

SIMON RONDEAU

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE
NOUVEAUX MATÉRIAUX DE TYPE n POUR
APPLICATIONS EN DISPOSITIFS
PHOTOVOLTAÏQUES**

Mémoire présenté
à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval
dans le cadre du programme de maîtrise en chimie
pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

DÉPARTEMENT DE CHIMIE
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL
QUÉBEC

2010

Résumé

Le PCBM (phenyl C₆₁ butyric methylester) est un dérivé très utilisé comme matériau de type *n* dans les piles solaires organiques (accepteur d'électrons). Avec les nombreuses recherches effectuées dans le domaine, il est désormais possible d'obtenir d'encourageants taux de conversion de l'énergie solaire en électricité (plus de 7 %). Bien que le PCBM donne de bons résultats, cet accepteur d'électrons n'est pas le composé optimal pour tous les polymères π -conjugués et une modulation du niveau énergétique de l'orbitale LUMO est souhaitable. L'objectif principal de ce projet est de synthétiser des dérivés solubles du C₆₀ dont l'orbitale LUMO se situe entre -3,7 et -4,0 eV (comparativement à -4,3 eV pour le PCBM) résultant en une augmentation de la valeur du V_{OC} et conséquemment, de l'efficacité du dispositif. Quelques groupes de recherche se sont penchés sur la modulation de l'orbitale LUMO du C₆₀, mais les changements se sont avérés trop faibles pour avoir un impact significatif sur les performances des piles solaires. Cela peut s'expliquer par la faible communication électronique entre les groupements attachés au C₆₀ et le C₆₀ même. En effet, pour le PCBM, deux carbones sp³ lient le groupement au C₆₀, ce qui a comme effet d'empêcher une conduction directe des électrons au fullerène. Dans le cadre de ce projet, nous proposons d'utiliser une liaison conjuguée afin de lier des groupements électro-donneurs au C₆₀. Par cette liaison, seulement un carbone hybridé sp³ est présent pour attacher le groupement. Ceci devrait donc permettre une meilleure conduction des électrons au C₆₀ et, par le fait même, permettre d'améliorer la modulation de l'orbitale LUMO de ce dernier. Nous avons donc effectué la synthèse de plusieurs dérivés contenant divers groupements électro-donneurs et électro-accepteurs pour étudier leur influence sur les niveaux énergétiques du fullerène. La synthèse de ces dérivés a été faite par la réaction d'éthynylation. Les composés obtenus ont été purifiés par chromatographie en phase liquide et complètement caractérisés par spectroscopie UV-visible et électrochimie. De plus, en utilisant la méthode DFT, nous avons comparé les niveaux énergétiques théoriques des nouveaux dérivés aux résultats expérimentaux.

Avant-Propos

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de maîtrise, le professeur Jean-François Morin, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de travailler dans un milieu de travail très enrichissant. Par son aide et ses conseils, le professeur Morin m'a permis d'acquérir de solides expériences et des compétences nécessaires pour exercer la profession de chimiste. De plus, le professeur Morin est très disponible et dynamique, ce qui rend le travail à ses côtés des plus agréables. J'aimerais aussi remercier mon codirecteur de maîtrise, le professeur Mario Leclerc. Son expertise et ses connaissances dans plusieurs domaines de la chimie m'ont été d'une grande aide tout au long de ce projet. Le professeur Leclerc est, selon moi, un grand scientifique et le côtoyer a été pour moi une grande source d'inspiration et de motivation.

J'aimerais remercier les membres des groupes Morin et Leclerc pour m'avoir accompagné tout au long de ce parcours. Leur aide, leur appui, leur travail et leur bonne humeur m'ont permis de grandir et de passer de merveilleuses journées au laboratoire. J'aimerais spécialement remercier Katy Cantin, Mathieu Arseneault, Jules Roméo Neabo, Philippe Dufour, Evelyne Gagnon-Thibault, Jean-Benoît Giguère, David Gendron, Ahmed Najari et François Grenier pour leur aide et leurs conseils. Je me dois de remercier particulièrement le docteur Dominic Thibeault pour son expertise en chimie organique, pour ses judicieux conseils et pour toutes les discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues ensemble.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille et mes amis pour leur soutien quotidien immense. Je remercie mon père Marc pour son appui et pour son sens critique. Ses opinions seront toujours pour moi les plus importantes et les plus judicieuses. Je remercie ma mère pour son incroyable générosité et pour son encouragement quotidien. Je lui dois énormément pour la réalisation de ce projet. Je remercie aussi tous mes amis, particulièrement Nathacha, qui m'ont soutenu et aidé pendant la majeure partie de ces deux années; je ne l'oublierai jamais. J'aimerais remercier également le docteur Charles Gauthier pour m'avoir épaulé et formé au laboratoire au tout début de mon parcours.

*Aux femmes de ma vie, Louise et Gemma
et à mon inspiration, Miville*

*« Nous pouvons devenir ce que nous avons besoin d'être en
demeurant ce que nous sommes »* **[Max De Pree]**

Table des matières

Résumé.....	I
Avant-Propos.....	I
Table des matières	V
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	IX
Liste des abréviations	X
1. Introduction.....	1
1.1 Les piles solaires inorganiques.....	1
1.2 Les piles solaires organiques.....	3
1.3 Le fullerène C ₆₀	9
1.4 Fonctionnalisation du C ₆₀	14
1.5 Le PCBM et autres accepteurs d'électrons.....	19
1.6 Objectifs du projet et approche utilisée.....	26
2. Méthodes expérimentales.....	29
2.1 Spectrométrie de masse haute résolution (HRMS).....	29
2.2 Résonance magnétique nucléaire en solution (RMN).....	29
2.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	29
2.4 Voltampérométrie cyclique.....	29
2.5 Calculs par la fonctionnelle de la densité (DFT).....	30
3. Synthèse et caractérisation de nouveaux dérivés alcyniques du C₆₀.....	31
3.1 Objectifs.....	31
3.2 Synthèse.....	31
3.2.1 Synthèse des alcynes terminaux.....	31
3.2.2 Optimisation de la réaction d'éthynylation du C ₆₀	35
3.2.3 Synthèse des dérivés alcyniques de C ₆₀	40
3.3 Caractérisation des dérivés alcyniques du C ₆₀	43
3.3.1 Calculs théoriques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	43
3.3.2 Electrochimie (voltampérométrie cyclique).....	47

3.3.3 Dispositifs photovoltaïques.....	50
3.4 Conclusions	52
4. Synthèse et caractérisation de dérivés de type OPE du C₆₀.....	54
4.1 Objectifs	54
4.2 Synthèse.....	54
4.2.1 Synthèse des alcynes terminaux OPE avec conjugaison à travers l'espace.....	55
4.2.2 Synthèse des alcynes terminaux OPE linéaires.....	57
4.2.3 Synthèse des dérivés alcyniques OPE du C ₆₀	58
4.3 Caractérisation des dérivés OPE du C ₆₀	63
4.3.1 Calculs théoriques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	63
4.3.2 Électrochimie (voltampérométrie cyclique).....	68
4.3.3 Spectroscopie UV-visible.....	72
4.4 Conclusion.....	75
5. Conclusion et perspectives	77
Annexe.....	83
A.1 Procédure générale	83
A.2 Procédure générale de couplage d'alcynes terminaux au C ₆₀	83
A.3 Synthèse des produits	84
A.3 Courbes CV des dérivés du C ₆₀	108
A.4 Spectres UV-visible des dérivés du C ₆₀	114
Références.....	119

Liste des figures

Figure 1. Anatomie d'une pile solaire inorganique standard	2
Figure 2. Anatomie d'une pile solaire organique à hétérojonction	4
Figure 3. Structures du mélange PEDOT-PSS	5
Figure 4. Structures de base du PCDTBT, du P3HT et du PBDTTT	6
Figure 5. Mécanisme du transfert électronique dans un dispositif photovoltaïque	7
Figure 6. Exemple de graphique d'illumination d'une pile solaire organique.....	8
Figure 7. Formule de l'efficacité de conversion.....	9
Figure 8. Structure du fullerène C ₆₀	10
Figure 9. Schéma de complexation général du DBU avec différents fullerènes	12
Figure 10. Cyclovoltamogramme expérimental du C ₆₀	13
Figure 11. Réaction de Prato.....	15
Figure 12. Réaction de Bingel	16
Figure 13. Addition nucléophile d'un carbone benzylique sur le C ₆₀	17
Figure 14. Synthèse du PCBM	20
Figure 15. Sels de fulleropyrrolidinium.....	21
Figure 16. Dérivés dihydronaphtylester-C ₆₀	22
Figure 17. Méthanofullerènes dérivés du PCBM	23
Figure 18. Complexe porphyrine-C ₆₀	24
Figure 19. Comparaison entre le lien cyclopropane et alcyne.....	27
Figure 20. Périconjugaison entre un alcyne et le C ₆₀	28
Figure 21. Mécanisme de la réaction de Sonogashira	32
Figure 22. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcynes terminaux	33
Figure 23. Schéma de synthèse du composé 16	35
Figure 24. Méthode d'éthynylation <i>in situ</i>	36
Figure 25. Tentatives d'éthynylation du C ₆₀ avec 19b et CH ₃ comme électrophile	37
Figure 26. Tentatives de synthèse du composé 2	39
Figure 27. Synthèse des dérivés alcyoniques du C ₆₀ (composés 1 à 6)	41
Figure 28. Synthèse du dérivé 13	43
Figure 29. Représentation de la LUMO du composé 1 déterminée par méthode DFT	46

Figure 30. Courbe de cyclovoltamétrie des composés 6 et 13	49
Figure 31. Graphiques obtenus après illumination des dispositifs photovoltaïques.....	52
Figure 32. Schéma de synthèse des alcynes terminaux 25a-e	55
Figure 33. Réaction de Glaser.....	56
Figure 34. Cycloaromatisation de Bergman	57
Figure 35. Schéma de synthèse des alcynes terminaux 21b-d	58
Figure 36. Synthèse des dérivés du C ₆₀ 10 à 15	60
Figure 37. Synthèse des dérivés du C ₆₀ 7 à 9	62
Figure 38. Structure du composé 12 optimisée par DFT	68
Figure 39. Courbe CV du composé 11 et 12	72
Figure 40. Spectre UV-visible des composés 2 et 7	73
Figure 41. Nouveaux dérivés portant différents groupements secondaires	81

Liste des tableaux

Tableau 1. Quelques propriétés du C ₆₀	11
Tableau 2. Propriétés électroniques théoriques des dérivés alcyniques du C ₆₀	45
Tableau 3. Propriétés électroniques expérimentales des dérivés alcyniques du C ₆₀	47
Tableau 4. Résultats obtenus en dispositifs photovoltaïques.....	50
Tableau 5. Propriétés électroniques théoriques des dérivés OPE du C ₆₀	64
Tableau 6. Propriétés électroniques expérimentales des dérivés du C ₆₀ de type OPE	69
Tableau 7. Comparaison LUMO expérimentales vs LUMO théoriques	71
Tableau 8. Données spectroscopiques UV-visible de divers dérivés du C ₆₀ et de leurs précurseurs alcyniques.....	74

Liste des abréviations

A	Absorbance
Bz	Benzoyle
CV	Cyclovoltamétrie
DBU	1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMF	Diméthylformamide
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
eV	Électron-volt
éq.	Équivalents
FF	Facteur de remplissage
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
ITO	Oxyde d'étain dopé à l'indium
J_{sc}	Courant de court-circuit
J	Constante de couplage (RMN)
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
LHMDS	Lithium bis(triméthylsilyl)amide
M	Molaire
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ODCB	<i>o</i> -Dichlorobenzène
OPE	oligo(phénylèneéthynylène)
P_{in}	Puissance à l'entrée du dispositif
P_{out}	Puissance à la sortie du dispositif
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PCBM	Phényl- C_{61} -butyricméthylester
PSS	polystyrène sulfonate
PEDOT	poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PPh_3	Triphénylphospine
r	Coefficient de Pearsons

RMN	Résonance magnétique nucléaire
SN	Substitution nucléophile
TMS	Triméthylsilyle
TMSA	Triméthylsilyle acétylène
TIPSA	Triisopropylsilyle acétylène
TBAF	Fluorure de tétrabutylammonium
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
UV	Ultraviolet
V _{oc}	Voltage à circuit ouvert
η	Efficacité quantique de conversion
δ	Déplacement chimique (RMN)
Δ	Variation

1. Introduction

Depuis l'invention de la machine à vapeur par l'anglais James Watt en 1769, l'énergie est une ressource essentielle et est source constante d'innovation tant au point de vue technologique qu'économique. De plus en plus, avec la baisse considérable des ressources pétrolières et l'accroissement des coûts de production reliés à l'exploitation de cette ressource, il devient impératif de trouver de nouvelles sources d'énergie capables de combler la demande sans cesse croissante. Dans le contexte de développement durable actuel, les nouvelles sources d'énergie se doivent d'être propres et renouvelables. L'hydroélectricité, l'énergie éolienne, l'énergie provenant de la biomasse ainsi que l'énergie géothermique ont toutes démontré leur efficacité et leur capacité à combler la demande mondiale. Parmi ces sources d'énergie propres, une forme d'énergie semble très prometteuse et intéressante; l'énergie solaire. Effectivement, le soleil, irradiant la surface de la Terre avec une puissance de l'ordre de 120 000 TW, pourrait nous procurer facilement assez d'énergie pour alimenter la population mondiale en électricité et combler la demande des prochaines années qui devrait atteindre 30 TW en 2050.¹ Cependant, nous sommes encore loin de pouvoir effectuer la conception et la création de dispositifs optimaux pouvant convertir l'énergie solaire en électricité avec une efficacité maximale, et ce, à de faibles coûts. L'élaboration de dispositifs efficaces et commercialisables demeure donc un défi de taille que les scientifiques tentent de résoudre par la synthèse de nouveaux matériaux, par l'élaboration de nouvelles techniques de fabrication et par l'étude des mécanismes qui régissent le fonctionnement de ces dispositifs prometteurs.

1.1 Les piles solaires inorganiques

Observé pour la première fois en 1839 par le physicien français Edmund Becquerel, l'effet photovoltaïque a conduit à l'élaboration de différents dispositifs qui ont grandement évolué avec le progrès scientifique et technologique. De nos jours, les dispositifs photovoltaïques que l'on retrouve principalement sur le marché sont constitués de silicium, un semi-conducteur inorganique.^{2,3} Des taux de conversion de l'énergie solaire de l'ordre de 10 à

15 % peuvent être d'ailleurs retrouvés avec ce semi-conducteur.⁴ Le silicium présente plusieurs caractéristiques qui permettent de bons taux de conversion comme sa mobilité de charges ($0,1$ à $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), son grand taux d'organisation cristalline ainsi que sa pureté.⁵ On peut l'obtenir principalement sous forme de silicium monocristallin, polycristallin ou amorphe. Le silicium poly ou monocristallin possède un réseau cristallographique très ordonné ce qui lui confère des propriétés électriques et physiques améliorées par rapport au silicium amorphe. Cependant, l'obtention de cette forme de silicium nécessite plusieurs types de traitements, ce qui, par le fait même, augmente ses coûts de fabrication.⁶

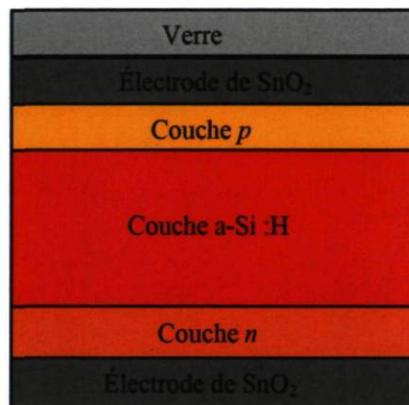


Figure 1. Anatomie d'une pile solaire inorganique standard

Dans une pile solaire inorganique à base silicium standard, on dépose sur une couche de verre (substrat), une couche d'oxyde d'étain qui sert d'électrode. Le film d'oxyde d'étain doit posséder trois principales caractéristiques; être très transparent pour favoriser le passage de la lumière, avoir une conductivité électrique haute et avoir une morphologie rugueuse afin de favoriser le contact avec la couche de type *p*.² Sous l'électrode de SnO₂, on retrouve trois couches principales qui sont le cœur du dispositif photovoltaïque; les couches *p*, la couche active et la couche *n*. Ces trois couches sont composées de silicium amorphe dopé selon le type de couche. C'est dans ces parties du dispositif que les électrons sont générés et sont transportés vers les électrodes. On recouvre finalement la couche de silicium amorphe dopée *n* avec une autre électrode d'oxyde d'étain. Le principe de fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque inorganique ressemble beaucoup à celui d'une pile solaire organique.³ Le photon incident, provenant de la source lumineuse, passe

au travers du substrat de verre et de l'anode d'oxyde d'étain pour atteindre la couche active (silicium amorphe). Sous l'influence du photon incident, un électron du silicium est excité et une paire électrons-trou est formée. Par différent processus de transport des charges, l'électron migre vers la couche dopée *n* et le trou d'électron migre vers la couche dopée *p*. Cette migration de charge est causée principalement par une modification des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur sous l'influence de la radiation.

Malgré le fait que l'efficacité de conversion est relativement bonne dans les dispositifs photovoltaïques inorganiques, plusieurs problèmes nuisent à l'emploi de telles sources d'énergie de façon plus massive et globale. Premièrement, la mise en forme de dispositifs à grande surface est difficile. En effet, étant donné que les matériaux utilisés (principalement le silicium amorphe) sont rigides et peu solubles, il est très difficile de pouvoir adapter les dispositifs à des reliefs courbés et escarpés. Cela rend aussi plus difficile la production à grand volume de ce genre de dispositif. Un deuxième problème important est les coûts de fabrication et de production. Effectivement, le silicium utilisé dans les piles solaires inorganiques nécessite plusieurs traitements et procédés industriels de purification afin d'avoir un matériau possédant toutes les qualités requises. De plus, les coûts de production de l'énergie sont plus élevés que d'autres types d'énergie renouvelable. En effet, le coût de production d'électricité se chiffre à environ 0,30 \$/kWh pour une pile solaire inorganique en comparaison avec 0,06 \$/kWh pour l'hydroélectricité.¹ Les cellules photovoltaïques inorganiques sont donc environ cinq fois plus chères à fabriquer et la rentabilisation de leur achat s'effectue sur une plus longue période que d'autres types d'énergie renouvelable. À la lumière de ces problèmes, il semble intéressant de se tourner vers d'autres genres de dispositifs photovoltaïques comme, par exemple, les piles solaires organiques.

1.2 Les piles solaires organiques

Utilisés d'abord dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques sont une classe de matériaux prometteurs en électronique organique. De par les faibles coûts de production et par leur facilité de mise en œuvre, ces composés ont mené à l'obtention et à la conception de dispositifs performants comme les diodes électroluminescentes et les transistors à effet

de champs.^{5,7} En ce qui concerne le domaine de la photovoltaïque, ces matériaux ont permis d'obtenir d'intéressant taux de conversion de l'énergie solaire en électricité supérieurs à 5%.⁸⁻¹⁰ De plus, la recherche afin d'améliorer les propriétés électroniques et physiques de ces molécules est en plein essor.¹¹ Que ce soit du côté des polymères conjugués ou des accepteurs d'électrons, plusieurs groupes de recherche s'intéressent à ce nouveau type d'électronique. Il existe, actuellement dans la littérature, différents types de cellules photovoltaïques organiques. Deux d'entre eux se distinguent particulièrement du point de vue volume de recherche et performances atteintes, soit les piles solaires organiques à hétérojonction¹² et les piles solaires hybrides.¹³ Les piles à hétérojonction sont cependant plus intéressantes et plus utilisées pour diverses raisons et c'est pourquoi leur fonctionnement, leur composition ainsi que les nouvelles avancées dans leur conception seront discutés plus en détail.

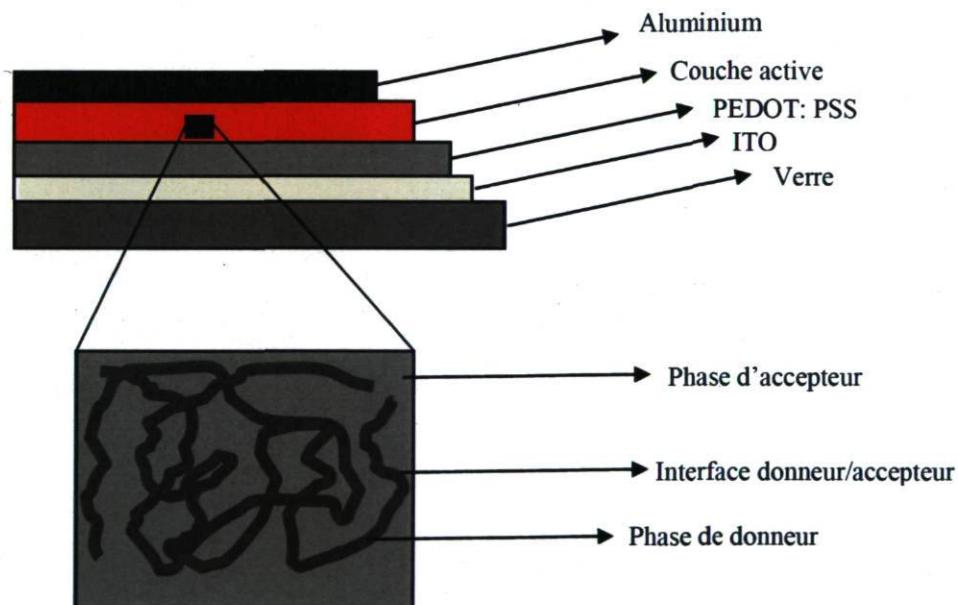


Figure 2. Anatomie d'une pile solaire organique à hétérojonction

Une pile solaire organique à hétérojonction est composée de plusieurs couches qui sont responsables de l'efficacité du dispositif.¹⁴ Il est important de mentionner que la recherche qui porte sur la conception et sur l'ingénierie du dispositif est abondante. Plusieurs nouvelles méthodes de conception comme, par exemple, l'insertion d'additifs ont fait leur apparition dans la littérature récente.¹⁵ Cependant, les couches principales sont toujours les mêmes et ce, peu importe le type de conception.

Premièrement, toutes les couches supérieures du dispositif sont placées sur un substrat de verre ou de plastique. Le substrat généralement utilisé est le verre, étant donné la facilité d'utilisation, mais l'application commerciale des piles solaires organiques vise un substrat flexible comme le plastique. Sur ce substrat est déposée une couche d'oxydes d'indium et d'étain (ITO). Cette couche transparente permet à la lumière d'atteindre la phase active du dispositif et sert de cathode. On recouvre ensuite cette électrode d'un mélange de polymères conjugués, le poly(3,4-ethylenedioxythiophène)-polystyrène sulfonate (PEDOT –PSS).¹⁴ Ce mélange permet d'éviter les courts-circuits dus à l'électricité statique et permet d'améliorer les contacts entre la phase active et l'électrode d'ITO. De plus, sa transparence ainsi que sa ductilité lui confèrent des propriétés de mise en œuvre optimale pour un dispositif photovoltaïque.

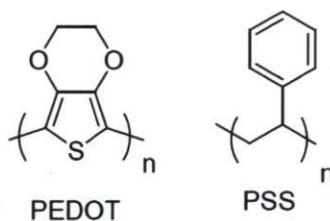


Figure 3. Structures du mélange PEDOT-PSS

La couche active dans le dispositif photovoltaïque organique en est le cœur. Sa composition précise peut différer dépendamment des dispositifs, mais elle est toujours constituée d'un mélange de polymères conducteurs et d'un accepteur d'électrons. Le polymère conducteur sert de donneur d'électrons (type *p*) et de collecteur de lumière. Plusieurs paramètres sont importants dans le choix du polymère. La largeur de bande interdite, les niveaux électroniques ainsi que la stabilité du produit sont les principaux.¹⁶ La largeur de bande interdite du polymère est la différence d'énergie entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie (LUMO). Ce paramètre permet au polymère d'absorber les photons incidents et de générer les porteurs de charges dans la phase active. La valeur idéale de largeur de bande interdite est d'environ 1,4 eV.¹⁷ En ayant une largeur de bande interdite de cet ordre, le polymère peut collecter un maximum de photons provenant du soleil et s'assurer une stabilité vis-à-vis l'oxydation. En

ce qui concerne les niveaux énergétiques d'un polymère idéal, l'orbitale HOMO se situe entre -5,8 et -5,2 eV et l'orbitale LUMO se situe entre -4,0 et -3,7 eV. En possédant ces niveaux énergétiques, il y a optimisation de la largeur de bande interdite et le transfert des charges s'effectue de façon optimale. Il est important de noter que ces valeurs idéales sont déterminées par rapport à un accepteur standard, le PCBM, dont il sera question plus en profondeur ultérieurement. Dans la littérature, plusieurs polymères de type *p* sont utilisés. La figure 4 présente la structure de trois polymères ayant permis l'obtention de bon taux de conversion et qui sont très utilisés en piles solaires organiques; le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier¹⁸, le PCDTBT, un polymère appartenant à la famille des poly(2,7-carbazole),¹⁹ et le PBDTTT.

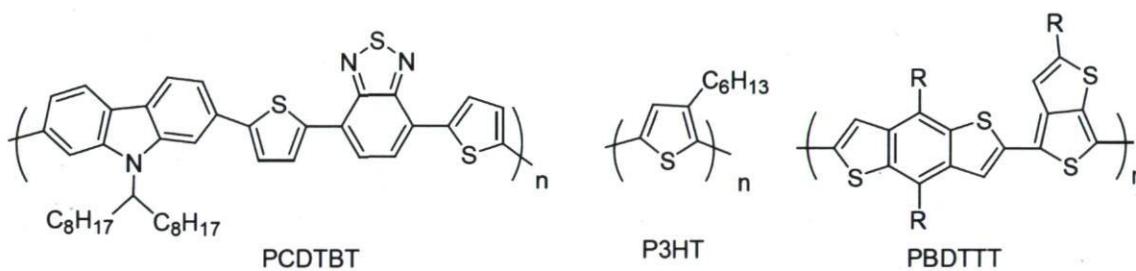


Figure 4. Structures de base du PCDTBT, du P3HT et du PBDTTT

En ce qui concerne l'accepteur d'électrons, plusieurs types de composés peuvent être utilisés, mais un dérivé du buckminsterfullerène C₆₀ ou C₇₀ est généralement employé.²⁰ Pour être le plus efficace possible, l'accepteur d'électrons doit posséder plusieurs caractéristiques. Premièrement, il doit avoir une bonne affinité électronique. Effectivement, le composé doit efficacement accepter les électrons provenant du matériau de type *p* lorsque ce dernier est présent avec l'accepteur. L'accepteur d'électrons doit aussi avoir une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels pour faciliter la mise en œuvre du dispositif. Une autre caractéristique intrinsèque que doit posséder l'accepteur d'électrons est d'avoir une bonne mobilité de charge. Effectivement, le matériau doit favoriser le transport rapide des charges pour éviter la recombinaison de celles-ci. Finalement, l'accepteur doit être facile à préparer et ce, à faibles coûts. En ce qui concerne les propriétés énergétiques d'un accepteur idéal, l'énergie de l'orbitale LUMO est déterminante pour l'efficacité du dispositif.²¹ Effectivement, l'accepteur doit avoir une valeur d'orbitale LUMO le plus près possible de celle du polymère donneur. La différence d'énergie entre

les deux bandes LUMO ne doit cependant pas être en dessous de 0,3 eV pour favoriser le transfert électronique et pour éviter la recombinaison des charges.¹⁹ L'énergie de l'orbitale LUMO doit aussi être la plus élevée possible comparé à la bande HOMO du polymère pour avoir une tension à circuit ouvert (V_{oc}) optimale. Le mécanisme de transfert électronique entre le polymère électrodonneur et l'accepteur d'électrons est représenté à la figure 5.²²

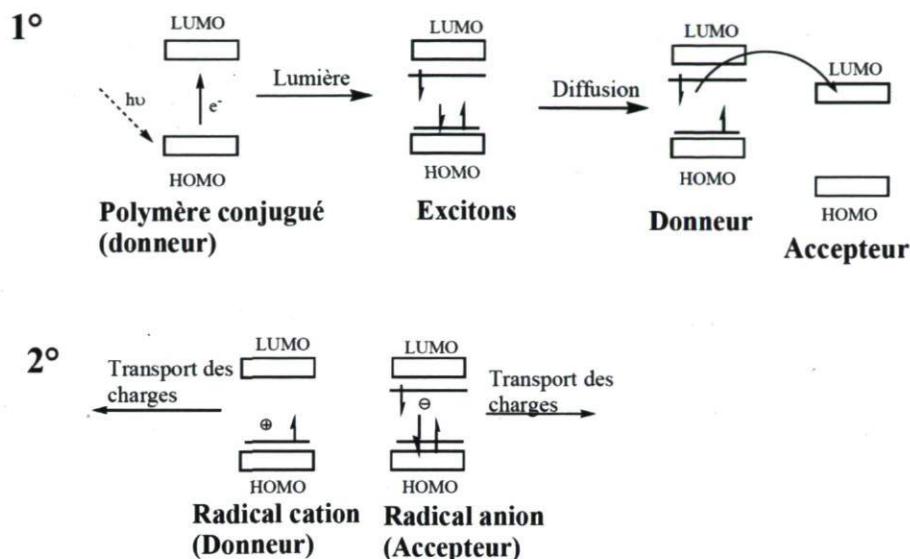


Figure 5. Mécanisme du transfert électronique dans un dispositif photovoltaïque

La synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons pour des applications en cellules photovoltaïques est stimulée par deux buts. Le premier est d'augmenter la miscibilité de l'accepteur avec le polymère (morphologie) et d'augmenter la mobilité des porteurs de charge du composé. Le deuxième objectif est de parvenir à développer une relation structure/propriétés pour le design d'un accepteur optimal.¹⁴ Les travaux de recherche sont d'ailleurs très abondants dans ce domaine de la photovoltaïque.

Outre les propriétés chimiques et électroniques de l'accepteur et du polymère, un autre paramètre influence beaucoup l'efficacité de la phase active; la morphologie. La morphologie est l'agencement que prennent les composés de la phase active lorsqu'ils sont mélangés ensemble et déposés sous forme de film mince sur le substrat. Les paramètres influençant cet agencement sont nombreux et mal compris.²³ On peut cependant affirmer que la morphologie dépend des propriétés intrinsèques des composants, comme par

exemple, la solubilité et la tension de surface des composés. Elle dépend aussi des interactions entre les matériaux de type p et n (cristallinité et contact). Il est très difficile de contrôler et de prévoir cette morphologie adoptée par la phase active d'un dispositif photovoltaïque, mais il est possible de l'améliorer par divers moyens. Effectivement, en jouant sur les facteurs de fabrication du dispositif, il est possible de favoriser l'obtention d'une bonne morphologie.^{24,25} Effectuer un recuit thermique, jouer sur la méthode de déposition, changer de solvant, changer de concentration et jouer sur l'épaisseur de la couche active sont toutes des stratégies d'amélioration de la morphologie.²⁶

Pour effectuer l'étude de l'efficacité de conversion énergétique d'une pile solaire organique, on dépose le dispositif sous une source d'illumination qui simule les radiations solaires. On trace ensuite un graphique de la densité de courant en fonction de la différence de potentiel. Un exemple de graphique tiré de l'illumination d'une pile solaire est présenté à la figure 6.

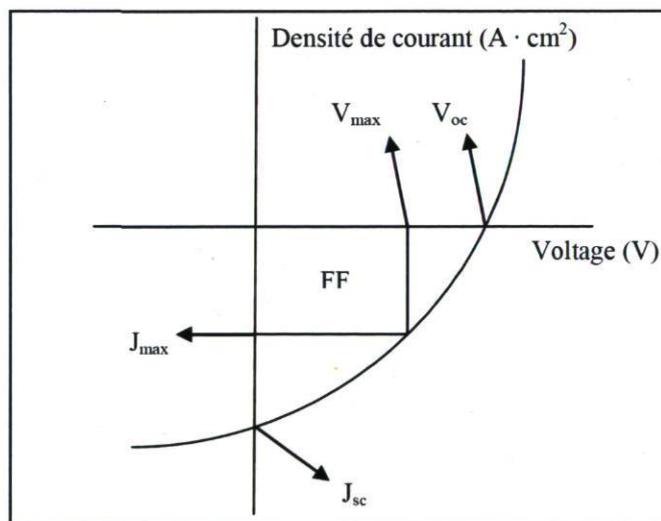


Figure 6. Exemple de graphique d'illumination d'une pile solaire organique

En analysant le graphique de la densité de courant en fonction du voltage d'un dispositif photovoltaïque, il est possible de déterminer plusieurs paramètres responsables de l'efficacité de conversion.¹⁴ Premièrement, en prenant l'abscisse à l'origine, il est possible de trouver la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) qui se traduit comme étant la densité de courant maximale pouvant être photogénérée par le dispositif. La bande d'absorption du

polymère dans le spectre solaire est majoritairement déterminante de ce paramètre. Un autre paramètre très important dans la détermination de l'efficacité de conversion est la tension à circuit ouvert (V_{oc}). Ce voltage se traduit par la valeur de l'ordonnée à l'origine. D'un point de vue plus physique, c'est la différence énergétique entre la bande HOMO du polymère et l'orbitale LUMO de l'accepteur. De manière plus concrète, le V_{oc} est la différence de potentiel maximale applicable au système photovoltaïque. À partir de ces deux paramètres primordiaux, il est possible de déterminer un voltage et un courant maximal. En prenant l'aire sur la courbe à partir de ces deux valeurs maximales, il est possible de déterminer un facteur de remplissage (FF) qui est, lui aussi, directement proportionnel à l'efficacité quantique de conversion. En résumé, si l'on obtient graphiquement la valeur du V_{oc} , du J_{sc} et du FF, il est possible de déterminer l'efficacité (η) du dispositif selon la formule mathématique présentée ci-dessous.

$$\eta = P_{out} / P_{in} = FF (J_{sc}) (V_{oc}) / P_{in}$$

Figure 7. Formule de l'efficacité de conversion

Il est possible d'influencer les différents paramètres responsables de l'efficacité de conversion par diverses méthodes. En synthétisant de nouveaux polymères de type *p*, il est possible de modifier la zone d'absorption de la phase active et ainsi jouer sur le J_{sc} .²⁷ Le FF dépend, quant à lui, de l'ensemble du dispositif (propriétés électroniques des matériaux et morphologie). En ce qui concerne le V_{oc} , c'est en modulant les propriétés électroniques de l'accepteur d'électrons que l'on peut réussir à améliorer l'efficacité du dispositif de façon plus importante.²¹ Présentement, les plus hautes valeurs de tension à circuit ouvert ont été obtenues en utilisant un accepteur d'électron, le PCBM, qui est un dérivé du buckminsterfullerène C_{60} .²⁸

1.3 Le fullerène C_{60}

Découvert en 1985 par Robert Curl, Richard Smalley et Harold Kroto, le buckminsterfullerène C_{60} est une molécule qui a amené une révolution dans la science des matériaux.^{29,30} Les recherches sur sa fonctionnalisation, sur l'exploitation de ses propriétés électroniques et sur la conception de nouvelles molécules et dispositifs l'utilisant se sont

grandement intensifiées au cours des dernières années.³¹ Ses propriétés électriques et biologiques, sa grande stabilité et son abondance sont parmi les facteurs qui ont fait (et font encore) que le C_{60} est intéressant pour une foule d'applications en organique électronique, en nanoscience et même en biologie.³²



Figure 8. Structure du fullerène C_{60}

Le buckminsterfullerène C_{60} , le [60]fullerène, le (C_{60} -lh) [5,6]fullerène, le «buckyball» ou simplement le C_{60} est une molécule sphérique appartenant à la grande famille des fullerènes, quatrième forme allotropique du carbone. Découverte par hasard en étudiant la réactivité des étoiles géantes rouges riches en carbone, la structure du C_{60} avait déjà été prédite par Osawa en 1970 en regardant la structure du corannulène. Le nom buckminsterfullerène provient de l'architecte Richard Buckminster Fuller, célèbre pour ses dômes géodésiques. La découverte du C_{60} a d'ailleurs rapporté le prix Nobel de chimie 1996 à Smalley, Curl et Kroto.³³ Le [60]fullerène est formé, comme son nom l'indique, de soixante atomes de carbone hybridés sp^2 regroupés sous forme d'hexagone (20) et de pentagone (12). Les liaisons C-C des jonctions 6:6 sont considérées comme des doubles liaisons, car leur longueur est plus grande que les liaisons C-C des jonctions 5:6. Le diamètre de Van Der Waals de la molécule est de l'ordre de 1 nm. Il est intéressant de noter que le C_{60} n'est pas une molécule aromatique. Effectivement, malgré la présence de 32 cycles aromatiques, le C_{60} possède 60 électrons π , ce qui ne respecte pas un des deux critères de la règle de Hückel. Par contre, en acceptant ou en perdant 2 électrons supplémentaires, il peut étendre sa conjugaison ce qui lui confère une stabilité accrue. Le tableau 1 résume quelques propriétés intéressantes de cet allotrope du carbone.³⁴

Tableau 1. Quelques propriétés du C₆₀

Diamètre interne	3,48 Å
Diamètre de van der Waals	10,18 Å
Réseau cristallin	CFC
Densité	1,72 g/cm
Conductivité thermique	0,4 W/mK
Affinité électronique	2,65 eV
1er potentiel d'ionisation	7,58 eV
Largeur bande interdite	1,7 eV
Solubilité (CS ₂)	12 mg/mL
Solubilité (ODCB)	27 mg/mL
Solubilité (toluène)	3,2 mg/mL

La synthèse des fullerènes peut s'effectuer par diverses techniques et procédés industriels. Ces techniques nécessitent cependant la sublimation de matériaux carbonés à haute température.³⁵ Le mécanisme de formation des fullerènes est encore source de débat, mais l'hypothèse la plus plausible semble être la nucléation de coquilles de carbone.³⁶ Quoi qu'il en soit, la production de fullerènes entraîne toujours la formation de plusieurs types de fullerène qui diffèrent par leur grosseur. Cependant, les deux majoritaires sont le C₆₀ et le C₇₀. D'ailleurs, en jouant sur les différents paramètres de synthèse, il est possible de contrôler de façon très acceptable le ratio C₆₀/C₇₀.³⁶ De nos jours, la voie de synthèse la plus utilisée pour la fabrication de fullerène à grande échelle est la méthode de production à la flamme.³⁶ Cette méthode nécessite une installation à la fine pointe de la technologie où le contrôle de plusieurs paramètres, comme la pression, la température de la flamme, la nature du gaz, la concentration en gaz porteur ainsi que le ratio oxygène/carbone peut être effectué. La méthode de production à la flamme consiste à sublimer une tige de carbone à l'aide d'une flamme alimentée au benzène ou à l'acétylène. En sublimant, le carbone croit autour d'un noyau de nucléation et forme différents types de fullerènes dans la suie. Ces produits peuvent ensuite être récoltés dans une chambre collectrice. Il est aussi important d'introduire dans le dispositif une certaine quantité de gaz porteur comme le H₂ ou O₂. Dans les meilleures conditions de production, le pourcentage massique de fullerène récolté est de l'ordre de 20 %. Il est intéressant de mentionner que certaines compagnies ont utilisé ce procédé pour fabriquer un total de 40 tonnes métriques de C₆₀ par année.³⁷

Suite à la production de fullerène, un problème surgit; la purification. En effet, étant donné que les fullerènes obtenus ont la même polarité, des tailles semblables ainsi qu'une faible solubilité dans la majorité des solvants usuels, la purification du mélange et l'obtention de fullerène purs sont difficilement réalisables. Plusieurs méthodes de purification ont donc été mises au point pour pouvoir isoler le fullerène C_{60} . La chromatographie liquide haute-performance (HPLC) est l'une d'entre elles.³⁸ Cette technique est la plus utilisée pour effectuer la purification de fullerènes de différentes tailles. Cette technique est aussi la seule méthode connue pour séparer les fullerènes de grande taille ($>C_{76}$). Elle comporte cependant un désavantage majeur; elle est coûteuse et longue. En effet, les colonnes chromatographiques modernes ne peuvent pas séparer plus qu'un gramme par heure. La purification d'une grande quantité de fullerènes est donc très difficile. Pour pallier à cette lacune, une nouvelle technique, utilisant un agent chimique, a été mise au point. Effectivement, il a été prouvé qu'en ajoutant un agent chimique, le DBU, il est possible d'obtenir de façon très pure le C_{60} .³⁹ Cette technique repose sur le phénomène de complexation entre le DBU et les fullerènes de grandes tailles. De par sa structure, l'agent chimique forme un fort complexe avec les $C_{>70}$, qui possèdent le rayon de courbure idéal. De plus, le C_{60} ne possède pas un potentiel de réduction assez bas pour pouvoir accepter les électrons du DBU et ainsi former un complexe. Le fullerène demeure donc en solution dans le solvant tandis que les autres fullerènes de plus grandes tailles précipitent. Il ne reste donc qu'à filtrer et récupérer le C_{60} sous forme très pure (99,5%). Le schéma 1 présente la réaction générale de complexation du DBU avec différents fullerènes.

