

Molekulare Erbsenschoten als supramolekulare Kohlenstoffallotrope

Otto Vostrowsky und Andreas Hirsch*

Stichwörter:

Fullerene · Metallocene · Molekulare Erbsenschoten · Nanoröhren · Porphyrinoide

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) haben herausragende elektronische und mechanische Eigenschaften.^[1] Für Chemiker ist es eine interessante Herausforderung, SWCNTs zu funktionalisieren und damit ihr Eigenschaftsprofil zu erweitern.^[2] Dabei standen bislang exohedrale Funktionalisierungen im Vordergrund. Besonders reizvoll ist auch die Verwendung von SWCNTs als Nanokapillaren zum supramolekularen Einschluss kleinerer Gastmoleküle. In jüngerer Zeit ist für diesen Strukturtyp eine Reihe sehr interessanter Beispiele vorgestellt worden.

Fullerene als Nanoerbsen

1998 beobachteten Luzzi et al.^[3] mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) erstmals die Bildung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die nicht leer, sondern mit Fullererenen gefüllt sind (Abbildung 1 a). Wegen der Ähnlichkeit mit Erbsenschoten wurde für $(C_{60})_n$ @SWCNT der Begriff „Fulleren-Erbsenschoten“ („fullerene peapods“) geprägt. Diese nanoskaligen Erbsenschoten entstanden als Begleitprodukte bei der gepulsten Laserverdampfung von Graphit. Zwei Jahre später wurde eine

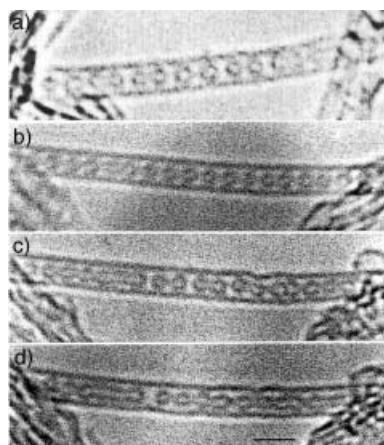


Abbildung 1. a) Eine einzelne SWCNT enthält eine Kette von C_{60} -Fullerenen (Nachdruck aus Lit. [3] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 1998). b) Kette von C_{60} -Molekülen innerhalb einer SWCNT (Durchmesser 1.4 nm) nach sehr kurzer Bestrahlung mit 100-keV-Elektronen – jedes C_{60} -Molekül ist von seinen Nachbarn separiert. c) Nach 600 s Bestrahlung – es bilden sich Abstände zwischen Gruppen verschmelzender Moleküle. d) Zu längeren Kapseln verschmolzene Fullerenketten (Balken = 2.0 nm) (Nachdruck aus Lit. [4] mit Genehmigung von Elsevier, Copyright 2003).

Methode entwickelt, mit der das Befüllen der Nanoröhren mit C_{60} wesentlich effizienter wurde.^[4] Dabei wurde das Rohmaterial der Laserverdampfung eines mit Ni/Co-Katalysator imprägnierten Graphit-Targets, das unter anderem leere SWCNTs und C_{60} enthielt, mit HNO_3 behandelt und getempert. Dadurch entstanden besonders an den Enden der SWCNTs Löcher (Defekte), durch die Fullerene ins Innere der Röhren eindringen konnten.^[3,4] Man geht davon aus, dass bei der Bildung der molekularen Erbsenschoten bei hohen Temperaturen freie C_{60} -Moleküle

durch Oberflächendiffusion sowie Transport in der Gasphase zu den offenen Enden und Seitenwanddefekten der Nanoröhren gelangen. Von dort werden sie sofort ins Innere der Röhren eingesogen.^[5] Kürzlich gelang sogar das Füllen von SWCNTs mit C_{60} und C_{70} in Lösung. Bemerkenswert dabei ist, dass die Fullerene schon bei etwa 70°C in die Röhren eindringen.^[5]

