

Schema 2. Vorschlag zur Bildung des Ozonolyseprodukts **9** aus **3b**; nach Atkinson.<sup>[11]</sup>

### Experimentelles

Analytische Daten der Verbindungen **4–9**: <sup>1</sup>H-NMR: Als Referenz wurde Acetonitril ( $\delta = 1.93$ ) verwendet. MS: Exakte Massenbestimmung, die  $m/z$ -Genauigkeit ist in runden Klammern angegeben; die Summenformel in eckigen Klammern entspricht dem negativ geladenen Ion.

*cis*-Pinonsäure **4**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.990$  (dd, 1H; Ha<sub>1</sub>), 2.187–2.348 (m, 3H; Ha<sub>4</sub>, Hc<sub>1</sub>, Hc<sub>2</sub>), 2.032 (s, 3H; Hd),<sup>[12]</sup> 1.782–1.905 (m, 2H; Ha<sub>2</sub>, Ha<sub>3</sub>), 1.266 (s, 3H; Hb<sub>1</sub>), 0.797 (s, 3H; Hb<sub>2</sub>); MS:  $m/z$ : 183.1027330 [ $C_{10}H_{15}O_3$ ] (0.33 ppm); IR:  $\tilde{\nu} = 2957, 1707, 1369, 1226, 1184, 948\text{ cm}^{-1}$ .

*cis*-Pinsäure **5**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.769$  (dd, 1H; Ha<sub>1</sub>), 2.246–2.401 (m, 3H; Ha<sub>4</sub>, Hc<sub>1</sub>, Hc<sub>2</sub>), 2.018–2.069 (m, 1H; Ha<sub>3</sub>),<sup>[12]</sup> 1.794 (q, 1H; Ha<sub>2</sub>), 1.167 (s, 3H; Hb<sub>1</sub>), 0.913 (s, 3H; Hb<sub>2</sub>); MS:  $m/z$ : 185.0819860 [ $C_9H_{13}O_4$ ] (0.29 ppm); IR:  $\tilde{\nu} = 2961, 2657, 1713, 1419, 1246, 935, 740\text{ cm}^{-1}$ .

*cis*-Hydroxypinonsäure **6**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.994$  (dd, 1H; Ha<sub>1</sub>), 2.182–2.370 (m, 3H; Ha<sub>4</sub>, Hc<sub>1</sub>, Hc<sub>2</sub>), 4.093–4.230 (dd, 2H; Hd<sub>1</sub>, Hd<sub>2</sub>), 1.891 (m, 1H; Ha<sub>2</sub>), das Ha<sub>3</sub>-Signal ist teilweise überdeckt, 1.204 (s, 3H; Hb<sub>1</sub>), 0.787 (s, 3H; Hb<sub>2</sub>); MS:  $m/z$ : 199.0976910 [ $C_{10}H_{15}O_4$ ] (0.54 ppm).

*cis*-Norpinonsäure **7**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.100$  (dd, 1H; Ha<sub>1</sub>), 2.886 (dd, 1H; Ha<sub>4</sub>), 2.352 (q, 1H; Ha<sub>2</sub>), 2.090 (s, 3H; Hd, teilweise überdeckt vom Acetonitril-Signal), 1.852 (qd, 1H; Ha<sub>3</sub>), 1.411 (s, 3H; Hb<sub>1</sub>), 0.868 (s, 3H; Hb<sub>2</sub>); MS:  $m/z$ : 169.0870480 [ $C_9H_{13}O_3$ ] (0.56 ppm).

*cis*-Pinornalsäure **8**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 9.631$  (s, 1H; Hd), 2.817 (t, 1H; Ha<sub>1</sub>), 2.575 (dd, 1H; Hc<sub>1</sub>), 2.476 (dd, 1H; Hc<sub>2</sub>), 2.408 (m, 1H; Ha<sub>2</sub>), das Ha<sub>3</sub>-Signal ist teilweise überdeckt, 1.810 (dd, 1H; Ha<sub>3</sub>), 1.193 (s, 3H; Hb<sub>1</sub>), 0.917 (s, 3H; Hb<sub>2</sub>); MS:  $m/z$ : 169.0870480 [ $C_9H_{13}O_3$ ] (0.56 ppm).

[3-(Hydroxymethylcarbonyloxy)-2,2-dimethylcyclobutyl]essigsäure **9**: MS:  $m/z$ : 215.0925990 [ $C_{10}H_{15}O_5$ ] (0.46 ppm); IR:  $\tilde{\nu} = 2976, 1742, 1392, 1275, 1130, 961\text{ cm}^{-1}$ .

