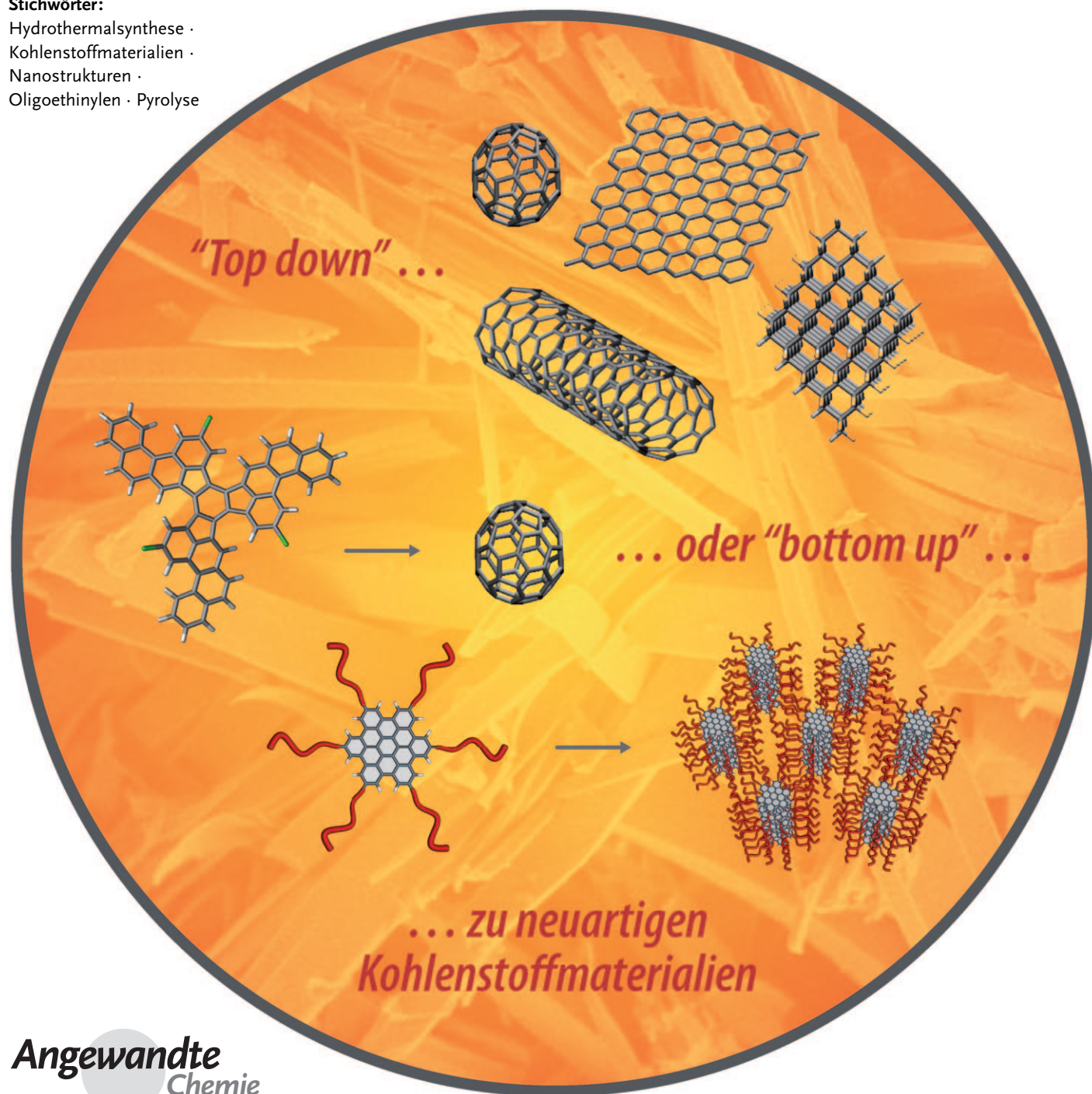


Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien aus molekularen Vorstufen

Tobias N. Hoheisel, Stephen Schrettl, Ruth Szilluweit und Holger Frauenrath*

Stichwörter:

Hydrothermalsynthese ·
Kohlenstoffmaterialien ·
Nanostrukturen ·
Oligoethinylen · Pyrolyse



Nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien, also Kohlenstoffe, die eine charakteristische Größe im Nanometerbereich sowie eine eventuell funktionalisierte Oberfläche aufweisen, spielen eine zentrale Rolle in vielen wissenschaftlichen Disziplinen. Erste Anwendungen finden derartige Materialien dabei unter anderem in Bereichen wie der Erforschung alternativer Energiequellen, leistungsfähiger Energiespeichermaterialien, nachhaltiger chemischer Technologien oder auch im Gebiet der organisch-elektronischen Materialien. Des Weiteren könnten diese Materialien mögliche Ansätze und Lösungen bieten, um dem voranschreitenden Verbrauch fossiler Brennstoffe und somit dem Klimawandel entgegenzusteuern. Ferner könnten nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien auch auf dem Gebiet der Mikroelektronik einen Durchbruch herbeiführen. Allerdings ist die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren für kohlenstoffreiche Materialien unabdingbar, die unter anderem Kontrolle über die Oberflächenchemie, die mesoskopische Struktur und die Mikrostruktur ermöglichen. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei die Synthese dieser Materialien aus wohldefinierten molekularen Vorstufen.

1. Einleitung

Aufgrund des reichhaltigen natürlichen Vorkommens von Kohlenstoff, seiner geringen Dichte und der hohen sowohl chemischen als auch thermischen Beständigkeit diverser Kohlenstoff-Allotrope finden kohlenstoffreiche Komponenten eine stetig wachsende Anwendung in preiswerten, leichten sowie langlebigen Hochleistungsmaterialien.^[1] Hervorzuheben sind hierbei nanostrukturierte Kohlenstoffstrukturen wie Fullere, Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) oder Kohlefasern, die in vielen Gebieten wie z.B. in der Erforschung neuartiger Energiequellen, effizienter Energiespeicherung, nachhaltiger chemischer Technologien sowie in der Herstellung von Hochleistungswerkstoffen oder organisch-elektronischen Materialien eingesetzt werden.^[2,3]

Die synthetisch zugänglichen nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien decken das gesamte Spektrum an Dimensionalitäten ab und reichen von „nulldimensionalen“ (Fullerene, Diamantcluster) über eindimensionale (CNTs, Diamantnanostäbchen) bis hin zu zweidimensionalen (Graphenschichten, Diamantnanoplättchen) und dreidimensionalen (nanokristalline Diamantfilme, Fullerite, CNT-Stricke) Strukturen.^[4] Außerdem wurden „invertierte“ Kohlenstoff-Nanostrukturen in Form von mesoporösem Kohlenstoff hergestellt.^[5] Diese Vielseitigkeit im Nanometerbereich bildet die Grundlage für ihre Verwendung als funktionelle Komponenten in diversen technischen Anwendungen. So wurde z.B. experimentell bewiesen, dass Aktivkohlenstoff ein vielversprechendes Speichermedium für Wasserstoff ist.^[6] Des Weiteren deuten neueste theoretische Studien darauf hin, dass Graphitderivate mit vergrößertem Schichtabstand, z.B. Interkalationsverbindungen, Wasserstoff mit einer Kapazität von bis zu 6.5 % (w/w) speichern könnten und somit den Anforderungen für industrielle Anwendungen genügen würden.^[7] Ferner werden Kohlenstoffmaterialien in wieder-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6645
2. „Klassische“ Methoden zur Herstellung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien	6646
3. Mehrstufige organische Synthesen molekularer kohlenstoffreicher Nanostrukturen	6648
4. Hydrothermalsynthese von Kohlenstoff-Nanostrukturen und Hybridmaterialien mit anorganischen Verbindungen	6652
5. Selbstorganisation und Pyrolyse kohlenstoffreicher molekularer Vorstufen	6654
6. Elektrochemische Carbonisierung perfluorierter Kohlenwasserstoffe	6657
7. Carbonisierung energiereicher Vorstufenmoleküle	6658
8. Fazit	6660

aufladbaren Lithiumionen-Batterien als Material für Insertionselektroden verwendet.^[8] Hierbei basiert die Einlagerung der Lithiumionen in die Kohlenstoffmatrix auf der reversiblen Bildung von Lithium-Kohlenstoff-Interkalationsverbindungen, wobei die Aufnahme von Lithium stark von der Kristallinität, der Mikrostruktur und der Morphologie des verwendeten Kohlenstoffmaterials abhängt.^[9–13] Darüber hinaus können nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien auch als aktive Katalysatorkomponente für bestimmte chemische Reaktionen genutzt werden. Diese „Carbon-only“-Katalysatoren bieten eine elegante Möglichkeit zur Herstellung von kosteneffizienten, nachhaltigen und umweltfreundlichen Katalysatoren.^[14–16] Auch in der Automobilindustrie und in der Luftfahrt finden Kohlenstoff-Nanostrukturen in faserverstärkten Kompositen eine breite Anwendung.^[17]

[*] S. Schrettl, Dr. R. Szilluweit, Prof. H. Frauenrath
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
Laboratory of Macromolecular and Organic Materials
EPFL – STI – IMX – LMOM
Building MXG, Station 12, 1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-693-5270
E-Mail: holger.frauenrath@epfl.ch
Homepage: <http://lmom.epfl.ch>
T. N. Hoheisel
ETH Zürich, Department of Materials (Schweiz)

Ferner wurde der Einsatz von Fullerenen und Kohlenstoff-Nanoröhren als aktive Komponenten in organisch-elektronischen Anwendungen und in nichtlinearen optischen Materialien untersucht.^[18] Schließlich wurden Nanokomposite aus Kohlenstoff und anorganischen Materialien erfolgreich in der Entwicklung von elektronischen Bauteilen, Sensoren oder Katalysatoren eingesetzt.^[19–31]

Die oben genannten Beispiele veranschaulichen die Bedeutung von Kohlenstoffmaterialien in den Materialwissenschaften und zugleich die Notwendigkeit, die Wechselwirkung von Gasen, Ionen oder Reaktanten mit der Kohlenstoffoberfläche im Detail zu untersuchen und den Elektronentransport in Kohlenstoff-basierten organischen Halbleitern zu verstehen. Dies erfordert unter anderem die Entwicklung neuer Herstellungsverfahren, die einen Zugang zu funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien eröffnen, wie z. B. nanostrukturierten Kohlenstoffen mit kontrollierter Morphologie, Oberflächenstruktur oder Oberflächenchemie. Solche funktionalisierten Derivate könnten außerdem eine breitere Anwendung dieser Materialien ermöglichen, da sie unter anderem Kontrolle über die supramolekulare Organisation der Nanostrukturen oder die Herstellung von stimulusresponsiven Materialien erlauben.

Die Entwicklung neuartiger Herstellungsverfahren für Kohlenstoffmaterialien könnte von vergleichsweise einfachen Bottom-up-Ansätzen profitieren, die zur Synthese von funktionellen, anorganischen, nanostrukturierten Materialien aus molekularen Vorstufen entwickelt wurden (Reaktionen in Salzsäuremelzen, solvothermale Prozesse oder Templatsynthesen).^[32] Tatsächlich wurde die Idee, molekulare Vorstufen zur

Präparation von „ungewöhnlichen“ Kohlenstoffen zu verwenden, bereits vor fast 20 Jahren geäußert.^[33,34] Das Ziel des vorliegenden Aufsatzes ist es daher, die Entwicklung dieses Forschungsgebiets von verschiedenen Seiten kritisch zu beleuchten. Zunächst werden die „klassischen“ Methoden vorgestellt, mit denen die bereits eingehend untersuchten Kohlenstoff-Nanostrukturen (Fullerene, CNT, Kohlefasern, Graphen und Nanodiamant) hergestellt werden, um im Folgenden als Maßstab für andere Herstellungsverfahren herangezogen zu werden. Im Anschluss an die „klassischen“ Methoden werden die derzeitigen Fortschritte der stufenweisen organischen Synthese von kohlenstoffreichen Molekülen, wie Fullerenen, Fullerenfragmenten, „acetylenischen Gerüsten“, Polyphenylen-Dendrimeren und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) diskutiert. Abschließen wird diesen Aufsatz eine detaillierte Zusammenstellung des derzeitigen Stands der Synthese von funktionellen nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien aus definierten molekularen Vorstufen wie Kohlenhydraten, PAKs oder Oligoethynylenen, um die Vor- und Nachteile dieser Methoden mit anderen Herstellungsverfahren zu vergleichen.

2. „Klassische“ Methoden zur Herstellung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien

2.1. Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhren

Der Startpunkt der rasanten Entwicklung von molekularen kohlenstoffhaltigen Nanostrukturen und nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien



Tobias Hoheisel studierte Chemie an der ETH Zürich. Sein Hauptinteresse galt hierbei der organischen Synthese sowie der biologischen und supramolekularen Chemie. Sein Studium beendete er mit einer Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Donald Hilvert (Novartis-Stipendium). Derzeit fertigt er seine Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Holger Frauenrath (EPFL) unter Mitbetreuung von Prof. Dieter Schlüter (ETH Zürich) über die Untersuchung von Oligoethinyl-funktionalisierten Amphiphilen als molekulare Vorstufen für kohlenstoffreiche Materialien an.



Ruth Szilluweit studierte Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Diplom 2005) und promovierte 2009 in der Arbeitsgruppe von Prof. Claudia Steinem an der Georg-August-Universität Göttingen mit einer Arbeit über Membranbiophysik. Zurzeit ist sie Postdoc in der Gruppe von Prof. Holger Frauenrath (EPFL) und beschäftigt sich mit der Bildung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien.



Stephen Schrettl wurde in München geboren und studierte Chemie an der Freien Universität Berlin. 2009 schloss er sein Studium mit einer Masterarbeit zum Thema „Nanostructured Carbon Materials from Amphiphilic Oligoethynylene Precursors“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Holger Frauenrath (damals ETH Zürich) ab. In seiner Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Holger Frauenrath (EPFL) liegt der Fokus auf der Synthese von molekularen Vorstufen für kohlenstoffreiche Materialien.



