

# Isolierte gebündelte Nanodrähte durch konsekutive Templatsynthese

Stefan Spange\*

### Stichwörter:

Leitfähige Materialien · Polymerisationen ·

Sol-Gel-Prozesse · Templatsynthesen ·

Wirt-Gast-Systeme · Zeolithe

Seit der Entdeckung von hexagonalem MCM-41<sup>[1]</sup> und verwandten Silicat-Materialien mit definiertem Porenradius<sup>[2]</sup> ist kaum eine Woche vergangen, ohne dass über eine neue Anwendung oder Modifikation dieser Materialien berichtet wurde. Die Internet-Suchmaschine Google findet derzeit mehr als 4000 Einträge zu MCM-41.

Es ist erstaunlich, wie die Phantasie und Experimentierkunst der Chemiker den Materialwissenschaften auf dem Gebiet der organisch-anorganischen Hybridmaterialien neue Impulse gibt: Ein Beispiel hierfür ist die gezielte Einführung von organischen funktionellen Gruppen im Inneren der MCM-41-Kanäle.<sup>[3]</sup> Die Palette reicht derzeit von photoschaltbarer Morphologiekontrolle durch *cis-trans*-Isomerisierung kovalent eingebauter Stilbeneinheiten<sup>[4]</sup> über gesteuerten Energietransfer zwischen intern immobilisierten Porphyrineinheiten<sup>[5]</sup> zu photoinduzierter reversibler Freisetzung von Gastmolekülen aus Cumarin-modifiziertem MCM-41.<sup>[6]</sup> Die Entwicklung von Festphasenkatalysatoren durch Immobilisierung in MCM-41-Kanälen ist zu einem eigenen Forschungsgebiet geworden: Die Zahl neuer wissenschaftlicher Originalarbeiten und Patente<sup>[7-10]</sup> explodiert geradezu.

Eine besonders wichtige Herausforderung ist die Synthese molekularer

Drähte aus elektrisch und photochemisch aktiven Verbindungen. Molekulare Drähte von definierter Länge, die genau zwischen zwei molekularen oder supramolekularen Polen platziert sind, müssen unter anderem vollständig nach außen isoliert sein, um „Kurzschlüsse“ durch Fehlkontaktierungen oder elektrische Interferenzen zu vermeiden.<sup>[11]</sup> Diese Einkapselung leitfähiger Polymere kann nach unterschiedlichen Strategien erfolgen.<sup>[11]</sup> Die Materialien, aus denen diese molekularen Drähte bestehen – dotiertes Polypyrrol, Polythiophen und Polyacetylen –, sind höchst oxidationsempfindlich,<sup>[12,13]</sup> sodass die Isolierung auch aus chemischen Gründen notwendig ist. Eine verblüffend einfache, aber elegante Strategie für die Lösung dieses Problems wurde kürzlich in zwei nahezu zeitgleich veröffentlichten Arbeiten beschrieben.<sup>[14,15]</sup> Um dieses Konzept besser einordnen und verstehen zu können, sollen kurz die drei grundsätzlichen Möglichkeiten dargestellt werden, die zur gezielten Einkapselung leitfähiger Polymere in mesoporösen Materialien zur Verfügung stehen:

1) Das bereits synthetisierte Polymer wird durch einen Sol-Gel-Prozess oder vernetzende Copolymerisation mit organischen Vinylmonomeren einkapselt. Solche Verfahren wurden für verschiedenartige organische Template entwickelt.<sup>[16,17]</sup> Sie sind jedoch für mesoporöse Materialien nur bedingt oder gar nicht anwendbar, da leitfähige Polymere im dotierten Zustand meist sehr schlecht löslich und chemisch extrem empfindlich sind, d. h. leicht mit Sauerstoff oder Wasser reagieren. Inwieweit solche Drähte auf Isolatoroberflächen bewegt, zwischen Polen geordnet und

dann durch chemische Prozesse nach außen isoliert und fixiert werden können, bleibt abzuwarten. Für halbleitende Polymere könnten jedoch Templatverfahren herangezogen werden.<sup>[18]</sup>

