

Isoliertes Wassermolekül in hydrophobem C<sub>60</sub>-Käfig

Carlo Thilgen\*

C<sub>60</sub> · Fullerene · Käfigverbindungen ·  
Mechanische Bindung · Wirt-Gast-Systeme

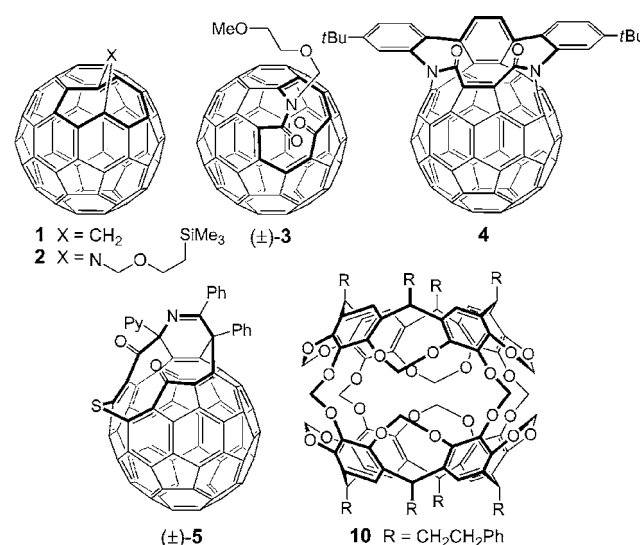
Die Eigenschaften von Wasser, einem auf der Erde allgegenwärtigen, für das Leben und auch viele abiotische Prozesse essenziellen Medium und Reagens, hängen entscheidend von starken intermolekularen Wechselwirkungen ab. Die aus den polaren O-H-Bindungen resultierenden, beachtlichen Dipol-Dipol- und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen 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 H<sub>2</sub>O-Cluster in der Gasphase oder in begrenzten nanoskopischen Räumen zu untersuchen.<sup>[1]</sup> Kurotobi und Murata gelang kürzlich die Isolierung eines einzelnen Wassermoleküls<sup>[2]</sup> im Hohlraum von C<sub>60</sub>.<sup>[3]</sup> Dieser hat einen Durchmesser von etwa 3.6 Å und ist vollständig von pyramidalisierten, formal sp<sup>2</sup>-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 Fulleren-Incarcerane (lat. *carcer* = Gefängnis) oder endohedrale Fullerene (gr. „innerhalb der Flächen“) bezeichnet.<sup>[4]</sup> Typische Gäste umfassen eine Vielzahl von Metallen und metallhaltigen Clustern (z.B. Sc<sub>3</sub>N), 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.<sup>[5a]</sup> Dabei wird zunächst ein Loch in die Hülle des leeren Fulleren „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 Entweichen des „Gefangenen“ 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 (±)-**5**; Py = 2-Pyridyl) auf dem Weg zum Öffnen, Füllen und Wiederverschließen von Kohlenstoffkäfigen („chirurgische“ Methode zur Herstellung von Fulleren-Incarceranen) und ein Carcerand (**10**).

lerenchemie ein erster Bindungsbruch am Fullerenengerüst.<sup>[6]</sup> Eine weitere Hürde beim „Knacken“ der Kohlenstoffschale nahmen Mitte der 1990er Jahre Wudl und Mitarbeiter, als sie das Lactam (±)-**3** durch Photooxygenierung eines Azahomofulleren herstellten.<sup>[7]</sup> Etwa zur gleichen Zeit öffnete Rubin den Käfig gezielt durch eine photoinduzierte, aus Cycloaddition und -reversion bestehende Umlagerung von Benzo[60]fulleren.<sup>[8]</sup> Wichtige Fortschritte beim Vornehmen von Einschnitten in die „Haut“ von C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> erzielten darüber hinaus die Gruppen um Komatsu, Murata, Iwamatsu, Orfanopoulos und Gan.<sup>[5]</sup>

Das Korbmolekül **4** konnte als erster geöffneter Fullerenkäfig mit gasförmigen Gästen (He und H<sub>2</sub>) gefüllt werden, wenngleich die Ausbeuten wegen der schmalen Öffnung und der damit verbundenen hohen Aktivierungsbarrieren weniger als 5 % betrugen.<sup>[9]</sup> In Unterschied dazu ermöglichte die größere Bresche von (±)-**5** den Einschluss von 100 % H<sub>2</sub>.