Eingegangen am 5. Juni 2001 [Z17219]

- [1] F. W. Went, *Nature* **1960**, *187*, 641.
- [2] a) M. O. Andreae, P. J. Crutzen, *Science* **1997**, *276*, 1052; b) A. R. Ravishankara, *Science* **1997**, *276*, 1058.
- [3] a) T. Hoffmann, J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, J. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.* **1997**, *26*, 189; b) S. Koch, R. Winterhalter, E. Uherek, A. Kolhoff, P. Neeb, G. K. Moortgat, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 4031.
- [4] a) R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, B. Shorees, *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 6065; b) B. R. Larsen, D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, J. Hjorth, *J. Atmos. Chem.* **2001**, *38*, 231; c) M.

Hallquist, I. Wangberg, E. Ljungstrom, I. Barnes, K. H. Becker, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 553.

- [5] a) R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 745; b) W. Adam, M. Braun, A. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 203; c) E. E. Royals, L. L. Harrell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3405.
- [6] a) J. Yu, D. R. Crocker III, R. J. Griffin, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.* **1999**, *34*, 207; b) S. Hatakeyama, K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, *J. Geophys. Res.* **1989**, *94*, 13013; c) Y. Yokouchi, Y. Ambe, *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 1271; d) U. Kückelmann, B. Warscheid, T. Hoffmann, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1905.
- [7] a) M. E. Jenkin, D. E. Shallcross, J. N. Harvey, *Atmos. Environ.* **2000**, *34*, 2837; b) S. Koch, R. Winterhalter, A. Kolhoff, E. Uherek, P. Neeb, G. Moortgat in *Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop* (Aachen), **1999**, S. 300.
- [8] a) G. Schlotterbeck, L.-H. Tseng, H. Händel, U. Braumann, K. Albert, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1421; b) M. Godejohann, M. Astratov, A. Preiß, K. Levsen, C. Mügge, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4104; c) U. G. Sidelmann, D. Gavaghan, H. A. J. Carless, M. Spraul, M. Hofmann, J. C. Lindon, I. D. Wilson, J. K. Nicholson, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4441.
- [9] J. Geiger, E. H. Korte, W. Schrader, *J. Chromatogr. A* **2001**, *922*, 99.
- [10] I. G. Kavouras, N. Mihalopoulos, E. G. Stephanou, *Nature* **1998**, *395*, 683.
- [11] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 215.
- [12] Überdeckt vom Signal des Lösungsmittels Acetonitril, Bestimmung durch selektive TOCSY-Experimente (TOCSY = total correlation spectroscopy).

### Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren\*\*

Michael Holzinger, Otto Vostrowsky, Andreas Hirsch,\* Frank Hennrich, Manfred Kappes, Robert Weiss und Frank Jellen

Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>[1]</sup> weisen eine Vielzahl einzigartiger elektronischer, optischer und mechanischer Eigenschaften auf.<sup>[2, 3]</sup> Einwandige Nanoröhren zeigen hohe Dehnungsfestigkeit und können je nach Durchmesser und Helizität metallisch, halbleitend oder isolierend sein.<sup>[3]</sup> Um diese Eigenschaften für nanotechnologische Anwendungen nutzen zu können, ist eine chemische Derivatisierung von Nanoröhren sinnvoll, weil sich dadurch deren Löslichkeit und Verarbeitbarkeit verbessern lässt. Zudem können bei einer Funktionalisierung grundlegende Erkenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Nanoröhren gewonnen werden.

[\*] Prof. Dr. A. Hirsch, Dipl.-Chem. M. Holzinger, Dr. O. Vostrowsky, Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. F. Jellen  
Institut für Organische Chemie  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)  
Fax: (+49) 9131-85-26864  
E-mail: andreas.hirsch@organik.uni-erlangen.de  
Dr. F. Hennrich, Prof. Dr. M. Kappes  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Karlsruhe  
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

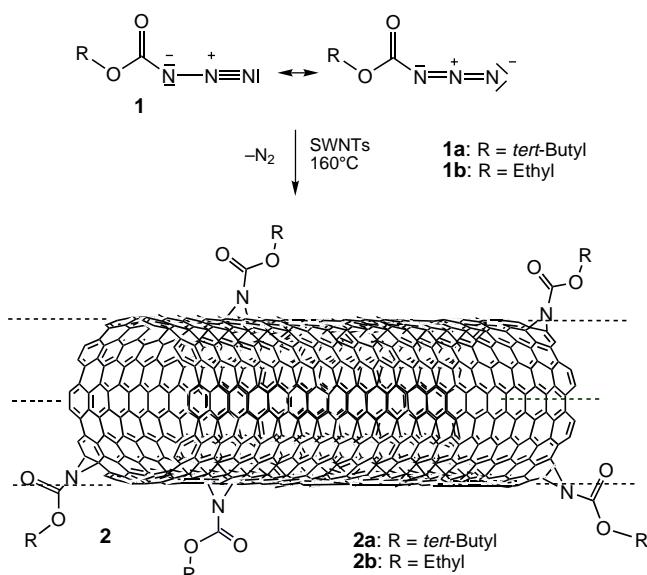
[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt von der Europäischen Union im Rahmen des 5th Framework Programme 1999, HPRN-1999-00011 FUNCARS.