Holger Frauenrath promovierte 2001 bei Prof. Hartwig Höcker an der RWTH Aachen und absolvierte danach einen Forschungsaufenthalt bei Prof. Sam Stupp an der Northwestern University in Evanston (Feodor-Lynen-Stipendium der A.v.H.-Stiftung), bevor er zunächst an der Freien Universität Berlin (Emmy-Noether-Stipendium) und später an der ETH Zürich habilitierte (2009). Anschließend folgte er einem Ruf an die Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). Seine Forschung gilt der Synthese von Polymermaterialien, nanostrukturierten Kohlenstoffen und organisch-elektronischen Materialien durch Methoden der organischen Synthese, präparativen Polymerchemie, supramolekularen Chemie und Materialwissenschaften.

rierten Kohlenstoffmaterialien war die Entdeckung und Synthese von Fullerenen^[35–38] und einwandigen CNT.^[39–44] Dies leitete in den letzten zwei Jahrzehnten eine neue Epoche in der materialwissenschaftlichen Forschung sowie in der Nanotechnologie ein. Während die Fullerene eher zu den molekularen Strukturen zählen, nehmen die Kohlenstoff-Nanoröhren eine einzigartige Position zwischen *molekularen* Nanostrukturen und nanostrukturierten *Materialien* ein. Aufgrund ihrer ungewöhnlichen Kombination von Größe, Formanisotropie und Materialeigenschaften (hohe mechanische Zugfestigkeit/Stärke, Elastizität, eindimensionale elektrische Leitfähigkeit/Halbleitfähigkeit) sind die CNTs in den Fokus für diverse Anwendungen gelangt.^[41,45–47] Allerdings verhindern die hohen Produktionskosten von reinem Material bisher weitgehend ihre industrielle Anwendung. Ein Überblick über gängige Herstellungsmethoden wurde erst kürzlich publiziert.^[3] Zu diesen zählen Synthesen in elektrischen Lichtbögen,^[39,40,44,48–53] Laserablationstechniken,^[42,54–62] die oxidative Verbrennung einfacher molekularer Vorstufen^[63] und die chemische Gasphasenabscheidung (CVD).^[64–68] Ein bedeutender Nachteil der vergleichsweise einfachen physikalischen Methoden ist die Tatsache, dass die Produkte üblicherweise mit amorphem Material sowie mit Produkten mit strukturellen Defekten verunreinigt sind. Ferner schließen die äußerst drastischen Reaktionsbedingungen eine gleichzeitige chemische Funktionalisierung aus. Für Fullerene existieren zwar inzwischen etliche organisch-synthetische Methoden zur postpräparativen Funktionalisierung,^[69–71] diese lassen sich jedoch auf die chemisch äußerst stabilen Kohlenstoff-Nanoröhren nur schwer übertragen. Außerdem wird die praktische Umsetzung der Methoden zur Funktionalisierung von CNTs durch deren geringe Löslichkeit weiter erschwert.^[72,73] Zwar wurden mehrere Ansätze zur Aufreinigung und Funktionalisierung von CNTs publiziert,^[74–77] allerdings sind diese Prozesse oft mit strukturellen Veränderungen verbunden und erlauben nur wenig Kontrolle über die Selbstorganisation der erhaltenen Kohlenstoffspezies.^[73]

2.2. Graphen

Die Präparation von Graphen, also einer einzelnen Graphitschicht,^[78] verlieh der Forschung über nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien neuen Antrieb. Graphen stellt nicht nur die Erweiterung von nulldimensionalen (Fullerene) und eindimensionalen (CNTs) zu zweidimensionalen Kohlenstoffstrukturen dar (Abbildung 1); es ermöglicht auch die

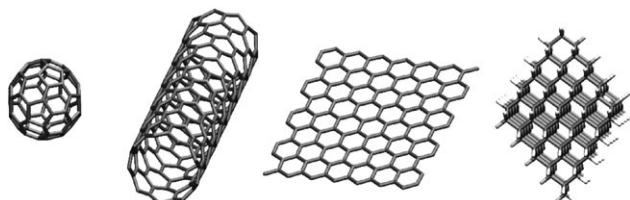


Abbildung 1. Beispiele für null-, ein- und zweidimensionale sp^2 -hybridisierte sowie für dreidimensionale sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff-Nanostrukturen: Fullerene, einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphen und Nanodiamanten.

gezielte Untersuchung der Eigenschaften einzelner Graphitschichten. Diese haben unter anderem eine außergewöhnlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[79] Ihre Ambipolarität erlaubt eine Veränderung des Fermi-Niveaus durch Anlegen einer Gate-Spannung,^[80] und Graphitschichten zeigten auch eine hohe Leistungsfähigkeit in Sensoranwendungen.^[81] Inzwischen wurde eine Vielzahl an Arbeiten zu Graphen und damit verwandten Themen veröffentlicht, die in einer Reihe von Übersichtsartikeln zusammengefasst wurden.^[80,82–85]

Die von Geim et al. entwickelte mechanische Exfoliation ermöglicht die Herstellung von Graphen mit höchster struktureller Perfektion.^[78,86] Hierbei lassen sich aus wenigen Schichten bestehende Produkte von dickeren Stapeln anhand ihrer Interferenz im optischen Mikroskop unterscheiden. Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie werden dann in einem zweiten Schritt einzelne Graphenschichten von Stapeln aus wenigen Graphenschichten differenziert. Durch diese Methode lassen sich zwar perfekte Graphenschichten herstellen, deren Qualität eine Untersuchung der physikalischen Eigenschaften erlaubt, allerdings ist das Verfahren ungeeignet für die Produktion im industriellen Maßstab. Alternativ lässt sich Graphen auch über chemische Gasphasenabscheidung von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen auf einer erhitzten Übergangsmetalloberfläche herstellen. Neben der Möglichkeit p- oder n-dotiertes Graphen durch den Einbau von Bor oder Stickstoff herzustellen,^[87] wurden auf diese Weise zentimetergroße Graphenschichten gewonnen.^[88] Allerdings lässt sich die Dicke des entstehenden Films nur schwer kontrollieren (Abbildung 2).^[89] Ein alternativer

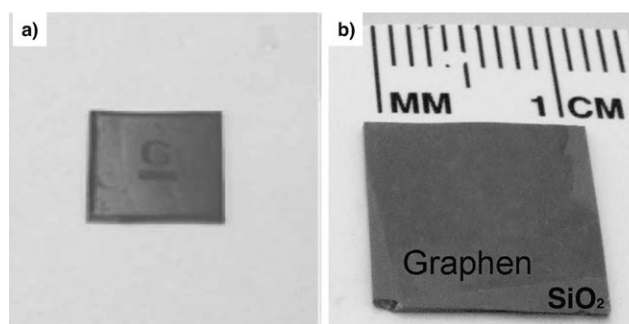


Abbildung 2. Einzelne Graphenschichten, die durch chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wurden. a) Beispiel für eine Graphenschicht mit Ausmaßen im Zentimeterbereich, die mithilfe eines Poly-(dimethylsiloxan)-Stempels auf eine SiO_2 -Oberfläche übertragen wurde.^[89] b) „Defektfreie“ Graphenschicht auf einer SiO_2 -Oberfläche. Hergestellt wurde diese durch CVD auf einer dünnen Kupferfolie.^[88] Wiedergabe mit Genehmigung von a) *Nature*; copyright 2009 Nature Publishing Group; b) *Science*; copyright 2009 American Association for the Advancement of Science.

Ansatz nach Hummers et al. basiert auf der Oxidation von Graphit in Lösung.^[90] Die anschließende Reduktion des entstandenen Graphitoxids in Gegenwart eines stabilisierenden Polymers^[91] oder bei erhöhtem pH-Wert des wässrigen Mediums^[92,93] ergibt eine kolloidale Suspension von Graphen, die für eine industrielle Verarbeitung gut geeignet ist.^[85] Jedoch weist das bei diesem Prozess erzeugte Graphen

strukturelle Defekte und somit auch schlechtere Eigenschaften auf, z. B. eine im Vergleich zu defektfreiem Graphen verringerte Ladungsträgerbeweglichkeit.^[83]

2.3. Kohlefasern und Nanodiamanten

Auch Kohlefasern zählen zu den nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien und werden im industriellen Bereich vielfach eingesetzt. Die bekannteste Herstellungsmethode basiert auf dem Verspinnen von Polyacrylnitril (PAN) zu Fasern, die anschließend einem dreistufigen thermischen Verfahren unterzogen werden (Stabilisierung bei 200–300 °C, Carbonisierung bei 1000–1700 °C und eventuelle Graphitisierung bei 2000–3000 °C).^[94–96] Seltener wird auch Petroleumpech anstelle von PAN zu Fasern versponnen. Die so produzierten Fasern haben eine geordnete innere Struktur, die der von mehrwandigen CNTs ähnelt, und eine äußere Hülle aus fehlgeordneten Graphitschichten mit einer Durchschnittrichtung parallel zur Faserachse. Während der Produktion können diverse Strukturdefekte entstehen, die die mechanischen Eigenschaften der Fasern beeinträchtigen.^[97] Alternativ lassen sich Kohlefasern auch durch Dehydrierung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen (1100 °C) in Gegenwart eines Metallkatalysators herstellen.^[98,99] Die so erhaltenen Fasern bestehen im Kern aus gestapelten „nanocones“, die wiederum von fehlgeordneten Graphitschichten mit einer Durchschnittrichtung parallel zur Faserachse umgeben sind (Abbildung 3).

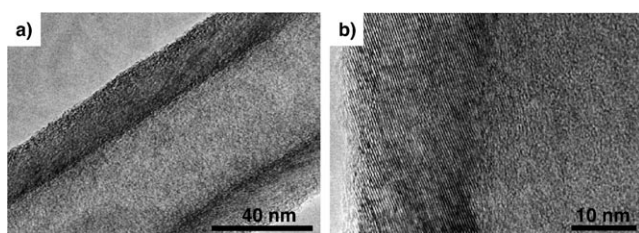


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von „vapor-grown“ Kohlefasern.^[98] Wiedergabe mit Genehmigung von *Compos. Sci. Technol.*; copyright 2007 Elsevier.

Kohlefasern sind wegen ihrer hohen Zugfestigkeit (3–7 GPa), ihres hohen Elastizitätsmoduls (200–500 Pa) und ihrer geringen Dichte (1.75–2.00 g cm⁻³) zu wichtigen Bestandteilen von faserverstärkten Nanokompositen geworden, die in der Automobilindustrie oder der Luft- und Raumfahrt eingesetzt werden.^[96,97] Allerdings muss auch hier berücksichtigt werden, dass, wie bei den CNTs, nur eine postsynthetische Funktionalisierung möglich ist und somit die Einsatzmöglichkeiten begrenzt sind.

Alle bisher vorgestellten Formen von Kohlenstoff-Nanostrukturen sind aus sp²-hybridisiertem Kohlenstoff aufgebaut. Demgegenüber bestehen Nanodiamanten aus sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen.^[100,101] Obwohl sie bereits Ende der 60er Jahre von einigen Wissenschaftlern in den USA und der ehemaligen UdSSR entdeckt wurden,^[102] gelangten Nanodiamanten erst im Laufe der letzten fünf Jahre in den

Fokus der Forschung. Hergestellt werden Nanodiamanten im technischen Maßstab durch Detonationssynthese, wobei eine sauerstoffarme Sprengstoffmischung (zum Beispiel TNT/Hexogen 3:2) in sauerstoffarmer Atmosphäre gezündet wird.^[103] Sind die Reaktionsbedingungen optimal gewählt, führt die unvollständige Verbrennung zu einer Ausbeute von 80 % Nanodiamant im Ruß. Dies entspricht einer Totalausbeute von 4–10 % bezogen auf die Ausgangsmaterialien. Nach mehreren Aufreinigungsschritten, z. B. der Abtrennung größerer Partikel durch Sieben, der oxidativen Behandlung mit Mineralsäuren zur Entfernung metallischer Unreinheiten und nicht diamantartigen Kohlenstoffmodifikationen sowie Perlmahlen, um Aggregate in ihre Bestandteile aufzubrechen, werden kolloidale Dispersionen von Nanodiamanten mit einer mittleren Größe von 5 nm erhalten.^[101,102] Durch Erhitzen oder Elektronenbestrahlung lassen sich die Diamantanopartikel in zwiebelartiges, graphitisches Material umwandeln. Daran zeigt sich das verschlungene Gleichgewicht zwischen sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoffnanostrukturen, das scheinbar erst ab einer Minimalgröße die Beobachtung von stabilen diamantartigen Strukturen unter Normalbedingungen zulässt. Aufgrund der Präparations- und Aufreinigungsmethoden weisen Nanodiamanten diverse Oberflächenfunktionalitäten auf (Carbonsäuren, Lactone, Ketone, Hydroxygruppen), die eine weitere direkte, aber unselektive Funktionalisierung erlauben.^[104] In neueren Studien fanden dotierte, funktionalisierte Nanodiamanten beispielsweise Anwendung als Fluoreszenzmarker in biologischen Fragestellungen.^[105] Mit ihrer Hilfe sollen Aufnahme- und Stoffwechselmechanismen untersucht werden.

2.4. Vor- und Nachteile der „klassischen“ Methoden

Zusammenfassend gewähren die beschriebenen physikalischen Methoden Zugang zu einer Vielzahl von nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien. Ein gravierender Nachteil dieser einfachen Herstellungsverfahren ist allerdings, dass Gemische verschiedener Kohlenstoff-Allotrope entstehen, die aufwändig gereinigt und getrennt werden müssen. Zudem ist kein Mittel zur Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit oder der Mikrostruktur der entstandenen Materialien vorhanden. Der größte Nachteil besteht jedoch darin, dass jegliche Funktionalisierung unter den Herstellungsbedingungen verloren geht und eine postsynthetische Funktionalisierung je nach Kohlenstoffmaterial sehr schwierig sein kann. Dies bietet Raum für die Entwicklung alternativer Bottom-up-Ansätze, die von definierten molekularen Vorstufen ausgehen.

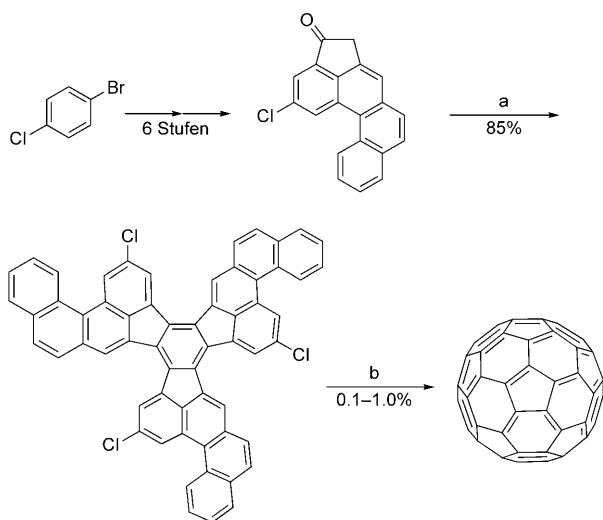
3. Mehrstufige organische Synthesen molekularer kohlenstoffreicher Nanostrukturen

Wegen der bereits erwähnten Schwierigkeiten sowie aufgrund von Hinweisen, dass die Herstellung von Fullerenen und CNTs über die „klassischen“ Methoden wahrscheinlich über molekulare Intermediate abläuft,^[106] entwickelten or-

ganische Chemiker mehrstufige Syntheseprotokolle für molekulare Kohlenstoff-Nanostrukturen.

3.1. Totalsynthese und Funktionalisierung von Fullerenen

In einer wegweisenden Arbeit veröffentlichten Scott und Mitarbeiter die Totalsynthese von C_{60} über komplexe polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit anschließender Vakuum-Pyrolyse (FVP; flash vacuum pyrolysis) (Schema 1).^[107–109] In einem alternativen Ansatz synthetisier-



Schema 1. Synthese des Buckminsterfullerens C_{60} durch Vakuum-Pyrolyse einer Polyarenvorstufe.^[109] Reaktionsbedingungen: a) $TiCl_4$, *o*-Dichlorbenzol; b) FVP, 1100 °C, 0.1 mm Hg.

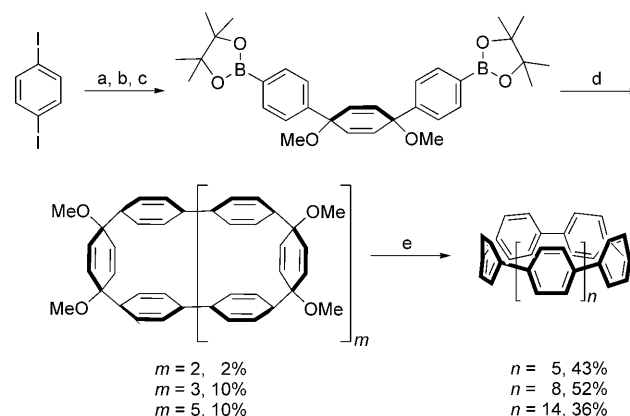
ten Tobe et al. gespannte dreidimensionale Oligoethinyl-Vorstufen, die im Massenspektrometer zu Fullerenen kollabierten.^[110,111] Auch diese bemerkenswerten Erfolge können allerdings nicht darüber hinwegtäuschen, dass mehrstufige Totalsynthesen extrem aufwändig und erheblich teurer als die physikalischen Methoden sind, die zum gleichen Ergebnis führen. Daher erscheint die organische Totalsynthese von Kohlenstoffmaterialien im großen Maßstab ungeeignet. Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben, wurde eine ganze Reihe von Methoden zur Funktionalisierung der Fullerene entwickelt,^[69–71] was die Bedeutung der stufenweisen organischen Synthese von funktionalisierten Fullerenderivaten ebenfalls fraglich erscheinen lässt.

