

Elektrochemische Modifizierung einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren**

Steven E. Kooi, Ulrich Schlecht, Marko Burghard* und Klaus Kern

Seit der Entdeckung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren^[1] (SWCNTs; „single-walled carbon nanotubes“) besteht ein anhaltendes Interesse an der Erforschung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie an möglichen Anwendungen.^[2] Einige dieser Anwendungen, z. B. für mechanisch verstärkte Verbundmaterialien oder als Spitzen für die Rastersondenmikroskopie mit maßgeschneiderter chemischer Empfindlichkeit, erfordern eine chemische Modifizierung der Röhren. Verfügbare Methoden zur chemischen Modifizierung von SWCNTs gibt es derzeit allerdings wenige (anders etwa als bei Fullerenen^[3]). Dies geht hauptsächlich auf die niedrige Reaktivität der Nanoröhren zurück, die – aufgrund der Krümmung – nur geringfügig größer ist als die von Graphitebenen.^[4] Für die chemische Modifizierung der SWCNTs wurden früher häufig Oxidationen unter drastischen Bedingungen herangezogen, die oft zur Beschädigung der Röhren führten.^[5–8] Mittlerweile wurden zur Einführung unterschiedlicher polarer Gruppen mildere und besser kontrollierbare Verfahren entwickelt, z. B. Seitenwandfluorierungen^[9, 10] oder elektrochemische Modifizierungen.^[11] Allerdings wurden diese Verfahren bislang ausschließlich auf SWCNT-Bulkmaterial und nicht auf einzelne Nanoröhren angewendet.

Wir beschreiben hier einen Ansatz zur elektrochemischen Modifizierung einzelner Kohlenstoff-Nanoröhren oder dünner SWCNT-Bündel, der anhand der Kupplung von substituierten Phenylgruppen demonstriert wird. Der elektrochemische Ansatz eignet sich besonders für die definierte chemische Änderung einzelner molekularer Objekte, da deren elektrochemisches Potential, das die Reaktivität bestimmt, direkt über ein angelegtes äußeres Potential gesteuert werden kann. Unsere Ergebnisse zeigen, dass funktionelle Gruppen kontrolliert an elektrisch kontaktierte Nanoröhren geknüpft werden können, wobei homogene Schichten mit einer Dicke von bis zu mehreren Nanometern entstehen. Wir stellen zwei Arten von Kupplungen vor, die unter oxidativen (anodischen) oder reduktiven (kathodischen) Bedingungen ablaufen. Die zugehörigen elektrochemischen Reaktionen sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt. In beiden Fällen wird an der Oberfläche der Nanoröhre zunächst ein Radikal gebildet, das das Kohlenstoffgerüst der Röhre unter Bildung einer kovalenten Bindung angreift. Durch Polymerisation der Radikale entstehen abhängig von der Dauer des angelegten

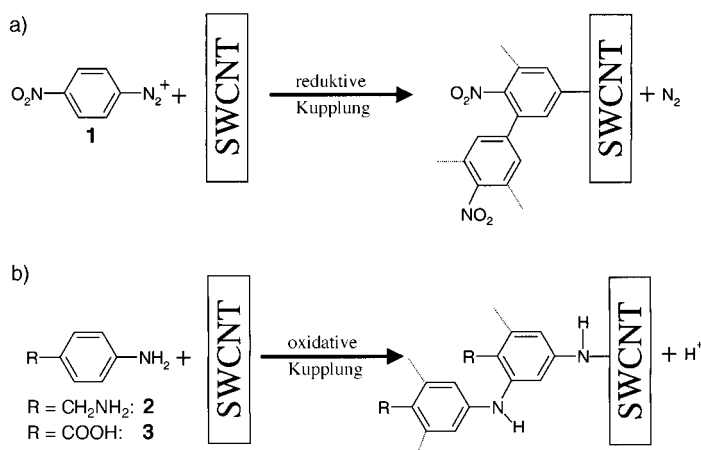


Abbildung 1. Elektrochemische Modifizierungen: a) reduktive Kupplung von **1** an SWCNTs, b) oxidative Kupplung von **2** und **3** ($R = \text{CH}_2\text{NH}_2$ bzw. COOH) an SWCNTs. Die gepunkteten Linien markieren mögliche weitere Bindungen, die sich beim Wachstum einer dickeren Schicht aus polymerisierten Phenyleinheiten auf der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre bilden können.