Schließlich wird die chemische Verknüpfung mit anderen funktionalen Molekülen zu neuen Eigenschaftsprofilen führen. Für die exohedrale Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren kommen drei Methoden in Frage:

- 1) Supramolekulare Komplexierung der Röhrenwände mit Detergentien<sup>[4]</sup> und Polymeren;<sup>[5]</sup>
- 2) Erzeugung und Funktionalisierung von Defektstellen an den Röhrenenden und Seitenwänden durch Oxidation<sup>[6]</sup> und die anschließende Überführung in Derivate wie Säureamide;<sup>[7]</sup>
- 3) Direkte chemische Funktionalisierung der Seitenwände durch Additionsreaktionen, wobei bislang nur die direkte Fluorierung mit anschließender nucleophiler Substitution<sup>[8a-d]</sup> sowie die Addition von Arylradikalen, hergestellt durch Reduktion von Aryldiazoniumsalzen,<sup>[8e]</sup> beschrieben wurden.

Hier berichten wir über eine Serie von kovalenten Seitenwandfunktionalisierungen und die eingehende Charakterisierung der erhaltenen Organo-Nanoröhren. Für die direkte Addition an das ungesättigte  $\pi$ -Elektronensystem der Nanoröhren haben wir drei Reaktionstypen ausgewählt: 1) die [2+1]-Cycloaddition von Nitrenen, 2) die Addition nucleophiler Carbene und 3) die Addition von Radikalen. Als Ausgangsmaterial wurden einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) verwendet, die entweder durch Lichtbogen-Entladung<sup>[9]</sup> oder durch Laser-Verdampfung<sup>[10]</sup> erhalten wurden. Die so hergestellten SWNT-Rohmaterialien wurden durch Zentrifugation oder Mikrofiltration einer Dispersion in wässriger Detergentienlösung (Natriumlaurylsulfat (SDS) oder Triton X-100) vorge reinigt, mit Ethanol ausgefällt, gewaschen und getrocknet.

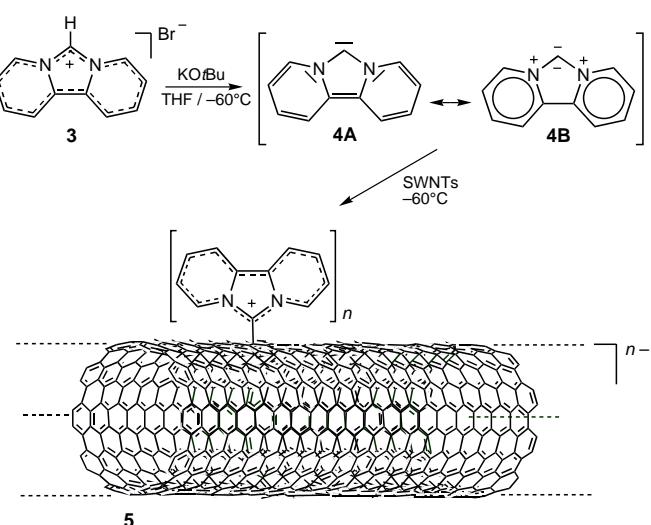
Für die Addition von Nitrenen wurden die vorgereinigten SWNTs mehrere Stunden im Ultraschallbad in Tetrachlor ethan (TCE) unter Stickstoff redispergiert, auf 160°C erhitzt und tropfenweise mit einem 200-fachen Überschuss an Alkylazidoformiat **1a, b** als Nitrenvorstufe versetzt (Schema 1). Nach thermisch induzierter N<sub>2</sub>-Abspaltung aus **1**



Schema 1. Seitenwandfunktionalisierung durch [2+1]-Cycloaddition von Nitrenen.

wurden nach Nitrenaddition die Alkoxy carbonylaziridino-SWNTs **2a, b** erhalten, die nach einiger Zeit ausflockten. Die Aufarbeitung erfolgte durch Zentrifugation und Waschen des unlöslichen Rückstands mit Diethylether. Die derivatisierten SWNTs **2a, b** sind in DMSO löslich und lassen sich damit von unlöslichen Bestandteilen wie nicht umgesetzten SWNTs trennen.

