

Isoliertes Wassermoleköl in hydrophobem C₆₀-Käfig

Carlo Thilgen*

C₆₀ · Fullerene · Käfigverbindungen ·
Mechanische Bindung · Wirt-Gast-Systeme

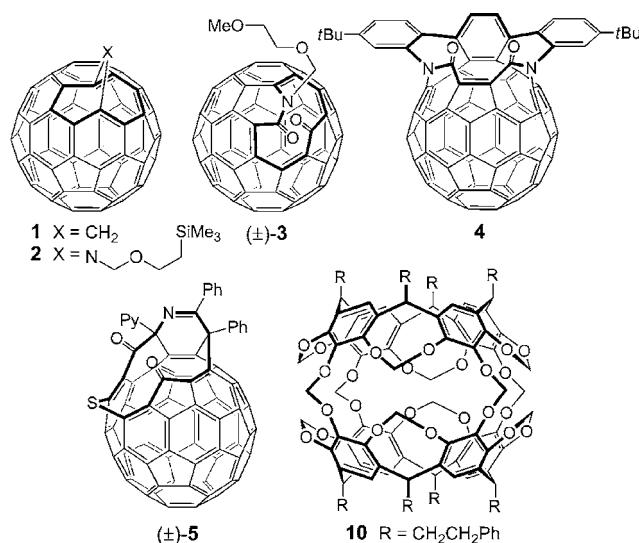
Die Eigenschaften von Wasser, einem auf der Erde allgegenwärtigen, für das Leben und auch viele abiotische Prozesse essenziellen Medium und Reagens, hängen entscheidend von starken intermolekularen Wechselwirkungen ab. Die aus den polaren O-H-Bindungen resultierenden, beachtlichen Dipol-Dipol- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen bedingen nicht nur den flüssigen Aggregatzustand des Wassers unter Normalbedingungen, sondern bestimmen auch den Verlauf vieler in ihm stattfindenden chemischen Reaktionen und supramolekularen Prozesse. Zum besseren Verständnis dieser Wechselwirkungen haben Wissenschaftler Methoden entwickelt, um kleine, definierte H₂O-Cluster in der Gasphase oder in begrenzten nanoskopischen Räumen zu untersuchen.^[1] Kurotobi und Murata gelang kürzlich die Isolierung eines einzelnen Wassermoleküls^[2] im Hohlraum von C₆₀.^[3] Dieser hat einen Durchmesser von etwa 3.6 Å und ist vollständig von pyramidalisierten, formal sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen umgeben, die ein Netzwerk aus 12 Fünf- und 20 Sechsringen bilden. Unter Normalbedingungen sind weder das Entweichen noch der Austausch von darin eingeschlossenen Spezies möglich.

Kohlenstoffpolyeder mit eingekapselten Teilchen werden als Fullerene-Incarcerane (lat. *carcer* = Gefängnis) oder endohedrale Fullerene (gr. „innerhalb der Flächen“) bezeichnet.^[4] Typische Gäste umfassen eine Vielzahl von Metallen und metallhaltigen Clustern (z. B. Sc₃N), Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe) und andere Nichtmetalle (z. B. N oder P). Gängige Produktionsmethoden sind die gleichzeitige Verdampfung von Metallen und Kohlenstoff durch Verwendung salzdotierter Graphitelektroden in einem elektrischen Lichtbogen, die Behandlung leerer Fullerene mit Edelgasen bei hohen Drücken und Temperaturen oder das Implantieren von Teilchen mithilfe energiereicher Atom- oder Ionenstrahlen.

Es ist klar, dass die genannten Verfahren zu energiereich für das Einbringen kleiner Moleküle sind, aber dies kann neuerdings durch die so genannte chirurgische Methode erreicht werden.^[5a] Dabei wird zunächst ein Loch in die Hülle des leeren Fullerens „geschnitten“, wodurch die Energiebarriere für das Passieren eines Moleküls abgesenkt wird. Am Ende wird das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst unter Verkapselung des aufgenommenen Gasts wiederhergestellt. Die Idee klingt einfach, aber die präparativen Hürden sind be-

trächtlich; insbesondere muss das „Vernähen“ bei einer Temperatur stattfinden, die tief genug ist, um ein Entwischen des „Gefangen“ zu verhindern.

