoltaïque ainsi que les caractéristiques physiques associées à cet effet, les résultats obtenus avec les dérivés **1** et **3** sont présentés.

V.1 L'effet photovoltaïque

V.1.a Introduction

L'énergie photovoltaïque résulte de la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique. La quantité d'énergie solaire atteignant la terre est chaque année supérieure à la demande énergétique mondiale. Le photovoltaïque est un domaine de recherche en plein essor dans la politique de développement durable menée à nos jours car il n'émet aucun gaz à effet de serre, contrairement aux combustibles fossiles.

Il existe différents types de cellules photovoltaïques :

- les cellules solaires inorganiques à base de silicium ;
- les cellules solaires organiques à base de matériaux organiques.

V.1.b Les cellules solaires organiques

Parmi les cellules organiques solaires, on peut distinguer :

- *les cellules solaires électrochimiques* : elles reposent sur la technologie dite de Grätzel : semi-conducteur TiO_2 ou ZnO + chromophore organique / électrolyte / couple redox

/ contre électrode (SnO_2).¹⁰⁷ Malgré leurs performances, l'inconvénient de ces cellules est la présence d'un électrolyte liquide qui entraîne des problèmes d'étanchéité, une faible stabilité ; de plus elles ne fonctionnent que dans une plage de température limitée. La substitution de l'électrolyte actuel par un électrolyte solide constitue la prochaine étape du développement de cette approche.

➤ **les cellules solaires organiques (à base de molécules ou de polymères)**. Les cellules solaires organiques sont susceptibles d'avoir comme avantages à terme : très bas coût, facilité de mise en oeuvre, dépôt sur des substrats souples ou de conformations diverses, grandes surfaces.

Une cellule solaire organique est constituée (Figure 16) : d'un substrat (verre), d'une électrode (ITO : oxyde d'indium et d'étain), d'une couche active (polymères et/ou molécules) et d'une électrode (Aluminium ou Or).

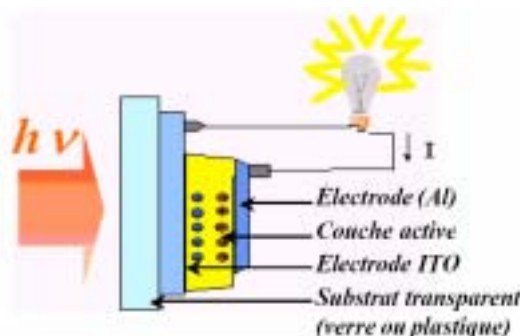


Figure 16 : schéma d'une cellule solaire.

La couche active peut être constituée :

✓ d'un seul semi-conducteur (de type p ou n) : cellule de **type Schottky**. La photogénération s'effectue à l'interface entre le semi-conducteur et l'une des électrodes métalliques. Les inconvénients de ce type de cellule sont la faible épaisseur de la région photoactive et la migration des charges dans le même matériau qui implique une importante recombinaison des charges.

✓ de deux semi-conducteurs de type différent : cellule de **type hétérojonction p-n ou Donneur/Accepteur**. La photogénération s'effectue alors à l'interface des deux semi-conducteurs. La couche active (hétérojonction p-n) peut être réalisée par :

- *un système bicouche* (2 couches superposées) dans lequel le matériau donneur (ou de type p) est en contact avec l'ITO, et le matériau accepteur (de type n) avec l'électrode l'aluminium. La zone de photogénération se crée à l'interface entre ces deux couches.

- *un réseau interpénétré des 2 matériaux* (mélange accepteur et donneur). Les cellules de ce type présentent ainsi une plus grande interface D/A, les excitons atteignent également plus vite les sites de dissociation.

- *une couche unique constituée d'un matériau D- σ -A* : le donneur et l'accepteur sont alors liés entre eux par liaison σ .

¹⁰⁷ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737. ; A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269-277.

Les matériaux les plus utilisés dans ce type de systèmes D/A sont :

- pour les Donneurs : MEH-PPV, polythiophènes, porphyrines, phtalocyanines (de cuivre, de zinc, de chloro aluminium) ...
- pour les Accepteurs : dérivés solubles de C_{60} (PCBM), pérylènes diimides, ...

L'utilisation de dérivés de fullerène, dans les cellules, a montré un effet photovoltaïque significatif.¹⁰⁸ La structure originale tridimensionnelle de haute symétrie du fullerène C_{60} , ses propriétés physico-chimiques et électroniques, entraînent que les dérivés de fullerène sont de bons candidats dans les phénomènes de stockage d'énergie et de conversion photovoltaïque.

Les cellules photovoltaïques constituées d'un réseau interpénétré PPV/PCBM (polymère/dérivé de C_{60}) développées par l'Université de Linz en Autriche¹⁰⁹ présentent actuellement l'une des meilleures efficacités obtenues avec ce type de système : 2,5 % sous éclairage solaire (conditions : AM 1.5, 80 mW/cm², 50°C).

V.1.c Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

L'effet photovoltaïque :

L'effet photovoltaïque est un processus qui transforme l'énergie solaire en énergie électrique sous forme de courant continu.¹¹⁰ L'énergie absorbée ($h\nu$) provoque un transfert électronique photoinduit entre les molécules et ainsi des porteurs de charges appelés excitons sont créés. Les excitons sont composés d'une paire électron-trou très fortement liés par attraction électrostatique, leur durée de vie est de l'ordre de la nanoseconde. La dissociation de ces excitons par un champ interne implique la création d'un courant continu (Figure 17).

- A : Absorption des photons
- G : Génération des charges via l'exciton (e^- , +)
- C : Collection des charges



Figure 17

¹⁰⁸ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, 258, 1474-1476 ; G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789-1791.

¹⁰⁹ C. J. Brabec, S. E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J. C. Hummelen, A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1517-1520. ; C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15-25. ; P. P. Neumann, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126-128. ; S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841-843.

¹¹⁰ J.-M. Nunzi, Organic photovoltaic materials and devices, *Comptes Rendus Physique* **2002**, 3, 523-542.

Les paramètres photovoltaïques :

Le tracé de la caractéristique courant-tension d'une cellule, dans l'obscurité et sous éclairage, permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque (Figure 18).^{110,111}

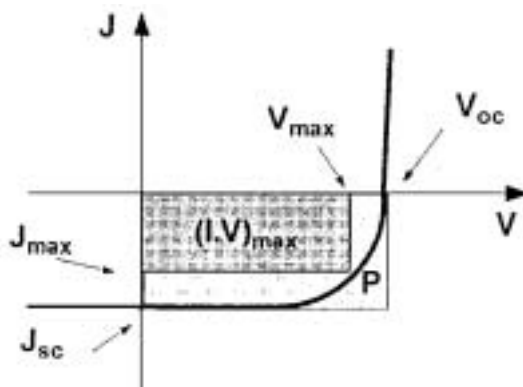


Figure 18 : caractéristique J-V et définitions des paramètres photovoltaïques.

On définit alors, selon la Figure 18 :

- la densité de courant de court circuit J_{sc} (A/cm^2) obtenue sur la caractéristique pour une tension de 0 Volt.
- la tension en circuit ouvert V_{oc} (en Volt) mesurée sur la caractéristique à courant nul.
- J_{max} et V_{max} , coordonnée de courant-tension qui maximise la puissance délivrée par la cellule $P_{max} = J_{max} \times V_{max}$ (rectangle gris foncé). Plus cette zone rectangulaire est grande, plus la caractéristique ressemble à un rectangle d'aire $V_{oc} \times J_{sc}$ (rectangle gris clair).
- le facteur de remplissage, ou facteur de forme (FF) est le rapport des aires de ces deux rectangles :

$$FF = P_{max} / (V_{oc} \times J_{sc}) = (V_{max} \times J_{max}) / (V_{oc} \times J_{sc})$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique I-V.

