

# Regioselective synthesis of trans-1 fullerene-C<sub>60</sub> bis-adducts directed by crown ether and tetraphenyl porphyrin tethers

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Bourgeois, Jean-Pascal

**Publication date:**

2000

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004083277>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 13956

**Regioselective Synthesis of *trans-1* Fullerene-C<sub>60</sub>  
Bis-Adducts Directed by Crown Ether and  
Tetraphenyl Porphyrin Tethers.**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

Presented by

Jean-Pascal Bourgeois

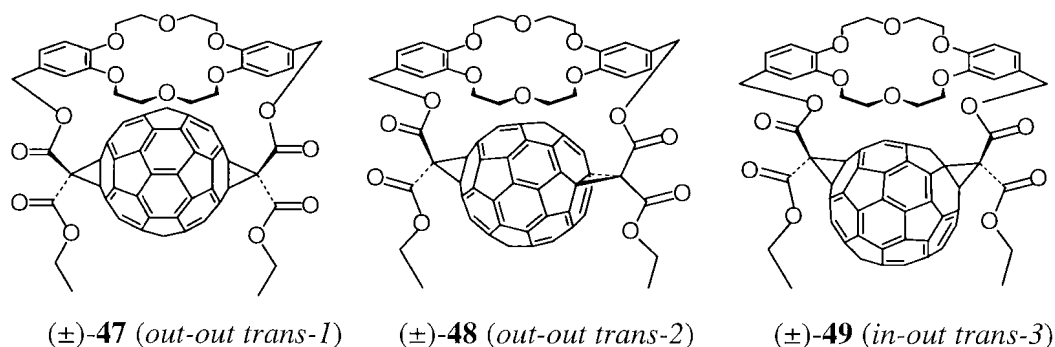
Dipl. Chem. University of Lausanne  
born April 29, 1971 in Geneva, Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. François Diederich, examiner  
Prof. Dr. Peter Chen, co-examiner

Zürich 2000

## ABSTRACT

Fullerenes are notoriously difficult to functionalize regioselectively due to the many reactive sites around the carbon sphere. However, since the tether-directed remote functionalization was applied to fullerene chemistry, a variety of bis[di(alkoxycarbonyl)methano] derivatives of  $C_{60}$  has been synthesized both regio- and stereoselectively by *Bingel* macrocyclization. Although this strategy has provided ready access to bis[di(alkoxycarbonyl)methano][60]fullerenes with several addition patterns, it has proven quite challenging to develop extended tethers spanning the entire carbon sphere and directing the second addend into the *trans-1* position at the opposite pole. To target bis[di(alkoxycarbonyl)methano][60]fullerenes with a *trans-1* addition pattern, we have designed two novel types of tethers, one containing a dibenzocrown ether and the other one a porphyrin.



Fullerene-crown ether conjugates with *trans-1* ((±)-**47**), *trans-2* ((±)-**48**) and *trans-3* ((±)-**49**) addition patterns were regioselectively prepared by *Bingel* macrocyclization with bis-malonates tethered by a derivative of dibenzo[18]crown-6 (DB18C6). The *trans-1* bis-adduct ((±)-**47**) was obtained in 30% yield, together with a small amount of ((±)-**48**), by addition of the *anti*-DB18C6-bis-malonate conjugate to  $C_{60}$ . When the crown ether moiety was further rigidified by  $K^+$  ion complexation, yield and selectivity of the templated reaction were greatly enhanced, and ((±)-**47**) was obtained as the only regioisomer in 50-55 % yield. A macrocyclization that started from a 1:1 mixture of *anti* and *syn*-DB18C6-derived bis-malonate afforded ((±)-**47**) (15%) and ((±)-**48**) (1.5%), both originating from *anti*-DB18C6, next to the *trans-3* regioisomer ((±)-**49**) (20%) which was the sole product derived from the *syn*-constituted tether.

The structures of these bis-adducts were unambiguously established by  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR and UV-Vis spectroscopy.

