

Vers de nouveaux matériaux basés sur les fullerènes

Carlo Thilgen et François Diederich

Summary

On the way to new fullerene-based materials

Regio- and stereoselective tether-directed remote functionalization was used to prepare three-dimensional building blocks for supramolecular construction and advanced materials. A C₆₀-ionophore conjugate was prepared selectively as *trans*-1 regioisomer in a K⁺-templated *Bingel* addition of a bismalonate derived from dibenzo[18]crown-6. It can act as an ion sensor and the close proximity of complexed potassium ions to the fullerene sphere induces anodical shifts in the redox potentials of the latter. A similar but even more pronounced effect is seen in a C₇₀ cage which is sandwiched between two crown ethers. Favorable C₆₀-porphyrin ground state interactions were detected by steady-state and time-resolved absorption and luminescence spectroscopy of a *trans*-1 type, doubly bridged dyad as well as in a fullerene connected to two porphyrins by single linkages. In toluene, both the zinc-porphyrin- and the fullerene-centered excited states are deactivated to a lower-lying charge-transfer (CT) state which emits in the infrared (IR) spectral region. Enantiopure bis-adducts of C₆₀ with the chiral *cis*-3 functionalization pattern were prepared by regio- and stereoselective *Bingel* macrocyclizations using non-racemic chiral tethers. Configurational assignment was possible by a combination of computational and ¹H NMR-spectroscopic conformational analysis and it was confirmed by a comparison of its circular dichroism (CD) spectra with the measured and calculated spectra of another C₆₀ adduct with the same π-chromophore. Finally, a polysiloxane-supported fullerene derivative was prepared and proven to act as a heterogeneous sensitizer for the selective photooxidation of sulfides to sulfoxides by ¹O₂.

Mots-clés

Fullerènes, chiralité, fonctionnalisation dirigée par espaceur, senseurs d'ions, diades fullerène-porphyrine, sensibilisateur pour photooxydation sur support solide.

Key-words

Fullerenes, chirality, tether-directed remote functionalization, ion sensors, fullerene-porphyrin dyads, solid-supported photooxidation sensitizer.

La conception de nouveaux matériaux à base de fullerènes [1] requiert souvent un assemblage supramoléculaire à deux ou trois dimensions de molécules constituantes qui, de par le fait, doivent posséder une fonctionnalisation adéquate. De plus, les propriétés physiques et chimiques d'adduits multiples des fullerènes dépendent singulièrement de leur motif chromophorique π résiduel après fonctionnalisation. Étant donné le grand nombre d'isomères pouvant théoriquement résulter d'additions multiples sur les « cages de carbone », le contrôle de la régio- et de la stéréosélectivité est une condition *sine qua non* pour le développement de nouveaux matériaux à base de fullerènes.

Fonctionnalisation dirigée par espaceur

Synthèse d'assemblages fullerène-ionophore

Au cours des dernières années, la fonctionnalisation dirigée à distance par un espaceur [2] s'est révélée comme étant la méthode la plus générale et la plus performante pour la synthèse régio- et, le cas échéant, stéréosélective d'adduits multiples du C₆₀ (figure 1) [3]. Une des approches les plus communes dans ce contexte consiste à faire réagir le fullerène, en présence de DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), avec deux 2-halomalonates reliés par un espaceur qui déterminera la sélectivité d'une double cyclopropanation nucléophile dite « de *Bingel* » (figure 1) [4]. Depuis que la

fonctionnalisation dirigée par espaceur a été appliquée à la chimie des fullerènes [5], l'addition d'une grande variété de réactifs bifonctionnels ayant différents espaceurs a permis la préparation sélective de pratiquement tous les motifs de double addition sur le C₆₀ (figure 1). Pendant longtemps toutefois, cette méthode n'a pas permis l'obtention de

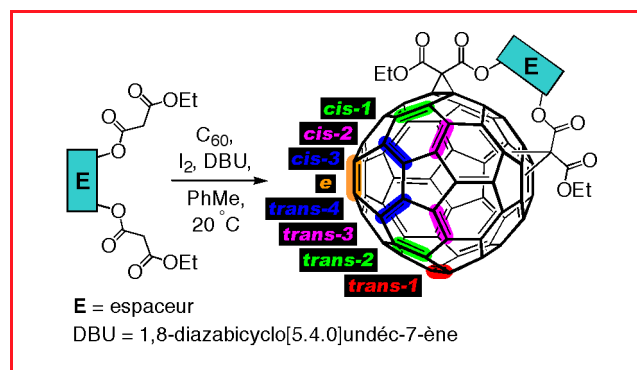


Figure 1 - Application de la fonctionnalisation dirigée par espaceur au C₆₀.