[\*] 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.<sup>[5a]</sup> In andere löchrige Fullerenkäfige konnte man kleine Moleküle wie N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> oder 2 H<sub>2</sub> einschließen.<sup>[5]</sup>

Ähnlich wie bei der „fullerenchirurgischen“ Pionierleistung begann der Einschnitt in die Fullerenhaut bei der Synthese von H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub><sup>[3]</sup> mit einer Sequenz aus Cycloadditionen und -reversionen, die teilweise einer von Rubin entwickelten Strategie<sup>[8]</sup> entspricht und Dihomofulleren **6** lieferte (Schema 2). In-situ-Spaltung einer butadienartigen Doppelbindung an dessen Rand durch photogenerierten Singulett-Sauerstoff ( $\rightarrow$  ( $\pm$ )-**7**) und erneute Doppelbindungs-oxidation am frisch an der Kante erscheinenden Butadienfragment führten zur Isolierung des leeren Hydrats ( $\pm$ )-**9**. Dieses entsteht über das Tetron ( $\pm$ )-**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 ( $\pm$ )-**9** und einem 16-gliedrigen in ( $\pm$ )-**8**. Dank dieser Wandelbarkeit entstand H<sub>2</sub>O@( $\pm$ )-**9** quantitativ durch Erhitzen (120 °C) von ( $\pm$ )-**9** in feuchtem Toluol bei einem Druck von 9000 atm und anschließende Rückkehr zu Umgebungsbedingungen. Dieser Prozess verläuft wahrscheinlich über ( $\pm$ )-**8** und H<sub>2</sub>O@( $\pm$ )-**8** (nicht gezeigt), und am Ende verhindert die schmalere Öffnung von ( $\pm$ )-**9** ein Entweichen des Wassers bei Raumtemperatur.

In nur zwei präparativen Schritten konnte das Loch im Fulleren wieder nahtlos verschlossen werden: Zunächst wurde beim Umsetzen von H<sub>2</sub>O@( $\pm$ )-**9** mit einem Überschuss von Triisopropylphosphit die Einschlussverbindung H<sub>2</sub>O@**6** ohne Verlust von Wasser gebildet. Bei dieser Umwandlung unterliegt das mit H<sub>2</sub>O@( $\pm$ )-**9** im Gleichgewicht stehende Tetron H<sub>2</sub>O@( $\pm$ )-**8** zwei aufeinanderfolgenden 1,6-Dicarbonyl-Kupplungen unter Wiederherstellung zweier benzoider Sechsringe des Käfigs. Anschließend wurde der verbleibende Addend durch Erhitzen einer zerriebenen Mi-

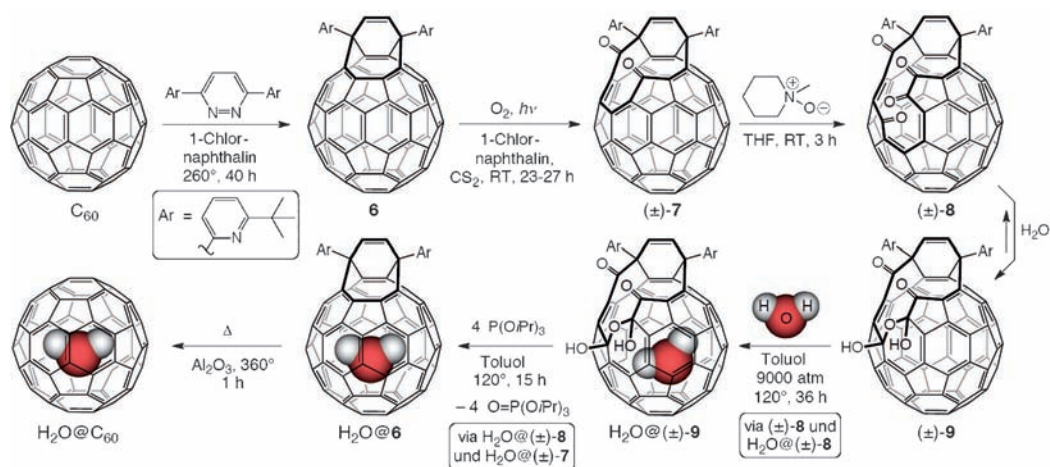
schung von H<sub>2</sub>O@**6** und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 360 °C im Vakuum unter Erhalt des endohedralen Fulleren H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> ausgestoßen. Behandelte man ( $\pm$ )-**9** mit einer Mischung aus H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O, wurden außer H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> auch HDO@C<sub>60</sub> und D<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> erhalten. Beim dreißigminütigen Erhitzen auf 420 °C im Vakuum verlor H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> kein eingeschlossenes Wasser.