2) Das leitende Gastpolymer wird durch Polymerisation im isolierenden Wirt erzeugt.<sup>[19-26]</sup> Auf dem Gebiet der so genannten Wirt-Gast-Polymerisation herrschte in den letzten Jahren eine rege Forschungstätigkeit, die nicht nur die Synthese molekularer Drähte von Polypyrrol oder Polythiophen in anorganischen Wirten einschloss, sondern auch die richtungsweisenden Arbeiten von Bein und Mitarbeitern.<sup>[20]</sup> Diese Arbeiten haben die Entwicklung unterschiedlicher Verfahren inspiriert, die Polymere durch verschiedene Techniken direkt in anorganischen Wirten wie HY-Zeolithen oder MCM-41 generieren. Vinylmonomere können radikalisch,<sup>[20]</sup> mit immobilisierten Übergangsmetallkomplexen<sup>[21-23]</sup> oder kationisch<sup>[24]</sup> polymerisiert werden. Die Polymerisation von Anilin, Pyrrol oder Thiophen im anorganischen Wirt wird durch Redoxkatalysatoren eingeleitet, vorzugsweise durch  $\text{FeCl}_3$  oder immobilisierte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen.<sup>[20,25,26]</sup>

3) Die anorganische Isolatorschicht und das potenziell elektrisch leitfähige Polymer werden zeitgleich aufgebaut. Vor zwei Jahren unternahmen Aida et al. bereits einen ersten, vielversprechenden Versuch:<sup>[27]</sup> Substituierte Diacetylene wurden kovalent in MCM-41 eingebaut und durch thermisch induzierte Polymerisation in Polyenine überführt. Polyenine sind oft unlöslich und schwer zu charakterisieren,<sup>[27]</sup> sie sind ferner als Nanodrähte aufgrund der energetisch ungünstigen Bandlücken

[\*] Prof. Dr. S. Spange  
Institut für Chemie  
Technische Universität Chemnitz  
Straße der Nationen 62  
09111 Chemnitz (Deutschland)  
Fax: (+49) 371-531-1642  
E-mail: stefan.spange@chemie.  
tu-chemnitz.de

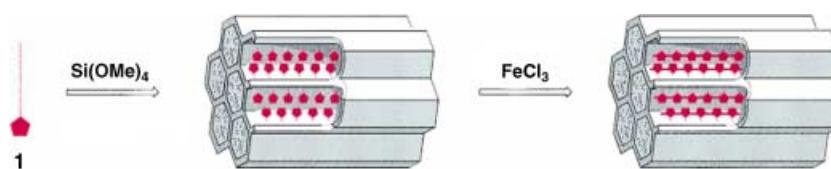
nur bedingt geeignet. Allerdings wurde wichtige konzeptionelle Pionierarbeit auf dem Gebiet organisch-anorganischer Hybridmaterialien geleistet.

Weg 3 ist besonders vielversprechend, da Löslichkeitsprobleme elektrisch leitfähiger Polymere und die graduell verlaufende Adsorption des Gastmonomers im anorganischen Wirt systematisch umgangen werden. Letztere führt oft zu einer breiteren Molmassenverteilung der eingeschlossenen Polymere oder zur Verstopfung der Nanoporen des Wirts,<sup>[24,25]</sup> da sich Polymerfraktionen bedingt durch die Katalysatordiffusion zuerst im Eingangsbereich der Nanoporen bilden.

Voraussetzung für die Synthese defektfreier Polymerketten, und damit bruchfreier molekularer Drähte, ist die regelmäßige und synergistische Bildung des Kanals mit monofunktionellen Monomerbausteinen im Hybridmaterial. Die zeitgleiche Bildung eines MCM-41-Gerüsts mit linear angeordneten, immobilisierten Gastmonomeren in ausgewogenem stöchiometrischem Verhältnis gelang kürzlich in zwei Arbeitsgruppen.

Die Gruppe um Aida<sup>[14]</sup> verwendete ein endständig *N*-Pyrrolyl-funktionalisiertes Templat als polymerisationsfähiges Monomer zusammen mit einem nicht polymerisationsfähigen Cotemplat (üblicherweise Dodecyltrimethylammoniumbromid) für die bekannte MCM-41-Gerüstsynthese mit Tetramethoxysilan im Sol-Gel-Verfahren. Nach der MCM-41-Bildung erfolgt die Polymerisation der immobilisierten Pyrroleinheiten zum eindimensionalen Polypyrroldraht mit  $\text{FeCl}_3$  (Abbildung 1). Eine nur geringfügige Modifizierung des Verfahrens erlaubt die Konstruktion von gerichteten zweidimensionalen Polypyrrolstrukturen. In einer morphologiekontrollierten Reaktion mit Didodecyltrimethylammoniumbromid als Cotemplat entstehen lamellare Silicatfilme.

