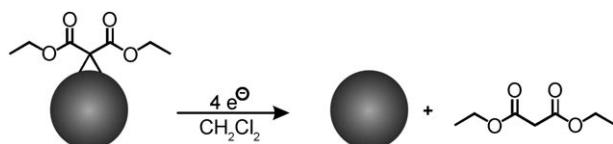


Reduktive Retro-Funktionalisierung einwandiger Kohlenstoff-nanoröhren**

Zois Syrgiannis, Benjamin Gebhardt, Christoph Dotzer, Frank Hauke, Ralf Graupner und Andreas Hirsch*

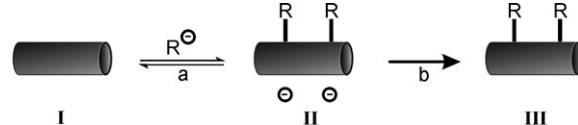
Die chemische Funktionalisierung von Fullerenen,^[1] Kohlenstoffnanoröhren^[2] und Graphen^[3] ist eine Voraussetzung für die Implementierung dieser synthetischen Kohlenstoff-allotrope in modernen Hochleistungsanwendungen. Unter diesem Blickwinkel wurden Additionsreaktionen am konjugierten π -System von Fullerenen und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) bereits ausführlich untersucht.^[1,2] Neben der Ermittlung der intrinsischen Eigenchaften dieser Kohlenstoffallotrope eröffnet die Oberflächenfunktionalisierung weitere Perspektiven wie 1) gestiegerte Löslichkeit, Verarbeitbarkeit und Funktionalität sowie 2) die Verknüpfung ihres Eigenschaftsprofils mit dem anderer Verbindungsklassen. Additionsreaktionen an das sp^2 -Kohlenstoff-Netzwerk führen immer zu sp^3 -hybridisierten Gerüstatomen und modulieren somit die Eigenschaften, in erster Linie die elektronische Struktur. Dies mag als Rückschritt angesehen werden, da gerade die elektronischen Eigenchaften der sp^2 -Allotrope in vielerlei Hinsicht einen Superlativ bilden.^[4] Nachdem die eingeführten Addenden ihre Funktionen in einer vorgegebenen Prozesskette erfüllt haben, können sie jedoch wieder entfernt werden, um so die ursprüngliche Struktur und die Eigenschaften der SWCNTs wiederherzustellen. Allerdings erfordert das Abspalten kovalent gebundener funktioneller Gruppen oftmals sehr hohe Temperaturen, was mit einer Vielzahl von Anwendungen nicht kompatibel ist.^[5] Dennoch sind aus der Fullerentchemie bereits milde Retro-Funktionalisierungsmethoden bekannt. Exemplarisch wären hier Retro-Diels-Alder-Reaktionen^[6] sowie durch Zwei-Elektronen-Reduktion des Kohlenstoffgerüsts eingeleitete Retro-Cyclopropanierungen^[7] (Retro-

Bingel-Reaktion, Schema 1) anzuführen. Im Fall der Retro-Prato-Reaktion erfolgt die Abspaltung des Pyrrolidinrings vom sp^2 -Kohlenstoffgerüst entweder unter Lewis-Säure-Katalyse oder unter Mikrowellenbestrahlung.^[8]



Schema 1. Retro-Cyclopropanierung von Fullerentmalonaten.^[7b]

Vor kurzem haben wir ein vielseitig einsetzbares Verfahren zur Seitenwandfunktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren entwickelt. Hierbei werden durch nucleophile Addition von Metallalkylverbindungen oder Metallamiden gebildete, negativ geladene $R_n^{+}SWCNT^{n-}$ -Spezies mit Sauerstoff zu den neutralen Derivaten $R_n^{+}SWCNT$ oxidiert (Schema 2).^[9]



Schema 2. Nucleophile Addition an SWCNTs: a) Addition von R^- an die Seitenwand von SWCNTs, b) Oxidation der geladenen Intermediate mit Sauerstoff.