Für die Carbenaddition wurde das Dipyridoimidazolyliden **4** gewählt, der Prototyp der selbststumpolungsfähigen nucleophilen Carbene (vgl. **4A/4B**).<sup>[11a-d]</sup> **4** lässt sich in THF einfach durch Deprotonierung des Dipyridoimidazoliums **3**<sup>[12]</sup> erzeugen (Schema 2). Es konnte gezeigt werden, dass **4** wegen der

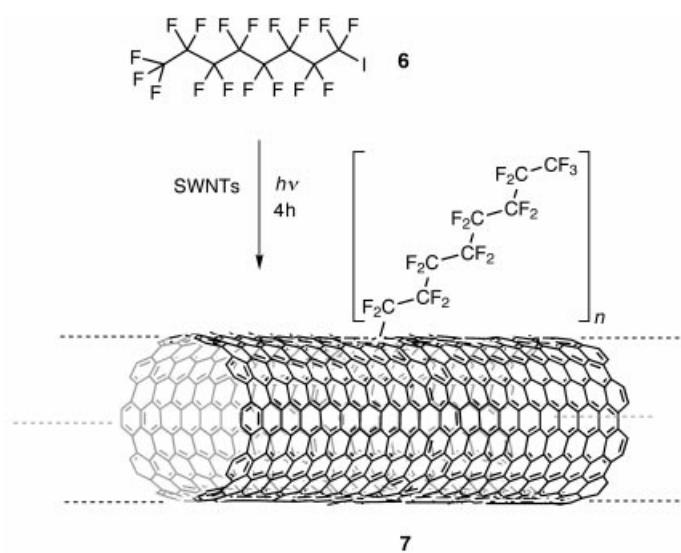


Schema 2. Seitenwandfunktionalisierung durch Addition eines nucleophilen Carbens.

besonderen Stabilität seines 14- $\pi$ -Perimeters mit elektrophilen  $\pi$ -Systemen nicht unter Cyclopropanierung, sondern unter Bildung zwitterionischer 1:1-Addukte reagiert.<sup>[11d,e]</sup> Auch bei der Umsetzung mit C<sub>60</sub> wurde ein derartiges Addukt gebildet.<sup>[11d]</sup> Wir schlossen daraus, dass **4** wegen seiner hohen Nucleophilie besonders gut zur Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs durch nucleophile Polyaddition geeignet ist. Bei der Addition wird pro Addend eine negative Ladung auf die Röhrenoberfläche übertragen, sodass mit der Veränderung des Ladungszustandes ein weiterer Parameter zur Modifizierung der Röhreneigenschaften zur Verfügung steht (Schema 2). Nach Filtration über Celite unter Trockeneis/Aceton-Kühlung wurde die frisch bereitete, gelbe Carbenlösung bei -60°C in 200-fachem Überschuss zu einer SWNT-Dispersion in THF gegeben. Nach Rühren bei -60°C für 3 Stunden wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, und das Reaktionsgemisch wurde mit Ethanol verdünnt. Die ausgefallenen funktionalisierten Nanoröhren **5** wurden abzentrifugiert und mit Ethanol gewaschen. Die ausreichend derivatisierten Nanoröhren **5** lassen sich sehr gut in DMSO lösen, wobei eine dunkle Tinte erhalten wird. Dies ermöglichte eine Trennung von DMSO-unlöslichen nicht umgesetzten oder niedrig funktionalisierten SWNTs durch Zentrifugation. Aufgrund der thermischen Instabilität des Addukts konnten die

carbenfunktionalisierten Nanoröhren **5** massenspektrometrisch untersucht werden. Bereits beim Erhitzen der Probe auf 50 °C konnten als Zersetzungprodukte unter EI-Bedingungen die Fragment-Ionen des Bipyridyls mit  $m/z = 156$  und die des Carbens **4** mit  $m/z = 168$  detektiert werden.

Als Beispiel für eine Reaktion von SWNTs mit Radikalen wählten wir die photoinduzierte Addition von perfluorierten Alkyradikalen. Dafür wurden im Lichtbogenverfahren hergestellte SWNTs in Gegenwart eines 200-fachen Überschusses an Heptadecafluoroctyliodid **6**, gelöst in TCE, vier Stunden mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe (150 W) belichtet (Schema 3). Zur Aufarbeitung wurden das Lösungsmittel und das gebildete Iod abdestilliert. Das Lösungsverhalten der fluoralkylsubstituierten Nanoröhren **7** unterscheidet sich nicht von dem des Ausgangsmaterials.



