

Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Andreas Hirsch*

Durch chemische Funktionalisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren werden die Voraussetzungen für mögliche Anwendungen solcher Nanostrukturen geschaffen. Derivatisierte Röhren zeichnen sich im Unterschied zum Rohmaterial u.a. durch eine gute Löslichkeit aus und sind so einer umfangreichen Charakterisierung und Folgechemie zugänglich. Gängige Derivatierungsmethoden umfassen die Defekt- und kovalente Seitenwandfunktionalisierung sowie die nichtkovalente exo- und endohedrale Funktionalisierung. Auf diese Weise wurde z.B. eine Reihe von seitenwandsubstituierten, polymerumwickelten oder gastmolekülhaltigen Nanoröhren erhalten. Der gegenwärtige Stand der Forschung wird in diesem Kurzaufsatz vorgestellt.

1. Einleitung

Die Forschung an Kohlenstoffnanoröhren konzentrierte sich bislang vorwiegend auf die Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften.^[1-4] Dank der Größe dieser makromolekularen Kohlenstoffallotropen und der fortschreitenden Entwicklung der Rastersondenmikroskopie und Elektronenspektroskopie wurde die genaue Untersuchung von Einzelmolekülen ermöglicht. Dabei wurde festgestellt, dass Kohlenstoffnanoröhren eine Reihe von einzigartigen strukturellen, mechanischen und elektronischen Eigenschaften aufweisen. So können Kohlenstoffnanoröhren metallisch leitfähig und dabei a) chemisch und thermisch stabil sein, b) extrem hohe Zugfestigkeit und Elastizität aufweisen, c) als Nanokapillaren Gastmoleküle aufnehmen, d) mit Tensiden löslich gemacht werden und f) in bestimmten Fällen unter Aufrechterhaltung all dieser Merkmale chemisch weiter funktionalisiert werden. Allein die Tatsache, dass hier stabile organische Moleküle vorliegen, die ohne zusätzliche Dotierung metallisch leitfähig sein können, ist beispiellos. Nachdem dieses Eigenschafts-

profil bekannt war, wurde schnell die Frage nach technischen Anwendungen von Kohlenstoffnanoröhren laut. Dazu muss zunächst die Möglichkeit bestehen, nicht nur einzelne Moleküle, sondern auch große Ensembles aus möglichst reinen und einheitlichen Nanoröhren zu manipulieren und mit analytischen Methoden zu untersuchen. Diese beiden Forderungen zu erfüllen, ist gegenwärtig eine große Herausforderung für Chemiker und Materialwissenschaftler. Die chemische Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren bildet dabei einen besonders reizvollen Aspekt, da sie zu einer verbesserten Löslichkeit^[5] und Verarbeitbarkeit beitragen kann. Ein weiterer Vorteil bei einer chemischen Funktionalisierung ist die Möglichkeit zur Kombination der einzigartigen Materialeigenschaften von einwandigen Nanoröhren (SWNTs) mit denen anderer Stoffklassen. Bei den Kohlenstoffnanoröhren unterscheidet man zwischen SWNTs und mehrwandigen Nanoröhren (MWNTs). In diesem Kurzaufsatz liegt der Schwerpunkt auf den SWNTs, da diese wegen ihres monomolekularen Charakters und der damit verbundenen einfacheren Struktur und leichteren Handhabbarkeit für chemische Funktionalisierungen besonders interessant sind (Abbildung 1).

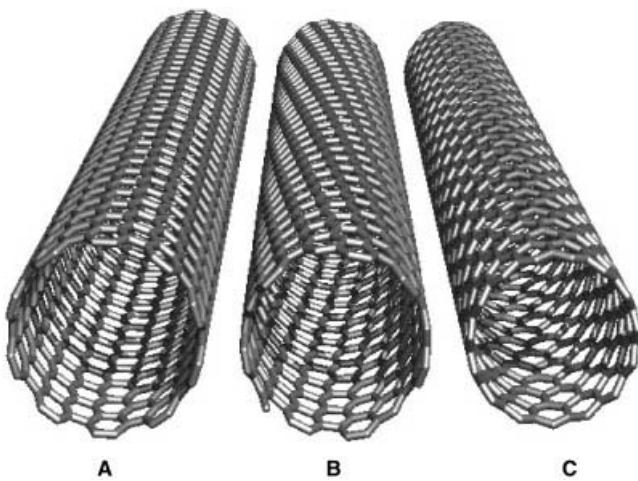


Abbildung 1. Idealisierte Darstellung von defektfreien (n,m) -SWNTs mit offenen Enden. Die Abbildung zeigt A) eine metallisch leitfähige (10,10)-Röhre („armchair“), B) eine chirale halbleitende (12,7)-Röhre und C) eine leitfähige (15,0)-Röhre („zigzag“). Die Armchair(A)- und Zigzag-Röhren (C) sind achiral. (n,n) -Armchair-Röhren sind metallisch, Zigzag- oder chirale SWNTs nur dann, wenn $(n - m)/3$ eine ganze Zahl ist, andernfalls sind es Halbleiter.^[1-4]

[*] Prof. Dr. A. Hirsch

Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-68-64
E-mail: Hirsch@organik.uni-erlangen.de