Wie bei der Alkylierung von SWCNTs nach Billups,^[10] die auf der Birch-Reduktion von Kohlenstoffnanoröhren mit Na in flüssigem NH_3 und der Abspaltung mit Alkyliodiden beruht, hat auch die von uns beschriebene Reaktionssequenz den Vorteil der effektiven SWCNT-Entbündelung. Wegen der elektrostatischen Abstoßung der anionischen Intermediate ist eine gleichmäßige und einheitliche Funktionalisierung der vereinzelten Röhren möglich. Darüber hinaus konnten wir zeigen, dass beide Derivatisierungsverfahren eine Selektivität bezüglich der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit kleinem Durchmesser aufweisen.^[9b,11]

Im Folgenden berichten wir über eine wegweisende Entdeckung, die die Übertragbarkeit der Chemie der Fullerenen auf die Chemie der Kohlenstoffnanoröhren verdeutlicht: Wir betrachten die Reversibilität^[12] von Additionsreaktionen an der SWCNT-Seitenwand. Diese Reaktion stellt das Pendant zu der in Schema 1 gezeigten Retro-Funktionalisierung von C_60 dar. Unsere Annahme für eine analoge Defunktionali-

[*] Z. Syrgiannis, B. Gebhardt, C. Dotzer, Dr. F. Hauke, Prof. Dr. A. Hirsch
Department Chemie und Pharmazie sowie
Zentralinstitut für neue Materialien und Prozesstechnik (ZMP)
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-Mail: Hirsch@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-erlangen.de/department/andreas-hirsch.shtml>

Dr. R. Graupner
Technische Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
91054 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ unterstützt. Wir danken dem „Interdisciplinary Center for Molecular Materials“ (ICMM) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906819> zu finden.

sierung von alkylierten SWCNTs beruht auf der Reversibilität des primären Additionsschritts an SWCNTs (Schritt (a), Schema 2).

Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass der Funktionalisierungsgrad für nucleophile Additionen direkt mit der Menge an RLi korreliert, selbst wenn das Additionsreagens in großem Überschuss eingesetzt wird. Dies lässt sich mit unabhängigen Messverfahren wie Raman-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) belegen. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse für die Addition von Li-

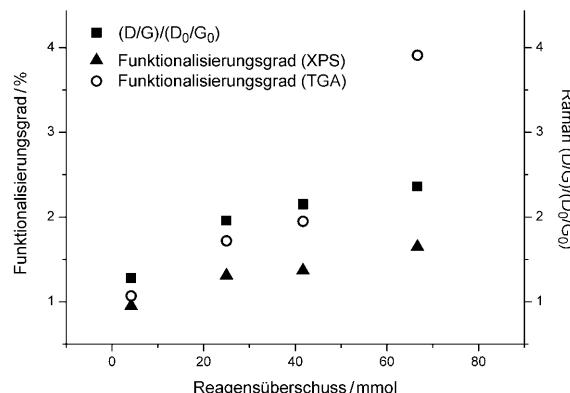


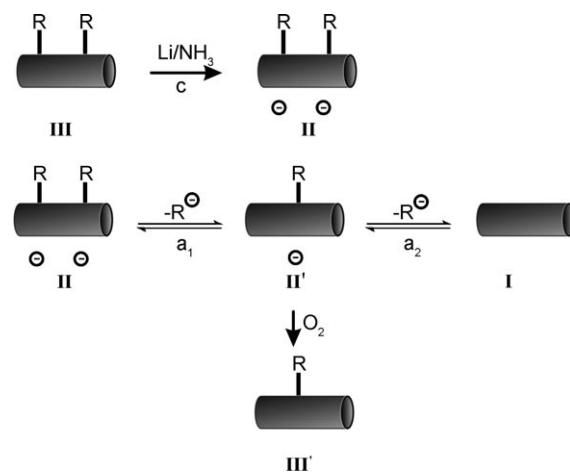
Abbildung 1. Vergleich des Funktionalisierungsgrads bei der Reaktion von SWCNTs mit Lithium-*n*-propylamid. Raman- (Abbildung S1), XPS- (Abbildung S2) und TG-Analysen (Abbildung S3).

thium-*n*-propylamid an HiPco-SWCNTs zusammengefasst (Details siehe die Hintergrundinformationen). Hierbei führt selbst ein 40-facher Überschuss an Amid nicht zu einer Sättigung des immer noch moderaten Funktionalisierungsgrads.

Diese Beobachtung ermutigte uns, die Existenz eines vorgelagerten Gleichgewichts anhand einer Reihe zusätzlicher Experimente zu belegen und die Möglichkeit einer Retro-Funktionalisierung an SWCNTs aufzuzeigen. Im Fall eines Gleichgewichts im Schritt (a) müsste es ausgehend von den negativ geladenen Intermediaten **II** auch in Abwesenheit des Nucleophils LiR zu einer entsprechenden Retro-Funktionalisierung kommen.