Mit der Synthese von Homo- und Azahomofullerenen (z. B. **1** und **2**; Schema 1) gelang in der Anfangszeit der Ful-



Schema 1. Einige Meilensteine (**1** bis (\pm) -**5**; Py = 2-Pyridyl) auf dem Weg zum Öffnen, Füllen und Wiederverschließen von Kohlenstoffkäfigen („chirurgische“ Methode zur Herstellung von Fullerene-Incarceranen) und ein Carcerand (**10**).

lerenchemie ein erster Bindungsbruch am Fullerengerüst.^[6] Eine weitere Hürde beim „Knacken“ der Kohlenstoffschale nahmen Mitte der 1990er Jahre Wudl und Mitarbeiter, als sie das Lactam (\pm) -**3** durch Photooxygenierung eines Azahomofulleren herstellten.^[7] Etwa zur gleichen Zeit öffnete Rubin den Käfig gezielt durch eine photoinduzierte, aus Cycloaddition und -reversion bestehende Umlagerung von Benzo[60]fulleren.^[8] Wichtige Fortschritte beim Vornehmen von Einschnitten in die „Haut“ von C₆₀ und C₇₀ erzielten darüber hinaus die Gruppen um Komatsu, Murata, Iwamatsu, Orfanopoulos und Gan.^[5]

Das Korbmoleköl **4** konnte als erster geöffneter Fullerenkäfig mit gasförmigen Gästen (He und H₂) gefüllt werden, wenngleich die Ausbeuten wegen der schmalen Öffnung und der damit verbundenen hohen Aktivierungsbarrieren weniger als 5 % betrugen.^[9] In Unterschied dazu ermöglichte die größere Bresche von (\pm) -**5** den Einschluss von 100 % H₂.

[*] Prof. C. Thilgen

Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: thilgen@org.chem.ethz.ch

Auch war es war diese Verbindung, anhand der Murata et al. die Machbarkeit der „chirurgischen“ Methode bewiesen, indem sie die Fullerenhaut wiederherstellten, ohne dass dabei Wasserstoff entwich.^[5a] In andere lôchrige Fullerenkäfige konnte man kleine Moleküle wie N₂, CO, H₂O, NH₃, CH₄ oder 2H₂ einschließen.^[5]

Ähnlich wie bei der „fullerenchirurgischen“ Pionierleistung begann der Einschnitt in die Fullerenschale bei der Synthese von H₂O@C₆₀^[3] mit einer Sequenz aus Cycloadditionen und -reversionen, die teilweise einer von Rubin entwickelten Strategie^[8] entspricht und Dihomofulleren **6** lieferte (Schema 2). In-situ-Spaltung einer butadienartigen Doppelbindung an dessen Rand durch photogenerierten Singuletsauerstoff (\rightarrow (±)-**7**) und erneute Doppelbindungsoxidation am frisch an der Kante erscheinenden Butadienfragment führten zur Isolierung des leeren Hydrats (±)-**9**. Dieses entsteht über das Tetron (±)-**8**, mit dem es in heißem Toluol im Gleichgewicht steht.

Das temperaturabhängige Keton/Hydrat-Gleichgewicht spielt beim effizienten Einschluss von Wasser eine Schlüsselrolle und macht aus dem System einen Rezeptor mit veränderlichem Portal, nämlich einem 13-gliedrigen Ring in (±)-**9** und einem 16-gliedrigen in (±)-**8**. Dank dieser Wandelbarkeit entstand H₂O@(±)-**9** quantitativ durch Erhitzen (120°C) von (±)-**9** in feuchtem Toluol bei einem Druck von 9000 atm und anschließende Rückkehr zu Umgebungsbedingungen. Dieser Prozess verläuft wahrscheinlich über (±)-**8** und H₂O@(±)-**8** (nicht gezeigt), und am Ende verhindert die schmalere Öffnung von (±)-**9** ein Entweichen des Wassers bei Raumtemperatur.

In nur zwei präparativen Schritten konnte das Loch im Fullerent wieder nahtlos verschlossen werden: Zunächst wurde beim Umsetzen von H₂O@(±)-**9** mit einem Überschuss von Triisopropylphosphit die Einschlussverbindung H₂O@**6** ohne Verlust von Wasser gebildet. Bei dieser Umwandlung unterliegt das mit H₂O@(±)-**9** im Gleichgewicht stehende Tetron H₂O@(±)-**8** zwei aufeinanderfolgenden 1,6-Dicarbonyl-Kupplungen unter Wiederherstellung zweier benzoider Sechsringe des Käfigs. Anschließend wurde der verbleibende Addend durch Erhitzen einer zerriebenen Mi-