3.2. Synthese von Fullerenfragmenten, aromatischen Gürteln und „ungewöhnlichen“ kohlenstoffreichen Molekülen

Die oben genannten Argumente gelten selbstverständlich nicht für kohlenstoffreiche Moleküle, die ausschließlich auf organisch-synthetischem Weg zugänglich sind. Zu diesen Strukturen zählen z.B. konjugierte Kohlenstoffgerüste definierter Größe, wie sp^2 -hybridisierte aromatische Makrocyclen und Gürtel, schalenförmige Moleküle oder ungewöhnliche,

auf acetylenischen Gerüsten basierende Moleküle, die sowohl für theoretische als auch organische Chemiker anspruchsvolle, aber auch faszinierende Ziele darstellen.^[112,113]

Konjugierte Kohlenstoffmakrocyclen repräsentieren die kürzeste Einheit von entweder Zickzack- oder Armchair-CNTs. Die Synthese solcher Verbindungen wurde bereits 1954^[114] erstmals angestrebt und wird auch gegenwärtig noch weiterentwickelt.^[112,115] Ein grundlegender Durchbruch gelang unlängst Bertozzi und Mitarbeitern mit der ersten Synthese dreier Abkömmlinge der $[n]$ -Paraphenylen-Makrocyclen, die formal einem Segment einer einwandigen Armchair-CNT entsprechen (Schema 2).^[116] Weiterhin waren

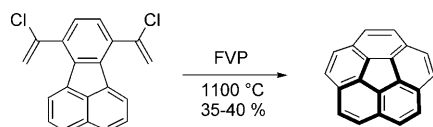


Schema 2. Synthese eines $[n]$ -Paraphenylen-Makrocyclus durch Bertozzi und Mitarbeiter.^[116] Reaktionsbedingungen: a) 1. $nBuLi$, THF, –78 °C, 2. Benzochinon; b) 1. NaH , THF, 0 °C, 2. MeI , 0 °C auf RT; c) 1. $nBuLi$, THF, –78 °C, 2. Isopropylpinacolborat, –78 °C; d) $[Pd(PPh_3)_4]$, Cs_2CO_3 , Toluol/Methanol (10:1), 80 °C; e) Lithiumnaphthalid, THF, –78 °C.

Bodwell und Mitarbeiter in der Lage, ein verbrücktes Tetrypyren auf einen bis dato unerreichten Winkel von 167° zu biegen und somit ein großes Segment einer einwandigen (8,8) Armchair-CNT herzustellen.^[117] Sehr viel weniger erfolgreich gestaltete sich die Synthese von $[n]$ -Cyclacenen, die Fragmente von Zickzack-CNTs repräsentieren. Gemeinsames Problem bei der Herstellung von Derivaten der $[n]$ -Cyclacene durch die Gruppen um Schlüter,^[118] Stoddart^[119,120] und Cory^[121,122] war die ausbleibende finale Aromatisierung der vielversprechenden partiell gesättigten Vorstufenmoleküle.^[112] Theoretische Studien weisen darauf hin, dass die stabilisierende Aromatisierungsenergie im Falle der $[n]$ -Cyclacene nicht ausreicht, um die hohe Ringspannung zu kompensieren.^[112,123] Die berechnete Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem reaktiven Triplettzustand ist sowohl für gerade als auch ungerade $[n]$ -Cyclacene niedrig, weshalb vorhergesagt wurde, dass diese Moleküle einen (Di)radikal-Charakter haben. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen einer Vorstufe des Gürtels eines C_{84} -Fullerens durch Schlüter, Stanger und Mitarbeiter wurden ungewöhnliche Umlagerungen beobachtet, die anstelle der erhofften vollständigen Aromatisierung stattfanden.^[124]

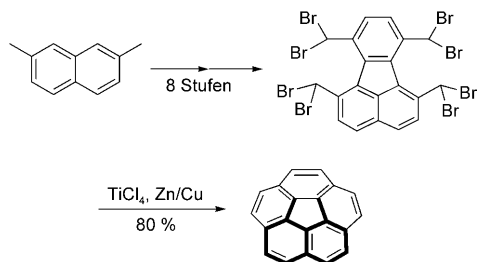
Lawton und Barth waren die Wegbereiter auf dem Gebiet der schalenförmigen Kohlenwasserstoffe und publizierten die

16-stufige Synthese von Corannulen als dem zentralen Vertreter dieser Substanzklasse ausgehend von Acenaphthen.^[125,126] Die Entdeckung der Fullere 1985^[35] verlieh der Forschung auf diesem Gebiet einen zusätzlichen Schub. Die zwei grundlegenden Ansätze zur Herstellung von Corannulen-Derivaten wurden erst kürzlich in Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[127,128] Scott und Mitarbeiter beschrieben erstmals die Verwendung der FVP zur Synthese von Corannulen ausgehend von substituierten Fluoranthen-Gerüsten.^[129–131] Unabhängig davon berichteten Siegel und Mitarbeiter kurz danach über die Umwandlung ähnlicher Vorstufenmoleküle zu Corannulen unter den Bedingungen der FVP.^[132] In einer ausführlichen Studie testeten Scott und Mitarbeiter diverse molekulare Vorstufen, wobei die FVP von Bis(1-chlorvinyl)fluoranthen die besten Ausbeuten von 35–40 % lieferte (Schema 3).^[131] Die Synthese durch FVP



Schema 3. FVP von Bis(1-chlorvinyl)fluoranthen.^[131]

schließt jedoch eine selektive Funktionalisierung aus, was die Entwicklung alternativer Synthesestrategien in Lösung anregte. In einem ersten Ansatz konnten Siegel und Mitarbeiter 2,5-Dimethylcorannulen synthetisieren.^[133] Ausgehend von kommerziell erhältlichem 2,7-Dimethylnaphthalen wurde auf einem optimierten Weg Corannulen über neun Stufen in einer Ausbeute von 19 % hergestellt (Schema 4).^[134] Rabideau und

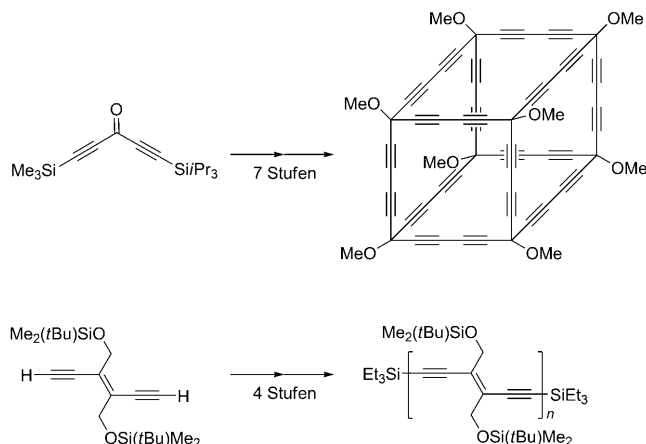


Schema 4. Synthese von Corannulen ausgehend von 2,7-Dimethylnaphthalin in Lösung durch Siegel und Mitarbeiter.^[134]

Mitarbeiter verfolgten gleichzeitig einen ähnlichen Ansatz,^[135] dessen optimierter Syntheseweg eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen erlaubte und somit die Synthese diverser substituierter Corannulene ermöglichte.^[127]

Diederich und Mitarbeiter versuchten die komplizierte mehrstufige Synthese molekularer Kohlenstoff-Nanostrukturen zu vereinfachen und begründeten damit das Gebiet der „acetylenischen Gerüste“,^[33,34] deren neueste Entwicklungen kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst

wurden.^[136] Basierend auf einem Bausatz aus kleinen kohlenstoffreichen Molekülen, z. B. (*E*)-1,2-Di(ethinyl)ethen, 1,1,2,2-Tetra(ethinyl)ethen oder ähnlichen Derivaten, werden große kohlenstoffreiche Moleküle aufgebaut (Schema 5).



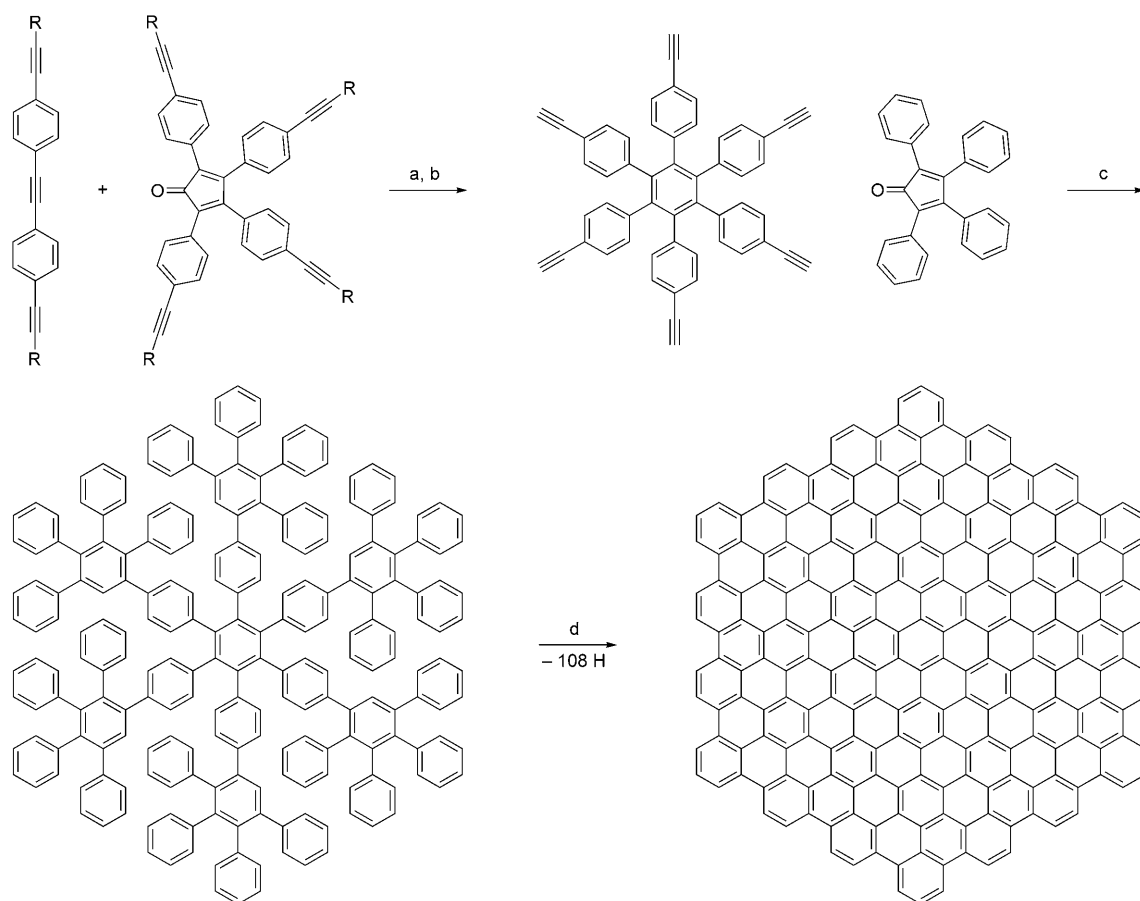
Schema 5. Beispiele für molekulare Kohlenstoffnanostrukturen nach Diederich und Mitarbeitern: Oligo(triacetylene) bis zum 24-mer,^[137] expandiertes Octamethoxycuban.^[138]

Mithilfe dieses Konzepts konnten beeindruckende Resultate erzielt werden, wie die Synthese eines 17,8 nm langen konjugierten Oligo(triacetylen),^[137] eines erweiterten Octamethoxycubans^[138] oder die eines [6]Radialens, in dem der perethinylierte Kern eine nahezu perfekte Sesselkonformation einnimmt.^[137,139] Diese Erfolge verdeutlichen das Potenzial des beschriebenen Konzepts. Die ursprüngliche Idee jedoch, neuartige Kohlenstoff-Materialien zu synthetisieren, wie z. B. neue Kohlenstoff-Allotrope,^[33,34] wurde auf diesem Wege bis heute noch nicht realisiert.^[113]

3.3. Synthese von Polyphenylen-Dendrimern und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Müllen und Mitarbeiter beschrieben die mehrstufige Synthese von Polyphenylen-Dendrimern durch Diels-Alder-Additionen von Acetylen-Derivaten an substituierte Tetraphenylcyclopentadienone, die mit Triisopropylsilyl(TIPS)-geschützten Acetyleneinheiten bestückt waren (Schema 6).^[140,141] Dieser Ansatz ermöglichte die Synthese riesiger Dendrimere, deren Größe mit Rasterkraftmikroskopie auf bis zu 5 nm ermittelt wurde. Diese Verbindungen stellen an und für sich schon monodisperse kohlenstoffreiche Nanostrukturen dar.^[142] Die Größe eines besonders großen Derivats wurde mithilfe der dynamischen Lichtstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie sogar auf 22 nm bestimmt.^[143]

Durch die anschließende Planarisierung der Moleküle durch oxidative Cyclodehydrierung wurden PAKs verschiedener Größe, Geometrie und Substitutionsmuster erhalten.^[144–146] Auf diesem Weg (Schema 6) wurden beispielsweise Kohlenstoff-Nanobänder^[147] oder auch ein großes monodi-



Schema 6. Synthesestrategie zur Herstellung von Polyphenylen-Dendrimern über wiederholte Diels-Alder-Addition und anschließende Planarisierung der Dendrimere. Reaktionsbedingungen: a) Ph_2O , 200 °C, 11 d, 72%; b) Bu_4NF , THF, RT, 89%; c) Ph_2O , 190 °C, 11 h, 89%; d) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, AlCl_3 , CS_2 , 30 °C. R = Triisopropylsilyl, OTf = Triflat.^[148]

sperses Graphenfragment bestehend aus 222 Kohlenstoffatomen hergestellt.^[147,148] Ferner wurden dreieckige PAKs mit Fünfringen in der Peripherie der Moleküle hergestellt. Der Versuch, aus diesen durch intramolekulare Cyclisierung schalenförmige Polyarene zu synthetisieren, misslang allerdings.^[149] In anderen Beispielen erlaubte die Geometrie der Polyphenylen-Dendrimere keine vollständige Planarisierung. In diesen Fällen schlugen die Autoren die Entstehung dreidimensionaler propellerförmiger Strukturen vor.^[150]

Einige einfachere Vertreter funktionalisierter PAKs wurden auf ihr Potenzial getestet, als Vorstufenmoleküle für nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien zu dienen. Auf diese soll in Abschnitt 5 detailliert eingegangen werden.

3.4. Reichweite und Grenzen der organisch-synthetischen Methoden

Die zuvor beschriebenen Methoden der organischen Synthese ermöglichten die Herstellung einer Vielzahl neuer und ungewöhnlicher kohlenstoffreicher Moleküle, die auf anderem Wege nicht zugänglich waren. Der schrittweise Aufbau erlaubt hierbei die kontinuierliche Kontrolle über die Struktur der Moleküle. Allerdings wurden in den beschrie-

benen Beispielen vielmehr *kohlenstoffreiche molekulare Nanostrukturen* als *nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien* hergestellt. Davon abgesehen sind die präparativen Ansätze zur Synthese von Molekülen oft mit vielen komplexen Synthesestufen verbunden, was eine Herstellung von Kohlenstoffmaterialien im großen Maßstab erschwert. Ein Vergleich der organischen Totalsynthesen mit den „klassischen“ Methoden (Abschnitt 2) zeigt, dass jede Methode ihre Vor- und Nachteile hat. Während die „klassischen“ Methoden einfach im großen Maßstab anzuwenden sind, ist eine Kontrolle über die entstehenden Strukturen nur in geringem Maß gewährt. Dagegen bietet die organische Totalsynthese maximale Kontrolle, ist aber wegen der vielen einzelnen Schritte nicht im großen Maßstab anwendbar. Ein idealer Ansatz würde sowohl die Kontrolle über die Morphologie der entstehenden Materialien erlauben als auch einfach umzusetzen sein. Gleichzeitig müsste er die Funktionalisierung der Produkte nach der Synthese oder schon während dieser zulassen. Aus diesen Gründen sollen in den folgenden Abschnitten Ansätze vorgestellt werden, die auf dem Einsatz einfacher und leicht zu synthetisierender, molekularer Vorstufen beruhen und die Herstellung größerer Mengen an funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien ermöglichen.

4. Hydrothermalsynthese von Kohlenstoff-Nanostrukturen und Hybridmaterialien mit anorganischen Verbindungen

Da aus den oben genannten Gründen sowohl die physikalischen Methoden als auch die organische Totalsynthese nur begrenzt geeignet sind, neuartige kohlenstoffreiche Materialien herzustellen, stellt sich die Frage, ob nicht aus dem reichhaltigen Erfahrungsschatz anderer Forschungsgebiete profitiert werden kann. So ist z. B. eine Vielzahl an Präparationsmethoden für funktionalisierte anorganische nanostrukturierte Materialien bekannt.^[32] Zu diesen zählen unter anderem die Synthese aus Salzschnmelzen, das Solvothermalverfahren oder Templatsynthesen, die sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von Detergentien zu (anisotropen) nanostrukturierten Materialien führen. Dies wirft die Frage auf, ob derartige, einfache „nasschemische“ Methoden auch auf die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien übertragbar sind.