Macrocyclisation de *Bingel* régio- et, éventuellement, stéréosélective par addition de malonates reliés par un espaceur. La double addition d'un bismalonate symétrique peut en principe donner lieu à huit régioisomères pour lesquels la position de seconde addition ainsi que sa désignation courante [6] sont indiquées en couleur. Deux résidus additionnés peuvent se trouver dans la même hémisphère (*cis*), dans des hémisphères opposés (*trans*) ou au pôle et à l'équateur (*e*).

bis-adduits de type *trans-1* dans lesquels les groupes additionnés se situent aux pôles de la sphère de carbone. Parmi les huit bis-adduits régioisomériques pouvant résulter de deux additions successives et indépendantes d'un réactif symétrique en l'absence d'espaceur (cf. *figure 1*) [6-7], l'isomère *trans-1* est généralement le moins abondant pour des raisons cinétiques et statistiques. La conception d'un espaceur suffisamment grand, faisant pont entre les deux pôles et présentant une homogénéité conformationnelle adéquate afin de cibler une addition régiosélective de type *trans-1*, a longtemps représenté un défi considérable. Une solution élégante, basée sur la modélisation moléculaire, a été trouvée sous la forme d'un dérivé du macrocycle dibenzo[18]couronne-6 (DB18C6) (**1**, *figure 2*) pouvant jouer le rôle à la fois d'espaceur et d'ionophore [8]. Soumis à la macrocyclisation de *Bingel* avec le C₆₀, **1** fournit les adduits (±)-**2** (*trans-1*) et (±)-**3** (*trans-2*) avec respectivement des rendements de 30 % et 3 % (*figure 2*). Lorsque la flexibilité conformationnelle du bis-malonate **1** est réduite par complexation d'un ion K⁺, un remarquable effet assembleur permet d'obtenir (±)-**2** comme unique régioisomère avec un rendement de 50 %.

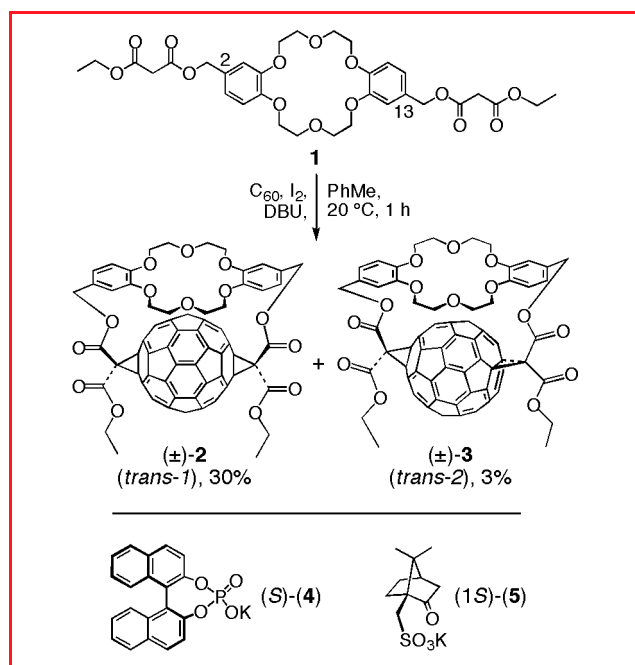


Figure 2 - Haut : synthèse de dérivés ionophoriques du C₆₀ par macrocyclisation de *Bingel*. Bas : réactifs décaleurs chiraux utilisés pour démontrer la chiralité de (±)-**2** par spectroscopie RMN ¹H.

Comme l'indiquent les spectres RMN ¹H et ¹³C, les deux assemblages (±)-**2** et (±)-**3** possèdent une symétrie C₂ avec l'éther couronne substitué en *anti* (positions C(2) et C(13) de l'hétérocycle condensé) constituant un élément de chiralité planaire (*figure 2*). Dans le cas de (±)-**2**, la présence d'un mélange racémique a été démontrée dans le cadre d'une étude par RMN ¹H de la complexation des sels de potassium de l'hydrogénophosphate de (S)-1,1'-binaphthalène-2,2'-diyle ((S)-**4**) et de l'acide (1S)-camphre sulfonique ((1S)-**5**) (*figure 2*) agissant comme réactifs décaleurs chiraux. La proximité entre le fullerène et l'éther couronne empêche ce dernier de tourner autour des « bras » qui le relie au premier, et ceci même à une température de 393 K. Dans le cas de (±)-**3**, la chiralité inhérente du motif de bis-addition *trans-2* (autrement dit, la chiralité de l'adduit ne dépend pas

