

Elemente für ein rationales Polymerverfahren zur Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen**

Stephen Schrettl und Holger Frauenrath*

Gespannte Moleküle · Graphen · Nanoröhren ·
Polycyclen · Synthesemethoden

Nanostrukturierte Kohlenstoffe werden von Wissenschaftlern verschiedenster Disziplinen erforscht, da ihre einzigartigen mechanischen, elektronischen und optischen Eigenschaften vielversprechend für die Entwicklung zukünftiger Technologien sind.^[1] Zu den hinsichtlich möglicher Anwendungen interessantesten Kohlenstoffnanostrukturen gehören eindimensional ausgedehnte Strukturen wie Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) und Graphennanobänder (graphene nanoribbons, GNRs).^[1a,b] Die physikalischen Eigenschaften solcher Strukturen hängen entscheidend von ihrem Durchmesser bzw. ihrer Breite ab, aber auch von strukturellen Feinheiten wie ihrer Kantentopologie.^[1e-g] Allerdings erzeugen sämtliche verfügbaren physikalischen Herstellungsmethoden Gemische dieser Materialien. Erhebliche Forschungsanstrengungen richteten sich deswegen auf die Entwicklung ausgefeilter Trennungs- und Reinigungsverfahren.^[1c-e] Aus diesem Grund besteht ein Bedarf an der Entwicklung neuartiger Methoden zur maßgeschneiderten Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen, die nicht nur einen Weg zu strukturell reinen Proben bereits bekannter Kohlenstoffnanostrukturen bieten, sondern auch neuartige Strukturen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften zugänglich machen.^[2] In diesem Zusammenhang bieten mehrstufige organische Synthesen das höchste Maß an Strukturkontrolle, wie es Scott und Mitarbeiter in ihrer Totalsynthese des Stammfulleren C₆₀ demonstrierten.^[3] Inspiriert durch die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien wurde das Repertoire der klassischen organischen Synthesemethoden in jüngerer Zeit durch neue Ansätze ergänzt. So entwickelte sich die oberflächenkatalysierte Cyclodehydrierung zu einer tragfähigen Methode für die Umwandlung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in ausgewählte Arten von Fullerenen und Heterofullerenen wie C₆₀, C₈₄ und C₅₇N₃.^[4] Darüber hinaus wurden auch bedeutende Schritte hin zu einer Lösungphasensynthese von „gürtelförmigen“ Molekülen

als kürzestmögliche CNT-Segmente unternommen.^[5] Forschungen in diese Richtung demonstrieren die Leistungsfähigkeit der modernen organischen Synthese jenseits der Naturstoffsynthese. Jedoch wird die Herstellung ganzer CNTs durch stufenweise Synthese wahrscheinlich unrealisierbar bleiben. In gleicher Weise, wie organische Synthesemethoden eine solide Grundlage für die Polymerchemie bildeten, besteht die große Herausforderung in Zukunft vielmehr darin, einen polymersynthetischen Ansatz zu entwickeln, der die rationale Synthese von eindimensional ausgedehnten Kohlenstoffnanostrukturen mit definiertem Durchmesser und definierter Kantentopologie ermöglicht. Eine Serie von Veröffentlichungen durch Scott und Mitarbeiter^[6] rückt dieses Ziel jetzt in greifbare Nähe.

Der Ansatz, der auch durch Bertozzi und Jasti formuliert wurde,^[7] sieht in einem ersten Schritt die Synthese definierter CNT-Abschnitte (z.B. **1–3**; Abbildung 1) oder CNT-Endstücke vor, die anschließend als Templat (oder „Initiator“) für eine Wachstumsreaktion (oder „Polymerisation“) einer geeigneten Kohlenstoffvorstufe (oder „Monomer“) geeignet sind. Scott und Mitarbeiter präsentierten nun das erste Templat, das für diese Strategie wirklich geeignet erscheint.^[6a]