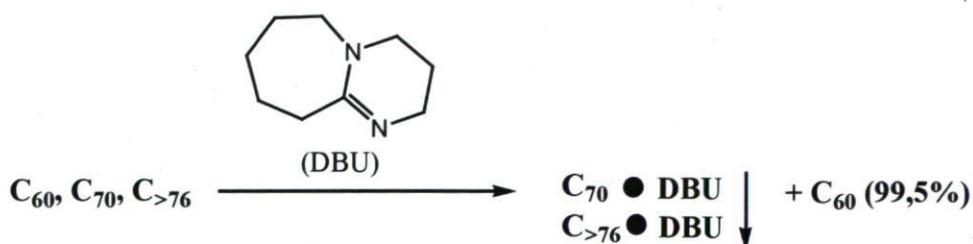


Figure 9. Schéma de complexation général du DBU avec différents fullerènes

Le C_{60} possède diverses propriétés intéressantes. Outre sa capacité à former de l'oxygène sous forme singulet (possible cytotoxicité),⁴⁰ le [60]fullerène possède d'excellentes

propriétés électroniques, et ce, pour plusieurs raisons. La principale raison est son orbitale LUMO triplement dégénérée qui permet au C_{60} d'accepter jusqu'à six électrons supplémentaires.⁴¹ De plus, les processus de réduction sont réversibles ce qui signifie que les charges peuvent être retransmises dans le milieu, ce qui en fait un accepteur d'électrons de choix pour plusieurs applications. Les potentiels de réduction du C_{60} sont déterminés et étudiés par électrochimie, plus précisément par cyclovoltamétrie.⁴² La figure 10 présente un cyclovoltamogramme expérimental du C_{60} avec ses six processus de réduction réversibles.⁴²

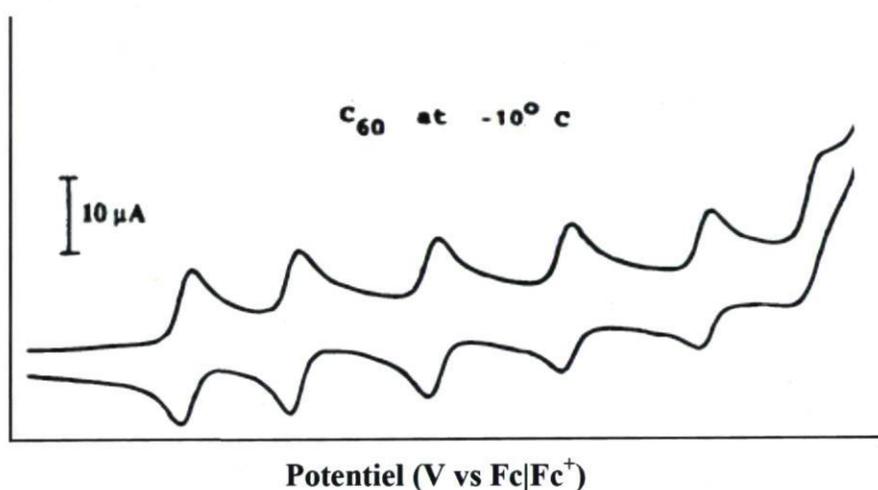


Figure 10. Cyclovoltamogramme expérimental du C_{60}

Depuis leur découverte, les fullerènes n'ont pas cessé d'attirer l'attention de la communauté scientifique. Leurs incroyables propriétés chimiques et physiques promettent de grandes découvertes en science des matériaux à base de carbone. De plus, les nouvelles techniques de fabrication et de purification permettent d'obtenir des fullerènes de différentes tailles en plus grande quantité et de façon plus pure. Cependant, la faible solubilité de ces composés carbonés ainsi que leur difficulté de mise en œuvre ont forcé l'intensification des recherches pour obtenir de nouveaux dérivés du C_{60} plus solubles et utilisables pour une foule d'applications.

1.4 Fonctionnalisation du C₆₀

À la suite de la découverte des fullerènes et de leurs formidables propriétés, plusieurs recherches ont été effectuées afin d'améliorer leur solubilité dans les solvants usuels. Un second objectif de la fonctionnalisation des fullerènes est aussi la modulation de leurs propriétés, principalement des propriétés électroniques. Afin d'effectuer ces modifications chimiques, les scientifiques ont tenté d'appliquer des réactions de chimie organique classiques comme, par exemple, la cycloaddition. Cependant, l'obtention de techniques de fonctionnalisation réalisables sur tous les fullerènes n'a pas été atteinte. Effectivement, les fullerènes de différentes tailles possèdent des propriétés chimiques différentes et, par le fait même, une réactivité différente. Le C₆₀ est de loin le plus facile à fonctionnaliser, car il est un des fullerènes les plus réactifs.³⁴ Son rayon de courbure favorise la fonctionnalisation par le relâchement de la tension cyclique. En étant parfaitement sphérique et symétrique, il est donc possible d'effectuer des réactions à seulement un endroit sur la cage du fullerène, ce qui facilite grandement la purification des produits. Les réactions de cycloaddition de type [3+2] et [4+2]⁴³ ainsi que les réactions d'addition⁴⁴ et de substitution nucléophile⁴⁵ sont les principales méthodes de fonctionnalisation. Leur principe et leur mécanisme seront expliqués en détail dans les paragraphes suivants.

Une première méthode de fonctionnalisation du C₆₀ très utilisée pour former divers dérivés est la cycloaddition [3+2]. La réaction la plus connue est la réaction de Prato, nommée en l'honneur du premier à l'avoir rapportée.⁴⁶ En mettant le C₆₀ en présence d'un acide aminé, généralement un dérivé de la sarcosine, et d'un aldéhyde, une cycloaddition a lieu à une jonction 6:6 du fullerène résultant en la formation d'un dérivé fulleropyrrolidine. La réaction de Prato générale ainsi que son mécanisme sont présentés à la figure 11.

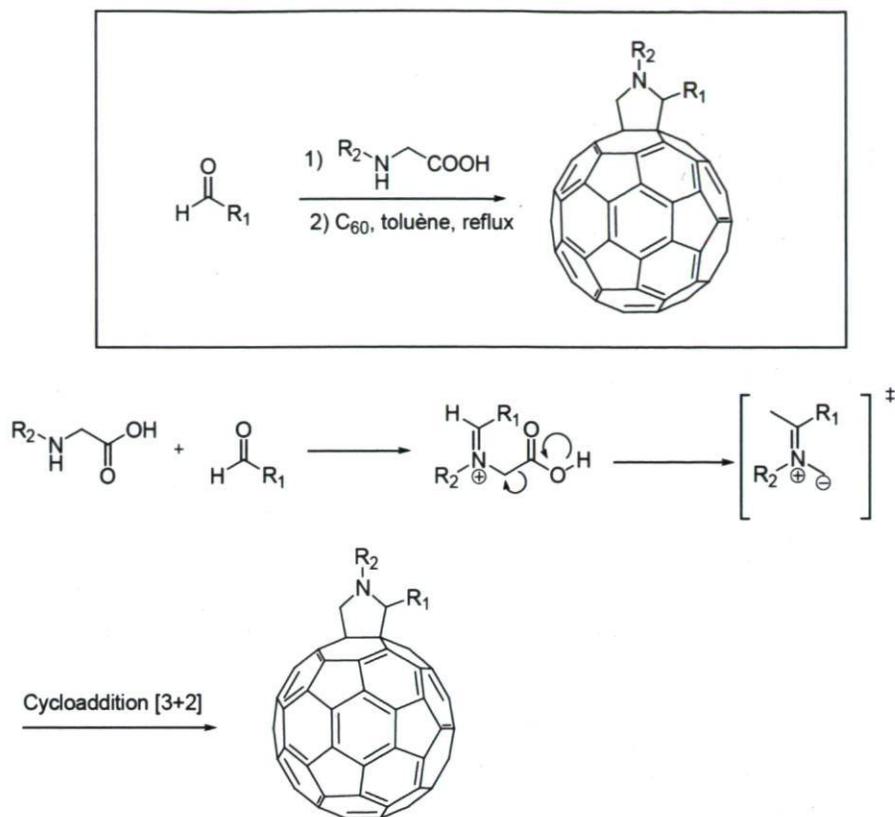


Figure 11. Réaction de Prato

La réaction de Prato est une fonctionnalisation très utilisée pour former plusieurs dérivés, car elle possède des avantages sur d'autres méthodes. Premièrement, cette réaction ne nécessite pas l'emploi de réactifs toxiques, de catalyseurs organométalliques ou de réactifs instables. De plus, peu de produits secondaires se forment pendant la réaction, qui mène généralement à des rendements de l'ordre de 60 à 80 % de conversion du C_{60} en dérivé fulleropyrrolidine (rendement global de 30 à 40%). Il est possible de moduler les propriétés du fullerène parent par l'intermédiaire de deux groupements R qui peuvent être de différentes natures. On utilise principalement cette fonctionnalisation dans la synthèse de polymères⁴⁷, de complexes donneur-accepteur⁴⁸, dans la fonctionnalisation de peptides⁴⁹ et dans la synthèse de dérivés hydrosolubles du C_{60} .⁵⁰ Il est cependant intéressant de mentionner que les fulleropyrrolidines peuvent être aussi obtenus par ouverture de cycle thermique d'aziridine.⁵¹

Un autre type de fonctionnalisation de fullerène très utilisé est la cyclopropanation, un type précis de cycloaddition [4+2]. Ce type de fonctionnalisation peut être effectué par trois principales méthodes, soient par la génération d'un carbone nucléophile à partir d'un α -halo ester, par l'addition thermique de composés diazo suivie d'une thermolyse (ou photolyse) ou par l'addition d'un carbène.³⁴ Parmi ces trois méthodes, l'une d'entre elles est particulièrement intéressante : la réaction de Bingel.⁵² Cette réaction requiert l'utilisation d'un diester halogéné qui, en présence d'une base forte et de fullerène, forme un dérivé portant un groupement cyclopropane. Ce type de dérivés se nomme méthano fullerène. La réaction générale est présentée à la figure suivante.

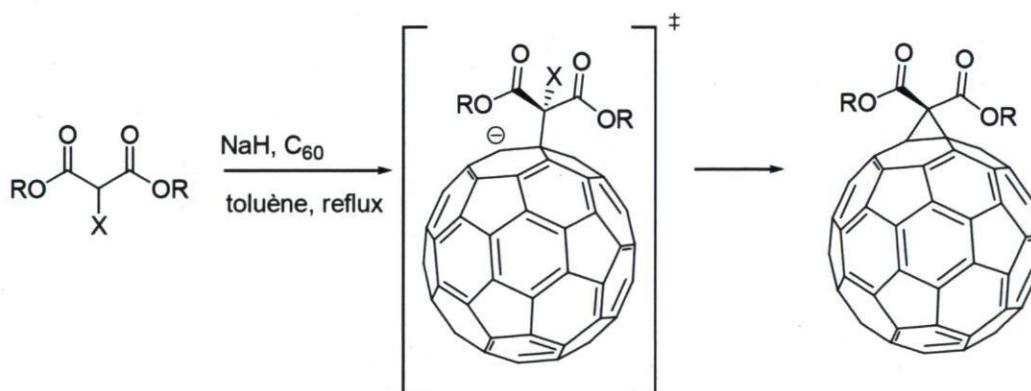


Figure 12. Réaction de Bingel

La fonctionnalisation du C_{60} par cette méthode présente plusieurs avantages. Premièrement, étant donné que la synthèse des composés diester est relativement facile, la réaction est très versatile et peut s'appliquer à une foule de composés. Un autre avantage non négligeable est le fait que les groupements esters peuvent être facilement post-fonctionnalisés afin de former des architectures plus complexes.⁵³ De plus, les rendements de synthèse sont généralement très bons (50 % et plus) et la réaction présente une régiosélectivité sur les jonctions 6:6 du fullerène. Il est intéressant de mentionner que le composé α -halo ester peut être formé *in situ* à partir de DBU, d'un diester et d'un halogénure moléculaire (comme I_2 ou Br_2).

L'addition nucléophile est aussi une autre méthode très intéressante de fonctionnalisation des fullerènes. Cette technique est cependant beaucoup moins répandue dans la littérature et

est souvent employée seulement pour des raisons strictement synthétiques. Cette méthode permet cependant l'obtention de plusieurs types de dérivés très intéressants de par leur structure et leurs propriétés. Dans la majorité des cas, le nucléophile est un carbone acétylénique ou benzylique.⁴⁴

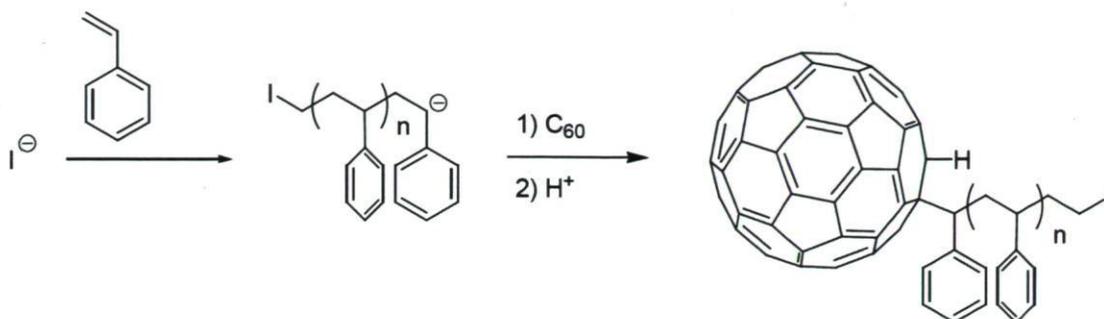


Figure 13. Addition nucléophile d'un carbone benzylique sur le C₆₀

Généralement, on forme le carbone nucléophile avec un alcyne terminal en présence d'une base forte non-nucléophile comme l'hexaméthylidisilylamide de lithium (LHMDS) ou *n*-BuLi.⁵⁴ La base déprotonne l'alcyne terminal pour générer un carbanion qui peut attaquer le carbone d'une jonction 6:6 du C₆₀. Suite à l'addition, l'anion se délocalise sur le carbone adjacent au nouveau lien formé. On doit alors ajouter dans le milieu réactionnel un électrophile qui peut être un proton, une chaîne alkyle, un groupement benzoyle, etc.⁵⁵ Tout comme les méthodes de fonctionnalisation présentées auparavant, l'addition nucléophile présente plusieurs avantages. Premièrement, cette méthode permet l'obtention d'une vaste gamme de dérivés. En effet, étant donné que l'on peut ajouter sur le C₆₀ deux groupements totalement différents, les possibilités de former différents dérivés sont très grandes. L'addition nucléophile permet aussi la synthèse de dérivés avec de très bons rendements (de 40 à 60 %). La purification des milieux réactionnels est aussi simplifiée, car peu de produits secondaires sont formés pendant la réaction. Il y a, cependant, une mince possibilité de former des produits de polyaddition. La réaction est aussi très difficile à contrôler et une différence d'une minute entre les divers ajouts de réactifs peut influencer négativement le rendement de façon importante.⁵⁶

Bien que l'addition nucléophile soit un type de fonctionnalisation prometteur dans la chimie des fullerènes, un autre type de réaction impliquant un nucléophile est de plus en

plus utilisé afin de former des fullerènes fonctionnalisés pour des applications majoritairement biologiques; la substitution nucléophile.⁴⁵ En effet, grâce à cette réaction, il est possible de former des fullerènes polyhalogénés ou polyhydroxylés, fullerènes généralement solubles dans l'eau. Les conditions expérimentales sont relativement plus difficiles et brutales que dans d'autres types de fonctionnalisation, mais les produits obtenus possèdent d'intéressantes propriétés et une réactivité particulière. Pour faire une halogénéation sur un fullerène, il est nécessaire d'exposer pendant très longtemps le C₆₀ à une pression forte de gaz comme le F₂ ou le H₂. Par la suite, en ajoutant un nucléophile et un catalyseur organique, il est possible d'effectuer la substitution nucléophile sur la cage du fullerène. Cependant, les règles de la substitution nucléophile sont quelque peu changées avec un fullerène. Effectivement, étant donné la forme de la cage du C₆₀, la substitution nucléophile de type 2 (S_N2) normale est géométriquement impossible. La S_N1 est aussi peu probable.³⁴ Le mécanisme est donc encore sujet à débat et plusieurs recherches sont effectuées afin de le déterminer précisément. Cette réaction présente elle aussi des avantages comme le peu de manipulations nécessaires. En effet, étant donné que la réaction nécessite une longue exposition à un halogène sous forme gazeuse, peu de manipulations sont nécessaires. Il est aussi possible d'introduire une grande variété de nucléophiles, ce qui permet d'obtenir plusieurs types de dérivés ayant des propriétés complètement différentes et qui dépendent de la nature du groupement nucléophile. La polyfonctionnalisation apporte cependant un désavantage de taille; la purification. En effet, le nombre de groupements insérés sur la cage du fullerène est très difficile à contrôler et peut varier de façon importante. L'obtention de produits purs ayant un nombre de groupements précis est donc très ardue. Présentement, la meilleure estimation du nombre de groupements provient de l'étude par spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).

L'encapsulation de métaux et diverses molécules dans la cage d'un fullerène est une technique de fonctionnalisation de plus en plus utilisée. Cette technique a mené à l'obtention d'endofullerènes ayant des propriétés des plus intéressantes et aux structures plutôt inhabituelles.⁵⁷ Généralement utilisée avec des fullerènes de plus grandes tailles (C₈₀ et plus), l'encapsulation de petites molécules et de métaux est aussi faisable avec le C₆₀.⁵⁸ Par utilisation d'un laser ou par ouverture chimique de la cage du C₆₀, il est possible

d'introduire des petites molécules comme H_2 ou He. Il est aussi possible d'introduire des métaux comme des lanthanides.⁵⁹ L'encapsulation, bien que coûteuse et ardue, possède un avantage très intéressant. En effet, étant donné que l'introduction de molécules à l'intérieur de la cage ne modifie pas la nature de cette dernière, il n'y a aucune perte d'électrons π et, par le fait même, les propriétés du C_{60} sous forme pristine sont conservées. C'est donc pour cette raison principale que la formation d'endofullerènes est une avenue très explorée dans la littérature.

Malgré plusieurs techniques de fonctionnalisation du C_{60} , beaucoup de recherches sont effectuées pour synthétiser de nouveaux dérivés ayant des propriétés diversifiées et optimales. Chaque type de fonctionnalisation mentionné auparavant possède des avantages et des inconvénients qui peuvent favoriser/défavoriser leur utilisation dans la modification de fullerènes. Généralement, les rendements de synthèse obtenus sont moyens (30 à 50 %) et la purification de ces composés nécessite des conditions difficiles (emploi de CS_2 ou *o*-dichlorobenzène). Il est cependant possible d'affirmer que la recherche dans la chimie des fullerènes est un domaine en plein essor et l'apparition de nouveaux dérivés de fullerènes se fera de plus en plus au cours des prochaines années. Plusieurs groupes de recherche ont d'ailleurs présenté différentes synthèses de nouveaux dérivés ayant de bonnes propriétés électroniques. Parmi ces nouveaux composés, un méthanofullerène semble voué à un avenir prometteur et possède des propriétés hors du commun.

1.5 Le PCBM et autres accepteurs d'électrons

Rapporté dans la littérature pour la première fois en 1995 par Wudl et al.²⁸, le phényl- C_{61} -butyricmethyl ester (PCBM) est un méthanofullerène très employé en électronique organique. Synthétisé à l'origine en vue d'application biologique, le PCBM présente de très bonnes propriétés de conductivité et de transport de charge. De plus, lorsque mélangé à un polymère de type *p* dans la phase active d'un dispositif photovoltaïque, il permet l'obtention d'une nanomorphologie quasi optimale, et ce, pour des raisons encore mal comprises.⁶⁰ Le PCBM est donc devenu, depuis sa découverte, un accepteur d'électrons de

choix dans les cellules solaires et ses propriétés sont, encore à ce jour, très difficile à évaluer avec un autre composé.

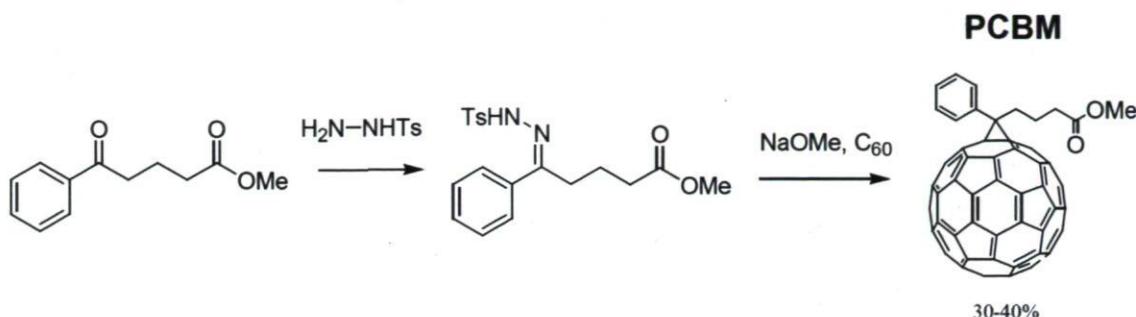


Figure 14. Synthèse du PCBM

Le PCBM provient d'une cyclopropanation entre un composé diazo et le C_{60} . Le choix des groupements périphériques est, à l'origine, purement dû à une facilité synthétique. En effet, le choix du groupement aromatique provient du fait qu'une cétone aromatique est très robuste et plus facile à obtenir que son équivalent aliphatique. De plus, l'hydrazone correspondante est beaucoup plus stable. Le choix de l'ester méthylique provient du fait que l'ester est une fonctionnalité ayant une bonne compatibilité avec le groupement fullerène. De plus, la longueur de chaîne à quatre atomes de carbones est pour la solubilité du produit final. D'un point de vue mécanistique et réactionnel, l'hydrazone est générée *in situ* en ajoutant une base à un mélange de cétone et d'hydrazine. Survient, par la suite, l'addition [4+2] pour former le méthanofullerène désiré. La synthèse du PCBM est donc une synthèse efficace du point de vue rapidité, efficacité et coût.

D'un point de vue électronique, le PCBM possède de très bonnes propriétés pour une utilisation en photovoltaïque.⁶¹ Le niveau énergétique de l'orbitale LUMO se situe vers -4.3 eV.¹⁹ Cela permet d'avoir un transfert électronique avec la plupart des polymères électro-donneurs car les orbitales LUMO sont rarement plus faibles que cette valeur. En ce qui concerne le niveau énergétique de l'orbitale HOMO du PCBM, il se situe entre -5,5 et -6,0 eV et la largeur de bande interdite est d'environ 2 eV. Il est cependant important de mentionner que plusieurs publications présentent des niveaux énergétiques différents pour le PCBM.^{14,17,19} De plus, malgré de bonnes propriétés électroniques et de mise en œuvre,

une modulation du niveau énergétique de la LUMO du PCBM est souhaitable. En effet, en augmentant le niveau de la LUMO de l'accepteur, il serait possible de rapprocher le niveau énergétique de celui du polymère donneur d'électrons jusqu'à la limite de 0,3 eV, limite du transfert électronique. Cela résulterait donc en une augmentation du V_{oc} du dispositif et, par le fait même, en une augmentation de l'efficacité quantique des piles solaires organiques. Plusieurs groupes de recherche se sont penchés d'ailleurs sur cette modulation et leurs travaux seront présentés.

Un premier groupe à avoir effectué des travaux de recherche sur la synthèse de nouveaux fullerènes et sur l'étude de leurs propriétés électroniques est celui de Prato et al.⁵⁰ Il est cependant important de mentionner que la recherche visait une hydrosolubilité du fullerène plutôt que des applications en cellules photovoltaïques. C'est dans cette optique que des sels de fulleropyrrolidinium ont été synthétisés par cycloaddition [3+2] (réaction de Prato). La structure de ces composés est présentée à la figure suivante.

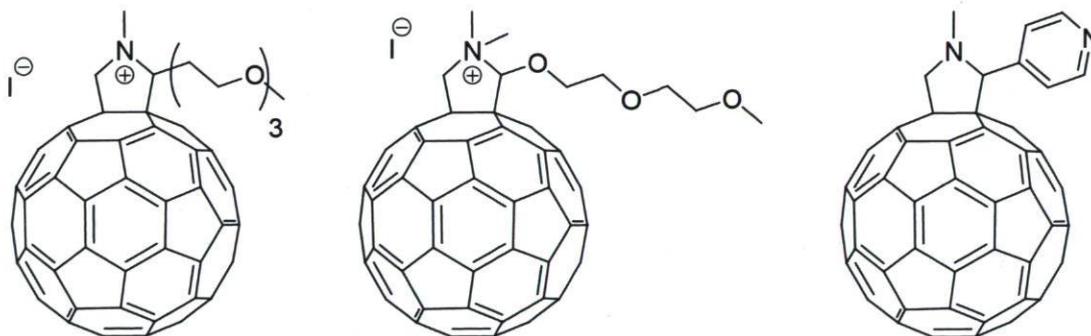


Figure 15. Sels de fulleropyrrolidinium

Ces sels de dérivés du C_{60} présentent d'intéressantes propriétés. Premièrement, la caractérisation par électrochimie montre des potentiels de réduction plus bas que le C_{60} . Ces dérivés permettent donc de pouvoir moduler les niveaux électroniques du fullerène, et ce, de manière assez importante (ΔE^{red} de 120 mV). Ces dérivés ont présenté une solubilité moyenne dans des solvants polaires comme le DMSO ou l'eau. Leur solubilité est cependant relativement faible dans les solvants organiques usuels comme le THF et le dichlorométhane. Malgré de bonnes modulations des potentiels de réduction, ces dérivés ne

peuvent et ne pourront donc pas être utilisés en photovoltaïque, car leur mise en œuvre dans les conditions standards de préparation serait difficile.

Afin de pouvoir utiliser un accepteur idéal dans les dispositifs photovoltaïques, le groupe de Fréchet et al. a synthétisé une nouvelle famille de fullerènes solubles fonctionnalisés par cycloaddition [4+2].⁶² Ces nouveaux dérivés ont comme particularité d'être fonctionnalisés avec différents groupements électrodonneurs et électro-attracteurs afin de pouvoir vérifier l'influence sur le niveau de la LUMO du fullerène.

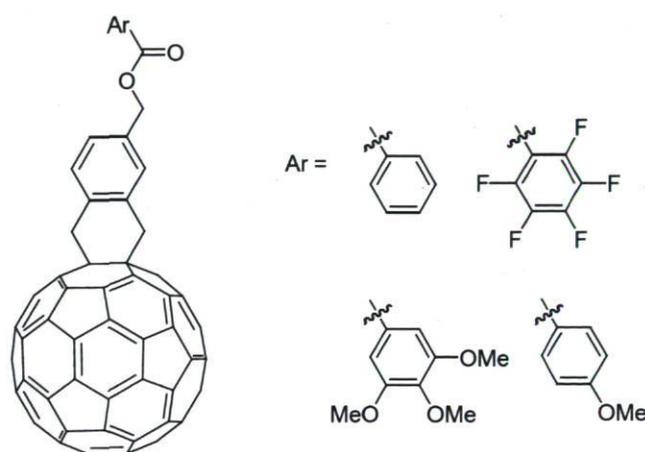


Figure 16. Dérivés dihydronaphtylester-C₆₀

Ces dérivés présentent une bonne solubilité (>30 mg/mL) dans les solvants organiques usuels. Cela facilite donc leur mise en œuvre avec un polymère π -conjugué de type *p*. Cependant, aucune caractérisation électrochimique n'a été faite sur les dérivés dihydronaphtylester afin de connaître précisément le niveau énergétique de la LUMO. Des dispositifs photovoltaïques ont été faits en utilisant ces fullerènes comme accepteurs et avec le P3HT comme matériau de type *p*. Avec le ratio optimal donneur/accepteur de 45 % p/p, les dispositifs ont présenté des tensions à circuit ouvert de l'ordre de 0,43 à 0,65 eV. Ces recherches ont aussi démontré que plus le fullerène porte de groupements électrodonneurs, plus le V_{oc} augmente, conséquence de l'augmentation de l'orbitale LUMO du dérivé. Les performances de conversion énergétique (4,5 %) n'ont cependant pas permis d'égaliser celle obtenue avec le PCBM.

Afin de moduler les propriétés électroniques du PCBM, une nouvelle stratégie a été utilisée par le groupe de Hummelen et al. en 2007.⁶³ Cette approche consiste à modifier certaines composantes du méthanofullerène tout en conservant les fonctionnalités principales. Effectivement, la synthèse de nouveaux dérivés du PCBM a été effectuée en changeant la composante aromatique par un benzène substitué avec divers groupements électro-donneurs et électro-accepteurs. De plus, la même méthode synthétique, soit la cycloaddition d'un composé diazo sur le C₆₀, a été utilisée pour des raisons de facilité synthétique et d'efficacité de la réaction.

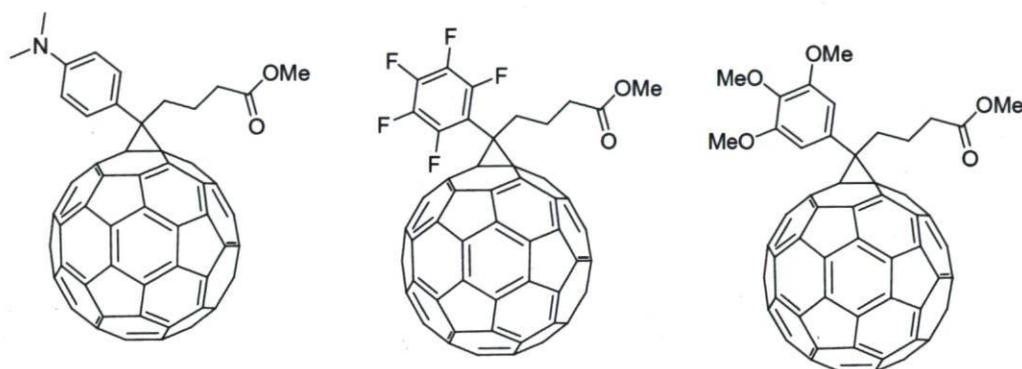


Figure 17. Méthanofullerènes dérivés du PCBM

En synthétisant une variété de ces dérivés, deux études systématiques sont possibles. Premièrement, il est possible d'étudier l'effet de groupements électrodonneurs et électro-accepteurs sur les propriétés du PCBM. Deuxièmement, il est possible de vérifier si une interaction à travers l'espace entre le groupement et le C₆₀ a lieu. En analysant les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique, une tendance est clairement visible. En effet, la présence d'atomes de fluor sur le cycle aromatique du PCBM cause une forte décroissance du potentiel de réduction. Cela indique donc, comme prévu par la théorie et vérifié précédemment dans la littérature, que la présence de groupement électro-attracteur diminue le niveau de la LUMO. Les potentiels de réduction sont cependant augmentés lorsque des groupements électrodonneurs sont ajoutés sur la molécule, ce qui concorde aussi avec la littérature. La position de ces groupements n'a pas d'impact direct sur la modulation de la LUMO. En effet, que l'on ajoute les groupements méthoxyle en position *ortho* ou *mé*ta, aucune modulation supplémentaire n'est observée. Il est donc possible de conclure que seul le nombre de groupements, et non leur position, a un effet sur les niveaux électroniques du

fullerène. De plus, le recouvrement entre le système π du C_{60} et la paire d'électrons libres de l'oxygène n'a pas lieu. Malgré le fait que les groupements introduits sur la partie aromatique du méthanofullerène influencent le niveau de la LUMO, les variations de potentiel de réduction sont très faibles (entre 59 et 85 mV) et, par conséquent, les nouveaux dérivés possèdent une orbitale LUMO de niveau semblable au PCBM. La solubilité des nouveaux dérivés est cependant très bonne dans les solvants organiques usuels et la mise en œuvre de dispositifs photovoltaïques a été effectuée avec, comme résultat, aucune augmentation significative du V_{oc} .

Toujours dans l'optique d'augmenter l'efficacité des piles solaires organiques en modulant les propriétés de l'accepteur d'électrons, Schuster et al. a effectué la synthèse de nouveaux fullerènes liés à une porphyrine.⁶⁴ Liés par chimie click à un fulleropyrrolidine, ces complexes ont l'avantage de pouvoir absorber une certaine fraction des photons incidents du spectre solaire grâce au groupement porphyrine. De plus, étant donné que ce dernier est un fort groupement électro-donneur, une augmentation du V_{oc} est prévue.

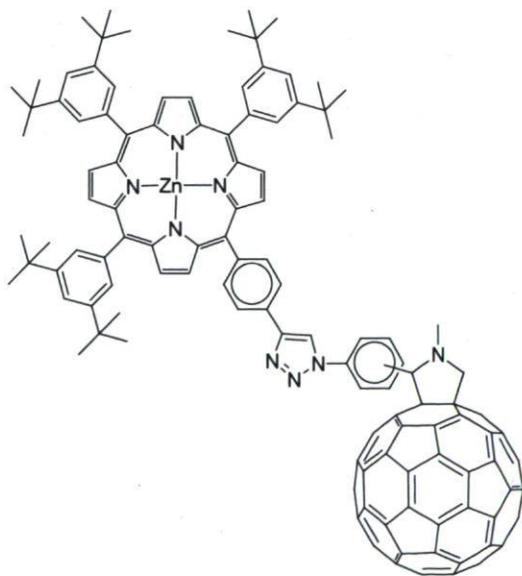


Figure 18. Complexe porphyrine- C_{60}

La synthèse de ce complexe a été effectuée par réaction de Prato et par chimie click afin d'unir les deux chromophores par un groupement triazole. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 30 à 35 %. Suite à l'analyse des spectres UV-Visible effectuées sur ces dérivés, il

a été possible de conclure qu'une interaction forte entre les deux chromophores a lieu. De plus, la porphyrine cause une forte croissance de l'absorption des photons. Une modélisation *in silico* a aussi été effectuée afin de connaître les distances intramoléculaires entre les deux chromophores. Cette distance est très courte, de l'ordre de 2,84 Å, ce qui confirme l'interaction entre les chromophores. Aucune mesure électrochimique n'a cependant été effectuée et aucun dispositif photovoltaïque n'a été réalisé.

Finalement, les plus récents progrès en matière d'accepteurs d'électrons ont été réalisés par le groupe de Drees et al.⁵⁹ Ces recherches s'effectuent sur des endofullerènes trimétalliques. Il a été démontré que l'incorporation d'ions métalliques dans une cage de fullerènes (dans ce cas-ci C₈₀) permet d'augmenter significativement les potentiels de réduction. L'augmentation du potentiel de réduction rapporté pour ce genre de dérivés est de l'ordre de 280 mV. L'orbitale LUMO de ces composés est donc nettement plus élevée que pour d'autres types de dérivés comme ceux présentés auparavant ainsi que pour des fullerènes ayant une cage « vide ». La synthèse des dérivés endofullerènes est effectuée par déposition de vapeur au laser. Une post-fonctionnalisation est cependant nécessaire afin de pouvoir obtenir des dérivés solubles et afin qu'une mise en œuvre en cellule photovoltaïque soit possible. Dans l'étude présentée, la fonctionnalisation a été effectuée de la même façon que pour le PCBM (cyclopropanation). Les dispositifs réalisés avec ces accepteurs ont présenté des V_{oc} de 810 mV pour une efficacité de conversion de 4,2 %. Malgré les résultats encourageants obtenus avec ces endofullerènes, les coûts de production et les difficultés synthétiques limitent l'emploi de tels accepteurs commercialement. En effet, étant donné que l'on doit utiliser des méthodes par laser, les coûts et le temps de fabrication sont augmentés de façon significative. De plus, le C₈₀ est, à la base, un fullerène dispendieux et difficile d'obtention avec une pureté optimale. En améliorant les méthodes de synthèse ainsi qu'en diminuant les coûts de production, ces dérivés représentent cependant une avenue intéressante dans le futur pour la mise en œuvre de dispositifs de piles solaires ayant des efficacités de conversion supérieures à 10 %.

À la lumière des résultats obtenus lors de ces travaux sur la modulation des propriétés électroniques du C₆₀ et sur la synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons dans les

dispositifs photovoltaïques, il est possible de voir que la modulation est difficile. En effet, en ajoutant des groupements électrodonneurs ou électro-accepteurs ou en utilisant différents types de fonctionnalisation, les modulations des potentiels de réduction sont souvent très minimes et ne permettent pas d'obtenir des niveaux électroniques de la LUMO optimaux. Cela provient du fait que tous les types de fullerènes utilisés possèdent souvent des caractéristiques nuisant à la conjugaison du système π comme, par exemple, la présence de plusieurs carbones hybridés sp^3 .⁶⁵ De plus, l'obtention de nouveaux accepteurs d'électrons aux propriétés intéressantes mène souvent à une solubilité réduite et/ou à une mise en œuvre plus difficile. Cela illustre donc la nécessité de développer une stratégie de synthèse de nouveaux accepteurs qui permet une bonne modulation des niveaux d'énergie tout en conservant les propriétés du fullerène C_{60} .

1.6 Objectifs du projet et approche utilisée

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est d'effectuer la synthèse de nouveaux dérivés du C_{60} ayant une orbitale LUMO optimale pour utilisation en cellule photovoltaïque. En utilisant une approche différente que celles présentées dans la littérature, une modulation des propriétés électroniques du fullerène est visée. De plus, les dérivés synthétisés devront présenter une bonne solubilité dans les divers solvants usuels afin de favoriser la mise en œuvre des dispositifs. Un autre objectif de ce projet est de développer une variété d'accepteurs pour une optimisation de polymère. Cela signifie que différents accepteurs seront synthétisés pour différents polymères. Il sera donc possible d'utiliser ces accepteurs avec des polymères jugés non optimaux pour les piles solaires parce qu'ils ont des LUMO trop basses ou trop hautes par rapport au PCBM. Cela permettra donc une certaine réévaluation de ces polymères, toujours en ayant comme point de mire l'augmentation de l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité. Finalement, un troisième objectif est d'effectuer une série de calculs théoriques afin de prévoir les niveaux électroniques des nouveaux dérivés. Cela pourra donc permettre le développement d'une stratégie théorique de conception d'accepteurs d'électrons. Il sera aussi possible de comparer les propriétés électroniques théoriques et expérimentales des nouveaux

accepteurs ainsi que connaître l'effet que peuvent avoir différents substituants sur ces propriétés.