Nahezu die gleiche Idee für die Synthese einer eindimensionalen Polymerstruktur hatten Li und Fuhrhop et al.<sup>[15]</sup> Sie verwendeten endständig (Thien-3-yl)-substituierte Trimethylammoniumsalze als Monomertemplate (Abbildung 2). Die Polymerisation der immobilisierten Thiopheneinheiten zum Polythiophen-Gastpolymer wurde wie im vorstehenden Beispiel mit  $\text{FeCl}_3$



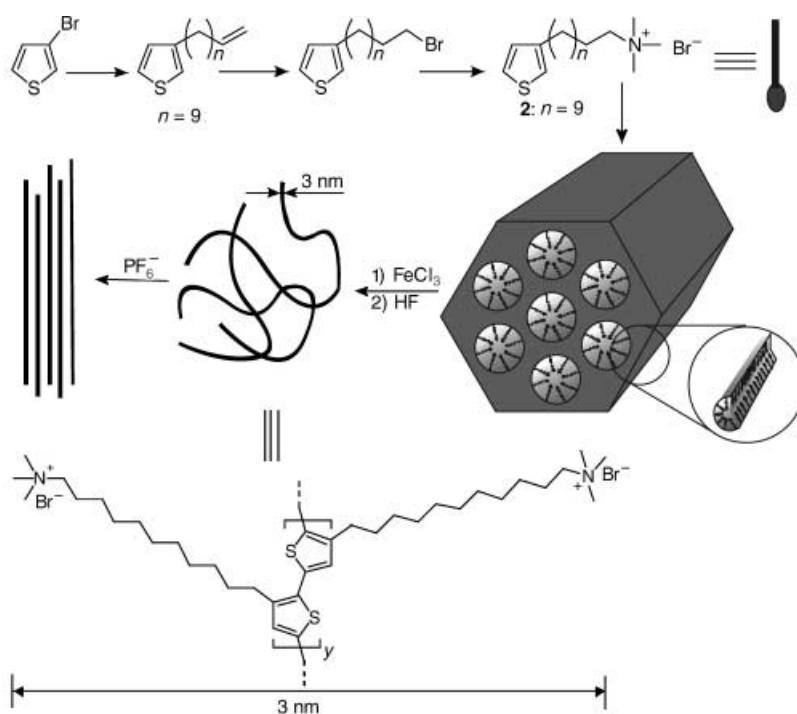
**Abbildung 1.** Templat-Sol-Gel-Synthese des Polypyrrol/MCM-41-Nanokomposit durch einen Sol-Gel-Prozess mit Tetramethoxysilan und 1-[2-(Pyrrol-1-yl)dodecyl]trimethylammonium- oder 1-[10-(Pyrrol-1-yl)decyl]trimethylammoniumbromid (1) gefolgt von Polymerisation der Pyrroleinheiten mit  $\text{FeCl}_3$ . Abbildung entnommen aus Lit. [14].

initiiert. Der Durchmesser der Kanäle beträgt genau 3 nm. Nach Entfernen der anorganischen Matrix mit HF können die eingekapselten Polymere dank der Löslichkeitsvermittelten Seitenketten auch in Lösung gut untersucht werden (siehe auch Lit. [18] sowie Lit. [24c] zur Charakterisierung von Polymeren in MCM-41). Auf diese Weise gelang die Synthese einer defektfreien Polythiophenkette von 100 nm Länge (ca. 330 Thiopheneinheiten).

In diesem Beispiel ist besonders gut zu sehen, wie die Natur des Gegenions die Konformation der  $\text{C}_{11}$ -Ketten mit endständigen Trimethylammoniumgruppen an den 2,2'-verknüpften Thiopheneinheiten bestimmt: Der Austausch des

solvatisierten Bromidions gegen das nicht nucleophile  $\text{PF}_6^-$  führt zu einer Ausrichtung des Kettenbündels (Abbildung 2).

Das Verfahren von Li und Fuhrhop<sup>[15]</sup> bietet zusätzlich die Möglichkeit, den MCM-41-Templateffekt bei der Synthese von potenziell elektronenleitenden wasserlöslichen Polymeren mit definierter Molmasse im Gramm-Maßstab zu nutzen. Damit verfügen die Materialwissenschaftler über eine vielversprechende Methode zur gezielten Immobilisierung von Membranen<sup>[28]</sup> oder porösen Filmen mit eingeschlossenen Drahtbündeln auf leitfähigen Kontakt mithilfe von Monomeren und Cotenplaten sowie gängiger MCM-41-



**Abbildung 2.** Synthese von Polythiophenketten in mesoporösem MCM-41: Das Templatmonomer Trimethyl[11-(thien-3-yl)undecyl]ammoniumbromid (2) wird in das MCM-41-Gerüst eingelagert (Abbildung 1) und mit  $\text{FeCl}_3$  polymerisiert. Durch Entfernen des anorganischen Wirts mit HF werden die Polymerketten freigesetzt. Austausch von  $\text{Br}^-$  gegen  $\text{PF}_6^-$ -Ionen führt zur Streckung und Assoziation der Polymerketten. Abbildung entnommen aus Lit. [15].