2. Synthese und Reinigung von SWNTs

Für die Synthese von SWNTs kennt man mehrere Methoden.^[4] Die erstmalige Synthese gelang durch Lichtbogenbehandlung von Graphit in Gegenwart von Metallkatalysatoren (z.B. Fe, Co, Ni).^[4] Andere Verfahren basieren auf der Laser-Verdampfung von Graphit-Ni-Co-Mischungen oder der chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD; chemical vapor deposition), bei der als Kohlenstoffquelle u.a. Acetylen, Metallocene, $[Fe(CO)_5]/C_2H_2$ oder CO dient.^[4] Mit einem speziellen Verfahren, bei dem CO als Kohlenstoffquelle dient, können sehr dünne Nanoröhren (HiPCO-Röhren) hergestellt werden.^[6] Gegenwärtig lassen sich mit solchen Verfahren SWNTs im Milligramm- bis Grammbereich innerhalb weniger Stunden erhalten. Die zunächst gebildeten Rohprodukte können über 70 Gew.-% SWNTs enthalten. Die anderen Bestandteile sind im Wesentlichen amorpher Kohlenstoff und Katalysatorpartikel, die durch Behandlung mit oxidierenden Säuren,^[1-7] durch Mikrofiltration^[8] oder durch chromatographische Verfahren^[9, 10] abgetrennt werden können.

3. Strukturelle und physikalische Eigenschaften

Wie sehen nun die so erhaltenen Nanoröhren aus? Handelt es sich, ähnlich wie bei den Fullerenen, um wohldefinierte Moleküle oder um polydisperse Mischungen? Die Situation ist wesentlich komplizierter als bei vielen anderen makromolekularen Systemen, da a) die SWNTs bevorzugt als unterschiedlich dicke Bündel aggregieren (Abbildung 2), b) die einzelnen Nanoröhren sich in ihren Längen unterscheiden, c) die Durchmesser der Nanoröhren variieren, d) die Nanoröhren unterschiedliche Helicitäten aufweisen und e) Defekte sowohl an den Röhrenenden als auch an den

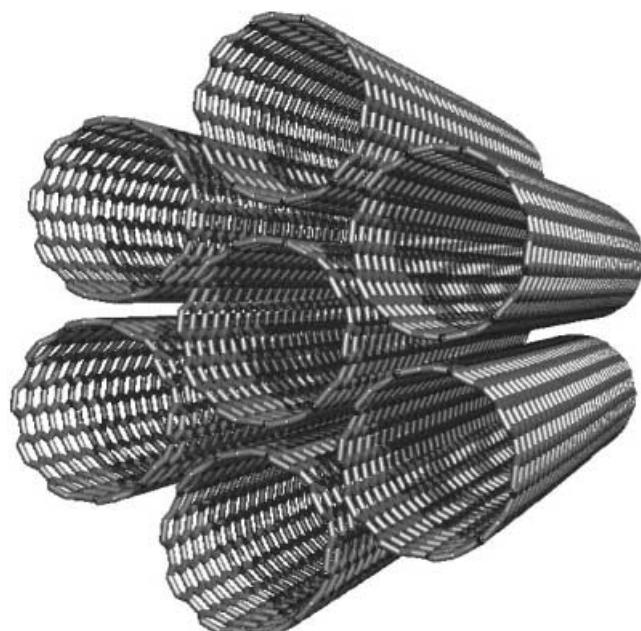


Abbildung 2. Idealisiertes Bündel aus (10,10)-Nanoröhren, die durch effektive π - π -Stapelwechselwirkung zusammengehalten werden. In einer typischen Probe von SWNTs sind fast alle Röhren zu Bündeln aggregiert.

Seitenwänden auftreten (Abbildung 3).^[11] Die Wahrscheinlichkeit, dass in einer normalen makroskopischen Probe von SWNTs zwei identische Röhren vorliegen, ist sehr gering.

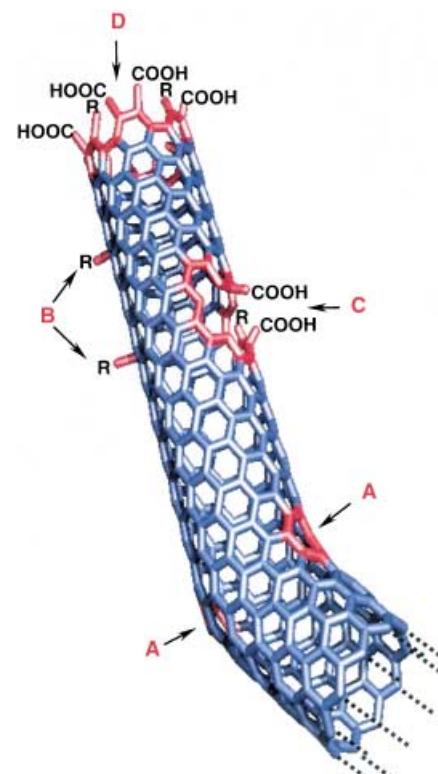


Abbildung 3. Typische Defekte in einer SWNT: A) Fünf- oder Siebenringe statt der normalen Sechsringe führen zu einem Knick in der Röhre; B) „sp³-Defekte“ (R = H, OH); C) durch Oxidation kann das C-Gerüst unter Bildung von COOH-Endgruppen aufbrechen; D) offenes Ende mit COOH-Endgruppen. Außer den zweifelsfrei nachgewiesenen Carboxylat-Endgruppen werden auch andere Endgruppen wie NO₂, OH, H oder =O vermutet.

Diese Vielfalt an Variationsmöglichkeiten macht bereits deutlich, welche Schwierigkeiten bei der strukturellen Charakterisierung der entsprechenden Stoffgemische auftreten. Die Anreicherung bestimmter Strukturformen mit klassischen Trennverfahren (z.B. Längenselektion durch Zentrifugation) ist nur begrenzt möglich. Bei der spektroskopischen Charakterisierung von nachträglich derivatisierten Nanoröhren wird immer der „Mittelwert“ eines polydispersen Stoffgemisches erfasst. Bei hinreichender Ausdehnung der Röhren hängen die elektronischen Eigenschaften nicht mehr von der Länge ab.^[11] Für eine Analyse der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sollen im Folgenden deshalb nur der Durchmesser, die Helicität und Defekte berücksichtigt werden.