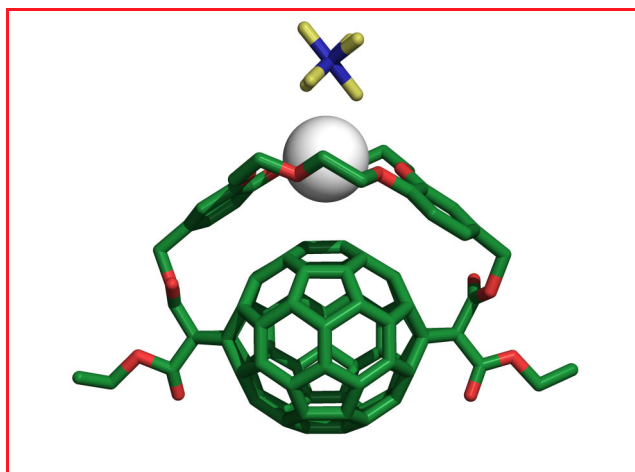


Figure 3 - Structure à l'état solide du bis-adduit (±)-**2** (cf. *figure 2*) obtenue par radiocristallographie aux rayons X.

de la nature des résidus attachés) [9-10] vient s'ajouter à la chiralité planaire du fragment DB18C6. Sur un total de quatre stéréoisomères possibles, seule une paire d'énantiomères ((±)-**3**) a pu être observée. La seconde addition de cette fonctionnalisation dirigée par espaceur est donc hautement diastéréosélective.

L'incorporation de (±)-**2** dans la membrane d'une électrode à ions sélective a permis d'étudier ses propriétés ionophoriques qui ont révélé que le potassium subit la plus forte complexation parmi les cations alcalins. La structure du complexe de (±)-**2** avec KPF₆ à l'état solide, obtenue par radiocristallographie aux rayons X, confirme l'orientation tangentielle de l'éther couronne par rapport à la sphère de carbone ainsi qu'un étroit contact entre cette dernière et l'ion K⁺ (*figure 3*). Pour la première fois dans un assemblage fullerène-ionophore, un effet relatif à la complexation d'un cation sur les propriétés redox du fullerène a pu être décelé par voltamétrie cyclique : l'addition de KPF₆ à une solution de (±)-**2** entraîne un déplacement anodique de 90 mV du potentiel électrochimique de la première réduction du fullerène. Ce comportement est lié à un effet électrostatique du cation fixé à proximité de la cage et représente un signal sensoriel associé à l'événement de reconnaissance moléculaire. D'autre part, du fait d'un plus grand espacement entre l'ionophore et le fullerène dans le dérivé (±)-**3**, un déplacement du potentiel de réduction d'uniquement 50 mV a été observé.

L'addition du bis-malonate **1** (cf. *figure 2*) sur le C₇₀ représente la première application d'une fonctionnalisation dirigée par espaceur à ce fullerène [11]. Elle a fourni avec une totale régiosélectivité les bis-adduits diastéréoisomériques (±)-**6** et (±)-**7** (*figure 4*) dont le motif d'addition ne correspond pas au produit principal résultant de deux cyclopropanations de *Bingel* successives et indépendantes. Comme dans le cas de (±)-**3** (*figure 2*), il s'agit d'un motif d'addition à chiralité inhérente [9-10] qui se trouve combiné à la chiralité planaire de l'éther couronne. Il est intéressant de noter que l'effet assembleur, observé lorsque la synthèse est effectuée en présence de KPF₆, influence le rendement global en produit ((±)-**6** et (±)-**7**) qui passe de 41 % à 68 %, ainsi que la diastéréosélectivité de la réaction, mais n'en affecte pas la régiosélectivité. La réaction des bis-adduits (±)-**6** et (±)-**7** avec le bis-malonate **8** comprenant comme espaceur un groupement DB18C6 substitué en *syn* (positions C(2) et

