

Fullerene als neutrale kohlenstoffbasierte Lewis-Säuren**

Javier Iglesias-Sigüenza und Manuel Alcarazo*

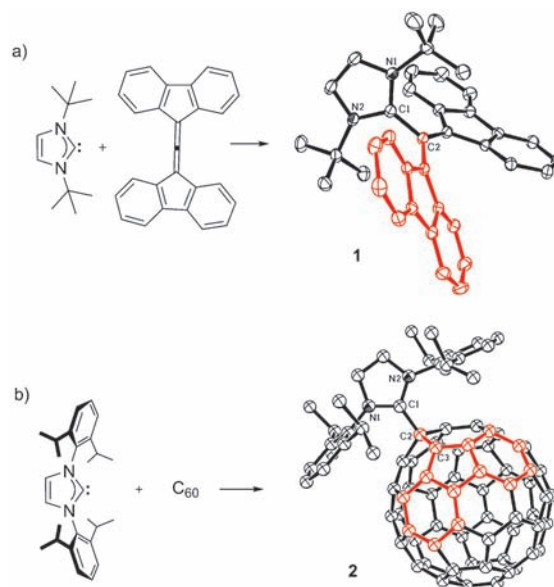
Aktivierung kleiner Moleküle · Carbene · Dichtefunktionalrechnungen · Frustrierte Lewis-Paare · Fullerene

Seit G. N. Lewis Moleküle eingeordnet hat in solche die ein Elektronenpaar abgeben (Basen) und solche die eines aufnehmen können (Säuren),^[1] ist diese formal einfache Beschreibung ein extrem nützliches Mittel, um die Reaktivität von Komplexen der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle zu erklären und auch vorherzusagen. Wenn eine Lewis-Säure mit einer Base versetzt wird, findet folglich eine Neutralisationsreaktion statt, mit der die Bildung eines Lewis-Addukts einhergeht.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit nur auf kohlenstoffbasierte Lewis-Basen, so sehen wir, dass sie sehr vielfältiger Natur sind; typische Beispiele sind Ylide, Isonitrile, N-heterocyclische Carbene (NHC) oder Enamine. Diese beachtliche Vielfalt wurde von kohlenstoffbasierten Lewis-Säuren hingegen noch nicht erreicht; diese sind in erster Linie beschränkt auf Tritylkationen oder einige elektronenarme Allene.^[2]

In dieser Hinsicht ist die jüngste Veröffentlichung von Bazan und Mitarbeitern bemerkenswert.^[3] Inspiriert durch frühere experimentelle Arbeiten mit einem Bisfluorenyl-substituierten Allen, in dem ein verwandtes Strukturmotiv erkennbar ist (Schema 1 a),^[4] berichten die Autoren, dass sich die archetypischen Fullerene C₆₀ und C₇₀ als alleinig aus Kohlenstoff bestehende Lewis-Säuren verhalten können, die mit hoch basischen N-heterocyclischen Carbenen zu den entsprechenden Lewis-Addukten reagieren (Schema 1 b). In einem typischen Experiment wurden äquimolare Mengen C₆₀ und 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden bei Raumtemperatur für 24 h in *o*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) zur Reaktion gebracht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mit Toluol und THF gewaschen. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus *o*-DCB bei –35 °C erhalten.

Interessanterweise entsteht das Produkt nicht durch eine Cyclopropanierung, wie sie oft stattfindet, wenn Carbene oder Carbenäquivalente mit Fullerenen umgesetzt werden.



Schema 1. a) Das Carben-Allen-Addukt **1**, gebildet durch die Reaktion von *ItBu* mit Bisfluorenyllallen. b) Die Reaktion von C₆₀ mit IDipp unter Bildung des IDipp-C₆₀-Addukts **2**.