4.1. Kohlenstoffnanokugeln aus Kohlenhydratvorstufen

Ein Beispiel eines solchen Verfahrens ist die milde hydrothermale Carbonisierung von molekularen Vorstufen wie Kohlenhydraten, die kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst wurde.^[151] Ursprünglich galt das Interesse dabei einem beschleunigten nichtkatalytischen Abbau von Cellulose in einem säurefreien hydrothermalen Prozess, der 1993 von Adschiri und Mitarbeitern publiziert wurde.^[152] Eines der dabei entstehenden Nebenprodukte wurde 1996 von Sakaki et al. als ein Gemisch dehydratisierter, aromatisierter Verbindungen identifiziert.^[153] Diese Entdeckung rückte das Hydrothermalverfahren als Mittel zur Gewinnung von nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien in den Fokus verschiedener Arbeitsgruppen. So veröffentlichten z. B. Huan und Mitarbeiter eine Methode zur Herstellung mikroporöser Kohlenstoff-Kugeln im Mikrometerbereich mit enger Größenverteilung aus Sucrose durch Hydrothermalsynthese bei 190 °C und anschließende thermische Behandlung bei 1000 °C oder 2500 °C in einer Argon-Atmosphäre.^[154,155]

Die vollständige Dehydratisierung der Kohlenhydrate, die gewissermaßen eine hydratisierte Form von Kohlenstoff darstellen, unter hydrothermalen Bedingungen kann als die Beschleunigung der natürlichen Umwandlung von Biomasse zu Öl, Kohle oder Diamant betrachtet werden. Allerdings darf nicht außer Acht gelassen werden, dass über den eigentlichen Mechanismus dieser Umwandlung wenig bekannt ist. Für die Bildung von Kohlenstoff-Kugeln mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich wurde eine Art von Emulsionspolymerisation als möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Beim Erhitzen dehydratisieren und polymerisieren benachbarte Zuckermoleküle in Polykondensationsreaktionen.^[155,156] Während des Prozesses entstehen dann vermutlich amphiphile Spezies, die unter Phasensegregation zu sphärischen Partikeln aggregieren, sobald die kritische Micellkonzentration erreicht ist. Nach der Nukleation wachsen die Micellen solange, bis die umgebende Lösung an Vorstufenmolekülen verarmt ist.

Um Kohlenstoff-Kugeln mit vorhersagbarem Durchmesser im Nano- oder Mikrometerbereich herzustellen, untersuchten Li und Sun die zeitliche Abhängigkeit des Wachstumsprozesses.^[156] Ihre Studien zeigten, dass je nach Reaktionszeit der Durchmesser der Kugeln von 200 bis 1500 nm variierte (Abbildung 4). Durch anschließendes Abscheiden

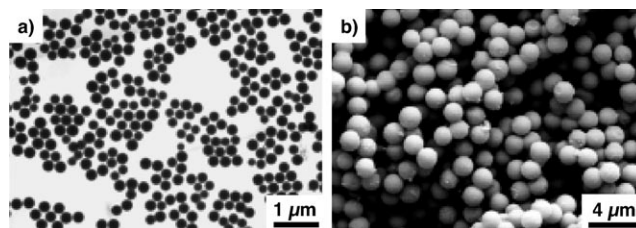


Abbildung 4. Kohlenstoff-Nanokugeln entstanden durch hydrothermale Carbonisierung von Glucose. Die Größe der Kugeln wurde durch die Reaktionszeit beeinflusst.^[156]

von Silber- oder Palladiumpartikeln auf der Oberfläche der Kugeln konnten Composite hergestellt werden. Auch eine Befüllung der Kohlenstoff-Kugeln mit Nanopartikeln aus Edelmetallen war möglich. Dazu wurde die Hydrothermalsynthese in Gegenwart von Silberkolloiden durchgeführt. Die anschließende Adsorption von Palladiumnanopartikeln führte zur Bildung von Nanostrukturen mit drei Schichten (Silber-Kohlenstoff-Palladium).

4.2. Anisometrische Kohlenstoff-Komposite mit anorganischen Materialien aus Kohlenhydraten und Übergangsmetallsalzen

Antonietti und Mitarbeiter fanden heraus, dass sich bei der hydrothermalen Behandlung von Kohlenhydraten in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen, entgegen den Ergebnissen in reiner wässriger Lösung, eindimensionale Hybridstrukturen bilden.^[157] Wurde z. B. Glucose oder Stärke in wässriger AgNO_3 -Lösung hydrothermal behandelt, so führte dies zur Bildung von Kohlenstoff-ummantelten Nanodrähten aus Silber, die mehrere Mikrometer lang waren und einen Durchmesser von 200–250 nm hatten (Abbildung 5). Sowohl offene als auch geschlossene Kohlenstoff-Nanodrähte wurden beobachtet. Durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen, z. B. der Temperatur, des Stärke/Silber-Verhältnisses oder der relativen Stärkekonzentration, ließ sich der Durch-

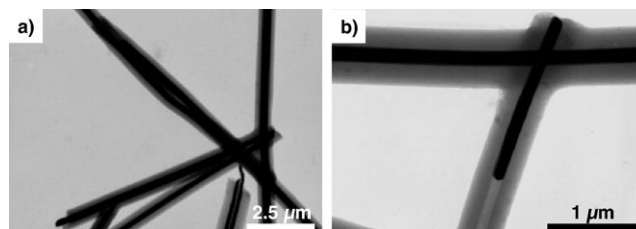


Abbildung 5. Kohlenstoff-ummantelte Nanodrähte aus Silber, synthetisiert durch hydrothermale Carbonisierung von Stärke (und anderen Glucosederivaten) in Gegenwart von AgNO_3 .^[157]

messer der Nanodrähte sowie das relative Größenverhältnis von Silber-Kern und Kohlenstoff-Hülle beeinflussen. Eine durch Mikrowellen beschleunigte Hydrothermalsynthese wurde von Yu et al. entwickelt,^[158] die so durch Carbonisierung von Sucrose in wässriger AgNO_3 -Lösung an den Enden geöffnete, mit Kohlenstoff ummantelte Silber-Nanodrähte mit einer Länge von 50 nm bis 2 μm erhielten.

Als möglicher Mechanismus für die Bildung von eindimensionalen Nanostrukturen wurde ein anisotropes Wachstum der anorganischen Kristalle postuliert, das unter hydrothermalen Bedingungen über eine orientierte Anlagerung verläuft.^[159] Um die Oberflächenenergie zu minimieren, bevorzugen die Kristalle Koaleszenz an energiereichen Grenzflächen. Zudem ist bekannt, dass die Anwesenheit von organischen Molekülen den Prozess des Kristallwachstums beeinflussen kann. So bestimmen z. B. in der Biomineralisation Detergentien oder Polymere, die an Nanopartikel adsorbiert sind, die Gestalt und Morphologie der entstehenden Kristalle. Die bevorzugte Adsorption organischer Moleküle an unterschiedliche Flächen anorganischer Kristallite verhindert das Kristallwachstum, die Aggregation sowie die Fusion der Nanopartikel in exakt diesen kristallographischen Richtungen und resultiert so in anisotropem Wachstum.^[160] Für die hydrothermale Carbonisierung wurde ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen. Die Stärkemoleküle sollen dabei während des Prozesses eine Gelmatrix bilden, die als strukturdirektierendes Element für das Wachstum von Silbernanodrähten fungiert, indem diese die Silbernanopartikel vororientiert.^[157]

4.3. Verwandte Carbonisierungsreaktionen unter Verwendung zusätzlicher strukturdirektierender Reagentien

2005 verwendeten Yu und Mitarbeiter Poly(vinylalkohol) (PVA) in ihren Studien als Kohlenstoffquelle und gleichzeitig strukturdirektierendes Element. In ihren Untersuchungen unterzogen sie PVA in Gegenwart von AgNO_3 dem Hydrothermalverfahren und erhielten so Kohlenstoff-ummantelte und über die Hülle vernetzte, mehrere Mikrometer lange Silber-Nanofasern.^[161] Obwohl diese Fasern zu Bündeln aggregierten, wiesen sie eine gewisse Flexibilität auf. Wurden der Reaktionsmischung zusätzlich Glucose-Derivate hinzugefügt, führte dies zur Bildung geradliniger, weniger verschlauerter Fasern (Abbildung 6).^[162] Bemerkenswerterweise

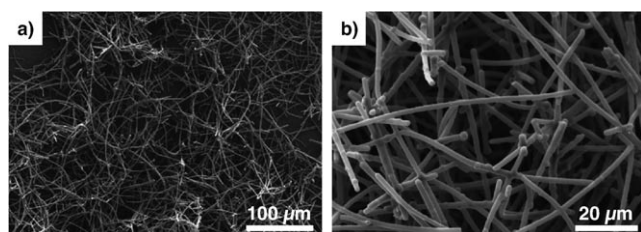


Abbildung 6. Hydrothermale Carbonisierung von Stärke in Gegenwart von PVA als strukturdirektierendem Element führt zur Bildung von Kohlenstoff-ummantelten Silberdrähten (Durchmesser: 1 μm).^[162] Wiedergabe mit Genehmigung von *Chem. Commun.*; copyright 2006 The Royal Chemical Society.

wurden bei Verwendung von Fructose als molekularer Vorstufe ausschließlich Kohlenstoff-Nanokugeln erhalten, während in einem hydrothermalen Prozess mit Sucrose sowohl die Bildung von Fasern als auch von Kugeln beobachtet wurde. Die Ergebnisse zeigen, wie groß der Einfluss der molekularen Vorstufe auf die sich bildende Struktur ist. Jedoch lassen sie sich mit keinem der vorgeschlagenen Mechanismen erklären und verdeutlichen somit ebenfalls, dass das Verständnis für die ablaufenden Prozesse verbessert werden muss.

In weiteren Arbeiten zeigten Yu und Mitarbeiter, dass sich der konzentriert ablaufende Prozess von Metallionenreduktion und Carbonisierung entkoppeln lässt.^[163] Hierfür verwendeten sie im ersten Schritt einer Synthese von Tellur-Nanokabeln Poly(vinylpyridin) (PVP) als stabilisierendes und strukturdirektierendes Reagens.^[164] In einem zweiten Schritt wurden die so erhaltenen Nanofasern durch einen hydrothermalen Prozess, in dem Glucose als Kohlenstoffquelle verwendet wurde, mit Kohlenstoff ummantelt. Die Dicke der Kohlenstoff-Hülle ließ sich durch die Reaktionszeit beeinflussen und zeigte, ähnlich der Entwicklung des Molekulargewichts bei Polykondensationsreaktionen, gegen Ende der Reaktion einen rapiden Zuwachs. Die hydrothermale Carbonisierung ermöglichte auch die Synthese Kohlenstoff-ummantelter Selenpartikel, wenn auch ohne einheitliche Struktur. Hierbei wurden Selenensäure und Stärke einem durch Mikrowellen unterstützten hydrothermalen Prozess unterzogen.^[165] Durch anschließendes Erhitzen der Probe auf 250 °C im Vakuum konnten der Selen-Kern entfernt und hohle Kohlenstoff-Kapseln mit Durchmessern im Mikrometerbereich erhalten werden.

Neben Polymeren wurden auch niedermolekulare Detergentien zur Strukturkontrolle in Hydrothermalsynthesen eingesetzt. Auf diesem Weg stellten Xu und Mitarbeiter z. B. Kohlenstoff/Kupfer-Nanofasern her, die bis zu 40 μm lang waren und einen Durchmesser von 80 bis 400 nm aufwiesen. Dabei wurden Hexamethylentetramin als Kohlenstoffquelle und Kupfersulfat als Kupferquelle in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) verwendet.^[166] Fang und Mitarbeiter untersuchten die Abhängigkeit der Morphologie von Silber/Kohlenstoff-Hybridnanopartikeln von der CTAB-Konzentration unter Verwendung von Silbernitrat und Ascorbinsäure als Vorstufenmolekülen.^[167] Bei geringen CTAB-Konzentrationen bildeten sich Kugeln, während bei höheren Detergentskonzentrationen Kabel entstanden. Mit einem ähnlichen Verfahren stellten Ma et al. aus Salicylsäure, Amidosulfonsäure und Silbernitrat in wässriger Lösung bis zu 180 μm lange Silber/Kohlenstoff-Nanofasern her.^[168]

4.4. Vor- und Nachteile hydrothormaler Prozesse

Die oben beschriebenen Beispiele zeigen, dass Hydrothermalverfahren einen einfachen und praktikablen Weg zu neuartigen Kohlenstoff-Nanostrukturen und entsprechenden Hybridmaterialien mit anorganischen Materialien bieten. Allerdings ist zu beachten, dass über den Mechanismus der Carbonisierung auf molekularer Ebene und der damit verbundenen Kontrolle über die entstehenden Strukturen wenig

bekannt ist. Um Kohlenstoffmaterialien mit vorhersagbarer Struktur in Hydrothermalverfahren zu synthetisieren, ist es unter anderem nötig, den Einfluss der strukturdirektierenden Elemente sowie den Mechanismus der Carbonisierung und der Bildung von Nanostrukturen aufzuklären. Spekuliert wird bisher, dass sich während des Prozesses amphiphile kohlenstoffreiche Intermediate bilden, die bei der Entstehung von Strukturen durch Aggregation eine tragende Rolle spielen. Aus diesen Gründen könnten die Synthese und die Selbstorganisation von definierten kohlenstoffreichen Vorstufenmolekülen sowie deren stufenweise Umwandlung in Kohlenstoffmaterialien helfen, die Mechanismen der Hydrothermal-synthese aufzuklären, und zugleich eine Möglichkeit zur Herstellung neuartiger Kohlenstoff-Nanostrukturen eröffnen. Auf den Stand der Forschung in diesem Bereich wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

5. Selbstorganisation und Pyrolyse kohlenstoffreicher molekularer Vorstufen

Angesichts der im vorigen Abschnitt beschriebenen Unklarheit über die während des Hydrothermalverfahrens ablaufenden Prozesse stellt die Selbstorganisation von definierten kohlenstoffreichen molekularen Vorstufen in nanostrukturierte Phasen und ihre anschließende Carbonisierung durch Pyrolyse einen praktikablen alternativen Ansatz zur Herstellung von Kohlenstoffmaterialien dar.^[169] Neben der Vorhersage der sich bildenden Strukturen ermöglicht dieses Konzept auch die Korrektur einer eventuell fehlerhaften Überstruktur vor deren Carbonisierung.

5.1. Selbstorganisation von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Einen in diesem Zusammenhang interessanten Ansatz verfolgten Müllen und Mitarbeiter mit der Untersuchung alkylierter PAKs. Diese Moleküle bilden in Substanz flüssigkristalline Phasen und in Lösung selbstorganisierte Nanostrukturen und wurden in diesen geordneten Phasen stufenweise pyrolysiert. Neben ihrem solubilisierenden Effekt spielten die Alkylsubstituenten vor allem eine entscheidende Rolle bei der supramolekularen Selbstorganisation dieser Derivate.^[170–172] Letztere sind wirkungsvolle Mesogene, da die Alkylketten eine Phasenseparation zwischen dem aromatischen Kern und der aliphatischen Peripherie induzieren und so zur Bildung von hexagonal-columnaren Phasen (HCPs) führen. Eine Veränderung der Alkylkettenlänge, ihrer Position oder ihres Aufbaus beeinflusste die Art der sich bildenden Phasen kaum. Die thermische Stabilität der Aggregate wurde allerdings stark von der Symmetrie der aromatischen Kernstruktur beeinflusst.^[172,173] Für viele Hexa-*peri*-hexabenzocoronon(HBC)-Derivate waren die gebildeten HCPs über einen großen Temperaturbereich stabil,^[170] für ein besonders großes PAK-Derivat sogar bis zu 550 °C.^[174]

Durch die Phasensegregation zwischen Alkylketten und aromatischen Kernen wird eine π - π -Stapelung des aromatischen Systems mit einem hohen Ordnungsgrad innerhalb der

so erhaltenen Stapel erreicht, was einen hohen Ladungstransfer entlang der Stapelachse ermöglicht. Diese Eigenschaften machen derartige Verbindungen zu interessanten Kandidaten für photovoltaische Bauteile oder organische Feldeffekt-Transistoren (OFETs).^[175,176] Für letztere Anwendung ist eine kantenbezogene Anlagerung der PAK-Moleküle, also eine Orientierung der Stapel parallel zur Substratoberfläche, erforderlich. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Techniken entwickelt, wobei Filme, die durch „Soft-Landing“-Massenspektrometrie hergestellt wurden, aufgrund ihrer hohen Kristallinität die besten Voraussetzungen mitbringen (Abbildung 7).^[177]

Aida und Mitarbeiter veröffentlichten einen alternativen, in Lösung durchgeführten Ansatz. Durch Selbstorganisation von amphiphilen HBC-Molekülen in THF erhielten sie kohlenstoffreiche Nanoröhren, die mehrere hundert Nanometer lang waren und einen einheitlichen Durchmesser von 20 nm hatten (Abbildung 8). Die Zugabe von Wasser resultierte

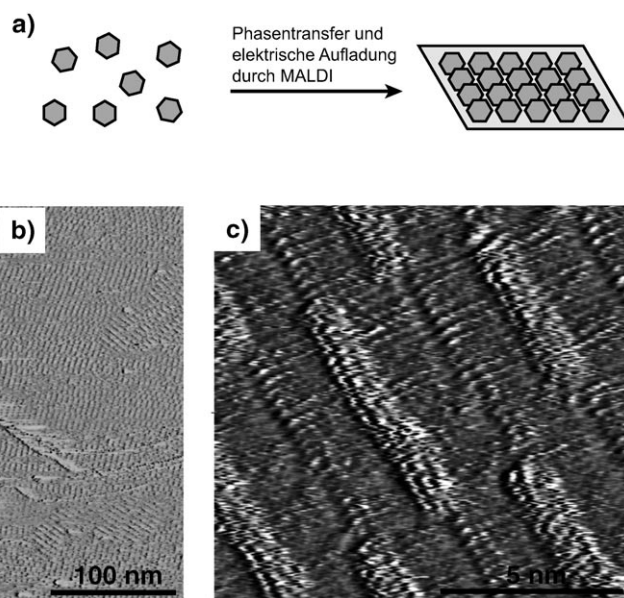


Abbildung 7. Oben: Herstellung hochkristalliner, monomolekularer Filme aus Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC) durch „Soft-Landing“-Massenspektrometrie. Unten: STM-Aufnahmen (Überblick und Vergrößerung) des entstandenen Films.^[177] Wiedergabe mit Genehmigung von *Nature Mater.*; copyright 2006 Nature Publishing Group.