Potentials mehrlagige Schichten. Der Vorgang ähnelt der Bildung von Multischichten aus Arylresten bei der elektrochemischen Modifikation von hochorientiertem Pyrographit (HOPG).^[12, 13]

Zur elektrischen Adressierung einzelner SWCNTs (SWCNT-Bündel) wurden die gereinigten Nanoröhren zuerst auf ein oberflächenmodifiziertes Si/SiO₂-Substrat gebracht und anschließend mittels Elektronenstrahlolithographie elektrisch kontaktiert. Etwa ein Drittel der Objekte waren einzelne SWCNTs, beim Rest handelt es sich um dünne Bündel mit einem Durchmesser von 3 bis 5 nm. Die elektrochemische Modifizierung wurde in einer selbstkonstruierten Miniaturzelle durchgeführt, die mit zwei Platindrähten als Gegen- bzw. Pseudoreferenzelektrode ausgerüstet ist. Der elektrische Kontakt zu einer der Au/Pd-Elektrodenbahnen auf dem Si/SiO₂-Substrat wurde mit einer Testspitze hergestellt. Um reproduzierbare Abscheidungsbedingungen zu erhalten, musste die Oberfläche von Resten des Elektronenstrahllacks gründlich gesäubert werden. Einzelne SWCNTs und SWCNT-Bündel wurden vor und nach der Modifizierung kraftmikroskopisch charakterisiert. In Abhängigkeit von der Konzentration des Kupplungsreagens sowie der Dauer und Größe des angelegten Potentials konnte ein unterschiedlicher Grad der Modifizierung erzielt werden.

Die kathodische, reduktive Kupplung wurde am Beispiel der Reduktion von $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ **1-BF₄⁻** (1 mM) in DMF als Lösungsmittel und $\text{NBu}_4^+\text{BF}_4^-$ als Leitsalz durchgeführt (Abbildung 1 a). In einer elektrochemischen Zelle wurde der irreversible Reduktionspeak für **1-BF₄⁻**, der die Bildung des Phenylradikals anzeigt, bei einer Spannung von -1.3 V (gegen Pt) beobachtet. Die gleiche Spannung wurde an den substratgestützten SWCNTs für einen Zeitraum von typischerweise 30 s bis 2 min angelegt. Die Dauer richtete sich nach der Zeit die erforderlich war, um eine für die kraftmikroskopische Detektion ausreichend dicke Schicht abzuschneiden. In Abbildung 2 a ist eine kraftmikroskopische Aufnahme

[*] Dr. M. Burghard, Dr. S. E. Kooi, U. Schlecht, Prof. K. Kern
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1010
E-mail: burghard@kern.mpi-stuttgart.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (Projekt Nummer HPRN-CT-1999-00011) unterstützt. Die Autoren danken B. Siegle, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die Unterstützung bei der Aufnahme der Auger-Spektren.

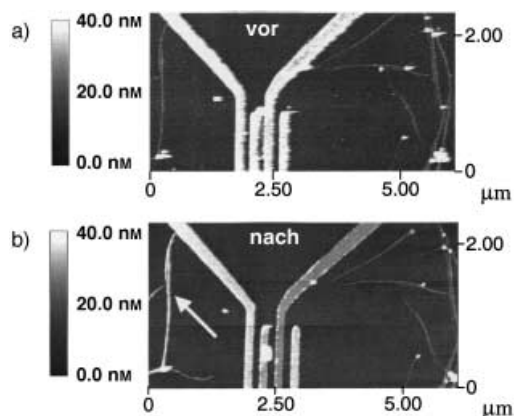


Abbildung 2. Kraftmikroskopische Aufnahme von SWCNTs vor (a) und nach (b) der reduktiven Kupplung mit **1**.