Synthesechemie. Anhand dieser Beispiele können Techniken zur Verknüpfung von Nanobausteinen mit molekularen Drähten studiert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von beiderseits endständig funktionalisierten Templaten, die sowohl die organische Monomereinheit als auch eine Trialkoxysilangruppe als potenzielle anorganische Komponente enthalten. Diese Strategie erfordert eine genaue Justierung der Reaktionsbedingungen, stellt jedoch einen möglichen Zugang zu leitfähigen molekularen Drähten mit isolierender Silicatschicht in Aussicht. Das beschriebene Konzept und die gezeigten Synthesemöglichkeiten sind wichtige Schritte auf dem Weg zu molekularen Drähten aus linear angeordneten Monomeren.

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [2] P. Behrens, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 729–732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 696–772.
- [3] T. Asefa, M. J. MacLachan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871.
- [4] M. Alvaro, B. Ferrer, H. García, *Chem. Commun.* **2003**, 2012–2013.
- [5] N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, *Nature* **2003**, *421*, 350–353.
- [6] H. Furukawa, T. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2001**, 2002–2003.
- [7] a) A. Corma, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 249–260; b) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- [8] G. Gerstberger, C. Palm, R. Anwander, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 997–1005.
- [9] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403–1419.

- [10] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 101–110.
- [11] a) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400; b) D. J. Cardin, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 553–563, zit. Lit.
- [12] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 361–381.
- [13] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611; d) A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475–8491.
- [14] M. Ikegami, K. Tajima, T. Aida, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2204–2207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2154–2157.
- [15] G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, H. Zhu, J.-H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3948–3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3818–3821.
- [16] N. R. B. Coleman, N. O'Sullivan, K. M. Ryan, T. A. Crowley, M. A. Morris, T. R. Spalding, D. C. Steytler, J. D. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7010–7016.
- [17] K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1010–1030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 980–999.
- [18] K. Kuroda, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2003**, 26–27.
- [19] K. Tajima, T. Aida, *Chem. Commun.* **2000**, 2399–2412, zit. Lit.
- [20] a) C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, *264*, 1757; b) C.-G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1109–1112; c) T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1737–1738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1692–1694; d) P. Enzel, T. Bein, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6270–6272; e) K. Moller, T. Bein, R. X. Fischer, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1841–1852; f) K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950–2963.
- [21] a) S. M. Ng, S. Ogino, T. Aida, K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 991–996; b) S. M. Ng, S. Ogino, T. Aida, K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 991–996; c) K. Kageyama, J.-i. Tamazawa, T. Aida, *Science* **1999**, 285, 2113–2115.
- [22] P. Lehmus, B. Rieger, *Science* **1999**, 285, 2081–2082.
- [23] a) R. Ramachandra Rao, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *Chem. Commun.* **1999**, 445; b) M. Weckhuysen, R. Ramachandra Rao, J. Pelgrims, R. A. Schoonheydt, P. Bodart, G. Debras, O. Collart, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2960–2970.
- [24] a) A. Gräser, S. Spange, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1814–1819; b) S. Spange, A. Gräser, P. Rehak, C. Jäger, M. Schulz, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 146–150; c) S. Spange, A. Gräser, H. Müller, Y. Zimmermann, P. Rehak, C. Jäger, H. Fuess, C. Baehtz, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3698–3708; d) S. Spange, A. Gräser, A. Huwe, F. Kremer, C. Tintemann, P. Behrens, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3722–3728.
- [25] A. Matsumoto, T. Kitajima, K. Tsutsumi, *Langmuir* **1999**, *15*, 7626–7631.
- [26] J. R. Choi, Y. Kim, M. Yoon, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1045–1048.
- [27] T. Aida, K. Tajima, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3919–3922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3803–3806.
- [28] T. Bein und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse, vorgestellt beim DFG-Abschlusskolloquium „Nanostrukturierte Wirt-Gast-Systeme“ in Berlin, Oktober 2002; siehe auch: *Host/Guest Systems on Nanoporous Crystals* (Hrsg.: F. Schüth), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.