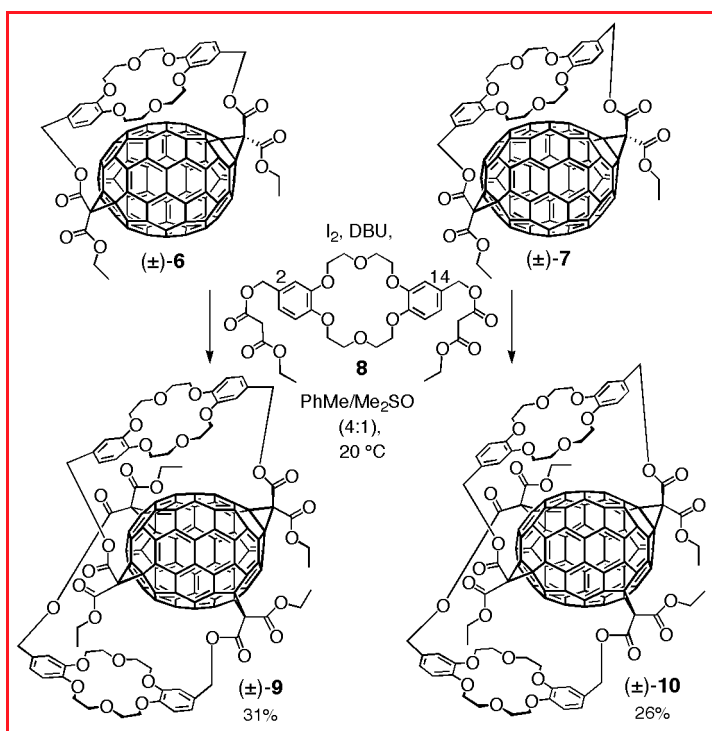


Figure 4 - Synthèse de dérivés ionophoriques du C_{70} par macrocyclisation de Bingel.

Les stéréoisomères (±)-6 et (±)-7 sont obtenus par addition du bis-malonate 1 (cf. figure 2). Leur réaction avec le bis-malonate 8 fournit les stéréoisomères (±)-9 et (±)-10.

C(14) de l'hétérocycle condensé) donne de manière régio- et stéréosélective respectivement les tétrakis-adduits (±)-9 et (±)-10 (figure 4) [12]. Il est important de noter que, par opposition au motif de substitution *anti* de 1, le motif de substitution *syn* de 8 évite l'introduction d'un élément de chiralité planaire supplémentaire.

Des mesures par voltamétrie cyclique ont montré que l'ajout de KPF_6 ou de $NaBF_4$ à une solution de (±)-6 ou de (±)-7 entraîne un déplacement anodique de 70 mV du potentiel de la première réduction du fullerène. Comme dans le cas de (±)-2, cette perturbation est liée à un effet électrostatique du cation, complexé par l'éther couronne se trouvant à très courte distance de la cage de carbone. Cette proximité est clairement observable dans la structure à l'état solide de (±)-6 obtenue par radiocristallographie aux rayons X (figure 5). Un effet encore plus prononcé est observé quand le fullerène est pris entre deux cations : en présence de deux

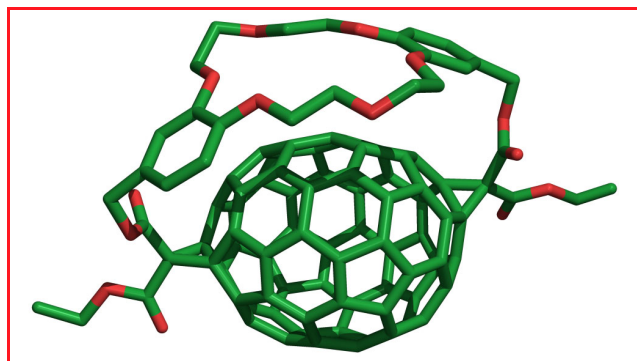


Figure 5 - Structure à l'état solide du bis-adduit (±)-6 (cf. figure 4) obtenue par radiocristallographie aux rayons X.

équivalents de K^+ , le potentiel électrochimique du couple redox $0/1^-$ de (±)-9, ou (±)-10, est déplacé de 170 mV par rapport à la valeur observée en l'absence de potassium. Ce déplacement anodique, correspondant approximativement au double de celui observé pour les complexes (±)-6• K^+ et (±)-7• K^+ , démontre qu'il n'y a pas de coopérativité dans la complexation de K^+ par les bis-ionophores (±)-9/(±)-10.