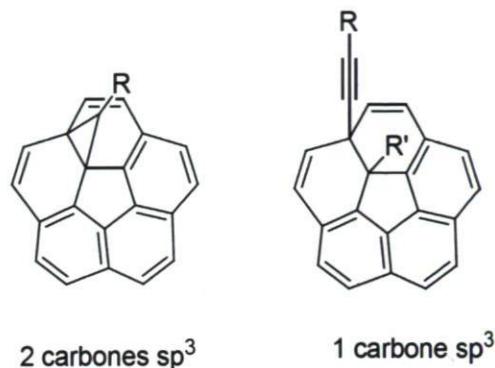


Figure 19. Comparaison entre le lien cyclopropane et alcyne

Afin de parvenir à ces objectifs, l'approche de fonctionnalisation du C_{60} par addition nucléophile d'un carbone acétylénique sera utilisée.^{44,66} Les nouveaux dérivés du C_{60} porteront donc un lien alcyne qui permettra une modulation plus importante des propriétés. L'approche utilisée présente plusieurs avantages. Premièrement, la synthèse des dérivés s'effectue de façon rapide, car la réaction s'effectue en peu d'étapes. De plus, étant donné que la synthèse d'alcyne se fait par réaction de couplage de Sonogashira, l'utilisation de plusieurs précurseurs commerciaux est possible ce qui augmente les possibilités de dérivés synthétisables. Généralement, les rendements obtenus lors de cette réaction sont bons (80-90%) et la purification des produits se fait simplement par chromatographie liquide sur gel de silice standard. D'un point de vue modulation, la fonctionnalisation par carbone nucléophile permet une meilleure conjugaison entre un groupement périphérique et la cage du fullerène car le lien alcyne ne contient qu'un carbone sp^3 . La modulation devrait donc être plus facile et plus efficace. De plus, étant donné qu'il y a possibilité d'inclure un autre groupement lors de la neutralisation de l'anion formé lors de l'addition nucléophile, une modulation supplémentaire est possible et la variété de dérivés synthétisables en est augmentée.

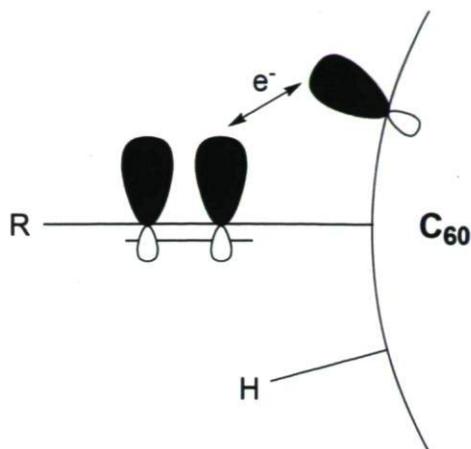


Figure 20. Périconjugaison entre un alcyne et le C_{60}

Finalement, la présence d'un lien alcyne près de la cage du fullerène met en jeu une interaction supplémentaire, appelée périconjugaison.⁶⁷ Cela consiste en un recouvrement orbitalaire entre le lien alcyne et le système π du C_{60} . Ce recouvrement devient possible car il y a accroissement du système de délocalisation des électrons π . Cette interaction pourra permettre aussi de modifier le niveau énergétique de l'orbitale LUMO. L'approche utilisée est donc une approche permettant une modulation directe et possible à travers le lien alcyne et à travers l'espace. Il sera aussi possible de déterminer plusieurs paramètres influençant les propriétés électroniques de l'accepteur comme la force du groupement attaché au fullerène à donner ou arracher des électrons et les interactions à travers l'espace.

2. Méthodes expérimentales

2.1 Spectrométrie de masse haute résolution (HRMS)

Les spectres de masse haute résolution ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Agilent 6210 MS-TOF équipé d'une source d'ionisation ESI ou APPI. Les spectres ont été pris par Dr. Dominic Thibeault.

2.2 Résonance magnétique nucléaire en solution (RMN)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Varian Inova AS400 (fréquence de 400 MHz). Le solvant deutéré utilisé est toujours le chloroforme-*d* ou un mélange chloroforme-*d* et disulfure de carbone dans un rapport 1 :1. Les déplacements chimiques (δ) sont rapportés en ppm par rapport à un standard interne, le tétraméthylsilane. Les signaux sont rapportés comme m (multiplet), s (singulet), d (doublet), dd (doublet de doublets), t (triplet), q (quadruplet) et br s (large singulet). Les constantes de couplage sont rapportées en hertz (Hz).

2.3 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 500 et du chloroforme de grade ACS a été utilisé pour tous les spectres. L'échantillon était contenu dans une cellule de quartz ayant un parcours optique de 1 cm.

2.4 Voltampérométrie cyclique

Les cyclovoltamogrammes des dérivés du C₆₀ ont été enregistrés sur un appareil Epsilon de Bioanalytical Systems. Une électrode de travail et une contre-électrode de platine ont été utilisées ainsi qu'une électrode de référence Ag/AgCl. Tous les potentiels sont donnés par

rapport à la référence Ag/AgCl. Une solution 0,1 M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6) dans un mélange 4:1 d'orthodichlorobenzène et acétonitrile a été utilisée comme électrolyte. Les potentiels ont été normalisés par rapport au ferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), utilisé comme standard interne pour la détermination des potentiels de réduction. L'électrolyte a été bullé avec de l'argon pendant environ 5 minutes avant d'être utilisé. La vitesse de balayage utilisée dans toutes les prises de cyclovoltammogrammes est de 100 mV/s.

2.5 Calculs par la fonctionnelle de la densité (DFT)

La géométrie des dérivés de fullerène a été optimisée à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des conformations trans pour toutes les chaînes alkyles ont été adoptées et la base de calculs 6-31G(d) a été utilisée. L'évaluation des moments dipolaires ainsi que des valeurs énergétiques de LUMO a été réalisée par la méthode 6-311+G (d, p). Tous les calculs ont été réalisés avec l'hybride de fonctionnelle B3LYP, qui inclue les fonctionnelle de Lee, Yang et Parr pour la partie corrélation et les trois paramètres de Becke. Le code Gaussian 03 a été utilisé. Les calculs DFT ont été effectués par l'équipe du professeur Gregory D. Scholes de l'Université de Toronto

3. Synthèse et caractérisation de nouveaux dérivés alcyniques du C₆₀

3.1 Objectifs

L'objectif principal de ce projet est la synthèse et la caractérisation de nouveaux dérivés du C₆₀ portant un lien alcynique. Une modulation de l'orbitale LUMO du fullerène est souhaitable pour une utilisation en dispositifs photovoltaïques. Afin de moduler les propriétés électroniques du C₆₀, différents groupements électro-donneurs et électro-accepteurs ainsi que divers groupements secondaires seront ajoutés sur le fullerène afin de pouvoir étudier leur influence sur les propriétés électroniques de ce dernier. Le chapitre comporte, en premier lieu, une section décrivant la synthèse des alcynes ainsi que la synthèse des nouveaux dérivés. De plus, il sera aussi question de l'optimisation faite sur la réaction d'éthynylation, réaction au cœur de la synthèse des nouveaux accepteurs. En deuxième lieu, une section portera sur la caractérisation des dérivés effectuée par DFT et par électrochimie. Finalement, il sera question des résultats préliminaires obtenus en dispositifs de piles solaires organiques.

3.2 Synthèse

Afin de pouvoir étudier l'influence de divers groupements liés au C₆₀ par lien alcynique sur les niveaux électroniques du fullerène, la synthèse d'alcynes terminaux est nécessaire. Ces alcynes terminaux sont ensuite liés au fullerène par réaction d'éthynylation. Un contrôle rigoureux de cette réaction a d'ailleurs été effectué afin d'obtenir les conditions optimales de formation des dérivés alcyniques.

3.2.1 Synthèse des alcynes terminaux

La synthèse des alcynes terminaux qui seront couplés au C₆₀ a été effectuée par réaction de couplage de Sonogashira.^{68,69} Cette réaction nécessite l'emploi d'un catalyseur de palladium qui permet le couplage d'un alcyne terminal à un halogénure aromatique qui peut

être obtenu commercialement. Le mécanisme catalytique de la réaction de Sonogashira est présenté à la figure suivante.

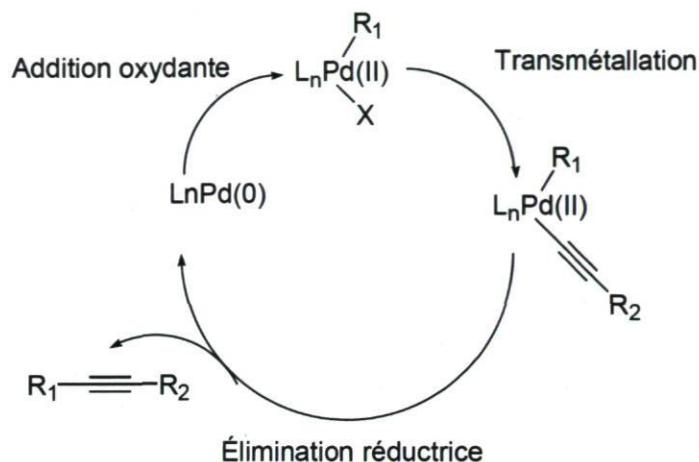


Figure 21. Mécanisme de la réaction de Sonogashira

La réaction de Sonogashira s'effectue en trois étapes principales, soit l'addition oxydante, la transmétallation et l'élimination réductrice. En mettant un catalyseur de palladium 0 en présence d'un halogénure, il y a insertion du palladium entre l'halogène et le carbone voisin. Le palladium passe d'un état d'oxydation 0 à un état d'oxydation 2. Lorsque le complexe rencontre un organocuprate d'alcyne (généralisé *in situ*), l'halogène est substitué par un carbone; c'est la transmétallation. Par la suite, le palladium s'élimine pour former le produit de couplage carbone-carbone désiré. La réaction de Sonogashira présente plusieurs avantages intéressants qui justifient son utilisation dans le cadre de ce projet. Premièrement, la vaste gamme d'halogénures commerciaux permet la synthèse d'une large gamme de produits. La synthèse de plusieurs dérivés est donc facilement réalisable ainsi que l'étude de plusieurs types de substituants. De plus, les rendements de synthèse sont généralement très bons ce qui permet l'obtention de bonnes quantités d'alcyne terminaux. La purification des milieux réactionnels est aussi facilitée due au fait que peu de produits secondaires sont formés pendant la réaction. Finalement, la réaction nécessite peu de réactifs en quantités stœchiométriques, ce qui en fait une réaction relativement peu coûteuse. Grâce à ces avantages, le couplage de Sonogashira est une méthodologie de choix pour la synthèse d'alcyne terminaux.

Dans le cadre de ce projet, la réaction de Sonogashira a été utilisée afin d'effectuer la synthèse d'alcynes terminaux portant des groupements électro-donneurs et électro-accepteurs. Le choix des groupements s'explique par la facilité synthétique et par les similarités structurales avec certains polymères de type *p*. La synthèse d'alcynes avec des groupements phényles portant des hétéroatomes (N, O) a été faite, car le groupement phényle peut être facilement fonctionnalisé à différentes positions. Dans ce cas, des chaînes alkyles ont été ajoutées sur les hétéroatomes afin d'augmenter l'effet inductif et d'augmenter la solubilité des dérivés finaux. La synthèse d'alcynes portant des groupements thiophène et carbazole a aussi été effectuée, car ces groupements sont d'importants synthons dans la chimie des semi-conducteurs organiques, spécialement dans la chimie des polymères conjugués. Le schéma de synthèse des alcynes terminaux est présenté dans la figure suivante.

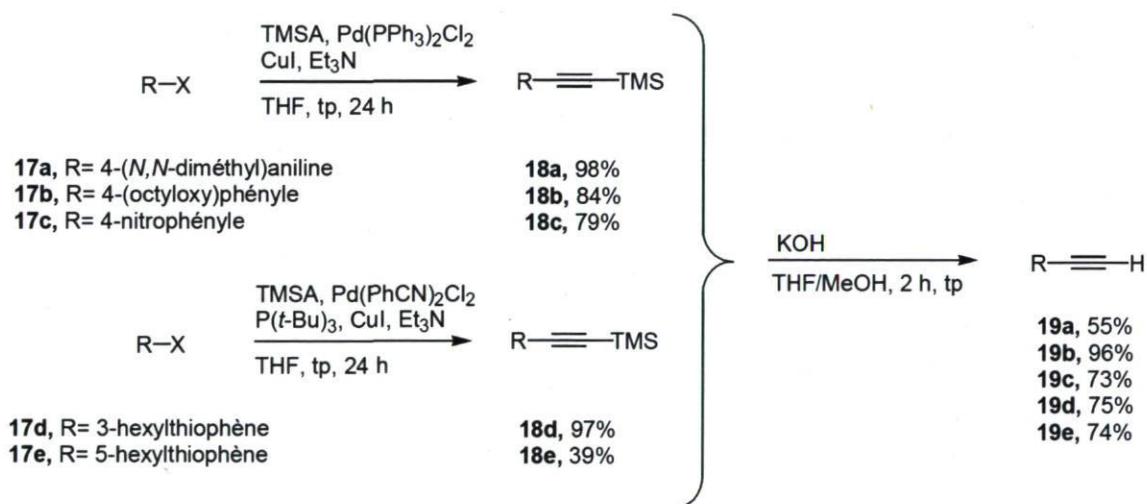


Figure 22. Schéma réactionnel pour la synthèse des alcynes terminaux

On débute la synthèse en effectuant un couplage de Sonogashira sur différents halogénures aromatiques substitués du groupement sélectionné. Ces halogénures proviennent de sources commerciales ou leur synthèse est effectuée en suivant des protocoles connus.^{70,71} Dans le cas des dérivés thiophènes, une procédure de couplage de Sonogashira différente a été utilisée, car les bromures sont moins réactifs que les iodures.⁷² Le catalyseur utilisé est le $\text{Pd(PhCN)}_2\text{Cl}_2$ avec, comme ligand, $\text{P}(t\text{-Bu})_3$. Cette procédure a l'avantage de donner de bons rendements, et ce, à température ambiante. Effectivement, pour faire réagir un

bromure d'aryle dans des conditions standards de Sonogashira, une température élevée est nécessaire ce qui mène à la formation de plusieurs produits secondaires indésirables. Les couplages de Sonogashira ont été effectués avec le triméthylsilyl acétylène. Cet alcyne a l'avantage d'être volatil, ce qui permet de l'éliminer facilement du milieu réactionnel en évaporant sous pression réduite. De plus, cet alcyne est disponible commercialement et son utilisation ne nécessite pas de traitements subséquents. Les rendements de synthèse des alcynes protégés sont de 39 à 98 %. Le couplage de Sonogashira permet donc généralement l'obtention de ces alcynes avec de bons rendements. Dans le cas de l'alcyne **17e**, le faible rendement de réaction peut s'expliquer par le fait que la solubilité de l'alcyne n'est pas très bonne dans les éluants de chromatographie. Une adsorption irréversible a donc eu lieu sur la phase stationnaire de silice, résultant en une perte considérable de produit. Néanmoins, aucune optimisation des conditions de purification n'a été faite étant donné que les masses obtenues suffisaient pour la poursuite du schéma synthétique.

Suite à l'obtention des alcynes protégés par un groupement TMS, une déprotection à l'aide d'hydroxyde de potassium est effectuée. Le groupement TMS est un groupement fortement labile en milieu basique ce qui permet une déprotection rapide et relativement propre. Les rendements de synthèse obtenus varient entre 55 et 96 %. Encore une fois, la solubilité des produits de déprotection ainsi que leur stabilité peut expliquer les variations dans les rendements. En effet, tout comme lors de la purification de l'alcyne **17e**, les alcynes déprotégés sont moins solubles que leurs précurseurs silylés. De plus, il est bien connu que les alcynes déprotégés tendent à s'oxyder rapidement à l'air pour former différents sous-produits. Le composé **19a** a été obtenu avec un rendement moyen (55 %), car le composé se décompose rapidement lors de la purification par chromatographie sur gel de silice. Dans le cas de la synthèse de l'alcyne portant un groupement carbazole, une voie de synthèse différente a dû être utilisée afin de parvenir à l'obtention du produit désiré. La voie de synthèse employée est représentée à la figure 22.

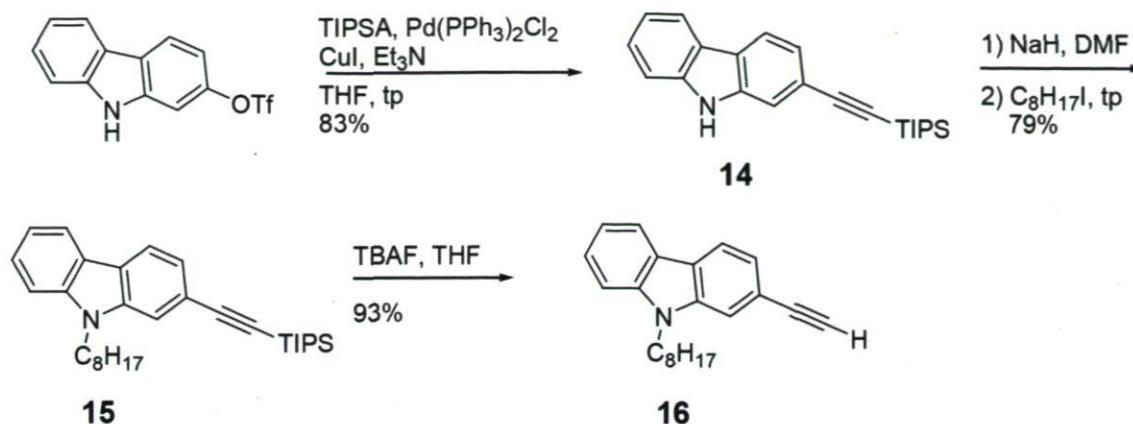


Figure 23. Schéma de synthèse du composé **16**

Dans le cas de la synthèse du composé **16**, plusieurs modifications ont dû être effectuées. Premièrement, étant donné qu'une réaction d'alkylation en milieu basique est nécessaire, on ne peut utiliser le groupement TMS comme groupement protecteur de l'alcyne. En effet, le groupement TMS est très labile en milieu basique ce qui entraîne une déprotection *in situ* qui peut mener à la formation de sous-produits non-désirés. Un couplage de Sonogashira avec le triisopropylsilyle acétylène a donc été privilégié. Il est important de mentionner que l'alkylation suivie du couplage carbone-carbone a été tentée, et ce, sans succès. Plusieurs produits secondaires ont été obtenus résultant en un milieu réactionnel difficile à purifier. Le couplage de Sonogashira a donc été effectué avant l'alkylation avec un rendement de l'ordre de 83 %. Suite au couplage de TIPSA au carbazole de départ, une alkylation en milieu basique (NaH) avec l'iodooctane a été conduite dans le DMF avec un rendement de 79 %. Suite à l'obtention du composé **15**, une déprotection avec le fluorure de tétrabutylammonium (TBAF) dans le THF a été faite pour obtenir l'alcyne déprotégé désiré avec un excellent rendement de 93 %.

3.2.2 Optimisation de la réaction d'éthynylation du C₆₀

La synthèse des nouveaux dérivés du C₆₀ a été effectuée par la réaction d'éthynylation. Cette réaction a été utilisée pour la première fois par le groupe de Diederich et al.⁴⁴ et par le groupe de Komatsu et al.^{55,66} Dans le cadre de ce projet, une procédure différente utilisée abondamment par le groupe de Tour et al.^{54,73,74} a été utilisée, car cette méthode est plus

facile et mène à l'obtention de dérivés alcyamiques de fullerène dans de bons rendements. La procédure a cependant dû être modifiée et optimisée, car la réaction ne fonctionnait pas avec le type de dérivés désirés. En effet, en utilisant la procédure originale du groupe de Tour, aucune réaction ne se produisait et/ou plusieurs produits secondaires indésirables étaient formés.

La procédure originale requiert un excès de C_{60} (2 équivalents par alcynes terminaux) et une agitation avec ultrasons d'une durée de trois heures. Par la suite, on ajoute le LHMDS sur une période de 5 à 15 minutes au mélange réactionnel. Lorsque le milieu réactionnel passe du brun au vert (signe que l'anion C_{60}^- est formé), on laisse réagir pendant 30 minutes et l'on désactive la réaction à l'aide d'un électrophile comme H^+ ou MeI. On laisse ensuite agiter la réaction 90 minutes supplémentaires. Il est ensuite possible d'évaporer les solvants sous pression réduite et de purifier le mélange brut. La réaction d'éthynylation générale utilisée par le groupe de Tour est présentée à la figure suivante.⁵⁴

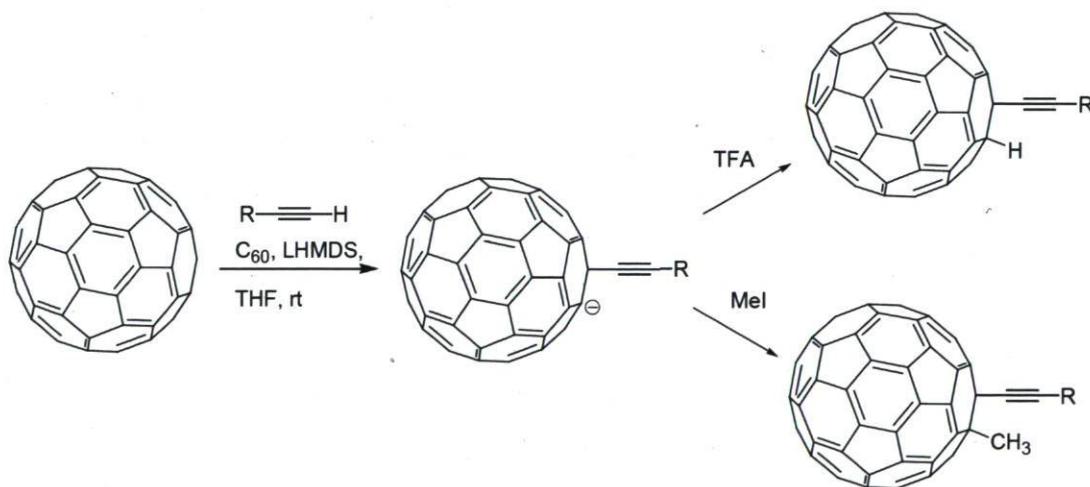
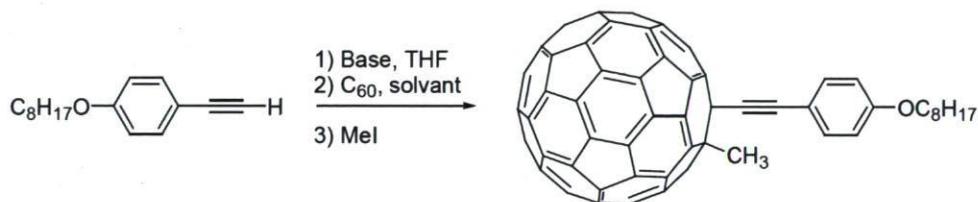


Figure 24. Méthode d'éthynylation *in situ*

Tout d'abord, il est important de mentionner que la synthèse de dérivés simples portant des substituants triméthylsilyle ou n-hexyle a été tentée, mais rapidement abandonnée, car les différences de polarité entre ces derniers et le C_{60} étaient trop faibles pour permettre une purification par colonne chromatographique. Les tentatives d'éthynylation ont donc été faites avec l'alcyne **19b**, car la synthèse du produit est rapide et permet l'obtention d'une bonne quantité de produits avec des rendements excellents. De plus, le produit formé présente une bonne différence de rétention sur colonne ce qui facilite la purification. La

procédure d'éthylation *in situ* a été tentée sans aucune modification. Le groupement méthyle a été choisi comme désactivant étant donné sa plus grande stabilité que le proton. Avec la procédure originale, l'obtention du produit désiré n'a pu être possible. En effet, malgré le fait que l'anion C_{60}^- était formé, le MeI ne parvenait pas à désactiver la réaction et l'obtention d'aucun produit n'a pu être observée. Nous avons donc tenté de remédier à la situation en utilisant une seconde procédure. Avec *n*-BuLi, on forme l'acétylure de lithium avant la formation de l'anion. On ajoute ensuite cet acétylure au ballon contenant le C_{60} et le toluène. Malheureusement, dans ce cas, aucun produit n'a été formé, mais la disparition de l'alcyne de départ a pu être confirmée par RMN en phase liquide. Cette disparition de l'alcyne de départ peut provenir du fait qu'un couplage de type Glaiser entre les alcynes terminaux peut se produire étant donné que l'on chauffe le milieu réactionnel dans le toluène à reflux. De plus, lors de l'ajout de MeI, aucun changement de couleur n'est survenu, ce qui indique une désactivation lente de l'anion et ce qui peut expliquer aussi la présence de produits secondaires après une nuit d'agitation du milieu réactionnel.



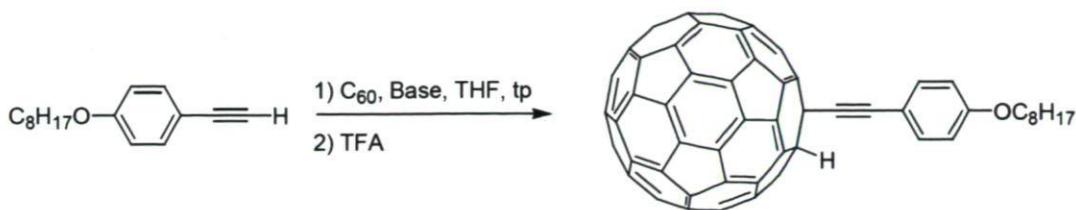
Tentative	Base	Solvant	Température d'ajout	Rendement
1	LHMDS	THF	25°C	n.d
2	LHMDS	Toluène	0°C	n.d
3	<i>n</i> -BuLi	Toluène	0°C	n.d
4	<i>n</i> -BuLi	THF	0°C	21%

Figure 25. Tentatives d'éthylation du C_{60} avec **19b** et CH_3 comme électrophile

Afin de vérifier si la base utilisée lors de la réaction d'éthylation était responsable des échecs précédents, le LHMDS a été utilisé pour remplacer le *n*-BuLi. Le milieu réactionnel a également été chauffé dans le toluène à reflux pour favoriser la solubilité du fullerène. Encore une fois, la formation de dérivés alcyniques du C_{60} n'a pu être observée. La formation de ces dérivés ne dépend donc pas de la base utilisée. Une dernière tentative de synthèse du dérivé désiré a été tentée en prenant des éléments de la procédure d'éthylation de Komatsu et de Tour.^{54,66} Le *n*-Buli a été utilisé afin de générer l'acétylure

correspondant dans le THF. Cet acétylure a ensuite été ajouté dans un milieu contenant le fullerène dans le THF (pré agité par ultrasons). Le MeI a aussi été utilisé comme désactivant et, contrairement aux attentes, le dérivé alcyne désiré a été obtenu avec un rendement de 21 %. Cependant, la faible masse de produit obtenue après purification par chromatographie sur gel de silice n'a pas permis l'étude des propriétés électroniques de ce composé.

Suite aux difficultés rencontrées lors de la synthèse du dérivé ayant un méthyle comme groupement secondaire, la synthèse de dérivés protonnés a été tentée. En effet, l'acide trifluoroacétique (TFA) permet une désactivation de l'anion C_{60}^- beaucoup plus rapide et est facilement éliminé du milieu de réaction par évaporation. La procédure originale d'éthynylation a donc été tentée avec le composé **19b** et le C_{60} . L'alcyne terminal a cependant été utilisé en excès pour faciliter la purification finale et pour économiser le C_{60} , réactif plus coûteux. En utilisant LHMDS comme base, l'acétylure a été généré *in situ* dans le THF. Le TFA a ensuite été ajouté au milieu réactionnel après 30 minutes pour désactiver l'anion. Il a été possible de récolter le produit brut **2** avec un rendement de 28 %. Cependant, la purification du produit n'a pu être achevée, car des produits secondaires et des traces de C_{60} non réagit étaient encore présent. Les produits secondaires sont principalement l'alcyne terminal ainsi que des produits de couplage de Glaiser. Une autre tentative a ensuite été tentée en utilisant la méthode développée par Komatsu et al.⁶⁶ Le *n*-BuLi a été pris comme base et l'acétylure a été synthétisé en excès avant que l'on ait formé l'anion. Malgré la formation du produit désiré, le même problème de purification a été observé.



Tentative	Réactif en excès	Base	Rendement
1	C ₆₀	<i>n</i> -BuLi	n.d
2	C ₆₀	LHMDS	60%
3	19b	LHMDS	n.d

Figure 26. Tentatives de synthèse du composé **2**

De manière générale, les tentatives d'éthynylation du C₆₀ présentées jusqu'à maintenant n'ont pas fonctionné pour plusieurs raisons. Premièrement, en utilisant des acétylènes simples, comme le TMSA ou le 1-octyne, les facteurs de rétention sur colonne chromatographique sont trop semblables avec le fullerène de départ pour permettre une séparation efficace des produits. Lorsqu'on utilise la procédure de Komatsu et al., le fait de chauffer le milieu réactionnel dans le toluène à reflux favorise la formation de couplage de Glaiser entre les alcynes terminaux. Lorsqu'on tente cette même procédure dans un solvant comme le THF et à température ambiante, aucun produit de réaction n'est obtenu. En utilisant la procédure d'éthynylation *in situ*, la désactivation de l'anion C₆₀⁻ par un électrophile comme le MeI est trop lente, ce qui favorise l'apparition de produits secondaires non caractérisés dans le milieu réactionnel. De plus, le mélange de ces procédures mène encore une fois à l'échec de la réaction. Cependant, étant donné que la réaction d'éthynylation *in situ* avec LHMDS est plus rapide, plus facile et moins coûteuse que la procédure de Komatsu et al., une optimisation des paramètres de réaction comme l'agitation du milieu réactionnel, la température de réaction, l'utilisation d'un réactif en excès ainsi que le temps d'agitation avant désactivation a été faite.

Étant donné que la réaction est faite en milieu hautement dilué pour favoriser la solvation du C₆₀, une agitation très forte doit être utilisée. De cette façon, les contacts rapides entre l'alcyne terminal et le fullerène sont favorisés et, par le fait même, l'apparition de certains produits secondaires est défavorisée. Les températures de réaction et d'ajout des réactifs

sont aussi des paramètres très importants. Il est impératif de ne pas agiter le milieu réactionnel à haute température pour empêcher la formation de produit de couplage de Glaiser qui diminue le rendement radicalement. Le temps d'agitation de l'anion C_{60}^- est le paramètre de réaction le plus important. Dans la procédure originale, l'anion est agité de 30 à 90 minutes avant d'être désactivé par un électrophile. Cependant, lors de tous les essais, une dégradation se produisait pendant ce temps d'agitation. L'anion a donc été agité seulement 5 minutes avant d'être désactivé par TFA, résultant en l'obtention du bon produit en quantité beaucoup plus appréciable. Il est donc possible de conclure qu'une fois l'anion formé suite à l'addition de LHMDS au milieu réactionnel, il est important d'immédiatement ajouter l'électrophile au milieu réactionnel. Finalement, la purification du produit ainsi que l'élimination des produits de couplage de Glaiser est beaucoup plus facile lorsqu'on utilise le C_{60} en excès par rapport à l'alcyne terminal. En appliquant ces nouveaux paramètres de réaction, il a été possible d'obtenir le composé **2** avec un excellent rendement de 60 %, ce qui est légèrement supérieur aux rendements généralement observés dans la littérature. Nous avons donc appliqué la réaction d'éthynylation optimisée avec le C_{60} et les alcynes synthétisés préalablement pour effectuer la synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons et c'est dont il sera question dans la section suivante.

3.2.3 Synthèse des dérivés alcyamiques de C_{60}

Suite à l'obtention de différents alcynes terminaux par couplage de Sonogashira, il a été possible d'effectuer la synthèse de six nouveaux dérivés alcyamiques du C_{60} . Par l'étude de ses nouveaux dérivés, il est possible de vérifier l'influence de certains paramètres sur les niveaux électroniques de l'orbitale LUMO du fullerène comme, par exemple, la force du groupement électro-donneur attaché. La réaction d'éthynylation a été réalisée avec les conditions optimales déterminées dans lors des travaux antérieurs. Afin de bien disperser le C_{60} , ce-dernier a été mis en excès dans le THF et agité pendant trois heures sous ultrasons. Par la suite, l'alcyne terminal a été ajouté et le milieu réactionnel a été fortement agité. Le LHMDS a été ajouté sur une période de deux à trois minutes et l'anion C_{60}^- formé a immédiatement été désactivé avec TFA. Par la suite, le milieu réactionnel a été évaporé sous pression réduite, dilué avec CH_2Cl_2 , filtré sous vide et les solvants ont été évaporés de nouveau sous pression réduite. Il a donc été possible d'obtenir six nouveaux dérivés avec

des rendements allant de faibles à très bon, et ce, avec un bon degré de pureté (sans traces de C_{60} non réagit). Un schéma résumant les conditions de synthèse ainsi que les dérivés obtenus est présenté à la figure suivante.

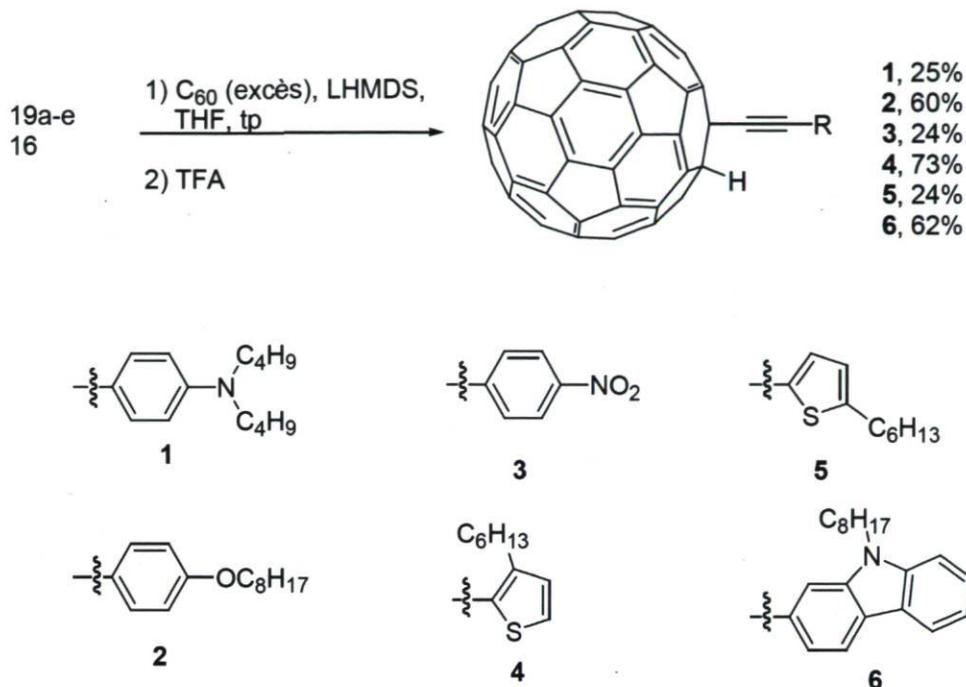


Figure 27. Synthèse des dérivés alcyniques du C_{60} (composés 1 à 6)

En ce qui concerne la purification des produits, une pré-adsorption sur silice a été réalisée avec le milieu réactionnel brut. Cette méthode a pour but de favoriser la solubilité des produits dans l'éluant de chromatographie et, par le fait même, de défavoriser l'adsorption irréversible sur la silice de la colonne. La purification des produits a été conduite par colonne de chromatographie sur silice avec un mélange hexanes/ CS_2 contrairement au système hexanes/toluène généralement utilisé dans la littérature. Ce système favorise la solubilité du fullerène et a permis l'obtention des produits de façon pure et sans traces de C_{60} . De plus, le système peut être facilement évaporé sous pression réduite contrairement à d'autres types d'éluant comme le toluène dont il est très difficile de se débarrasser complètement. L'utilisation de CS_2 possède cependant un désavantage de taille, soit la mauvaise odeur et la toxicité, ce qui rend son utilisation plus complexe. Pour ce qui est des rendements de réactions, ils dépendent grandement des substrats employés. En effet, les rendements varient de 24 à 73 %, ce qui représente un large écart et ceci peut être expliqué

par certains facteurs. Premièrement, la solubilité du produit est très importante pour l'obtention de bons rendements. Dans certains cas, comme pour les dérivés **1,3** et **5**, la solubilité du dérivé est très mauvaise dans les solvants usuels. Cela entraîne donc une adsorption irréversible sur la colonne ce qui empêche la récolte de la totalité du produit et, par le fait même, diminue le rendement global de la réaction d'éthynylation pour ces produits. Il est intéressant de comparer les dérivés **4** et **5** qui diffèrent seulement par la position de la chaîne hexyle sur l'hétérocycle thiophène. Malgré le fait que la différence structurale entre les deux composés est faible, le rendement obtenu pour le dérivé **4** est de beaucoup supérieur au rendement de réaction pour le composé **5**. Comme mentionné préalablement, c'est la faible solubilité du dérivé **5**, beaucoup plus faible que son régioisomère, qui est responsable de cette différence. Cependant, de façon générale, la réaction d'éthynylation mène à de bons rendements qui surclassent légèrement ceux parus antérieurement dans la littérature. Cela peut s'expliquer par le contrôle rigoureux des paramètres lors de la réaction et par toutes les tentatives d'optimisation de la réaction d'éthynylation qui ont été faites.

Les dérivés synthétisés ont tous, comme groupement secondaire, un proton. Le proton a été choisi parce que les dérivés protonnés sont beaucoup plus rapides et faciles à synthétiser que leurs analogues portant différents électrophiles. Une substitution du proton a cependant été tentée sur le dérivé **6** afin d'étudier l'effet d'un groupement secondaire différent d'un proton sur les propriétés électroniques du fullerène. Pour ce faire, le composé **6** a été dissout dans le THF et LHMDS a été ajouté à la solution pour reformer l'anion C_{60}^- . Par la suite, un groupement électrophile différent, le chlorure de benzoyle, a été ajouté au milieu réactionnel qui est agité pendant une nuit. On utilise ensuite la même procédure de purification que pour les autres dérivés synthétisés. Le dérivé **13** a été obtenu avec un rendement de 22 %, ce qui est plus faible que pour la synthèse des dérivés protonnés. Cela peut s'expliquer par le fait que la réaction de substitution entraîne la formation de sous-produits polaires dans le milieu réactionnel. Ces produits n'ont cependant pas été caractérisés.

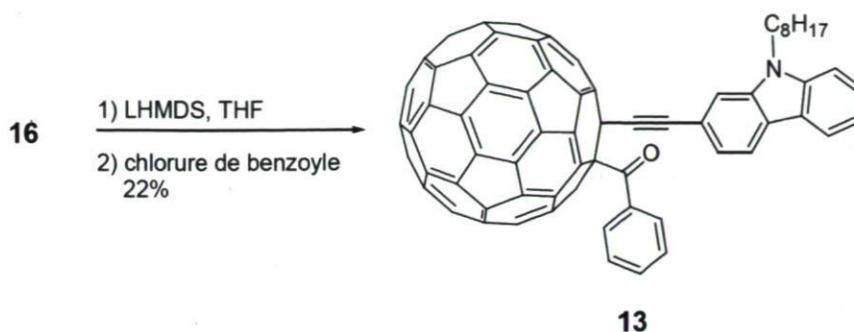


Figure 28. Synthèse du dérivé **13**

La réaction d'éthynylation du C_{60} a donc permis d'obtenir sept dérivés alcyniques du C_{60} avec des rendements allant de faibles à excellents. Tous récoltés sous la forme d'une poudre brune amorphe, ces dérivés présentent, pour la majorité des cas, une solubilité moyenne dans les solvants organiques usuels et une bonne solubilité dans les solvants organiques aromatiques comme le toluène ou le *o*-dichlorobenzène. De plus, une optimisation exhaustive de la réaction d'éthynylation a été faite afin de pouvoir déterminer les conditions optimales de synthèse et pour permettre une meilleure compréhension des facteurs influençant cette réaction.

3.3 Caractérisation des dérivés alcyniques du C_{60}

Suite à l'obtention des composés **1** à **6** et **13**, une caractérisation générale a été faite afin de vérifier l'influence de certains paramètres sur les niveaux énergétiques de la LUMO des composés. De plus, la détermination théorique (calculs DFT) ainsi qu'expérimentale (électrochimie) du niveau électronique de la LUMO a été faite afin de vérifier le potentiel d'utilisation des nouveaux dérivés en tant qu'accepteurs d'électrons dans les dispositifs photovoltaïques. Cette caractérisation des composés sera décrite plus en profondeur dans les paragraphes subséquents.

3.3.1 Calculs théoriques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Afin d'établir une stratégie de synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons aux propriétés électroniques optimales, une série de calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité a été effectuée. L'avantage de cette méthode est la bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux. De plus, la prédiction des niveaux électroniques

avant la synthèse en laboratoire permet de sauver temps et argent. Avant d'entreprendre la discussion sur les résultats obtenus dans le cadre de ce projet, une brève description de la DFT se doit d'être faite.

