

Versuche zum massenspektrometrischen Nachweis von Wirt-Gast-Komplexen dimerer Fullerenderivate

Sabine Giesa^{1,2}, Jürgen H. Gross², Wolfgang Krättschmer¹ und Rolf Gleiter²

¹ Max-Planck-Institut für Kernphysik, Am Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg

² Organisch-Chemisches-Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Zielsetzung

Versuche, auch von C_{60} Wirt-Gast-Komplexe mit γ -Cyclodextrin (CD) zu synthetisieren, sind bereits länger bekannt [1-3]. Der erste massenspektrometrische Nachweis dieser Spezies gelang Andersson *et al.* mittels FAB-MS [4]. Es handelt sich um Komplexe der Zusammensetzung $[2CD+C_{60}]^+$ neben wenig $[CD+C_{60}]^+$, die sich als $[M+H]^+$ oder $[M-H]^-$ Ionen nachweisen lassen. Kurz darauf wurde auch über die Bildung solcher Komplexe mit einer Reihe von [60]Fullerencycloaddukten berichtet [5].

Ziel unserer Arbeit war es, über die Bildung analoger Wirt-Gast-Komplexe einen Zugang zur massenspektrometrischen Charakterisierung [6] dimerer [60]Fullerenderivate wie C_{120} [7, 8] zu erschließen. Eine direkte massenspektrometrische Methode zur Untersuchung von C_{120} existiert bislang nicht. Als Testsysteme für C_{120} sollten zunächst C_{119} und $C_{120}O$ [9] aufgrund vergleichbarer Raumerfüllung bei höherer Stabilität verwendet werden.

Experimentelles

Synthese der Wirt-Gast-Komplexe

Die in [1-5] angewendete Methode, die Wirt-Gast-Komplexe in Lösung zu erzeugen, wird durch die Instabilität dieser Komplexe in Lösung limitiert. Da intensives mechanisches Verreiben der Reaktionspartner in der Fullerenchemie große Erfolge erbracht hat [7, 8, 10], wurde hier ein eigens dazu konstruierter Mikromörser eingesetzt. Dieser besteht aus einer Vertiefung von 4 mm Durchmesser in einem Edelstahlzylinder, in dem ein eingepaßter Edelstahlstift langsam unter Anpressung rotiert. Darin wurden 0,3-0,5 mg des jeweiligen [60]Fullerenderivats mit 3-fachem stöchiometrischem Überschuß an Wirt-Substanz 30 min. trocken verrieben.

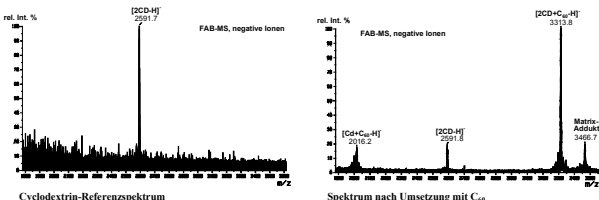


Massenspektrometrie

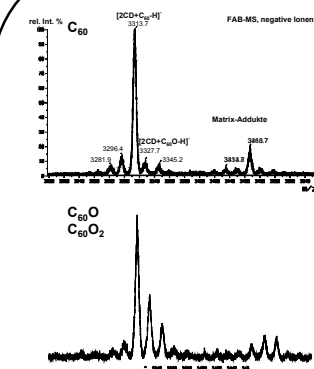
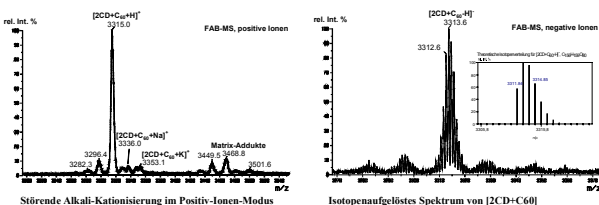
Die FAB-Messungen wurden an einem Jeol JMS-700 Sektorfeldgerät von BE-Geometrie bei verminderter Beschleunigungsspannung (7 kV bis m/z 3700, 6 kV bis m/z 4300, 5 kV bis m/z 5000) durch Beschuß mit 6 keV Xe-Atomen durchgeführt. Zur Kalibrierung im Positiv- und Negativ-Ionen-Modus wurde CsI verwendet. Für einen Zyklus von m/z 600 bis m/z_{max} wurden ca. 30 s eingestellt. Zunächst wurde bei $R \approx 1500$ gemessen, bei positivem Ergebnis wurde die Auflösung auf $R \leq 4000$ erhöht. Die Spektren wurden durch Akkumulation mehrerer Scans erhalten und nicht geglättet. Als FAB-Matrices kamen für die γ -Cyclodextrin-Komplexe Magic Bullet (Dithioerythritol:Dithiothreitol = 1:5) [4, 5] und Thioglycerin, für die Calixarene und den Azacyclus 3-Nitrobenzylalkohol zum Einsatz. Die Auswahl der Matrix richtete sich nach den Eigenschaften des gewählten Wirts. Die Proben wurden im festen Zustand mit der FAB-Matrix vermischt, um eine möglichst hohe Analytkonzentration zu erhalten.