Schema 3. Seitenwandfunktionalisierung durch Addition eines Radikals.

Ein prinzipielles Problem in der Nanoröhrenchemie ist die Charakterisierung der Reaktionsprodukte. Bei den SWNTs handelt es sich immer um ein polydisperses Gemisch aus Röhren oder Bündeln von Röhren verschiedener Länge, unterschiedlichem Durchmesser und unterschiedlicher Helizität. Erschwerend kommt hinzu, dass die Addenden über die gesamte Zylinderwand undefiniert verteilt sind. An den Stellen, an denen Funktionalisierung erfolgt, wird das konjugierte Doppelbindungssystem der Kohlenstoff-Zylinderflächen unterbrochen, und es entstehen Defektstellen. Bei einer weitgehenden Funktionalisierung muss dies zwangsläufig zur Änderung der Struktur und damit der elektronischen, optischen und physikalischen Eigenschaften führen. Für eine zufriedenstellende Charakterisierung dieser neuen Substanzklasse müssen somit Befunde aus unterschiedlichen Messmethoden herangezogen und miteinander verglichen werden. Unverzichtbar ist neben Standardmethoden wie NMR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie die Anwendung von Rasterkraftmikroskopie (AFM).

Exemplarisch sollen hier die NMR-Spektren von **2a**, **5** und **7** diskutiert werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der BOC-Aziridinonanoröhren **2a** (Abbildung 1a) in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  sind gegen-

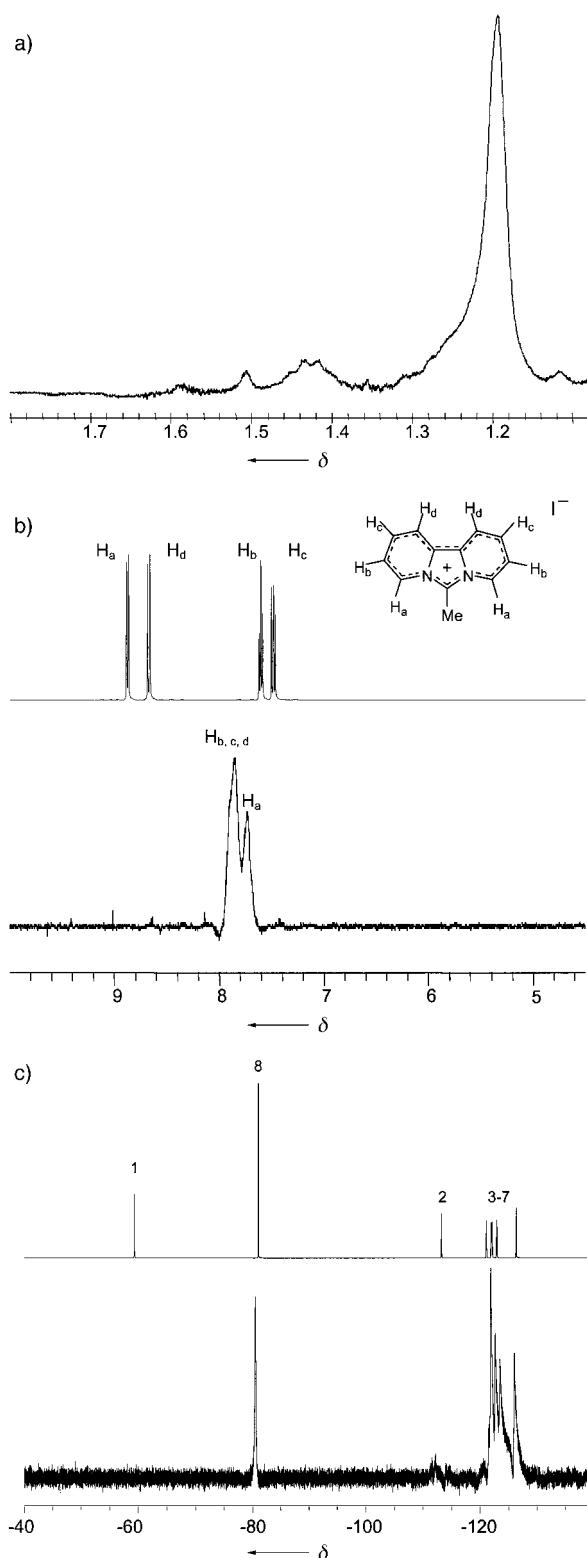


Abbildung 1. a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , RT); b)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5** (unten) und von Dipyrido[1,2-c;2',1'-e]-2-methylimidazoliumiodid (oben) ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , RT); c)  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **7** (unten) und **6** (oben) ( $[\text{D}_2]\text{TCE}$ , RT).