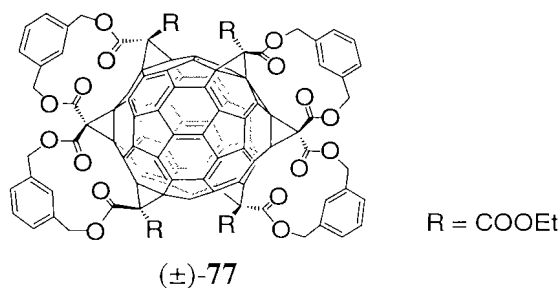
Variable temperature NMR (VT-NMR) studies showed that the crown ether in planar-chiral,  $C_2$ -symmetrical ((±)-**47**) cannot rotate around the two "arms" fixing it to the C-

sphere. Upon transition from ( $\pm$ )-**47** to ( $\pm$ )-**48**, and to ( $\pm$ )-**49**, however, the distance between the DB18C6 moiety and the fullerene surface augments and, correspondingly, rotation of the ionophore becomes increasingly easy. It could be observed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy at ambient temperature and the corresponding activation enthalpies were obtained by line shape analysis for ( $\pm$ )-**48** ( $\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}} \approx 19\text{ kcal mol}^{-1}$ ), and ( $\pm$ )-**49** ( $\Delta G^\ddagger_{298\text{ K}} \approx 14\text{ kcal mol}^{-1}$ ).

In collaboration with the group of Prof. E. Pretsch (ETH Zürich), the ionophoric properties of ( $\pm$ )-**47** were investigated with an ion-selective membrane electrode, and  $\text{K}^+$  ions were found to bind more selectively than other alkali metal ions, e.g.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , or  $\text{Rb}^+$ , to the DB18C6 moiety.

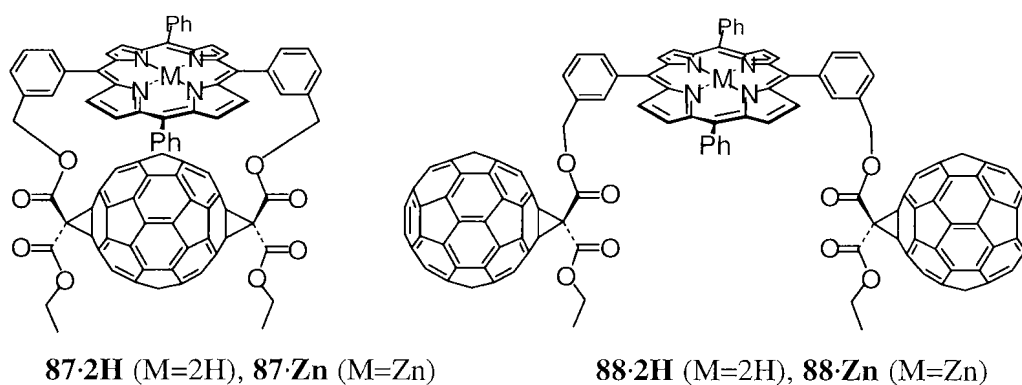
After single crystals were obtained from the complex between ( $\pm$ )-**47** and  $\text{KPF}_6$ , P. Seiler (ETH Zürich) solved its X-ray crystal structure which confirmed the *trans-1* addition pattern of the fullerene component. The analysis revealed short contacts between the electron-rich aromatic rings of the DB18C6 moiety and the electron-deficient fullerene surface as well as between the crown-ether-bound  $\text{K}^+$  ion and the C-sphere. Fullerene-cation interactions of this type were observed for the first time in  $\text{C}_{60}$ -crown ether conjugates and are a consequence of the tangential fixation of the ionophore in close proximity to the carbon sphere. They produce a significant perturbation of the electronic structure of the latter and were detected by cyclic voltammetry (CV) in collaboration with Prof. L. Echegoyen (University of Miami). Upon complexation of  $\text{K}^+$ , the first fullerene-centered reduction of ( $\pm$ )-**47** became anodically-shifted by 90 mV, whereas smaller shifts were measured for ( $\pm$ )-**48** (50 mV) and ( $\pm$ )-**49** (40 mV), in which the distance between the ionophore-bound cation and  $\text{C}_{60}$  is larger. Complexation of divalent alkaline earth cations (e.g.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) by ( $\pm$ )-**47** affects the second fullerene-based reduction wave to a particularly large extent. These are the first reported cation-mediated effects on the electrochemical properties of fullerenes.