Synthèse d'assemblages C_{60} -porphyrine

Ces dernières années, les diades moléculaires composées d'un donneur d'électrons capable de transfert photoinduit d'énergie ou d'électrons vers un fullerène, agissant comme accepteur, ont été très activement étudiées de par l'intérêt qu'elles représentent dans le développement de systèmes photosynthétiques artificiels [13]. Dans ce cadre, les diades $11 \cdot 2H$ et $11 \cdot Zn$ (figure 6) ayant un motif d'addition *trans-1* (cf. figure 1) ont été préparées régiosélectivement par macrocyclisation de Bingel. Leurs structures obligent les deux chromophores à adopter un arrangement tangentiel statique à distance de van der Waals, et leur permettent ainsi de développer des interactions électroniques fortes [14]. Des produits secondaires de ces synthèses sont les assemblages $12 \cdot 2H$ et $12 \cdot Zn$ dans lesquels deux fullerènes sont reliés à une porphyrine par un lien simple (figure 6). Malgré la proximité entre chromophores dans les diades $11 \cdot 2H$ et $11 \cdot Zn$, aucun signe d'interactions électroniques importantes entre donneur et accepteur à l'état fondamental n'a pu être observé par voltamétrie cyclique. Toutefois, l'absorption UV/Vis et la luminescence de $11 \cdot Zn$ et de $12 \cdot Zn$, mesurées dans le toluène en régime stationnaire ainsi qu'avec résolution temporelle, ont montré que les états électroniques excités centrés sur le fullerène et la porphyrine sont désactivés par passage à un état de transfert de charge (TC) de plus faible énergie qui émet dans l'infrarouge. Dans un solvant polaire, le benzonitrile, cet état TC reste détectable mais n'est plus luminescent de par sa plus faible énergie (< 1,4 eV) et sa plus courte durée de vie que dans le toluène. La ressemblance entre les propriétés photophysiques de $11 \cdot Zn$ et $12 \cdot Zn$ suggère qu'un fort couplage entre un donneur et un accepteur peut avoir lieu non seulement dans des architectures macrocycliques, mais aussi entre chromophores reliés par une simple chaîne à condition qu'ils développent des interactions favorables à l'état fondamental. L'existence de telles interactions dans $12 \cdot 2H$ et $12 \cdot Zn$ est appuyée par le fait que les diades possèdent une symétrie moyenne C_s déduite de leurs spectres RMN 1H et ^{13}C à 298 K [14].

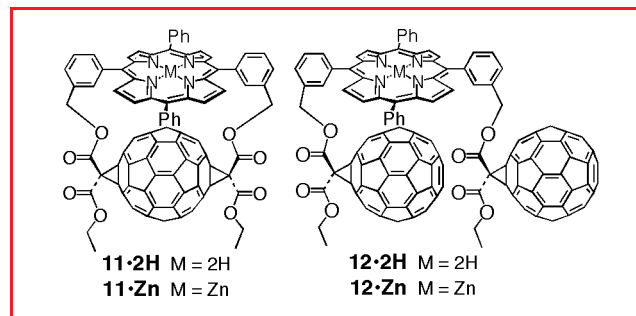


Figure 6 - Assemblages macrocycliques ($11 \cdot 2H$ et $11 \cdot Zn$) et non-macrocycliques ($12 \cdot 2H$ et $12 \cdot Zn$) entre le C_{60} (accepteur d'électrons) et la tétraphénylporphyrine (donneur d'électrons).

Synthèse stéréosélective de bis-adduits chiraux de C₆₀ et détermination de leur configuration absolue