über den Signalen der *tert*-Butyl-Protonen in **1a** deutlich um 0.3 ppm hochfeldverschoben und stark verbreitert. Die Verschiebung deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den Addenden-Protonen und dem SWNT- $\pi$ -System hin. Die

Signalverbreiterung lässt auf eine statistische Verteilung der Addenden auf der Röhrenoberfläche schließen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der carbenmodifizierten SWNTs **5** (Abbildung 1 b, unten) zeigt zwei stark verbreiterte Signale im Verhältnis von etwa 1:3. Das Signal bei  $\delta = 7.7$  ist den Bipyridylprotonen  $\text{H}_a$  des Carbenliganden zuzuordnen, die zur Oberfläche der Nanoröhren gerichtet sind. Die verbleibenden Protonen des Bipyridylsubsystems sind von der Kohlenstoffnanoröhre weggerichtet und erzeugen ein nicht-aufgelöstes Signal bei  $\delta = 7.9$ . Die Verbreiterung des Signals gegenüber dem einer methylierten Referenz (Abbildung 1 b, oben) ist auf das Fehlen jeglicher Symmetrie sowie auf beliebige Ausrichtung und Rotation der Addenden relativ zur SWNT-Achse zurückzuführen. Zudem ist wegen der Größe der Nanoröhren anzunehmen, dass die Beweglichkeit dieser Systeme auch in Lösung gehemmt ist. Dies alles führt zu der beobachteten Linienvverbreiterung. Da die Radikaladdukte **7** fluorierte Alkylketten tragen, kann die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung herangezogen werden. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **7** (Abbildung 1 c, unten), aufgenommen in  $[\text{D}_2]\text{TCE}$ , zeigt bei  $\delta = -80.9$  die Resonanz der  $\text{C}^8\text{-CF}_3$ -Gruppe und bei  $\delta = -123, -124, -125$  und  $-127$  die fünf aufgelösten Signale der  $\text{C}^{3-7}\text{-CF}_2$ -Gruppen. Die Signale der  $\text{C}^1$ - und der  $\text{C}^2\text{-CF}_2$ -Gruppe sind nicht genau zuzuordnen. Der abschirmende Effekt des Nanoröhren- $\pi$ -Systems wirkt sich nicht stark aus; die Signale der Difluormethylengruppen sind gegenüber denen der Ausgangsverbindung **6** (Abbildung 1 c, oben) stark verbreitert.

Die Elektronenspektren der durch Laser-Verdampfung erzeugten Nanoröhren zeigen charakteristische Absorptionsmaxima bei 650 und 950 nm (Abbildung 2).<sup>[13]</sup> In den Spektren der funktionalisierten Nanoröhren findet man zusätzliche Maxima bei 1427 nm (für **5**, Abbildung 2, Mitte) bzw. bei 1436 nm (für **2b**, Abbildung 2, unten), die auf ein modifiziertes  $\pi$ -System hinweisen. Insgesamt werden die Spektren durch die Seitenwandfunktionalisierung, selbst bei dem ladungsdotierten SWNT **5**, jedoch kaum beeinflusst. Die Additionsdichte und damit die Zahl der Defektstellen scheint demzufolge sehr gering zu sein.

Die Mikroskopie ist nach wie vor eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Nanoröhren. Mit der Rasterkraftmikroskopie lassen sich dabei relativ große strukturelle Bereiche erfassen, wodurch sich verlässliche Befunde über den Zustand der Nanoröhren (Aggregatzustand, Dimension und Reinheit) ergeben (Abbildung 3). Durch Laser-Verdampfung erhaltene Nanoröhren (Abbildung 3 a) ordnen sich zu Bündeln mit durchschnittlichen Durchmessern von bis zu 20 nm und Längen von mehreren Mikrometern an. Die Analyse der AFM-Aufnahmen funktionalisierter Röhren ergab, dass die Bündel durch die Seitenwandfunktionalisierung aufgelöst werden, sodass im Wesentlichen nur noch