Trouvant son origine dans le modèle de Thomas et Fermi, développé à la fin des années 20, la DFT est devenue une méthode théorique de référence dans le calcul de plusieurs paramètres moléculaires avec les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham.⁷⁵ La théorie de la densité électronique provient de l'équation de Schrödinger, mais utilise la densité électronique comme valeur de base pour les calculs plutôt que la fonction d'onde, valeur plus complexe. Par l'utilisation de cette valeur, les calculs sont grandement simplifiés, car la densité électronique ne dépend que de trois variables contrairement à 3 N variables pour la fonction d'onde. En utilisant différents modèles, comme par exemple l'hybride fonctionnel B3LYP, il est possible de déterminer théoriquement plusieurs paramètres fondamentaux comme l'énergie des niveaux électroniques, les propriétés physiques, etc.

Dans le cadre de ce projet de recherche, des calculs DFT sur les structures des nouveaux dérivés alcyniques du C₆₀ ont été réalisés grâce à une collaboration avec le laboratoire du professeur Gregory D. Scholes de l'Université de Toronto. Les objectifs principaux de ces calculs sont de mieux comprendre l'influence de certains groupements sur les niveaux électroniques du fullerène et de pouvoir développer une stratégie pour déterminer les meilleurs candidats en dispositifs photovoltaïques avant leur synthèse. L'optimisation des structures ainsi que les calculs *ab initio* ont été réalisés avec l'hybride de fonctionnel B3LYP incrémenté du code Gaussian 03.⁷⁶ L'emploi de ces bases est dû au fait que la fonctionnelle B3LYP est devenue une méthode standard pour étudier la chimie organique, car elle constitue un bon compromis entre les coûts et la précision des résultats.⁷⁷ De plus, le groupe de Zhan et al. a démontré que les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques ainsi que l'excitation électronique peuvent être directement corrélés avec les niveaux électroniques en utilisant cette méthode théorique.⁷⁸

Tableau 2. Propriétés électroniques théoriques des dérivés alcyniques du C₆₀

Composé	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO- HOMO (eV)	Moment dipolaire (Debye)
C ₆₀	-6,452	-3,744	2,708	0,00
PCBM	-6,105	-3,590	2,516	4,08
1	-6,125	-3,630	2,495	3,82
2	-6,076	-3,592	2,484	5,58
3	-6,311	-3,810	2,501	3,68
4	-6,143	-3,649	2,494	3,16
5	-6,100	-3,620	2,480	4,39
6	-5,889	-3,624	2,265	3,94
13	-5,858	-3,624	2,234	4,57

En analysant les résultats théoriques obtenus, une première observation peut être faite. Les valeurs de LUMO théoriques pour les nouveaux dérivés se trouvent toutes plus basses que la valeur du PCBM. Cela est contraire à l'hypothèse de départ qui prévoyait que l'introduction d'un lien alcynique sur le fullerène permettrait une meilleure conjugaison et ainsi, augmenterait la valeur de LUMO. La modulation du niveau LUMO est d'environ 0,2 eV, ce qui est un écart relativement faible. Cependant, la modulation du niveau HOMO est beaucoup plus significative (0,6 eV). Cela peut s'expliquer par une représentation visuelle des structures électroniques optimisées par DFT. Effectivement, l'orbitale LUMO se situe toujours sur la cage du fullerène, ce qui implique que les substituants ont peu d'effet sur celle-ci. Cela se traduit d'ailleurs en analysant les résultats obtenus pour la LUMO car les dérivés présentent des niveaux électroniques quasi semblables. En ce qui concerne l'HOMO, celle-ci se situe quelquefois sur la cage du fullerène et, dans la plupart des cas, est partiellement délocalisée sur le groupement substituant. Cela peut donc expliquer la modulation beaucoup plus importante de l'HOMO et, par le fait même, de la largeur de bande interdite. Deux composés se distinguent du lot en ce qui concerne la modulation de l'orbitale LUMO, soit le composé **2** et le composé **3**. En effet, le dérivé **2** possède un niveau théorique de LUMO très proche du PCBM, ce qui en fait un dérivé théoriquement utilisable en dispositif photovoltaïque. Pour le composé **3**, la modulation théorique de la LUMO est très grande et la valeur théorique se situe en dessous du PCBM, et ce, de façon significative (3,81 eV). Cela concorde bien avec la théorie qui prédit une

orbitale LUMO plus basse lorsque le substituant est un groupement électro-attracteur comme dans le cas présent (groupement NO_2). Il est intéressant de remarquer que l'introduction d'un benzyle comme groupement secondaire (composé **13**) n'amène aucun changement d'énergie de la LUMO. Cela peut provenir du fait que la méthode de calculs utilisée ne tient pas compte de l'effet d'un groupement secondaire. En ce qui concerne les substituant, on peut voir que la théorie prédit une modulation des niveaux électroniques selon l'ordre suivant : $-\text{PhNO}_2 < -\text{Ph-NBu}_2 \approx -\text{hexylthiophène} \approx -\text{Ph-O-Octyle} < -\text{N-octylcarbazole}$. De façon générale, la fonctionnalisation du C_{60} avec un lien alcynique entraîne la décroissance de la délocalisation des électrons π et mène, de façon théorique, à une diminution des valeurs de LUMO. Cependant, une forte modulation de l'orbitale HOMO peut être constatée ce qui mène à des largeurs de bande interdite généralement plus petite que pour le PCBM (2,52 eV) et le C_{60} (2,71 eV). En ce qui concerne la précision des calculs, la méthode utilisée mène est une corrélation modérée des résultats théoriques et expérimentaux ($r = 0,61$). Cependant, si l'on enlève le dérivé **13**, le coefficient grimpe de façon importante ($r = 0,83$). Cela peut s'expliquer par le fait qu'un groupement secondaire différent d'un proton n'est pas pris en compte lors du calcul et entraîne une déviation des résultats théoriques par rapport aux résultats expérimentaux. Quoi qu'il en soit, il est possible d'affirmer que les calculs DFT sont un outil utile pour prédire les propriétés électroniques de dérivés de fullerène. Suite à l'obtention de ces résultats, la prise des données expérimentales a été effectuée par cyclovoltamétrie

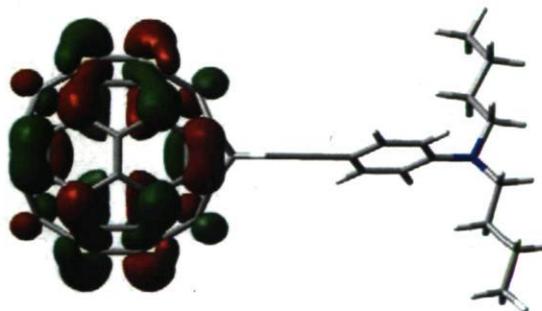


Figure 29. Représentation de la LUMO du composé **1** déterminée par méthode DFT

3.3.2 Électrochimie (voltampérométrie cyclique)

Suite aux diverses observations tirées des résultats théoriques par calcul DFT, des mesures d'électrochimie ont été entreprises pour connaître les potentiels de réduction des dérivés du C_{60} et, par le fait même, les niveaux électroniques de l'orbitale LUMO. De plus, l'influence de groupements électro-donneurs et électro-accepteurs a pu être vérifiée expérimentalement par cette méthode. Les mesures ont été prises en régime cathodique et normalisées par rapport au pic d'oxydation du ferrocène, utilisé comme standard interne. Tous les dérivés protons ont démontré au moins deux pics quasi-réversibles de réduction entre 0 et -2,5 V, valeur normale en ce qui concerne l'électrochimie des fullerènes. L'énergie de la LUMO a été calculé en utilisant l'équation $E_{LUMO} = - (E^{red1} + 4.8) \text{ eV}$.⁷⁹ Cette équation provient de l'utilisation du niveau électronique du ferrocène comme référence (4,8 eV par rapport au vide). Il est important de mentionner que le maximum des pics a été pris pour effectuer le calcul de E_{LUMO} contrairement au potentiel de demi-vague, habituellement utilisé pour le calcul de cette valeur. Cela est dû au fait qu'une meilleure reproductibilité a été observée avec le maximum. Les valeurs présentées ne sont donc pas absolues, mais sont adéquates pour effectuer la comparaison des potentiels avec le PCBM.

Tableau 3. Propriétés électroniques expérimentales des dérivés alcyniques du C_{60}

Composé	E^{red1} (V)	LUMO expérimentale. (eV)
C_{60}	-0,824	-3,98
PCBM	-0,921	-3,88
1	-0,873	-3,927
2	-0,876	-3,924
3	-0,847	-3,953
4	-0,855	-3,945
5	-0,877	-3,923
6	-0,864	-3,936
13	-0,838	-3,962

Comparé au PCBM, tous les dérivés alcyniques du C₆₀ synthétisés entraînent une diminution du niveau de l'orbitale LUMO. En effet, tous comme les calculs DFT théoriques ont prédit, l'introduction d'un lien alcynique augmente le potentiel de réduction du dérivé et, par le fait, diminue la valeur de l'orbitale LUMO. Le composé **2** possède le niveau le plus proche du méthanofullerène avec une valeur de LUMO de -3,924 eV. Cela concorde d'ailleurs avec les résultats par calculs DFT. La plus forte modulation électronique est pour le dérivé **3**, mais l'écart entre la valeur de LUMO du PCBM et de ce composé est plus faible que l'écart théorique. En comparant les composés **6** et **13**, il est possible d'affirmer que l'introduction d'un groupement secondaire différent entraîne une modulation supplémentaire de la LUMO (figure 31). Cela met donc en lumière la possibilité que les calculs théoriques ne tiennent pas en compte la présence de ce groupement secondaire qui, dans ce cas-ci, est un benzoyle. Fait intéressant, les dérivés **4** et **5**, qui diffèrent seulement par la position de la chaîne hexyle sur le cycle thiophène, présentent des potentiels de réduction différents. En effet, le dérivé portant le groupement 3-hexylthiophène a un potentiel de réduction plus élevé que le dérivé avec le 5-hexylthiophène comme substituant. L'orbitale LUMO du dérivé **4** est donc plus basse que celle du dérivé **5**, ce qui illustre un facteur supplémentaire dans la modulation des propriétés électroniques, soit la position des groupements à travers l'espace. La chaîne hexyle en position 3 du thiophène participe à un effet inductif à travers l'espace. Il y a donc des forces d'interaction électrostatique entre la chaîne et la cage du C₆₀, résultant en une augmentation du potentiel de réduction du dérivé **4** et en une diminution de l'orbitale LUMO de ce dérivé. Selon les géométries optimisées par calcul DFT, la chaîne hexyl en position 3 est plus proche du fullerène que dans le composé **5**, ce qui lui confère un moment dipolaire plus bas. Toutefois, cette différence de valeur peut aussi être attribuée à des effets de solvation dans l'électrolyte. Pour le moment, les données recueillies ne nous permettent pas de tirer des conclusions claires sur le rôle de la chaîne alkyle sur la valeur de la LUMO. Une hypothèse plausible semble être que la charge partielle positive sur la chaîne alkyle stabilise mieux les charges négatives sur le C₆₀. En ce qui concerne l'effet des substituants sur les propriétés électroniques, l'ordre prédit par la théorie est respecté de façon expérimentale, soit : -PhNO₂ < -Ph-NBu₂ ≈ -hexylthiophène ≈ -Ph-O-Octyle < -N-

octylcarbazole. Cependant, les variations de niveaux électroniques sont très faibles et une tendance générale est plus difficile à tracer.

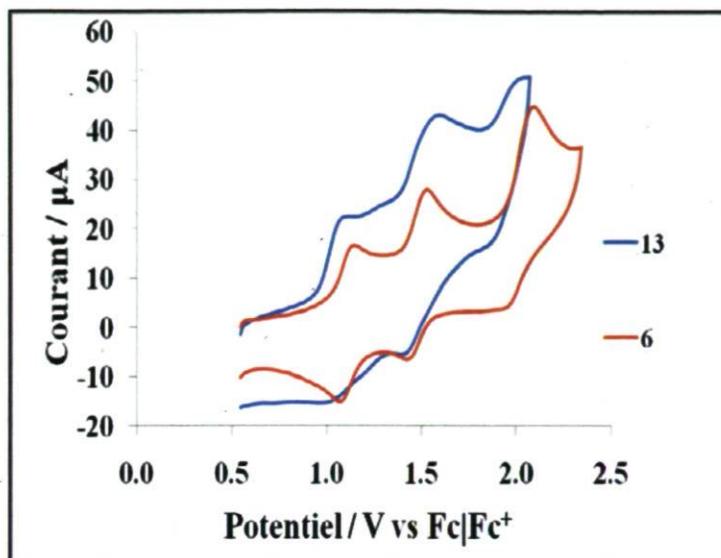


Figure 30. Courbe de cyclovoltamétrie des composés 6 et 13

À la lumière des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique, il est possible de déterminer quelques paramètres importants dans la modulation des propriétés électroniques du fullerène. Premièrement, l'ajout de groupements électro-donneurs et électro-accepteurs de différente nature entraîne, pour tous les cas, une diminution significative de la LUMO comparé au PCBM. L'ajout de tels groupements sur le C_{60} par l'intermédiaire d'un lien alcynique provoque également une modulation très difficile à prédire en termes de variation d'énergie. En effet, une interaction à travers l'espace est toujours possible et peut produire une modulation supplémentaire de l'orbitale. De plus, l'ajout de groupements secondaires autres qu'un proton permet aussi une modulation supplémentaire ce qui confirme l'avantage de la réaction d'éthynylation (possibilité de modulation à plusieurs sites du fullerène). L'ajout de groupements électro-donneurs de différente force inductive ne permet pas une modulation significative, ce qui peut être attribué à la mauvaise conjugaison entre le groupement et la cage du fullerène par le lien alcynique. Une modulation à travers l'espace et à travers le groupement secondaire semble donc être une avenue intéressante pour avoir une modulation de la LUMO plus importante. Il est à noter que toutes les courbes de CV obtenues pour chaque dérivé se retrouvent en annexe de ce document.

3.3.3 Dispositifs photovoltaïques

Comme l'objectif principal du projet était la synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons pour des dispositifs photovoltaïques, nous avons effectué quelques mesures préliminaires de conversion en piles solaires incorporant les nouveaux dérivés alcyniques du C₆₀. En connaissant les valeurs expérimentales de LUMO pour les nouveaux dérivés, le choix du composé **2** a été fait, car ce composé possède la LUMO la plus près de celle du PCBM. Afin de pouvoir comparer l'accepteur **2** et l'accepteur standard (PCBM), deux dispositifs ont été réalisés séparément avec le poly(2,7-carbazole-dithiophène-benzothiadiazole) (PCDTBT), utilisé comme polymère de type *p*. Les dispositifs photovoltaïques ont été réalisés en mélangeant l'accepteur d'électrons au polymère dans le chloroforme. Le mélange a ensuite été déposé sous forme de film mince par « spin coating » sur une couche de verre. Une couche d'ITO, de PEDOT :PSS et de « photorésist » ont été préalablement déposés au dessous de la couche active par la même méthode de déposition. Les dispositifs photovoltaïques ont été testés avec une source de lumière simulant l'activité solaire (90 mW/cm²). Il est important de mentionner que les conditions de fabrications des dispositifs présentées précédemment ne sont pas optimales. En effet, plusieurs paramètres n'ont pas été optimisés pour des dispositifs avec nouveaux accepteurs d'électrons. Ces paramètres sont le système de solvants, l'épaisseur des films, le ratio donneur/accepteur ainsi que le choix du polymère donneur aux propriétés électroniques optimales. Le PCDTBT a été utilisé étant donné les excellentes performances de conversion obtenues récemment avec ce polymère. Puisque les conditions de fabrication employées ont été optimisées pour un système PCDTBT/PCBM, il est possible d'affirmer que des taux de conversion plus élevés pourraient être obtenus avec l'accepteur **2** en modifiant les paramètres énumérés précédemment.

Tableau 4. Résultats obtenus en dispositifs photovoltaïques

Ratio D/A	Accepteur	Épaisseur (nm)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
1/1	PCBM	65,9	-3,4	0,86	0,35	1,03
	2	51,1	-1,5	0,8	0,29	0,34
1/0.5	PCBM	55,3	-1,54	0,84	0,3	0,39
	2	72	-1	0,83	0,26	0,21

En ce qui concerne les résultats obtenus, plusieurs observations peuvent être effectuées. Premièrement, deux ratios donneur/accepteur ont été utilisés soit un ratio 1 :1 et 2 :1. Ce choix s'explique par le fait que les quantités disponibles de fullerènes étaient trop faibles pour pouvoir tester plusieurs ratios. Les meilleures performances avec le PCBM et le PCDTBT ont, cependant, été obtenues avec des ratios différents. En ce qui concerne l'épaisseur des films, les épaisseurs varient quelque peu, mais se situent généralement entre 50 et 70 nm. Les différences peuvent s'expliquer par le manque de reproductibilité de la méthode de « spin coating ». Quoiqu'il en soit, les épaisseurs de film permettent la comparaison des deux dispositifs. L'utilisation de l'accepteur **2** a permis l'obtention de V_{oc} de 0,80 (ratio 1 :1) et de 0,83 (ratio 2 :1). Ces valeurs sont très comparables au V_{oc} obtenu avec le PCBM, soit 0,86 (ratio 1 :1) et 0,84 (ratio 2 :1). L'accepteur **2** possède donc des niveaux électroniques comparables au PCBM et pouvant permettre l'obtention de V_{oc} quasi semblable, résultats prévus par calculs DFT et par électrochimie. La différence majeure entre les deux accepteurs est au niveau du courant de court-circuit (J_{sc}). En effet, les J_{sc} obtenus avec le PCBM sont plus importants qu'avec l'accepteur **2** (presque le double dans un ratio 1 :1). Cela provient probablement de la morphologie de la couche active. L'accepteur **2** procurerait donc une morphologie beaucoup moins bonne que le méthanofullerène, ce qui diminue l'efficacité du transport de charge et de la génération des excitons. Étant donné que le courant J_{sc} est moins important avec l'accepteur alcynique, les facteurs de remplissage obtenus sont plus faibles qu'avec le PCBM. L'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en électricité est donc plus importante dans les dispositifs contenant du PCBM comme accepteur. En effet, une efficacité de 1,03 % a été obtenue avec le PCBM comparativement à 0,34 % avec l'accepteur **2** (ratio 1 :1). Cette tendance est aussi observable avec un ratio D/A de 2 :1.

À la lumière des résultats obtenus en dispositifs photovoltaïques, il est possible de croire qu'un problème majeur des nouveaux accepteurs d'électrons peut provenir de la morphologie qu'ils adoptent avec le polymère de type *p*. En effet, la morphologie qu'adopte la couche active semble meilleure avec le PCBM qu'avec l'accepteur **2**, et ce, pour des raisons inconnues. Il serait cependant possible d'améliorer la morphologie des dispositifs en ajoutant des additifs comme le diiodooctane ou en effectuant un recuit

thermique.¹⁴ L'utilisation d'autres solvants pour la déposition des couches minces serait aussi une avenue intéressante pour tenter d'obtenir une morphologie optimale.

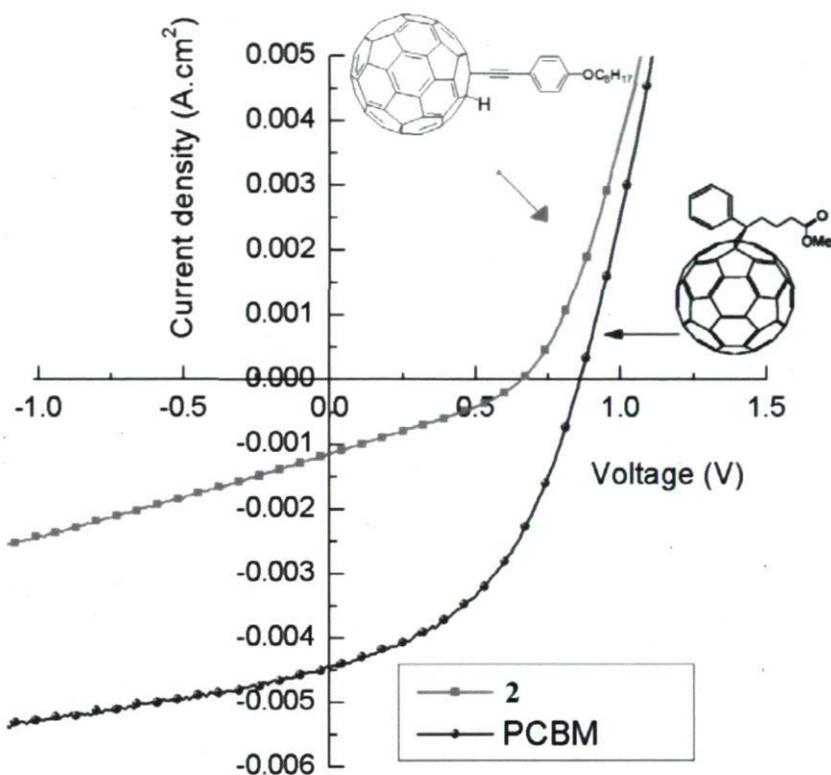


Figure 31. Graphiques obtenus après illumination des dispositifs photovoltaïques

3.4 Conclusions

En conclusion, il a été possible d'obtenir une série de sept nouveaux dérivés alcyniques du C₆₀ par réaction d'éthynylation et pour une application visée en dispositifs photovoltaïques. En optimisant la réaction d'éthynylation pour effectuer la fonctionnalisation du C₆₀, il a été possible d'obtenir ces dérivés avec de bons rendements et de développer une méthode générale de purification efficace pour ces composés. La caractérisation des dérivés a été effectuée par calculs théoriques (DFT) et par électrochimie (cyclovoltamétrie). Les résultats théoriques ont démontré que l'insertion d'un lien alcynique sur le C₆₀ provoque une diminution du niveau électronique de la LUMO du fullerène. Ces résultats ont d'ailleurs été corroborés par l'électrochimie. Il a été cependant

possible d'obtenir des dérivés ayant des niveaux électroniques près du PCBM (composé **2**). D'autres dérivés ont aussi permis une forte modulation des propriétés électroniques comme le dérivé **3**. Finalement, il a été possible de déterminer certains paramètres cruciaux pour la modulation des propriétés électroniques, par exemple, la conjugaison à travers l'espace. Effectivement, en étudiant les propriétés des composés **4** et **5**, il a été possible de conclure que la présence d'un groupement près de la cage du fullerène à travers l'espace peut permettre une modulation supplémentaire. C'est cette observation qui a menée à la synthèse d'une deuxième génération de dérivés du C_{60} et c'est dont il sera question dans le chapitre 4.

4. Synthèse et caractérisation de dérivés de type OPE du C₆₀

4.1 Objectifs

Suite à l'observation d'une modulation possible du niveau électronique de l'orbitale LUMO du C₆₀ à travers l'espace, une nouvelle série de dérivés alcyniques du C₆₀ portant un groupement oligo(phénylèneéthynylène) (OPE) a été synthétisée. L'objectif principal est d'obtenir une modulation plus efficace des niveaux électroniques, et ce, à travers une conjugaison dans l'espace. De plus, une étude plus approfondie sur la conjugaison à travers l'espace a permis de mieux comprendre l'influence qu'ont certains groupements sur les propriétés électroniques du fullerène lorsqu'ils sont placés près de la cage du fullerène. La synthèse d'une série de dérivés OPE linéaires a aussi été effectuée afin d'étudier l'influence de la longueur de conjugaison. La première section de ce chapitre sera consacrée à la synthèse des dérivés de type OPE du C₆₀. Ensuite, une deuxième section portera sur la caractérisation des dérivés ainsi que sur l'étude de l'influence des paramètres énumérés ci-dessus sur les propriétés électroniques du C₆₀. La caractérisation a été réalisée par les mêmes techniques utilisées pour la caractérisation des dérivés alcyniques du C₆₀, soit les calculs théoriques par la fonctionnelle de la densité, l'électrochimie et la spectroscopie UV-visible.

4.2 Synthèse

Tout comme lors de la synthèse de la série de dérivés alcyniques du C₆₀, une série d'alcynes terminaux de type OPE a été synthétisée afin de pouvoir effectuer le couplage sur le C₆₀ par la réaction d'éthynylation *in situ*. Les groupements oligo(phénylèneéthynylène) ont été choisis étant donné la facilité à les synthétiser et leur stabilité. De plus, ces groupements permettent une bonne conjugaison à travers le lien alcynique ainsi qu'une certaine rigidité dans la conformation, ce qui assure une distance constante entre le fullerène et le groupement périphérique. Deux types de dérivés OPE ont été synthétisés,

soit une série linéaire et une série d'OPE placés à travers l'espace par le biais d'un phényle fonctionnalisé en position *ortho*.

4.2.1 Synthèse des alcynes terminaux OPE avec conjugaison à travers l'espace

Lors de la synthèse de la première série de dérivés alcyamiques du C₆₀, le couplage de Sonogashira a été utilisé afin de synthétiser les alcynes terminaux. Cette méthodologie s'est avérée très efficace et les rendements obtenus sont très bons. En effet, la réaction de Sonogashira est peu coûteuse de par l'emploi d'un système catalytique et permet d'obtenir une grande quantité de produits avec de bons rendements (généralement autour de 80 %).⁸⁰ De plus, la purification des produits est relativement facile, car peu de sous-produits sont formés lors de la réaction. C'est pour ces raisons que la synthèse des alcynes terminaux OPE a été réalisée par cette méthode. En ce qui concerne le choix des groupements, l'alcyne **19b** été utilisé étant donné que les rendements de synthèse sont bons et que les résultats obtenus avec ce dérivé dans la première série donnent un composé avec des niveaux énergétiques très proches du PCBM. L'alcyne **17c** a été sélectionné étant donné que le groupement phényle fonctionnalisé avec un groupement nitro occasionne la plus forte modulation de la première série. Les alcynes terminaux **16** et **17d** ont été choisis dus aux similarités structurales avec les polymères de type *p*. Finalement, l'alcyne **17a** a été utilisé pour vérifier l'influence d'un atome d'azote près de la cage du fullerène.

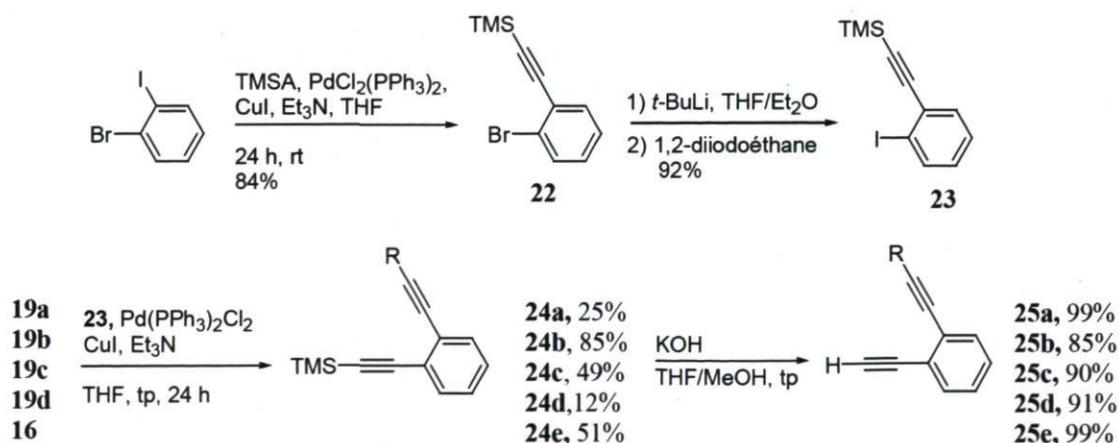


Figure 32. Schéma de synthèse des alcynes terminaux **25a-e**

Tout d'abord, afin de pouvoir avoir un groupement périphérique orienté à travers l'espace, la synthèse de la molécule **23** a été effectuée. Pour ce faire, le couplage d'un acétylène protégé par un groupement TMS a été fait sur le produit commercial 1-bromo-2-iodobenzène. Suite à l'obtention du composé **22**, une série de tentatives de couplage de Sonogashira a été effectuée. Cependant, étant donné que cette réaction fonctionne de façon moins efficace sur des bromures que sur des iodures, les rendements obtenus étaient trop faibles pour pouvoir continuer la synthèse. La substitution du brome par un iode a alors été réalisée afin de remédier à ce problème. En faisant un lithien avec *t*-BuLi et en désactivant la réaction avec un produit iodant comme 1,2-diiodoéthane, il a été possible d'obtenir le produit **23** avec un excellent rendement de 92 %. Par la suite, différents alcynes terminaux, obtenus préalablement lors de la synthèse de la première série, ont été couplés à la molécule **23** par réaction de Sonogashira à température ambiante. Les rendements obtenus varient de façon importante, mais sont tout de même plus élevés que ceux obtenus lors des réactions avec le bromure **22**. Les rendements obtenus varient de 12 à 85 % et cela peut s'expliquer par deux réactions secondaires possibles lors du couplage de Sonogashira. Premièrement, la présence de cuivre dans le milieu réactionnel peut conduire à une réaction secondaire de type Glaser. Effectivement, les alcynes terminaux sont présents dans le milieu de façon assez concentrée pour que ce type de réaction se produise et cela peut, par le fait même, causer une diminution des rendements obtenus.

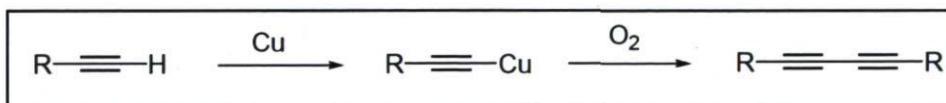


Figure 33. Réaction de Glaser

Un autre type de réaction secondaire qui peut se produire est une réaction de type cycloaromatisation de Bergman.⁸¹ En effet, la présence de deux alcynes en position 1 et 2 d'un cycle aromatique peut causer une cyclisation intramoléculaire en présence d'un catalyseur métallique qui dans notre cas est le palladium. C'est pour cela que la réaction de Sonogashira conduite sur les alcynes terminaux et le composé **23** forme beaucoup plus de sous-produits que dans une réaction de Sonogashira standard. De plus, la purification des mélanges réactionnels fut beaucoup plus difficile due à ces sous-produits. Par la suite, une déprotection des fonctions alcynes protégées par un groupement TMS a été conduite en

milieu basique avec l'hydroxyde de potassium. Cette déprotection est très efficace étant donné que le groupement TMS est très labile en milieu basique. Les rendements obtenus sont excellents et varient entre 85 et 99 %. Lors de cette étape, la température a été surveillée de façon rigoureuse pour éviter tout type de réarrangement qui affecterait les rendements. Le mécanisme de la réaction de Bergman est présenté à la figure suivante.⁸¹

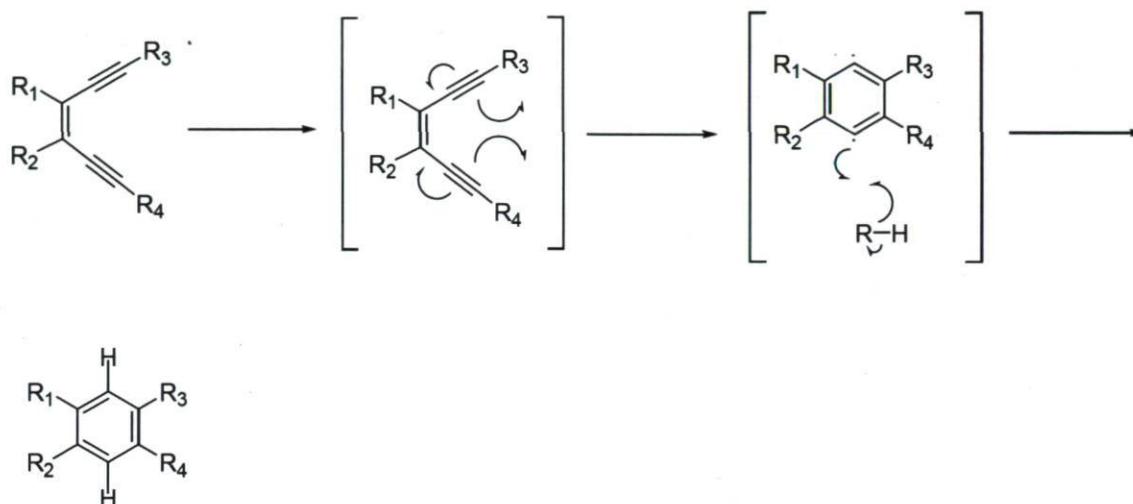


Figure 34. Cycloaromatisation de Bergman

4.2.2 Synthèse des alcynes terminaux OPE linéaires

Outre les interactions à travers l'espace pouvant amener une modulation plus efficace des niveaux électroniques du C₆₀, un autre paramètre a été étudié, soit l'effet de longueur de conjugaison. En effet, en augmentant la longueur de conjugaison, l'hypothèse d'une modulation supplémentaire a été vérifiée. Pour ce faire, la synthèse d'une série d'alcynes terminaux de type OPE contenant une conjugaison plus grande a été effectuée. Les alcynes terminaux, portant des groupements électro-donneurs et électro-accepteurs ont été sélectionnés pour les mêmes raisons que dans la synthèse des dérivés OPE avec conjugaison à travers l'espace. Effectivement, l'alcyne **19b** a été utilisé étant donné que ce composé présente des niveaux électroniques quasi semblables au PCBM lorsqu'il est couplé au C₆₀. L'alcyne **19c** a, quant à lui, été sélectionné, car il présente la plus importante modulation de niveau de l'orbitale LUMO. Finalement, l'alcyne **16** a été utilisé dû aux similarités structurales avec le polymère électro-donneur PCDTBT. Le couplage de

Sonogashira utilisé lors des synthèses précédentes a également été utilisé. Cette réaction présentait les meilleurs rendements ainsi que la purification la plus facile lors de la synthèse de ces alcynes terminaux. Le schéma de synthèse des dérivés OPE linéaire est présenté à la figure suivante.

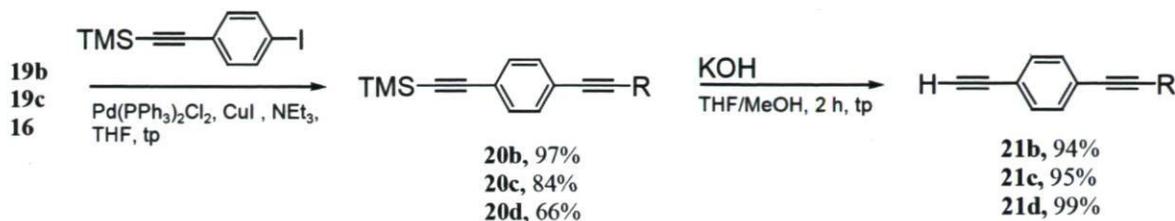


Figure 35. Schéma de synthèse des alcynes terminaux **21b-d**

Afin de pouvoir allonger la longueur de conjugaison des alcynes terminaux préalablement synthétisés, la synthèse d'un composé portant un alcyne protégé par un groupement TMS et un iode en position 4 a été effectuée. Pour ce faire, un couplage de Sonogashira a été conduit sur la molécule commerciale 4-iodoaniline. Par la suite, une réaction de type Sandmeyer a été effectuée afin de substituer le groupement amine secondaire par un iode. Suite à l'obtention du 1-iodo-4-[2-(triméthylsilyl)éthynyl]benzène, un couplage de Sonogashira a été effectuée avec les alcynes terminaux **21b**, **21c** et **16**. Les rendements obtenus sont très bons et varient entre 66 et 97 %. Les rendements obtenus ont donc permis l'obtention de quantités acceptables pour la poursuite de la synthèse. Par la suite, une déprotection en milieu basique avec KOH a été conduite sur les alcynes protégés pour mener à l'obtention des alcynes déprotégés **21b-d** avec des rendements excellents entre 94 et 99 %. Il a donc été possible d'obtenir une série d'alcynes ayant une longueur de conjugaison plus importante ce qui pourra permettre l'étude de ce paramètre sur les modulations de la LUMO du C_{60} dans le but d'obtenir un nouveau matériau de type n .

4.2.3 Synthèse des dérivés alcyniques OPE du C_{60}

Afin de pouvoir obtenir une modulation plus importante des niveaux électroniques du C_{60} et de pouvoir étudier de façon plus précise les facteurs pouvant influencer cette modulation,

la synthèse d'une série d'alcynes terminaux ayant des groupements périphériques orientés dans l'espace ainsi que la synthèse d'une série d'alcynes ayant une conjugaison plus longue ont été réalisées. Suite à l'obtention de ces alcynes, la réaction d'éthynylation, optimisée lors de la synthèse des dérivés alcyniques du C_{60} , a été utilisée pour former les nouveaux dérivés désirés. La réaction d'éthynylation *in situ* possède plusieurs avantages intéressants pour les applications voulues. Premièrement, comme il a été mentionné précédemment, l'obtention de bon rendement est possible. De plus, la réaction ne forme que très peu de produits secondaires et facilite ainsi la purification des mélanges bruts. Il a donc été possible d'obtenir une série de trois dérivés ayant un groupement à travers l'espace (électro-donneurs ou électro-accepteurs) ainsi qu'une série de trois dérivés ayant une longueur de conjugaison plus grande. Tout comme lors de la synthèse des dérivés alcyniques du C_{60} (chapitre 3), la réaction d'éthynylation a été réalisée dans les conditions optimales. Le C_{60} a été mis en excès dans le THF et agité pendant trois heures sous ultrasons. Par la suite, l'alcyne terminal a été ajouté et le milieu réactionnel a été fortement agité. Le LHMDS a été ajouté pendant environ deux à trois minutes et l'anion C_{60}^- formé a immédiatement été désactivé avec TFA. Par la suite, le milieu réactionnel a été évaporé sous pression réduite, dilué avec CH_2Cl_2 , filtré sous vide et les solvants ont été évaporés de nouveau sous pression réduite. Le schéma de synthèse de la série de dérivés avec groupements orientés dans l'espace est présenté à la figure suivante.