- le rendement de conversion η s'exprime par le rapport :

$$\eta = P_{max} / P_i = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_i$$

où P_i est la puissance lumineuse incidente (W/cm^2). Le rendement, souvent exprimé en pour-cent, est un paramètre clé de productivité des cellules.

¹¹¹ R. de Bettignies, Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués, **2003**, thèse de l'Université d'Angers.

V.2 Les résultats avec nos dérivés

La réalisation et la caractérisation des cellules plastiques photovoltaïques ont été effectuées par l'équipe de J.-M. Nunzi. Elles sont basées sur le réseau interpénétré d'un polymère conjugué donneur (le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylènevinylène, MEH-PPV) et de dérivés de C₆₀ accepteur (**PCBM**, dérivés **1** ou **3**) (Figure 19).¹¹²

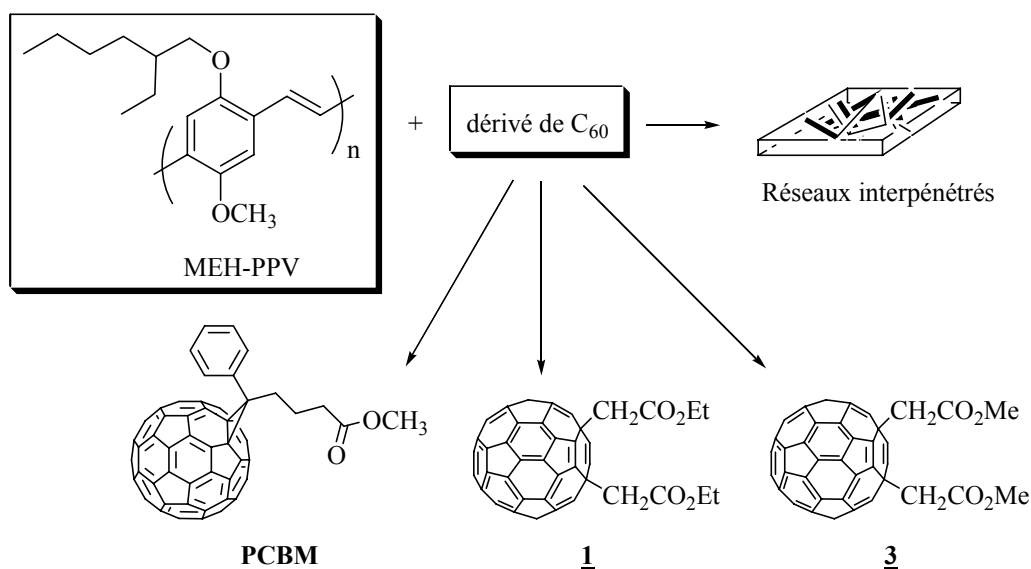


Figure 19

Différentes solutions MEH-PPV:dérivés de C₆₀ ont été préparées dans l'*o*-dichlorobenzène avec un rapport donneur/accepteur massique approprié. Les piles solaires (Figure 20) ont été préparées en utilisant un substrat de verre couvert d'anode transparente de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), sur lesquelles sont déposées :

- une couche de polymère poly(éthylène dioxythiophène) (Pedot-Baytron P®)
- une couche photoactive (mélange donneur:accepteur) :
MEH-PPV:PCBM, MEH-PPV:**1** ou MEH-PPV:**3**
- une cathode de bicouche constituée de Al sur LiF.¹¹³

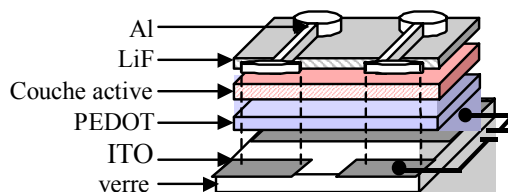


Figure 20 : structure de dispositif de la pile solaire en plastique.

¹¹² S. Alem, R. De Bettignies, M. Cariou, E. Allard, S. Chopin, J. Cousseau, S. Dabos-Seignon, J.-M. Nunzi, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **2004**, 5351, 284-290.

¹¹³ G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, N. Pyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1185-1187. ; C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, P. Denk, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1288-1290.

La Figure 21 montre les caractéristiques de J-V, dans l'obscurité et sous 100 mW/cm^2 , des mélanges de MEH-PPV:1 et MEH-PPV:3. La Figure 22 présente les caractéristiques J-V superposées des cellules MEH-PPV:1 et MEH-PPV:3 sous un éclairage de 100 mW/cm^2 .

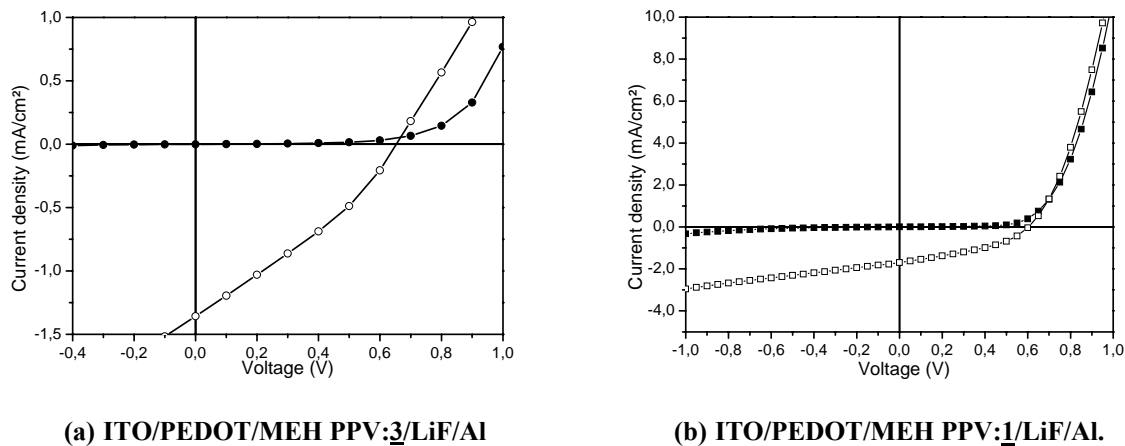


Figure 21 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (cercles pleins) et sous illumination de 100 mW/cm^2 AM1.5 (cercles ouverts)

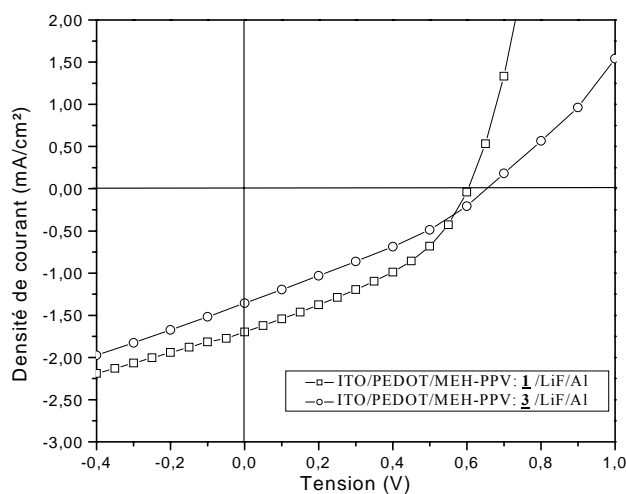


Figure 22 : caractéristiques J-V sous un éclairage de 100 mW/cm^2 des cellules avec les dérivés.

Les données caractéristiques des dispositifs sous illumination sont présentées dans le Tableau 9.

	rapport en poids	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
MEH-PPV:PCBM	1/2 (1/5)	0.83 (0.87)	2.9 (8.4)	0.30 (0.40)	0.7 (2.9)
MEH-PPV: <u>3</u>	1/2	0.65	1.3	0.31	0.3
MEH-PPV: <u>1</u>	1/2	0.60	1.7	0.39	0.4

Tableau 9 : paramètres photovoltaïques pour MEH-PPV:dérivé de C_{60} , [MEH-PPV] = 7 mg/mL .