Aus diesem Grund wurden die Intermediate **II** durch Reduktion von *f*-(*n*-PrNH)_nSWCNT und *f*-(*n*Bu)_nSWCNT mit Li in flüssigem NH₃ (Schritt (c), Schema 3) hergestellt und anschließend mit Sauerstoff reoxidiert. Die aufgenommenen Raman-Spektren (Abbildung 2) belegen eine signifikante Intensitätsabnahme der D-Banden für die retrofunktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren *rf*-R_nSWCNTs (**III'**) im Vergleich zu den funktionalisierten Vorstufen *f*-R_nSWCNTs (**III**). Dies ist ein direkter Hinweis auf eine Defunktionalisierung der SWCNT-Seitenwände infolge der Reduktion.

Anhand einer weiteren Reaktionssequenz haben wir überprüft, inwieweit sich ein Substituent R im Sinne einer Umfunktionalisierung gegen einen anderen Substituenten R' austauschen lässt. Ein derartiger Austausch ist nur dann möglich, wenn der Schritt (a) in den Schemata 2–4 Teil eines Gleichgewichtsprozesses ist. Für diesen Zweck wurden



Schema 3. Reduktive Retro-Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren (R = *n*Bu, *n*-PrNH).

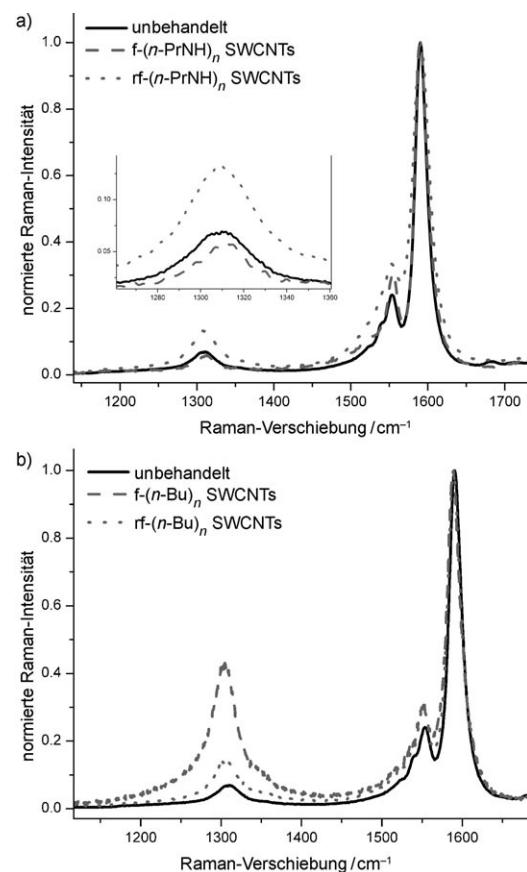
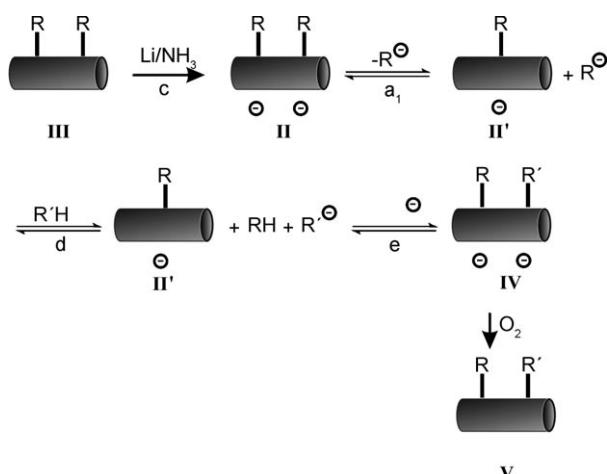


Abbildung 2. a) D- und G-Bande im Ausgangsmaterial, in *n*-PrNH-funktionalisierten SWCNTs (*f*-(*n*-PrNH)_nSWCNTs) und in geladenen *n*-PrNH-funktionalisierten Nanoröhren (*rf*-(*n*-PrNH)_nSWCNTs) nach Oxidation mit Sauerstoff. b) D- und G-Bande im Ausgangsmaterial, in *n*BuLi-funktionalisierten SWCNTs (*f*-(*n*Bu)_nSWCNTs) und in geladenen *n*BuLi-funktionalisierten Nanoröhren (*rf*-(*n*Bu)_nSWCNTs) nach Oxidation mit Sauerstoff. Anregungswellenlänge: 633 nm.

f-(*n*Bu)_nSWCNTs (**III**) durch eine Birch-Reduktion in die negativ geladenen Spezies **II** umgewandelt (Schema 4). Bei der anschließenden Zugabe von *n*-Propylamin sollte das in



Schema 4. Umfunktionalisierung $R \rightarrow R'$ ($R = nBu$; $R' = n-PrNH_2$) basierend auf der Deprotonierung von $n-PrNH_2$ durch intermedier gebildetes nBu^- bei der Reduktion nBu -funktionalisierter SWCNTs.