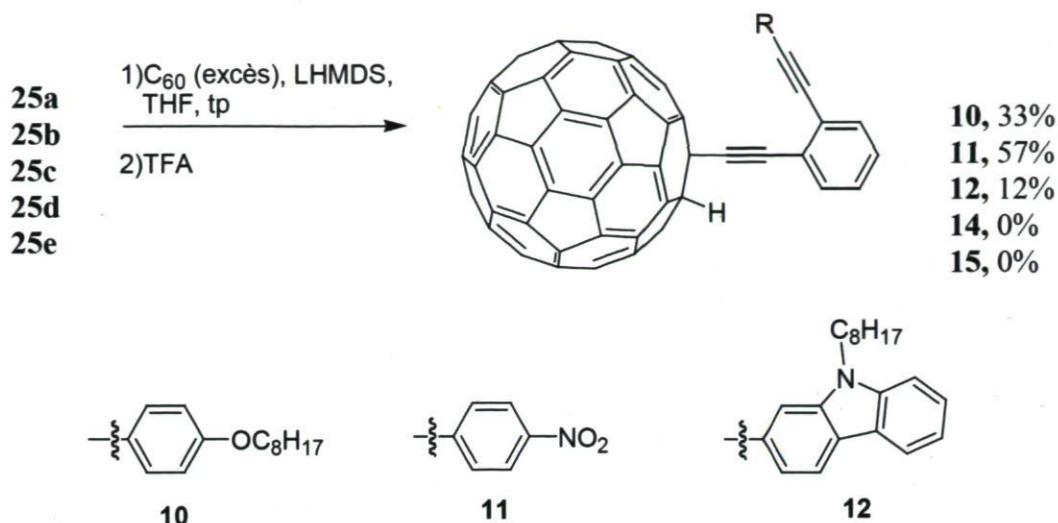


Figure 36. Synthèse des dérivés du C₆₀ **10** à **15**

En premier lieu, les rendements obtenus pour la synthèse des dérivés OPE orientés à travers l'espace sont généralement plus faibles que pour les dérivés alcyamiques. Les rendements de réaction obtenus varient entre 12 et 33 %, ce qui représente une diminution assez significative par rapport aux rendements obtenus lors de la synthèse des dérivés alcyamiques du C₆₀. Cela peut s'expliquer par plusieurs facteurs. Premièrement, la présence d'alcyamiques en position *ortho* l'un par rapport à l'autre peut entraîner une réaction secondaire de cyclisation. En effet, comme il a été remarqué lors de la synthèse des alcyamiques terminaux **25a-e**, les alcyamiques peuvent se réarranger entre eux, ce qui diminue les chances réaction entre le C₆₀ et l'OPE. De plus, toutes les réactions d'éthynylation *in situ* réalisées lors de la synthèse des dérivés **10** à **15** ont nécessité une quantité plus grande de LHMDS pour former l'anion C₆₀⁻. Cela peut s'expliquer par le fait que le lithium est trappé par les deux alcyamiques en position *ortho* présents dans les dérivés, ce qui empoisonne la base ajoutée. Cela peut aussi être attribué à l'acidité du proton alcyamique. Il a donc fallu ajouter une quantité plus grande de LHMDS dans le milieu réactionnel variant entre 2,5 et 18 équivalents en comparaison à deux équivalents lors de la réaction conventionnelle. Cet ajout supplémentaire a augmenté le temps de réaction et a entraîné la formation de sous-produits réactionnels supplémentaires qui n'ont pas été caractérisés. Les faibles rendements de réaction peuvent aussi s'expliquer par une solubilité réduite pour les dérivés OPE orientés à travers l'espace. La purification des dérivés est donc plus difficile par chromatographie sur gel de silice car les dérivés présentent une faible solubilité dans les éluants de

chromatographie et une adsorption irréversible sur gel de silice peut être observée. Malgré les problèmes de réaction secondaire et de purification, il a été quand même possible d'obtenir les dérivés **10** à **12** avec des rendements faibles. En ce qui concerne les dérivés **14** et **15**, portant des groupements dibutylamine et thiophène comme groupements périphériques, aucune formation des produits désirés n'a été observée. Cela peut s'expliquer pour les mêmes raisons qu'auparavant, c'est-à-dire la faible solubilité des produits obtenus ainsi que la formation de sous-produits de réactions provoquée par la présence d'alcyne en position *ortho* sur le groupement périphérique. Il est important de mentionner que le proton a été inséré sur le C₆₀ comme groupement secondaire étant donné que la désactivation de l'anion formé lors de la réaction d'éthynylation est plus rapide et plus efficace avec le TFA. De plus, les dérivés protonnés obtenus présentent une bonne stabilité à l'air et à la lumière, ce qui n'est pas le cas avec des dérivés ayant un benzoyle par exemple.

Suite à l'obtention des dérivés **10** à **12** permettant l'étude de l'effet de la position des groupements périphérique par rapport à la cage du fullerène sur la modulation du niveau énergétique de l'orbitale LUMO, une autre série de dérivés portant un groupement périphérique ayant une conjugaison plus longue a été effectuée. Encore une fois, la formation de ces dérivés a été obtenue en utilisant la réaction d'éthynylation *in situ* utilisée précédemment lors de la synthèse des dérivés alcyniques et OPE du C₆₀. Tout comme les autres dérivés obtenus, le proton a été utilisé comme groupement secondaire étant donné que la synthèse est plus facile et que les produits présentent une stabilité accrue. La synthèse des dérivés OPE du C₆₀ avec une longueur de conjugaison entre le groupement périphérique et le fullerène accrue est présentée à la figure suivante.

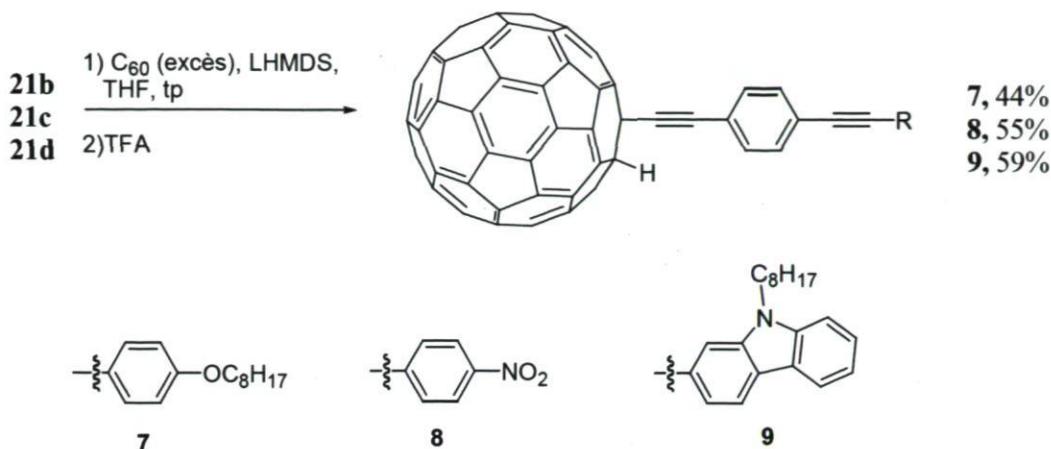


Figure 37. Synthèse des dérivés du C₆₀ **7** à **9**

En utilisant les alcynes terminaux **21b-d**, l'obtention de trois dérivés OPE linéaires a été possible avec des rendements acceptables variant entre 44 et 59 %. Comme c'était le cas pour les dérivés OPE synthétisés préalablement, la solubilité des dérivés **7** à **9** est plus faible dans les éluants de chromatographie, facteur pouvant expliquer la diminution du rendement. De plus, la présence de C₆₀ non réagit dans le milieu réactionnel prouve que la conversion n'est pas complète. Il est cependant facile de se débarrasser du fullerène en excès grâce à la chromatographie sur silice avec le CS₂ comme éluant. Contrairement à ce qui a été observé lors de la synthèse des dérivés avec groupements périphériques orientés à travers l'espace, aucun ajout supplémentaire de LHMDS n'a été nécessaire pour former l'anion C₆₀⁻. Cela confirme donc que la présence d'alcynes en position *ortho* d'un phényle présent dans le milieu réactionnel empoisonne le LHMDS ce qui empêche la formation de l'anion du fullerène.

La réaction d'éthynylation *in situ* optimisée lors des travaux antérieurs a donc permis l'obtention de six nouveaux dérivés du C₆₀ de type OPE. De plus, ces nouveaux dérivés présentent une conjugaison accrue entre le groupement périphérique et le fullerène (composés **7** à **9**) ainsi qu'un groupement périphérique orienté à travers l'espace par rapport au C₆₀ (composés **10** à **12**). Les rendements de réactions varient de faibles à acceptables et tous les produits sont obtenus sous forme de poudre amorphe brune. La faiblesse des rendements peut s'expliquer par la solubilité réduite des produits de réactions (difficulté de purification) et par la formation de sous-produits occasionnée par des réarrangements entre

les alcynes. L'effet de deux facteurs principaux sur la modulation de la LUMO du fullerène a été étudié grâce à ces dérivés. L'orientation du groupement à travers l'espace ainsi que la longueur de conjugaison ont été vérifiées grâce à diverses techniques de caractérisation en ayant toujours comme point de mire l'obtention de nouveaux accepteurs d'électrons utilisables en dispositifs photovoltaïques organiques. La caractérisation des dérivés sera le sujet discuté dans la prochaine section.

4.3 Caractérisation des dérivés OPE du C₆₀

Suite à l'obtention des nouveaux dérivés du C₆₀ 7 à 12, diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de connaître l'effet de l'orientation du groupement périphérique à travers l'espace ainsi que l'effet de la longueur de conjugaison sur le niveau électronique de l'orbitale LUMO du fullerène. Des calculs théoriques DFT ont été réalisés afin de prédire les niveaux électroniques expérimentaux et pour guider le choix des synthons pour la synthèse des dérivés. De plus, la cyclovoltamétrie a été conduite sur les dérivés pour connaître les propriétés électroniques expérimentales de ces derniers. Finalement, la spectroscopie UV-visible a été réalisée sur les nouveaux fullerènes fonctionnalisés et leurs alcynes terminaux correspondants pour connaître l'influence des deux paramètres sur le niveau de l'orbitale HOMO et sur la largeur de bande interdite des composés obtenus.

4.3.1 Calculs théoriques par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Suite à l'obtention des nouveaux dérivés de type OPE du C₆₀, une première caractérisation a pu être effectuée en utilisant le calcul théorique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En effet, une série de calculs théoriques a été effectuée en collaboration avec l'équipe du professeur Gregory D. Scholes de l'Université de Toronto. Ces calculs, tout comme pour la première série de dérivés alcyniques du C₆₀, ont permis de connaître de façon théorique les niveaux électroniques des nouveaux matériaux de type *n* synthétisés. La largeur de bande interdite, le niveau de l'orbitale HOMO ainsi que le niveau de l'orbitale

LUMO sont les trois caractéristiques principales qui ont été prédites par les calculs. De plus, à l'aide des géométries optimisées, il est possible de connaître les conformations préférentielles qu'adoptent les dérivés comme, par exemple, l'orientation des cycles benzéniques par rapport à la cage du fullerène ainsi que l'orientation des groupements secondaires et des chaînes aliphatiques. Par cette détermination de géométries théoriques, le calcul DFT s'avère être une technique efficace pour guider la synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons et pour comprendre l'influence de certains paramètres conformationnels.

Tout comme lors de la première série de calculs DFT effectués sur les dérivés alcyiniques, l'optimisation des structures ainsi que les calculs *ab initio* ont été réalisés avec l'hybride de fonctionnel B3LYP incrémenté du code Gaussian 03. Ces paramètres ont été conservés étant donné que l'optimisation a donné, précédemment, de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux et qu'il est facile de pouvoir comparer les résultats théoriques obtenus avec ceux de la littérature. Les résultats obtenus pour les nouveaux dérivés OPE, soit le niveau HOMO et LUMO ainsi que la largeur de bande interdite, sont compilés dans la table suivante.

Tableau 5. Propriétés électroniques théoriques des dérivés OPE du C₆₀

Composé	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO-HOMO (eV)	Moment dipolaire (Debye)
C ₆₀	-6,452	-3,744	2,708	0,00
PCBM	-6,105	-3,590	2,516	4,08
7	-5,770	-3,620	2,150	5,76
8	-6,250	-3,750	2,500	4,05
9	-5,751	-3,636	2,115	5,03
10	-5,839	-3,644	2,195	2,39
11	-6,242	-3,740	2,502	6,83
12	-5,787	-3,602	2,184	5,54

Tout d'abord, il est important de rappeler que ces calculs théoriques visent principalement la détermination théorique des niveaux de l'orbitale LUMO étant donné que ce paramètre est primordial pour l'efficacité de la pile solaire du point de vue de l'accepteur d'électrons. Les valeurs d'HOMO et de largeur de bande interdite sont donc intéressantes, mais n'entrent pas en jeu dans le design de nouveaux accepteurs d'électrons efficaces en dispositifs photovoltaïques. En ce qui concerne les niveaux de LUMO des nouveaux dérivés OPE de fullerène, la même tendance que pour les dérivés alcyniques est observée. En effet, toutes les LUMO des dérivés se retrouvent plus basses que celle du PCBM, la référence. Les niveaux électroniques de LUMO des composés **7** à **10** se situent entre -3,602 et -3,750 eV comparés à -3,590 eV pour le PCBM. Le lien alcynique présent pour unir le groupement périphérique et le fullerène agit donc, tout comme c'était le cas pour la première série de dérivés, comme groupement électro-attracteur qui diminue la densité électronique autour de la cage de fullerène, résultants en une baisse du niveau électronique de l'orbitale LUMO. Ceci est d'ailleurs à l'encontre de l'hypothèse de départ qui prédisait une meilleure conjugaison entre les différents groupements de la molécule unis par liaison alcynique, ce qui favoriserait l'augmentation de la LUMO. En ce qui concerne les différences structurales entre les composés **7** à **9** et les composés **10** à **12**, soit l'orientation des substituants périphériques à travers l'espace, il est possible d'affirmer que l'interaction à travers l'espace affecte peu la modulation de l'orbitale LUMO. Effectivement, si l'on compare les composés **8** et **10**, différenciés seulement par la position à travers l'espace du groupement nitrophényle par rapport à la cage du fullerène, il est possible de voir que la LUMO est modulée de manière faible. L'orbitale LUMO du composé **8** se situe à -3,750 eV tandis que la LUMO du composé **10** se situe à -3,740 eV, ce qui représente une modulation de 10 meV. L'orientation du groupement périphérique à travers l'espace conduit donc à une faible augmentation de la LUMO par rapport au groupement lié de façon linéaire. La même tendance est observée pour les composés **9** et **12**, qui portent un carbazole comme groupement périphérique. La modulation est cependant plus importante pour ces dérivés (34 meV). En ce qui concerne les composés portant un groupement phénylalkoxy, la tendance est différente. En effet, l'orbitale LUMO est diminuée lorsque le groupement électro-donneur est placé à travers l'espace, contrairement aux deux cas précédents. Le composé **7** a une LUMO de -3,620 eV tandis que le composé OPE à travers

l'espace **10** a une LUMO située à -3,644, ce qui représente un abaissement de 24 meV. Aucune explication n'a d'ailleurs été encore trouvée pour cette diminution. Cependant, la faible modulation de la LUMO peut être expliquée par le fait que la distance entre les substituants et la cage du fullerène est trop grande pour permettre un recouvrement des orbitales. L'effet du substituant est donc négligeable, ce qui pourrait expliquer pourquoi la modulation de la LUMO est très faible, et ce, avec des groupements électro-donneurs et électro-accepteurs forts.

En ce qui concerne les valeurs d'orbitale HOMO théoriques pour les dérivés du C₆₀ type OPE, il est possible d'affirmer que les dérivés portant comme groupement périphérique un électro-donneur (phénylalkoxy et carbazole) augmentent de façon significative le niveau de l'orbitale par rapport au PCBM. En effet, l'HOMO des composés **7**, **9**, **10** et **12** est plus haute que pour le PCBM avec une variation maximale de 354 meV pour le composé **9** (carbazole lié de façon linéaire). De plus, lorsque le groupement périphérique est orienté à travers l'espace, il y a abaissement du niveau de l'HOMO. Pour les composés **8** et **11**, portant un groupement nitrophényle, la tendance est contraire soit une réduction du niveau électronique de l'HOMO théorique par rapport au PCBM. Il est donc possible d'affirmer, à la lumière des résultats en calculs DFT, qu'un groupement électro-donneur attaché à un fullerène cause une augmentation de l'HOMO et qu'un groupement électro-accepteur cause une diminution de ce même niveau tel que nous l'avions anticipé. Pour ce qui est des largeurs de bande interdite théoriques, différence entre les niveaux LUMO et HOMO, une diminution est visible pour tous les dérivés OPE comparativement au PCBM. Cela est dû au fait que la LUMO des composés est abaissée et que l'HOMO est généralement augmentée ce qui entraîne, par le fait même, une diminution de largeur de bande interdite. Finalement, en ce qui concerne les moments dipolaires intramoléculaires théoriques, ces derniers sont très variables comparativement au PCBM. En effet, le PCBM possède un dipôle théorique de 4,08 Debye tandis que le moment dipolaire des dérivés varie entre 2,39 Debye (composé **10**) et 6,83 Debye (composé **11**). Cependant, il est intéressant de noter que ces moments dipolaires sont relativement forts pour des fullerènes fonctionnalisés ce qui est très intéressant. En effet, en possédant un moment dipolaire important, l'alignement des molécules dans un champ électrique externe est possible et efficace, ce qui pourrait

permettre l'optimisation de la morphologie de la phase active d'un dispositif photovoltaïque. Cependant, aucune mesure expérimentale des moments dipolaires intramoléculaires des dérivés de fullerène n'a été faite.

En résumé, les calculs théoriques DFT effectués sur les dérivés de type OPE du C₆₀ ont permis de connaître diverses données. En effet, la LUMO des composés synthétisés préalablement a pu être déterminée théoriquement, ce qui a permis d'utiliser cet outil comme guide pour la synthèse future. Les calculs DFT ont révélé que la LUMO est abaissée pour tous les composés. Cela indique donc que la liaison alcynique, utilisée pour fonctionnaliser le fullerène, agit comme un groupement électro-accepteur et abaisse, par le fait même, le niveau de l'orbitale. De plus, l'orientation d'un groupement électro-accepteur à travers l'espace cause, de façon théorique, une faible augmentation de la LUMO par rapport à son homologue linéaire. De la même manière, l'orientation d'un groupement électro-donneur à travers l'espace diminue faiblement le niveau de la LUMO par rapport à un composé linéaire. L'HOMO des dérivés subit aussi un changement théorique par rapport au PCBM. Effectivement, la plupart des composés présentent une HOMO légèrement augmentée par rapport au méthano-fullerène, ce qui cause une diminution de largeur de bande interdite. La liaison alcynique semble donc, théoriquement, influencer de façon plus importante l'orbitale HOMO et la largeur de bande interdite que le niveau de l'orbitale LUMO. Afin de vérifier si la théorie concorde bien avec les résultats expérimentaux, des tests en voltampérométrie cyclique (CV) ont été effectués afin de connaître les niveaux électroniques expérimentaux et c'est ce dont il sera question dans la prochaine section.

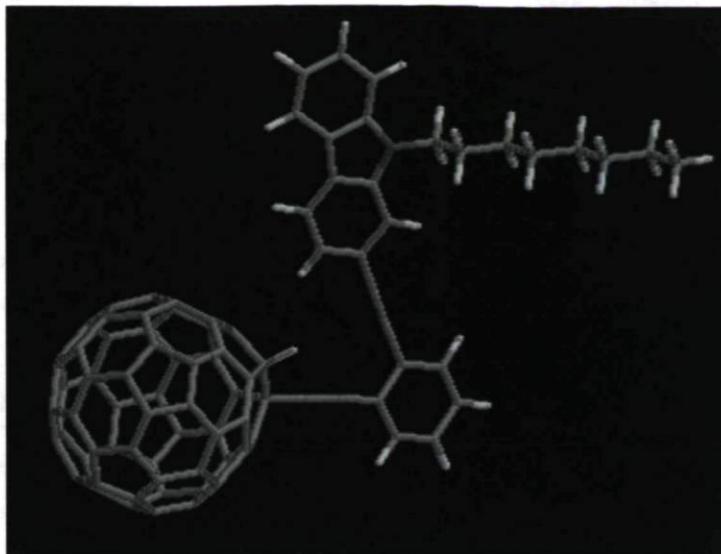


Figure 38. Structure du composé **12** optimisée par DFT

4.3.2 Électrochimie (voltampérométrie cyclique)

Suite aux calculs DFT effectués sur les dérivés de type OPE, une caractérisation par électrochimie (cyclovoltamétrie) a été effectuée pour connaître les niveaux électroniques expérimentaux et pour comparer les résultats à ceux obtenus théoriquement. La méthode électrochimique a permis d'obtenir les potentiels de réduction qui, avec la formule utilisée lors de la caractérisation électrochimique des dérivés alcyniques, permet de connaître le niveau de l'orbitale LUMO. Les dérivés OPE ont tous été analysés dans les conditions standards d'électrochimie mentionnées au chapitre 2. Les composés ont tous présenté une courbe CV avec deux potentiels de réduction quasi réversibles situés entre 0 et -2,5 V, ce qui indique une bonne stabilité en solution (voir annexe pour tous les cyclovoltamogrammes). Les potentiels présentés sont ajustés par rapport au ferrocène (standard interne). Il est important de mentionner que, tout comme pour la caractérisation électrochimique précédente, les potentiels de réduction présentés sont pris au maximum du pic et non à la demi-vague. Les valeurs ne sont donc pas absolues, mais permettent une bonne comparaison avec le PCBM. Les résultats obtenus en électrochimie sont compilés dans le tableau suivant.

Tableau 6. Propriétés électroniques expérimentales des dérivés du C₆₀ de type OPE

Composé	E ^{red1} (V)	LUMO expérimentale. (eV)
C ₆₀	-0,824	-3,98
PCBM	-0,921	-3,88
7	-0,862	-3,938
8	-0,856	-3,944
9	-0,854	-3,946
10	-0,859	-3,941
11	-0,845	-3,955
12	-0,847	-3,953

Tout d'abord, les pics de réduction des nouveaux dérivés du C₆₀ de type OPE se trouvent tous à des potentiels négatifs inférieurs à celui du PCBM, la référence. Ceci indique donc que la réduction se fait plus facilement lorsque le fullerène est fonctionnalisé par un lien alcyne. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'alcyne agit comme groupement électro-attracteur et ce, peu importe si le groupement périphérique est un électro-donneur. La densité électronique autour de la cage du fullerène est donc diminuée, entraînant une facilité de réduction accrue. Le potentiel du PCBM se situe à -0,921 V tandis que les potentiels de réduction pour les dérivés varient entre -0,845 et -0,862 V. Lorsque les potentiels de réduction sont entrés dans la formule $E_{LUMO} = -(E^{red1} + 4.8) \text{ eV}$, il est possible de déterminer directement le niveau de l'orbitale LUMO expérimental. Pour le PCBM, cet orbitale LUMO se situe à -3,88 eV. Comme prédit par les calculs DFT théoriques, tous les dérivés présentent une orbitale LUMO abaissée par rapport à cette valeur. Effectivement, la modulation du niveau électronique de la LUMO est très faible et varie entre -3,938 et -3,955 eV. La plus forte modulation provient du composé **11**, qui permet une modulation de la LUMO par rapport au PCBM de 75 meV. Pour ce qui est de l'orientation du groupement dans l'espace, il est possible d'affirmer que cet élément permet une diminution accrue du niveau de la LUMO du fullerène et ce, peu importe si le groupement est électro-donneur ou électro-accepteur. En effet, le composé linéaire **7** possède une LUMO située à -3,938 eV tandis que le composé **10**, portant le même groupement, mais orienté à travers l'espace,

possède une LUMO de -3,941 eV. Cela illustre donc la faible modulation de niveaux électroniques entre un dérivé OPE linéaire et orienté. D'ailleurs, la même tendance peut être retrouvée avec les quatre autres composés. Il est intéressant de remarquer que le composé **12**, portant un groupement périphérique carbazole orienté à travers l'espace, permet une modulation presque semblable au dérivé avec un groupement nitrophényle. Pour ce qui est de l'accroissement de la longueur de conjugaison entre la cage du fullerène et le groupement périphérique, cela ne permet pas de faciliter le transfert électronique dans la molécule et c'est pourquoi une très faible modulation par rapport aux dérivés avec une longueur de conjugaison plus faible est observée. Plusieurs facteurs peuvent expliquer les résultats expérimentaux obtenus par électrochimie. Premièrement, l'accroissement de la longueur de conjugaison entre le fullerène et son groupement périphérique par un phényle semble être trop faible pour entraîner une délocalisation supplémentaire des électrons. Le niveau de la LUMO est donc très peu affecté par ce changement, ce qui explique pourquoi ce facteur cause une aussi faible modulation électronique. L'effet de l'orientation du groupement périphérique à travers l'espace (diminution de la LUMO) peut, quant à lui, être expliqué par le faible recouvrement orbitalaire. En effet, la liaison alcynique supplémentaire, insérée entre le fullerène et le substituant, éloigne les orbitales du fullerène et du groupement ce qui ne permet pas un recouvrement optimal. Cela peut donc expliquer la faible modulation des niveaux électronique. Cependant, peu importe l'orientation du groupement, il est très difficile d'expliquer pourquoi le groupement carbazole (électro-donneur) cause une modulation quasi semblable à celle du groupement nitro (électro-accepteur).

Suite à l'obtention des résultats expérimentaux par cyclovoltamétrie, une comparaison avec les résultats théoriques (méthode DFT) est effectuée afin de valider la méthode théorique. De plus, cette comparaison peut mettre en lumière des paramètres inconnus influençant la modulation électronique de la LUMO du fullerène. Les valeurs théoriques et expérimentales de LUMO sont compilées dans le tableau 7.

Tableau 7. Comparaison LUMO expérimentales vs LUMO théoriques

Composé	LUMO expérimentale. (eV)	LUMO théorique (eV)
C ₆₀	-3,98	-3,744
PCBM	-3,88	-3,590
7	-3,938	-3,620
8	-3,944	-3,750
9	-3,946	-3,636
10	-3,941	-3,644
11	-3,955	-3,740
12	-3,953	-3,602

En comparant les valeurs théoriques et expérimentales, des différences peuvent être observées. Premièrement, contrairement à ce que le calcul DFT prédit, l'orientation d'un groupement électro-attracteur à travers l'espace (composé **11**) cause une diminution de l'orbitale LUMO. Cependant, dans les deux cas, la présence d'un groupement périphérique électro-attracteur entraîne une forte modulation vers les valeurs négatives de la LUMO par rapport au PCBM, ce qui est en accord avec la littérature.⁸² Un important écart entre la théorie et l'expérimental peut aussi être décelé en analysant les LUMO du composé **9** et du composé **12**. En effet, la théorie prédit une augmentation de la LUMO lorsque le substituant carbazole est placé près de la cage du fullerène. Les valeurs sont aussi au voisinage de la valeur de LUMO du PCBM. En réalité, une tout autre tendance est observée. L'orientation du carbazole près de la cage du fullerène entraîne une modulation supplémentaire vers les valeurs négatives de la LUMO. De plus, la modulation est beaucoup plus forte et ressemble étrangement à la modulation causée par un groupement électro-attracteur, ce qui est à l'encontre de ce qui est rapporté dans la littérature.⁸² À la lumière de ces divergences entre le calcul DFT et l'électrochimie effectués sur les dérivés du fullerène de type OPE, il est possible d'affirmer que la méthode théorique de détermination des propriétés électroniques n'est pas au point puisque la théorie ne semble

pas tenir compte des interactions à travers l'espace. De plus, l'influence du substituant périphérique sur les niveaux électroniques ne reflète pas la réalité. L'utilisation d'une base de calculs plus appropriée serait donc de mise pour la prédiction future de propriétés électroniques de dérivés du C_{60} plus complexes.

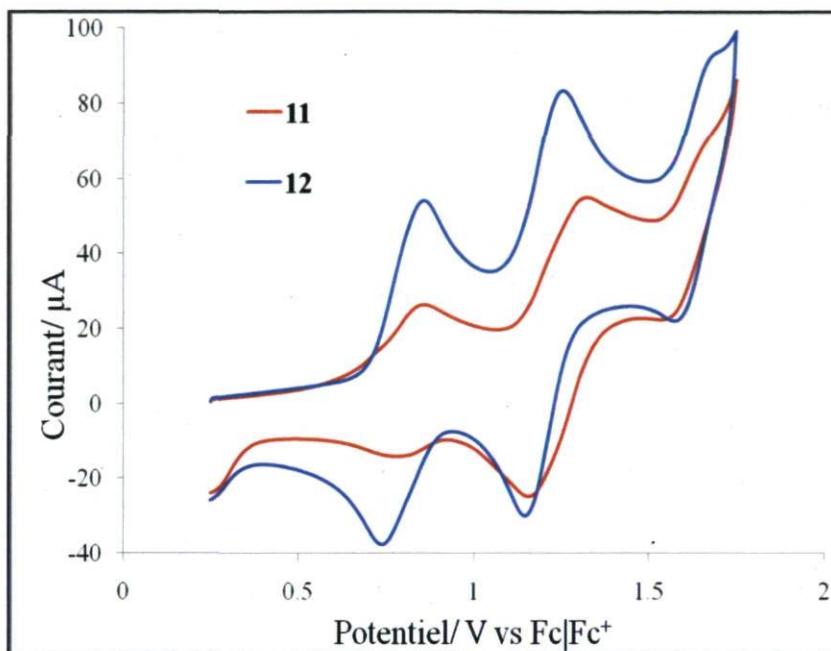


Figure 39. Courbe CV du composé 11 et 12

4.3.3 Spectroscopie UV-visible

Afin de mieux comprendre l'influence de la fonctionnalisation du C_{60} par différents alcynes terminaux sur la conjugaison entre les groupements et sur les propriétés électroniques du fullerène, une série de spectres UV-visible a été prise. Plus précisément, le spectre des composés du C_{60} portant des groupements nitrobenzène, alkoxyphényle et carbazole ainsi que le spectre des alcynes terminaux correspondants ont été enregistrés en milieu dilué dans le chloroforme (voir annexes). Tous les dérivés du C_{60} ainsi que leurs alcynes correspondants absorbent en UV dans la région comprise entre 290 et 339 nm. Cette région d'absorption est d'ailleurs commune aux OPE rapportés dans la littérature. De plus, comme il était prévu, l'accroissement de la longueur de conjugaison entraîne un déplacement vers

les longues longueurs d'onde (déplacement bathochromique). Ce déplacement est mis en évidence en observant le spectre du composé **2** ($\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$) et du composé **7** ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$). Il est important de noter que la position de substitution du groupement (*ortho* vs *para*) entraîne de légères différences sur les valeurs λ_{max} . Ceci peut être expliqué par la conjugaison plus efficace lorsque la substitution est effectuée sur un phényle en position *para*.

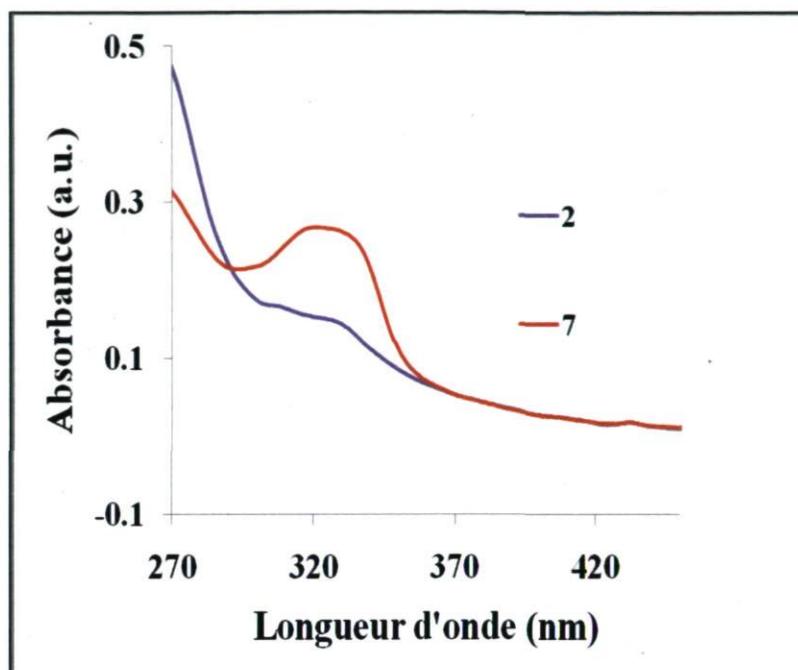


Figure 40. Spectre UV-visible des composés **2** et **7**

Dans le but de connaître les interactions fondamentales entre la cage du C_{60} et l'alcyne OPE attaché, le calcul du déplacement dans les valeurs de λ_{max} pour plusieurs dérivés de fullerène et leurs précurseurs a été fait. Effectivement, en calculant ces variations, il est possible de mieux comprendre les interactions entre les groupements du dérivé et il est possible de calculer la largeur de bande interdite, pour comparaison avec les résultats théoriques. Une première observation pouvant être faite est que le déplacement est particulièrement prononcé pour les dérivés portant un groupement alkoxyphényle (**2**) et un groupement nitrobenzène (**3**). Ces déplacements sont respectivement de 23 et 24 nm. Pour le dérivé portant un groupement carbazole (**6**), le déplacement est très faible (2 nm). Ceci peut être expliqué par la relative « neutralité électronique » de cette unité liée en position 2, ce qui ne permet pas une délocalisation entre l'alcyne et l'atome d'azote.⁸³ De plus, tous les spectres présentent un évasement, ce qui pourrait indiquer une interaction à l'état

fondamental entre le C₆₀ et l'unité OPE. En effet, lorsqu'il y a interaction à l'état fondamental, l'orbitale moléculaire subit un dédoublement du niveau électronique qui cause un évasement des pics. Ce phénomène a d'ailleurs été déjà rapporté pour d'autres types de dérivé de C₆₀ portant des unités électroactives dans lesquelles des interactions à travers l'espace entrent en jeu.⁸⁴ Une autre observation possible est l'effet de la longueur de conjugaison sur le déplacement bathochromique. En effet, ce déplacement diminue fortement lorsque la conjugaison est rallongée par l'introduction d'un phényle supplémentaire entre le substituant et la cage du fullerène. Ceci est démontré par le déplacement du composé **7** (8 nm) qui diffère seulement du composé **2** par la longueur de conjugaison. Le composé **9** ne présente, quant à lui, aucun déplacement. Cet effet de la longueur de conjugaison a d'ailleurs été observé pour plusieurs chromophores de type donneur-accepteur.⁸⁵

Tableau 8. Données spectroscopiques UV-visible de divers dérivés du C₆₀ et de leurs précurseurs alcyiniques

Composé	λ_{max} (nm)	Déplacement (nm)
21b	312	
7	320	8
19b	284	
2	307	23
25b	306	
10	309	3
21c	328	
8	333	5
19c	290	
3	314	24
25c	339	
11	326	-13
16	313	
6	315	2
21d	337	
9	337	0
25d	335	
12	330	-5

Les spectres UV-visible des composés **10** à **12**, ayant un groupement en position *ortho*, ont été aussi comparés à leurs précurseurs alcyniques. Le composé portant un groupement alkoxyphényle (**10**) présente un déplacement bathochromique de 3 nm tandis que les composés **11** et **12** présentent un déplacement de type hypsochromique (déplacement vers le bleu) respectivement de 13 et 5 nm. Le déplacement bathochromique observé pour le composé **10** est attribué à l'accroissement de la conjugaison et par la création d'un complexe donneur-accepteur entre le groupement périphérique et le fullerène. Le groupe de Nierengarten et al. a d'ailleurs rapporté dans la littérature un même type de déplacement relié à des interactions intramoléculaires à travers l'espace.⁸⁶ Pour ce qui est des déplacements hypsochromiques, cela peut être attribué à un effet de type couplage excitonique.⁸⁷ Effectivement, compte tenu de l'orientation des chromophores à travers l'espace, un dédoublement des niveaux électroniques fondamentaux peut avoir lieu sous l'influence d'un couplage des moments dipolaires de transition, entraînant soit un déplacement bathochromique (agrégat de type J) ou un déplacement hypsochromique (agrégat de type H). L'agrégation de type H survient lorsque les chromophores se trouvent parallèles l'un par rapport à l'autre.

Malgré l'obtention de résultats pouvant mener à l'hypothèse d'une conjugaison à travers l'espace entre le groupement périphérique et la cage du C₆₀, il est important de mentionner que la spectroscopie UV-visible n'est pas une méthode de caractérisation très valable pour des dérivés du fullerène car le C₆₀ seul ainsi que l'OPE absorbent tous les deux dans la région comprise entre 300 et 340 nm. Il est donc très difficile d'attribuer les différentes bandes d'absorption car il y a recouvrement des bandes dans cette zone. D'autres analyses plus appropriées pour identifier ce type d'interaction devront donc être effectuées afin de confirmer qu'il y a bel et bien une conjugaison à travers l'espace entre les chromophores et le fullerène.

4.4 Conclusion

En conclusion, il a été possible de synthétiser, par la réaction d'éthynylation *in situ* optimisée, une série de six nouveaux dérivés du C₆₀ de type OPE. Malgré les réactions

secondaires possibles lors de la fonctionnalisation, il a été possible d'obtenir ces composés avec des rendements acceptables et en quantité suffisante pour effectuer une série de caractérisation. Premièrement, des calculs théoriques par la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été effectués afin de prédire les niveaux électroniques des dérivés de fullerène et pour effectuer une comparaison avec les résultats expérimentaux. Tout comme lors de la synthèse de la première série de dérivés alcyniques du C_{60} , les résultats théoriques ont démontré une diminution de la LUMO lorsque le fullerène est fonctionnalisé par un OPE. Cependant, les autres paramètres comme la largeur de bande interdite, le niveau de l'HOMO ainsi que le moment dipolaire intramoléculaire ont démontré d'intéressantes modulations par rapport à la référence (PCBM). Suite à l'obtention de ces résultats théoriques, la cyclovoltamétrie a été utilisée pour déterminer les propriétés électroniques des dérivés de façon expérimentale. Les résultats obtenus ont confirmé la tendance théorique d'abaissement de la LUMO mais d'importantes différences entre la théorie et la réalité ont été décelées. Cela démontre donc la nécessité d'utiliser une base de calculs plus précise pour des dérivés de fullerènes complexes. Finalement, la spectroscopie UV-visible a été utilisée afin de mieux comprendre les interactions à l'état fondamental entre les diverses composantes des dérivés. Cette analyse a été effectuée sur certains composés et leurs précurseurs alcyniques. La spectroscopie UV-visible a démontré l'effet de l'accroissement de la longueur de conjugaison par la présence de déplacements bathochromique. Cependant, dans le cas de certains composés orientés à travers l'espace, un déplacement hypsochromique a plutôt été observé. L'hypothèse d'un couplage excitonique entre les chromophores à l'état fondamental a été soulevée mais d'autres analyses devront être faites afin de corroborer cette affirmation.

5. Conclusion et perspectives

En conclusion, la synthèse de nouveaux accepteurs d'électrons pour utilisation en dispositifs photovoltaïques a été conduite par fonctionnalisation du C_{60} avec différents alcynes terminaux. La liaison alcyne a été choisie comme lien entre le fullerène et le groupement périphérique, car cette liaison permet une conjugaison efficace et stable entre les divers substituants et parce que la synthèse de ce type de dérivé est relativement aisée. Afin d'obtenir des performances de conversion accrues, divers groupements électro-donneur ont été choisis afin d'augmenter le niveau de l'orbitale LUMO du fullerène. En effet, l'augmentation de l'orbitale LUMO de l'accepteur permet l'obtention d'un courant en circuit ouvert (V_{oc}) plus important et, par le fait même, permet d'augmenter l'efficacité du dispositif considérablement. De plus, la modulation du niveau électronique de l'orbitale LUMO permet le design d'accepteurs possédant des propriétés électroniques différentes et pouvant être utilisés avec une vaste gamme de polymère π -donneur.

La fonctionnalisation du C_{60} a été conduite par la réaction d'éthynylation *in situ*. Cette réaction présente l'avantage d'être rapide et de conduire à la formation du dérivé avec de bons rendements. De plus, l'utilisation de plusieurs précurseurs commerciaux peut être faite, ce qui augmente la gamme de composés pouvant être synthétisés. Les précurseurs (alcynes terminaux) ont été synthétisés par couplage de Sonogashira avec un halogénure aromatique commercial. Il a donc été possible d'obtenir une série de six alcynes terminaux pouvant être couplé au C_{60} pour former de nouveaux dérivés potentiellement utilisables en photovoltaïque organique. Cependant, les premières tentatives d'éthynylation, avec les conditions parues précédemment dans la littérature, n'ont pas conduit à la formation des produits désirés ou n'ont pas permis l'obtention de quantités assez importantes de produits. La réaction d'éthynylation *in situ* a donc dû être optimisée. Pour ce faire, l'alcyne terminal **19b** a été utilisé pour coupler avec le fullerène étant donné la facilité de synthèse de l'alcyne. Suite à diverses tentatives, les conditions optimales déterminées ont permis l'obtention d'une série de six dérivés du C_{60} avec des rendements variant entre 24 et 73 %. La perte de rendement peut être expliquée principalement par la faible solubilité de quelques dérivés ce qui rend plus difficile leur purification.

Suite à l'obtention des dérivés alcyniques du C_{60} , une série de caractérisations a été effectuée afin de connaître les propriétés électroniques de ces composés. Tout d'abord, des calculs théoriques DFT ont été faits, en collaboration avec le prof. Gregory Scholes de l'Université de Toronto, afin de pouvoir prédire les niveaux d'orbitale LUMO. Ces calculs théoriques ont révélé que l'introduction d'un lien alcynique, contrairement à l'hypothèse de départ, cause une diminution de l'orbitale LUMO. De plus, la modulation de la LUMO théorique est très faible entre les dérivés. Cependant, l'observation d'autres paramètres électroniques théoriques, comme le niveau de l'orbitale HOMO et la largeur de bande interdite, a permis de constater que la modulation de ces paramètres est beaucoup plus forte.