The DB18C6-derived tether in ( $\pm$ )-**47** is a true covalent template: it is readily removed by hydrolysis or transesterification, which provides a versatile entry into diverse molecular scaffolding using *trans-1* fullerene derivatives.



This synthetic potential was exploited in the preparation of ( $\pm$ )-**77**, a novel hexakis-cyclopropanated adduct of  $C_{60}$ . It was prepared by a short sequence of regioselective tether-directed remote functionalizations starting from a derivative of the *trans*-1 fullerene-crown ether conjugate ( $\pm$ )-**47**. It was transformed into a *trans*-1 bis(methano)-tetracarboxylate with four appended, *m*-xylene-tethered malonate moieties. Subsequent four-fold *Bingel* macrocyclization of the latter could theoretically afford a  $D_2$ - and a  $C_{2h}$ -symmetrical regioisomer, but X-ray crystal structure analysis of the single product revealed that only  $D_2$ -( $\pm$ )-**77** with the six addends in a distinct double-helical array along an equatorial belt was formed.  $\pi$ -Electron conjugation between the two unfunctionalized polar regions in ( $\pm$ )-**77** is maintained *via* two *trans*-stilbene-like bridges, and the compound was shown to form a heptakis- and an octakis-adduct in two further *Bingel* additions that take place at the central polar 6-6 bond of each hemisphere.

Inspired by the results obtained with the DB18C6 tether, we became interested in synthesizing a cyclophane-type dyad in which a doubly bridged porphyrin donor adopts a close, tangential orientation relative to the surface of a fullerene acceptor. The molecular dyads **87·2H** and **87·Zn**, with a *trans*-1 fullerene addition pattern, were prepared by *Bingel* macrocyclization which afforded **88·2H** and **88·Zn** with two appended, singly-linked  $C_{60}$  moieties, as side products.



CV measurements showed that the electronic effects exerted by the fullerene on the porphyrin and *vice versa* are small in all four dyads. On the other hand, steady-state electronic absorption spectra of **87·Zn** and **88·Zn** revealed large differences between the model porphyrin and fullerene compounds. The Soret band of the porphyrin in the dyads is substantially red-shifted, and new broad tailings are observed in the near infrared region. These results suggest ground-state donor-acceptor interactions in **87·Zn** and **88·Zn**.

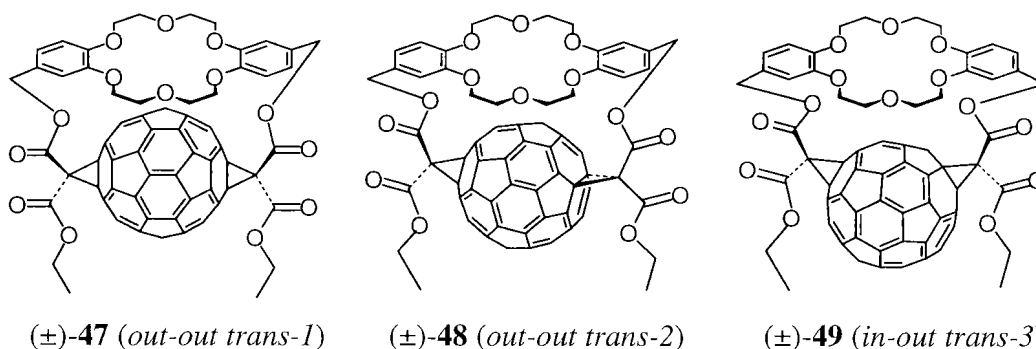
In collaboration with *Dr. Nicola Armaroli* (University of Bologna), an extensive photophysical study was performed on **87·Zn** and **88·Zn**. Strong charge transfer (CT) interactions are evidenced in the excited state using time-resolved absorption and

luminescence spectroscopy. Interestingly, and to our knowledge for the first time, the porphyrin–fullerene charge-transfer interaction gives rise to a low-lying luminescent state in toluene with its emission band located in the near infrared region. In benzonitrile, such a CT state is still present although shorter lived and not luminescent.