On observe que :

- le dispositif de MEH-PPV:PCBM montre les V_{oc} et J_{sc} les plus élevés ;
- les V_{oc} de MEH-PPV:1 et MEH-PPV:3 sont approximativement identiques, mais sont inférieurs à celui du dispositif de MEH-PPV:PCBM ;
- le V_{oc} et le facteur de forme FF sont plus hauts pour le dispositif MEH-PPV:1. Il peut être expliqué par la meilleure solubilité de 1 par rapport à 3 qui entraîne peut être une morphologie différente du film. Cependant, la solubilité des dérivés 1 et 3 reste trop faible pour pouvoir augmenter la proportion de l'accepteur par rapport au donneur jusqu'à 5/1 comme dans le cas du PCBM.

Ces dérivés 1 et 3 testés en cellules photovoltaïques plastiques montrent des résultats un peu inférieurs à ceux du PCBM, mais du même ordre de grandeur, et donc plutôt prometteurs.

Ces résultats incitent à développer de nouveaux dérivés de C₆₀ de structure similaire à 1 et 3 mais plus solubles pour ainsi, peut être, améliorer les rendements de conversion photovoltaïque.

Partie B

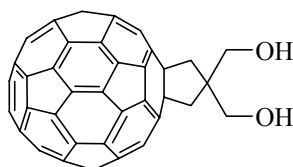
Partie B

La méthodologie de fonctionnalisation du fullerène à partir du dianion C_{60}^{2-} mise au point pour la synthèse de dérivés $C_{60}R_2$ et $C_{60}RR'$ peut être exploitée pour la synthèse de dérivés de C_{60} porteurs de groupes fonctionnels spécifiques.

I. Accès à un fullerène diol

I.1 Introduction

Un synthon intéressant doit posséder une (ou des) fonction(s) apte(s) à greffer ensuite d'autres entités. Dans ce cadre, les fonctions alcool sont particulièrement intéressantes, en raison des réactions d'estérification très variées auxquelles elles peuvent participer. C'est pourquoi notre choix s'est porté, dans ce travail, sur la synthèse d'un dérivé de C_{60} porteur de deux fonctions alcools (composé **21**). On imagine alors aisément qu'à partir d'un tel synthon une grande variété d'assemblages moléculaires à base de C_{60} sera envisageable.



21

Ce composé **21** a d'abord été choisi car, précédemment, des résultats obtenus au Laboratoire, ont montré que la réaction de C_{60}^{2-} avec des dérivés de type 1,3-diiodopropane conduit aisément à un cyclo-adduit cyclopentanique (Figure 23).⁹⁴

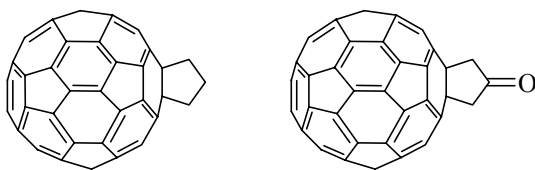
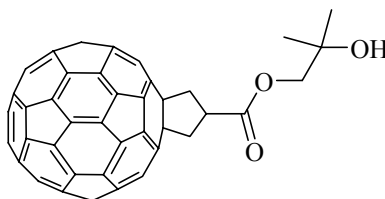


Figure 23

D'autre part, un tel motif cyclo-adduit présente l'intérêt de conserver la symétrie globale de la molécule, y compris si un ou deux groupements fonctionnels sont situés en position 2' du cycle C5 fusionné.

La littérature offre très peu d'exemples de dérivés de C_{60} qui présentent ce motif cyclopentanique. En effet, cet assemblage est difficile à obtenir par une autre voie de synthèse que celle que nous avons mise au point. Les réactions classiques, comme la réaction de Bingel ou de Prato, ne permettent pas d'aboutir à des assemblages de ce genre. Le dérivé **B1** a été

obtenu par cycloaddition entre C₆₀ et un triméthylèneméthane dipolaire, mais la préparation de ce dernier s'avère être difficile.^{60,114}

**B1**

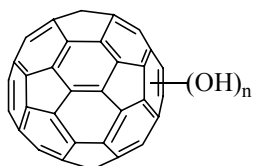
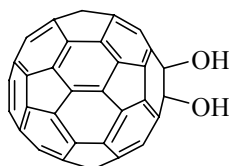
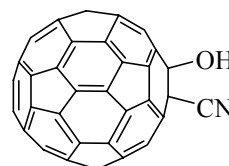
Dans ce chapitre, quelques exemples de dérivés de C₆₀ porteurs de groupements OH issus de la littérature seront présentés. Ensuite, nous détaillerons la synthèse du fullerène diol **21** et son exploitation dans la synthèse d'autres synthons.

I.2 Bibliographie sur les dérivés de C₆₀ porteurs de fonction(s) alcool(s) ou phénol(s)

De nombreux dérivés de C₆₀ porteurs de groupement(s) OH sont rapportés dans la littérature, ils peuvent être classés selon le type de fonction OH :

- Les fullerénols :

Les fullerénols possèdent des groupes OH liés directement au cœur C₆₀. Le plus souvent, ils ont été synthétisés dans le but d'améliorer la solubilité de C₆₀ dans les solvants polaires et sont connus pour avoir des propriétés bioactives intéressantes.¹¹⁵ Les fullerénols **B2** sont souvent obtenus sous forme d'un mélange complexe de différents isomères et le niveau d'hydroxylation est élevé (au moins six groupes hydroxyles). Certains, très rarement, peuvent être isolés et caractérisés (exemples **B3** et **B4**).

**B2**¹¹⁶**B3**¹¹⁷**B4**¹¹⁸

¹¹⁴ S. Yamago, H. Tokuyama, E. Nakamura, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4796-4798.

¹¹⁵ A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 767-779. ; T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **1999**, 663-669. ; H. Jin, W. Q. Chen, X. W. Tang, L. Y. Chiang, C. Y. Yang, J. V. Schloss, J. Y. Wu, *J. Neurosci. Res.* **2000**, *62*, 600-607. ; H. Kato, A. Yashiro, A. Mizuno, Y. Nishida, K. Kobayashi, H. Shinohara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 2935-2939. ; T. Wharton, V. U. Kini, R. A. Mortis, L. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5159-5162. ; E. Nakamura, H. Isobe, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 807-815. ; B. M. Illescas, R. Martínez-Alvarez, J. Fernández-Gadea, N. Martín, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6569-6577.

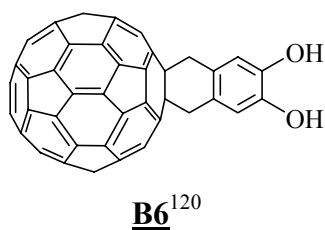
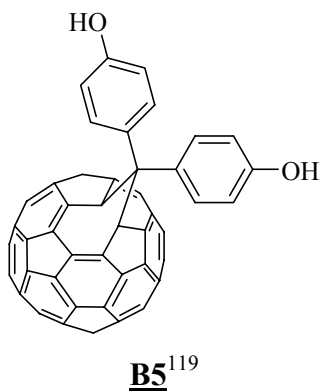
¹¹⁶ L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, L. Wang, S. F. Shu, T. M. Chang, J. R. Hwu, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4963-4972.

¹¹⁷ M. S. Meier, J. Kiegiel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1717-1719.

¹¹⁸ H. Irgartinger, A. Weber, T. Escher, P. W. Fettel, F. Gassner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2087-2092. ; H. Irgartinger, A. Weber, T. Escher, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1647-1651.