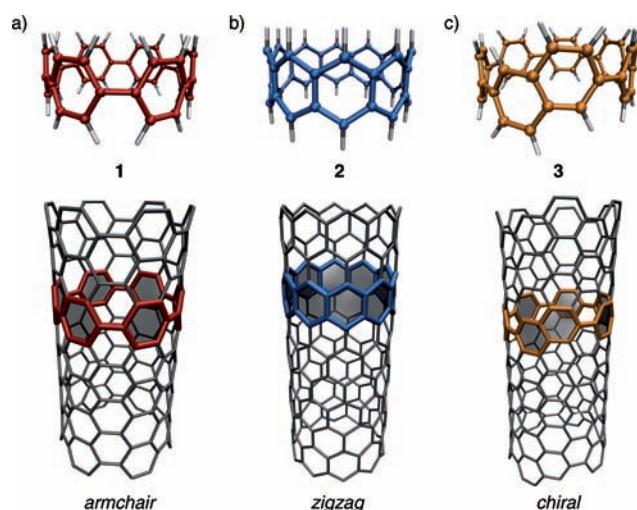
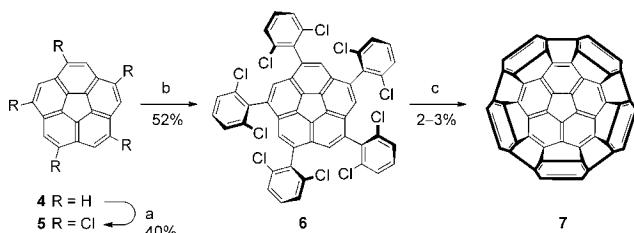


Abbildung 1. a) [6]Cycloparaphenylen (**1**), b) [10]Cyclacen (**2**) und c) Cyclo[5]paraphenylen-2,6-naphthalin (**3**) stellen die kürzesten Abschnitte einer armchair-[6,6]-CNT, einer zigzag-[10,0]-CNT bzw. einer chiralen [7,6]-CNT dar und können als Template zur Synthese von erweiterten CNTs gemäß Bertozzi und Jasti dienen.^[7]

[*] S. Schrettl, Prof. H. Frauenrath
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)
Institute of Materials (IMX), EPFL – STI – IMX – LMOM
MXG 037, Station 12, 1015 Lausanne (Schweiz)
E-Mail: holger.frauenrath@epfl.ch
Homepage: <http://lmom.epfl.ch/>

[**] Die Autoren danken Dr. Tobias N. Hoheisel für wertvolle Hinweise sowie dem ERC (239831, OrgElNanoCarbMater) für finanzielle Unterstützung.



Schema 1. Kurze Syntheseroute zum [5,5]-CNT-Endstück, das als kürzestmögliche [5,5]-CNT angesehen werden kann. Reaktionsbedingungen: a) ICl, CH₂Cl₂; b) 2,6-Dichlorphenylzink, (RuPhos)Pd^{II}-
(C₆H₄CH₂CH₂NH₂)Cl-MTBE, THF, Druckbehälter, 100°C; c) FVP,
1100°C/0.25 Torr. THF = Tetrahydrofuran.

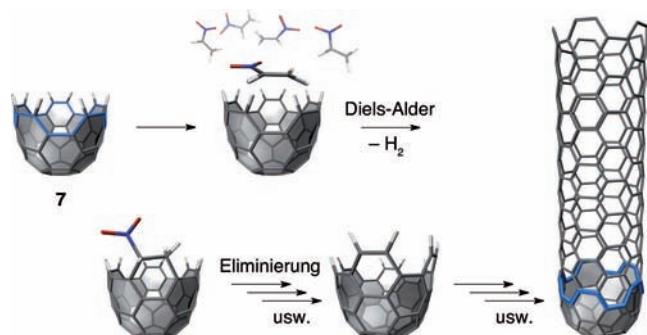
Ausgehend von dem einfachen Corannulen **4**^[8] gelang es ihnen, ein isomerenreines Endstück einer armchair-[5,5]-CNT in nur drei Stufen zu synthetisieren (Schema 1). Die fünffache Chlorierung von **4** und eine anschließende Negishi-Kupplung ergaben die Vorstufe **6**, die durch Blitzvakuumpyrolyse (flash vacuum pyrolysis, FVP) in das gewünschte C₅₀H₁₀-Nanoröhren-Endstück **7** überführt wurde. Anzumerken ist, dass die reproduzierbare, aber niedrige Gesamtausbeute dieser kurzen Syntheseroute nicht die Gesamteffizienz der vorgeschlagenen Strategie beeinträchtigt, da diese Endstücke lediglich als Template für die abschließende Polymerisationsreaktion zur Bildung der reinen CNTs dienen. Im Unterschied zu anderen präparativ zugänglichen, „gürtelartigen“ CNT-Templaten haben diese Kohlenstoffnanoröhren keine Konformationsfreiheitsgrade. Das bedeutet, dass die nachfolgende Erweiterung dieser Struktur durch Polymerisation eines Kohlenstoffmonomers keine Planarisierung erfordert und das anschließende CNT-Wachstum thermodynamisch begünstigt sein sollte.