3.1. Durchmesser und Helicität

Die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren hängen maßgeblich von dem Aufrollvektor $C_h = n a_1 + m a_2$ (Abbildung 4)^[11] und damit von dem Durchmesser und der Helicität ab. Das Aufrollen einer 2D-Graphitschicht zu einer quasi-1D-Nanoröhre hat die Bildung von Van-Hove-

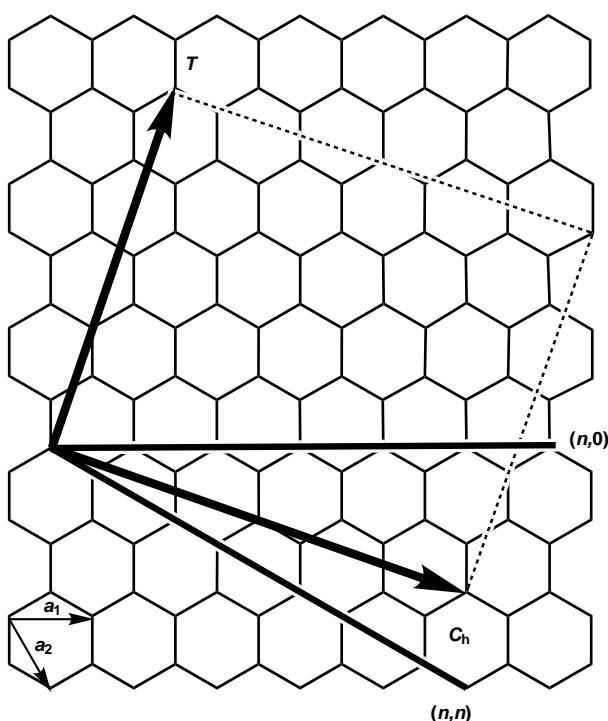


Abbildung 4. Schematische Darstellung einer 2D-Graphitschicht mit den Gittervektoren a_1 und a_2 und dem Aufrollvektor $C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Die Aufrollvektoren achiraler Röhren sind durch $(n,0)$ (zigzag) oder (n,n) (armchair) charakterisiert. Der Translationsvektor T ist parallel zur Röhrenachse ausgerichtet und definiert die 1D-Elementarzelle. Das Rechteck repräsentiert eine nichtaufgerollte Elementarzelle, die durch T und C_h definiert ist; für das gezeigte Beispiel gilt $(n,m)=(4,2)$.^[1-4]

Singularitäten, d.h. Energieniveaus mit signifikant erhöhten Zustandsdichten, zur Folge. Nur in bestimmten Fällen, etwa bei $(10,10)$ - oder $(15,0)$ -Röhren, liegt eine endliche Zustandsdichte am Fermi-Niveau und damit metallische Leitfähigkeit vor. In einer typischen SWNT-Probe findet man eine kontinuierliche Verteilung von Röhren mit unterschiedlichen Aufrollvektoren.^[11] Die Durchmesser der SWNTs liegen typischerweise bei 1–2 nm.^[1, 4] Demgegenüber liegt der Durchmesser von HiPCO-Röhren bei 0.7 nm.^[6]

3.2. Defekte

Manche Defekte innerhalb des Sechsring-Kohlenstoffgerüsts, z.B. Fünf- oder Siebenringe, entstehen bereits bei der Bildung der Röhren (Abbildung 3A). Intakte Endkappen, die ähnlich wie bei Fullerenen durch eingebauten Fünfringen erzeugt werden könnten, fand man bislang nicht. Oft sind in den Rohmaterien die offenen Enden der Röhren durch Katalysatorpartikel abgeschlossen. Durch oxidative Aufarbeitung, z.B. mit HNO_3 , können die Katalysatorpartikel entfernt werden, wobei hauptsächlich Carboxygruppen entstehen (Abbildung 3B).^[7, 12-16] Unter solch drastischen Be-

dingungen können auch Defekte an den Seitenwänden gebildet werden. Das Auftreten von Carboxygruppen^[12, 13] lässt sich nur mit einem Aufbrechen des Röhrengerüstes erklären. Defekte innerhalb der Röhren spielen eine entscheidende Rolle bei der kovalenten Chemie der SWNTs, weil sie entweder als Ankergruppen für eine weitere Funktionalisierung dienen oder durch die kovalente Bindung von Addenden erst erzeugt werden. Die bisherigen Beobachtungen lassen darauf schließen, dass eine Nanoröhre eine begrenzte Zahl von Defekten toleriert, ohne dass die makroskopische Probe ihre besonderen elektronischen und mechanischen Eigenschaften verliert.^[15, 17, 18] Dies ist eine günstige Voraussetzung für die Entwicklung einer kovalenten Chemie auf der Basis von SWNTs.

Inzwischen wurden mehrere Ansätze zur Funktionalisierung von SWNTs auf der Basis der molekularen und supramolekularen Chemie entwickelt, darunter Defektgruppenfunktionalisierung, kovalente Seitenwandfunktionalisierung, nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung (z.B. supramolekulare Adduktbildungen mit Tensiden und Polymeren) und endohedrale Funktionalisierung (Abbildung 5).