von elektrisch kontaktierten SWCNTs vor der reduktiven Kupplung mit 4-Nitrophenylgruppen gezeigt. Nach 30-sekündigem Anlegen von -1.3 V (gegen Pt) an die linke äußere Elektrodenbahn konnte ein Anwachsen der Schichtdicke ausschließlich bei dem kontaktierten SWCNT-Bündel am linken Bildrand (Pfeil) beobachtet werden (Abbildung 2b). Die Nanoröhren, die nicht mit der Elektrodenbahn verbunden sind (in Abbildung 2 jeweils rechts zu erkennen) wurden nicht modifiziert. Dies belegt die Selektivität dieser Methode. Anhand des Kraftmikroskopie (AFM)-Profils wurde ein Höhenzuwachs des kontaktierten Bündels von ca. 6 nm bestimmt.

Die beschichteten Nanoröhren wurden mit Raster-Auger-Mikroskopie untersucht (Durchmesser des Elektronenspots: 10 nm). Man beobachtet ein gegenüber dem Substrathintergrund verstärktes Stickstoffsignal, was den Schluss zulässt, dass die Nanoröhren mit NO_2 -substituierten Phenylresten beschichtet sind. In Blindversuchen, die unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne 1-BF_4^- durchgeführt wurden, konnte keine Beschichtung der Nanoröhren festgestellt werden.

Die anodische Kupplung an die SWCNTs wurde mit zwei aromatischen Aminen, 4-Aminobenzylamin **2** und 4-Aminobenzoesäure **3**, durchgeführt (Abbildung 1b). Über die funktionellen Gruppen in **2** und **3** ergibt sich die Möglichkeit zur Anknüpfung weiterer Moleküle und der gezielten Einstellung der Oberflächeneigenschaften der Nanoröhren. Die oxidative Kupplung mit **2** und **3** wurde in Ethanol als Lösungsmittel und mit LiClO_4 als Leitsalz durchgeführt. Entsprechende Blindversuche ohne **2** und **3** wurden ebenfalls unternommen.

Der irreversible Oxidationspeak für **2**, der die Bildung des Radikalkations anzeigt, wurde in einer elektrochemischen Zelle bei $+0.85$ V (gegen Pt) beobachtet. Abbildung 3 zeigt eine AFM-Aufnahme von SWCNTs nach 90-sekündigem Anlegen dieser Spannung und oxidativer Kupplung mit **2**. Bei sämtlichen SWCNTs, die direkt oder über andere SWCNTs mit der Au/Pd-Elektrodenbahn verbunden waren, wurde ein Anwachsen der Dicke festgestellt. Nach dem Anlegen einer Spannung von $+0.85$ V (gegen Pt) für eine Zeitspanne von 30, 60 und 90 s wurde mit AFM eine Zunahme der durchschnittlichen Höhe um 6, 9 bzw. 12 nm festgestellt. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Kupplung

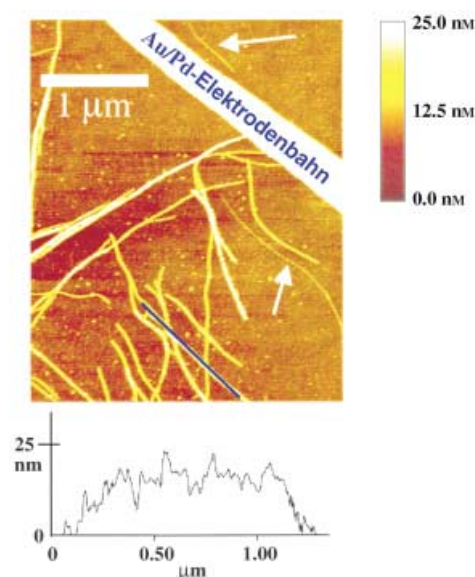


Abbildung 3. Oben: AFM-Aufnahme von SWCNTs nach der oxidativen Kupplung mit **2** (1 mm in Ethanol) durch Anlegen einer Spannung ($+0.85$ V, 90 s). Die Pfeile markieren zwei unverändert gebliebene Nanoröhren ohne leitfähige Verbindung zur Elektrodenbahn. Unten: AFM-Höhenprofil eines modifizierten SWCNT-Bündels (entlang der im AFM-Profil angezeigten blauen Linie).

mit **3** beobachtet, wenn in der gleichen Elektrolytlösung eine Spannung von $+0.90$ V (gegen Pt; entsprechend dem irreversiblen Oxidationspeak in der elektrochemischen Zelle) angelegt wurde.