Diskussion

Die Umsetzung von C_{60} mit γ -Cyclodextrin führt in guten Ausbeuten zu dem gewünschten Wirt-Gast-Komplex. Der Vergleich mit den FAB-Spektren von reinem γ -Cyclodextrin (siehe unten) läßt das Monoaddukt bei m/z 2016 und das Biaddukt bei m/z 3314 unterhalb bzw. oberhalb des Signals für $[2CD+H]^+$ deutlich erkennen. Die $[2CD+Fulleren-H]^+$ -Signale sind jeweils von Matrix-Addukten (+ 154 u) begleitet. Es stellt sich heraus, daß Magic Bullet als für γ -Cyclodextrin geeignete Matrix auch mit den Komplexen sowohl im Positiv- wie auch im Negativ-Ionen-Modus die besten Spektren liefert. Das läßt den Schluß zu, daß die Ionisierungseigenschaften des Komplexes quasi vollständig von dem umhüllenden Wirt bestimmt sind.



Generell wurden die klareren Spektren im Negativ-Ionen-Modus erhalten, da hier eine Alkali-Kationisierung unter Bildung zusätzlicher Signale entfällt. Im Spektrum unten links überlagern die mit Spuren von $C_{60}O$ und $C_{60}O_2$ gebildeten Komplexe mit den Natrium- bzw. Kalium-kationisierten Spezies aus C_{60} . Im Negativ-Ionen-Modus war die Intensität des $[2CD+C_{60}-H]^-$ -Signals ausreichend, um selbst beim Scan über den vollen Massenbereich Isotopenauflösung zu erhalten. Die Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Isotopenmuster und die erreichte Messgenauigkeit bei externer Kalibrierung (± 0.2 u) sichern unsere Interpretation weiter ab.

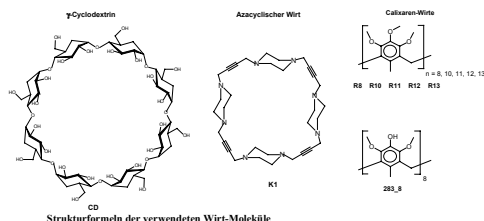


Darauf aufbauend wurden $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{119}O$ und schließlich C_{120} in analoger Weise untersucht, wobei allerdings mit den dimeren [60]Fullerenderivaten keine Komplexierung nachgewiesen werden konnte. Die im Spektrum links unten zu erkennenden Signale für $[2CD+C_{60}O]$ und $[2CD+C_{60}O_2]$ stellen den ersten massenspektrometrischen Nachweis von [60]Fullerencycloaddukt-Cyclodextrin-Komplexen dar.