In den HRTEM-Aufnahmen kann man sehr gut erkennen, dass eine typische SWCNT mit einem Durchmesser von 1.4 nm, die bei 1100°C getempert wurde, eine perlenschnurartige Kette kollinear angeordneter C_{60} -Moleküle enthält. Damit liegen neue supramolekulare Kohlenstoffallotrope vor. Der Abstand der 0.7 nm großen Fullerene zur umhüllenden Röhrenwand beträgt an der engsten Stelle 0.3 nm, was dem interplanaren Van-der-Waals-Abstand im Graphit entspricht (Abbildung 1 a).^[4]

Die genaue Anordnung der C_{60} -Moleküle innerhalb der SWCNTs kann unterschiedlich ausfallen; außer regulär angeordneten Ketten sieht man auch kleinere Gruppen, Paare und isolierte Fullerene. Diese können sich im Inneren der SWCNTs wie Züge in U-Bahn-Röhren linear bewegen, was sogar durch Echtzeit-TEM gezeigt werden kann.^[6] Durch moderate Bestrahlung mit Elektronen mit einer Energie von 100 keV kann die Paarbildung verstärkt werden. Dies äußert sich auch in der Bildung signifikanter Lücken zwischen den C_{60} -Paaren (Abbildung 1 b, c). Bei längerer Bestrahlungsdauer verschmelzen die Fullerenepaare, und durch die Bildung intermolekularer kovalenter Bindungen verändert sich die Struktur der Fullerenkäfige. Durch sukzessive Verschmelzung mit weiteren Fullerenen bilden

[*] Dr. O. Vostrowsky, Prof. Dr. A. Hirsch
Institut für Organische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42
91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de

sich zepelinartige Miniröhren mit einer Länge von wenigen Nanometern, einem Durchmesser von 0.5–0.7 nm und periodischen Einschnürungen (Abbildung 1 d).^[4,7] Die Entstehung dieser neuen Röhrenform wurde eingehend mittels TEM und mit theoretischen Methoden untersucht.^[7] Die Röhren schließen in ihren Wänden Fünfeck-, Sechseck-, Siebeneck- und Achteck-Strukturelemente ein. Ihre Stabilität und elektronischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Geometrie des verschmolzenen Fullerenzkomplexes bestimmt. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten für das Design von Kohlenstoffnanoröhren mit spezifischen Eigenschaften.^[7]

Die Fullerene können innerhalb der Röhren im Prinzip sehr viele verschiedene, energetisch ähnliche relative Orientierungen einnehmen. Berechnungen der möglichen Rotationsorientierungen der in den SWCNTs eingeschlossenen C₆₀-Moleküle zufolge ist die energetisch günstigste Anordnung für einen Cluster aus drei verbundenen C₆₀-Molekülen diejenige mit alternierend zueinander orientierten Fünf- und Sechsringflächen benachbarter Fullerenen.^[8]

Die Raman-Spektroskopie hat sich als eine sehr aussagekräftige Methode zur Untersuchung von molekularen Erbsenshoten herausgestellt. Die Erbsenshoten weisen eine starke Resonanz-Raman-Streuung auf, die charakteristisch von der Anregungswellenlänge abhängt. Bei den C₆₀-Signalen treten entsprechende Veränderungen in den Raman-Linien auf, die Resonanzbedingungen der umhüllenden SWCNT werden jedoch nur wenig durch die eingeschlossenen Fullerene beeinträchtigt.^[9] Durch Bestimmung der Raman-Resonanzintensitäten^[10] und durch Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie^[11] lässt sich der Grad der Befüllung mit C₆₀ quantifizieren.^[10] Der elektrische Widerstand von Erbsenshotenbündeln ist sehr hoch.^[12] STM-Untersuchungen der lokalen elektronischen Struktur der Röhren enthüllten eine elektronische Periodizität, die durch die regelmäßige Anordnung der eingeschlossenen C₆₀-Moleküle hervorgerufen wird.^[13]

Kürzlich wurden auch exohedral funktionalisierte Fullerene mithilfe von

überkritischem CO₂ in SWCNT-Schoten eingeschlossen.^[14] Briggs et al.^[14] wiesen durch HRTEM-Aufnahmen während der mehrtägigen Reaktion von SWCNTs mit dem Methanofulleren C₆₁(COOEt)₂ in CO₂ bei 50°C und 150 bar die Bildung von [C₆₁(COOEt)₂]_n@SWCNT nach. Die entsprechende Dicarbonsäure C₆₁(COOH)₂ bildet hingegen über Wasserstoffbrücken Dimere, die nicht in das Röhreninnere eindringen, sondern an der äußeren Röhrenwand adsorbiert werden.^[14]