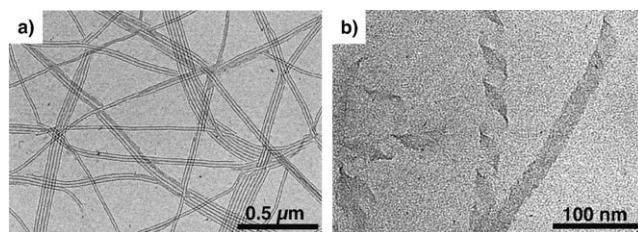
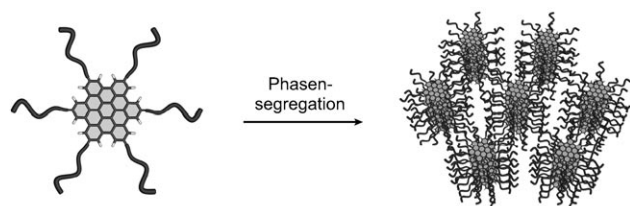


Abbildung 8. TEM-Aufnahmen von selbstorganisierten Aggregaten eines amphiphilen HBC-Derivats. a) In THF-Lösung wurden Röhren mit einheitlichem Durchmesser beobachtet. b) Durch Zugabe von Wasser bildeten sich sowohl Helices als auch Röhren.^[178] Wiedergabe mit Genehmigung von *Science*; copyright 2004 American Association for the Advancement of Science.

sowohl in der Bildung von Helices als auch von Röhren. Daher vermuteten die Autoren, dass die Amphiphile sich zu helicalen bandartigen Strukturen organisieren, die durch ein Aufrollen zu Röhren zusammenwachsen.^[178] Systematische Untersuchungen dieses Systems durch Jin, Fukushima, Aida und Mitarbeiter führten zur Identifizierung von Strukturparametern, die zusätzlich zur Amphiphilie der Moleküle einen Einfluss auf die Selbstorganisation ausüben. Der wichtigste Parameter ist hierbei die Desymmetrierung der Moleküle; so führte der Einbau zweier Phenylringe auf einer Seite des Moleküls zu einer zuverlässigen π - π -Stapelung und zur Bildung stabiler helicaler Strukturen.^[179]

5.2. Pyrolyse von einfachen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in geordneten Phasen

Ausgehend von Polyphenylen-Dendrimeren niedrigerer Generationsstufe sind HBCs einfach zugänglich, und insbesondere die alkylierten Derivate aggregieren zuverlässig zu HCPs. Diese Eigenschaften machen sie zu idealen Vorstufenmolekülen für nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien durch milde Pyrolyseverfahren (Schema 7).^[180] So stellten z. B. Müllen und Mitarbeiter ausgehend von Hexakis(dodecyl)-HBC in einem zweistufigen Temperaturprotokoll Koh-



Schema 7. Scheibenförmiges Hexakis(dodecyl)-HBC bildet hexagonal-columnare Phasen, die bis 400 °C stabil sind.

lenstoff-Nanokugeln als auch bambusartige Fasern und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (Abbildung 9a–d). Sowohl die gewählte Oberfläche (z. B. Quarz oder Glimmer) als auch die Pyrolysetemperatur beeinflussten dabei die Morphologie der gebildeten Strukturen. So wurden z. B. auf Quarz bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C Mikrokugeln und Nanoröhren mit quadratischer Grundfläche beobachtet, während die gleiche Reaktion bei 650 °C zur Bildung von torusförmigen Nanoteilchen führte.^[181]

Müllen und Mitarbeiter nutzten ferner die Neigung von HBC-Derivaten aus, sich auf Glas oder Aluminiumoxid kantenbezogen auszurichten, um durch eine templatunterstützte Pyrolyse Kohlenstoff-Nanostrukturen mit maßgeschneiderter mesoskopischer Morphologie und neuartiger Kohlenstoff-Mikrostruktur herzustellen.^[182] Hierfür wurde eine Lösung von Hexakis(4-dodecylphenyl)-HBCs in einer makroporösen Aluminiumoxidmembran dispergiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels waren die Poren des Templates mit einem dünnen Film der HBC-Derivate überzogen, die dichtgepackte, parallel zum Porenverlauf ausgerichtete Stapel bildeten. Die Pyrolyse erfolgte dann wie bereits zuvor beschrieben nach einem zweistufigen Temperaturprotokoll. Zunächst wurde zur Stabilisierung der supramolekularen Struktur auf 400–650 °C erhitzt. Im weiteren Verlauf der Reaktion wurde die Temperatur auf 900 °C erhöht, wobei die Moleküle carbonisiert wurden. Nach Entfernung des Templates mit wässriger NaOH-Lösung wurden CNTs mit einer ungewöhnlichen, ziegelartigen Struktur erhalten. Die Röhrenwände waren aus 20 nm dicken, graphitischen Schichten aufgebaut, die senkrecht zur Röhrenachse orientiert waren (Abbildung 9e–g). Die Bedeutung der supramolekularen Organisation der Moleküle vor der Pyrolyse zeigte sich anhand der Tatsache, dass die CNTs aus ungeordneten Graphenschichten bestanden, wenn eine gleichartig vorbereitete Probe direkt auf 900 °C erhitzt wurde.^[183] In ähnlichen Versuchen wurden Diethinyl-substituierte Tetraarylcyclopenta-

lenstoff-Nanostrukturen her. Im ersten Schritt der Synthese wurde die Probe auf 400 °C erhitzt. Diese Temperatur liegt noch unterhalb der Isotropisierungstemperatur, ist aber hoch genug, um eine partielle Spaltung der Alkylketten hervorzurufen und so zur Bildung eines größeren Netzwerks von PAK-Strukturen zu führen. Diese Strukturen bilden eine neue diskotische Mesophase, die bis 600 °C stabil ist. Nach dieser Vorbehandlung wurde die eigentliche Pyrolyse in einem zweiten Schritt bei 800 °C für 24 h durchgeführt. Während dieses Prozesses bildeten sich sowohl

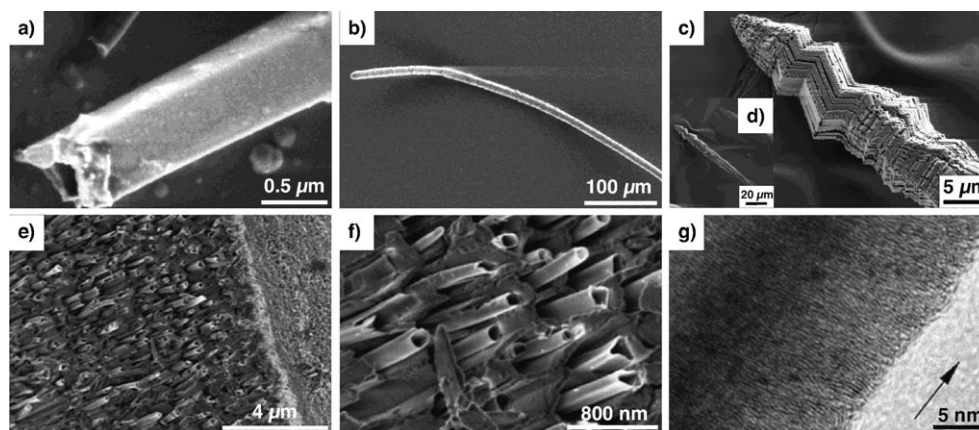


Abbildung 9. Kohlenstoffnanostrukturen, hergestellt durch Pyrolyse von HBC-Derivaten. a) Hohle Nanoröhren, b) bambusartige Kohlefasern und c, d) zickzackförmige Kohlenstoffstrukturen, die mehrere Millimeter lang waren, wurden nach Pyrolyse von Hexakis(dodecyl)-HBC in der Mesophase erhalten.^[181] e, f) Bei der Pyrolyse von Hexakis(4-dodecylphenyl)-HBC in einem Aluminiumoxidtemplat wurden hauptsächlich an den Enden geöffnete CNTs beobachtet. Die Wände dieser CNTs bestanden aus Graphenschichten, die senkrecht zur Röhrenachse orientiert waren.^[183] Wiedergabe von (a–d) mit Genehmigung von *J. Am. Chem. Soc.*; copyright 2002 American Chemical Society.

dienone als Vorstufenmoleküle unter Verwendung von Aluminiumoxid als Templat schrittweise in poröse CNTs umgewandelt. Hierzu wurden die gelösten Moleküle auf die Templatoberfläche gegeben und nach Verdampfen des Lösungsmittels auf 200 °C erhitzt, um eine homogene Verteilung der Moleküle in den Poren sicherzustellen. Nach Pyrolyse bei 600 °C und anschließender Entfernung des Templats wurden hochporöse CNTs erhalten.^[184]

Der entscheidende Einfluss des Templats auf die Morphologie der Materialien zeigt sich, wenn das bereits oben erwähnte Hexakis(4-dodecylphenyl)-HBC in einem inversen Silicaopal anstelle von porösem Aluminiumoxid als Templat pyrolysiert wird. In diesem Fall wurden nach Entfernung des Templats Nanopartikel statt Nanoröhren erhalten. Wurde alkyliertes Diethinyl-substituiertes Tetraarylcyclopentadienon im gleichen Templat als molekulare Vorstufe verwendet, führte dies zur Bildung kugelförmiger Strukturen bei 350 °C. Im Verlauf der anschließenden Pyrolyse bei 600 °C entstanden poröse Kohlenstoff-Nanopartikel.^[185]

5.3. Pyrolyse übergangsmetallhaltiger Vorstufenmoleküle

In einer wegweisenden Publikation beschrieben Kroto und Mitarbeiter den Einfluss verschiedener Übergangsmetallkatalysatoren auf die Bildung von CNTs durch Pyrolyse von Acetylen.^[186] Hierbei erzielten sie die besten Ergebnisse mit $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{10}]$. Vollhardt und Mitarbeiter erweiterten diesen Ansatz, indem sie Tetraphenyldehydro[20]annulen mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ komplexierten und so den Katalysator in die Vorstufe integrierten. Durch Pyrolyse der so erhaltenen Verbindung bei 800 °C isolierten sie große Mengen an Kohlenstoff-Nanozwiebeln sowie mehrwandige CNTs.^[187]

Auf ähnliche Weise stellten Bunz und Mitarbeiter durch Detonationssynthese eines Ferrocen-haltigen Dehydro[18]annulens Kohlenstoff-Nanozwiebeln her. In diesen Umwandlungen war die supramolekulare Vororganisation der Moleküle essenziell, da nur einkristalline Proben, in denen die Acetylen-Kohlenstoffatome in Van-der-Waals-Kontakt miteinander standen, das gewünschte kohlenstoffreiche Material lieferten.^[188] Dass neben den komplexen Dehydroannulenen auch einfache Moleküle als Vorstufe für die Herstellung ähnlicher Kohlenstoffmaterialien in katalysatorunterstützten Pyrolysen dienen können, wurde von Vollhardt und Mitarbeitern gezeigt. Sie versetzten Tolan mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und erhitzen den entstandenen Komplex auf 650 °C. Als Resultat erhielten sie Kohlenstoff-Nanoröhren in großer Ausbeute (Abbildung 10). Interessanterweise führte ein Überschuss an Tolan oder die Zugabe von Hexaphenylbenzol zur Bildung der gleichen Nanostrukturen. Die Autoren vermuteten daher, dass der Prozess mit einer Cyclotrimerisierung des Übergangsmetallkomplexes beginnt.^[189]

Die Komplexierung von PAKs mit Cobalt-Katalysatoren wurde mit Hexakis(1-dodecylethinyl)-HBC und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ realisiert, wobei die eigentliche Komplexierung über die Acetylenreste des HBC-Derivats erfolgte. Nach erstem Erhitzen auf 250 °C fand die Pyrolyse bei 600 °C, 800 °C oder 1000 °C statt. Unter den letzten beiden Reaktionsbedingun-

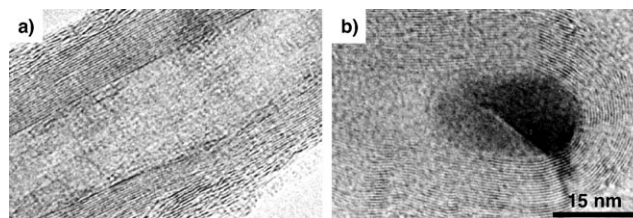


Abbildung 10. Erhitzen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8](\text{PhC}_2\text{Ph})$ auf 650 °C führte zu mehrwandigen CNTs in großer Ausbeute. Mitunter enthielten die Spitzen kleine Cobaltkristalle.^[189]

gen bildeten sich Nanopartikel mit bambusartiger Struktur. Wurde die Pyrolyse über einen längeren Zeitraum bei 600 °C durchgeführt, führte dies zur Bildung von Kohlenstoff-Nanoröhren.^[190] In einer umfangreichen Studie synthetisierten Müllen und Mitarbeiter eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen kohlenstoffreicher Vorstufenmoleküle – wie HBC-Derivaten, Hexaphenylbenzolderivaten, Thiophenderivaten, großen PAKs und auch linearen oder sternförmigen Oligo(phenylenethynylenen) – und variierten bei der entsprechenden Pyrolyse die Temperatur.^[191] Alle mit Cobalt komplexierten PAKs bildeten unter den Pyrolysebedingungen mehrwandige CNTs, wobei sich die Ausbeute über den Cobalt-Gehalt steuern ließ. Wurden die PAKs mit einer ähnlichen Ruthenium-haltigen Verbindung komplexiert und pyrolysiert, so bildeten sich ausschließlich Kohlenstoff-Nanostäbchen. Diese unterschiedlichen Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss des Übergangsmetalls auf die entstehenden Kohlenstoffstrukturen. Zusätzlich wurde auch eine Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur beobachtet. So bildeten sich aus verzweigtem 1,3,5-Tris(phenylethinyl)benzol bei der Pyrolyse bei 700 °C kugelförmige Kohlenstoffmaterialien, während bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 850 °C Stäbchen erhalten wurden.^[191]

5.4. Pyrolyse heteroaromatischer Verbindungen

Die Pyrolyse heteroaromatischer Verbindungen ermöglicht die Synthese kohlenstoffreicher Materialien, die mit Heteroatomen dotiert sind. Auf diesem Weg stellten Müllen und Mitarbeiter stickstoffhaltige, gebogene CNTs her. Als Vorstufenmoleküle verwendeten sie mit Cobalt komplexiertes Phthalocyanin, um dann eine Pyrolyse bei 800 °C oder 1000 °C durchzuführen. Der Stickstoffgehalt der Produkte änderte sich dabei invers mit der Pyrolysetemperatur.^[192]