4. Defektgruppenchemie

Wie in Abschnitt 2 erwähnt, werden bei der Reinigung des SWNT-Rohmaterials Metallpartikel oder amorpher Kohlenstoff mit Oxidationsmitteln entfernt. Unter drastischen Bedingungen werden die SWNTs angegriffen, wobei sehr kurze Röhren (Pfeifen) mit einer Länge von 100 bis 300 nm entstehen.^[7] Diese enthalten bei einer Länge von 300 nm und einem Durchmesser von 1.4 nm noch etwa 5000 C-Atome in 25000 Benzolringen, was einem Molekularge-

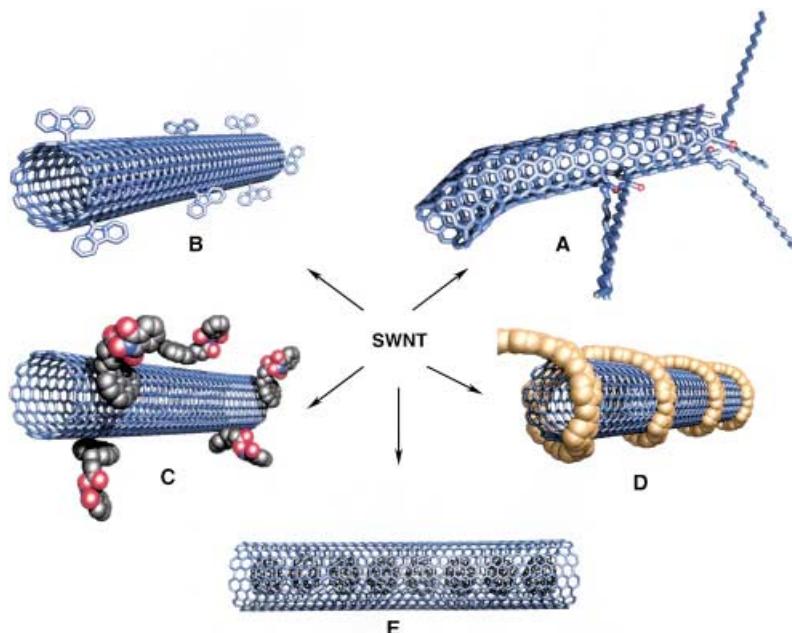
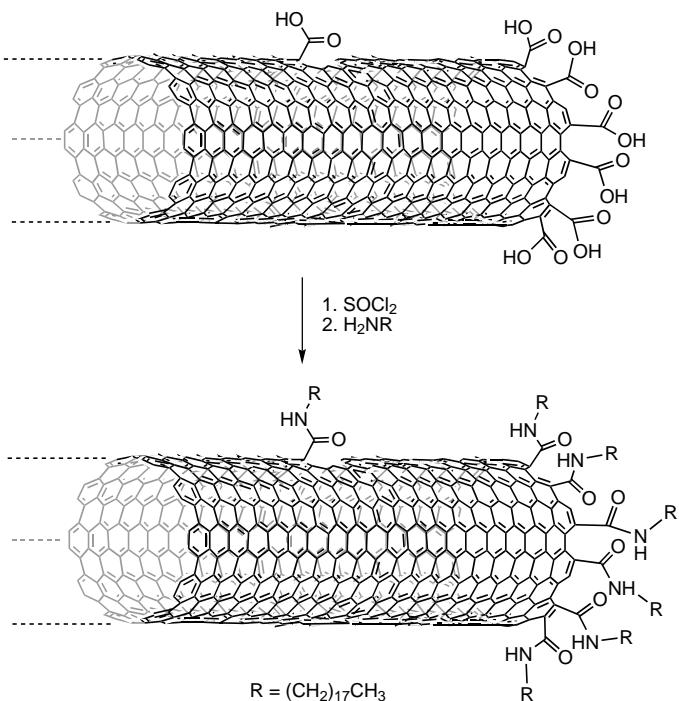


Abbildung 5. Funktionalisierungsmöglichkeiten für SWNTs. A) Defektgruppenfunktionalisierung, B) kovalente Seitenwandfunktionalisierung, C) nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung mit Tensiden, D) nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung mit Polymeren und E) endohedrale Funktionalisierung mit z.B. C₆₀. Bei den Methoden B–E sind die Röhren idealisiert dargestellt. Im Realfall sind auch hier Defekte vorhanden.

wicht von ungefähr 600000 entspricht; damit ähneln sie hochmolekularen Polymeren. Es konnte gezeigt werden, dass in den Pfeifen, abgesehen von den offenen Enden, Defekte in den Seitenwänden vorhanden sind.^[12, 13, 16] Eine Analyse, bei der die Entwicklung von CO oder CO₂ beim Erhitzen der Röhren gemessen wurde, ergab, dass sich etwa 5 % der C-Atome einer Pfeife an Defektstellen befinden.^[13] Mit diesen Defekten liegen reaktive Gruppen vor, an denen eine weitere Funktionalisierung der Röhren durchgeführt werden kann. So wurden die Carboxygruppen nach Aktivierung mit SOCl₂ mit langkettigen Alkylaminen gekuppelt (Schema 1).^[14, 15]



Schema 1. Defektgruppenfunktionalisierung von SWNTs mit Octadecylamin.^[14]