Neben den Endstücken als Template benötigt man eine Polymerisationsmethode für das anschließende CNT-Wachstum. Während Diels-Alder-Additionen an die Dien-Bucht-regionen der Ränder von armchair-CNTs als eine natürliche Wahl für eine solche Erweiterungsreaktion erscheinen, ist Acetylen selbst nicht ausreichend reaktiv als Dienophil. Andererseits würden Acetylderivate Substituenten einführen, die in einem Zwischenschritt entfernt werden müssten, sodass ein kontinuierlicher Polymerisationsprozess in Lösung nicht machbar wäre.^[6b,d] Um diese Probleme zu umgehen, entwickelten Scott und Mitarbeiter eine Diels-Alder-Addition mit Nitroethylen als maskiertem Acetylen-Ersatz.^[6c] Das einfache Nitroethanol diente dabei als Quelle, um Nitroethylen als hochreaktives, elektronenarmes Dienophil in situ freizusetzen. Die Rearomatisierung im Anschluss an die Diels-Alder-Addition liefert eine Triebkraft für die Eliminierung von Wasserstoff und salpetriger Säure, wie in der Reaktion von Nitroethylen mit 7,14-Dimesitylbisanthen **8** als Modellverbindung mit einer aromatischen armchair-Position überzeugend gezeigt wurde (Schema 2).

Übertragen auf die nun verfügbaren CNT-Endstücke **7** als Substrate wären die „frischen“ Sechsringe, die nach der Addition des Nitroethylen gebildet werden, Teil eines neuen armchair-Randes, der weitere Diels-Alder-Reaktionen eingehen und so das Wachstum der CNT weiterführen kann (Schema 3). Darüber hinaus weisen Experimente und theo-



Schema 2. Modellreaktion für die Erweiterung einer armchair-Kante durch Diels-Alder-Addition von in situ erzeugtem Nitroethylen. Reaktionsbedingungen: a) Nitroethanol, Phthalsäureanhydrid, 135°C;
R = Mesityl.



Schema 3. „Polymeransatz“ zur Synthese von armchair-CNTs mit definierten Durchmessern, ausgehend vom Nanoröhren-Endstück **7** als „Initiator“ mit Nitroethylen als maskiertem Acetylen und „Kohlenstoffmonomer“.

retische Ergebnisse darauf hin, dass die Diels-Alder-Additionen mit zunehmender Länge der wachsenden CNTs zunehmend günstiger werden und dass Template mit größeren Durchmessern bereitwilliger reagieren.^[6b,d] Während also die erfolgreiche Implementierung noch aussteht, sind alle benötigten Bestandteile einer rationalen Polymerisationsmethode für eindimensional erweiterte Kohlenstoffnanostrukturen nun vorhanden.

Dies wirft ferner die Frage auf, ob eine ähnliche Strategie zur Synthese von definierten GNRs angewendet werden könnte. Methoden zur Herstellung dieser Materialien wurden in jüngster Zeit intensiv erforscht. Bemerkenswert ist die von Fasel und Mitarbeitern beschriebene, oberflächenunterstützte Synthese von wohldefinierten armchair-Nanobändern mit Längen bis zu 40 nm aus halogenierten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs);^[9] die Methode greift auf präparativ leicht zugängliche molekulare Vorstufen zurück und ist ohne Frage elegant, aber eingeschränkt hinsichtlich der erreichbaren Mengen und der Prozessierung der erhaltenen GNRs. Müllen und Mitarbeiter beschrieben einen alternativen, lösungsbasierten Ansatz zur Synthese ähnlich langer GNRs, der auf der FeCl₃-katalysierten Cyclodehydratisierung von einsträngigen Poly(*o*-phenylen-*alt*-*p*-phenylene) basiert.^[10] Diese Methode liefert prozessierbares Mate-