Um auch mit den dimeren [60]Fullerenderivaten Komplexierung zu erreichen, wurden weitere Wirt-Moleküle auf ihre Eignung untersucht. Es handelte sich um Calixarenderivate verschiedener Ringgrößen (R8, R10, R11, R12, R13 und 283_8) und eine azacyclische Verbindung (1,6,11,16(1,4)-Tetrapiperazinacycloicosaphan-3,8,13,18-tetraen, K1) (siehe Formelzeichnung). Allerdings konnte bei keinem dieser Wirte ein Signal für einen Wirt-Gast-Komplex beobachtet werden. Die Tabelle stellt die relativen Molmassen der erwarteten Komplexe zusammen.

Wirt	Summenformel	mittlere Molmassen für
γ CD	$C_{48}H_{80}O_{40}$	Wirt
K1	$C_{12}H_{18}N_8$	$[Wirt+C_{60}]$
283_8	$C_{60}H_{10}O_{24}$	$[2Wirt+C_{60}]$
R8	$C_{60}H_{12}O_{24}$	
R10	$C_{120}H_{24}O_{40}$	
R11	$C_{120}H_{24}O_{40}$	
R12	$C_{120}H_{24}O_{40}$	
R13	$C_{140}H_{28}O_{49}$	

Relative Molmassen der erwarteten Komplexe mit C_{60} als Wirt



Ergebnisse

Die Wirt-Gast-Komplexe von C_{60} mit γ -Cyclodextrin konnten mit Hilfe der entwickelten Mikromethode problemlos synthetisiert und sowohl im Negativ- wie im Positiv-Ionen-FAB untersucht werden. Dabei wurde zum ersten Mal Isotopenauflösung für die Signale von $[2CD+C_{60}]$ erreicht.

Auch mit $C_{60}O$ und $C_{60}O_2$ -Mischungen konnte die analoge Komplexbildung als $[M+H]^+$ und $[M-H]^-$ Ionen beobachtet werden. Dabei handelt es sich um zuvor noch nicht beschriebene Wirt-Gast-Komplexe. Zur Optimierung dieser Spektren und um weitere Experimente zu ermöglichen, sollen diese Untersuchungen mit Fullerenoxiden höherer Reinheit wiederholt werden.

Da weder C_{119} oder $C_{120}O$ noch C_{120} eine Komplexbildung mit γ -Cyclodextrin eingingen, wurden andere potentielle Wirt-Moleküle wie Calixarenderivate und ein Azacyclus an C_{60} auf ihre Eignung getestet. Als Auswahlkriterium diente ein mit γ -Cyclodextrin vergleichbarer Hohlraumdurchmesser von ca. 0,8 nm.

Jedoch war mit den verwendeten Calixarenen und dem Azacyclus keine Komplexbildung mit C_{60} zu erzielen. Schwache Signale in deren FAB-Spektren sind wahrscheinlich Folge der üblichen Clusterungs-Prozesse.

Literatur

- [1] T. Andersson, K. Nilsson, G. Westmann, O. Wennerström, M. Sundahl, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 604 (1992).
- [2] T. Andersson, G. Westmann, O. Wennerström, M. Sundahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1097 (1994).
- [3] Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* 106, 1658 (1995).
- [4] T. Andersson, G. Westmann, G. Stenham, M. Sundahl, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* 36, 597 (1995).
- [5] C.-G. Jou, L.-L. Shiu, C. K.-F. Shen, T.-Y. Luh, G.-R. Her, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 9, 604 (1995).
- [6] M. Vincenti, *J. Mass Spectrom.* 30, 925 (1995).
- [7] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature* 387, 583 (1997).
- [8] S. Lebedkin, A. Gromov, S. Giesa, R. Gleiter, B. Renker, H. Rietchel, W. Krättschmer, *Chem. Phys. Lett.* 285, 210 (1998).
- [9] A. Gromov, S. Ballenweg, S. Giesa, S. Lebedkin, W. E. Hull, W. Krättschmer, *Chem. Phys. Lett.* 267, 460 (1997).
- [10] T. Braun, *Fullerene Science and Technology*, 5, 1291 (1997).

Danksagung

Wir danken Dr. Gerhard Schilling, Dr. Frank Schlöter und Dipl.-Chem. Peter Frank für die Calixarene sowie Dipl.-Chem. Kirstin Hövermann für den azacyclischen Liganden. S.G. und W. K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.