Die funktionalisierten Röhren sind in organischen Solventien besser löslich als das Ausgangsmaterial und können damit in flüssiger Phase charakterisiert werden. Bei der Funktionalisierung werden die Pfeifenbündel unter Bildung kleinerer Bündel oder isolierter Röhren/Pfeifen aufgelöst. Der Hohlraum der meisten Röhren bietet genügend Platz für die Aufnahme von Solvensmolekülen.^[15] Die IR-spektrometrische Abschätzung des Funktionalisierungsgrades von Octadecylamin-funktionalisierten Pfeifen ergab einen Gewichtsanteil des Addenden von $55 \pm 10\%$ entsprechend einem molaren Verhältnis von 6 %.^[12] Dieser hohe Funktionalisierungsgrad lässt darauf schließen, dass die Seitenwände Defektstellen in erheblichem Ausmaß aufweisen. Auch Polymere und Dendrimere mit terminalen Amino- oder Hydroxygruppen wurden unter Bildung von Amiden bzw. Estern an die Röhren gekuppelt.^[19–23] Durch Kupplung an oberflächenmodifizierte Silicium-Wafer wurde eine monomolekulare Schicht aus SWNTs erzeugt.^[24] Darüber hinaus ist es gelungen, kovalent funktionalisierte SWNTs als Spitzen für die

Kraftfeldmikroskopie einzusetzen.^[25] Wenn man die nicht-aktivierten Carboxygruppen mit Aminen umsetzt, entstehen Ammoniumsalze, die ebenfalls gut in organischen Solventien löslich sind.^[15, 18] Die Umsetzung gelingt auch mit ungetkürzten Röhren mit Längen von über 1 μm ,^[18] dabei werden die SWNTs in einer Schmelze des langkettigen Amins erhitzt. Die elektronischen Eigenschaften der Röhren bleiben nach der Funktionalisierung weitgehend erhalten. Die Ausbeuten an diesen ionischen Derivaten betragen 30 % und liegen damit wesentlich höher als die der kovalent funktionalisierten amidischen Systeme (ca. 5 %).

5. Kovalente Seitenwandfunktionalisierung

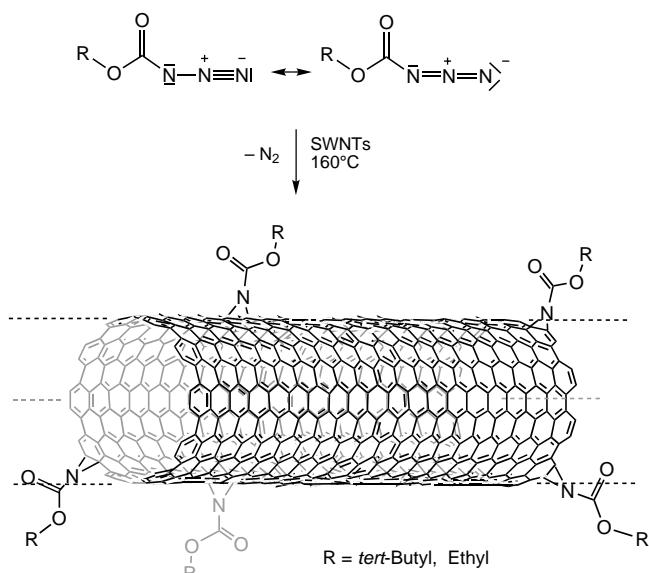
Bei der systematischen Entwicklung der Fullerencchemie stellte sich heraus, dass die Reaktivität bei Additionsreaktionen sehr stark von der Krümmung des Fulleren abhängt.^[26] Eine Erhöhung der Krümmung des Kohlenstoffgerüstes führt zu einer stärkeren „Pyramidalisierung“ der sp²-hybridisierten C-Atome und damit zu einer höheren Bereitschaft, Additionsreaktionen einzugehen. Dies zeigt sich deutlich am Beispiel von C₇₀, bei dem die [6,6]-Bindungen an den Polen wesentlich reaktiver sind als die Bindungen im flacheren Äquatorbereich. Eine effiziente Adduktbildung am Äquator beobachtet man nur mit sehr reaktiven Addenden wie Arinen, Carbenen oder Halogenen. SWNTs haben normalerweise keine Polkappen, sondern bestehen aus graphitischen, meist defekthaltigen Seitenwänden. Damit entfallen stark gekrümmte Regionen als reaktive Angriffspunkte für direkte Additionen. Da der typische Durchmesser einer SWNT (1–2 nm) größer ist als der eines Fulleren, ist ihre Reaktivität geringer als die flacher Regionen von Fullerenen. Weitere Probleme bei Reaktionen von SWNTs sind die niedrige Löslichkeit oder Dispergierbarkeit und die Bündelform. Eine kovalente Seitenwandfunktionalisierung dürfte deshalb nur mit einem großen Überschuss an hoch reaktiven Addenden gelingen. Quantitative Aussagen darüber, ob organische Addenden eher an intakte Bereiche der Seitenwände oder an Defekte addieren, können gegenwärtig nicht getroffen werden.

Wie in Abschnitt 3 erwähnt, werden die Seitenwände von frisch bereiteten SWNTs bei oxidativer Aufarbeitung teilweise angegriffen.^[12, 13, 16] Dabei entstehen Defektstellen, die z.B. mit COOH-Gruppen abgesättigt sind. Angesichts der erwarteten Reaktionsträgheit der Seitenwände wurde für eine Funktionalisierung zunächst die Fluorierung genutzt, die für die chemische Umwandlung von Graphit ausführlich beschrieben ist.^[27] Dabei wurden hochreine SWNTs^[28] mit elementarem Fluor zwischen 150 °C und 600 °C behandelt. Der Fluorierungsgrad der bei 600 °C hergestellten Proben beträgt 0.1–1. Die kovalente Verknüpfung mit Fluor lässt sich in den IR-Spektren anhand der C-F-Valenzschwingung bei 1220–1250 cm⁻¹ nachweisen. Die Fluorierung der SWNTs hat zur Folge, dass sich die elektronischen Eigenschaften drastisch ändern. Während unbehandelte SWNT-Proben eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sind Röhren, die oberhalb von 250 °C fluoriert wurden, Isolatoren. Durch Behandlung mit Hydrazin bei Raumtemperatur können die