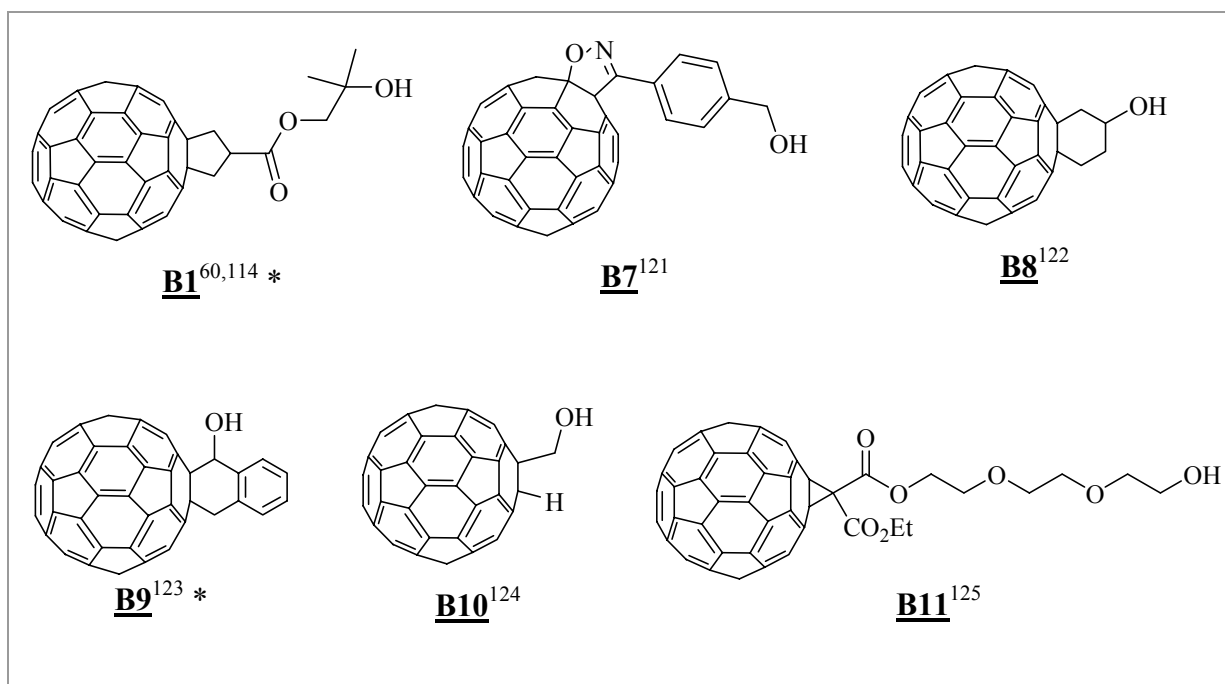
▪ Les phénols :

Les dérivés **B5** (dérivé de type fullerène) et **B6** sont des exemples de C_{60} porteurs de fonctions phénols.



▪ Les alcools :

La Figure 24 représente quelques exemples de dérivés de C_{60} contenant une (ou deux) fonction(s) alcool(s). Ces dérivés ont été isolés, caractérisés et certains (marqués d'un astérisque en Figure 24) ont été engagés dans des réactions d'estérification.



¹¹⁹ S. Shi, K. C. Khemani, Q. C. Li, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656-10657. ; K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, F. Wudl, G. Srdanov, S. Shi, C. Li, M. Kao, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9836-9837.

¹²⁰ K. Oishi, T. Ishi-i, M. Sano, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, 1089-1090.

¹²¹ M. S. Meier, M. Poplawska, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5043-5052.

¹²² Y.-Z. An, J. L. Anderson, Y. Rubin, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4799-4801.

¹²³ X. Zhang, C. S. Foote, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5232-5238.

¹²⁴ C. Siedschlag, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 3587-3592. ; C. Siedschlag, H. Luftmann, C. Wolff, J. Mattay, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7805-7818.

¹²⁵ A. Ikeda, S. Nobukuni, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3287-3293.

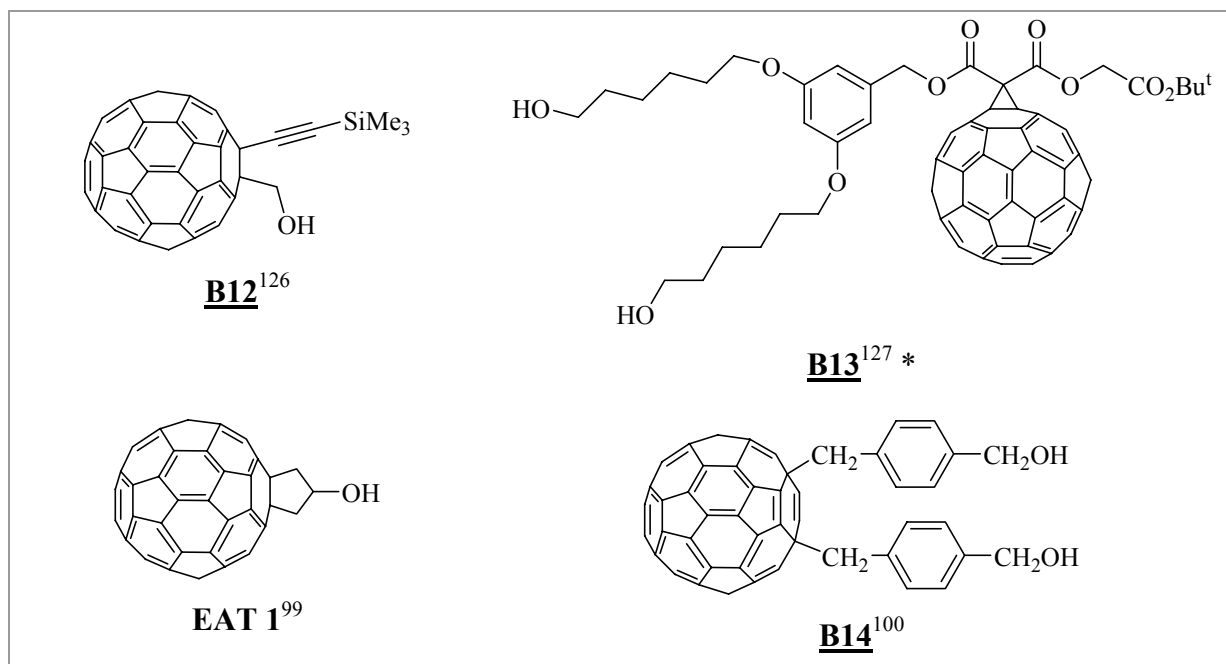


Figure 24

Ces différents exemples de dérivés de C_{60} porteurs de groupement(s) OH sont, dans la plupart des cas, difficiles à synthétiser. C'est pourquoi, avec notre méthodologie simple de fonctionnalisation de C_{60}^{2-} nous avons considéré la synthèse du dérivé **21** comme une cible particulièrement attractive pour l'accès à de nouveaux assemblages moléculaires.

I.3 Synthèse du fullerène diol 21

I.3.a Réaction du dérivé diiododiol 15 avec le dianion C_{60}^{2-}

La première voie envisagée, qui semblait, *a priori*, à la fois la plus simple et la plus rapide pour atteindre cette molécule cible **21**, est la réaction du composé **15** sur le dianion C_{60}^{2-} (Schéma 26). Le composé **15** est en effet obtenu facilement, à partir de son homologue bromé commercial, par simple échange d'halogène avec NaI, avec un rendement de 96 %.