Die Templatpyrolyse von *tert*-Butylnaphthalocyaninatonickel, das wie HBC-Derivate zur Stapelung zu säulenförmigen Überstrukturen neigt, in makroporösem Aluminiumoxid führte zur Bildung von CNTs, die nach Entfernung des Templats isoliert wurden. Im ersten Schritt wurde die Probe auf 400 °C erhitzt, um die *tert*-Butyl-Gruppen abzuspalten. Die eigentliche Pyrolyse fand dann bei 600 °C statt. Wie schon bei der zuvor beschriebenen Templatpyrolyse von PAKs waren die Graphitschichten der Wände senkrecht zur Röhrenachse orientiert. In diesen Schichten konnte die Einlagerung kleiner Nickelkristalle nachgewiesen werden.^[193]

Ähnlich zu der Herstellung von Kohlefasern aus Polyacrylnitril lassen sich Polymere als Vorstufen unter Erhaltung ihrer mesoskopischen Struktur zur Herstellung nanostrukturierter Kohlenstoffmaterialien in der Übergangsmetall-katalysierten Pyrolyse einsetzen. Zum Beispiel synthetisierten Jang und Yoon Nanopartikel bestehend aus Polypyrrol (PPy) mit einem Durchmesser von 62 nm durch Emulsionspolymerisation von Pyrrol mit FeCl_3 .^[194] In der anschließenden Pyrolyse bei 800 °C entstanden graphitische Nanopartikel, die aufgrund des interkalierten $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetisch waren (Abbildung 11 a,b). In einer weiteren Studie wurde Pyrrol mit-

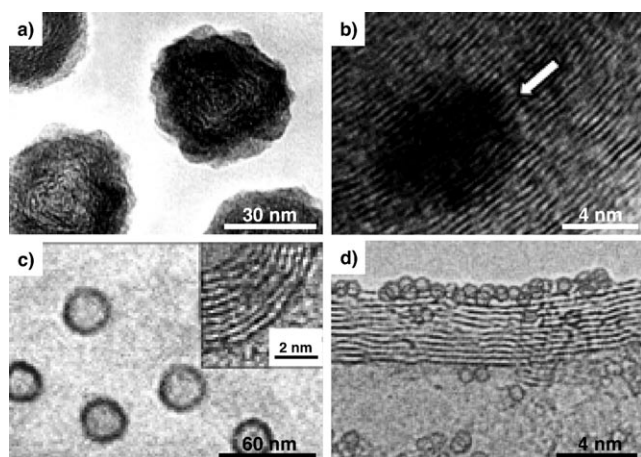


Abbildung 11. a,b) TEM-Aufnahmen magnetischer Kohlenstoffnanopartikel, hergestellt durch Pyrolyse von 62 nm großen PPy-Nanopartikeln. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde in die Schichtstruktur der porösen Kohlenstoffpartikel eingelagert (siehe weißer Pfeil) (b).^[194] c) TEM-Aufnahme einer hohlen Kohlenstoff-Nanokugel nach Pyrolyse von 33 nm großen hohlen PPy-Nanopartikeln. Die Vergrößerung zeigt die Schichtstruktur der Hülle.^[195] d) Fullere, hergestellt durch Pyrolyse einer PPy-Vorstufe mit einem Durchmesser von 2 nm auf einer mehrwandigen CNT. Die abgebildete mehrwandige CNT wurde der Probe zur Verbesserung des Kontrasts zugesetzt.^[196] Wiedergabe von (c) mit Genehmigung von *Chem. Commun.*; copyright 2006 The Royal Chemical Society.

hilfe von CuCl_2 zu PPy-Nanopartikeln polymerisiert, die in Alkohol löslich waren.^[195] Durch erneute Zugabe von Pyrrol und FeCl_3 bildete sich um die Partikel eine Hülle aus vernetztem unlöslichem PPy. Die so erhaltenen Partikel hatten einen Durchmesser von 33 nm. Anschließend wurde der Kern der Partikel durch Methanolyse entfernt und die hohlen Kugeln dann bei 1000 °C pyrolysiert. So entstanden hohle Kohlenstoff-Kapseln, die aus Graphitschichten aufgebaut waren (Abbildung 11 c).

Des Weiteren konnten Jang und Oh zeigen, dass sich mit demselben Ansatz Nanostrukturen herstellen lassen, die aus einer einzelnen Graphitschicht bestehen. Hierfür pyrolysierten sie bei 950 °C Partikel der PPy-Vorstufe, die einen Durchmesser von nur 2 nm aufwiesen. Als Ergebnis beobachteten sie eine Mischung von Fullerenstrukturen, die zum größten Teil aus C_{60} bestanden. Die Ausbeute ließ sich durch Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1100 °C von 18 % auf 24 % steigern (Abbildung 11 d).^[196]

PPy-Nanoröhren konnten schließlich durch Gasphasenabscheidungs-polymerisation in einem Aluminiumoxidtem-

plat hergestellt werden, das mit FeCl_3 behandelt wurde. Nach Pyrolyse bei 1000 °C oder 2000 °C und Entfernung des Templats konnten so CNTs beobachtet werden, die aus parallel zur Faserachse orientierten Graphitschichten aufgebaut waren.^[197] In einem ähnlichen Ansatz, der in Lösung durchgeführt wurde, verwendeten Shang und Mitarbeiter faserartige Aggregate der anionischen Form von Methylorange (Natrium-4-[4-(dimethylamino)phenyldiazo]phenylsulfonat) und FeCl_3 als ein reaktives, selbstabbauendes Impftemplat.^[198] Die daraus entstandenen PPy-Nanoröhren wurden bei 900 °C pyrolysiert und in stickstoffdotierte CNTs umgewandelt.

5.5. Vor- und Nachteile der Pyrolyse kohlenstoffreicher Vorstufenmoleküle

Wie in den oben beschriebenen Beispielen gezeigt, ist die Selbstorganisation und anschließende Pyrolyse von molekularen Vorstufen eine vergleichsweise einfache Methode zur Herstellung neuer Kohlenstoffmaterialien. Während dieses Prozesses wird die Morphologie der sich bildenden Strukturen maßgeblich durch die vor der Pyrolyse stattfindende Selbstorganisation beeinflusst. Allerdings sind die mit HBC-Derivaten realisierbaren Strukturen aufgrund ihrer Neigung zur $\pi\text{-}\pi$ -Stapelung, die gegenüber anderen intermolekularen Wechselwirkungen dominiert, fast ausschließlich auf columnare Aggregate beschränkt. Da der aromatische Kern dieser Moleküle nicht nur die Antriebskraft zur Bildung von Aggregaten, sondern auch die Kohlenstoffquelle darstellt, lassen sich durch Pyrolyse hauptsächlich eindimensionale (röhren- oder stäbchenförmige) Kohlenstoffmaterialien erhalten. Obwohl sich die Synthese von HBC-Vorstufen relativ einfach gestaltet und in größerem Maßstab durchführbar ist, weist auch diese Methode Nachteile auf. Beispielsweise sind für die Pyrolyse der Aggregate immer noch sehr hohe Temperaturen notwendig, was selbst bei der Übergangsmetall-katalysierten Pyrolyse den Einbau funktioneller Gruppen unmöglich macht. Letztendlich ist diese Methode somit nur begrenzt zur Herstellung funktionalisierter Kohlenstoffmaterialien einsetzbar.

6. Elektrochemische Carbonisierung perfluorierter Kohlenwasserstoffe

Im Unterschied zu den in Abschnitt 2 beschriebenen „klassischen“ Methoden basiert die in Abschnitt 5 vorgestellte Pyrolyse kohlenstoffreicher molekularer Vorstufen auf der supramolekularen Vororganisation der Moleküle und erlaubt so die Vorhersage der sich bildenden Strukturen. Allerdings ist die eigentliche Pyrolyse mit drastischen Reaktionsbedingungen verbunden. Ein anderer Ansatz zur Synthese von Kohlenstoffmaterialien ist die elektrochemische Carbonisierung molekularer Vorstufen mithilfe von Amalgamverbindungen. Ähnlich zu den „klassischen“ Methoden lässt dieser Ansatz keinerlei Kontrolle über die gebildeten Strukturen zu, aber er lässt sich bei Raumtemperatur anwenden.^[199] So konnte z. B. Poly(tetrafluorethylen) (PTFE)

erfolgreich durch Verwendung von Amalgamverbindungen oder elektrochemisch in Elektrolytlösung carbonisiert werden. Das entstandene Material wies einen hohen Anteil an sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen auf.^[199,200] Die Carbonisierung hochorientierter PTFE-Filme mit Lithium- oder Natriumamalgam resultierte in der Bildung von körnigen Kohlenstoff-Filmen. AFM-Aufnahmen bestätigten, dass die Filme die gerippte Struktur der Vorstufenfilme teilweise beibehielten. Auch wurden gasförmige, niedermolekulare Perfluoralkane unter Verwendung von Alkalimetallamalgamverbindungen carbonisiert. Die Morphologie sowie die Mikrostruktur der dabei entstandenen Kohlenstoff-Filme wurde allerdings nicht näher charakterisiert.^[201] Ein 1 µm dicker Film aus Kohlenstoff, der vermutlich eine Acetylen-reiche Struktur enthielt, wurde mithilfe einer Opferanode aus Magnesium hergestellt. TEM-Messungen zeigten, dass hierbei die Kristallinität der PTFE-Vorstufen komplett zerstört wurde.^[202] Durch anschließendes Erhitzen des Films auf 600 °C oder 800 °C kombiniert mit Elektronenbestrahlung in einem Transmissionselektronenmikroskop wurden schließlich CNTs erhalten.^[203,204] Die Anwendung dieses Ansatzes bleibt trotz aller Bemühungen und Erfolge limitiert, da zum einen nur perfluorierte Kohlenwasserstoffe als Vorstufenmoleküle in Frage kommen, zum anderen keinerlei strukturelle Kontrolle gegeben ist. Außerdem bleibt eine Unverträglichkeit mit den meisten funktionellen Gruppen bestehen, auch wenn die Verwendung von Amalgamverbindungen prinzipiell mildere Reaktionsbedingungen zulässt.

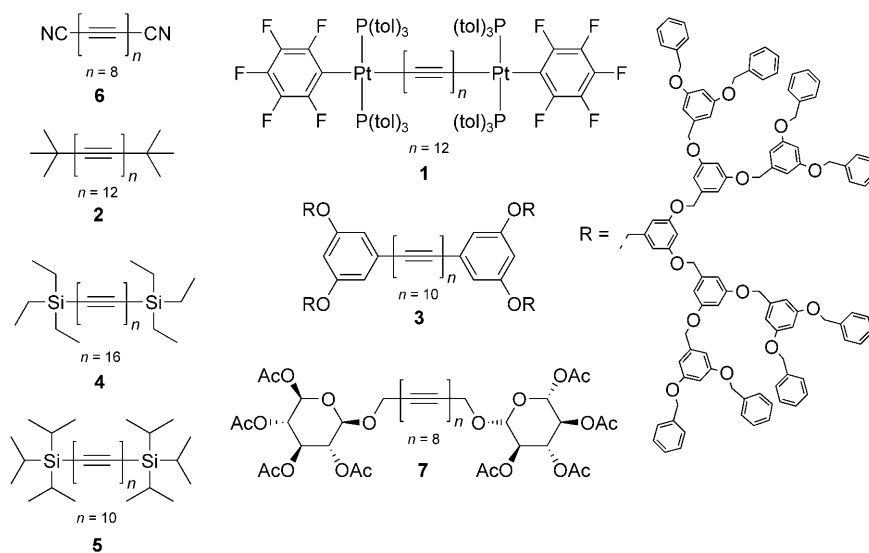
7. Carbonisierung energiereicher Vorstufenmoleküle

Sowohl eine Oberflächenfunktionalisierung der Kohlenstoffmaterialien als auch eine Kontrolle über die gebildeten Strukturen ist für die meisten Anwendungen erstrebenswert. Ein idealer Synthesansatz sollte daher neben der Vororganisation funktionalisierter molekularer Vorstufen auch eine Carbonisierung unter möglichst milden Reaktionsbedingungen zulassen. Letztere könnte durch die Verwendung thermodynamisch metastabiler, kohlenstoffreicher Moleküle erreicht werden, die zwar isolierbar sind, jedoch spontan zu Umlagerungen in andere Kohlenstoff-Allotrope neigen. Beispiele für solche „energiereichen“, kohlenstoffreichen Vorstufen sind lineare Oligoethinylene, Cyclo[n]kohlenstoffe, perethinylierte Olefine oder Arene, Dehydroannulene oder Radiale, wie bereits von Diederich et al. vorgeschlagen.^[33,34] Hierbei erscheinen die Oligoethinylene die vielversprechendsten Kandidaten zu sein. Sie kombinieren eine sehr hohe Reaktivität mit einer zur Synthese ausreichen-

den Stabilität, sodass selbst größere Mengen noch handhabbar sind.

7.1. Reaktivität von Oligoethinylenen

Ab einer gewissen Anzahl von Wiederholungseinheiten sind Oligoethinylene thermodynamisch nicht mehr stabil und neigen zu Umlagerungen in stabilere Kohlenstoff-Allotrope. So wurde zum Beispiel diskutiert, ob Fullerene über Oligoethinylene als reaktive Zwischenstufe gebildet werden. Die Isolierung von Cyanid-substituierten Oligoethinylenen während der Verdampfung von Graphit in Gegenwart von (CN)₂ wurde als Indiz für diese Vermutung angesehen.^[206] Die Verwendung von Oligoethinylenen als Vorstufenmolekülen für kohlenstoffreiche Materialien wurde bis heute allerdings kaum in Betracht gezogen. Dies liegt hauptsächlich daran, dass das bisherige Interesse auf diesem Gebiet der Synthese möglichst stabiler Oligoethinylene galt, die als Modellverbindungen für „Carbin“ (–C≡C–)_n herangezogen wurden. Die Fortschritte auf diesem Gebiet wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst^[207] und schließen eine umfangreiche Sammlung von kristallographisch charakterisierten Oligoethinylenen ein.^[208] Während die thermodynamische Stabilität der Oligoethinylene R(C≡C)_nR mit zunehmender Länge *n* drastisch abnimmt, besteht die Möglichkeit, sie kinetisch durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller terminaler Reste R zu stabilisieren (siehe Schema 8). Während z.B. Butadiin noch destilliert werden kann (wobei es oberhalb von 0 °C polymerisiert), ist reines Hexatriin explosiv.^[209] Durch schützende Endgruppen konnten Oligoethiny-



Schema 8. Diverse Oligoethynylene-Verbindungen, die als Carbin-Modellverbindungen synthetisiert wurden. Dodecain **1** hergestellt von Gladysz und Mitarbeitern.^[217] Walton und Mitarbeiter synthetisierten *tert*-Butyl-funktionalisiertes Dodecain **2**^[218] und das rekordverdächtige Oligoethynylene **4**, welches durch UV-Spektroskopie identifiziert werden konnte.^[219] Die extrem abgeschirmten Oligoethinylene **3** bis hin zum Decain^[220] sowie die Nitril-geschützten Oligoethinylene **6**^[221] wurden von Hirsch und Mitarbeitern synthetisiert. Das Triisopropylsilyl-geschützte Decain **5** wurde von Tykwinski und Mitarbeitern hergestellt,^[214] das glycosylierte Octain **7** von Frauenrath und Hoheisel.^[222]

lene mit bis zu 14 konjugierten Dreifachbindungen synthetisiert und isoliert werden. Beispiele hierfür sind $\text{Me}-(\text{C}\equiv\text{C})_6-\text{Me}$,^[210] $\text{Pfp}-(\text{C}\equiv\text{C})_8-\text{Pfp}$,^[211] (Pfp = Pentafluorphenyl), $(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_{10}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$,^[212,213] und $\text{TIPS}-(\text{C}\equiv\text{C})_{10}-\text{TIPS}$.^[214] Für letzteres Beispiel wurde eine Reihe von Bis(triisopropyl)-substituierten Derivaten $\text{TIPS}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{TIPS}$ mit dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Für die Di- bis Hexaethynylene-Derivate ließ sich ein reversibles Schmelzverhalten beobachten. Zudem zeigten das Tetraethynylene und alle höheren Homologen bei höheren Temperaturen irreversible exotherme Übergänge, was darauf hindeutet, dass die TIPS-Endgruppe die Moleküle nicht ausreichend stabilisieren konnte. Hirsch und Mitarbeiter versuchten, den sterischen Anspruch der Endgruppe durch Verwendung von Frechet-Dendronen (G3) der dritten Generation zu maximieren. Auf diese Weise konnten sie stabiles $(\text{G3})-(\text{C}\equiv\text{C})_{10}-\text{(G3)}$ synthetisieren.^[215] Des Weiteren gelang Gladysz und Zheng die erfolgreiche Synthese von $\text{L}_n\text{Pt}-(\text{C}\equiv\text{C})_{14}-\text{PtL}_n$.^[216]