Importantly, there is no substantial difference between the photophysical behavior of **87·Zn** and **88·Zn**. This suggests that a short donor-acceptor distance can be established not only in bridged cyclophane-type structures but also in singly-linked dyads, by taking advantage of generally strong fullerene-porphyrin interactions. VT-NMR investigations have confirmed that **88·H** and **88·Zn** strongly prefer conformations in which one of the carbon spheres nests on the porphyrin surface, adopting an arrangement similar to that of the fullerene moiety in the bridged systems.

## RESUME

La préparation régiosélective d'adduits multiples du  $C_{60}$  est un exercice difficile en raison des nombreux sites réactionnels présents autour de la sphère de carbone. Cependant, depuis l'introduction de la stratégie dite de *fonctionnalisation dirigée à distance par un espaceur*, dans la chimie du fullerène, une série de dérivés du  $C_{60}$  a pu être préparée de façon régio- et stéréosélective *via* macrocyclisation de *Bingel*. Bien que cette stratégie permette d'obtenir aisément des dérivés bis[di(alkoxycarbonyl)methano][60]fullerènes avec presque tout les motifs d'addition possibles, il reste particulièrement difficile de développer un espaceur de géométrie appropriée pour orienter la seconde addition sur la position *trans-1* du pôle opposé. Afin de préparer régiosélectivement des bis[di(alkoxycarbonyl)methano][60]fullerènes avec le motif d'addition *trans-1*, de nouveaux espaceurs basés sur un éther couronne et une porphyrine ont été développés.



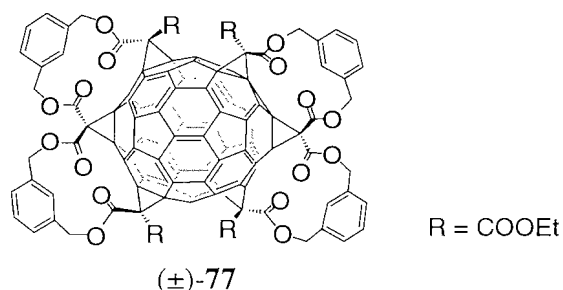
Les dérivés éther couronne-fullerène avec les motifs d'additions *trans-1* ((±)-**47**), *trans-2* ((±)-**48**) et *trans-3* ((±)-**49**) ont été préparés de manière régiosélective par macrocyclisation de *Bingel*. La condensation de l'*anti*-dibenzo[18]crown-6 bis-malonate sur le  $C_{60}$  conduit majoritairement au dérivé *trans-1* ((±)-**47**) avec un rendement de 30% accompagné d'une faible quantité du régioisomère *trans-2* ((±)-**48**). La rigidité apportée par complexation d'un cation  $K^+$  dans l'éther couronne entraîne une forte augmentation du rendement et de la sélectivité de la double addition. Le composé (±)-**47** a pu, de cette façon, être obtenu comme unique régioisomère avec un rendement de 50 à 55%. La cyclisation, à partir d'un mélange de *syn*- et *anti*-dibenzo[18]crown-6 bis-malonate a fourni le dérivé *trans-3* ((±)-**49**) avec un rendement de 20% et les dérivés (±)-**47** et (±)-**48** avec un rendement de 15% et 1.5%, respectivement. Ces deux derniers composés sont formés à partir de l'éther couronne dérivatisé en *anti* alors que l'analogue *syn* produit uniquement le régioisomère *trans-3* ((±)-**49**). La structure de ces dérivés a été démontrée par RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$  et par spectroscopie UV-Vis.