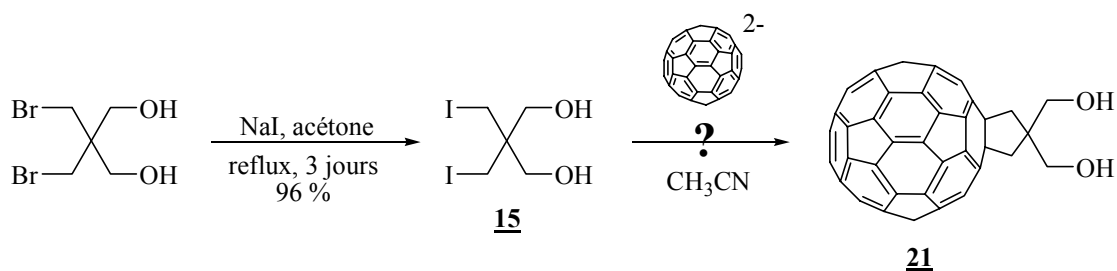


Schéma 26

¹²⁶ P. Timmerman, H. L. Anderson, R. Faust, J.-F. Nierengarten, T. Habicher, P. Seiler, F. Diederich, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4925-4947.

¹²⁷ D. Felder, H. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, E. Leize, J.-F. Nicoud, M. Gross, A. V. Dorsselaer, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 687-695. ; J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 41-44.

Nous avons toutefois quelques doutes à propos de la réaction entre C_{60}^{2-} et le diol **15** car il avait déjà été remarqué, au Laboratoire, que la réaction de C_{60}^{2-} avec des dérivés halogénés porteurs de chaîne alcool posait problème. Par exemple, la réaction du 1,3-diiodopropanol avec C_{60}^{2-} ne permet l'obtention que de quelques traces du dérivé **EAT 1** (Schéma 27).

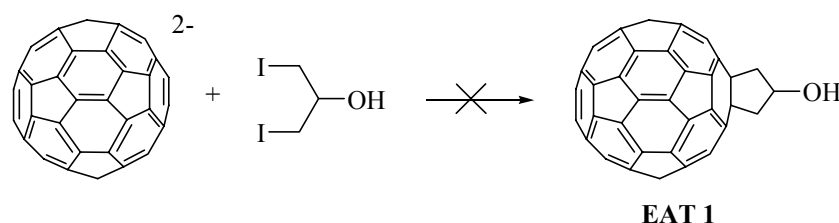


Schéma 27

La réaction du diol **15** avec le dianion C_{60}^{2-} a été menée à plusieurs reprises en faisant varier les conditions expérimentales, telles que le temps de réaction ou la température (chauffage jusqu'à 60°C pendant 8 heures), mais aucun produit de réaction n'a pu être isolé, ni détecté. Il faut noter que le dérivé **15** n'est pas soluble dans l'acétonitrile.

Ces résultats, *a priori* inattendus, restent encore inexplicables à ce jour. La réaction du dianion C_{60}^{2-} vis-à-vis de dérivés dihalogénés permet d'aboutir aux dérivés correspondants avec de bons rendements (Figure 23) c'est donc la présence des groupements alcools qui doit "perturber" la réaction.

La basicité des anions ne peut non plus expliquer ce phénomène. En effet, les études menées par Bard⁹² dans l'*o*-dichlorobenzène révèlent que le radical anion $C_{60}^{\bullet-}$ présente une faible basicité ($pK_a C_{60}H^{\bullet}/C_{60}^{\bullet-} \cong 3,4$) et que le dianion C_{60}^{2-} est aussi une base de force très moyenne ($pK_a C_{60}H^-/C_{60}^{2-} \cong pK_a (PhCO_2H/PhCO_2^-) - 1$). Un autre groupe a étudié la basicité de $C_{60}^{\bullet-}$ et C_{60}^{2-} mais cette fois-ci dans le DMSO.⁹³ Il en ressort que dans ces conditions $C_{60}^{\bullet-}$ est une base très faible ($pK_a C_{60}H^{\bullet}/C_{60}^{\bullet-} \cong 9$) et C_{60}^{2-} est une base moyenne, les pK_a de ces deux espèces étant respectivement estimés à 4,7 ($C_{60}H_2/C_{60}H^-$) et 16 ($C_{60}H^-/C_{60}^{2-}$) dans le DMSO. Ces valeurs de constante d'acidité sont très différentes d'un solvant à l'autre, ceci étant probablement dû à la différence de polarité, d'acidité et de basicité entre les solvants (*o*-dichlorobenzène et DMSO). Mais ces valeurs permettent tout de même de considérer que le dianion C_{60}^{2-} n'a pas un caractère suffisamment basique pour réagir sur les fonctions alcools.

Nous avons donc décidé de modifier la stratégie de synthèse du fullerène diol **21** en protégeant les fonctions alcools du dérivé **15**.

I.3.b Protection des fonctions alcools du dérivé 15 et réaction avec C_{60}^{2-}

La protection des deux groupements alcools du dérivé diol **15**, peut s'effectuer de différentes manières. Deux groupements protecteurs ont été envisagés : une protection de chacun des alcools par des groupements silylés et une protection du motif 1,3-diols par un acétal.

I.3.b.1 Protection par *tert*-butyldiméthylsilyl (TBDMS) et réaction avec C_{60}^{2-}

La protection des fonctions alcools a d'abord été envisagée par le groupe *tert*-butyldiméthylsilyl (TBDMS), groupement protecteur couramment utilisé en chimie organique¹²⁸ et aussi employé en chimie des fullerènes.¹²⁹

La protection des fonctions alcools du dérivé **15** a été réalisée par réaction avec du *tert*-butyldiméthylchlorosilane (TBDMSCl). Le dérivé **16** a été obtenu avec un rendement de 69 % (Schéma 28). Toutefois, la réaction entre le dianion C_{60}^{2-} et le dérivé **16** (une semaine, à température ambiante) a conduit à la formation du dérivé **17** avec un rendement faible de 13 %.

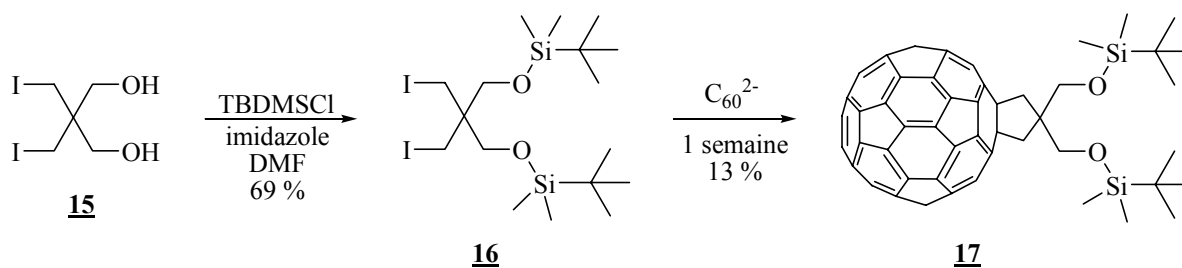


Schéma 28

Un seul test de déprotection du dérivé **17** avec nBu_4NF a été réalisé.¹²⁸ Aucun produit n'a pu être isolé, le produit de départ semblant néanmoins avoir été consommé. Cette déprotection n'a pas été optimisée (changement de conditions, par exemple avec HCl...) car le rendement de formation du dérivé **17** était trop faible.

I.3.b.2 Protection par un groupement benzylidène acétal et réaction avec C_{60}^{2-}

Une protection spécifique des dérivés 1,3-diols peut être effectuée par le groupement benzylidène acétal,¹³⁰ et sa déprotection par hydrolyse acide est compatible, *a priori*, avec la présence de C_{60} .