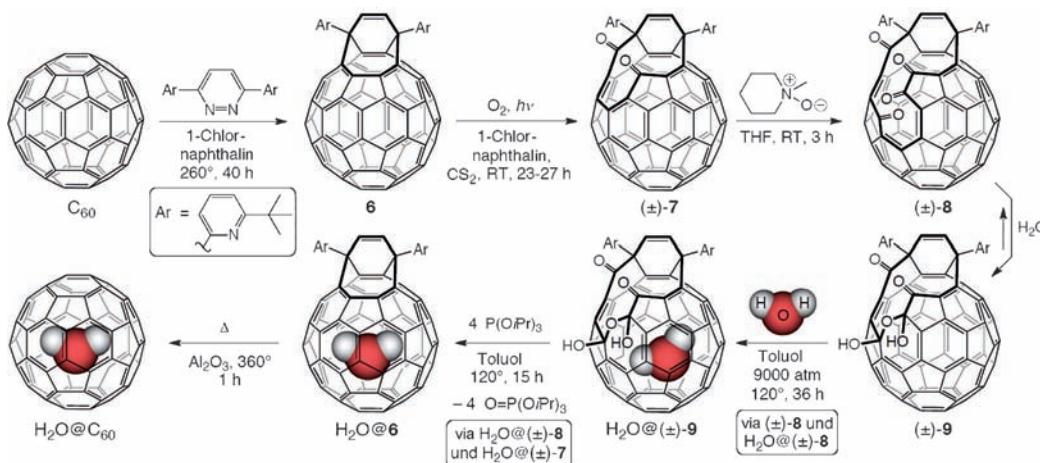
schung von H₂O@**6** und Al₂O₃ auf 360°C im Vakuum unter Erhalt des endohedralem Fullerens H₂O@C₆₀ ausgestoßen. Behandelte man (±)-**9** mit einer Mischung aus H₂O und D₂O, wurden außer H₂O@C₆₀ auch HDO@C₆₀ und D₂O@C₆₀ erhalten. Beim dreißigminütigen Erhitzen auf 420°C im Vakuum verlor H₂O@C₆₀ kein eingeschlossenes Wasser.

H₂O@C₆₀ unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von endohedralem Metallofullerenen, bei denen generell ein Elektronentransfer vom Metall zum Käfig stattfindet und in denen das Metall oft in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt sowie außerhalb des Zentrums lokalisiert ist.^[4a,b]

Die Röntgenstrukturanalyse (−173°C) des Komplexes [H₂O@C₆₀(NiOEP)] (OEP = Octaethylporphyrin; die Komplexbildung verhindert eine Orientierungsfehlordnung der Kohlenstoffkugeln, die andernfalls schnell rotieren) zeigt, dass sich das O-Atom im Zentrum des Fullerens befindet und die O-H-Bindungen zu den Ni-Atomen hin gerichtet sind (experimentelle Verfeinerung der H-Atom-Positionen). Aus dem Vergleich mit der Kristallstruktur von leerem [C₆₀-(NiOEP)₂] geht hervor, dass das eingeschlossene Wasser weder Bindungslängen noch -winkel des Käfigs beeinflusst.

Während UV/Vis-Spektroskopie keine Anzeichen für elektronische Wechselwirkungen zwischen Fullerenen und eingekapseltem H₂O-Molekül liefert, können H₂O@C₆₀ und leeres Fullerent – anders als bei den Incarceranen mit He, Ar, Kr, Xe oder H₂ – relativ leicht auf einer pyrenyierten HPLC-Phase getrennt werden. Dieses Verhalten mag durch das Dipolmoment von H₂O@C₆₀ bedingt sein, das gemäß dichte-funktionaltheoretischen (DFT)-Rechnungen der Autoren praktisch so groß (2.03 D) wie das von Wasser ist.

Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₄]o-Dichlorbenzol) von H₂O@C₆₀ weist ein scharfes Singulett bei −4.81 ppm auf, das gegenüber dem Signal von gelöstem freiem H₂O (1.39 ppm) 6.2 ppm hochfeldverschoben ist. Dieses Singulett lässt auf eine starke Abschirmung im Innern des Fulleren schließen, ähnlich wie bei den Incarceranen mit H₂ oder ³He. Letzteres wurde ausgiebig als ³He-NMR-Sonde zur Beurteilung der Aromatizität von Fullerenen eingesetzt. Scheinbare H/D-Kopplungen (¹H- und ²H-NMR-spektroskopisch) sind ein Indiz für fehlenden H/D-Austausch in HDO@C₆₀. Eine ein-



Schema 2. Synthese von H₂O@C₆₀ ausgehend von C₆₀.

zelne, scharfe ^{13}C -NMR-Resonanz bei $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ deutet ferner auf eine auf der NMR-Zeitskala schnelle Rotation des eingespererten Wassermoleküls hin.