L'étude du composé ( $\pm$ )-**47** de symétrie  $C_2$  par RMN  $^1\text{H}$ , à températures variables, a montré que l'éther couronne ne peut pas effectuer de rotation autour des deux bras le reliant au  $\text{C}_{60}$ . Par contre, en passant du dérivé ( $\pm$ )-**47** au dérivé ( $\pm$ )-**49**, la distance entre l'éther couronne et la surface du  $\text{C}_{60}$  augmente de telle façon que cette rotation devient observable à température ambiante par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  pour les régioisomères ( $\pm$ )-**48** ( $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} \approx 19 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et ( $\pm$ )-**49** ( $\Delta G^\ddagger_{298\text{K}} \approx 14 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Les propriétés complexantes de l'éther couronne dans le dérivé ( $\pm$ )-**47** ont été étudiées, en collaboration avec le groupe du *Prof. E. Pretsch* (ETH, Zürich), en utilisant une électrode à membrane sélectives aux ions. Cette étude a démontré que l'ion  $\text{K}^+$  est complexé avec une faible sélectivité par rapport aux autres ions de métaux alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ).

En collaboration avec *P. Seiler* (ETH, Zürich), la résolution de la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X du complexe ( $\pm$ )-**47**· $\text{K}^+\text{PF}_6^-$ , a confirmé le motif d'addition *trans-1* de ce bis-adduit du  $\text{C}_{60}$ . Cette analyse a révélé de courtes distances entre les noyaux aromatiques de l'éther couronne riche en électrons et la surface du  $\text{C}_{60}$  pauvre en électrons ainsi qu'entre le cation  $\text{K}^+$  et la sphère de carbone. La proximité entre ce cation complexé par l'éther couronne et la surface du fullerène produit une perturbation de la structure électronique du  $\text{C}_{60}$  ce qui a pu être détecté par voltampérométrie cyclique en collaboration avec le *Prof. L. Echegoyen* (Université de Miami). La complexation de  $\text{K}^+$  déplace anodiquement la première vague de réduction du  $\text{C}_{60}$  de 90 mV alors que ce décalage est plus faible pour ( $\pm$ )-**48** (50 mV) et ( $\pm$ )-**49** (40 mV) confirmant la plus grande distance entre le cation et la surface du  $\text{C}_{60}$  dans ces dérivés. Parallèlement, la complexation de cation divalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) par ( $\pm$ )-**47** montre que la deuxième vague de réduction du fullerène est encore plus fortement affectée. Ces différents résultats mettent en évidence pour la première fois une perturbation des propriétés électroniques du fullerène induite par la proximité d'un cation.

L'éther couronne dans le composé ( $\pm$ )-**47** est un véritable "template" qui peut être enlevé par hydrolyse ou par transestérification, ce qui offre la possibilité d'utiliser le dérivé *trans-1* du fullerène pour la préparation de nouvelles architectures moléculaires.

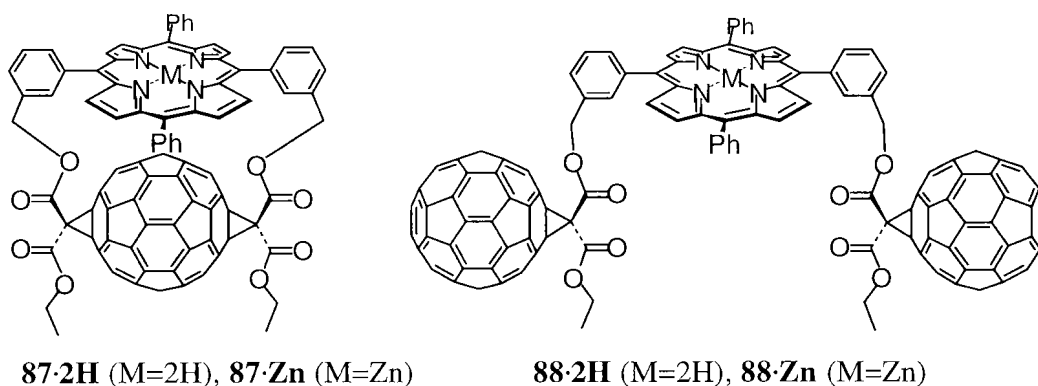


Un nouveau hexa-adduit du  $\text{C}_{60}$  ( $\pm$ )-**77** a été préparé par une courte séquence de *fonctionnalisation dirigée à distance par espaceur*, en partant d'un dérivé du bis-adduit