➤ Synthèse du dérivé **19** :

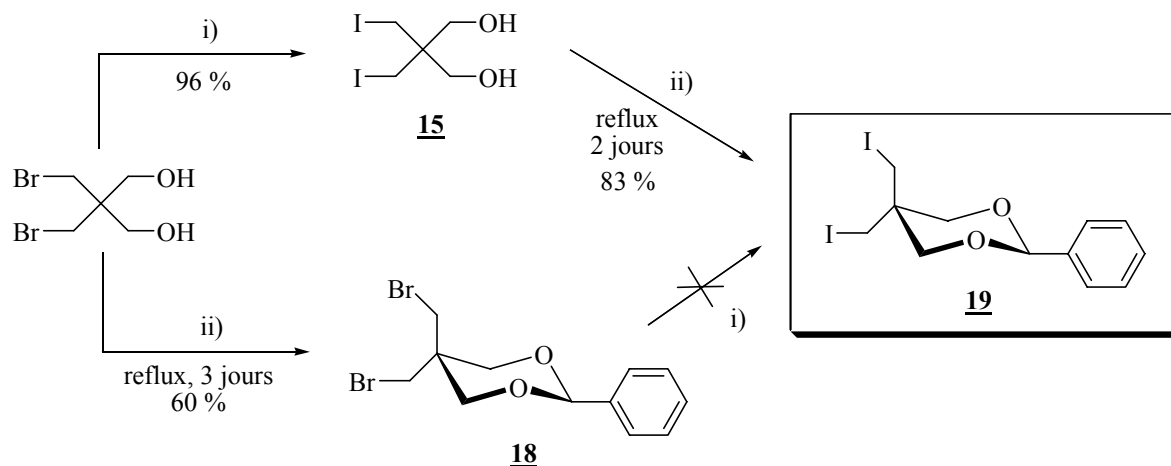
Le dérivé **19** a été obtenu avec un rendement de 83 %, par réaction du diol **15** en présence de benzaldéhyde et d'acide *p*-toluènesulfonique (Schéma 29).¹³¹ La protection, dans un premier temps, des fonctions alcools du dérivé dibromé (dérivé **18**) puis l'échange d'halogène par NaI a conduit à un mélange inséparable du dérivé bromiodé et du dérivé diiodé **19**.

¹²⁸ E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190-6191.

¹²⁹ K. Fujiwara, Y. Murata, T. S. M. Wan, K. Komatsu, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2049-2058. ; S. MacMahon, R. Fong, P. S. Baran, I. Safonov, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Org. Chem.* **2001**, *65*, 5449-5455.

¹³⁰ T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective groups in organic synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., **1991**.

¹³¹ E. Hannig, H. Wilhelm, *Die Pharmazie* **1969**, *24*, 32-34. ; F. A. J. Meskens, *Synthesis* **1981**, *7*, 501-522.



i) NaI (6 éq), acétone, reflux, 3 jours

ii) benzaldéhyde (0.833 éq), Ts-OH ($1.75 \cdot 10^{-3}$ éq), toluène

Schéma 29 : voies de synthèse du dérivé 19.

➤ Réaction du dérivé 19 sur le dianion C_{60}^{2-} :

Les premiers essais de réaction entre le dianion C_{60}^{2-} et le dérivé 19 dans les conditions classiques (2 à 3 jours de réaction, température ambiante) ont seulement permis d'aboutir à des traces du dérivé 20 (Schéma 30).

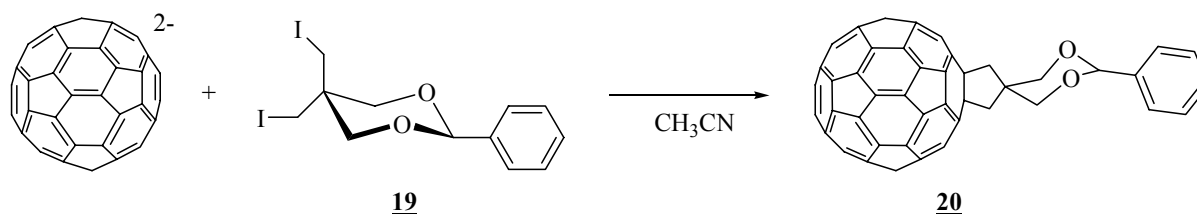
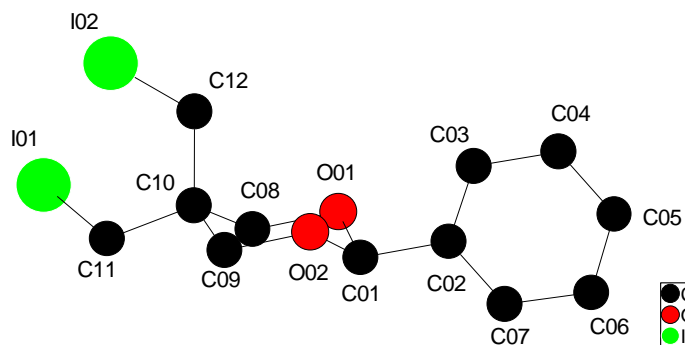


Schéma 30

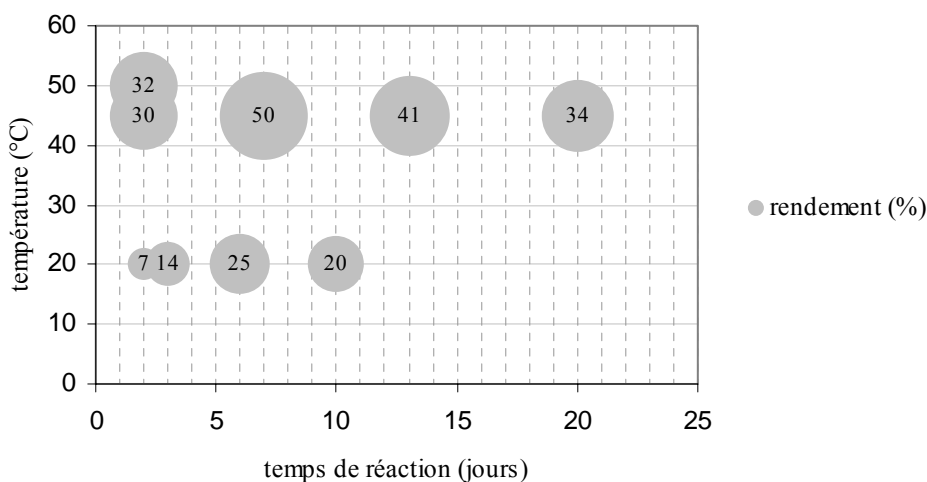
La structure rigide du cycle à 6 chaînons, en forme de chaise, qui était attendue,¹³² a été démontrée grâce à la structure RX du dérivé 19, un cliché est représenté Figure 25 (Annexe 3 : Données cristallographiques du dérivé 19).

Cette contrainte stérique imposée par le cycle entraîne que les deux groupements CH_2-I sont alors situés en positions axiale et équatoriale. La faible réactivité de ce dérivé vis-à-vis du dianion C_{60}^{2-} est peut être due à l'orientation dans l'espace de ces deux groupements CH_2-I . Si l'on suppose que la première étape de la réaction de C_{60}^{2-} avec le dérivé diiodo 19 s'effectue sur le carbone du CH_2-I en position équatoriale, la dernière étape (voir mécanisme de Kadish et Fukuzumi pages 36-37) de substitution nucléophile doit se réaliser sur le carbone du CH_2-I en position axiale. Dans ce dernier cas, une difficulté d'approche du cœur C_{60} est envisageable de par la présence de l'iode mais aussi du cycle dioxane en forme chaise.

¹³² C. Selçuki, V. Aviyente, T. Varnali, R. L. Rodriguez, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1997**, 418, 41-47. ; I. Grosu, G. Plé, S. Mager, E. Mesaros, A. Dulau, C. Gego, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2905-2916.

Figure 25 : structure RX du dérivé 19.