rial in vernünftigen Mengen, dürfte aber bei der Anwendung auf GNRs mit größeren Durchmessern Beschränkungen unterliegen. Aus diesem Grund wäre ein Polymerisationsansatz ähnlich der geschilderten Synthese von CNTs ein interessanter alternativer Weg für die zukünftige Herstellung von GNRs, sofern geeignete Template und Monomere gefunden werden können.

Die hier angeführten Beispiele zeigen klar auf, dass die organische Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen auf einer neuen Stufe angelangt ist, nämlich bei eindimensional erweiterten Nanostrukturen. Die Ansätze verbinden auf elegante Art die schrittweise Synthese geeigneter Vorstufen mit Polymerisationsreaktionen, die schließlich die gewünschten Kohlenstoffnanostrukturen liefern. Dies rückt die rationale Synthese von strukturell einheitlichen Kohlenstoffnanostrukturen mit maßgeschneiderten Eigenschaften ebenso in greifbare Nähe wie die ersehnte Implementierung von Kohlenstoffnanostrukturen in neuartige, kohlenstoffbasierte Anwendungen und Bauteile.

Eingegangen am 20. Februar 2012
Online veröffentlicht am 25. Mai 2012

- [1] a) C.-A. Palma, P. Samori, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 431; b) P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605; c) M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 387; d) J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15872; e) M. Terronesa, A. R. Botello-Mendez, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, Y. I. Vega-Cantu, F. J. Rodriguez-Macias, A. L. Elias, E. Munoz-Sandoval, A. G. Cano-Marquez, J.-C. Charlier, H. Terrones, *Nano Today* **2010**, *5*, 351; f) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **1995**, *33*, 883; g) J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 677.
- [2] a) L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472; b) T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6496.
- [3] L. T. Scott, M. Boorum Margaret, J. McMahon Brandon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, *295*, 1500.
- [4] a) G. Otero, G. Biddau, C. Sanchez-Sanchez, R. Caillard, M. F. Lopez, C. Rogero, F. J. Palomares, N. Cabello, M. A. Basanta, J. Ortega, J. Mendez, A. M. Echavarren, R. Perez, B. Gomez-Lor, J. A. Martin-Gago, *Nature* **2008**, *454*, 865; b) K. Amsharov, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, S. Rauschenbach, M. Jansen, K. Kern, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9392.
- [5] a) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646; b) H. Takaba, H. Omachi, Y. Yamamoto, J. Bouffard, K. Itami, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6112; c) H. Omachi, S. Matsuura, Y. Segawa, K. Itami, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10202; d) S. Yamago, Y. Watanabe, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757; e) Y. Segawa, S. Miyamoto, H. Omachi, S. Matsuura, P. Senel, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Itami, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3244; f) H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2480; g) S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 492; h) M. Standera, R. Haefliger, R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, G. Jeschke, J. D. van Beek, L. Bertschi, A. D. Schlueter, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12163; i) M. Iyoda, J. Yamakawa, M. J. Rahman, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10522.
- [6] a) L. T. Scott, E. A. Jackson, Q. Zhang, B. D. Steinberg, M. Bancu, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 107; b) E. H. Fort, P. M. Donovan, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006; c) E. H. Fort, L. T. Scott, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051; d) E. H. Fort, L. T. Scott, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1373; e) E. H. Fort, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626.
- [7] R. Jasti, C. R. Bertozzi, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 1.
- [8] A. M. Butterfield, B. Gilomen, J. S. Siegel, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 664.
- [9] a) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470; b) M. Treier, A. Pignedoli Carlo, T. Laino, R. Rieger, K. Müllen, D. Passerone, R. Fasel, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 61.
- [10] L. Dössel, L. Gherghel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540.