Qualitative und quantitative Analyse von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Sven Hanelt

aus Berlin

Von der Fakultät III – Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien
Fachgebiet Polymertechnik und Polymerphysik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Walter Reimers
Berichter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Robert Schlögl
Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Jörg. F. Friedrich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache : 17.04.2013

Berlin 2013

D 83

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Diplom-Chemiker Sven Hanelt, daß ich die vorliegende Promotionsarbeit und die damit verbundenen praktischen Forschungsarbeiten eigenständig verfaßt und nur unter Benutzung der in der Arbeit aufgeführten Hilfsmittel durchgeführt habe. Diese Arbeiten entstanden im Rahmen des Promotionsstudiums in der Fachgruppe 6.6 „Polymeroberflächen“ der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin. Die universitäre Betreuung übernahm Herr Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner von der Fakultät III der Technischen Universität Berlin.

.....

Dipl. Chem. Sven Hanelt

Berlin, den 25.10.2012

„Gegen Zielsetzungen ist nichts einzuwenden, sofern man sich dadurch nicht von interessanten Umwegen abhalten läßt.“ [Mark Twain, 1835-1910]

Abstract

This dissertation deals on the chemical characterization of functionalized carbon nanotubes. Carbon nanotubes (CNTs) are graphene layers rolled up to tubes. Introduced functional groups are ideally exclusively covalently bound to the CNT walls. The results shown here can not strictly be generalized, but they are valid for the specific material, because CNTs are a very heterogeneous group of materials. Their physical and chemical properties as well as reactivities differ from batch to batch. In this work functional groups on CNTs are determined qualitatively and their surface concentration was quantified. Before analyzing the surface functional groups of an unknown CNT sample it has to be assured that functionalized adsorbates are not present, which could only be partially removed by washing procedures and consequently would feign a higher surface concentration of covalently bound functional groups.

The surface of CNTs shows acid adsorbates called „fulvic acids“, which origin from harsh oxidation procedures and are to be taken as derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons because they are fragments of the CNT walls. The indirect potentiometric titration is an analytical method not only to differentiate and quantify the covalently bound acidic groups, it also measures the adsorbed acidic fragments. Values of the total acidity (G=AC+AD), the acidity of the adsorbates (AD) and the acidity of the covalently bound groups (AC) between about 100 µmol/g and 1700 µmol/g are calculated from the two equivalence points at pH≈8.1 and pH≈5.1. No experiment resulted in an optimal washing procedure leading to a permanent decrease of AD to 0 mol/g. Acidic adsorbates can be deprotonated by the NaOH, washed off and titrated in any case independent of the predecessing treatment. This shows that the resulting values from acid oxidized CNTs are least reproduceable and have to be critically considered.

Furthermore it was the aim to synthesize standard or reference materials, which made the study of Lewis acid catalyzed bromination and bromoalkylation necessary. The optimal reaction parameters like duration, temperature and solvent were found. Several Lewis and Brønsted acids and reagents like bromine, α,ω-dibromoalkanes and ω-haloalcohols were tested. In the optimal procedure the CNT sample was treated with bromine in di-n-hexylether and anhydrous aluminum bromide at 200ºC leading to values of between 9 at% and 23 at% bromine. The reactivity of different CNTs decreases with increasing degree of graphitization. During this bromination additional oxygen in the form of carboxyl, hydroxyl and carbonyl groups is introduced in a concentration of 6 at% up to 9 at% oxygen. This result prevents the use of high temperature brominated CNTs as starting materials for the production of standard or reference materials, although part of the introduced bromine can be substituted by nucleophiles like thiols or amines as experimentally proven. Another part of the introduced bromine is adsorbed or intercalated.

The derivatization of acid oxidized carbon nanotubes has also been worked on in this thesis. They were treated with perfluorinated acylating agents of different chain length or with trifluoroethanol in the gaseous as well as in the liquid phase. It was found out, that the fluorine content of the CNT after the reaction was not proportional to the length of the perfluoroalkyl chain, but according to a sterical model the length of the perfluoroalkyl chain limits the maximum concentration β_{max} of functional groups, which can be derivatized.