Metallofullerene als Nanoerbsen

In einem anderen Ansatz gelang es, die Schoten mit endohedralem Metallofulleren zu füllen. Oxidativ gereinigte SWCNTs wurden gemeinsam mit Gd@C₈₂ in einer geschlossenen Glasampulle 24 h auf 500°C erhitzt.^[15] Eine unregelmäßige Anordnung der endohedralem Fullerene entlang der Röhrenachse wurde mit HRTEM belegt (Abbildung 2 a). Es ist zu erkennen, dass jedes Fullerene ein Metallatom enthält. Die dunklen Punkte innerhalb der C₈₂-Moleküle entsprechen eingeschlossenen Gd-Atomen (Abbildung 2).^[15]

die Wechselwirkungen zwischen den Metallofullerenen wurden statistisch analysiert. Sowohl zwischen benachbarten Fullerenen als auch zwischen den Fullerenen und den Nanoröhren wurden starke Wechselwirkungen gefunden.^[16] Die Metallofullerene können als Elektronendonoren fungieren und Ladung auf die umhüllende Röhre übertragen.^[17] Durch Rastertunnelmikroskopie und Messung des Tunnelstroms auf der Röhrenoberfläche konnten beträchtliche lokale Wechselwirkungen zwischen der Wand der SWCNT und den wandnahen Gd-Ionen im Fullerene nachgewiesen werden.^[18]

Außer Gd@C₈₂-Schoten^[15] wurden auch Dy@C₈₂,^[19] La@C₈₂⁻ und Sm@C₈₂-haltige^[20] molekulare Erbsenshoten hergestellt sowie solche, die Dimetallofullerene wie Ti₂@C₈₀,^[21] La₂@C₈₀^[22] und Gd₂@C₉₂^[23] enthalten.^[21] Bei den Dimetallofulleren-Schoten (La₂@C₈₀)_n@SWCNT wurden Raman-Spektren aufgenommen, die sich deutlich von denen leerer Röhren unterscheiden. Dabei wurde ein Ladungstransfer zwischen der Nanoröhre und La₂@C₈₀ nachgewiesen.^[24] Diese Untersuchungen belegen das Anwendungspotenzial von solchen Metallofulleren-Erbsenshoten im Bereich der molekularen Elektronik.

Umwandlung von Fullerenerbsenshoten in doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren (DWCNTs)

Durch vollständiges Verschmelzen der Fullerene innerhalb der Röhren entstehen koaxiale und defektfreie DWCNTs.^[25–27] Dies lässt sich unter anderem durch erschöpfendes Tempern bei 1200°C^[26] oder durch längere Elektronenbestrahlung^[28] erreichen. Mithilfe der Raman-Spektroskopie konnten die radialen Atmungsschwingungen (RBM) der inneren und äußeren Röhren getrennt registriert werden.^[26] Die Raman-Resonanzlinien der RBMs der inneren Röhren von DWCNTs lassen sich den chiralen Vektoren fast aller vorhandenen Isomere dieser Röhren zuordnen.^[27,29] Damit können die spektroskopischen Eigenschaften spezifischer Nanoröhren kompiliert werden. Der Abstand zwischen den Röhren liegt zwischen 0.35 und 0.38 nm,^[30] wie aus RBM-Raman-Messungen bei unter-

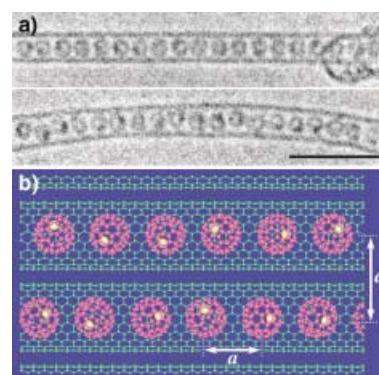


Abbildung 2. a) HRTEM-Aufnahme zweier SWCNTs dotiert mit Gd@C₈₂ (Balken = 5 nm). b) Schematische Darstellung von (Gd@C₈₂)_n@SWCNT (Abstand *a* zwischen den Metallofullerenen \approx 1.10 nm; Röhrenabstand *d* in Bündeln \approx 1.89 nm) (Nachdruck aus Lit. [15] mit Genehmigung der American Physical Society, Copyright 2000).