Parmi tous les motifs possibles de double addition sur le C₆₀, trois présentent une chiralité inhérente (*cis*-3, *trans*-2 et *trans*-3, cf. figure 1) [9-10]. Les chromophores π associés à ces motifs d'addition sont caractérisés par des effets de Cotton très prononcés sur l'entière région UV/Vis des spectres de dichroïsme circulaire (DC) [9-10] et la synthèse stéréosélective de tels motifs représente un but particulièrement attractif. Le bis-malonate (*R,R*)-**13**, comprenant un espaceur énantiomériquement pur, soumis à une cyclopropanation de *Bingel*, produit avec quasi totale régio- et diastéréosélectivité le bis-adduit (*cis*-3)-(*R,R*,^fC)-**14** (figure 7) [15-16]. Cette observation a pu être rationalisée par analyse conformationnelle faisant usage de calculs basés sur des méthodes semi-empiriques [16]. Les substituants du fragment glycolique de (*R,R*,^fC)-**14** sont en conformation décalée avec des relations *gauche* entre les groupes méthyle ainsi qu'entre les fonctions ester et un arrangement antipériplanaire (*ap*) des hydrogènes (figure 7, projection de *Newman*). Quant au diastéréoisomère (*R,R*,^fA)-**14**, qui n'a pu être observé, les calculs semi-empiriques ont anticipé des relations *gauche* entre les groupes ester ainsi qu'entre les atomes d'hydrogène, et *ap* entre les résidus méthyle. Ces calculs suggèrent également que les préférences conformationnelles de l'espaceur ont un impact capital sur l'état de transition de la deuxième étape de la macrocyclisation de *Bingel* qui détermine la régio- et stéréosélectivité. La constante de couplage ³J(H,H) de 7,9 Hz entre protons vicinaux du fragment glycolique indique clairement qu'ils adoptent un arrangement *ap*, correspondant au conformère de (*R,R*,^fC)-**14** le plus stable (figure 7, projection de *Newman*). Cette approche, combinant une analyse conformationnelle par calcul semi-empirique et par spectroscopie, a donc permis de déterminer la configuration absolue ^fC du motif d'addition *cis*-3 obtenu à partir du bis-malonate (*R,R*)-**13**. Le résultat se trouve en accord avec une détermination indépendante de la configuration de (*cis*-3)-(^fC)-**15**, obtenu au cours d'une synthèse comprenant une cyclisation dirigée par un espaceur dérivé du thréitol, à savoir (*S,S*)-**16** (figure 7) [17-18]. Il est à noter que, du fait de la contribution dominante des chromophores fulleréniques, les spectres DC de (*R,R*,^fC)-**14** et de (^fC)-**15** présentent des caractéristiques très similaires (figure 7, a et b). La configuration de (^fC)-**15** a pu être établie par comparaison entre le spectre DC mesuré et celui calculé par la méthode « π -electron SCF-CI-DV MO » (self consistent field - configuration interaction - dipole velocity molecular orbital) (figure 7, b et c) [18]. Dans ce contexte de dérivés chiraux de fullerènes, il reste à mentionner qu'un premier couplage d'excitations électroniques entre deux chromophores de fullerène a été décelé par spectroscopie DC d'un composé reliant un dérivé de (*R,R*)-thréitol à deux fragments méthanofullerène[60] [16].

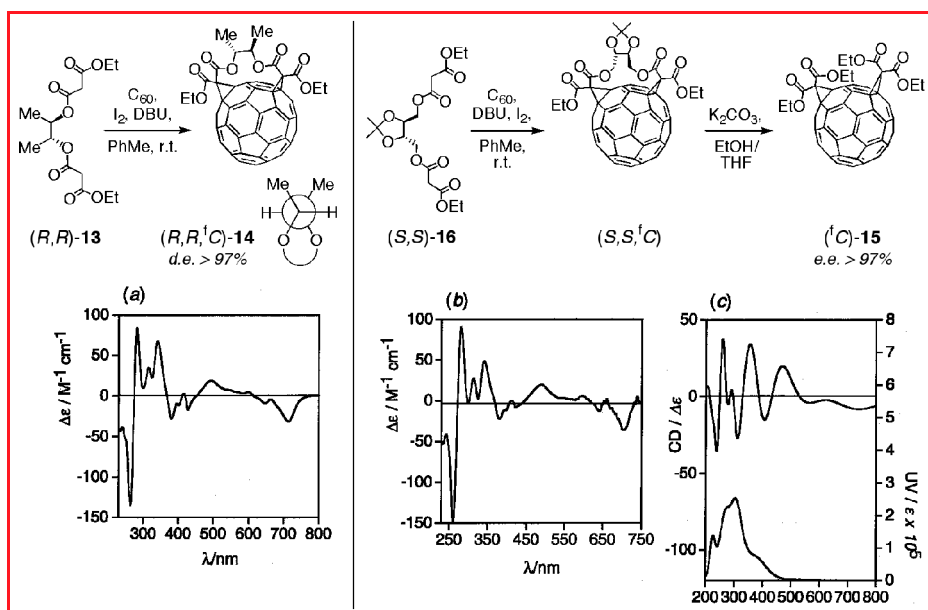


Figure 7 - Haut : synthèses stéréosélectives dirigées par des espaceurs énantiomériquement purs imposant un motif d'addition *cis*-3 de configuration ^fC. Bas : (a) spectre DC expérimental de (*R,R*,^fC)-**14** ; (b) spectre DC expérimental de (^fC)-**15** ; (c) spectres DC et UV théoriques de (^fC)-**15**.