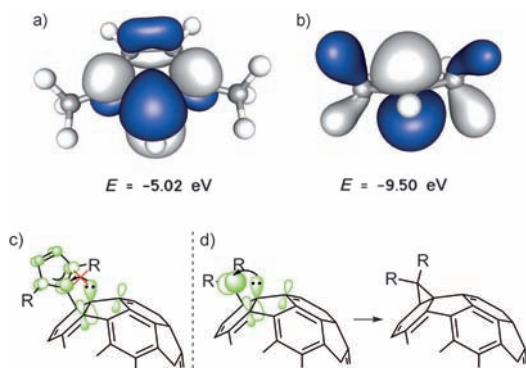
Statt dessen sind das Carben- und das Fullerenfragment im Produkt lediglich über eine einzige, 1.502(16) Å lange Bindung zwischen C1 und C2 verknüpft. Um einen Einblick in die Natur der Bindung in **2** zu erhalten, haben die Autoren Dichtefunktionalrechnungen auf dem B3LYP/6-31G**⁺-Niveau durchgeführt. In Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, zeigt eine „Natural-Bond-Order“-Analyse an, dass die C-C-Bindung zwischen dem Carben und dem Fulleren eine Einfachbindung ist (Wiberg-Bindungsindex von 0.97) mit einer Elektronenbelegung von 1.97 e. Ferner haben die Imidazol- und die Fullerenhälfte, einer „Natural-Population“-Analyse zufolge, Gesamtladungen von +0.84 e bzw. –0.84 e. Dieses Gesamtbild der Ladungsverteilung entspricht einem glatten Transfer der Elektronendichte vom Carben zum Fulleren, wie es für Lewis-Säure-Base-Addukte typisch ist.

In erster Näherung kann die Stabilität von **2** auf das Zusammenwirken zweier Hauptfaktoren zurückgeführt werden,

[*] Dr. J. Iglesias-Sigüenza, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Europäischen Forschungsrat (ERC Starting grant agreement no. 277963) für die großzügige finanzielle Unterstützung.

nämlich: 1) die Stärke der neu gebildeten C-C-Bindung, die den Prozess der Adduktbildung irreversibel macht, und 2) das, im Vergleich mit dem LUMO weniger stabilisierter Carbeniumionen, besonders hoch liegende LUMO des partiell gebildeten Imidazoliumfragments. Diese Tatsache verhindert im betrachteten Fall die Entstehung des Cyclopro-



Schema 2. Verschiedene Reaktionen zwischen Carbenen und Fullerenen: a) LUMO des 1,3-Dimethylimidazolium-Kations; b) LUMO des Dimethylcarbokations, beide berechnet auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau. c) Adduktbildung mit NHCs. d) Cyclopropanierung mit nichtstabilisierten Carbenen.

panderivats aus dem zunächst gebildeten Addukt (Schema 2 a–d).^[5]

Die Adduktbildung zwischen NHCs und Fullerenen wurde durch die Erweiterung dieser Reaktion auf C_{70} als allgemeingültig bestätigt. Wiederum wurde ein einfach gebundenes Addukt erhalten, und interessanterweise mit vollständiger Regioselektivität: Von den fünf plausiblen regioisomeren Produkten wird nur jenes beobachtet, bei dem das Carben an eines der zehn apikalen Kohlenstoffatome von C_{70} gebunden ist.

Es können mindestens zwei unterschiedliche Wege zur Bildung von **2** vorgeschlagen werden: 1) die direkte Bildung des Lewis-Addukts durch Abgabe des nicht geteilten Elektronenpaars des Carbens an das Fullerene und 2) ein stufenweiser Prozess, der den anfänglichen Ein-Elektronen-Transfer vom Carben zum Fullerene gefolgt von der Rekombination der beiden dadurch erzeugten Radikale umfasst. Die Redoxpotentiale von NHCs und Fullerenen deuten jedoch darauf hin, dass der zweite Weg wahrscheinlich nicht abläuft, zumindest nicht in der vorliegenden Umwandlung.^[6] Dennoch ist eine sorgfältige mechanistische Studie wünschenswert. Nimmt man an, dass **2** durch eine klassische Lewis-Neutralisation gebildet wird, so folgt aus der Veröffentlichung von Bazan und Mitarbeitern, dass die Verwendung von Fullerenen als Lewis-Säuren möglich ist. So werden einige neue Anwendungen dieser Kohlenstoffallotrope vorstellbar.