Elektrochemisch gesehen ist das Wasser im Fullerenkäfig stabil, und das Incarceran unterliegt einer irreversiblen Oxidation sowie vier quasi-reversiblen Reduktionen bei annähernd gleichen Potentialen wie leeres C_{60} .

Die Redoxstabilität des „eingekerkerten“ H_2O -Moleküls erinnert an die bemerkenswerte chemische Stabilität von $\text{N}@\text{C}_{60}$ mit seinem äußerst reaktiven atomaren Stickstoff.^[4e] Das Innere des Fullerenkäfigs scheint außerordentlich reaktionsträge zu sein, weshalb es sich sogar bei Raumtemperatur zur Untersuchung von Spezies eignet, die ansonsten nur in Inertgasmatrizes bei tiefer Temperatur beständig sind. Solche „inneren Phasen“ kennt man aus der supramolekularen Chemie von cyclophanartigen Container-Molekülen wie den Cramischen Carceranden (z. B. **10**; Schema 1), die im Verlauf ihrer Bildung durch kovalente Makrocyclisierung Gäste irreversibel einschließen.^[10] Verwandte, aber weniger steife Systeme lassen bei höheren Temperaturen einen dynamischen Gastaustausch zu. Sie ermöglichen bei Raumtemperatur die Untersuchung von hochreaktiven Spezies wie Dehydrobenzol oder Cyclobutadien, die im Rezeptorhohlraum photochemisch als isolierte Moleküle aus geeigneten Vorstufen erzeugt worden waren. Die kontrollierte Freisetzung von Gästen oder chemische Reaktionen innerhalb dieser „Phasen“ wurden anhand Resorcinaren-basierter Korbmoleküle mit schaltbaren Portalen^[11] (vgl. Gleichgewicht $(\pm)\text{-8} \rightleftharpoons (\pm)\text{-9!}$) und mit über Wasserstoffbrücken oder Metallkoordination selbstorganisierten Kapseln untersucht.^[12]

Fullerene sind wesentlich schwieriger zu füllen als solche wandlungsfähigen Container-Moleküle, da ihr Öffnen und Wiederverschließen den Bruch bzw. die Bildung kovalenter Bindungen erfordert. Aber selbst geöffnete Fullerenkäfige können Gäste über längere Zeit festhalten, wenn die Energiebarriere zum Passieren der Austrittsöffnung hoch genug ist und so die reversible Einlagerung von „Frachtgut“ zulässt. Andererseits ermöglicht ein vollständig „geflicktes“, engmaschiges Fullerene-Kohlenstoffnetz die Aufbewahrung und Untersuchung selbst von kleinen Atomen unter harschen Bedingungen. Wie das Beispiel von $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ zeigt, muss das mechanisch eingeschlossene Teilchen dabei nicht einmal eine besondere Affinität zum Gehäuse aufweisen (natürgemäß hydrophiles H_2O in äußerst hydrophobem Fullerene). Die

weitere Erforschung der Eigenschaften eines einzelnen, nicht Wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermoleküls im Innern des apolaren, hochsymmetrischen Fullerens sowie die Modifizierung der exohedrealen chemischen Reaktivität des C_{60} -Globus durch polares „Grundwasser“ werden mit Spannung erwartet.

Eingegangen am 19. Oktober 2011
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2011

- [1] a) R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808–1827; b) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Kawano, T. Ohbara, I. Tanaka, K. Kurihara, N. Niimura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2798–2799.
- [2] T. H. Noh, E. Heo, K. H. Park, O.-S. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1236–1239.
- [3] K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, *333*, 613–616.
- [4] a) M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 92–102; b) A. Rodríguez-Fortea, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3551–3563; c) T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrusák, W. Krätschmer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 898–900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 884–886; d) M. Saunders, H. A. Jiménez Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428–1430; e) T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075–1078.
- [5] a) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083–6094; b) G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 817–844.
- [6] a) T. Suzuki, Q. C. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7301–7302; b) M. Prato, Q. C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1148–1150.
- [7] J. C. Hummelen, M. Prato, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7003.
- [8] Y. Rubin, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016.
- [9] Y. Rubin, T. Jarrosson, G. W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1591–1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1543–1546.
- [10] a) D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1024–1027; b) R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 95–105.
- [11] T. Gottschalk, P. Jarowski, F. Diederich, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8307–8317.
- [12] a) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438.