Mono-adduit de C₆₀ attaché à un support solide de type polysiloxane : sensibilisateur hétérogène pour la photooxydation sélective de sulfides en sulfoxydes par l'oxygène singulet

Le C₆₀ et la plupart de ses dérivés simples ayant un système π peu perturbé sont des photosensibilisateurs très efficaces pour la génération de ¹O₂ [19]. Toutefois, la mise en œuvre de cette propriété dans une application pratique mettant en jeu de l'oxygène singulet est limitée par la très faible solubilité des cages de carbone dans la plupart des solvants organiques, ou par un recyclage difficile du sensibilisateur au terme de la réaction lorsque des dérivés plus solubles sont utilisés. Une solution éventuelle à ces problèmes consiste à attacher le fullerène à un support solide, ce qui permettrait sa dispersion au niveau moléculaire dans pratiquement tous les solvants et faciliterait son recyclage par filtration. Ce principe a été vérifié par l'étude de la réaction de photooxygénation des sulfides, pouvant donner lieu à la formation de sulfoxydes ou de sulfones selon les conditions réactionnelles [20]. A cette fin, un sensibilisateur hétérogène comprenant un dérivé monocyclopropané du C₆₀ attaché par l'intermédiaire d'une liaison peptidique aux fonctions amine d'un support solide Deloxan[®] DAP a été préparé (figure 8) [21]. Le support solide se présente sous la forme de billes macroporeuses de polysiloxane dont la surface (350-500 m².g⁻¹) est recouverte de groupes amine primaire fonctionnalisables (1,7 mmol.g⁻¹). Ainsi, le sensibilisateur peut être utilisé dans des solvants protiques comme le méthanol, permettant de minimiser la désexcitation de ¹O₂ et d'augmenter les rendements en sulfoxydes [22]. La photooxydation de sulfides en sulfoxydes a donc été étudiée en irradiant, à l'aide d'une lampe à Hg à moyenne pression, différentes solutions méthanoliques de sulfides en présence d'une quantité catalytique de sensibilisateur hétérogène basé sur le C₆₀ (1 mol % de méthanofullerène par rapport au

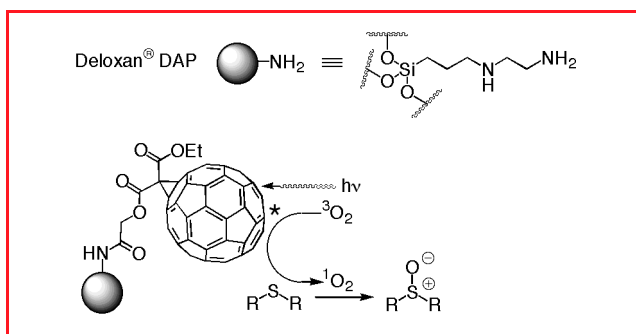


Figure 8 - Haut : structure des billes de polysiloxane fonctionnalisées (Deloxan® DAP) utilisées comme support solide pour la fixation d'un dérivé du C₆₀. Bas : mécanisme de photosensibilisation et de photooxydation sélective de sulfides en sulfoxydes à l'aide du catalyseur hétérogène basé sur le C₆₀.

substrat) et à travers lesquelles de l'oxygène a été barboté. Parmi les composés étudiés, ceux dont le soufre est substitué par de simples chaînes alkyle ou des groupements benzyle ont donné lieu à une conversion hautement sélective en sulfoxydes avec de bons, voire excellents, rendements ($(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2\text{SO}$: 98 %, BnMeSO : 90 %, Bn_2SO : 98 % ; $\text{Bn} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), et ceci sans formation de quantités détectables de sulfones ou autres produits secondaires. Cependant, des rendements nettement moins élevés dans les cas du tétrahydrothiophène (52 %) et du diisopropyl sulfide (28 %), et une réactivité quasiment nulle du diphenyl sulfide, en raison de sa moindre nucléophilicité, ont été observés.

Au terme de la réaction, le sensibilisateur hétérogène peut être aisément recyclé par filtration, lavage et séchage. Sa réutilisation au cours de photooxydations ultérieures a démontré qu'il reste actif, mais à un niveau perceptiblement plus faible. Cette réduction de l'efficacité du catalyseur peut être expliquée par la forte réactivité de l'oxygène singulet. En effet, ce dernier peut conduire à l'oxydation partielle des chromophores fulleréniques ou à une coupure des groupements reliant les fullerènes et le support solide. Toutefois, la raison précise reste à éclaircir.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude aux collaborateurs dont les noms apparaissent dans une grande partie des références citées, notamment à O. Enger pour la lecture critique de ce manuscrit. Ils remercient le Fonds National Suisse de la Recherche et Degussa AG pour leur aide financière, ainsi que Hoechst AG et Degussa AG pour des dons respectivement de C₇₀ et de billes Deloxan® DAP.