Afin d'optimiser le rendement de la réaction, de très nombreux essais ont été réalisés : augmentation du temps de réaction (passant de deux à douze jours), du nombre d'équivalents du dérivé diiodé 19 (de 10 à 30 équivalents), de la concentration, de la température (de T_{amb} à 45°C). Les résultats ont montré que les facteurs influant de manière significative sur le rendement sont la température et le temps de réaction. La Figure 26 représente seulement quelques-uns des essais réalisés. Le meilleur rendement (50 %) a été finalement obtenu après chauffage à 45°C pendant une semaine.

Figure 26 : optimisation de la synthèse du dérivé 20.

I.3.c Déprotection du dérivé 20

Les conditions ci-dessous ont été testées pour effectuer la déprotection du dérivé 20 (Schéma 31), mais ces procédés se sont avérés peu concluants : aucun produit n'a été isolé, seul le réactif de départ 20 a pu être récupéré :

- CF₃CO₂H (100 éq)/CH₂Cl₂/H₂O, à température ambiante, 7 heures.
- H₂SO₄ (0,01 mol.L⁻¹), à reflux.¹³³
- Méthode de Conia (silice/H₂O/CH₂Cl₂).¹³⁴

¹³³ R. M. Hann, N. K. Richtmyer, H. W. Diehl, C. S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 561-566.

¹³⁴ F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet, J. M. Conia, *Synthesis* **1978**, 63-65.

D'autres conditions ont permis d'obtenir le produit **21** mais avec des rendements encore faibles :

- HCl/H₂O, à reflux, une semaine : rendement = 12 %.
- CF₃CO₂H/H₂O (4/25), à reflux, 5 jours : rendement = 30 %.

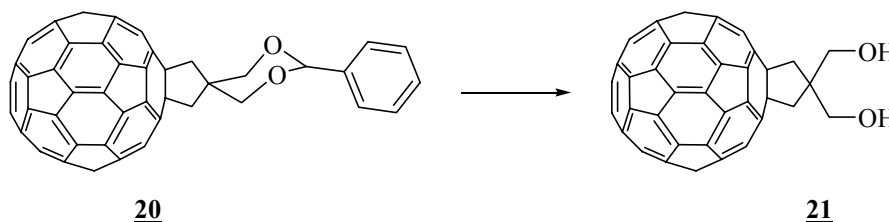


Schéma 31

L'utilisation de Montmorillonite K10 est une méthode efficace pour la déprotection des acétals,¹³⁵ nous avons aussi envisagé une méthode de déprotection avec l'acide trifluoroacétique en présence, non pas de Montmorillonite, mais de gel de silice également employé en catalyse supportée.¹³⁶ La réaction du dérivé **20** en présence de CF₃CO₂H/H₂O et de silice, à reflux pendant 4 jours, a permis d'obtenir le dérivé **21** avec de meilleurs rendements (environ 35 %). Le rendement de cette réaction a finalement pu être porté à 45 % lorsque le dérivé **20** est adsorbé sur la silice (voir partie expérimentale) puis engagé dans la réaction de déprotection dans les mêmes conditions.

Le fullerène diol **21** a pu être isolé après chromatographie sur gel de silice avec un mélange de solvant adéquat (CS₂/acétone : 98/2).

Grâce à ce travail d'optimisation, le fullerène diol **21** a finalement été obtenu avec un rendement correct.

I.3.d. Etudes physico-chimiques des dérivés 20 et 21

Les dérivés **20** et **21** ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H, RMN ¹³C, IR, UV, par spectrométrie de masse et par voltampérométrie cyclique (voir partie expérimentale).

Le spectre RMN ¹H du dérivé **21** est représenté Figure 27. Les CH₂ liés au cœur C₆₀ résonnent sous forme d'un singulet (à 3.82 ppm). Les CH₂ des groupements alcools résonnent, quant à eux, sous forme d'un doublet et le proton OH sous forme d'un triplet (couplage à travers l'hétéroatome).

¹³⁵ E. C. L. Gautier, A. E. Graham, A. McKillop, S. P. Standen, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1881-1884.

¹³⁶ J. M. Riego, Z. Sedin, J. M. Zaldívar, N. C. Marziano, C. Tortato, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 513-516.

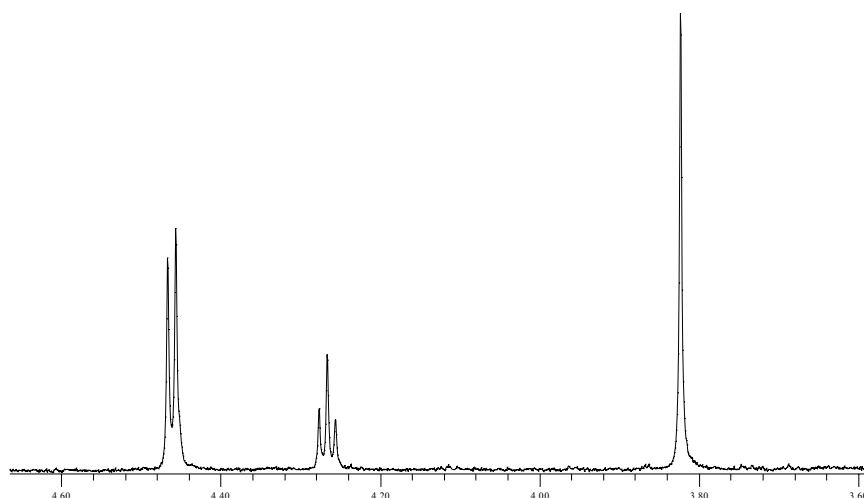


Figure 27 : spectre RMN ^1H ($\text{CS}_2/\text{acétone-d}_6$) du fullerène diol 21.

Etudes en spectroscopie par RPE des radicaux des dérivés 20 et 21 :

L'addition de cuivre, au dérivé 21 dissous dans de l'*o*-dichlorobenzène et en présence d'électrolytique (Ph_4PBr),¹³⁷ n'a pas permis sa réduction en radical anion (manipulation suivie par spectroscopie UV-Vis).

La réduction électrochimique a conduit aux radicaux anions des dérivés 20 et 21 et les signaux correspondants ont été enregistrés en RPE (Figure 28 et Figure 29). Le facteur de Landé (g) obtenu pour ces deux composés est caractéristique du radical anion $C_{60}^{\bullet-}$. On peut noter une différence au niveau de la largeur de raie : $\Delta H_{pp} \text{ 21}^{\bullet-} > \Delta H_{pp} \text{ 20}^{\bullet-}$ en raison de la moins bonne conduction électrique (diffusion du potentiel) dans l'*o*-dichlorobenzène que dans le dichlorométhane ; il y a donc une concentration plus faible en espèce radicalaire, ce qui se répercute sur le signal.

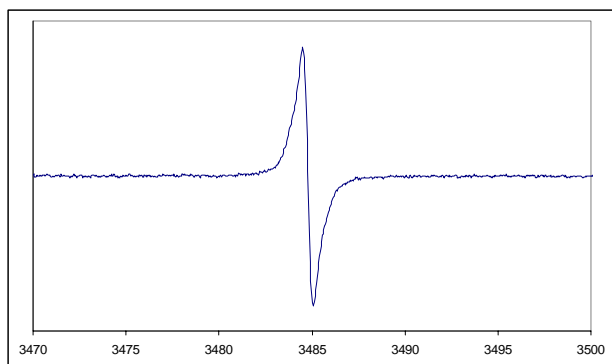


Figure 28 : signal en RPE de 20 $^{\bullet-}$, CH_2Cl_2 ,
 $g = 1.9995$, $\Delta H_{pp} = 0.58 \text{ G}$.