An alternative to these derivatizations with fluorine containing reagents is the here-discussed indirect uv spectrometric analysis. The functionalized CNT sample is suspended in an exactly known volume of the reaction solvent containing an exactly known amount of an uv active reagent. Its molar concentration decreases due to the heterogeneous reaction. If aliquots are removed from the reaction solution at different times and diluted, the extinction E measured at the wavelength of the absorption maximum of the reagent also decreases with the time. From the E = f(t) curve not only the surface functional group concentration can be calculated, but also the velocity constant of the reaction can be derived using a postulated kinetic model. As an example the use of uv active thiols allows the quantification of oxidizing groups and adsorbates (O_2, Br_2), whereas the use of an uv active styrene derivative make the differentiation between halogens and oxidizing groups possible.

Kurzfassung

Diese Dissertation handelt von der chemischen Charakterisierung von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) sind zu Röhren aufgewickelte und abgeschlossene Graphenebenen. Erzeugte funktionelle Gruppen sind idealerweise ausschließlich kovalent an die CNT-Wände gebunden. Die hier vorgestellten Ergebnisse können nicht streng verallgemeinert werden, sind aber gültig für das jeweilige Material, denn CNTs sind sehr heterogene Materialien. Deren physikalische und chemische Eigenschaften und Reaktivitäten variieren von Probe zu Probe. In dieser Arbeit werden funktionelle Gruppen auf CNTs qualitativ bestimmt, und deren Oberflächenkonzentration wird quantifiziert. Vor der Analyse von funktionellen Gruppen an der Oberfläche einer unbekannten CNT Probe muß sichergestellt sein, daß acide Adsorbate nicht vorhanden sind, welche durch Waschprozeduren nur teilweise entfernt werden können und daher eine höhere Oberflächenkonzentration kovalent gebundener Gruppen vortäuschen.

An der Oberfläche von säureoxidierten CNTs sind acide Adsorbate - genannt „Fulvosäuren“ - vorhanden, welche von der Oxidationsprozedur herrühren und als Derivate von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen anzusehen sind, da sie Fragmente der CNT-Wände darstellen. Die indirekte potentiometrische Titration ist eine analytische Methode nicht nur zur Quantifizierung kovalent gebundener acider Gruppen, sie erfaßt auch die aciden Adsorbate. Die Werte der Gesamtacidität (G=AC+AD), der aciden Adsorbate (AD) und der kovalent gebundenen aciden Gruppen (AC) zwischen etwa 100 und 1700 µmol/g werden aus den zwei Äquivalenzpunkten bei pH≈8,1 und pH≈5,1 berechnet. Kein Experiment führte zu einer optimalen Waschprozedur und damit zu einem permanenten Abfall von AD zu 0 mol/g. Acide Adsorbate werden immer wieder durch die Natronlauge als Titrand von der CNT desorbiert unabhängig von der Vorbehandlung. Die erhaltenen Ergebnisse der säureoxidierten CNTs sind sehr schwer reproduzierbar und müssen in jedem Fall kritisch betrachtet werden.

Als zweiter Punkt war es die Synthese von Standardmaterialien das Ziel, wozu eine Studie zur Lewis Säure katalysierten Bromierung und Bromalkylierung durchgeführt wurde. Die optimalen Reaktionsparameter wie Dauer, Temperatur und Lösungsmittel sind ermittelt worden. Mehrere Lewis und Brønsted Säuren und Reagenzien wie Brom, α,ω-Dibromalkane and ω-Halogenalkohole wurden getestet. In der optimalen Reaktion wurden die CNTs bei 200ºC mit Brom in Di-n-Hexylether und $AlBr_3$ behandelt, was zu 9 at% bis 23 at% Brom führte. Die CNTs waren dabei umso unreaktiver, je höher deren Graphitisierungsgrad war. Durch diese Bromierung wurde jedoch weiterer Sauerstoff (6 at% bis 9 at%) in Form von COOH, OH und CO Gruppen eingeführt. Daher können diese hochtemperaturbromierten CNTs nicht als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Standardmaterialien dienen, obwohl das Brom - wie auch experimentell gezeigt - teilweise von Nucleophilen wie Thiolen oder Aminen substituiert werden kann. Ein anderer Teil des Broms liegt dabei adsorbiert oder interkaliert vor.