H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von endohedralen 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.<sup>[4a,b]</sup>

Die Röntgenstrukturanalyse (–173 °C) des Komplexes [H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub>(NiOEP)<sub>2</sub>] (OEP = Octaethylporphyrin; die Komplexbildung verhindert eine Orientierungsfehlordnung der Kohlenstoffkugeln, die andernfalls schnell rotieren) zeigt, dass sich das O-Atom im Zentrum des Fulleren 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 [C<sub>60</sub>(NiOEP)<sub>2</sub>] geht hervor, dass das eingeschlossene Wasser weder Bindungslängen noch -winkel des Käfigs beeinflusst.

Während UV/Vis-Spektroskopie keine Anzeichen für elektronische Wechselwirkungen zwischen Fulleren und eingekapseltem H<sub>2</sub>O-Molekül liefert, können H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> und leeres Fulleren – anders als bei den Incarceranen mit He, Ar, Kr, Xe oder H<sub>2</sub> – relativ leicht auf einer pyrenylierten HPLC-Phase getrennt werden. Dieses Verhalten mag durch das Dipolmoment von H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> bedingt sein, das gemäß dichte-funktionaltheoretischen (DFT)-Rechnungen der Autoren praktisch so groß (2.03 D) wie das von Wasser ist.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>4</sub>]o-Dichlorbenzol) von H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> weist ein scharfes Singulett bei –4.81 ppm auf, das gegenüber dem Signal von gelöstem freiem H<sub>2</sub>O (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 H<sub>2</sub> oder <sup>3</sup>He. Letzteres wurde ausgiebig als <sup>3</sup>He-NMR-Sonde zur Beurteilung der Aromatizität von Fullerenen eingesetzt. Scheinbare H/D-Kopplungen (<sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H-NMR-spektroskopisch) sind ein Indiz für fehlenden H/D-Austausch in HDO@C<sub>60</sub>. Eine ein-



Schema 2. Synthese von H<sub>2</sub>O@C<sub>60</sub> ausgehend von C<sub>60</sub>.

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

Die Redoxstabilität des „eingekerkerten“  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls erinnert an die bemerkenswerte chemische Stabilität von  $\text{N}@\text{C}_{60}$  mit seinem äußerst reaktiven atomaren Stickstoff.<sup>[4e]</sup> Das Innere des Fullerenkäfigs scheint außerordentlich reaktionsträge zu sein, weshalb es sich sogar bei Raumtemperatur zur Untersuchung von Spezies eignet, die ansonsten nur in Inertgasmatrices bei tiefer Temperatur beständig sind. Solche „inneren Phasen“ kennt man aus der supramolekularen Chemie von cyclophanartigen Container-Molekülen wie den Cramerschen Carceranden (z. B. **10**; Schema 1), die im Verlauf ihrer Bildung durch kovalente Makrocyclisierung Gäste irreversibel einschließen.<sup>[10]</sup> 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 Korb-moleküle mit schaltbaren Portalen<sup>[11]</sup> (vgl. Gleichgewicht  $(\pm)\text{-}8 \rightleftharpoons (\pm)\text{-}9!$ ) und mit über Wasserstoffbrücken oder Metallkoordination selbstorganisierten Kapseln untersucht.<sup>[12]</sup>

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 Fulleren-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 (naturgemäß hydrophiles  $\text{H}_2\text{O}$  in äußerst hydrophobem Fulleren). Die

weitere Erforschung der Eigenschaften eines einzelnen, nicht Wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermoleküls im Innern des apolaren, hochsymmetrischen Fulleren sowie die Modifizierung der exohedralen chemischen Reaktivität des  $\text{C}_{60}$ -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. Kusakawa, M. Kawano, T. Ohhara, I. Tanaka, K. Kurihara, N. Nimura, 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-Forteza, 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. Jarroson, 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.