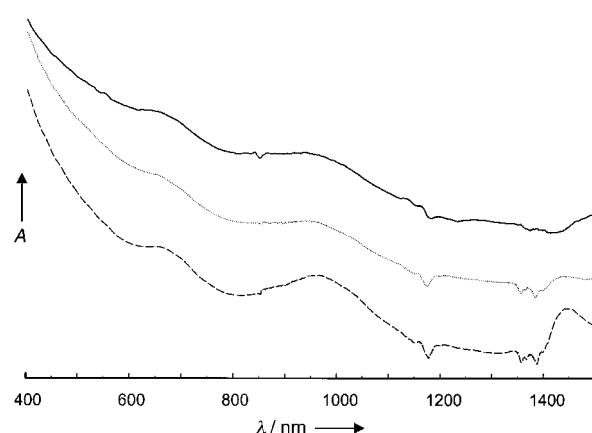


Abbildung 2. Elektronen-Absorptionsspektren von gereinigten Nanoröhren (erhalten durch Laser-Verdampfung; THF, obere Kurve), von **5** (erhalten durch Laser-Verdampfung; DMSO, mittlere Kurve) und von **2b** (erhalten durch Lichtbogen-Entladung; DMSO, untere Kurve).

einsträngige SWNTs zu beobachten waren. Dies erkennt man zum Beispiel anhand der AFM-Aufnahme von **2b** (Abbildung 3b). Der aus dem Höhenprofil bestimmte Durchmesser von 2–4 nm entspricht dem einer typischen einsträngigen, durch Laser-Ablation hergestellten Nanoröhre.<sup>[10]</sup> Die Län-

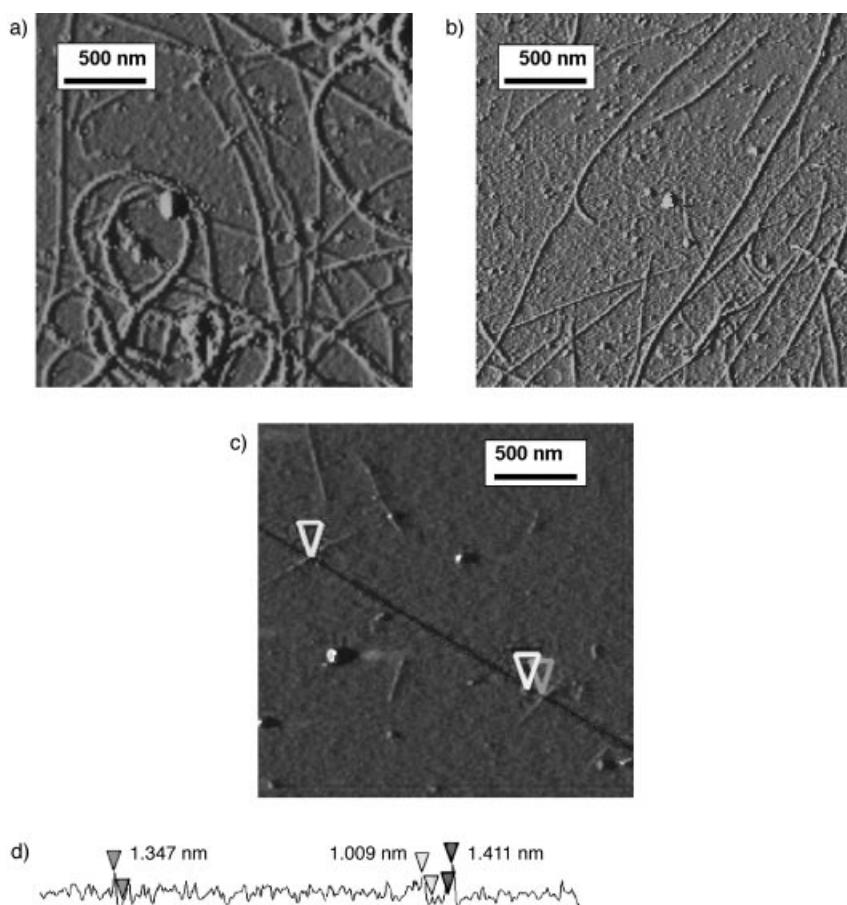


Abbildung 3. AFM-Aufnahmen von a) un behandelten SWNT-Bündeln (Laser-Verdampfung,  $\varnothing$  20 nm), b) einzelnen SWNTs **2b** (Laser-Verdampfung,  $\varnothing$  2–4 nm) und c) **5** (Lichtbogen-Entladung,  $\varnothing$  1.0–1.4 nm). d) Höhenprofil für drei funktionali sierte SWNTs **5** (siehe Abbildung 3c) mit Durchmessern von 1.0–1.4 nm.

gen der Nanoröhren hingegen blieben bei der Funktionalisierung unverändert. Das Herauslösen der Röhren aus den Bündeln ist bei den carbenfunktionalisierten Nanoröhren **5** besonders deutlich (Abbildung 3c). Ihr Durchmesser entspricht dem der üblicherweise dünneren, durch Bogenentladung erzeugten SWNTs von im Schnitt 1.3 nm Durchmesser.<sup>[9a]</sup> Das Höhenprofil (1.0–1.4 nm) zeigt klar, dass einzelne, nicht aggregierte SWNTs vorhanden sind (Abbildung 3d).