Zur Derivatisierung von säureoxidierten CNTs wurden jene mit perfluorierten Acylierungsmitteln unterschiedlicher Kettenlänge oder auch Trifluorethanol sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase umgesetzt. Der Fluorgehalt nach der Reaktion war jedoch nicht proportional zur Reagenzkettenlänge. Nach einem Modell zur sterischen Hinderung begrenzt diese Kettenlänge die Maximalkonzentration der funktionellen Gruppen, die durch Derivatisierung gerade noch erfaßt werden kann.

Als Alternative dazu wird die indirekte UV spektrometrische Analyse eingeführt. Die funktionalisierten CNTs werden im Reaktionssolvens suspendiert mit dem UV aktiven Reagenz umgesetzt, wobei dessen Stoffmengenkonzentration im Solvens abnimmt. Nach Entnahme und Verdünnen von Aliquoten wird die Extinktion E über der Zeit aufgetragen, die Extinktion nimmt dabei bis auf einen Plateauwert ab. Aus der E=f(t)-Kurve können sowohl die Oberflächenkonzentration als auch die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden. Beispielsweise können mittels UV aktiver Thiole allgemein Oxidanzien wie adsorbiertes Br_2 und O_2 bestimmt werden, durch ein Styrolderivat ist die selektive Erfassung von Br_2 möglich.

Danksagung

Jede Arbeit, auch im wissenschaftlichen Bereich, kann nur zustandekommen und erfolgreich zu einem Ende gebracht werden, weil das kollegiale und fachliche Umfeld einen darin unterstützt bzw. auch einem eine notwendige psychologische Stütze bietet oder zumindestens passiv keinen kontraproduktiven Beitrag leistet. Betreut wurde meine Arbeit von Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner von der Fakultät III der TU Berlin. Herr Prof. Wagner stand mir vor allem bei organisatorischen und bürokratischen Fragen betreffend der Immatrikulation 2009 und dem Promotionsprozedere 2012 helfend zur Seite.

Mein allgemeiner Dank für das kollegiale Umfeld gilt der gesamten Fachgruppe 6.6 vormals 6.5 (Polymeroberflächen) der BAM Berlin mit ihrem Leiter Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jörg Friedrich, welcher ich als Doktorand vom 1.10.2008 bis 29.2.2012 angehörte. Für eine kollegiale Atmosphäre und viele interessante persönliche Gespräche danke ich allen.

Auch möchte ich meinen Kollegen Herrn M. Sc. Kishore Natte erwähnen, mit welchem ich öfters Fachgespräche insbesondere im Bereich der Synthesechemie führen konnte.

Auch die unschätzbare Arbeit und Unterstützung unserer technischen Mitarbeiterin an der XPS Frau Hidde darf nicht unerwähnt bleiben, die hunderte von CNT Proben im Rahmen der XPS Routineanalytik bearbeitet hatte. Teilweise hat auch unsere technische Mitarbeiterin Frau Ziemann jene Arbeit übernommen, die auch im Rahmen des Projektes Auftragsanalysen und einige Derivatisierungen nach meiner Vorschrift durchgeführt hat.

Ebenso danke ich folgenden Kollegen anderer Fachgruppen in der BAM für ihre Mitarbeit in Form von der Bearbeitung von CNT Proben mit speziellen instrumentellen Analysetechniken :

Herrn Dr. rer. nat Guillermo Orts-Gil für die TEM/EDX-Untersuchungen (Fachgruppe 5.1), Herrn Dr. rer. nat. Oskar Haase für die Raman Messungen (Fachgruppe 1.4), Herrn Dietmar Neubert für die TG Analysen (Fachgruppe 6.3) und Herrn Dr. rer. nat. Dietmar Pfeifer für die $^{1}H/^{13}C$-Flüssigphasen-NMR Analysen (Fachgruppe 1.3).