*trans-1* ( $\pm$ )-**47**. Ce dernier, a été transformé en un bis(méthano)-tétracarboxylate [60]fullerènes *trans-1* contenant quatre nouvelles entités malonate d'éthyle. Les quatre macrocyclisations de *Bingel* de ces derniers peuvent théoriquement produire deux régioisomères avec une symétrie  $D_2$  et  $C_{2h}$ . L'étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X du produit ( $\pm$ )-**77** a démontré que seul le régioisomère avec la symétrie  $D_2$  est obtenu comportant un motif d'addition dessinant une double hélice autour de l'équateur de la sphère. Dans le composé ( $\pm$ )-**77**, la délocalisation des électrons  $\pi$  entre les deux hémisphères du fullerène est conservée à travers deux double liaisons du type *trans*-stilbène. Cet hexa-adduit ( $\pm$ )-**77** peut encore réagir sur ces deux pôles produisant un hepta-adduit de symétrie  $C_2$  et un octa-adduit de symétrie  $D_2$ .

Motivé par les résultats obtenu pour l'espaceur basé sur l'éther couronne, nous avons été intéressé par la préparation de dyades du type cyclophane avec une porphyrine donneuse d'électrons doublement attachée au  $C_{60}$  et adoptant une orientation tangentielle à la surface du fullerène accepteur d'électrons. Les dyades **87·2H** et **87·Zn** avec le motif d'addition *trans-1* sur la sphère de carbone ont été préparées par macrocyclisation de *Bingel*. Parallèlement les dérivés **88·2H** et **88·Zn** possédant deux  $C_{60}$  mono-adduits ont également été formés en tant que produits secondaires.



L'étude de ces composés par voltampérométrie cyclique ne montre que de faibles effets électroniques exercés par la porphyrine sur le  $C_{60}$  et *vice versa*. Par contre, les spectres d'absorptions électroniques de **87·Zn** et **88·Zn** montrent de large différences avec les spectres mesurés pour les composés modèles. La bande d'adsorption (Soret) des dyades subit un déplacement bathochrome tandis qu'une nouvelle large bande d'adsorption s'étend vers l'infrarouge. Ces résultats suggèrent une interaction du type donneur-accepteur dans l'état fondamental pour **87·Zn** et **88·Zn**. En collaboration avec *Dr. Nicola Armaroli* (Université de Bologne) une étude photophysique a été menée sur les composés **87·Zn** et **88·Zn**. De fortes interactions de transferts de charge (TC) ont été mises en évidence dans l'état excité par spectroscopie d'adsorption résolue dans le temps et par spectroscopie de fluorescence. Pour la première fois à notre connaissance, dans le

toluène, des interactions de TC entre une porphyrine et un fullerène donnant lieu à une bande d'émission localisée dans le proche infra rouge ont pu être mises en évidence. Ces mêmes études effectuées dans le benzonitrile montrent toujours la présence TC mais d'une durée de vie plus courte et non luminescent. La comparaison des propriétés photophysiques de **87·Zn** et **88·Zn** montrent que ces derniers présentent un comportement similaire. Cela suggère, qu'une faible distance entre le donneur et l'accepteur ne peut pas seulement être établie dans la dyade du type cyclophane **87·Zn** où la porphyrine est doublement attachée au C<sub>60</sub> mais également dans le composé **88·Zn** grâce aux fortes interactions entre le fullerène et la porphyrine. Des études par RMN <sup>1</sup>H à températures variables ont confirmé que **88·H** et **88·Zn** préfèrent une conformation où l'une des deux sphères de carbone se place sous le plan de la porphyrine adoptant de ce fait une orientation similaire au composé **87·Zn**.