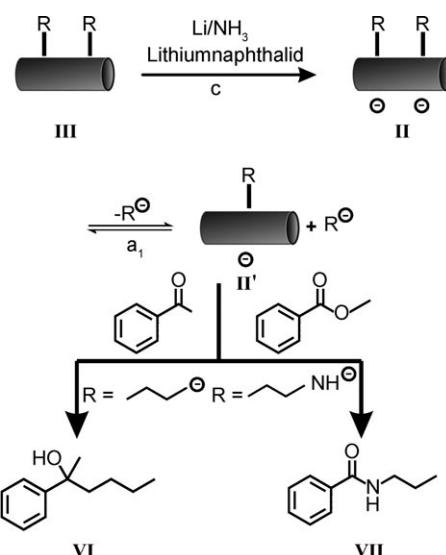
Schritt (a₁) erzeugte $nBuLi$ als stärkere Base in der Lage sein, das primäre Amin zu deprotonieren. Das dadurch entstehende Lithium- n -propylamid wäre somit Teil eines neuen Gleichgewichts (d) und würde im Folgeschritt (e) nucleophil an die SWCNT-Seitenwand addieren, wodurch gemischt funktionalisierte SWCNT-Derivate $mf\text{-}(R,R')_n\text{SWCNT}^-$ (**IV**) zugänglich wären.

Nach der Oxidation mit Sauerstoff, wurde die Probe ($mf\text{-}(R,R')_n\text{SWCNT}$, **V**) mit XPS und gekoppelter Thermo-gravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS) untersucht. In den XPS-Spektren lies sich das charakteristische N 1s-Signal für das Stickstoffatom des Aminosubstituenten eindeutig nachweisen (Abbildung S4), und bei der TG-MS-Analyse konnte das Massensignal des abgespaltenen $n-PrNH$ -Fragments (m/z 58) in einem Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C detektiert werden (Abbildung S5). Beide Methoden belegen zweifelsfrei das Vorhandensein eines kovalent gebundenen n -Propylamino-Substituenten im gemischt funktionalisierten Addukt **V** und bestätigen somit die Existenz des vorgelagerten Gleichgewichts (a₁).

Hierbei ist anzumerken, dass durch Birch-Reduktion des Ausgangsmaterials erhaltene anionische Nanoröhren nicht in der Lage sind, n -Propylamin zu deprotonieren, da es in einem entsprechenden Kontrollexperiment zu keiner Bildung von n -Propylamin-funktionalisierten SWCNTs kam. Demzufolge sind negativ geladene SWCNTs vergleichsweise schwache Basen. Diese Beobachtung deckt sich mit der geringen Basizität von Fulleriden (z. B. $pK_S = 5.7$ für $tBu-C_{60}^-$).^[13] Anionische Kohlenstoffnanoröhren sollten weitaus schwächere Basen sein als Fulleride, da 1) ihr Pyramidalisierungsgrad niedriger ist und 2) sie die negative Ladung in einem höheren Maß über das Kohlenstoffgerüst delokalisieren können.^[14]

Ein abschließender Beweis für die vorgeschlagene Retro-Funktionalisierung von SWCNTs konnte durch Abfangreaktionen mit verschiedenen Elektrophilen erbracht werden (Schema 5; Details in den Hintergrundinformationen).

Die Reduktion von $f\text{-}(nBu)_n\text{SWCNTs}$ und $f\text{-}(n-PrNH)_n\text{SWCNTs}$ mit Lithiumnaphthalid oder Li/NH_3 und die anschließende Addition von Acetophenon im Fall von f -



Schema 5. Mechanismus der Abfangreaktion: Negativ geladene SWCNT-Intermediate **II** und **II'** im Gleichgewicht (a₁) mit den freien Organolithiumspezies R^- . Anschließende Reaktion mit Acetophenon (für $R^- = nBu^-$) und Methylbenzoat (für $R^- = n-PrNH^-$).