Par la suite, une caractérisation en électrochimie (cyclovoltamétrie) a permis la détermination expérimentale des propriétés électroniques. Tout comme la théorie avait prédit, tous les dérivés du C_{60} synthétisés ont une orbitale LUMO abaissée par rapport au PCBM, la référence. Cela peut s'expliquer par le fait que la liaison alcynique se comporte comme un groupement électro-attracteur et cause donc une diminution de la LUMO et ce, peu importe si le groupement périphérique est fortement électro-donneur. Cependant, d'intéressantes tendances ont été remarquées comme l'effet d'une chaîne aliphatique à travers l'espace. En effet, l'introduction d'une chaîne hexyle en position 3 d'un thiophène a conduit à l'obtention d'un dérivé avec une LUMO plus basse comparativement au dérivé avec une chaîne hexyle en position 5 du thiophène. Cela a donc permis de conclure qu'une modulation de LUMO supplémentaire peut être effectuée par l'introduction de divers groupements à travers l'espace. Finalement, la synthèse d'un septième dérivé a été effectuée en remplaçant le groupement secondaire (proton) par un groupement benzoylé. Cette substitution a permis de diminuer davantage la LUMO du dérivé par rapport à son homologue proton ce qui démontre qu'une modulation supplémentaire peut aussi être faite par le groupement secondaire.

Des tests en piles solaires ont été effectués avec le dérivé **2** et le PCDTBT, étant donné que le niveau de l'orbitale LUMO de ce composé est très près de celui du PCBM, accepteur utilisé majoritairement pour les piles solaires organiques. Malgré cette similitude de

LUMO, les performances obtenues ont été beaucoup plus faibles qu'avec le PCBM. Cela peut s'expliquer par le fait que le courant de court-circuit des dispositifs avec le nouvel accepteur est beaucoup plus faible que dans les dispositifs contenant du PCBM. Cette baisse de courant peut être attribuée à la morphologie de la phase active du dispositif. Effectivement, étant donné que la morphologie du dispositif avec le composé **2** n'est pas optimale, un grand taux de recombinaison de charge a lieu ce qui, par le fait même, diminue radicalement l'efficacité de conversion quantique. De futurs tests pourront être effectués en tentant d'améliorer la morphologie par un recuit thermique ou en tentant d'améliorer le contact entre les diverses composantes du dispositif par ajout d'additifs tel le LiF.

Étant donné que la caractérisation de la première série de dérivés alcyniques du C_{60} a démontré l'influence que peut avoir un groupement placé près de la cage du fullerène dans l'espace sur le niveau de l'orbitale LUMO, une deuxième série de dérivés a été synthétisée pour tenter une modulation plus efficace. De plus, la longueur de conjugaison entre le groupement périphérique et le fullerène a été augmentée par l'introduction d'un phényle supplémentaire afin de vérifier l'influence de la conjugaison sur les propriétés électroniques. Pour ce faire, la méthodologie de synthèse utilisée préalablement a été employée. Les alcynes terminaux de type OPE ont été synthétisés par couplage de Sonogashira étant donné la facilité de synthèse et les bons rendements obtenus. Par la suite, la réaction d'éthynylation optimisée a été employée pour effectuer la synthèse de six nouveaux dérivés ayant un proton comme groupement secondaire et un groupement OPE électro-donneur ou électro-accepteur comme groupement périphérique. Les nouveaux composés ont été obtenus avec des rendements acceptables variant entre 12 et 59 %.

Suite à l'obtention de cette nouvelle série de dérivés OPE du C_{60} , une caractérisation par calculs DFT, électrochimie et par spectroscopie UV-visible a été faite. Les calculs théoriques ont révélé, tout comme pour la première série de dérivés, que les composés possèdent une LUMO abaissée par rapport au PCBM. L'accroissement de la longueur de conjugaison et l'orientation d'un groupement à travers ne permettent donc pas, théoriquement, la modulation ou l'augmentation du niveau de la LUMO de façon plus

significative. Afin de vérifier cette observation, la caractérisation des dérivés OPE par électrochimie a été effectuée. Cette dernière a révélé que la LUMO est bel et bien abaissée par rapport au PCBM et ce, peut importe le groupement périphérique et l'orientation de ce groupement. Cependant, plusieurs divergences de tendances entre la théorie et l'expérimentation ont pu être observées. Finalement, la spectroscopie UV-visible a révélé une possible interaction à l'état fondamental entre les divers chromophores des dérivés de fullerène. Cependant, d'autres analyses devront être effectuées afin de valider cette hypothèse.

Grâce à la synthèse et la caractérisation par diverses techniques d'un total de 13 dérivés alcyniques du C_{60} , il a été possible d'atteindre les objectifs fixés au début de la recherche. En effet, il a été possible d'obtenir des composés pouvant être utilisés comme accepteurs d'électrons en photovoltaïque organique. Malgré le fait que les nouveaux composés ont une orbitale LUMO plus basse que le PCBM, leur utilisation serait possible en piles solaires avec des polymères de type *p* ayant des LUMO trop basses ou trop hautes. Par la synthèse de ces dérivés avec la réaction d'éthynylation *in situ*, il a été possible d'établir une méthodologie efficace de fonctionnalisation du C_{60} menant à l'obtention de composés purs avec des rendements acceptables. L'étude théorique des propriétés électroniques des dérivés du C_{60} par calculs DFT a démontré l'efficacité de cette méthode pour prédire les propriétés de ces composés. La méthode DFT a donné, de façon générale, de bonnes corrélations avec les résultats expérimentaux et pourrait être utilisée comme guide pour la synthèse future de nouveaux dérivés.

En ce qui concerne les perspectives futures du projet, plusieurs travaux pourront être effectués. Premièrement, le choix d'une nouvelle base de calculs DFT devra être fait afin d'améliorer la prédiction des propriétés électroniques de dérivés ayant différents groupements secondaires et périphériques. Des travaux sont d'ailleurs présentement en cours avec le professeur Armand Soldera de l'Université de Sherbrooke sur ce sujet. Par l'emploi de cette nouvelle base de calculs, il sera possible de déterminer des candidats ayant potentiellement des LUMO plus hautes que le PCBM. La synthèse de ces nouveaux dérivés pourra donc être effectuée. Deuxièmement, étant donné que la substitution du

groupement secondaire a donné des rendements plutôt faibles, l'optimisation de cette réaction devra être effectuée. Lorsque les paramètres de réaction optimaux seront déterminés, il sera possible de substituer le proton par divers groupements comme un benzyle ou un méthyle. La synthèse d'une nouvelle série de dérivés pourra donc être effectuée afin de connaître l'influence des groupements secondaires sur les propriétés électroniques du fullerène. Finalement, le choix de groupements périphériques électro-donneur plus forts comme un groupement porphyrine ou TTF pourrait être fait afin d'améliorer la modulation de la LUMO. Le choix d'une autre technique de fonctionnalisation du C_{60} pourrait aussi mener à l'obtention d'accepteurs d'électrons ayant des propriétés électroniques plus intéressantes.

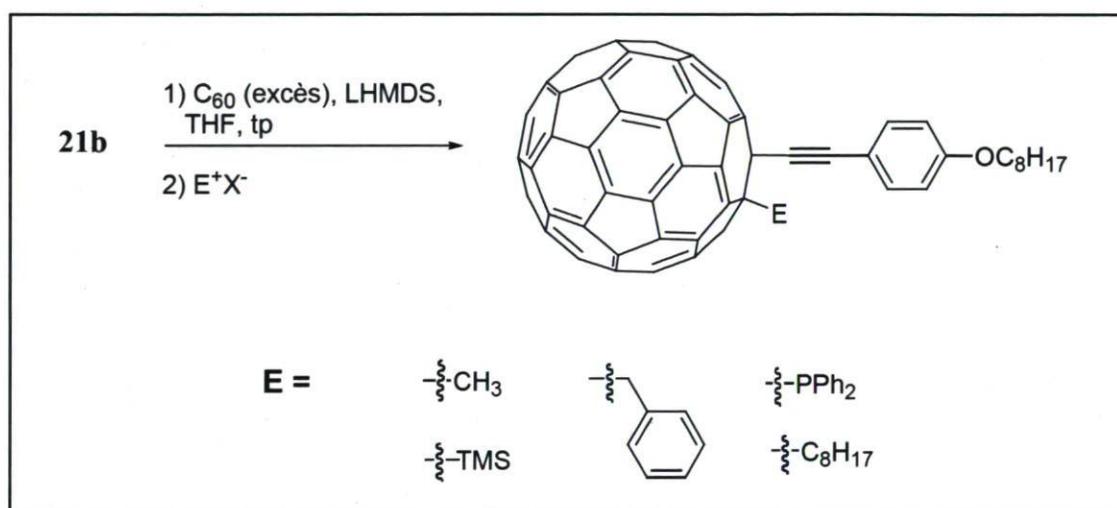


Figure 41. Nouveaux dérivés portant différents groupements secondaires

En conclusion, les travaux de recherches décrits dans ce document ont permis la compréhension de plusieurs phénomènes pouvant affecter les propriétés électroniques du C_{60} comme la conjugaison avec des groupements périphériques et leur orientation à travers l'espace. La compréhension de ces phénomènes pourra donc permettre une modulation plus efficace de la LUMO dans le futur et servira de base pour des travaux ultérieurs en design d'accepteurs d'électrons en dispositifs photovoltaïques. L'utilisation de dérivés alcyniques du C_{60} en photovoltaïque est novateur dans ce domaine et servira de base pour les recherches scientifiques futures, et ce, malgré le fait que les accepteurs synthétisés n'ont pas conduit à une utilisation commerciale ou académique. Il est cependant possible

d'affirmer que le C_{60} représente tout de même l'avenir des accepteurs d'électrons étant donné ses incroyables propriétés électroniques. La modulation de ces propriétés est et fera donc partie de l'actualité scientifique en recherche d'énergie verte plus propre pour encore bien des années.

Annexe

A.1 Procédure générale

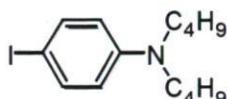
Tous les produits de départ et réactifs proviennent des compagnies Sigma-Aldrich Co. Canada, Alfa Aesar Co. et TCI America Co et ont été utilisé sans purifications supplémentaires. Le C₆₀ (99 % de pureté) provient de la compagnie Bucky USA. Les solvants utilisés pour la synthèse organique (THF, CH₂Cl₂, DMF) proviennent de la compagnie Fisher Scientific (excepté le THF qui provient de la compagnie Sigma-Aldrich). Le lithium bis(triméthylsilyl) amide (LHMDS) 1,0 M dans le THF provient de la compagnie Sigma-Aldrich Co. Les solvants ont été purifiés avec un système de purification SPS (Vacuum Atmosphere Co, Hawthorne, É-U). Les solvants pour la réaction de Sonogashira (THF et triéthylamine) ont été dégazés pendant 30 minutes avant leur utilisation. Toutes les réactions anhydres et sensibles à l'air ont été réalisées sous atmosphère d'argon. La chromatographie sur couche mince (CCM) a été effectuée à l'aide de gel de silice 60 F₂₅₄, 0,25 mm prédéposé sur plaque de verre (Silicycle, Québec, Canada). Les composés ont été visualisés par UV 254 nm et/ou 365 nm et/ou avec une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté (10g/100 mL H₂SO₄ + 900 mL H₂O). Les colonnes chromatographiques ont été effectuées sur gel de silice 230-400 mesh R10030B (Silicycle, Québec, Canada).

A.2 Procédure générale de couplage d'alcynes terminaux au C₆₀

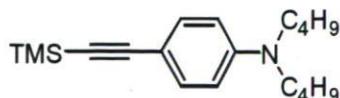
Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés l'alcyne terminal, le C₆₀ (2 équiv. par alcyne terminal) et le THF (5 mM) sous atmosphère d'argon. Le mélange réactionnel est agité par ultrasons pendant 3 heures à température pièce et le LHMDS (2 équiv. par alcyne terminal) est ajouté ensuite à la solution brun verdâtre formée après sonification. Suite à l'addition de LHMDS, la réaction est agitée pendant 5 minutes et désactivée avec TFA (20 équiv.). Après avoir enlevé les solvants sous pression réduite, le

mélange brut est dilué avec CH_2Cl_2 et la phase organique est filtrée sous vide pour éliminer le C_{60} non réagit. Les solvants sont évaporés sous atmosphère réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec un mélange CS_2 /hexanes pour donner le produit désiré. Les éluants et autres modifications à la procédure sont décrits subséquemment.

A.3 Synthèse des produits

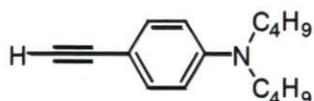


Composé 17a. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 4-iodoaniline (2,00 g, 9,13 mmol), le DMF anhydre (18,2 mL) et le NaH (650 mg, 27,1 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C , agité pendant 30 min et l'iodobutane (4,15 mL, 36,5 mmol) est ensuite ajouté. La température est élevée jusqu'à température pièce et la solution est agitée toute la nuit. MeOH a été ajouté tranquillement, suivi par un ajout de H_2O et le mélange réactionnel a été extrait avec CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec H_2O (4x), séchée avec Na_2SO_4 et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes comme éluant) pour donner le produit désiré **17a** (1,08 g, 35%) sous forme d'huile jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 7.40 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 6.40 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H); 3.21 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H); 1.53 (m, 4H); 1.32 (m, 4H); 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 147.6, 137.6, 114.0, 75.3, 50.7, 29.2, 20.3, 13.9; HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{IN}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 332.0873, obtenu 332.0873.

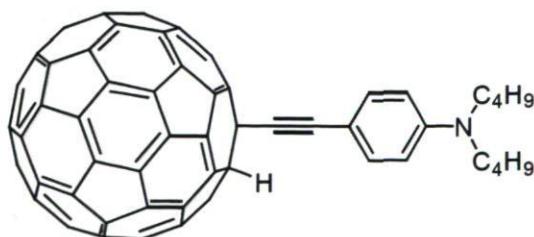


Composé 18a. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **17a** (1,00 g, 3,02 mmol), le THF (15 mL), la triéthyleamine (1,66 mL, 12,1 mmol), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (42 mg, 0,06 mmol), le CuI (11,5 mg, 0,06 mmol) et le

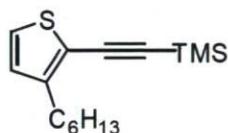
triméthylesilylacétylène (0,85 mL, 6,04 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis EtOAc/hexanes 1%) pour donner le produit désiré **18a** (907 mg, 98%) sous forme d'huile orange foncée. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 7.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.50 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.22 (s, 9H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 148.1, 133.3, 110.9, 108.5, 106.8, 90.8, 50.6, 29.3, 20.3, 14.0, 0.26; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 302.2299, obtenu 302.2317.



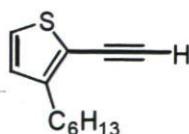
Composé 19a. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **18a** (750 mg, 2,49 mmol), le KOH (558 mg, 9,95 mmol), le THF (6,0 mL), le MeOH (6,0 mL) et l'eau (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis EtOAc/hexanes 1%) pour donner le produit désiré **19a** (311 mg, 55%) sous forme d'huile orange foncée. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.53 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.26 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H), 2.95 (s, 1H), 1.53 (m, 4H), 1.34 (m, 4H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 148.2, 133.3, 111.0, 107.4, 85.1, 74.4, 50.7, 29.3, 20.3, 13.9; HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 230.1903, obtenu 230.1905.



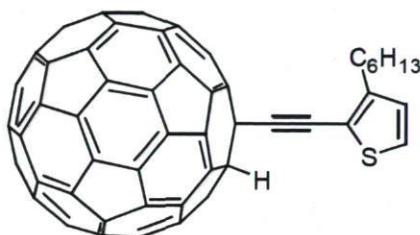
Composé 1. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C₆₀. Les réactifs utilisés sont le composé **19a** (50 mg, 0,22 mmol), le C₆₀ (314 mg, 0,43 mmol), le THF (87 mL), le LHMDS (0,5 mL, 0,42 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,36 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS₂/hexanes 20%) pour donner le produit désiré **1** (51 mg, 25%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.63 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.13 (s, 1H), 6.69 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.41 (m, 4H), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H); HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₇₃H₂₃N [M+H]⁺: 950.1903, obtenu 950.1910. Le RMN ¹³C du composé **1** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.



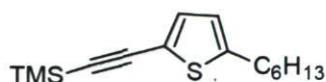
Composé 18d. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé le 2-bromo-3-hexylthiophène (750 mg, 3,03 mmol), le THF (10 mL), la triéthyleamine (1,7 mL, 12,1 mmol), le PdCl₂(PhCN)₂ (35 mg, 0,09 mmol), le CuI (12 mg, 0,06 mmol), le P(*t*-Bu)₃ (0,09 mL, 0,09 mmol) et le triméthylesilylacétylène (0,80 mL, 6,07 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec NH₄Cl (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **18d** (779 mg, 97%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.05 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 2.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.30 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.23 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 148.9, 128.3, 126.1, 118.6, 100.8, 97.9, 31.9, 30.4, 29.7, 29.2, 22.9, 14.4, 0.29; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₅H₂₄SSi [M+H]⁺: 265.1441, obtenu 265.1436.



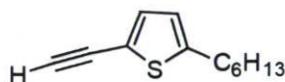
Composé 19d. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **18d** (750 mg, 2,84 mmol), le KOH (796 mg, 14,2 mmol), le THF (7,0 mL), le MeOH (7,0 mL) et l'eau (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **19d** (488 mg, 75%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.14 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 3.42 (s, 1H), 2.70 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.31 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 149.1, 128.0, 126.2, 116.9, 83.1, 31.6, 30.2, 29.4, 28.9, 22.6, 14.1; HRMS (ESI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₂H₁₆S [M+H]⁺: 193.1045, obtenu 193.1050.



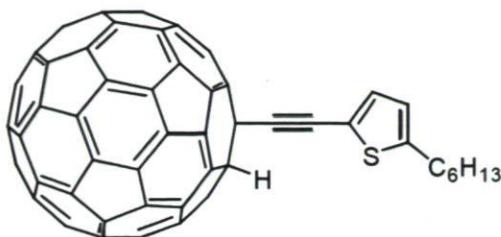
Composé 4. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C₆₀. Les réactifs utilisés sont le composé **19d** (40 mg, 0,21 mmol), le C₆₀ (300 mg, 0,42 mmol), le THF (83 mL), le LHMDS (0,5 mL, 0,42 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,36 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS₂/hexanes 10%) pour donner le produit désiré **4** (140 mg, 73%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.28 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.07 (s, 1H), 6.96 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 2.95 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.35 (m, 6H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 151.3, 151.1, 149.1, 147.5, 147.3, 146.5, 146.3, 146.1, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 145.3, 145.2, 144.6, 144.4, 143.1, 142.9, 142.5, 142.0, 141.9 (2C), 141.8, 141.6, 141.5, 140.4, 140.3, 136.0, 135.1, 128.3, 126.8, 117.4, 98.1, 61.7, 53.3, 31.8, 30.5, 29.9, 29.2, 22.9, 14.4; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₇₂H₁₆S [M+H]⁺: 913.1045, obtenu 913.1055.



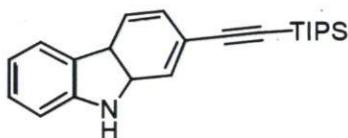
Composé 18e. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé le 5-bromo-3-hexylthiophène (500 mg, 2,02 mmol), le THF (7 mL), la triéthyleamine (1,1 mL, 8,10 mmol), le PdCl₂(PhCN)₂ (23 mg, 0,06 mmol), le CuI (8 mg, 0,04 mmol), le P(*t*-Bu)₃ (0,06 mL, 0,06 mmol) et le triméthylesilylacétylène (0,60 mL, 4,05 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec NH₄Cl (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **18e** (208 mg, 39%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.03 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.59 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 2.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.31 (m, 6H), 0.87 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H), 0.23 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 148.6, 132.9, 124.2, 120.7, 98.4, 97.9, 31.8, 30.4, 28.9, 22.8, 14.3, 0.17; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₅H₂₄SSi [M+H]⁺: 265.1441, obtenu 265.1441.



Composé 19e. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **18e** (350 mg, 1,32 mmol), le KOH (371 mg, 6,62 mmol), le THF (3,0 mL), le MeOH (3,0 mL) et l'eau (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **19e** (223 mg, 74%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.07 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 3.27 (s, 1H), 2.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.64 (m, 2H), 1.29 (m, 6H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 148.6, 133.1, 123.9, 119.2, 80.4, 77.5, 31.5, 30.1, 28.7, 22.6, 14.1; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₂H₁₆S [M+H]⁺: 193.1045, obtenu 193.0973.

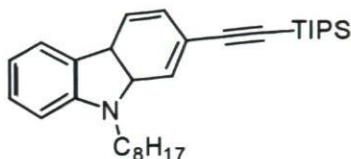


Composé 5. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **19e** (40 mg, 0,21 mmol), le C_{60} (300 mg, 0,42 mmol), le THF (83 mL), le LHMDS (0,5 mL, 0,42 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,36 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 10%) pour donner le produit désiré **5** (45 mg, 24%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.39 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.11 (s, 1H), 6.80 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 2.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.36 (m, 6H), 0.90 (m, 3H); HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{72}H_{16}S$ $[M+H]^+$: 913.1045, obtenu 913.1021. Le RMN ^{13}C du composé **5** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.

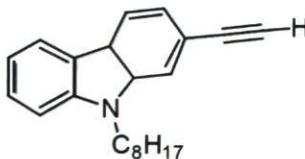


Composé 14. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 9*H*-carbazol-2-yl-trifluorométhanesulfonate (500 mg, 1,59 mmol), le DMF (8 mL), la triéthyleamine (0,9 mL, 6,34 mmol), le $PdCl_2(PPh_3)_2$ (45 mg, 0,06 mmol), le CuI (6 mg, 0,03 mmol) et le triisopropylsilylacétylène (0,7 mL, 3,17 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à 100°C, refroidi à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis EtOAc/hexanes 6%) pour donner le produit désiré **14** (455 mg, 83%) sous forme d'huile transparente. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.99 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.36 (q, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.20 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 1.17 (s, 21H); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): 140.2, 138.9, 126.3, 123.7,

123.3, 122.9, 120.5, 120.4, 120.0, 119.7, 114.2, 110.7, 108.3, 89.9, 18.7, 11.4; HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $C_{23}H_{29}NSi$ $[M+H]^+$: 348.2142, obtenu 348.2147.

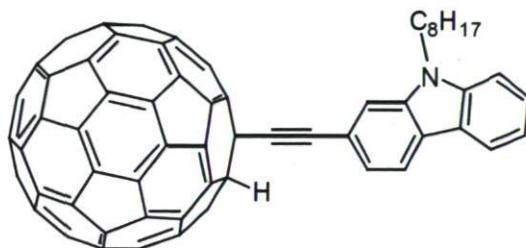


Composé 15. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **14** (800 mg, 2,30 mmol), le DMF anhydre (6 mL) et le NaH (110 mg, 4,60 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, agité pendant 30 min et l'iodooctane (0,9 mL, 4,83 mmol) est ensuite ajouté. La température est élevée jusqu'à température pièce et la solution est agitée toute la nuit. MeOH a été ajouté tranquillement, suivi par un ajout de H₂O et le mélange réactionnel a été extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec H₂O (4x), séchée avec Na₂SO₄ et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis EtOAc/hexanes 2%) pour donner le produit désiré **15** (834 mg, 79%) sous forme d'huile transparente. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.97 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.38 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.33 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.16 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.11 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.74 (m, 2H), 1.18 (m, 33H), 0.85 (m, 4H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 141.1, 139.8, 126.0, 123.1, 122.9, 122.5, 120.5, 120.2, 120.0, 119.0, 112.1, 108.8, 108.7, 89.5, 42.9, 31.8, 31.6, 29.3, 29.2, 28.9, 27.2, 22.7, 18.8, 14.1, 11.5; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{31}H_{45}NSi$ $[M+H]^+$: 460.3394, obtenu 460.3397.

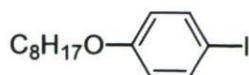


Composé 16. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **15** (500 mg, 1,09 mmol), le fluorure de tétrabutylammonium (1,6 mL, 1,63 mmol) et le THF (5,4 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 30 minutes, dilué avec

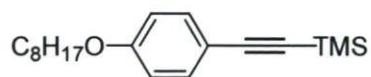
CH₂Cl₂, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis EtOAc/hexanes 1%) pour donner le produit désiré **16** (308 mg, 93%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 8.01 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.42 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.18 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.14 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.11 (s, 1H), 1.76 (m, 2H), 1.19 (m, 10H), 0.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 141.0, 139.8, 126.2, 123.3, 122.8, 122.3, 120.6, 120.2, 119.1, 118.6, 112.5, 108.8, 85.1, 76.5, 43.0, 31.8, 29.3, 29.1, 28.9, 27.2, 22.6, 14.1; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₂₂H₂₅N [M+H]⁺: 304.2060, obtenu 304.2060.



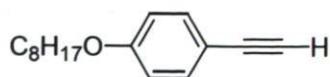
Composé 6. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C₆₀. Les réactifs utilisés sont le composé **16** (50 mg, 0,17 mmol), le C₆₀ (238 mg, 0,33 mmol), le THF (66 mL), le LHMDS (0,4 mL, 0,33 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS₂/hexanes 30%) pour donner le produit désiré **6** (105 mg, 62%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 8.16 (q, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.49 (m, 2H), 7.25 (m, 2H), 4.37 (s, 2H), 1.96 (s, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.87 (m, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 152.0, 151.9, 147.9, 147.1, 146.9, 146.7, 146.6, 146.5, 146.2, 146.1, 145.9, 145.8, 145.7, 145.6, 145.1, 145.0, 144.8, 143.5, 142.8, 142.4, 142.3 (2C), 142.0, 141.9, 141.5, 140.7, 140.6, 140.3, 126.7, 123.3, 122.7, 121.1, 120.8, 119.5, 119.2, 112.8, 110.0, 109.2, 85.3, 62.3, 55.7, 43.6, 32.1, 29.7, 29.5, 29.4, 27.6, 22.9, 14.4; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₈₂H₂₅N [M+H]⁺: 1024.2060, obtenu 1024.2060.



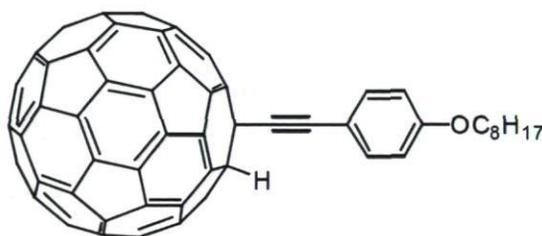
Composé 17b. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 4-iodophénol (2,00 g, 6,80 mmol), le DMF (22,7 mL), le 1-bromooctane (1,8 mL, 10,2 mmol) et le K_2CO_3 (2,8 g, 20,5 mmol). La température est élevée jusqu'à 80°C et la solution est agitée toute la nuit. Le mélange réactionnel a été extrait avec CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec H_2O (4x), séchée avec Na_2SO_4 et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **17b** (3,14 g, 98%) sous forme d'huile jaune. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.66 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H), 3.91 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.33 (m, 10H), 0.89 (m, 3H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): 158.2, 132.1 (2C), 116.2 (2C), 112.5, 68.2, 31.8, 29.4, 29.3, 29.2, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{14}H_{21}IO$ $[M]^*+$: 332.0632, obtenu 332.0632.



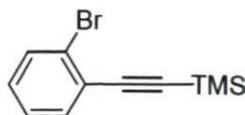
Composé 18b. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **17b** (2,50 g, 7,53 mmol), le THF (38 mL), la triéthyleamine (4,14 mL, 30,1 mmol), le $PdCl_2(PPh_3)_2$ (106 mg, 0,15 mmol), le CuI (28 mg, 0,15 mmol) et le triméthylesilylacétylène (2,13 mL, 15,1 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **18b** (1,91 g, 84%) sous forme d'huile orange foncée. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.38 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.93 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.89 (m, 3H), 0.23 (s, 9H). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): 159.3, 133.4 (2C), 115.0, 114.3 (2C), 105.3, 92.2, 68.0, 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1, 0.1; HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $C_{19}H_{30}OSi$ $[M+H]^+$: 303.2140, obtenu 303.2140.



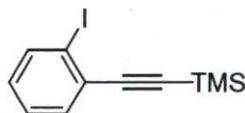
Composé 19b. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **18b** (1,50 g, 4,96 mmol), le KOH (1,13 g, 19,8 mmol), le THF (6,0 mL), le MeOH (6,0 mL) et l'eau (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 2 heures, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **19b** (1,09 mg, 96%) sous forme d'huile jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.41 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 3.93 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.98 (s, 1H), 1.77 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.89 (m, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 159.5, 133.5 (2C), 114.4 (2C), 113.8, 83.8, 75.6, 68.0, 31.8, 29.3, 29.2, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS (ESI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₆H₂₂O [M+H]⁺: 231.1740, obtenue 231.1740.



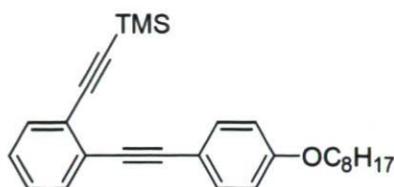
Composé 2. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C₆₀. Les réactifs utilisés sont le composé **19b** (50 mg, 0,22 mmol), le C₆₀ (313 mg, 0,43 mmol), le THF (87 mL), le LHMDS (0,5 mL, 0,43 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS₂/hexanes 30%) pour donner le produit désiré **2** (125 mg, 60%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.74 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.13 (s, 1H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.32 (m, 10H), 0.91 (m, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 159.8, 151.8, 147.7, 146.8, 146.5, 146.3, 145.9, 145.8, 145.7, 145.5, 145.4, 144.8, 144.6, 143.3, 142.7 (2C), 142.2, 142.1, 142.0, 141.9, 141.7, 141.6, 140.4, 140.3, 136.2, 135.2, 133.7, 114.7, 114.1, 90.9, 83.7, 68.2, 61.9, 31.8, 29.7, 29.4, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₇₆H₂₂O [M+H]⁺: 951.1743, obtenu 951.1742.



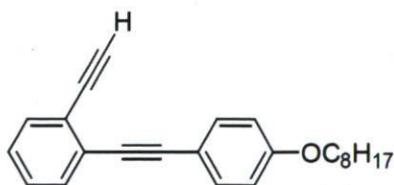
Composé 22. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 1-bromo-2-iodobenzène (2,0 g, 7,07 mmol), le THF (35 mL), la triéthyleamine (3,88 mL, 28,3 mmol), le PdCl₂(PPh₃)₂ (99 mg, 0,14 mmol), le CuI (27 mg, 0,14 mmol) et le triméthylesilylacétylène (1,05 mL, 7,42 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec NH₄Cl (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **22** (1,51 g, 84%) sous forme d'huile orange foncée. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.58 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.49 (dd, *J*₁ = 7.76 Hz, *J*₂ = 1.42 Hz, 1H), 7.24 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 133.8, 132.5, 129.7, 127.0, 125.9, 103.2, 99.8, 0.15; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₁H₁₃BrSi [M]⁺: 251.9954, obtenu 251.9970.



Composé 23. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **22** (300 mg, 1,19 mmol), le THF (11,9 mL) et le Et₂O (11,9 mL). La température est descendue à -78°C et le *t*-BuLi (1,4 mL, 2,37 mmol) est ajouté tranquillement. Le mélange réactionnel est agité pendant une heure et le 1,2-diiodoéthane (500 mg, 1,78 mmol) est ajouté. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes) pour donner le produit désiré **23** (326 mg, 92%) sous forme d'huile orange foncée. RMN ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 7.12 Hz, 1H), 7.28 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 6.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 138.9, 132.9, 129.8, 129.7, 128.4, 127.9, 106.7, 101.4, 0.18; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₁₁H₁₃ISi [M+H]⁺: 300.9904, obtenu 300.9902.

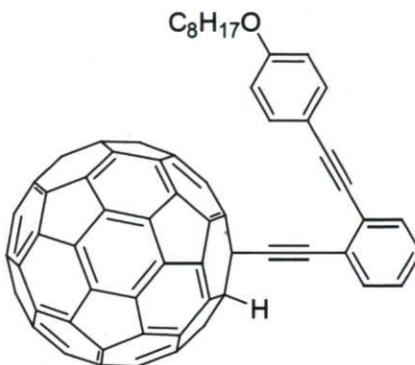


Composé 24b. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **23** (300 mg, 0,99 mmol), le THF (5 mL), la triéthyleamine (0,6 mL), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (14 mg, 0,02 mmol), le CuI (4 mg, 0,02 mmol) et le composé **19b** (460 mg, 2 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 7%) pour donner le produit désiré **24b** (341 mg, 85%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 7.5 (m, 4H), 7.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.35 (s, 1H), 1.79 (m, 3H), 1.45 (m, 2H), 1.29 (m, 8H), 0.89 (m, 2H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 133.4, 133.3, 131.8, 128.7, 126.7, 125.5, 115.4, 114.6, 103.8, 98.6, 93.9, 87.1, 68.3, 32.1, 29.5, 29.4, 22.9, 14.4, 0.24; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{OSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 403.2452, obtenu 403.2456.

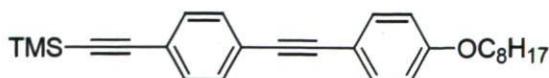


Composé 25b. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **24b** (340 mg, 0,84 mmol), le KOH (190 mg, 3,38 mmol), le THF (1,1 mL), le MeOH (1,1 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH_2Cl_2 , acidifié avec HCl 10%, lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 7%) pour donner le produit désiré **25b** (236 mg, 85%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400

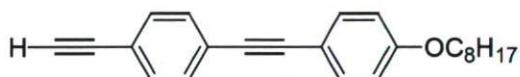
MHz): 7.5 (m, 4H), 7.31 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 5.7$ Hz, 1H), 6.87 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.97 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.35 (s, 1H), 1.79 (m, 3H), 1.45 (m, 2H), 1.29 (m, 8H), 0.89 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 133.5, 132.8, 131.8, 128.7, 127.7, 126.9, 124.6, 114.8, 86.8, 85.1, 82.6, 81.2, 68.3, 32.1, 29.6, 29.5, 29.4, 26.3, 22.9, 14.3; HRMS (ESI-TOF) m/z calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 331.2056, found 331.2058.



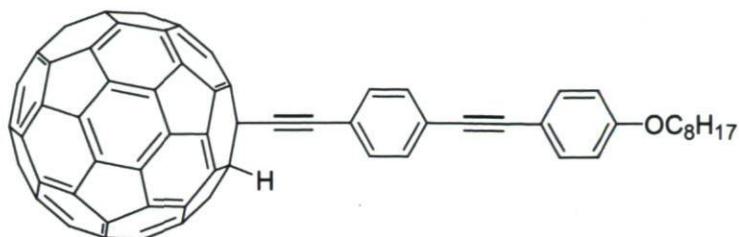
Composé 10. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **25b** (70 mg, 0,21 mmol), le C_{60} (305 mg, 0,42 mmol), le THF (85 mL), le LHMDS (1,0 mL, 0,85 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 30%) pour donner le produit désiré **10** (73 mg, 33%) sous forme de poudre brune. P.F. $> 300^\circ\text{C}$; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 7.81 (m, 1H), 7.65 (m, 1H), 7.52 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.18 (s, 1H), 6.73 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 3.86 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.39 (m, 2H), 1.26 (m, 8H), 0.87 (m, 3H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 159.4, 151.6, 151.4, 147.6, 147.4, 146.7, 146.5, 146.4 (2C), 146.2 (2C), 145.8, 145.7, 145.6, 145.4, 145.3, 144.7, 144.5, 143.2, 142.6, 142.5, 142.1, 142.0 (2C), 141.9, 141.7, 141.6, 140.4, 136.1, 135.3, 133.3, 133.2, 132.0, 131.6, 128.7, 127.8, 127.3, 124.9, 114.9, 114.6, 96.2, 94.5, 87.2, 82.7, 68.0, 62.0, 31.9, 29.8, 29.7, 29.5, 26.4, 23.1, 14.5; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{84}\text{H}_{26}\text{O}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1051.2056, obtenu 1051.2060.



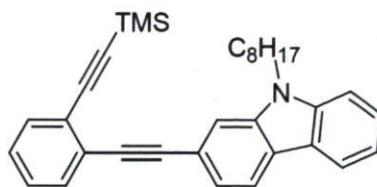
Composé 20b. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 1-iodo-4-[2-(triméthylsilyl)éthynyl]benzène (300 mg, 0,99 mmol), le THF (5 mL), la triéthyleamine (0,6 mL), le PdCl₂(PPh₃)₂ (14 mg, 0,02 mmol), le CuI (4 mg, 0,02 mmol) et le composé **19b** (460 mg, 2,00 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec NH₄Cl (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH₂Cl₂/hexanes 8%) pour donner le produit désiré **20b** (393 mg, 97%) sous forme de solide jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.43 (m, 6H), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.29 (m, 8H), 0.89 (m, 3H), 0.25 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 133.4, 133.2, 132.1, 131.4, 127.4, 121.8, 115.6, 114.8, 114.7, 113.8, 105.9, 104.9, 96.2, 32.0, 31.9, 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 26.3, 22.9, 11.2, 0.24; HRMS (ESI-TOF) *m/z* calculé pour C₂₇H₃₄O_{Si} [M+H]⁺: 403.2452, obtenu 403.2454.



Composé 21b. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **20b** (350 mg, 0,87 mmol), le KOH (195 mg, 3,48 mmol), le THF (1,1 mL), le MeOH (1,1 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH₂Cl₂, acidifié avec HCl 10%, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH₂Cl₂/hexanes 7%) pour donner le produit désiré **21b** (269 mg, 94%) sous forme de solide jaune. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.44 (m, 6H), 6.86 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 3.95 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.15 (m, 1H), 1.77 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.29 (m, 8H), 0.89 (m, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 159.4, 133.1, 132.0, 131.3, 124.2, 121.4, 114.7, 114.5, 91.7, 87.5, 83.4, 78.7, 68.0, 31.9, 29.4, 29.2, 28.1, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS (ESI-TOF) *m/z* calculé pour C₂₄H₂₆O [M+H]⁺: 331.2056, obtenu 331.2055.

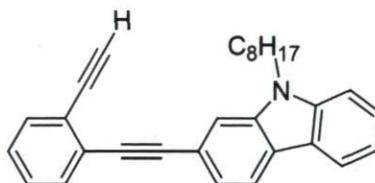


Composé 7. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C₆₀. Les réactifs utilisés sont le composé **21b** (70 mg, 0,21 mmol), le C₆₀ (305 mg, 0,42 mmol), le THF (85 mL), le LHMDS (0,48 mL, 0,42 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS₂/hexanes 30%) pour donner le produit désiré **7** (97 mg, 44%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.14 (s, 1H), 6.90 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.98 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.30 (m, 8H), 0.89 (m, 3H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 151.8, 151.7, 151.3, 147.7, 147.3, 146.7, 146.5 (2C), 146.3, 145.9, 145.8, 145.7, 145.5 (2C), 145.4, 144.8, 144.6, 143.3, 143.1, 142.7, 142.6, 142.2, 142.1, 142.0, 141.9, 141.8, 141.7, 140.5, 140.4, 140.3, 136.1, 135.3, 133.2, 133.1, 132.1, 132.0, 131.6, 131.3, 93.8, 91.6, 87.7, 83.4, 78.7, 68.1, 61.8, 33.6, 31.8, 29.4, 29.2, 29.1, 26.0, 22.7, 14.1; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₈₄H₂₆O [M+H]⁺: 1051.2056, obtenu 1051.2069.