Besonders attraktiv wäre ihre Verwendung als kohlenstoffbasierte Lewis-Säure-Partner in „frustrierten Lewis-Paaren“.^[7] Während die ständige Erweiterung der Lewis-Basen, die in diesem Bereich verwendet werden, zu einem

gewissen Grad zur Entdeckung neuer FLP-induzierter Transformationen geführt hat, blieben die Lewis-Säure-Partner hauptsächlich auf $B(C_6F_5)_3$ oder verwandte polyfluorierte Borane beschränkt.^[8] Nach der Arbeit von Bazan sollte die Verwendung von Fullerenen in diesem Kontext als Boranersatz relativ naheliegend sein. Dazu ist es allein notwendig, die Bildung der Addukte zu vermeiden, was a priori durch die Verwendung von sterisch anspruchsvolleren NHCs einfach zu erreichen sein sollte.^[9]

Faszinierender ist die noch offene Frage, ob diese plausiblen frustrierten Lewis-Paare in der Lage wären, kleine Moleküle wie H_2 zu aktivieren. Die Adduktbildung durch sterischen Schutz zu verhindern ist dafür eine notwendige Voraussetzung aber allein keineswegs ausreichend. Ferner muss ein gewisser Grad nicht neutralisierter Azidität und Basizität von beiden Lewis-Partnern mitgebracht werden, um eine angemessene Kooperation bei der Aktivierung des Substrats sicherzustellen.^[10] Die Tatsache, dass sehr wenige klassische Lewis-Addukte zwischen Fullerenen und typischen Basen (wie Phosphanen oder Pyridinen) bekannt sind, mag darauf hinweisen dass C_{60} keine besonders starke Lewis-Säure ist. Als Konsequenz daraus ist die nötige Reaktivität für dieses spezielle Arbeitsgebiet womöglich nur in geringem Maße, wenn überhaupt vorhanden.^[11]

Sollte dies trotzdem unglücklicherweise der Fall sein, ist die Chemie der Fullerene bereits weit genug entwickelt, um Lösungen anzubieten. Die natürliche Azidität von C_{60} oder jeder anderen Fullerene-Struktur könnte zum Beispiel durch eine Reihe bereits verfügbarer Transformationen wie der Polyhalogenierung, der Einführung elektronenziehender Gruppen in die Grundstruktur oder der Verwendung endohedraler Fullerene auf das notwendige Maß erhöht werden.^[12]

Zusammenfassend bringen der hier besprochene Artikel von Bazan, die umfangreichen Arbeiten von Stephan, Erker und anderen über die Aktivierung inerte Moleküle mithilfe von frustrierten Lewis-Paaren und die kürzlich von Bertrand berichtete Aktivierung der Bindung in Diwasserstoff unter Verwendung eines einzelnen Carbenzentrums unser Verständnis der Struktur und Reaktivität des Kohlenstoffs weiter voran. Hoffentlich werden diese bedeutenden Arbeiten der Ausgangspunkt für die Entdeckung weiterer chemischer Reaktionen und Anwendungen des Kohlenstoffs und der Beginn eines Trends in der Katalyse sein, der definiert durch die Entwicklung neuer kohlenstoffbasierter katalytischer Systeme ist.^[13]

Eingegangen am 20. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 13. Januar 2012

- [1] G. N. Lewis, *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Company, New York, **1923**.
- [2] R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1406–1425.
- [3] H. Li, C. Risko, J. H. Seo, C. Campbell, G. Wu, J. L. Brédas, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12410–12413.
- [4] B. Inés, S. Holle, R. Goddard, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8567–8569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8389–8391.
- [5] a) C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1957; b) L. Isaacs, R. F. Haldemann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2434–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2339–2342; c) X. Camps,

- A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595–1596; d) T. Akasaka, M. T. H. Liu, Y. Niino, Y. Maeda, T. Wakahara, M. Okamura, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7134–7135; e) H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Wakahara, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, M. T. H. Liu, A. Meguro, S. Kyushin, H. Matsumoto, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7739–7742; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7567–7570; f) A. M. López, A. Mateo-Alonso, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1305–1318.
- [6] a) C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5456–5457; b) T. Ramnial, I. McKenzie, B. Gorodetky, E. M. W. Tsang, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2004**, 1054–1055.
- [7] a) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; b) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. S. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [8] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6090–6092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001–6003; b) S. J. Geier, A. L. Gille, T. M. Giltert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10466–10474; c) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; d) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5924–5927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788–5791.
- [9] a) G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1444–1446; b) S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344–8345.
- [10] T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710.
- [11] Die Bildung von Addukten aus C₆₀ und 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) wurde beschrieben: A. Skiebe, A. Hirsch, H. Klos, B. Gotschy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 138–140.
- [12] A. A. Goryunkov, N. S. Ovchinnikova, I. V. Trushkov, M. A. Yurovskaya, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 289–312.
- [13] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, *316*, 439–441.