Die Nitren- und die Carbenaddition wurden sowohl mit den per Lichtbogen-Entladung<sup>[9]</sup> als auch mit den per Laser-Verdampfung<sup>[10]</sup> generierten SWNTs durchgeführt. Letztere erwiesen sich für die unterschiedlichen Funktionalisierungen als wesentlich besser geeignet. Bei den im Lichtbogen erzeugten Röhren hingegen wurde bei der Nitrenaddition eine teilweise Zerstörung der Röhrenstruktur beobachtet. Aus dem im Schnitt geringeren Durchmesser resultiert eine stärkere Krümmung und eine größere Zahl von Defektstellen an der Seitenwand. Die Zahl der Defekte, Löcher und amorphen Bereiche der Röhrenwand bedingt eine höhere Reaktivität der durch Lichtbogensynthese produzierten Röhren und beeinträchtigen die Stabilität des Röhrengüsts. Andererseits begünstigen die Defektstellen aber die Verarbeitbarkeit des Lichtbogenmaterials. Kohlenstoff-Nanoröhren, die mit dieser Methode hergestellt wurden, neigen weniger zur Bildung größerer Bündel von mehr als zehn SWNTs und sind in organischen Lösungsmitteln besser löslich. Daraus resultiert wiederum eine deutlich bessere Löslichkeit des funktionalisierten Materials, wobei für den Fall der perfluoralkylfunktionalisierten SWNTs **7** die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen und der Produkte ähnlich waren.

Mit den hier vorgestellten drei Methoden zur Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren wird ein prinzipieller Zugang zu einer Vielzahl neuer Nanoröhrenteile eröffnet. Durch die Wahl der Addenden werden Kohlenstoff-Nanoröhren zugänglich, die verbesserte Löslichkeit aufweisen, einfacher charakterisiert werden können und für technologische Anwendungen einfacher zu handhaben sind.

Eingegangen am 23. Juli 2001 [Z17575]

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [2] a) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Vol. 1*, Academic Press, San Diego, **1996**; b) T. W. Ebbesen, *Phys. Today* **1996**, *49*, 26–32; c) B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Am. Sci.* **1997**, *85*, 324–337.
- [3] R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.
- [4] Zum Beispiel: a) R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838–3839; b) Z. Jin, L. Huang, S. H. Goh, G. Xu, W. Ji, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 461–466; c) M. Burghard, V. Krstic, G. S. Duesberg, G. Philipp, J. Muster, S. Roth, C. Journet, P. Bernier, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2540–2542; d) V. Krstic, J. Muster, G. S. Duesberg, G. Philipp, M. Burghard, S. Roth, *Synth. Met.* **2000**, *110*, 245–249; e) B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science* **2000**, *290*, 1331–1334.
- [5] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1771–1775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1721–1725.
- [6] a) A. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodriguez-Macias, P. Boul, A. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J.

Fischer, A. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 29–37; b) E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 611–613; c) A. Koshio, M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Nano Lett.* **2001**, im Druck.

- [7] a) M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 834–840; b) J. Chen, A. M. Rao, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2525–2528; c) J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95–98; d) S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. L. Cheung, J. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8557–8558; e) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1473–1480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1381–1387; f) J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. S. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253–1256; g) J. E. Riggs, D. B. Walker, D. L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7071–7076.
- [8] a) P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367–372; b) Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 2423–2431; c) I. W. Chiang, E. T. Mickelson, P. J. Boul, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. L. Margrave, *Abstract Paper No. IEC-153, 220th American Chemical Society Meeting* (Washington, DC, August 20–24, **2000**); d) E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmermann, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4318–4322; e) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, im Druck.
- [9] a) C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, *388*, 756–758; b) T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220–222; c) T. W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita, Y. Ochiai, S. Matai, K. Tanigaki, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 83–90.
- [10] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. M. Kappes, *Carbon* **2001**, im Druck.
- [11] a) R. Weiss, S. Reichel, M. Handke, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 352–354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 344–347; b) R. Weiss, S. Reichel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1935–1939; c) R. Weiss, N. Kraut, F. Hampel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 473–482; d) S. Reichel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1998**; e) R. Weiss, F. Jellen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] a) I. C. Calder, T. M. Spotswood, W. H. F. Sasse, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 95–100; b) I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1819–1833; c) I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1023–1036.
- [13] a) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, *391*, 59–62; b) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, *391*, 62–64.