Die relative molekulare Orientierung im Inneren der Röhren wurde mithilfe von HRTEM untersucht, und

schiedlichen Laseranregungsenergien berechnet werden kann.^[31]

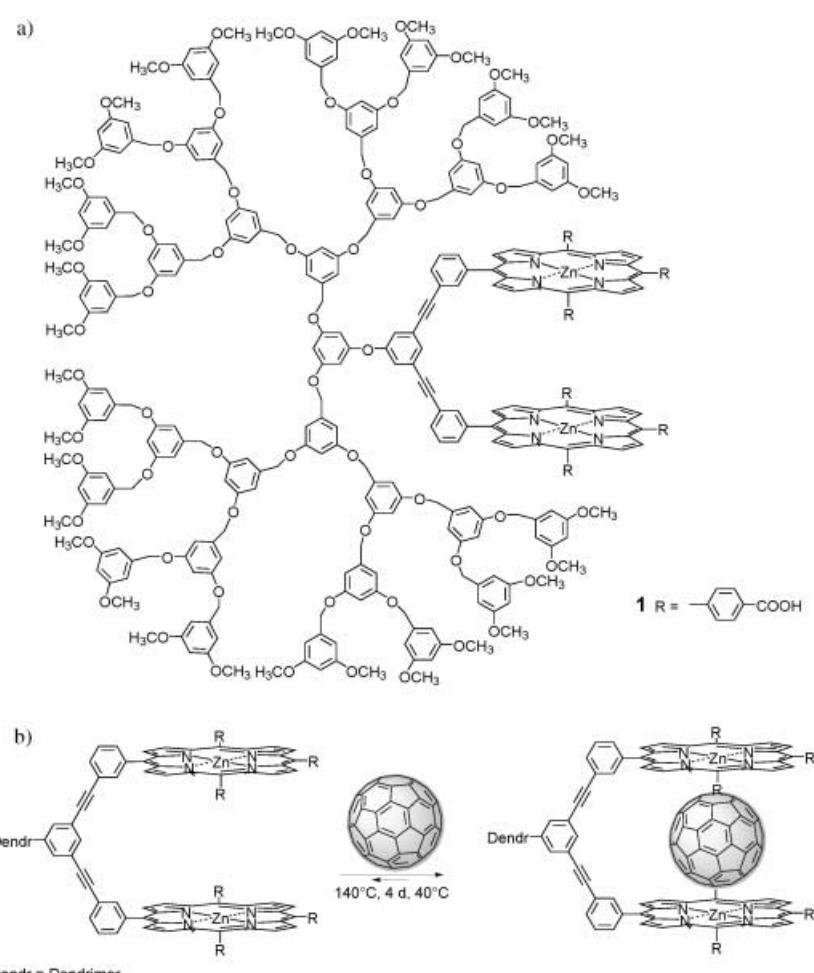
Nach der Umwandlung C₆₀-haltiger Erbsenschotenbündel in DWCNTs liegt die Bündelstruktur auch in den Produkten vor. Der Abstand zwischen den Röhren der DWCNTs beträgt 0.36 nm.^[32] Die elektronischen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten DWCNTs wurden untersucht und metallische Eigenschaften wurden festgestellt. Die gemessenen elektrischen Widerstände ähneln denen von Bündeln von SWCNTs, die zuvor mit Säure behandelt wurden, als auch denen ohne Säurebehandlung.^[33]