7.2. Untemplatisierte Carbonisierung von Oligoethynylenen

In einer Studie, die eigentlich der Synthese von „Carbin“ $(-\text{C}\equiv\text{C}-)_\infty$ galt, zeigten Lagow et al. als erste das Potenzial von Oligoethynylenen als Vorstufenmoleküle für Kohlenstoffmaterialien auf. Sie untersuchten die Stabilität von $(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ unter Druck. Ab einem Druck von 60 kbar konnten sie die Graphitisierung von 2 % des Materials beobachten.^[106] Andererseits hatten Hlavaty et al. bereits die Existenz einer reaktiven, fehlgeordneten Form von Polyethynylenen als Intermediat bei der Synthese von Fullerenen oder CNTs durch elektrochemische Defluorierung von PTFE (Abschnitt 6) vermutet.^[223] In diesem Zusammenhang untersuchten sie die Polymerisation von 1-Iodhexatriin, Hexatriin und der entsprechenden Dialkalimetallsalze in organischen Lösungsmitteln bei oder unterhalb Raumtemperatur.^[224,225] Hierbei beobachteten sie, dass das unsubstituierte Hexatriin und 1-Iodhexatriin bereits bei 0 °C bzw. bei Raumtemperatur reagierten. Es bildeten sich während der Reaktion verschiedene Kohlenstoffmaterialien, unter denen sich auch mehrwandige CNTs fanden.^[224] Diese hatten einen Durchmesser von 10–20 nm, ihre Länge variierte von 100–200 nm, und sie wiesen an den Enden „zwiebelähnliche“ Strukturen auf. Eine Isolierung der entsprechenden Dilithium- und Dikalium- α,ω -hexatriinide war nicht möglich, da diese Verbindungen bereits während der Synthese carbonisierten.^[225] Nach Hydrolyse der postulierten „Poly(dilithiumhexatriinide)“ fanden sich im Material auch einige wenige mehrwandige CNTs, während die Reaktion der Dikaliumoligoethynylene zu keinen definierten Strukturen führte. Entschützung und In-situ-„Polymerisation“ von Bis(triisopropyl)-geschützten Oligoethynylenen resultierte in der Bildung von undefiniertem kohlenstoffreichem Material, das eine graphitische Mikrostruktur aufwies.^[226] Schließlich führte die Laser-unterstützte Polymerisation von gasförmigem Acetylen in einer Stickstoffatmosphäre zur Bildung von amorphen Kohlenstoff-Filmen.^[227]

Auch wenn die vorgestellten Beispiele das Potenzial von Oligoethynylenen als molekularen Vorstufen für die Herstel-

lung kohlenstoffreicher Materialien unter milden Reaktionsbedingungen aufzeigen, so muss dennoch festgehalten werden, dass hierbei in keinem der aufgeführten Fälle Kontrolle über die supramolekulare Organisation der Moleküle besteht. Über den eigentlichen Mechanismus der Carbonisierung ist nichts bekannt, und in allen Beispielen konnte nur wenig definiertes Kohlenstoffmaterial hergestellt werden. Auch eine sorgfältige Charakterisierung der Produkte steht noch aus.

7.3. Topochemische Polymerisation von Oligoethynylenen

Die fehlende Kontrolle über die Struktur in den oben genannten Beispielen könnte durch gezielte Carbonisierung höherer Oligoethynylene in Einkristallen herbeigeführt werden, ähnlich der topochemischen Polymerisation von Diacetylenen.^[228,229] So beschrieben Baughman et al. die topochemische Polymerisation eines Octatetraindicarbamats.^[230] Als Polymerisationsmechanismus schlugen sie eine 1,4-Polyaddition mit undefinierter Regioselektivität vor. Nakanishi und Mitarbeiter interpretierten diese Ergebnisse später als das Ergebnis einer unselektiven Reaktion der übrigen Acetyleneinheiten nach der Bildung eines Polydiacetylen.^[231] In einer eigenen Studie untersuchten sie die topochemische Polymerisation verschiedener Tetra-, Penta- und Hexaethynylene im Festkörper.^[231] Dithiophen- und Dichinolin-substituierte Tetraethynylene polymerisierten nach Erhitzen der Probe. Die UV-Spektren der Produkte zeigten eine breite Absorption, die mit einer kontrollierten 1,4-Polymerisation einigermaßen vereinbar war.^[232] Für beide Moleküle hatten die kristallographischen Daten zwar eher eine Polymerisation im Sinne einer 1,2-Polyaddition nahegelegt, doch konnten weder in den IR-Spektren noch in den ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren der Produkte entsprechende Hinweise auf nicht-umgesetzte Acetylen-Funktionen entdeckt werden. Auch Einkristalle von Bis(tetradecyl)-substituierten Hexaethynylenen reagierten bereits im Dunklen bei Raumtemperatur. Die Farbe der Kristalle änderte sich dabei von grün nach schwarz.^[233] Die dazugehörigen IR-Spektren wiesen keinerlei Acetylen-Banden mehr auf, und in den UV/Vis/NIR-Spektren konnten mehrere Banden mit einer maximalen Absorption bei 776 nm detektiert werden. Über einen Zeitraum von wenigen Tagen verbreiterten sich die Absorptionsbanden in den UV-Spektren, und die Resonanzen der entsprechenden ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren wurden als langsame Bildung von Butadiin-verbrückten Poly(diacetylen)-Leitern ausgehend von den ursprünglich gebildeten Tetraethynylenen interpretiert. Später legten die Autoren für beide Fälle ihre Ergebnisse als Cyclisierung der Moleküle zu graphitischen, bänderartigen Polymeren aus. Ein zwingender Beweis dieser Hypothese steht allerdings noch aus.^[231]

Topochemische Reaktionen bieten zwar die perfekte Vororganisation der Vorstufenmoleküle, doch eignen sie sich nur bedingt zur Synthese kohlenstoffreicher Materialien. So sind z. B. die geometrischen Anforderungen an die Moleküle sehr genau vorgegeben und damit die Variationsmöglichkeiten der Seitengruppen stark limitiert. Eine falsche Wahl kann

möglicherweise eine Carbonisierung verhindern. Der größte Nachteil scheint jedoch zu sein, dass die Dichte an Kohlenstoffatomen in den eindimensionalen Stapeln von Oligoethynilen sehr viel geringer ist als in den entsprechenden Graphenbändern bei gleicher Zahl an Seitengruppen. Dies bedeutet, dass während der Carbonisierung eine Verdichtung der Kohlenstoffatome durch eine laterale Kontraktion der Struktur stattfinden muss, die höchstwahrscheinlich die Kristallstruktur der Ausgangsverbindungen zerstört. Zudem führt die Carbonisierung von Einkristallen zu unlöslichem Material, was den Zugang zu einer Vielzahl von Strukturen und deren Charakterisierung beschränkt.

7.4. Carbonisierung von Oligoethynilen in geordneten Phasen

Die Selbstorganisation von Molekülen in Lösung oder in Mesophasen könnte in diesem Zusammenhang flexiblere Möglichkeiten bieten. Zudem besteht in diesem Fall die Chance, eine eventuell fehlerhafte Organisation der Moleküle vor der Carbonisierung zu beheben. Basierend auf diesem Ansatz stellten Olesik und Ding Nanokugeln aus Kohlenstoff her, die eine hydrophile Oberfläche aufweisen. Dazu dispergierten sie Deca-2,4,6,8-tetraen-1,10-diol in einer THF/Wasser-Mischung, erwärmten die Probe auf 70 °C und filtrierten das Produkt anschließend ab. Über die Zugabe von Detergentien konnten sie die Größe der entstehenden Kugeln beeinflussen.^[234]

Als Mechanismus schlugen die Autoren die Bildung eines ultradünnen, aus den amphiphilen Molekülen aufgebauten Films vor, der durch Erwärmung schmolz und zu Tröpfchen aggregierte. Durch anschließende Polymerisation bildeten sich schließlich die beobachteten Kohlenstoff-Nanokugeln (Abbildung 12). Röntgen-Photoelektronenspektroskopie deutete auf einen hohen Anteil an Hydroxygruppen an der Oberfläche der wasserlöslichen Kugeln hin. Wurden die Kugeln 12 h bei 150 °C und anschließend 24 h bei 800 °C er-

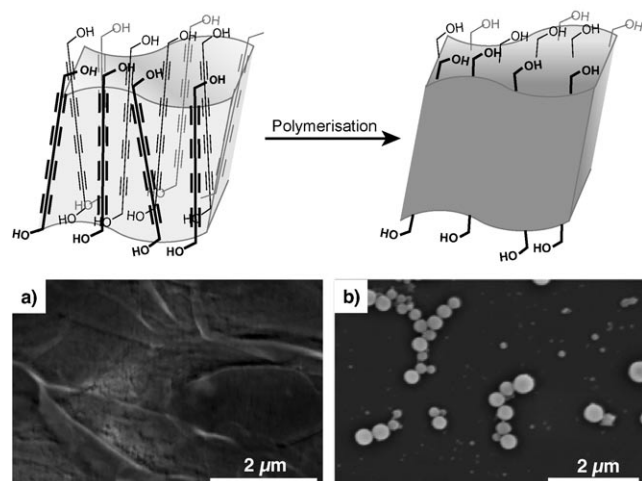


Abbildung 12. Filme aus einer Monolage von selbstorganisiertem Deca-2,4,6,8-tetraen-1,10-diol, das a) zu Tröpfchen schmilzt und b) anschließend polymerisiert wurde.^[234] Wiedergabe mit Genehmigung von *Nano Lett.*; copyright 2004 American Chemical Society.

hitzt, so verloren sie 39% ihrer Masse, was der Abspaltung der Hydroxymethylgruppen entspricht und somit im Sinne einer Bildung von Kohlenstoff-Nanokugeln interpretiert wurde. Auch wurde ein ähnliches Dibutyloxyderivat sowohl in Substanz als auch in wässriger Lösung mithilfe von PVA als Emulgator polymerisiert.^[235] Die hierbei gebildeten Kohlenstoffpartikel hatten nach Pyrolyse bei 800 °C typischerweise einen Durchmesser von mehreren Mikrometern. Diese Kugeln waren in organischen Lösungsmitteln löslich und fusionierten weder bei hoher Temperatur noch bei hohen Drücken. Auf ähnliche Weise stellten Zhao et al. Kohlenstoff-Kugeln im Nanometerbereich aus Fulleren-substituierten Tetraethynilen her (Abbildung 13).^[236] Nachdem die Aus-

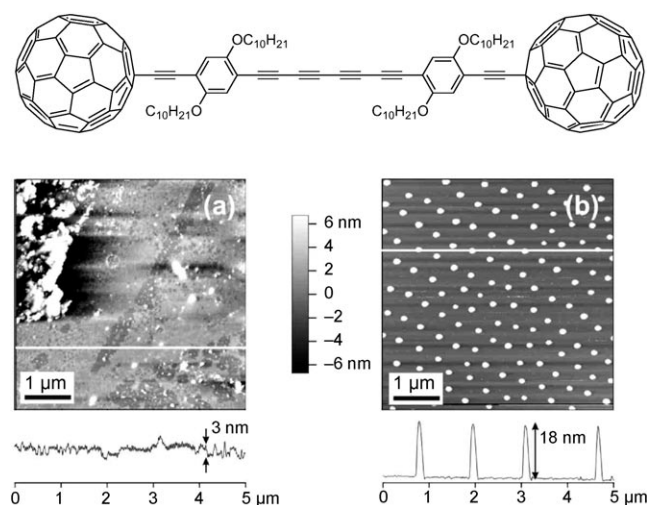


Abbildung 13. Topographische AFM-Aufnahme eines dünnen Films eines Fullerentetraethynyls a) vor und b) nach Erhitzen auf 160 °C für 1 h.^[236] Wiedergabe mit Genehmigung von *J. Am. Chem. Soc.*; copyright 2005 American Chemical Society.

gangsverbindung in Toluol gelöst und die Lösung auf eine Glimmeroberfläche getropft worden war, konnte mit AFM ein amorpher Film beobachtet werden. Nach Erhitzen der Probe auf 160 °C bildeten sich aus dem Film Kohlenstoff-Kugeln mit einem einheitlichen Durchmesser von unter 20 nm. In den entsprechenden UV/Vis-Spektren waren die Tetraethynyl-Absorptionsbanden aufgrund der Carbonisierung verschwunden.^[236]

8. Fazit

Während des vergangenen Jahrzehnts wurden auf dem Gebiet der molekularen Kohlenstoff-Nanostrukturen und nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien enorme Fortschritte erzielt. Verschiedene Ansätze zur Herstellung dieser Strukturen wurden entwickelt oder verbessert. Zu ihnen zählen die „klassischen“ Top-down-Methoden, die mehrstufige organische Synthese sowie Bottom-up-Ansätze wie die Hydrothermalsynthese oder die Selbstorganisation und anschließende Carbonisierung kohlenstoffreicher Vorstufen-

moleküle. Jedes dieser Verfahren bringt eigene Vor- und Nachteile mit sich. Daher ist es unmöglich vorherzusagen, welcher dieser Prozesse der zukunftsreichste für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien für industrielle Anwendungen sein wird. In jedem dieser Gebiete wurden beeindruckende Resultate erzielt, die einen Zugang zu einer Vielzahl neuartiger Kohlenstoff-Nanostrukturen eröffnet haben. Herauszuheben sind in diesem Zusammenhang die Herstellung einzelner Graphenschichten, die Totalsynthese von Fullerenen, die Darstellung großer oder „ungewöhnlicher“, polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, die Hydrothermalsynthese koaxialer Kohlenstoff-Edelmetall-Nanodrähte, sowie die ersten Bemühungen, Oligoethinylene als energiereiche Vorstufenmoleküle für Kohlenstoffmaterialien zu verwenden.

Allerdings ist es bis heute nicht gelungen, einen Ansatz zu entwickeln, der die gezielte Vorhersage der entstehenden Strukturen sowie die Kontrolle über die mesoskopische Morphologie oder die Mikrostruktur des Kohlenstoffs ermöglicht. Dies lässt Raum für die Entwicklung neuer Ansätze. Eine Kombination der bisher bekannten Verfahren und ihrer Vorteile könnte dabei eine mögliche Lösung darstellen. Die Anwendung materialwissenschaftlicher Verarbeitungsverfahren auf wohldefinierte, aber einfach zugängliche molekulare Vorstufen ist ein guter Ausgangspunkt. Solch ein Ansatz verbindet sowohl Bottom-up- als auch Top-down-Elemente, indem die Selbstorganisation der molekularen Vorstufen auf mesoskopischer Ebene mit einer Veränderung der Verarbeitungsparameter auf makroskopischer Ebene kombiniert werden kann. Die Arbeiten zu kohlenstoffreichen molekularen Vorstufen verdeutlichen, wie wichtig die Kontrolle über die supramolekulare Organisation der Moleküle vor der Carbonisierung ist, um bestimmte Strukturen gezielt synthetisieren zu können. Die Verwendung „energiereicher“ Moleküle würde hierbei milde Reaktionsbedingungen und die gleichzeitige Funktionalisierung der Strukturen ermöglichen. Eine mögliche Anwendung neuartiger Kohlenstoffmaterialien in vielen Gebieten, z.B. in der Erforschung neuartiger Energiequellen, effizienter Energiespeicherung, nachhaltiger chemischer Technologien oder in der Herstellung von Hochleistungsverbundwerkstoffen oder organisch-elektronischen Materialien, wird die Entwicklung neuer Methoden zur Herstellung maßgeschneiderter funktionalisierter Kohlenstoffmaterialien in den nächsten Jahren weiter vorantreiben.