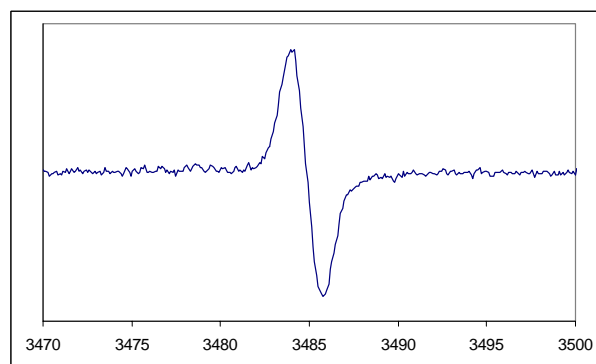


Figure 29 : signal en RPE de 21 $^{\bullet-}$, *o*-DCB,
 $g = 1.9996$, $\Delta H_{pp} = 1.8 \text{ G}$.

¹³⁷ A. Pérez-Benítez, C. Rovira, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1157-1158.

II. Exploitation du fullerène diol **21** : synthèse des dérivés **22** et **24**

La versatilité synthétique des fonctions alcools en fait des greffons de choix. Quelques réactions ont été menées à partir du fullerène diol **21** afin de vérifier sa réactivité.

Un test d'estérification entre le fullerène diol **21** et le chlorure d'hexanoyle (produit commercial) en milieu basique a été effectué (Schéma 32). Le dérivé **22** a été obtenu, sans optimisation (2 heures, 0°C), avec un rendement de 40 %.

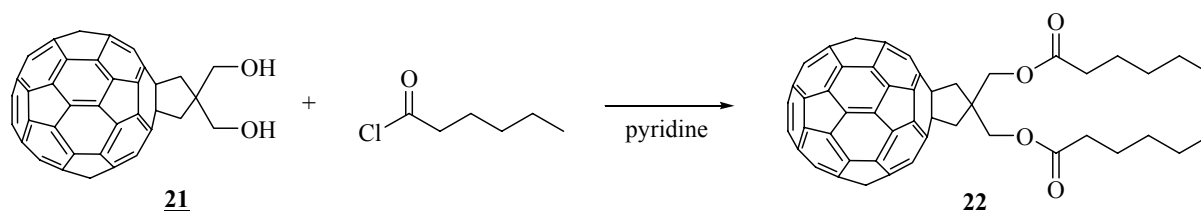


Schéma 32

Le fullerène diol **21** a aussi été engagé avec le chlorure de 4-formylbenzoyle **23**, obtenu à partir de l'acide 4-formylbenzoïque,¹³⁸ conduisant au dérivé **24** avec un rendement de 30 % (Schéma 33). Le dérivé **24** peut aussi être considéré comme un synthon intéressant du fait de la présence des deux fonctions aldéhydes.

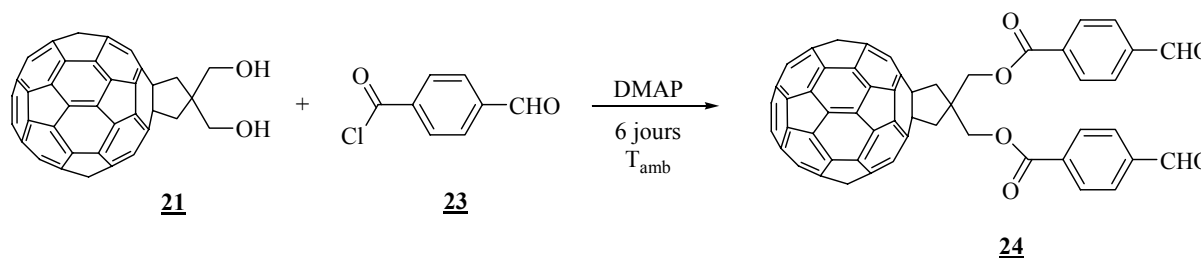


Schéma 33

Ces deux réactions mettent en évidence la réactivité du fullerène diol **21** et démontrent ainsi son exploitation possible pour la formation d'assemblages moléculaires. Malheureusement, faute de temps, aucune réaction avec le dérivé **24** n'a pu être effectuée. Il serait pourtant sans doute très intéressant de l'engager, par exemple, dans une réaction de Wittig.

III. Synthèse d'un dérivé de C_{60} porteur de deux groupements mésylates

Des travaux réalisés par le groupe de S. Meier indiquent que les esters sulfonates RSO_3R' ne réagissent pas avec le dianion C_{60}^{2-} (Schéma 34).⁷⁶

¹³⁸ M. Maggini, C. De Favari, G. Scorrano, M. Prato, G. Brusatin, M. Guglielmi, M. Meneghetti, R. Signorini, R. Bozio, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2501-2510. ; M. L. Bolognesi, G. Marucci, P. Angeli, M. Buccioni, A. Minarini, M. Rosini, V. Tumiatti, C. Melchiorre, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 362-371.

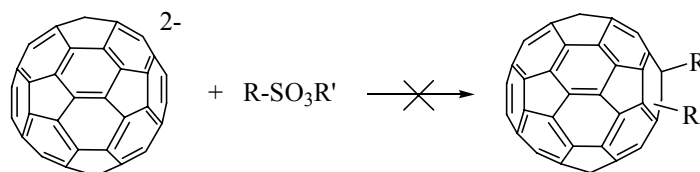


Schéma 34

Ces résultats nous ont incité à exploiter une possibilité nouvelle : faire réagir avec C_{60}^{2-} un dérivé possédant à la fois un groupement halogène et un groupement sulfonate. La réactivité chimiosélective de C_{60}^{2-} vis-à-vis de ces deux groupements permettrait alors d'accéder, en une seule étape, à un dérivé de C_{60} fonctionnalisé par des groupements sulfonates. Ces fonctions sont intéressantes car elles peuvent, dans une synthèse ultérieure, être utilisables en tant que groupe partant.

Cette hypothèse de travail a été testée avec le dérivé **25**, obtenu à partir du dérivé **15** avec un rendement de 80 %. Sa réaction avec le dianion C_{60}^{2-} , après chauffage à 40°C pendant une semaine a conduit au dérivé **26** avec un rendement de 8 %. Aucun autre produit de réaction n'a pu être isolé.

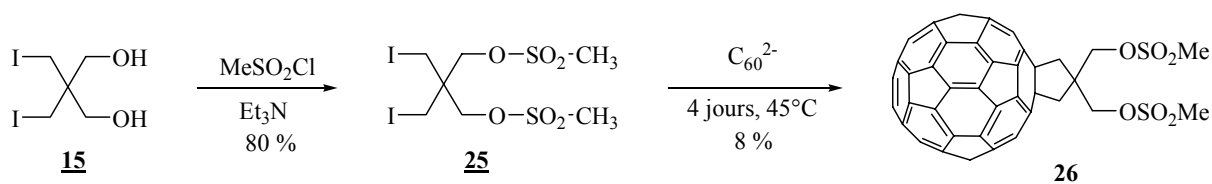


Schéma 35

Le rendement de cette réaction est assez faible mais ces résultats confirment néanmoins le manque de réactivité des esters sulfonates vis-à-vis de C_{60}^{2-} , et laissent la voie ouverte vers la synthèse de nouveaux dérivés de C_{60} .

Conclusion :

Nous avons réussi à obtenir le fullerène diol **21** avec un rendement correct et nous avons mis en évidence sa réactivité vis-à-vis des chlorures d'acide ce qui permet d'envisager la synthèse de bis-esters variés, et aussi d'insérer l'entité C_{60} dans un enchaînement de type polymère. C'est pourquoi, d'autres équipes nous ont demandé de leur fournir ce fullerène diol **21** compte tenu de leurs propres objectifs de synthèse :

- Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, UMR 5067, Université de Pau et des Pays de l'Adour (C. Dagon, R. Hiorns),

- Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UMR 7610, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (A.-J. Attias),

- Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Suisse (R. Deschenaux, E. Allard).

A ce jour, les travaux sont en cours au sein de ces différentes équipes.

Le chapitre suivant présente l'utilisation du synthon **21** pour l'obtention de dyades et triades à base de C_{60} et de donneurs d'électrons.