Wie man anhand des AFM-Höhenprofils entlang eines der modifizierten Bündel in Abbildung 3 erkennt, variiert die Schichtdicke um ± 6 nm, obwohl das Bündel homogen mit einer geschlossenen Schicht bedeckt ist. Das Bündel ist damit erheblich rauer als vor der Modifizierung (± 1 nm). Die Bildung einer uneinheitlich dicken Schicht wurde auch bei der elektrochemischen Modifizierung anderer Kohlenstoffmaterialien beobachtet. Sowohl die Aminoxidation^[14] als auch die Reduktion von Aryldiazoniumionen^[13, 15–17] wurden als Methoden zur Modifizierung von glasartigem Kohlenstoff und HOPG untersucht. An diesen Systemen konnte Ramanmikroskopisch gezeigt werden, dass Defekte als reaktive Stellen für die Knüpfung kovalenter Bindungen zum Kohlenstoffgerüst wirken.^[18] Eine ähnliche Funktion wird generell auch den Defekten in Kohlenstoff-Nanoröhren zugeschrieben.^[11] Wir führen daher die Rauigkeit der Schicht darauf zurück, dass die Bindung des Radikals und die Radikalpolymerisation an Defektstellen in den Röhrenwänden beginnen, wodurch es zu lokalen Abscheidungen kommt, die an Größe zunehmen und schließlich zusammenwachsen.

Die hier vorgestellte Methode eröffnet einen Zugang zu elektrischen Bauelementen, die eine maßgeschneiderte Oberflächenchemie der nanostrukturierten Transportkanäle erfordern. Bei der Umwandlung von metallischen in halbleitende SWCNTs, interessant für Feldeffekt-Bauelemente, könnte sich die elektrochemische Modifizierung als nützlich erweisen. Durch Anbindung von liganden- oder rezeptorartigen Funktionalitäten ergibt sich schließlich die Möglichkeit zur Herstellung von Nanodrähten, die kompatibel mit biologi-

schen Strukturmotiven sind und z.B. für die Kontaktierung von Nervenzellen auf einem festen Träger eingesetzt werden könnten.

Experimentelles

SWCNTs wurden nach dem Bogenentladungsverfahren hergestellt und von P. Bernier (GDPC Montpellier) freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Sie wurden in einer Detergenzlösung (1 Gew.-% Natriumdodecylsulfat) dispergiert und durch Zentrifugation gereinigt.^[19] Die erhaltene Suspension wurde auf ein Siliciumsubstrat mit einer 100 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht gebracht, deren Oberfläche zuvor 2 min mit einer wässrigen Lösung von (3-Aminopropyl)triethoxysilan behandelt wurde. Nach einer Adsorptionszeit von 30 min wurde die Substratoberfläche in einem Argonstrom getrocknet, mit Reinstwasser gespült und erneut getrocknet. Die Elektrodenstrukturen wurden mithilfe von Elektronenstrahlolithographie auf den (unregelmäßig orientierten) SWCNTs gefertigt. Hierbei wurde eine 15 nm dicke Gold/Palladium-Schicht auf eine 1 nm dicke Titanschicht, die als Haftvermittler diente, aufgedampft. Die Substrate wurden anschließend 2 h in DMF gereinigt. Die elektrochemischen Experimente wurden bei 0.1 M Leitsalzkonzentration durchgeführt. Zum Einstellen des Potentials wurde ein Solartron-1285-Potentiostat verwendet. Die AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope IIIA (Digital Instruments) im Tapping-Modus unter Verwendung kommerzieller Silicium-Cantilever aufgenommen.