SWNTs wieder defluoriert werden. Raman-Spektren von defluorierten Röhren zeigen, dass die Fluorierung bei höheren Temperaturen von einer teilweisen Fluorolyse des Kohlenstoffgerüstes begleitet ist. Modellrechnungen an (10,0)-Röhren ergaben, dass die Knüpfung einer C-F-Bindung exotherm ist.^[29] Die Energie einer zweiten C-F-Bindung ist am höchsten, wenn die Bindung in direkter Nachbarschaft zur ersten erfolgt. Die Bindungsenergie einer Röhren-C-F-Bindung ist jedoch geringer als die einer C-F-Bindung, an der ein sp³-hybridisiertes C-Atom einer spannungsfreien Verbindung beteiligt ist. Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen an SWNTs, die einen Fluorierungsgrad von etwa 0.5 aufweisen, zeigen, dass die Fluoratome zu sehr regelmäßigen bandförmigen Anordnungen gruppiert sind.

Durch Ultraschallbehandlung lassen sich die fluorierten SWNTs in Alkoholen lösen^[30, 31] und werden damit für nasschemische Umwandlungen zugänglich. So lassen sich die Fluoratome in fluorierten SWNTs durch Behandlung mit Alkyllithium- oder Grignard-Verbindungen durch Alkylgruppen substituieren.^[32] Die dabei entstehenden derivatisierten Nanoröhren sind u.a. in Chloroform löslich (0.6 mg mL^{-1}) und weisen einen Alkylierungsgrad von etwa 0.1 auf.

Die direkte Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs mit organischen Addenden lässt sich auch mit reaktiven Spezies wie Nitrenen, Carbenen und Radikalen durchführen.^[14, 33] So führt die thermische Umsetzung von Azidoformiaten unter N₂-Freisetzung zu Aziridin-derivatisierten SWNTs (Schema 2), die in organischen Lösungsmitteln wie DMSO unter Bildung von schwarzen Tinten löslich sind.^[33]



Schema 2. Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs mit Alkylazidoformiaten.^[33]

Besonders beständige Lösungen von funktionalisierten SWNTs bilden die durch Addition nucleophiler Carbene entstehenden Proben.^[33] In diesem Fall wird keine Cyclopropanierung beobachtet, vielmehr ist jeder Addend über nur eine kovalente Bindung an die Röhre gebunden und positiv geladen. Pro Addend wird, ähnlich wie bei entsprechenden

Additionen an C₆₀, eine negative Ladung auf das Röhrengerüst übertragen. Die hohe Löslichkeit die Carbenaddukte ist auf eine gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Röhren zurückzuführen.

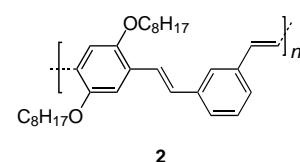
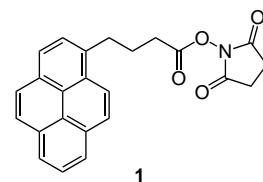
Die durch direkte Seitenwandfunktionalisierung gebildeten Produkte lassen sich u.a. durch NMR-Spektroskopie oder elektronische Absorptionsspektroskopie in Lösung charakterisieren. Durch Kraftfeldmikroskopie kann gezeigt werden, dass die SWNT-Bündel bei der Adduktbildung aufgebrochen werden.^[33]

Auf ähnliche Weise wurden SWNTs durch Umsetzung mit Azomethiniden funktionalisiert.^[34] Der Funktionalisierungsgrad der gebildeten Pyrrolidine ist sehr hoch, was sich beispielsweise durch eine hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln bemerkbar macht.

In einem anderen Ansatz zur Seitenwandfunktionalisierung wurde die elektrische Leitfähigkeit von SWNTs ausgenutzt.^[35] Ein fester Film aus SWNTs (bucky paper) diente als Elektrode für die elektrochemische Reduktion von Aryldiazoniumsalzen. Dabei werden unter Freisetzung von N₂ Arylradikale gebildet, die anschließend an die Röhrenwände addieren. Es wurden Additionsgrade von bis zu 0.05 gemessen, d.h., jedes zwanzigste C-Atom einer Nanoröhre trägt einen Aryladdenden. Wie bei anderen Organonanoröhren^[32] lassen sich die Addenden unter Rückbildung des Ausgangsmaterials thermisch abspalten.

6. Nichtkovalente exohedrale Funktionalisierung

Als eine sehr leistungsfähige Methode für die Herstellung von funktionalen SWNTs hat sich die nichtkovalente Aggregatbildung mit Tensiden oder das Umwickeln mit Polymeren erwiesen (Abbildung 5C und D). Schon bei der Suche nach nichtdestruktiven Reinigungsmethoden hat sich gezeigt, dass Nanoröhren in Gegenwart von oberflächenaktiven Molekülen wie Natriumdodecylsulfat oder Benzylalkoniumchlorid in die wässrige Phase gebracht werden können.^[8, 9, 36] Man geht davon aus, dass die Nanoröhren in den hydrophoben Innerräumen der Micellen eingelagert werden, wobei stabile Dispersionen entstehen. Eine besonders gute Wechselwirkung mit den Nanoröhren ergibt sich, wenn der hydrophobe Teil des Amphiphils eine aromatische Gruppe enthält, die effektive π - π -Stapelwechselwirkungen mit der graphitischen Seitenwand der SWNTs eingeht. Dies wurde am Beispiel der Aggregation mit 1-Pyrenbutansäuresuccinimidylester **1** demonstriert.^[37] Bei diesen Aggregaten konnte die Succinimidylgruppe durch die Aminogruppen von Proteinen wie Ferritin oder Streptavidin substituiert werden, was zu einer Immobilisierung der Biopolymere auf den Röhren führt. Dies könnte für die Entwicklung von Biosensoren interessant sein, weil die elektronischen Ei-



genschaften der Röhren mit den Erkennungseigenschaften des immobilisierten Biosystems kombiniert werden können.