Nichtfullerenhaltige Erbsenschoten

Außer mit Fullerenen können SWCNTs auch mit anderen Molekülen wie Ferrocen, Chromocen, Ruthenocen, Vanadocen und Wolframocendihydrid gefüllt werden.^[34] Die Metallocene werden aus der Gasphase in die Röhren eingebracht. Dabei entstehen Metallocen-Perlenschnüre innerhalb der Röhren. Die freie Beweglichkeit der geschlossenen Metallocene ist ein Indiz dafür, dass keine ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen und den Wänden der SWCNTs vorliegen.^[34] Auch größere aromatische Moleküle wie das Zn-Diphenylporphyrin konnten in SWCNTs eingebracht werden, wie durch UV/Vis- und Raman-spektroskopische Messungen belegt wurde.^[35]

Erbsenschoten aus supramolekularen Zn-Porphyrin-Nanoröhren

Aida et al. beschrieben einen anderen Weg zur Verkapselung von Fullerene-Perlenschnüren.^[36] Hierbei wurde ein acyclisches dendritisches Bis(Zink-tetraphenylporphyrin) (**1**), das an den freien *meso*-Phenylgruppen jeweils eine *para*-Carboxygruppe trägt, als elementarer Baustein verwendet (Schema 1a). Die Dimere dieser Porphyrincarbonsäure polymerisieren linear durch gerichtete Wasserstoffbrücken und bilden supramolekulare Nanoröhren. Diese Architektur wird durch das sandwichartig Einlagern von C₆₀-Gästen zwischen den



Schema 1. a) Bis(Zinktetraphenylporphyrin)-Dendrimer **1**. b) Insertion von C₆₀ zwischen zwei Zn-Tetraphenylporphyrin-Einheiten von **1**.

Porphyrineinheiten induziert (Schema 1b). Die dendritischen Benzyletheräste erhöhen die Löslichkeit und erleichtern die Visualisierung durch TEM.

In einer typischen Synthese wurde eine Lösung von **1** mit C₆₀ auf 120°C erhitzt und anschließend vier Tage bei 40°C gehalten. Nach der Komplexbildung des Fulleren entstehen zunächst Dimere mit vier weiteren Carboxygruppen auf jeder Seite, die anschließend für die Bildung ausgedehnter linearer Anordnungen zur Verfügung stehen. Die so entstandenen Erbsenschoten sind thermisch relativ stabil und wurden unter anderem mit TEM und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese supramolekularen Strukturen können länger als 1 µm sein und haben einen konstanten Durchmesser von 15 nm (Abbildung 3). Kontrollexperimente ergaben, dass ohne Zusatz von Fullerenen oder bei Verwendung von Estergruppen an-

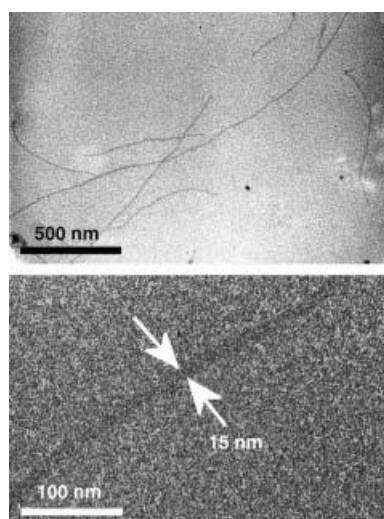


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen der supramolekularen Reaktionsprodukte von **1** und C₆₀; eingefärbt mit RuO₄ (Nachdruck aus Lit. [36] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 1998).

stelle von Carboxygruppen keine regelmäßigen Strukturen entstehen.^[36]

Ausblick

Als „Erbsenschoten“ werden supramolekulare Hybridsysteme bezeichnet, bei denen einwändige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) mit einer eindimensionalen Kette von Gastmolekülen gefüllt sind. Als „molekulare Erbsen“ dienen eine Reihe strukturell unterschiedlicher Fullerene, endohedrale Metallofullerene, Metallocene, Porphyrine und kleinere Nanoröhren. Die elektronischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser neuen Nanostrukturen werden jedoch nicht nur durch die der umhüllenden Kohlenstoffnanoröhren bestimmt, sondern resultieren aus Wechselwirkungen zwischen den „Erbsen“ und den „Schoten“. Somit eröffnet diese Art der endohedrauen Funktionalisierung von SWCNTs neue Möglichkeiten der Modulation und Abstimmung ihrer einzigartigen Eigenschaften und zeigt neue Wege zur Herstellung und Prozessierung hochtechnischer Materialien auf.