Références

- [1] Prato M., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, p. 1097 ; Diederich F., Gómez-López M., *Chimia*, **1998**, 52, p. 551 ; Prato M., *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 199, p. 173.
- [2] Breslow R., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, p. 170.
- [3] Diederich F., Kessinger R., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, p. 537 ; Diederich F., Kessinger R., *Templated Organic Synthesis*, F. Diederich, P.J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, p. 189.

- [4] Bingel C., *Chem. Ber.*, **1993**, 126, p. 1957 ; Pour une variante de la réaction de Bingel où le 2-iodomalonate est généré *in situ*, voir [17].
- [5] Isaacs L., Haldimann R.F., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, p. 2339 ; Isaacs L., Diederich F., Haldimann R.F., *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, p. 317.
- [6] Hirsch A., Lamparth I., Karfunkel H.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, 33, p. 437.
- [7] Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F., Hirsch A., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, p. 1537 ; Lu Q., Schuster D.I., Wilson S.R., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, p. 4764.
- [8] Bourgeois J.-P., Echegoyen L., Fibbioli M., Pretsch E., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, p. 2118 ; Bourgeois J.-P., Seiler P., Fibbioli M., Pretsch E., Diederich F., Echegoyen L., *Helv. Chim. Acta*, **1999**, 82, p. 1572.
- [9] Diederich F., Thilgen C., Herrmann A., *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1996**, 44, p. 9 ; Thilgen C., Gosse I., Diederich F., *Top. Stereochem.*, **2003**, 23, p. 1.
- [10] Thilgen C., Herrmann A., Diederich F., *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, p. 183.
- [11] van Eis M.J., Alvarado R.J., Echegoyen L., Seiler P., Diederich F., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 1859.
- [12] van Eis M.J., Pérez Núñez I.P., Muslinkina L.A., Alvarado R.J., Pretsch E., Echegoyen L., Diederich F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, p. 1890.
- [13] Martín N., Sánchez L., Illescas B., Pérez I., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, p. 2527 ; Imahori H., Sakata Y., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, p. 2445 ; Guldi D.M., *Chem. Commun.*, **2000**, p. 321 ; Gust D., Moore T.A., Moore A.L., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, p. 40.
- [14] Bourgeois J.-P., Diederich F., Echegoyen L., Nierengarten J.-F., *Helv. Chim. Acta*, **1998**, 81, p. 1835 ; Armaroli N., Marconi G., Echegoyen L., Bourgeois J.-P., Diederich F., *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, p. 1629.
- [15] Pour une explication des descripteurs de configuration $\{C$ et $\{A$ (f = fullerène, C = clockwise, A = anticlockwise), voir [10]. Les descripteurs des dérivés de C₆₀ et de C₇₀ aux motifs d'addition chiraux peuvent être aisément calculés en utilisant le site interactif www.diederich.chem.ethz.ch/chirafull.
- [16] Kessinger R., Thilgen C., Mordasini T., Diederich F., *Helv. Chim. Acta*, **2000**, 83, p. 3069.
- [17] Nierengarten J.-F., Gramlich V., Cardullo F., Diederich F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, p. 2101 ; Nierengarten J.-F., Habicher T., Kessinger R., Cardullo F., Diederich F., Gramlich V., Gisselbrecht J.-P., Boudon C., Gross M., *Helv. Chim. Acta*, **1997**, 80, p. 2238.
- [18] Goto H., Harada N., Crassous J., Diederich F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, p. 1719.
- [19] Arbogast J.W., Darmany A.P., Foote C.S., Rubin Y., Diederich F., Alvarez M.M., Anz S.J., Whetten R.L., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, p. 11 ; Foote C.S., *Top. Curr. Chem.*, **1994**, 169, p. 347.
- [20] Latassa D., Enger O., Thilgen C., Habicher T., Offermanns H., Diederich F., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, p. 1993.
- [21] Marque déposée de Degussa AG, Düsseldorf (Allemagne). Voir aussi : Deschler U., Kleinschmidt P., Panster P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, 25, p. 236.
- [22] Foote C.S., Peters J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, p. 3795.



C. Thilgen

Carlo Thilgen¹

est adjoint scientifique au Laboratoire de chimie organique de l'ETH de Zurich*.

François Diederich²

est professeur dans ce même laboratoire*.



F. Diederich

* Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Hönggerberg, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zurich, Suisse.

¹ Tél. : +41 (1) 632 29 35.

Fax : +41 (1) 632 11 09.

E-mail : thilgen@org.chem.ethz.ch

² Tél. : +41 (1) 632 29 92.

Fax : +41 (1) 632 11 09.

E-mail : diederich@org.chem.ethz.ch