Eingegangen am 4. September 2001 [Z17850]

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603–605.
- [2] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787–1799.
- [3] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097–1109.
- [4] J. Aihara, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9773–9776.
- [5] E. Fitzer, R. Weiss, *Carbon* **1987**, 25, 456–467.
- [6] R. B. Mathur, J. Mittal, O. P. Bahl, N. K. Sandle, *Carbon* **1994**, 32, 71–77.
- [7] W. P. Hoffman, W. C. Curley, T. Owens, H. T. Phan, *J. Mater. Sci.* **1991**, 26, 4545–4553.
- [8] J. L. Kopley, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1459–1467.
- [9] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzier, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 188–194.
- [10] 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.
- [11] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6536–6542.
- [12] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir* **1999**, 15, 6534–6540.
- [13] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 201–207.
- [14] J. Liu, L. Cheng, B. Liu, S. Dong, *Langmuir* **2000**, 16, 7471–7476.
- [15] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5883–5884.
- [16] M. Delamar, G. Désarmot, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *Carbon* **1997**, 35, 801–807.
- [17] B. Ortiz, C. Saby, G. Y. Champagne, D. Bélanger, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 455, 75–81.
- [18] K. Ray, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4680–4687.
- [19] V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2338–2340.

Selektive Komplexierung von *N*-Alkylpyridiniumsalzen: NAD⁺-Erkennung in Wasser

Christian Jasper, Thomas Schrader,* Jens Panitzky und Frank-Gerrit Klärner*

N-Alkylpyridiniumsalze treten in der Natur in einer Vielzahl von Coenzym-vermittelten Redoxprozessen in Erscheinung. So abstrahiert beispielsweise NAD⁺ formal ein Hydrid-Ion von anderen Biomolekülen unter Bildung seiner reduzierten Form NADH. Eine effiziente und selektive molekulare Erkennung dieser biologisch wichtigen Verbindungsklasse durch synthetische Rezeptormoleküle eröffnet die Möglichkeit zur Beeinflussung biologischer Redoxprozesse, zur Änderung des Redoxpotentials von NAD⁺,^[1] zum gezielten Transport von NAD⁺, dessen Anbindung an synthetische Enzyme und vieles mehr. In Wasser besteht für derartige synthetische Rezeptoren die Herausforderung darin, die vergleichsweise kompakte Solvathülle des organischen Kations durch attraktive intermolekulare nichtkovalente Rezeptor-Substrat-Wechselwirkungen zu ersetzen. Salzbrücken alleine reichen aufgrund der energetisch aufwändigen Kation- und Anion-Desolvatation nicht aus. Besser geeignet ist die Kation- π -Wechselwirkung, bei der lediglich das Kation für die Komplexierung dehydratisiert werden muss; darüber hinaus wirkt in Wasser der hydrophobe Effekt unterstützend.^[2] Diese wichtige nichtkovalente Wechselwirkung wurde in letzter Zeit für viele biologische Erkennungsprozesse entdeckt^[3] und ist eingehend von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden.^[4] So konnte gezeigt werden, dass Makrocyclen mit Areneinheiten tatsächlich in der Lage sind, eine Reihe von biologisch relevanten organischen Kationen wie quartäre Ammonium-,^[5] Guanidinium-^[6] und *N*-Alkylpyridinium-Ionen^[7] vollständig zu desolvatisieren. Im Allgemeinen weisen solche makrocyclischen Rezeptoren keine ausgeprägte Selektivität bezüglich der Substrattopologie auf; so kann bis heute beispielsweise nicht zwischen kugelförmigen und planaren Strukturen unterschieden werden.

Molekulare Klammern mit planaren Seitenwänden sollten eine bedeutend höhere Formselektivität für flache Strukturen aufweisen. Die von Diphenylglycoluril abgeleiteten molekularen Porphyrinklammern sind zwar in der Lage, *N*-Alkylpyridiniumionen wie Viologenionen^[8] zu binden, es werden jedoch auch elektronenreichere Arenderivate wie Pyridine, Hydroxypyridine und Phenole komplexiert.^[9] Bis heute sind

- [*] Prof. Dr. T. Schrader, C. Jasper
 Fachbereich Chemie
 Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
 Fax: (+49) 6421-28-28917
 E-mail: schradet@mail.uni-marburg.de
- Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. J. Panitzky
 Institut für Organische Chemie
 Universität Essen
 Universitätsstraße 5, 45117 Essen (Deutschland)
 Fax: (+49) 201-183-4252
 E-mail: klaerner@oc1.orgchem.uni-essen.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.