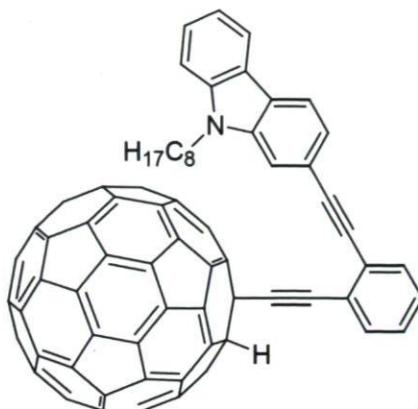


Composé 24e. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **23** (371 mg, 1,24 mmol), le THF (4,1 mL), la triéthyleamine (0,5 mL), le PdCl₂(PPh₃)₂ (12 mg, 0,02 mmol), le CuI (3 mg, 0,02 mmol) et le composé **16** (250 mg, 0,83 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH₂Cl₂, lavé avec NH₄Cl (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH₂Cl₂/hexanes 8%) pour donner le

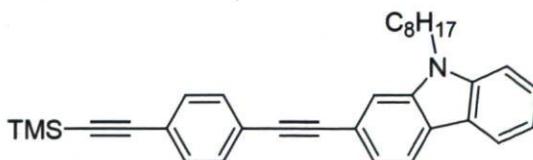
produit désiré **24e** (198 mg, 51%) sous forme d'huile jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.05 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.56 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.23 (m, 3H), 4.22 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.22 (m, 10H), 0.85 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.32 (s, 9H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 141.1, 132.3, 128.2, 127.7, 126.1, 125.4, 123.0, 122.8, 122.5, 120.6, 120.2, 119.1, 111.9, 108.8, 95.0, 43.2, 31.8, 29.4, 29.2, 29.0, 27.3, 22.6, 14.1, 0.12; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{NSi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 476.2768, obtenu 476.2770



Composé 25e. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **24e** (190 mg, 0,40 mmol), le KOH (90 mg, 1,60 mmol), le THF (1,0 mL), le MeOH (1,0 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH_2Cl_2 , acidifié avec HCl 10%, lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 8%) pour donner le produit désiré **25e** (183 mg, quantitatif) sous forme d'huile jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.06 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.64-7.52 (br m, 3H) 7.46 (m, 2H), 7.37 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.29- 7.19 (br m, 2H), 4.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.40 (s, 1H), 1.84 (m, 2H), 1.40-1.16 (br m, 10H), 0.85 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 141.1, 139.9, 132.6, 131.7, 128.6, 127.7, 126.6, 126.2, 124.5, 123.1, 122.7, 122.5, 120.6, 120.2, 119.7, 119.1, 112.0, 108.8, 95.2, 87.4, 82.4, 81.1, 43.1, 31.8, 29.3, 29.2, 28.9, 27.3, 22.6, 14.1; HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 404.2373, obtenu 404.2376.

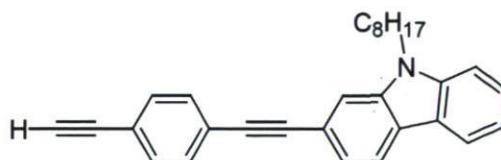


Composé 12. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **25d** (100 mg, 0,25 mmol), le C_{60} (357 mg, 0,49 mmol), le THF (99 mL), le LHMDS (4,5 mL, 4,5 mmol) et le TFA (0,4 mL, 4,90 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 40%) pour donner le produit désiré **12** (33 mg, 12%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.98 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.75 (m, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.53 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.48 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.32 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.18 (m, 2H), 4.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.25 (m, 10H), 0.84 (m, 3H); HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{90}H_{29}N$ $[M+H]^+$: 1124.2373, obtenu 1124.2375. Le RMN ^{13}C du composé **12** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.

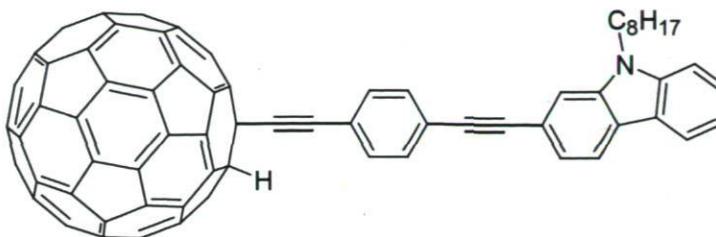


Composé 20d. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 1-iodo-4-[2-(triméthylsilyl)éthynyl]benzène (312 mg, 1,04 mmol), le THF (3,5 mL), la triéthyleamine (0,4 mL), le $PdCl_2(PPh_3)_2$ (10 mg, 0,01 mmol), le CuI (3 mg, 0,01 mmol) et le composé **16** (210 mg, 0,69 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié

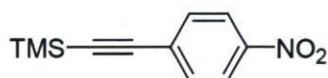
par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH₂Cl₂/hexanes 8%) pour donner le produit désiré **20d** (215 mg, 66%) sous forme de solide blanc. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 8.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.47 (m, 3H), 7.38 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.22 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.25 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.85 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.26 (s, 9H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 141.4, 140.2, 132.2, 131.6, 126.5, 123.9, 123.4, 122.9, 122.7, 122.6, 120.9, 120.6, 119.8, 119.4, 112.2, 112.1, 109.1, 105.0, 96.5, 93.2, 88.9, 43.4, 32.1, 29.6, 29.4, 29.2, 27.6, 22.9, 14.4, 0.22; HRMS (APPI-TOF) *m/z* calculé pour C₃₃H₃₇NSi [M+H]⁺: 476.2768, obtenu 476.2770



Composé 21d. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **20d** (200 mg, 0,42 mmol), le KOH (94 mg, 1,68 mmol), le THF (1,3 mL), le MeOH (1,3 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH₂Cl₂, acidifié avec HCl 10%, lavé avec H₂O (3x) et séché avec Na₂SO₄. Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH₂Cl₂/hexanes 8%) pour donner le produit désiré **21d** (170 mg, quantitatif) sous forme de solide blanc. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 8.05 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.48 (t, *J* = 8.0 Hz, 3H), 7.38 (m, 2H), 7.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.26 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.17 (s, 1H), 1.85 (m, 2H), 1.24 (br m, 10H), 0.86 (m, 2H); RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz): 141.1, 139.9, 132.1, 131.4, 126.2, 124.1, 123.1, 122.5, 122.5, 121.6, 120.6, 120.3, 119.4, 119.1, 111.9, 108.8, 93.0, 88.4, 83.3, 78.8, 43.1, 31.8, 29.4, 29.2, 28.9, 27.3, 22.6, 14.1; HRMS (ESI-TOF) *m/z* calculé pour C₃₀H₂₉N [M+H]⁺: 404.2373, obtenu 404.2376.

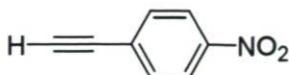


Composé 9. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **21d** (80 mg, 0,20 mmol), le C_{60} (284 mg, 0,39 mmol), le THF (79 mL), le LHMDS (0,45 mL, 0,4 mmol) et le TFA (0,3 mL, 3,90 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 30%) pour donner le produit désiré **9** (130 mg, 59%) sous forme de poudre brune. P.F. $> 300^\circ C$; RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.10 (m, 2H), 7.83 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.64 (s, 1H), 7.44 (br m, 3H), 7.15 (s, 1H), 4.33 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.27 (br m, 10H), 0.86 (m, 2H); RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 100 MHz): 151.4, 151.1, 147.6, 146.6, 146.4, 146.3, 146.2 (2C), 145.8, 145.7, 145.6, 145.5, 145.4, 145.3, 144.7, 144.5, 143.2, 143.0, 142.6 (2C), 142.2, 142.1, 142.0, 141.8, 141.7, 141.6, 141.0, 140.4 (2C), 139.9, 136.1, 135.2, 132.1, 131.7, 126.3, 123.2, 122.6, 121.9, 120.6 (2C), 120.3, 119.5, 119.3, 111.9, 108.8, 93.9, 88.8, 61.8, 43.2, 31.9, 29.6, 29.4, 29.1, 27.5, 22.8, 14.2; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{90}H_{29}N$ $[M+H]^+$: 1124.2373, obtenu 1124.2354.

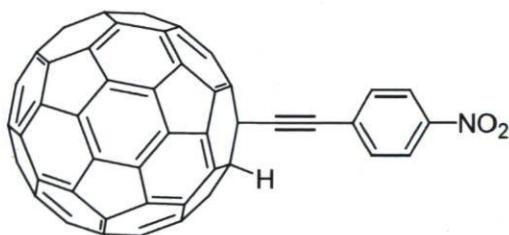


Composé 18c. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 4-iodonitrobenzène (1,00 g, 4,02 mmol), le THF (13 mL), la triéthyleamine (2,2 mL, 16,1 mmol), le $PdCl_2(PPh_3)_2$ (31 mg, 0,08 mmol), le CuI (15 mg, 0,08 mmol) et le triméthylesilylacétylène (1,1 mL, 8,03 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis Acétone/hexanes 2%) pour donner le produit désiré **18c** (695 mg, 79%) sous forme de solide jaune. RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.17 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 0.28 (s, 9H); RMN

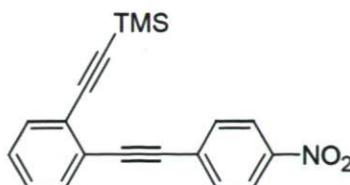
^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 147.4, 132.9, 130.3, 123.8, 102.9, 100.9, 0.30; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$: 237.1054, obtenu 237.1060.



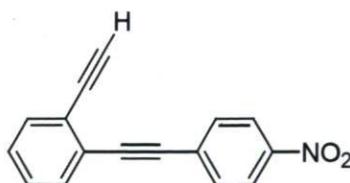
Composé 19c. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **18c** (500 mg, 2,28 mmol), le KOH (512 mg, 9,12 mmol), le THF (6,5 mL), le MeOH (6,5 mL) et l'eau (1,0 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH_2Cl_2 , acidifié avec HCl 10%, lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis Acétone/hexanes 2%) pour donner le produit désiré **19c** (243 mg, 73%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.36 (s, 1H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 132.9, 128.9, 123.6, 82.3, 81.6. Le composé **19c** n'a pas été observé par spectrométrie de masse haute résolution.



Composé 3. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **19c** (30 mg, 0,20 mmol), le C_{60} (294 mg, 0,41 mmol), le THF (82 mL), le LHMDS (0,51 mL, 0,41 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 40%) pour donner le produit désiré **3** (42 mg, 24%) sous forme de poudre brune. P.F. $> 300^\circ\text{C}$; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.37 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.14 (s, 1H); HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{68}\text{H}_5\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 868.0393, obtenu 867.0307. Le RMN ^{13}C du composé **3** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.

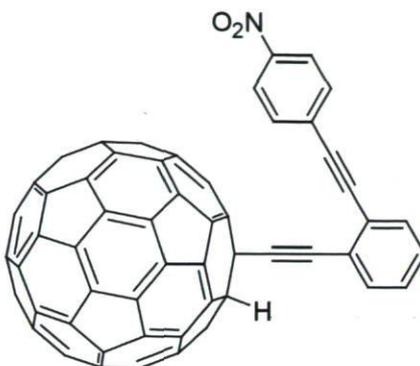


Composé 24c. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **23** (765 mg, 2,55 mmol), le THF (8,5 mL), la triéthyleamine (0,9 mL), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (24 mg, 0,03 mmol), le CuI (6 mg, 0,03 mmol) et le composé **19c** (250 mg, 1,70 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 8%) pour donner le produit désiré **24c** (268 mg, 49%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.33 (m, 2H), 0.28 (s, 9H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 132.4, 132.2, 131.9, 130.2, 128.8, 128.3, 125.9, 124.7, 123.6, 102.9, 99.2, 93.4, 91.2; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 320.1121, obtenu 320.1101.

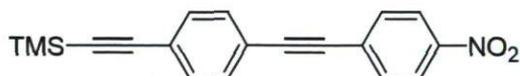


Composé 25c. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **24c** (250 mg, 0,78 mmol), le KOH (176 mg, 3,13 mmol), le THF (1,9 mL), le MeOH (1,9 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH_2Cl_2 , acidifié avec HCl 10%, lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 8%) pour donner le produit désiré **25c** (175 mg, 90%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.23 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.37 (m, 2H), 3.39 (s, 1H);

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 147.1, 132.7, 132.4, 131.9, 130.0, 128.9, 128.7, 125.0 (2C), 123.6, 92.9, 91.4, 81.8, 81.7; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$ $[\text{M}]^{*+}$: 247.0628, obtenu 247.0635.

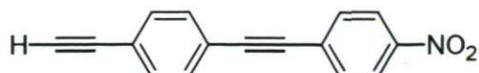


Composé 11. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **25c** (50 mg, 0,20 mmol), le C_{60} (294 mg, 0,41 mmol), le THF (82 mL), le LHMDS (0,46 mL, 0,46 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 40%) pour donner le produit désiré **11** (110 mg, 57%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C ; RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.57 (m, 3H), 7.35 (m, 2H); HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{76}\text{H}_9\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 968.0706, obtenu 968.0670. Le RMN ^{13}C du composé **11** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.

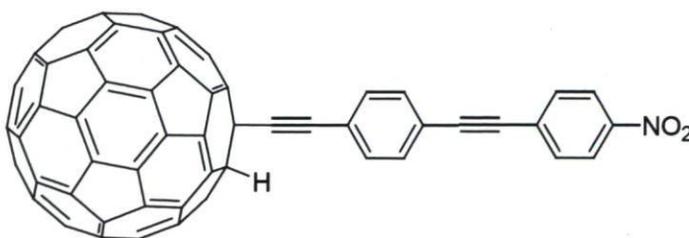


Composé 20c. Dans un ballon de 10 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le 1-iodo-4-[2-(triméthylsilyl)éthynyl]benzène (224 mg, 0,75 mmol), le THF (3,4 mL), la triéthyleamine (0,3 mL), le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (10 mg, 0,01 mmol), le CuI (3 mg, 0,01 mmol) et le composé **19c** (100 mg, 0,68 mmol) sous atmosphère inerte. Le mélange réactionnel est agité toute la nuit à température pièce, dilué avec CH_2Cl_2 , lavé avec NH_4Cl (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2 /hexanes 1,5%) pour donner le

produit désiré **20c** (182 mg, 84%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.22 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.48 (s, 4H), 0.26 (s, 9H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 147.2, 132.4, 132.1, 131.8, 130.1, 124.2, 123.8, 122.1, 104.4, 97.2, 94.3, 89.4, 0.11; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 320.1101, obtenu 320.1038

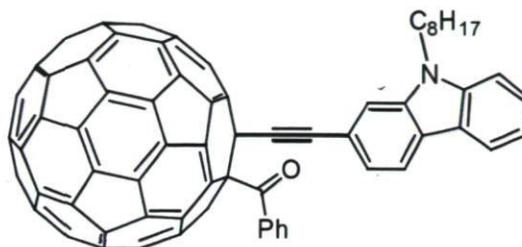


Composé 21c. Dans un ballon de 25 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **20c** (450 mg, 1,41 mmol), le KOH (316 mg, 5,60 mmol), le THF (6,5 mL), le MeOH (3,0 mL) et l'eau (0,5 mL). Le mélange réactionnel est agité pendant 15 minutes, dilué avec CH_2Cl_2 , acidifié avec HCl 10%, lavé avec H_2O (3x) et séché avec Na_2SO_4 . Les solvants sont évaporés sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (CH_2Cl_2) pour donner le produit désiré **21c** (330 mg, 95%) sous forme de solide jaune. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): 8.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.51 (s, 4H), 3.21 (s, 1H); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 147.1, 132.3, 132.2, 131.7, 129.9, 123.7, 123.0, 122.5, 93.9, 82.9, 79.6; HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 248.0706, obtenu 248.0674.



Composé 8. Voir la procédure générale d'addition d'alcynes terminaux au C_{60} . Les réactifs utilisés sont le composé **21c** (50 mg, 0,20 mmol), le C_{60} (294 mg, 0,41 mmol), le THF (82 mL), le LHMDS (1,51 mL, 1,51 mmol) et le TFA (0,3 mL, 4,16 mmol). Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CS_2 /hexanes 50%) pour donner le produit désiré **8** (108 mg, 55%) sous forme de poudre brune. P.F. $> 300^\circ\text{C}$; RMN ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1:1, 400 MHz): 8.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.71 (d, $J =$

8.2 Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.14 (s, 1H); HRMS (APPI-TOF) m/z calculé pour $C_{76}H_9NO_2$ $[M]^+$: 967.0628, obtenu 967.0636. . Le RMN ^{13}C du composé **8** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.



Composé 13. Dans un ballon de 50 mL équipé d'un agitateur magnétique sont ajoutés le composé **6** (75 mg, 0,07 mmol) et le THF (29 mL) sous atmosphère inerte. La réaction est agitée par ultrasons pendant 10 minutes et LHMDS (0,2 mL, 0,15 mmol) est ensuite ajouté au mélange brunâtre formé après la sonification. Suite à l'ajout de LHMDS, la réaction est agitée pendant 5 minutes, désactivée avec le chlorure de benzoyle (0,85 mL, 7,32 mmol) et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice (hexanes, puis CH_2Cl_2/CS_2 /hexanes 3:1:1) pour donner le produit désiré **13** (19 mg, 22%) sous forme de poudre brune. P.F. > 300°C; RMN 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.50 (d, $J = 7.9$, 2H), 7.99 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.62 (m, 3H), 7.48 (m, 3H), 7.33 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.22 (m, 1H), 4.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.25 (m, 10H), 0.84 (m, 3H); HRMS (ESI-TOF) m/z calculé pour $C_{89}H_{29}NO$ $[M+H]^+$: 1128.2322, obtenu 1128.2302. Le RMN ^{13}C du composé **13** n'a pas été pris due à sa mauvaise solubilité dans les solvants organiques usuels.