- [5] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Koresz, F. Fulop, A. Janossy, Los Alamos National Laboratory, *Preprint Archive, Condensed Matter* **2003**, 1–5, arXiv:cond-mat/0310110.
- [6] D. E. Luzzi, presentation at the *XVIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, Kirchberg, Tirol, Austria, **2001**.
- [7] E. Hernandez, V. Meunier, B. W. Smith, R. Rinaldi, H. Terrones, M. Buongiorno Nardelli, M. Terrones, D. E. Luzzi, J.-C. Charlier, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1037–1042.
- [8] M. Melle-Franco, H. Kuzmany, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6986–6990.
- [9] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, W. Plank, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, 11, 957–960.
- [10] R. Pfeiffer, T. Pichler, M. Holzweber, W. Plank, H. Kuzmany, H. Kataura, D. E. Luzzi, *AIP Conf. Proc.* **2002**, 633, 108–112.
- [11] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, H. Kataura, *Synth. Met.* **2003**, 135–136, 715–716.
- [12] H. Hongo, F. Nihey, M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima, *Phys. B* **2002**, 232, 244–245.
- [13] A. Yazdani, E. J. Mele, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 469–474.
- [14] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, J. Wang, A. S. O’Neil, M. Poliakoff, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Chem. Commun.* **2004**, 176–177.
- [15] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Ohkazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5384–5387.
- [16] K. Suenaga, T. Okazaki, K. Hirahara, S. Bandow, H. Kato, A. Taninaka, H. Shinohara, S. Iijima, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 445–447.
- [17] P. W. Chiu, S. F. Yang, S. H. Yang, G. Gu, S. Roth, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 463–467.
- [18] K. Kimura, N. Ikeda, Y. Maruyama, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Bandow, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 340–344.
- [19] P. W. Chiu, G. Gu, G. T. Kim, G. Philipp, S. Roth, S. F. Yang, S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3845–3847.
- [20] a) T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9673–9674; b) K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, T. Okazaki, H. Kato, H. Shinohara, *AIP Conf. Proc.* **2001**, 591, 256–260.
- [21] A. Debarre, R. Jaffiol, C. Julien, A. Richard, D. Nutarelli, P. Tchenio, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 6–11.
- [22] B. W. Smith, D. E. Luzzi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 331, 137–142.
- [23] K. Suenaga, R. Taniguchi, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1395–1398.
- [24] A. Debarre, R. Jaffiol, C. Julien, D. Nutarelli, A. Richard, P. Tchenio, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 85501/1–85501/4.
- [25] B. W. Smith, M. Monthoux, D. E. Luzzi, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 31.
- [26] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 337, 48–54.
- [27] C. Kramberger, R. Pfeiffer, C. Schaman, H. Kuzmany, H. Kataura, *AIP Conf. Proc.* **2003**, 685, 310–313.
- [28] J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, J. L. Hutchison, K. S. Coleman, V. C. Williams, J. B. Claridge, A. P. E. York, C. Xu, S. R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M. L. H. Green, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 191–198.
- [29] A. Sen, C. Kramberger, C. Schaman, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, H. Kataura, *AIP Conf. Proc.* **2003**, 685, 314–317.
- [30] S. C. Lyu, B. C. Liu, C. J. Lee, H. K. Kang, C.-W. Yang, C. Y. Park, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3951–3954.
- [31] J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, D. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 753–757.
- [32] M. Abe, H. Kataura, H. Kira, T. Kodama, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Kato, M. Takata, A. Fujiwara, K. Matsuda, Y. Maniwa, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 041405/1–041405/4.
- [33] J. Wei, H. Zhu, B. Jiang, L. Ci, D. Wu, *Carbon* **2003**, 41, 2495–2500.
- [34] „Making Functional Materials with Nanotubes“: F. Stercel, N. M. Nemes, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, 706, 245–250.
- [35] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, Y. Achiba, *Appl. Phys. A* **2002**, 74, 349–354.
- [36] T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13934–13935.