Eine direkte, nicht tensidvermittelte Immobilisierung von Metallothionein-Proteinen^[38-40] oder von Streptavidin^[41] wurde auch bei MWNTs durchgeführt. Für die Adsorption sind vermutlich die hydrophoben Bereiche der Proteine maßgeblich. Ein monoklonaler Antikörper, der spezifisch für das Fullerene C₆₀ ist, konnte direkt an SWNTs gebunden werden.^[42] Dabei wurde gezeigt, dass die Bindungsstelle dieses IgG-Antikörpers aus einer Domäne aus hydrophoben Aminosäuregruppen besteht. Ausgeprägte nichtkovalente Wechselwirkungen von SWNTs wurden auch mit Anilinen^[43] und Aminen^[44] gefunden. Dies zeigt sich z.B. in der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von SWNTs bei der Adsorption von primären Aminen und in den sehr hohen Löslichkeiten von bis zu 8 mg mL⁻¹ in Anilinen. Vermutlich werden, ähnlich wie bei den Fullerenen,^[45] Donor-Acceptor-Komplexe gebildet, wobei die Krümmung den molekularen oder makromolekularen Kohlenstoffnetzwerken in beiden Fällen Acceptorcharakter verleiht.^[46] Die stabilen SWNT-Lösungen in Anilin können mit anderen organischen Solventien wie Aceton, DMF oder THF verdünnt werden, ohne dass die Röhren ausfallen.

Auch Polymere wurden für die supramolekulare Komplexbildung mit SWNTs herangezogen. So führt die Suspendierung von gereinigten Röhren in Gegenwart von Polymeren wie Poly(*m*-phenylenvinylen-*co*-2,5-dioctyloxy-*p*-phenylenvinylen) (PmPV; 2) in organischen Lösungsmitteln wie CHCl₃ zu einer Umwicklung der Röhren mit dem Polymer (Abbildung 5D).^[47-49] Die Eigenschaften dieser supramolekularen Verbindungen unterscheiden sich deutlich von denen der Einzelkomponenten. Beispielsweise ist die Leitfähigkeit der SWNT/PmPV-Komplexe achtmal höher als die der reinen Polymere, ohne dass eine Beeinträchtigung der Lumineszenzeigenschaften des Polymers festgestellt wird. Die stabilen Lösungen der SWNT/PmPV-Komplexe lassen sich mit UV/Vis- und NMR-Spektroskopie charakterisieren. Mit Kraftfeldmikroskopie kann gezeigt werden, dass die Polymere die Röhren gleichmäßig umhüllen. Der geringe durchschnittliche Durchmesser der Komplexe von etwa 7.1 nm lässt darauf schließen, dass die Bündel bei der Komplexbildung zu einem erheblichen Maß aufgebrochen werden. Die günstigen optoelektronischen Eigenschaften der SWNT/PmPV-Komplexe wurden für die Herstellung von photovoltaischen Funktionseinheiten genutzt.^[48]

Das Umwickeln von SWNTs mit Polymeren, die polare Seitenketten enthalten, z.B. Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polystyrolsulfonat, führt zu stabilen Lösungen der entsprechenden SWNT/Polymer-Komplexe in Wasser.^[50] Auch hier werden bei der Komplexbildung die Bündel weitgehend aufgebrochen. Die thermodynamische Triebkraft für die Komplexbildung ist die Vermeidung der ungünstigen Wechselwirkungen zwischen den apolaren Röhrenwänden und dem Lösungsmittel Wasser. Eine Reihe von weiteren vorwiegend ionischen Polymeren, darunter Rinderserumalbumin, kann SWNTs umwickeln. Andere Polymere wie Polyethylenglycol oder Polyvinylalkohol sind dagegen unwirksam. Man geht davon aus, dass eine multihelicale Umwicklung der Röhren

mit den Polymeren aus Spannungsgründen am günstigsten ist. Der Wechsel zu einem weniger polaren Lösungsmittel wie THF führt zur Dissoziation der Polymerkomplexe. Die SWNT/PVP-Komplexe weisen flüssig-kristallines Verhalten auf.

7. Endohedrale Funktionalisierung

Der Hohlraum der SWNTs bietet Platz für die Einlagerung von Gastsystemen (Abbildung 5E). Besonders intensiv wurde bislang die Aufnahme und endohedrale Chemie von Metallen oder Metallsalzen untersucht.^[51-56] So wurden in den Kapillaren der Röhren Gold- oder Platinanodrähte erzeugt, indem man die SWNTs in Gegenwart von Perchlorometallsäuren bei hohen Temperaturen behandelte. In manchen Fällen sind die dabei gebildeten Nanodrähte einkristallin. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die endohedrale Chemie von SWNTs ist die Einlagerung von Fullerenen wie C₆₀^[57, 58] (Abbildung 5E) oder Metallofullerenen wie Sm@C₈₂.^[59] Diese Einlagerung vollzieht sich an Defektstellen, die an den Enden oder in den Seitenwänden lokalisiert sind. Die eingeschlossenen Fullerenen neigen zur Bildung von Ketten, die durch Van-der-Waals-Kräfte verknüpft sind. (Solche Anordnungen wurden „bucky-peapods“ genannt.) Beim Tempern koaleszieren die eingeschlossenen Fullerenmoleküle im Innern der SWNTs, und es entstehen neue konzentrische endohedrale Röhren mit einem Durchmesser von 0.7 nm. Die Dynamik solcher Reaktionen im Innern der Röhren konnte in Echtzeit mit hochauflösender Elektronenmikroskopie untersucht werden.^[59]