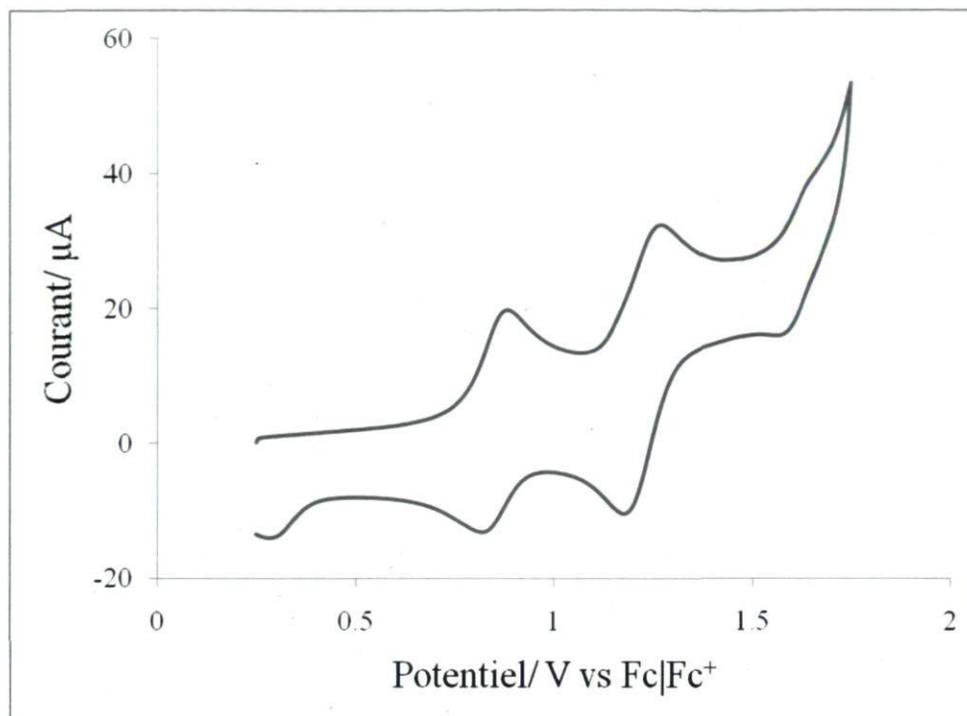
A.3 Courbes CV des dérivés du C₆₀

Figure. A-1. Voltamogramme du composé 1

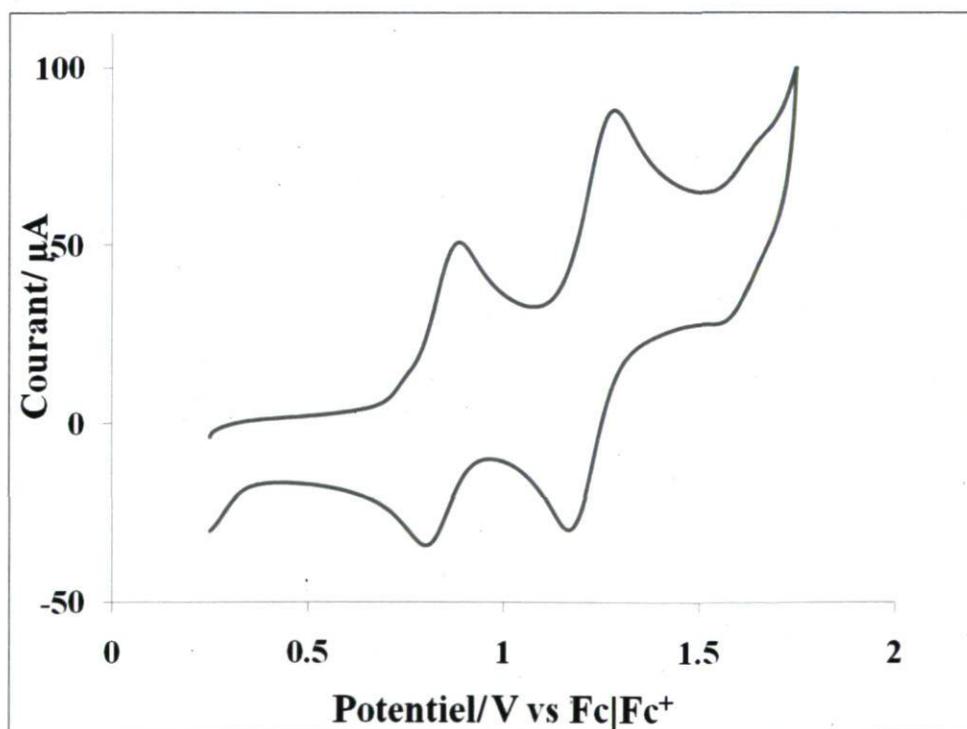


Figure. A-2. Voltamogramme du composé 2

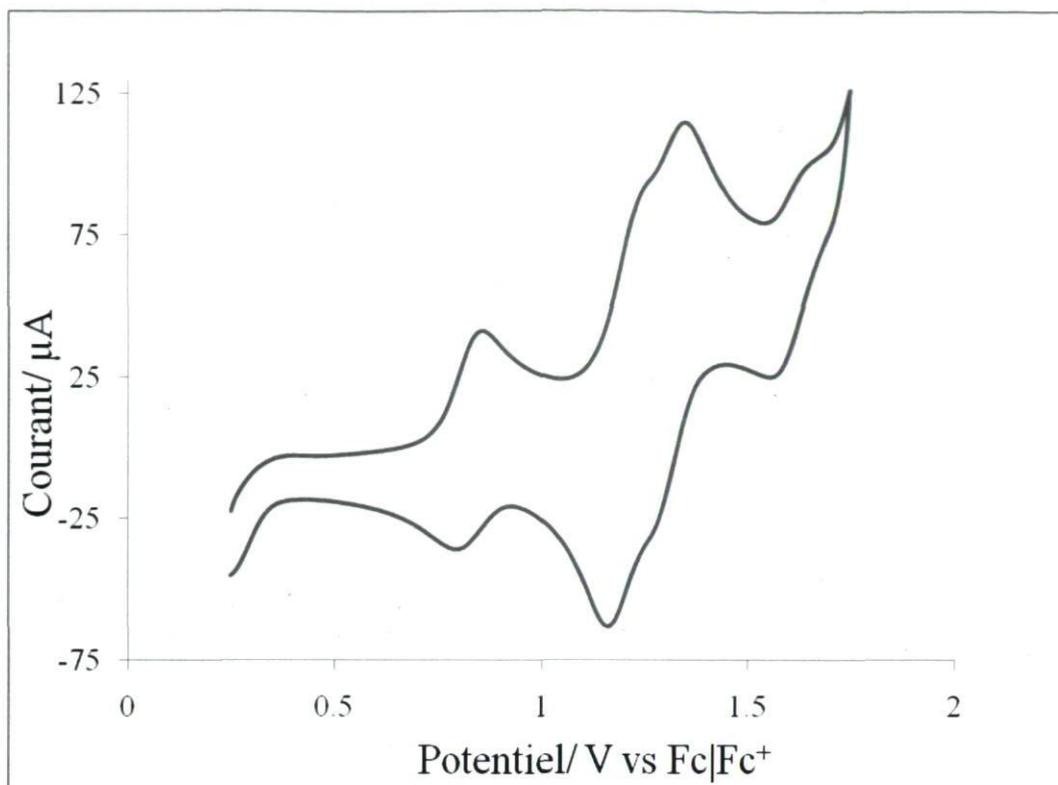


Figure. A-3. Voltamogramme du composé 3

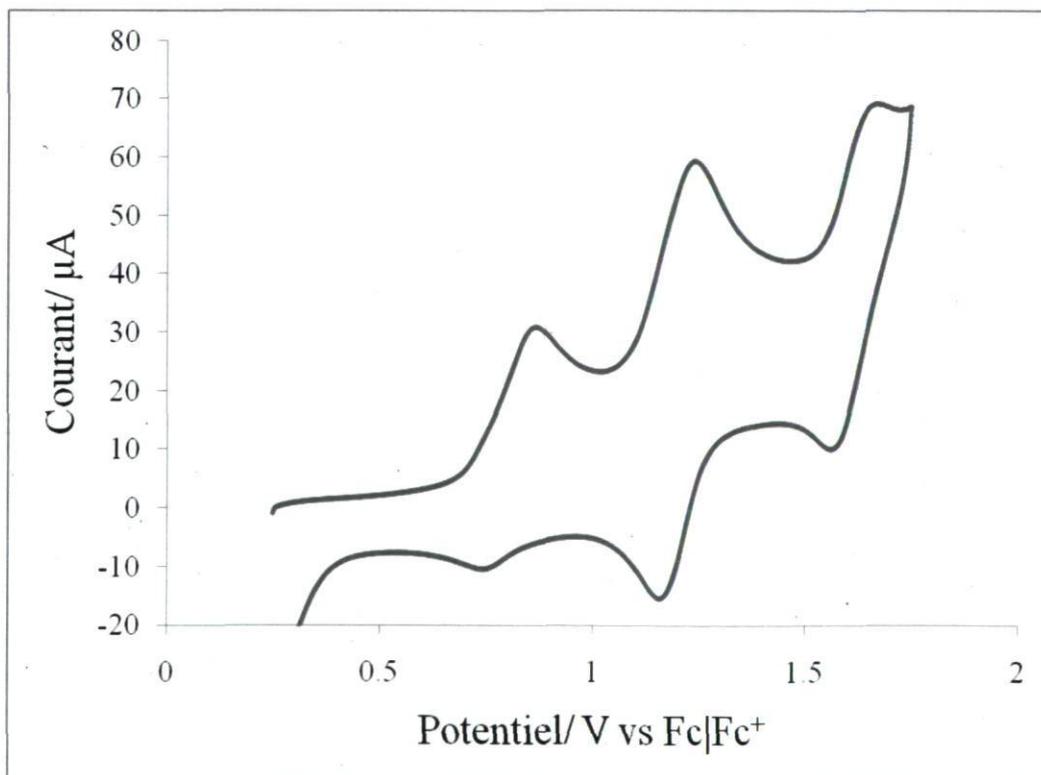


Figure. A-4. Voltamogramme du composé 4

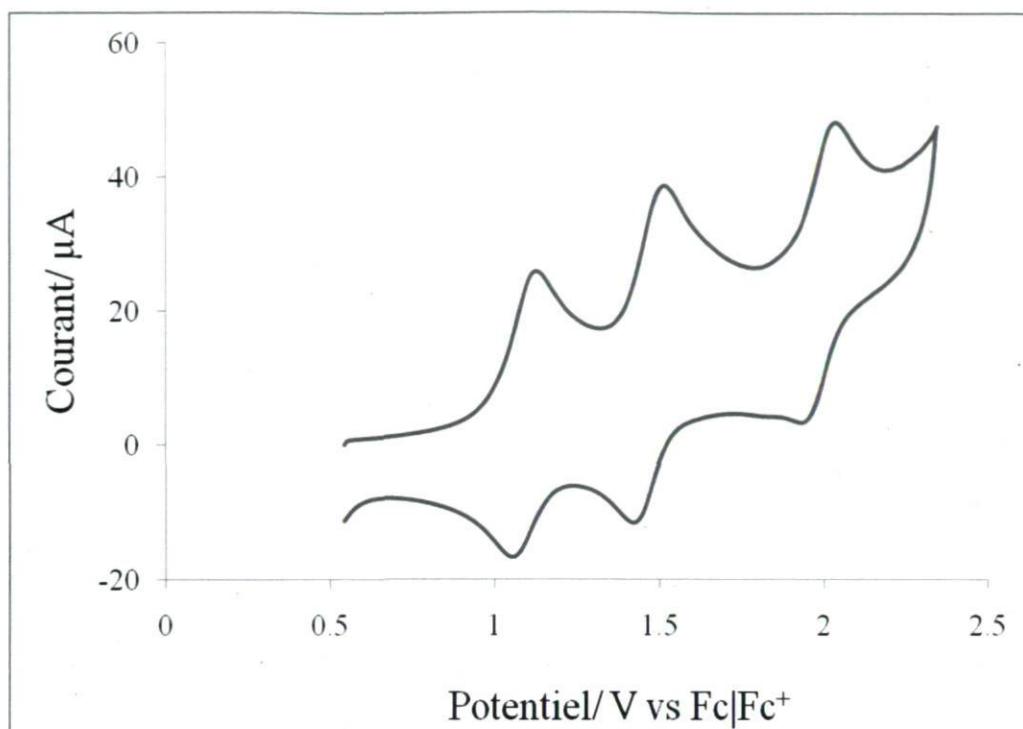


Figure. A-5. Voltamogramme du composé 5

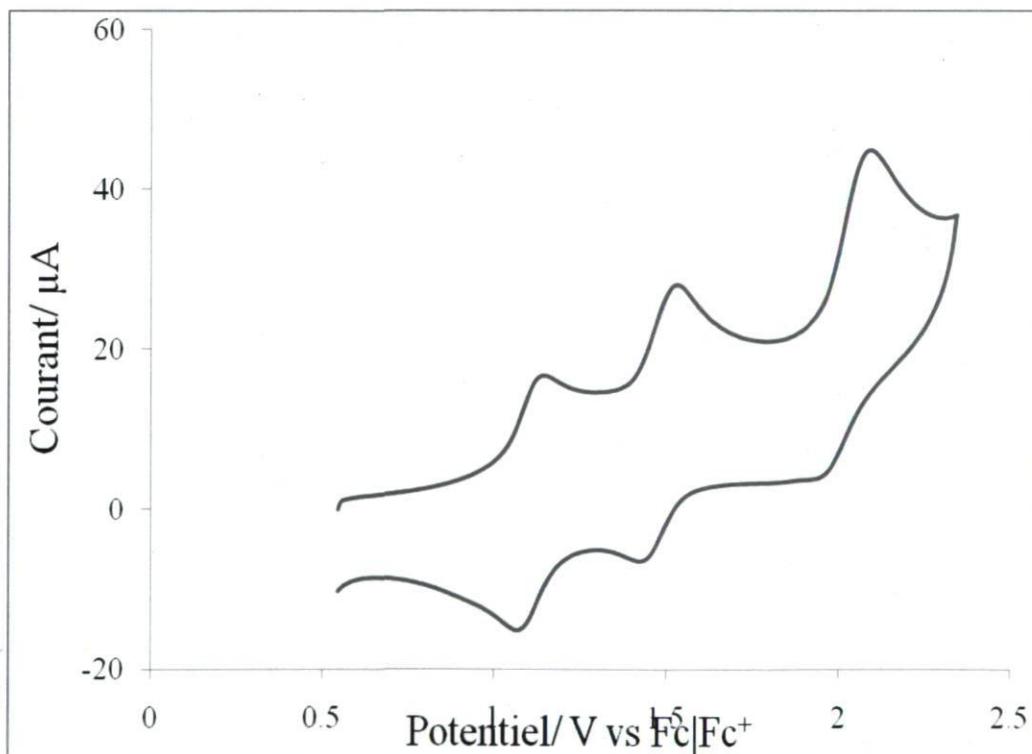


Figure. A-6. Voltamogramme du composé 6

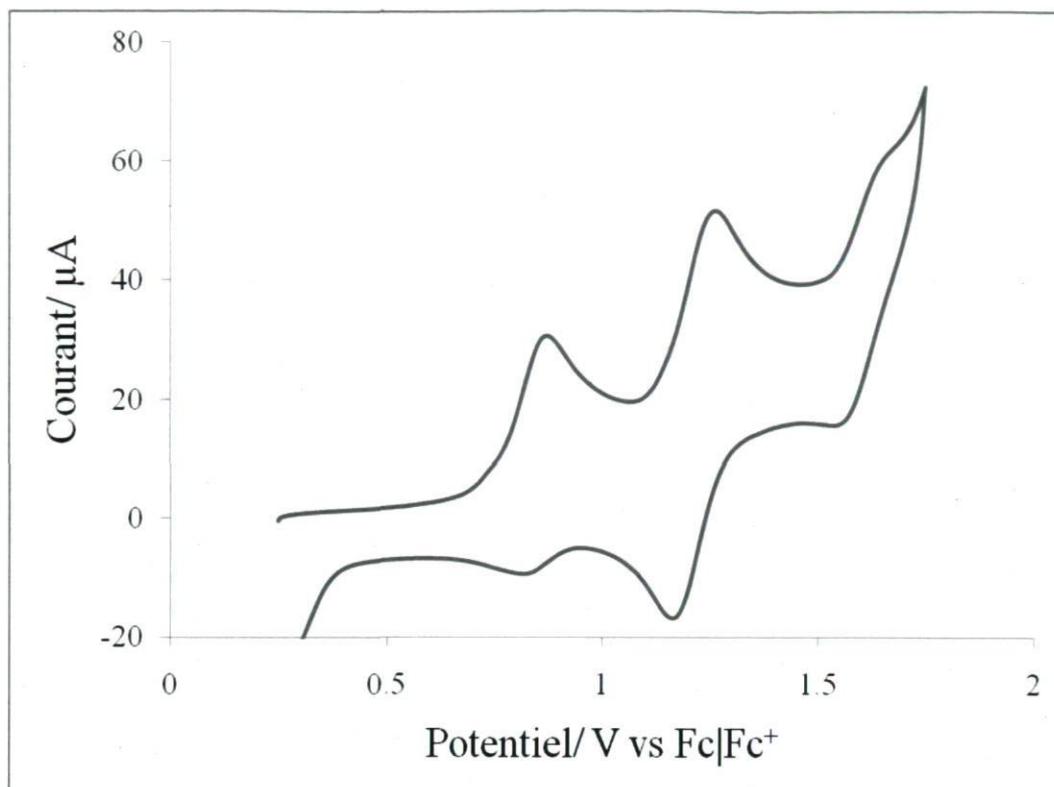


Figure. A-7. Voltamogramme du composé 7

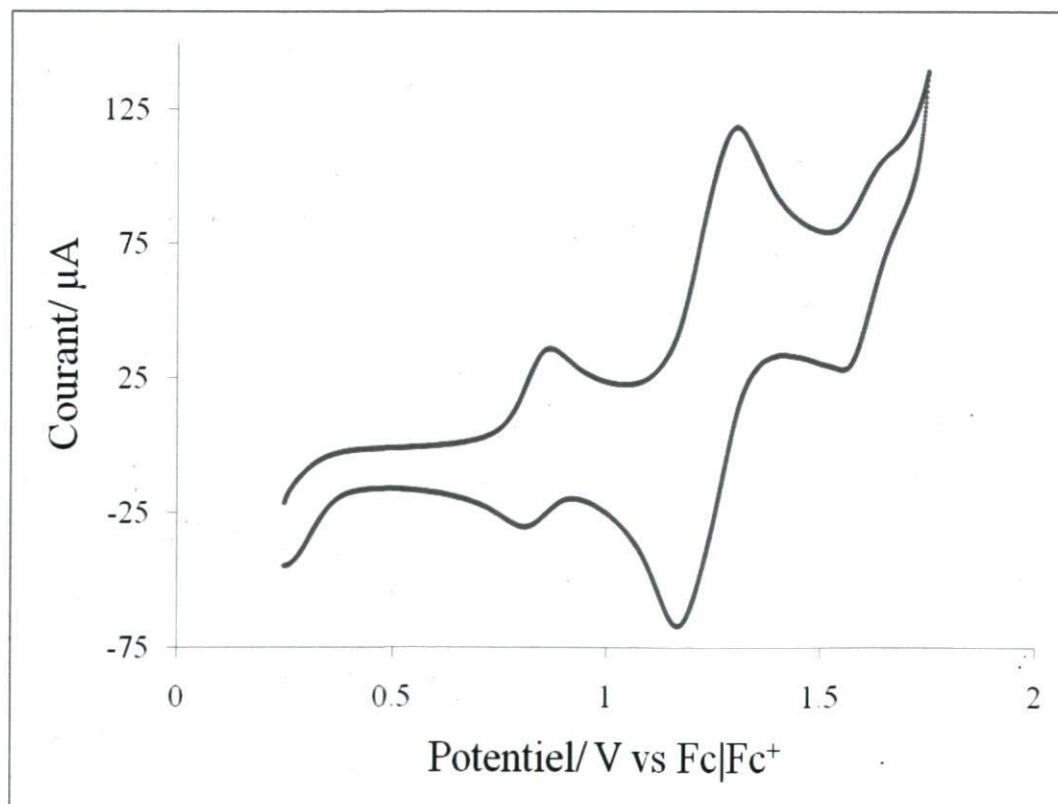


Figure. A-8. Voltamogramme du composé 8

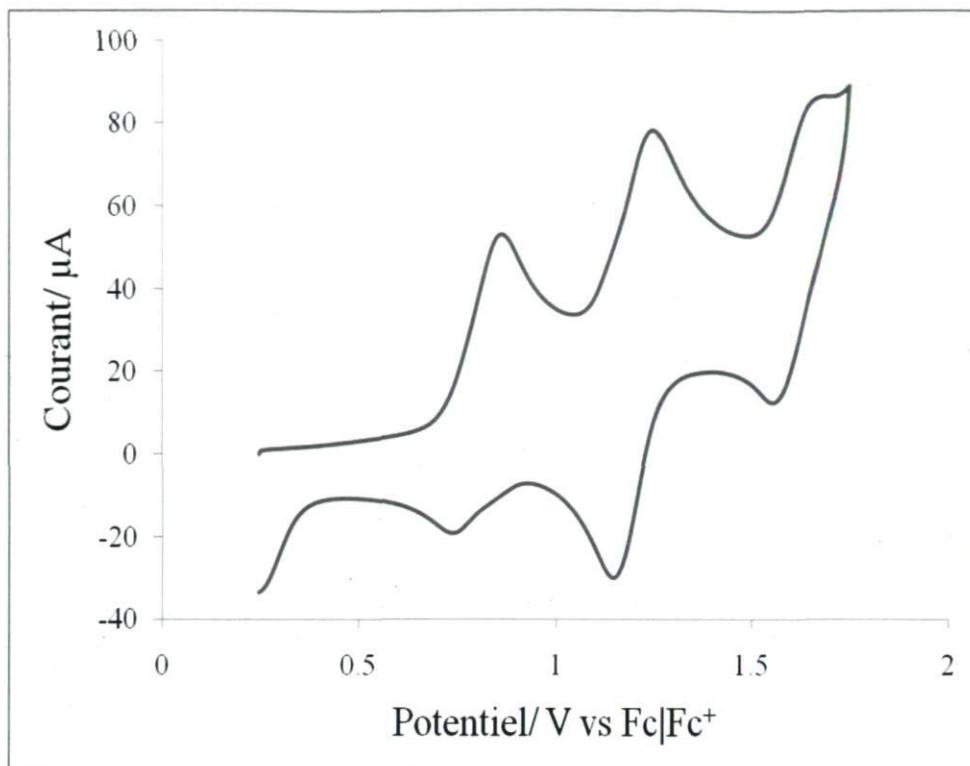


Figure. A-9. Voltammogramme du composé **9**

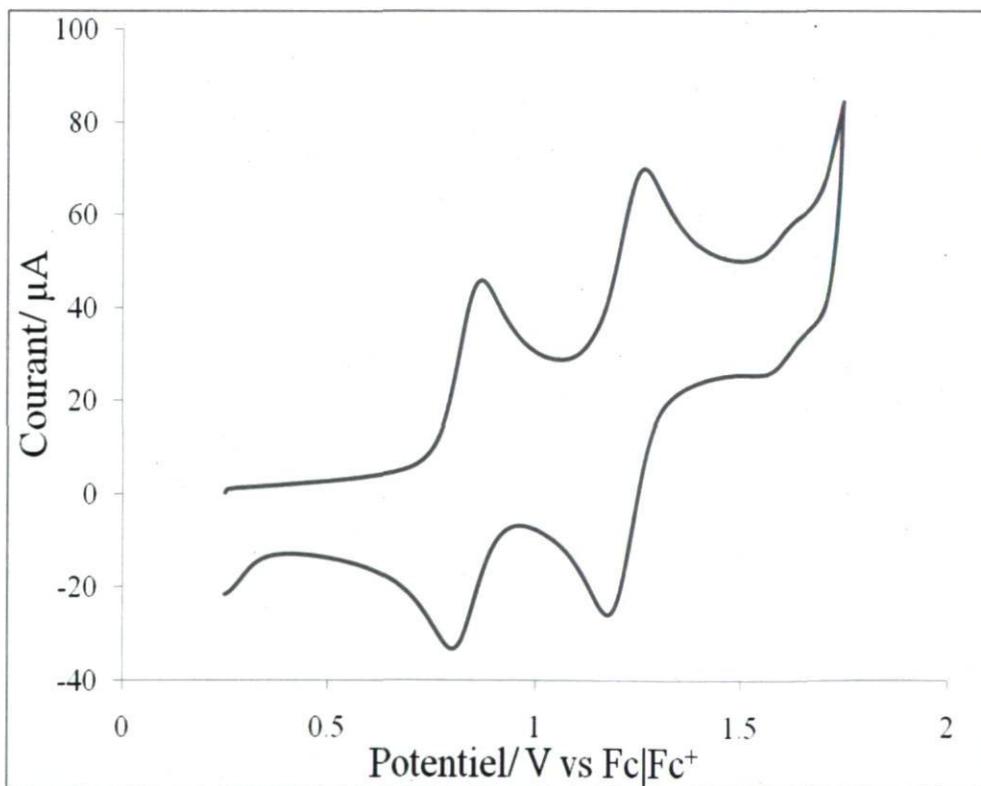


Figure. A-10. Voltammogramme du composé **10**

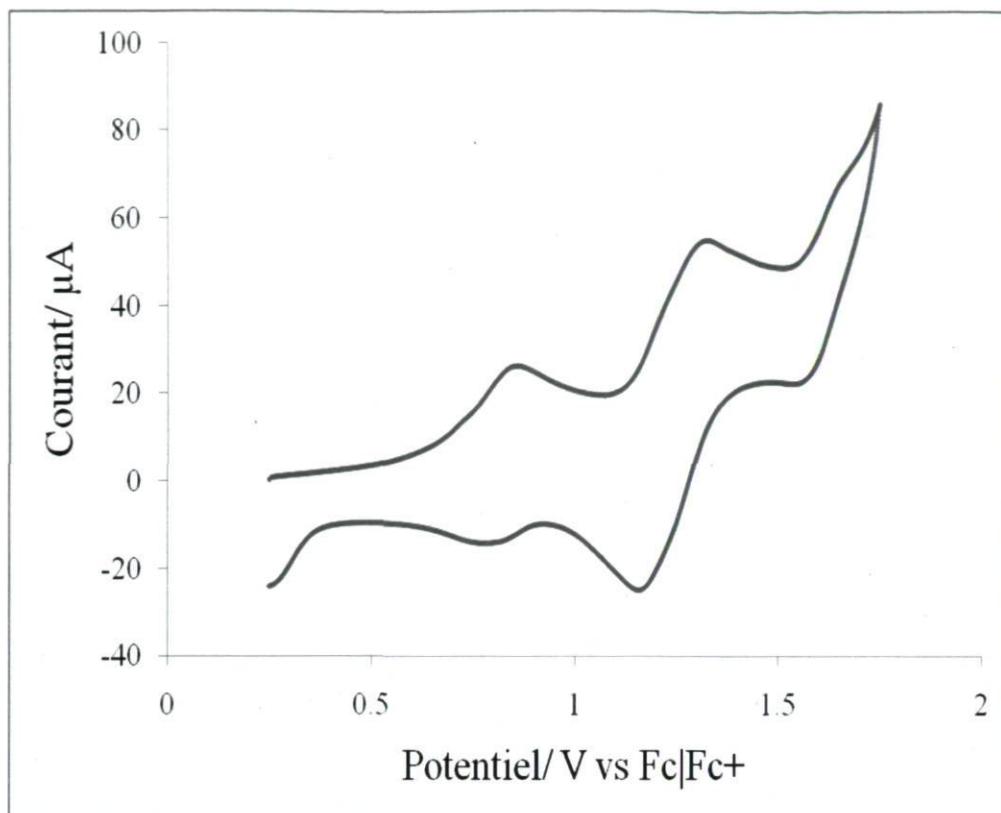


Figure. A-11. Voltamogramme du composé 11

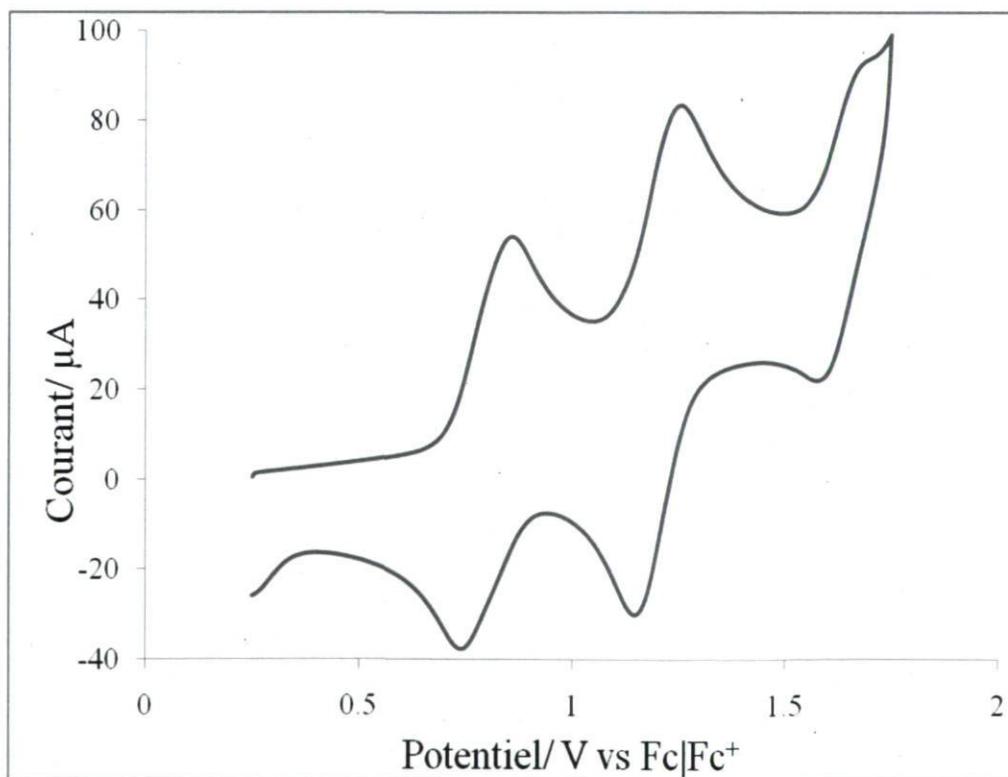
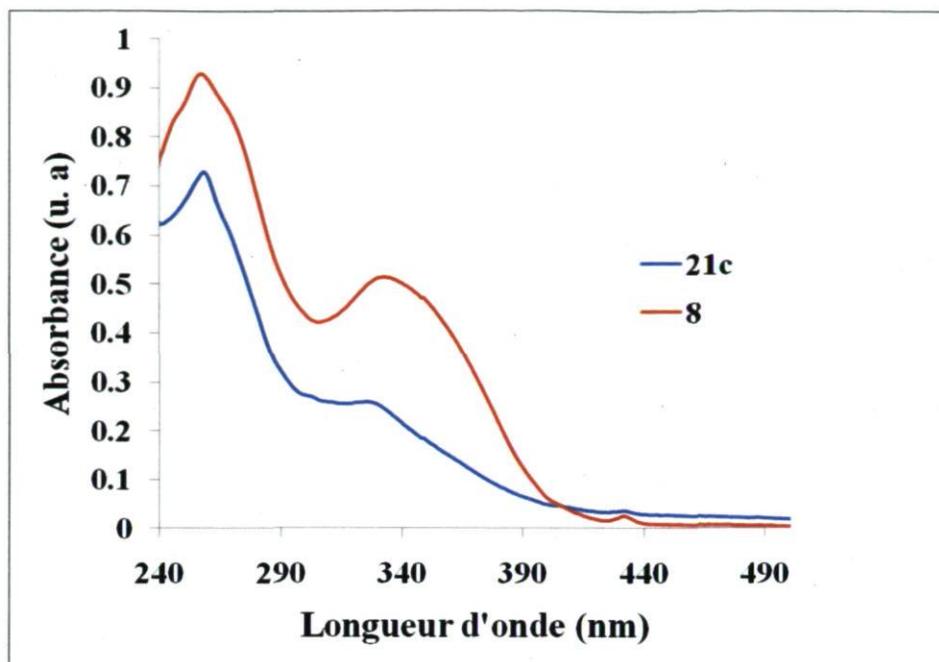
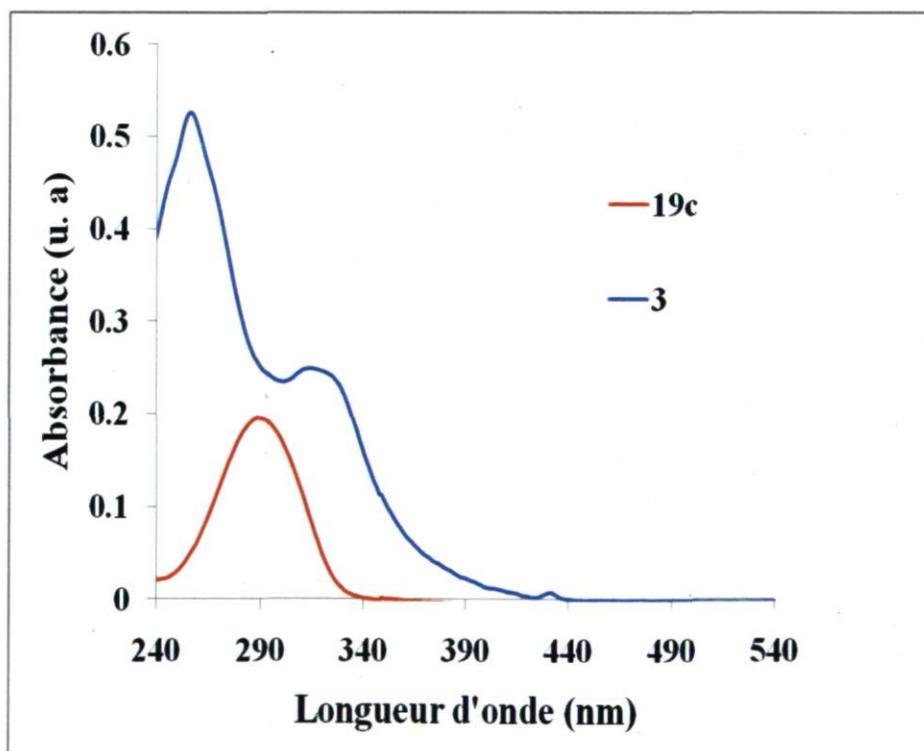


Figure. A-12. Voltamogramme du composé 12

A.4 Spectres UV-visible des dérivés du C₆₀Figure. A-13. Spectre UV-visible des composés 21c et 8 dans le chloroforme (10^{-6} M)Figure. A-14. Spectre UV-visible des composés 19c et 3 dans le chloroforme (10^{-6} M)

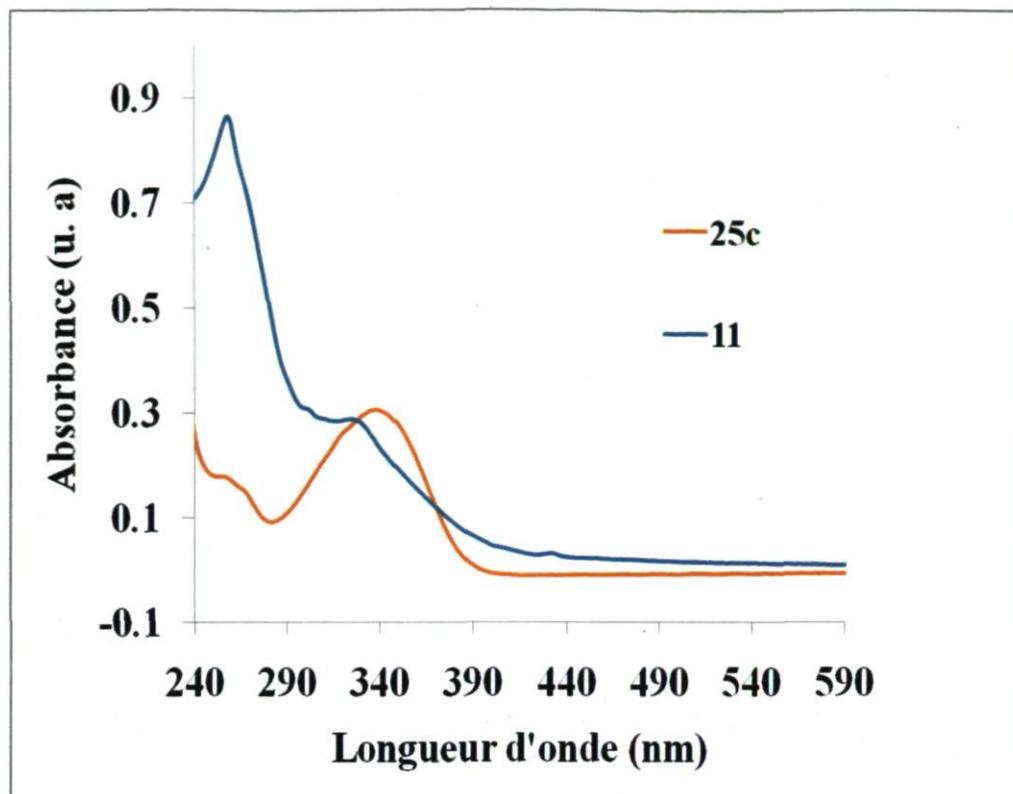


Figure. A-15. Spectre UV-visible des composés 25c et 11 dans le chloroforme (10^{-6} M)

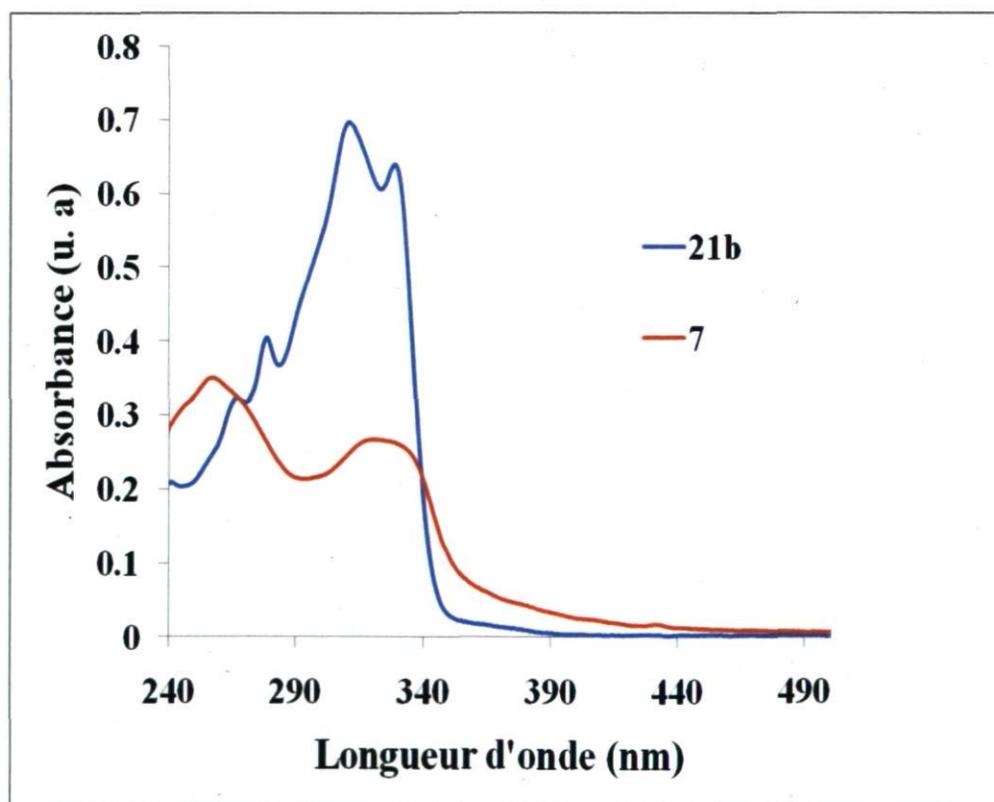


Figure. A-16. Spectre UV-visible des composés 21b et 7 dans le chloroforme (10^{-6} M)

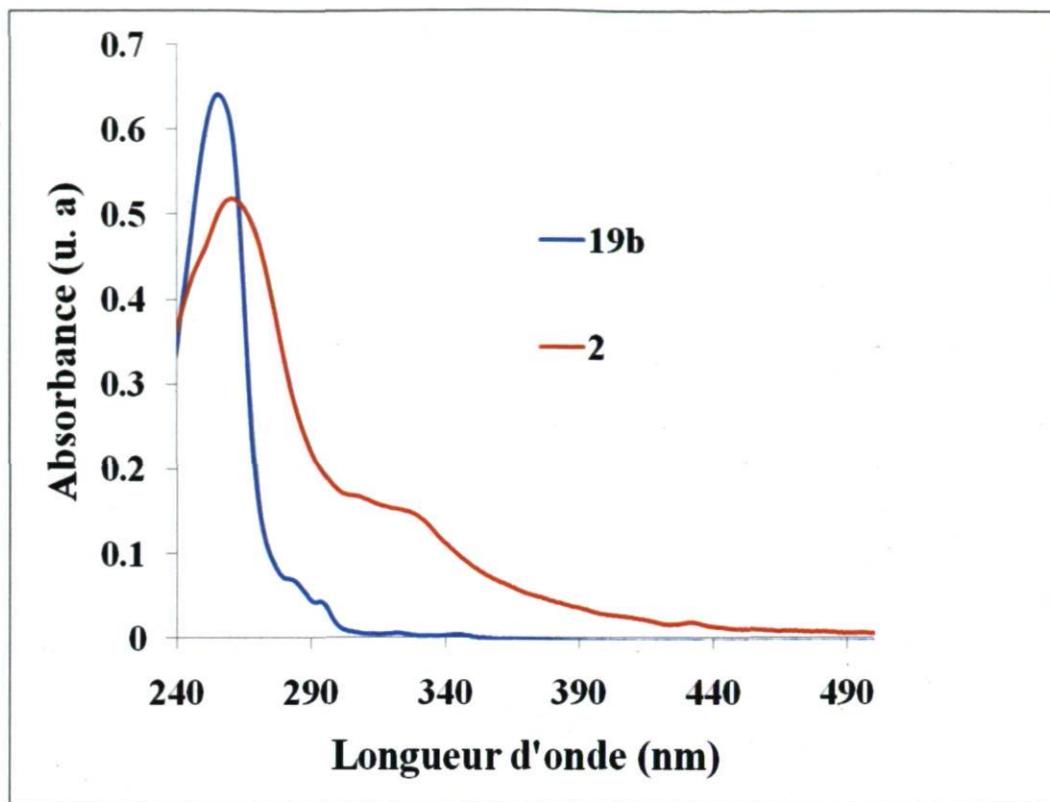


Figure. A-17. Spectre UV-visible des composés **19b** et **2** dans le chloroforme (10^{-6} M)

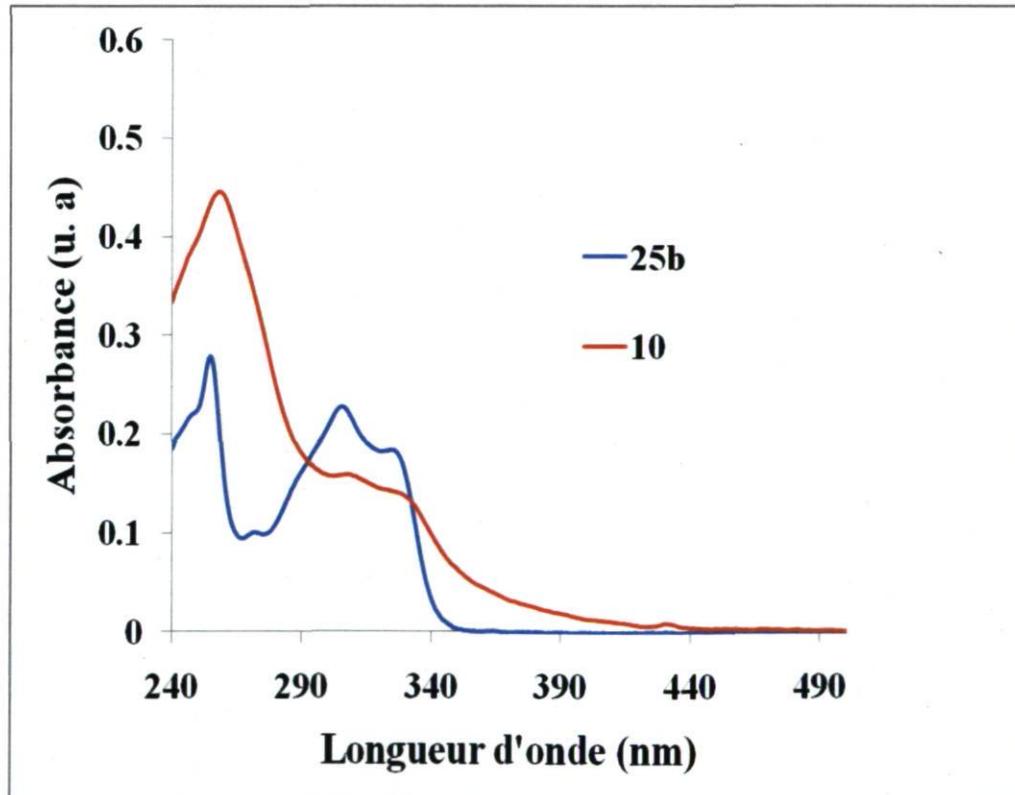


Figure. A-18. Spectre UV-visible des composés **25b** et **10** dans le chloroforme (10^{-6} M)

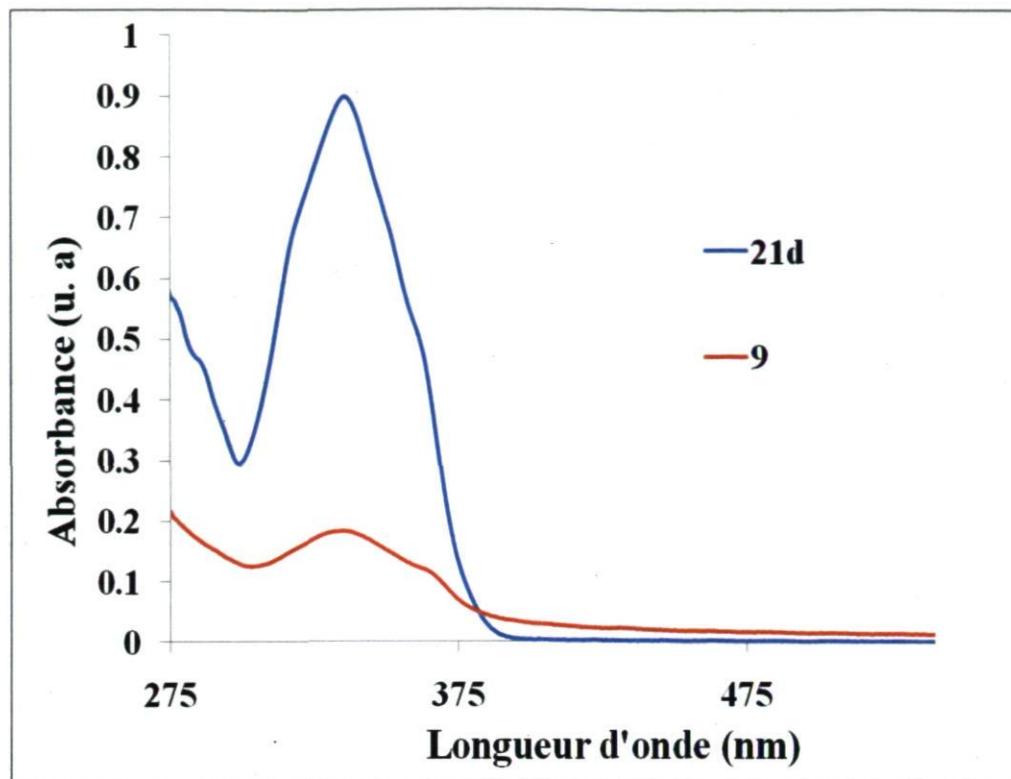


Figure. A-19. Spectre UV-visible des composés 21d et 9 dans le chloroforme (10^{-6} M)

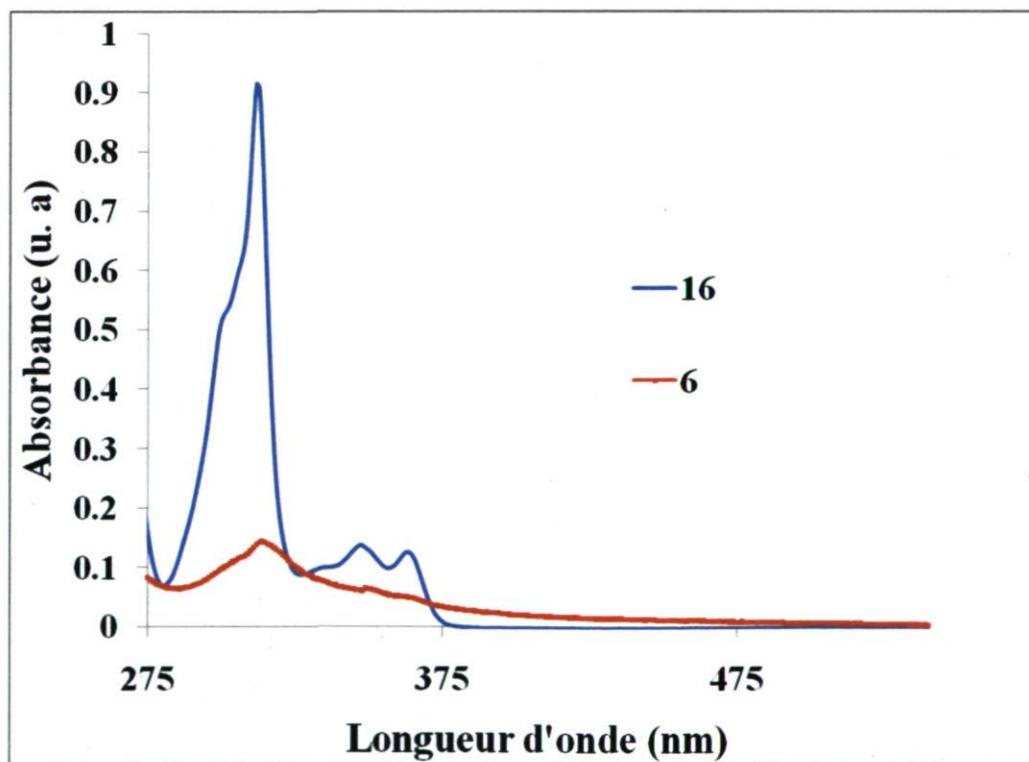


Figure. A-20. Spectre UV-visible des composés 16 et 6 dans le chloroforme (10^{-6} M)

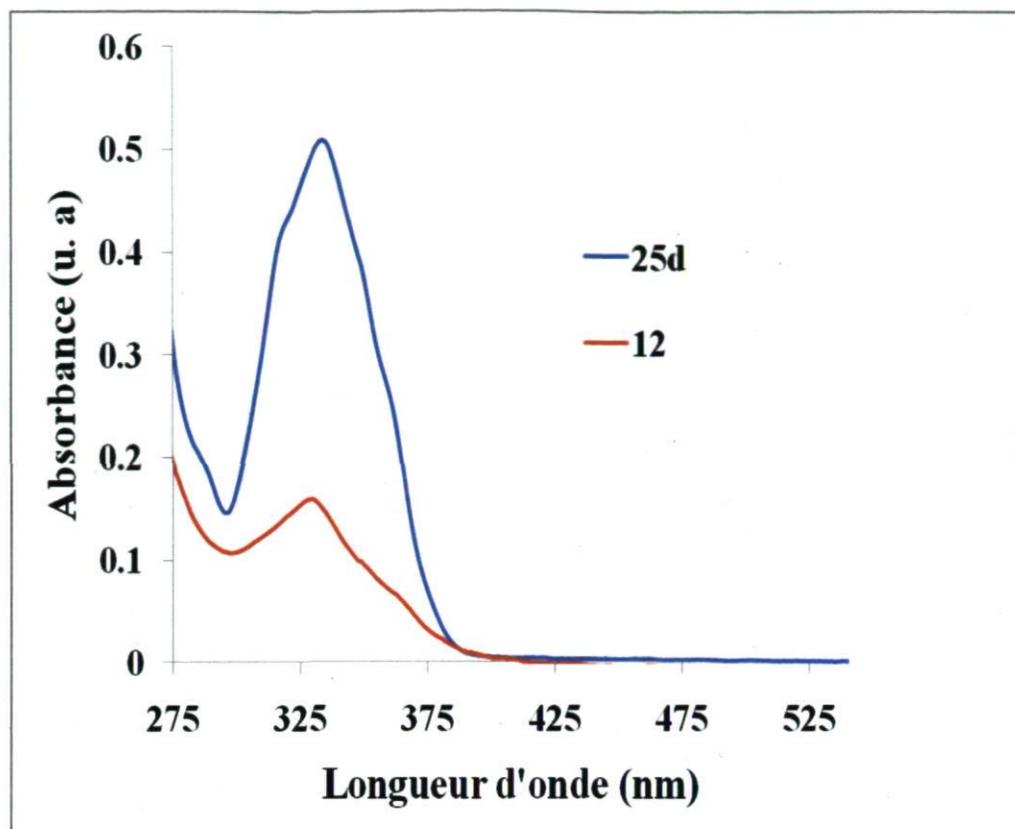


Figure. A-21. Spectre UV-visible des composés **25d** et **12** dans le chloroforme (10^{-6} M)

Références

- (1) Goh, C. M., M. D. *The Bridge*, **2005**, *35*, 33-39.
- (2) Aberle, A. G. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 4706-4710.
- (3) Lechner, P.; Schade, H. *Prog. Phot.* **2002**, *10*, 85-97.
- (4) Wu, C. H.; Williams, R. *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 6721-6724.
- (5) Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- (6) Jin, X. B.; Gao, P.; Wang, D. H.; Hu, X. H.; Chen, G. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 733-736.
- (7) Ong, B. S.; Wu, Y. L.; Li, Y. N.; Liu, P.; Pan, H. L. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4766-4778.
- (8) Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (9) Chen, H.-Y. H., J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Phot.* **2009**, *3*, 649-653.
- (10) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J. S.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864-868.
- (11) Chen, L. M.; Hong, Z. R.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1434-1449.
- (12) Gunes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (13) Jana, A. K. *J. Photochem. Photobiol. A.* **2000**, *132*, 1-17.
- (14) Thompson, B. C.; Frechet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58-77.
- (15) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W. L.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 572-576.
- (16) Roncali, J. *Macromol. Rapid Comm.* **2007**, *28*, 1761-1775.
- (17) Muhlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z. G.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (18) Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16324-16329.
- (19) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732-742.
- (20) Zheng, L. P.; Zhou, Q. M.; Deng, X. Y.; Sun, D. K.; Yuan, M.; Yu, G.; Cao, Y. *Syn. Met.* **2003**, *135*, 827-828.
- (21) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Func. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
- (22) Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Adv. Func. Mater.* **2001**, *11*, 15-26.
- (23) Moule, A. J.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 240-+.
- (24) Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T. Q.; Dante, M.; Heeger, A. *J. Science*, **2007**, *317*, 222-225.
- (25) Hadipour, A.; de Boer, B.; Wildeman, J.; Kooistra, F. B.; Hummelen, J. C.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Blom, P. W. M. *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 1897-1903.
- (26) Mihailitchi, V. D.; Xie, H. X.; de Boer, B.; Koster, L. J. A.; Blom, P. W. M. *Adv. Func. Mater.* **2006**, *16*, 699-708.

- (27) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2823-2831.
- (28) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; Lepeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
- (29) Walton, H. W. K. D. R. M. *The fullerenes, New Horizons for the Chemistry, Physics and Astrophysics of Carbon*; Cambridge University Press, 1993.
- (30) Curl, R. F. *Rev. Mod. Phys.* **1997**, *69*, 691-702.
- (31) Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1959-1963.
- (32) Pantarotto, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Rev. Med. Chem.* **2004**, *4*, 805-814.
- (33) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- (34) *The Chemistry of Fullerenes*; World Scientific Publishing: United Kingdom, 1995; Vol. 4.
- (35) Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature*, **1990**, *347*, 354-358.
- (36) Howard, J. B.; Lafleur, A. L.; Makarovskiy, Y.; Mitra, S.; Pope, C. J.; Yadav, T. K. *Carbon*, **1992**, *30*, 1183-1201.
- (37) Tremblay, J.-F. *Chemical & Engineering News*, **2003**, *81*, 13-14.
- (38) Haddon, R. C.; Schneemeyer, L. F.; Waszczak, J. V.; Glarum, S. H.; Tycko, R.; Dabbagh, G.; Kortan, A. R.; Muller, A. J.; Mujsce, A. M.; Rosseinsky, M. J.; Zahurak, S. M.; Makhija, A. V.; Thiel, F. A.; Raghavachari, K.; Cockayne, E.; Elser, V. *Nature*, **1991**, *350*, 46-47.
- (39) Nagata, K. D., E.; Kikuchi, Y. and Hashiguchi, M. *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 660-662.
- (40) Arbogast, J. W.; Darmany, A. P.; Foote, C. S.; Rubin, Y.; Diederich, F. N.; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 11-12.
- (41) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.
- (42) Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593-601.
- (43) Prato, M.; Suzuki, T.; Foroudian, H.; Li, Q.; Khemani, K.; Wudl, F.; Leonetti, J.; Little, R. D.; White, T.; Rickborn, B.; Yamago, S.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1594-1595.
- (44) Anderson, H. L.; Faust, R.; Rubin, Y.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1366-1368.
- (45) Taylor, R.; Holloway, J. H.; Hope, E. G.; Avent, A. G.; Langley, G. J.; Dennis, T. J.; Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 665-667.
- (46) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- (47) Cravino, A.; Zerza, G.; Neugebauer, H.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 70-76.
- (48) Guldi, D. M.; Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 974-980.
- (49) Pantarotto, D.; Bianco, A.; Pellarini, F.; Tossi, A.; Giangaspero, A.; Zelezetsky, I.; Briand, J. P.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12543-12549.
- (50) Da Ros, T.; Prato, M.; Carano, M.; Ceroni, P.; Paolucci, F.; Roffia, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11645-11648.

- (51) Kuwashima, S. Y.; Kubota, M.; Kushida, K.; Ishida, T.; Ohashi, M.; Nogami, T. *Tet. Let.* **1994**, *35*, 4371-4374.
- (52) Bingel, K. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- (53) Ball, Z. T.; Sivula, K.; Frechet, J. M. J. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 70-72.
- (54) Shirai, Y.; Zhao, Y. M.; Cheng, L.; Tour, J. M. *Org. Let.* **2004**, *6*, 2129-2132.
- (55) Murata, Y.; Motoyama, K.; Komatsu, K.; Wan, T. S. M. *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 5077-5090.
- (56) Rondeau-Gagné, S.; Curutchet, C.; Grenier, F.; Scholes, G. D.; Morin, J-F. *Tetrahedron*, **2010**, in press 10.1016/j.tet.2010.03.092
- (57) Shinohara, H.; Yamaguchi, H.; Hayashi, N.; Sato, H.; Ohkohchi, M.; Ando, Y.; Saito, Y. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259-4261.
- (58) Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *Chem. Comm.* **2008**, 6083-6094.
- (59) Ross, R. B.; Cardona, C. M.; Guldi, D. M.; Sankaranarayanan, S. G.; Reese, M. O.; Kopidakis, N.; Peet, J.; Walker, B.; Bazan, G. C.; Van Keuren, E.; Holloway, B. C.; Drees, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208-212.
- (60) Chirvase, D.; Parisi, J.; Hummelen, J. C.; Dyakonov, V. *Nanotech*, **2004**, *15*, 1317-1323.
- (61) Janssen, R. A. J.; Hummelen, J. C.; Lee, K.; Pakbaz, K.; Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 788-793.
- (62) Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Frechet, J. M. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2927-2929.
- (63) Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenbergh, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. *Org. Let.* **2007**, *9*, 551-554.
- (64) Fazio, M. A.; Lee, O. P.; Schuster, D. I. *Org. Let.* **2008**, *10*, 4979-4982.
- (65) Matsuo, Y.; Iwashita, A.; Abe, Y.; Li, C. Z.; Matsuo, K.; Hashiguchi, M.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15429-15436.
- (66) Komatsu, K.; Murata, Y.; Takimoto, N.; Mori, S.; Sugita, N.; Wan, T. S. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6101-6102.
- (67) Hamasaki, R.; Ito, M.; Lamrani, M.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T.; Yamamoto, Y. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 21-26.
- (68) Sonogashira, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- (69) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2017.
- (70) Chang, J. Y.; Yeon, J. R.; Shin, Y. S.; Han, M. J.; Hong, S. K. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1076-1082.
- (71) Mohr, G. J.; Citterio, D.; Demuth, C.; Fehlmann, M.; Jenny, L.; Lohse, C.; Moradian, A.; Nezel, T.; Rothmaier, M.; Spichiger, U. E. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2259-2264.
- (72) Hundertmark, T.; Littke, A. F.; Buchwald, S. L.; Fu, G. C. *Org. Let.* **2000**, *2*, 1729-1731.
- (73) Morin, J. F.; Shirai, Y.; Tour, J. M. *Org. Let.* **2006**, *8*, 1713-1716.
- (74) Shirai, Y.; Guerrero, J. M.; Sasaki, T.; He, T.; Ding, H. J.; Vives, G.; Yu, B. C.; Cheng, L.; Flatt, A. K.; Taylor, P. G.; Gao, Y. L.; Tour, J. M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7885-7897.
- (75) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133-1138.
- (76) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (77) Riley, K. E.; Op't Holt, B. T.; Merz, K. M. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 407-433.

- (78) Zhan, C. G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4184-4195.
- (79) Ashraf, R. S.; Shahid, M.; Klemm, E.; Al-Ibrahim, M.; Sensfuss, S. *Macromol. Rapid Comm.* **2006**, *27*, 1454-1459.
- (80) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- (81) Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660-661.
- (82) Huang, C.-H. H., C.-H.; Hsu, C. S. In *The 42nd IUPAC World Polymer Congress proceeding 2008*, p 62-132.
- (83) Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S.; Morin, J. F.; Leclerc, M. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2122-2128.
- (84) Gonzalez-Rodriguez, D.; Carbonell, E.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8032-8036.
- (85) Gu, T.; Nierengarten, J. F. *Tet. Let.* **2001**, *42*, 3175-3178.
- (86) Figueira-Duarte, T. M.; Gegout, A.; Olivier, J.; Cardinali, F.; Nierengarten, J. F. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3879-3884.
- (87) Katoh, T.; Inagaki, Y.; Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3623-3628.