$(nBu)_n\text{SWCNTs}$ bzw. Methylbenzoat im Fall von $f\text{-}(n-PrNH)_n\text{SWCNTs}$ führte zu den entsprechenden Abfangprodukten **VI** und **VII**. Diese Spezies ließen sich aus der Reaktionsmischung isolieren und eindeutig mithilfe von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachweisen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die nucleophile Addition an die Seitenwand von Kohlenstoffnanoröhren einen reversiblen Prozess darstellt. Die Voraussetzung hierfür ist, dass sich ein Überschuss an negativen Ladungen auf den Röhren befindet. Folglich lassen sich SWCNT-Derivate durch einfache Reduktion unter milden Bedingungen im Zuge einer Retro-Funktionalisierung leicht defunktionalisieren. Das vorliegende Gleichgewicht bildet ebenso die Grundlage für Umfunktionalisierungen an SWCNTs, in denen ein Teil der vorhandenen Addenden gegen weitere Funktionalitäten ausgetauscht werden kann. Dies eröffnet einen Zugang zu mehrfach funktionalisierten SWCNTs. Die Retro-Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren steht in enger Beziehung zu bekannten Reaktionen aus der Fullerencchemie wie der Retro-Bingel-Reaktion. In diesem Fall beruht die Retro-Funktionalisierung ebenfalls auf einer elektronischen Aufladung des Kohlenstoffgerüsts. Strukturanalysen der synthetischen Kohlenstoffallotropen haben gezeigt, dass der Pyramidalisierungsgrad der Kohlenstoffatome in der Reihe von Fullerenen über SWCNTs bis hin zum planaren Graphen abnimmt.^[14] Demnach sollte Graphen die geringste Reaktivität in Additionsreaktionen aufweisen, jedoch in der reduktiv induzierten Retro-Funktionalisierung die reaktivste Spezies darstellen. Eine derartige Untersuchung zu Additions- und Retro-Additionsreaktionen an der planaren π -Oberfläche von Graphen wird zurzeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Eingegangen am 3. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 31. März 2010

Stichwörter: Fullerene · Kohlenstoffallotrope · Kohlenstoffnanoröhren · Nucleophile Additionen · Retro-Funktionalisierung

- [1] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes—Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] a) A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1933–1939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853–1859; b) A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 193–237; c) D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136; d) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214–2230.
- [3] C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2457–2469.
- [4] a) X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643–3696; b) M. Burghard, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *58*, 1–109; c) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- [5] a) N. Martín, M. Altable, S. Filippone, A. Martín-Domenech, R. Martínez-Alvarez, M. Suárez, M. E. Plonska-Brzezinska, O. Lukyanova, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3840–3846; b) J. L. Delgado, F. Oswald, F. Cardinali, F. Langa, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3184–3188.
- [6] I. Lamparth, C. Maichle-Mössmer, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1755–1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1607–1609.
- [7] a) R. Kessinger, J. Crassous, A. Herrmann, M. Rüttimann, L. Echegoyen, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2022–2025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1919–1922; b) N. N. P. Moonen, C. Thilgen, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2000**, 335–336; c) Á. Herranz, C. T. Cox, Jr., L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5009–5012.
- [8] a) N. Martín, M. Altable, S. Filippone, A. Martín-Domenech, L. Echegoyen, C. M. Cardona, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 116–120; b) S. Filippone, M. I. Barroso, A. Martín-Domenech, S. Osuna, M. Sola, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5198–5206; c) I. Guryanov, A. Montelano Lopez, M. Carraro, T. Da Ros, G. Scorrano, M. Maggini, M. Prato, M. Bonchio, *Chem. Commun.* **2009**, 3940–3942; d) I. Guryanov, M. Toma Francesca, A. Montellano Lopez, M. Carraro, T. Da Ros, G. Angelini, E. D'Aurizio, A. Fontana, M. Maggini, M. Prato, M. Bonchio, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12837–12845.
- [9] a) R. Graupner, J. Abraham, D. Wunderlich, A. Vencelova, P. Lauffer, J. Roehrl, M. Hundhausen, L. Ley, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6683–6689; b) D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1607–1614; c) Z. Syrgiannis, F. Hauke, J. Roehrl, M. Hundhausen, R. Graupner, Y. Elemes, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2544–2550.
- [10] a) F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1257–1260; b) F. Liang, J. M. Beach, K. Kobashi, A. K. Sadana, Y. I. Vega-Cantu, J. M. Tour, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4764–4767; c) A. Mukherjee, R. Combs, J. Chattopadhyay, D. W. Abmayr, P. S. Engel, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7339–7343.
- [11] D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1493–1497.
- [12] Erste Hinweise auf eine Übertragbarkeit der katalytischen Defunktionalisierung, im Sinne einer Retro-Prato-Reaktion, von C₆₀ auf MWCNTs ergab: F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Munoz, S. Giordani, A. Diaz-Ortiz, S. Fillippone, G. Ruaro, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vazquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14580–14581.
- [13] P. J. Fagan, P. J. Krustic, D. H. Evans, S. A. Lerke, E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9697–9699.
- [14] a) Z. Chen, W. Thiel, A. Hirsch, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 93–97; b) S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105–1113.