Eingegangen am 19. Dezember 2009

Online veröffentlicht am 26. Juli 2010

- [1] E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, 82, 524.
- [2] C. Popov, *NATO Sci. Ser. Ser. II* **2006**, 223, 387.
- [3] E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, A. R. Biris, D. Lupu, A. S. Biris, *Part. Sci. Technol.* **2009**, 27, 107.
- [4] Y. H. Hu, O. A. Shenderova, Z. Hu, C. W. Padgett, D. W. Brenner, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, 69, 1847.
- [5] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 677.
- [6] R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, *J. Power Sources* **2006**, 159, 781.
- [7] S. Patchkovskii, J. S. Tse, S. N. Yurchenko, L. Zhechkov, T. Heine, G. Seifert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10439.
- [8] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725.
- [9] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 1.
- [10] K. Sawai, Y. Iwakoshi, T. Ohzuku, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 273.
- [11] T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 3297.
- [12] H. Shi, J. Barker, M. Y. Saidi, R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3466.
- [13] H. Shi, J. Barker, M. Y. Saidi, R. Koksang, L. Morris, *J. Power Sources* **1997**, 68, 291.
- [14] N. Muradov, F. Smith, A. T-Raissi, *Catal. Today* **2005**, 102, 225.
- [15] Z. H. Kang, E. B. Wang, B. D. Mao, Z. M. Su, L. Gao, L. Niu, H. Y. Shan, L. Xu, *Appl. Catal. A* **2006**, 299, 212.
- [16] G. Mestl, N. I. Maksimova, N. Keller, V. V. Roddatis, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2122; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2066.
- [17] J. C. Cavalier, I. Berdoyes, E. Bouillon, *Adv. Sci. Technol. (Stafa-Zuerich, Switz.)* **2006**, 50, 153.
- [18] R. A. Hatton, A. J. Miller, S. R. P. Silva, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1183.
- [19] T. H. Elmer, H. E. Meissner, *J. Am. Ceram. Soc.* **1976**, 59, 206.
- [20] P. R. Giunta, L. J. van de Burgt, A. E. Stiegman, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1234.
- [21] S. Wu, H. X. Ju, Y. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 585.
- [22] D. Katzen, E. Levy, Y. Mastai, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 248, 514.
- [23] Y. Mastai, S. Polarz, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 197.
- [24] J. Fan, T. Wang, C. Z. Yu, B. Tu, Z. Y. Jiang, D. Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1432.
- [25] J. S. Sakamoto, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, A26.
- [26] J. H. Jang, S. Han, T. Hyeon, S. M. Oh, *J. Power Sources* **2003**, 123, 79.
- [27] J. P. Zheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 359.
- [28] J.-K. Chang, C.-T. Lin, W.-T. Tsai, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 666.
- [29] C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodriguez-Castellon, *Appl. Catal. A* **1999**, 183, 345.
- [30] K. P. Gong, P. Yu, L. Su, S. X. Xiong, L. Q. Mao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1882.
- [31] J. Lu, A. Ma, S. H. Yang, K. M. Ng, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 7, 1589.
- [32] Y. Mao, T.-J. Park, F. Zhang, H. Zhou, S. S. Wong, *Small* **2007**, 3, 1122.
- [33] F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1101.
- [34] F. Diederich, *Nature* **1994**, 369, 199.
- [35] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [36] H. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578.
- [37] R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566.
- [38] R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594.
- [39] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [40] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220.
- [41] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787.
- [42] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
- [43] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483.

- [44] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de La Chapells, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, 388, 756.
- [45] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, 297, 787.
- [46] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **1995**, 33, 883.
- [47] R. G. Ding, G. Q. Lu, Z. F. Yan, M. A. Wilson, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2001**, 1, 7.
- [48] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634.
- [49] L. D. Lamb, D. R. Huffman, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, 54, 1635.
- [50] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, 252, 548.
- [51] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
- [52] T. W. Ebbesen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1994**, 24, 235.
- [53] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605.
- [54] H. Kroto, *Science* **1988**, 242, 1139.
- [55] J. T. Cheung, H. Sankur, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1988**, 15, 63.
- [56] 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.
- [57] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 29.
- [58] M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 278, 102.
- [59] M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10201.
- [60] M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, N. Sensui, T. Ichihashi, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 3576.
- [61] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 3827.
- [62] Y. Zhang, S. Iijima, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 3087.
- [63] J. B. Howard, A. L. Lafleur, Y. Makarovskiy, S. Mitra, C. J. Pope, T. K. Yadav, *Carbon* **1992**, 30, 1183.
- [64] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, 274, 1701.
- [65] 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.
- [66] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. J. Dai, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6484.
- [67] M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 321.
- [68] C. J. Lee, J. Park, Y. Huh, J. Y. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 33.
- [69] P. A. Troshin, R. N. Lyubovskaya, *Russ. Chem. Rev.* **2008**, 77, 305.
- [70] A. Hirsch, *Phys. Status Solidi B* **2006**, 243, 3209.
- [71] J. Cousseau, E. Allard, S. Chopin, *C. R. Chim.* **2006**, 9, 1051.
- [72] L. Dai, A. W. H. Mau, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 899.
- [73] A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- [74] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature* **1994**, 367, 519.
- [75] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 275.
- [76] S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 23.
- [77] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 117.
- [78] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [79] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, 146, 351.
- [80] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- [81] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 652.
- [82] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7752.
- [83] M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 132.
- [84] A. K. Geim, *Science* **2009**, 324, 1530.
- [85] D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, 320, 1170.
- [86] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10451.
- [87] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1752.
- [88] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, 324, 1312.
- [89] Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706.
- [90] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- [91] S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 155.
- [92] D. Li, M. B. Mueller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 101.
- [93] S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6592.
- [94] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, Teubner, Wiesbaden, Germany **2007**.
- [95] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1421.
- [96] M. L. Minus, S. Kumar, *J. Min. Met. Mater. Soc.* **2005**, 57, 52.
- [97] J. Liu, Z. Yue, H. Fong, *Small* **2009**, 5, 536.
- [98] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 1709.
- [99] A. Nadarajah, J. G. Lawrence, T. W. Hughes, *Key Eng. Mater.* **2008**, 380, 193.
- [100] A. Krüger, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6426.
- [101] A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1485.
- [102] E. Osawa, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 1365.
- [103] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70, 607.
- [104] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2322.
- [105] A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1382.
- [106] R. J. Lagow, J. J. Kampa, H.-C. Wei, S. L. Battle, J. W. Genge, D. A. Laude, C. J. Harper, R. Bau, R. C. Stevens, J. F. Haw, E. Munson, *Science* **1995**, 267, 362.
- [107] L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5102; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4994.
- [108] M. M. Boorum, Y. V. Vasil'ev, T. Drewello, L. T. Scott, *Science* **2001**, 294, 828.
- [109] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500.
- [110] Y. Tobe, R. Umeda, M. Sonoda, T. Wakabayashi, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1603.
- [111] Y. Tobe, N. Nakagawa, J. Y. Kishi, M. Sonoda, K. Naemura, T. Wakabayashi, T. Shida, Y. Achiba, *Tetrahedron* **2001**, 57, 3629.

- [112] R. Gleiter, B. Esser, S. C. Kornmayer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1108.
- [113] F. Diederich, M. Kivala, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 803.
- [114] E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **1954**, *37*, 921.
- [115] K. Tahara, Y. Tobe, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5274.
- [116] R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646.
- [117] B. L. Merner, L. N. Dawe, G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5487.
- [118] O. Kintzel, P. Luger, M. Weber, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 99.
- [119] F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892.
- [120] P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 966.
- [121] R. M. Cory, C. L. McPhail, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1987.
- [122] R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983.
- [123] M. Dobrowolski, A. M. Cyranski, K. B. L. Merner, G. J. Bodwell, J. I. Wu, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8001.
- [124] C. Denekamp, A. Etinger, W. Amrein, A. Stanger, M. Stuparu, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1628.
- [125] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380.
- [126] W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1730.
- [127] Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843.
- [128] V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4868.
- [129] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082.
- [130] L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920.
- [131] L. T. Scott, P. C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963.
- [132] A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921.
- [133] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2754.
- [134] T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7804.
- [135] A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7800.
- [136] M. Kivala, F. Diederich, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 411.
- [137] M. J. Edelmann, M. A. Estermann, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 473.
- [138] P. Manini, W. Amrein, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4339.
- [139] M. B. Nielsen, M. Schreiber, Y. G. Baek, P. Seiler, S. Lecomte, C. Boudon, R. R. Tykwinski, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, P. J. Skinner, C. Bosshard, P. Gunter, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3263.
- [140] F. Morgenroth, E. Reuther, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 631.
- [141] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1604.
- [142] H. Zhang, P. C. M. Grim, P. Foubert, T. Vosch, P. Vanoppen, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2000**, *16*, 9009.
- [143] E. V. Andreichenko, C. G. Clark, Jr., R. E. Bauer, G. Lieser, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6348.
- [144] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.
- [145] X. Feng, J. Wu, M. Ai, W. Pisula, L. Zhi, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3033.
- [146] D. Wasserfallen, M. Kastler, W. Pisula, W. A. Hofer, Y. Fogel, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1334.
- [147] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- [148] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Rader, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424.
- [149] J. Wu, Z. Tomovic, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179.
- [150] C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Raeder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139.
- [151] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 813.
- [152] T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, K. Arai, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1993**, *26*, 676.
- [153] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, N. Hayashi, *Biore-sour. Technol.* **1996**, *58*, 197.
- [154] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Carbon* **2001**, *39*, 2211.
- [155] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics* **2002**, *152–153*, 43.
- [156] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 597.
- [157] S.-H. Yu, X. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Coelfen, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1636.
- [158] J. C. Yu, X. Hu, Q. Li, L. Zhang, *Chem. Commun.* **2005**, 2704.
- [159] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549.
- [160] H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350.
- [161] L.-B. Luo, S.-H. Yu, H.-S. Qian, T. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2822.
- [162] L.-B. Luo, S.-H. Yu, H.-S. Qian, J.-Y. Gong, *Chem. Commun.* **2006**, 793.
- [163] H.-S. Qian, S.-H. Yu, L. Luo, J. Gong, L. Fei, X. Liu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2102.
- [164] H.-S. Qian, S.-H. Yu, J.-Y. Gong, L.-B. Luo, L.-f. Fei, *Langmuir* **2006**, *22*, 3830.
- [165] J. C. Yu, X. Hu, Q. Li, Z. Zheng, Y. Xu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 548.
- [166] B. Deng, A.-W. Xu, G.-Y. Chen, R.-Q. Song, L. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11711.
- [167] Z. Fang, K. Tang, S. Lei, T. Li, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3008.
- [168] D. Ma, M. Zhang, G. Xi, J. Zhang, Y. Qian, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4845.
- [169] Einige der in Abschnitt 2 beschriebenen, bereits etablierten physikalischen Methoden zur Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen sind in gewissem Sinne Bottom-up-Methoden, die auf der Pyrolyse von einfachen molekularen Vorstufen wie Methan, Acetylen, Toluol oder makromolekularen Vorstufen beruhen. Diese Methoden scheinen jedoch ungeeignet für die Herstellung neuer funktioneller Kohlenstoffmaterialien über die bekannten Kohlenstoff-Allotrope hinaus, da sie normalerweise unter drastischen Bedingungen ablaufen und keinerlei Kontrolle über die erhaltene Morphologie bieten.
- [170] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510.
- [171] S. Ito, M. Wehmeier, J. D. Brand, C. Kubel, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4327.
- [172] W. Pisula, Z. Tomovic, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296.
- [173] M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526.
- [174] Z. Tomović, M. D. Watson, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 755.
- [175] A. M. Van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 36.
- [176] C. D. Simpson, J. Wu, M. D. Watson, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494.

- [177] H.-J. Räder, A. Rouhanipour, A. M. Talarico, V. Palermo, P. Samori, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276.
- [178] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2004**, *304*, 1481.
- [179] W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9434.
- [180] L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472.
- [181] L. Gherghel, C. Kübel, G. Lieser, H.-J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13130.
- [182] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, R. J. Davies, M.-C. Garcia-Gutierrez, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14424.
- [183] L. Zhi, J. Wu, J. Li, U. Kolb, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2120.
- [184] L. Zhi, J. Wu, J. Li, M. Stepputat, U. Kolb, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1492.
- [185] L. Zhi, J. Wang, G. Cui, M. Kastler, B. Schmaltz, U. Kolb, U. Jonas, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1849.
- [186] T. E. Müller, D. G. Reid, W. K. Hsu, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Carbon* **1997**, *35*, 951.
- [187] P. I. Dosa, C. Erben, V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, I. M. Wasser, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10430.
- [188] M. Laskoski, W. Steffen, J. G. M. Morton, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13814.
- [189] V. S. Iyer, P. C. Vollhardt, R. Wilhelm, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4379.
- [190] J. Wu, B. El Hamaoui, J. Li, L. Zhi, U. Kolb, K. Müllen, *Small* **2005**, *1*, 210.
- [191] B. El Hamaoui, L. Zhi, J. Wu, J. Li, N. T. Lucas, Z. Tomovic, U. Kolb, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1179.
- [192] L. Zhi, T. Gorelik, R. Friedlein, J. Wu, U. Kolb, W. R. Salaneck, K. Müllen, *Small* **2005**, *1*, 798.
- [193] L. Zhi, T. Gorelik, J. Wu, U. Kolb, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12792.
- [194] J. Jang, H. Yoon, *Small* **2005**, *1*, 1195.
- [195] J. Jang, X. L. Li, J. H. Oh, *Chem. Commun.* **2004**, 794.
- [196] J. Jang, J. H. Oh, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1650.
- [197] J. Jang, J. H. Oh, *Chem. Commun.* **2004**, 882.
- [198] S. Shang, X. Yang, X.-m. Tao, *Polymer* **2009**, *50*, 2815.
- [199] L. Kavan, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3061.
- [200] L. Kavan, F. P. Dousek, P. Janda, J. Weber, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 329.
- [201] L. Kavan, K. Micka, J. Hlavaty, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4043.
- [202] N. Kawase, A. Yasuda, T. Matsui, C. Yamaguchi, H. Matsui, *Carbon* **1998**, *36*, 1234.
- [203] N. Kawase, A. Yasuda, T. Matsui, *Carbon* **1998**, *36*, 1864.
- [204] N. Kawase, A. Yasuda, T. Matsui, C. Yamaguchi, H. Matsui, *Carbon* **1999**, *37*, 522.
- [205] H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1993**, *343*, 103.
- [206] T. Grösser, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1340.
- [207] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 341.
- [208] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, PR1.
- [209] J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 147.
- [210] C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. Abstr.* **1952**, 2883.
- [211] J. Kendall, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2163.
- [212] W. A. Chalifoux, R. McDonald, M. J. Ferguson, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7915.
- [213] E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3483.
- [214] S. Eisler, A. D. Slepko, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2666.
- [215] G3 = G3-Frechet-Dendron, siehe: T. Gbitter, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 408.
- [216] Pt = [Pt{P(*p*-tol)₃]₂(tol)], siehe: Q. Zheng, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10508.
- [217] W. Mohr, J. Stahl, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3324.
- [218] T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5221.
- [219] R. Eastmond, T. R. Johnson, D. R. M. Walton, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4601.
- [220] T. Gbitter, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 408.
- [221] G. Schermann, T. Grösser, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1105.
- [222] T. N. Hoheisel, H. Frauenrath, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4525.
- [223] L. Kavan, J. Hlavaty, *Carbon* **1999**, *37*, 1863.
- [224] J. Hlavaty, L. Kavan, N. Kasahara, A. Oya, *Chem. Commun.* **2000**, 737.
- [225] J. Hlavaty, L. Kavan, K. Okabe, A. Oya, *Carbon* **2002**, *40*, 1147.
- [226] J. Hlavaty, L. Kavan, J. Kubista, *Carbon* **2002**, *40*, 345.
- [227] J. Pola, A. Ouchi, Z. Bastl, K. Vacek, J. Bohacek, H. Orita, *Carbon* **2004**, *42*, 2521.
- [228] G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 824.
- [229] J. W. Lauher, F. W. Fowler, N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1215.
- [230] R. H. Baughman, K. C. Yee, *J. Polym. Sci. Part D* **1978**, *13*, 219.
- [231] A. Sarkar, S. Okada, H. Matsuzawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 819.
- [232] A. Sarkar, S. Okada, K. Komatsu, H. Nakanishi, H. Matsuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5624.
- [233] S. Okada, K. Hayamizu, H. Matsuda, A. Masaki, N. Minami, H. Nakanishi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 6259.
- [234] L. Ding, S. V. Olesik, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2271.
- [235] L. Ding, S. V. Olesik, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2353.
- [236] N. Zhou, E. F. Merschrod, S. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14154.