8. Schlussbemerkungen

Die beschriebenen Beispiele für die Funktionalisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren verdeutlichen, dass sich die Chemie dieser neuen Verbindungsklasse im Aufbruch befindet. Die Grundlagen für die präparative Behandlung makroskopischer Mengen dieser Kohlenstoffallotropen sind gelegt. Die einzigartigen Eigenschaften der SWNTs lassen sich dadurch auch mit denen anderer Stoffklassen verknüpfen. Für eine erfolgreiche Weiterentwicklung dieses Forschungsgebietes ist es jedoch wichtig, die Qualität (insbesondere die Einheitlichkeit) des Nanoröhren-Rohmaterials zu verbessern. Zudem sind vergleichende Untersuchungen an einzelnen Nanoröhren vor und nach der Funktionalisierung erforderlich, um sowohl die Reaktivität der Röhren in Abhängigkeit von der elektronischen Struktur als auch die Auswirkung der chemischen Modifizierung auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften zu studieren.

Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (5th Framework Programme 1999, HPRN-1999-00011 FUNCARS) unterstützt.

Eingegangen am 5. Dezember 2001 [M 1535]

- [1] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787–1799.
- [2] S. S. Xie, B. H. Chang, W. Z. Li, Z. W. Pan, L. F. Sun, J. M. Mao, X. H. Chen, L. X. Qian, W. Y. Zhou, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1135–1138.
- [3] L. Dai, A. W. H. Mau, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 899–913.
- [4] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 78–105.
- [5] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *Chem. Commun.* **2001**, 193–194.
- [6] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 91–97.
- [7] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. 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.
- [8] S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8839–8842.
- [9] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp, S. Roth, *Chem. Commun.* **1998**, 435–436.
- [10] M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg, M. Burghard, *Appl. Phys. A* **2000**, *70*, 599–602.
- [11] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2794–2809.
- [12] M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niogi, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 8–12.
- [13] D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 213–216.
- [14] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, *282*, 95–98.
- [15] 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.
- [16] M. Monthioux, B. W. Smith, B. Burteaux, A. Claye, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, *Carbon* **2001**, *39*, 1251–1272.
- [17] A. Kukovecz, C. Kramberger, M. Mannsberger, H. Kuzmany, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Phys. Chem. B*, im Druck.
- [18] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, 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.
- [19] J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5879–5880.
- [20] Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, D. L. Carroll, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2864–2869.
- [21] K. Fu, W. Huang, Y. Lin, L. A. Riddle, D. L. Carroll, Y.-P. Sun, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 439–441.
- [22] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, S. Shinkai, *Langmuir* **2001**, *17*, 5125–5128.
- [23] „Electronic Properties of Novel Materials—Molecular Nanostructures“: M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg, M. Burghard, *AIP Conf. Proc.* **2000**, *544*, 246–249.
- [24] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9451–9452.
- [25] S. S. Wong, A. T. Woolley, E. Joselevich, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8557–8558.
- [26] A. Hirsch, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 1–65.
- [27] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 188–194.
- [28] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, *Science* **1996**, *273*, 483–487.
- [29] C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *322*, 237–241.
- [30] K. F. Kelly, I. W. Chiang, E. T. Mickelson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, X. Wang, G. E. Scuseria, C. Radloff, N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 445–450.
- [31] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4318–4322.
- [32] 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.
- [33] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4132–4136; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4002–4005.
- [34] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760–761.
- [35] 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.
- [36] V. Krstic, G. S. Duesberg, J. Muster, M. Burghard, S. Roth, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2338–2340.
- [37] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838–3839.
- [38] S. C. Tsang, J. J. Davis, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, Y. C. Leung, P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2579.
- [39] S. C. Tsang, Z. Guo, Y. K. Chen, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, T. W. Hambley, P. J. Sadler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2292–2294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2198–2200.
- [40] Z. Guo, P. J. Sadler, S. C. Tsang, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 701–703.
- [41] F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2036–2039; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1912–1915.
- [42] B. F. Erlanger, B.-X. Chen, M. Zhu, L. Brus, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 465–467.
- [43] Y. Sun, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5348–5349.
- [44] J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2890–2893.
- [45] A. Hirsch, *Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, New York, **1994**.
- [46] M. A. Hamon, M. E. Itkis, S. Niogi, T. Alvaraez, C. Kuper, M. Menon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11292–11293.
- [47] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, A. Strevens, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1091–1093.
- [48] 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.
- [49] J. N. Coleman, A. B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, B. Lahr, P. M. Ajayan, S. Roth, R. C. Barklie, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 213–216.
- [50] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 265–271.
- [51] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287–1289.
- [52] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **1998**, 347–348.
- [53] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1472–1475.
- [54] K. Matsui, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5682–5688.
- [55] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 202–205.
- [56] M. Wilson, P. A. Madden, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2101–2102.
- [57] B. W. Smith, M. Monthioux, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 31–36.
- [58] B. W. Smith, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 169–174.
- [59] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9673–9674.