Besonders möchte ich natürlich Herrn Dr. rer. nat. Asmus Meyer-Plath aus unserer Fachgruppe als Projektverantwortlichen hervorheben. Die Fragestellungen meiner Promotion im Rahmen des Teilprojektes „CarboSafe“ des vom BMBF finanzierten bundesweiten Projektes „Innovationsallianz Carbonnanotubes inno.CNT“ haben mich von Anfang an interessiert und motiviert. Herr Dr. rer. nat. Meyer-Plath war und ist damit ein wichtiges Bindeglied zwischen der BAM und dem Projekt inno.CNT, in dessen Teilprojekten „CarboSafe“ (Fördernummer 03X0043C) und „CarboFunk“ (Fördernummer 03X0041D) er besonders vertreten war, außerdem haben viele kritische Fachgespräche in allen Phasen der Arbeit mit ihm über die Titrationen, Bromierungen und Derivatisierungen zum Fortschritt und Gelingen der Bearbeitung des Themas beigetragen. Zudem hat er mir immer vertrauensvoll freie Hand bei der Ausführung und Weiterführung meiner Ideen und Pläne gelassen und die für diese Arbeit notwendigen Chemikalien finanziert.

Im Rahmen dieser Teilprojekte möchte ich mich auch bei meinen Kollegen bzw. Mit-Doktoranden Herrn Dipl. Chem. (FH) René Illgen (Fachgruppe 6.4) und Frau Dipl. Chem. Alexandra Huber (Fachgruppe 1.3) bedanken für die sehr gute interdisziplinäre Zusammenarbeit, d.h. für die ^{19}F-MAS-NMR Festkörperanalysen von derivatisierten CNT Proben (Fr. Huber) und für hochauflösende XPS Analysen von derivatisierten und underivatisierten CNT Proben (Herr Illgen).

Ebenso hat der Doktorand von der Universität Erlangen-Nürnberg Herr Dipl. Chem. Christian Zenkel (CarboFunk) von der Firma FutureCarbon einen erheblichen Anteil daran, daß ich in den letzten acht Monaten doch noch mein wichtigstes Vorhaben, die indirekte UV Analyse, durcharbeiten konnte, da er unentgeltlich selektiv monofunktionalisierte CNTs in einem milden chemischen Verfahren (Diazotierung von Anilinderivaten und kovalente Bindung der Diazoniumsalze an die reine MWCNT) hergestellt und an uns geliefert hat, wobei er selbst auch Interesse an meinen Ergebnissen aus der Quantifizierung mittels indirekter UV Spektrometrie hatte.

Letztendlich konnte ich vom positiven Gesamtumfeld und der Kollegialität an der BAM und in unserer Fachgruppe nur profitieren und hoffe, mit meinen Arbeiten zur Chemie und Derivatisierung und Analytik von Kohlenstoffnanoröhren wortwörtlich ein wenig mehr Licht ins Dunkel gebracht zu haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Einleitung und Aufgabenstellung 1
- **1.1. Allgemeine Einleitung 1**
- **1.2. Aufgabenstellung und Strategieschema 12**

2. Spezielle Einleitungen und Theorie zu den Einzelthemen 15
- **2.1. Titration 15**
- **2.2. Bromierung 19**
- **2.3. Funktionalisierung / Derivatisierung / XPS Analytik 23**
- **2.4. UV Spektroskopie 28**

3. Experimenteller Teil 31

- **3.1. Geräteparameter und Materialien 31**
  - **3.1.1. Geräteparameter 31**
  - **3.1.2. Materialien 33**

- **3.2. Indirekte Titration von CNTs 34**
  - **3.2.1.** Allgemeine Titrationsprozedur **34**
  - **3.2.2.** Formeln zur Titration **36**
  - **3.2.3.** Herleitung der Interpretation der Titrationskurven und Formeln **37**
  - **3.2.4.** Vorbehandlung mit w=10% NaOH **38**
  - **3.2.5.** Vorbehandlung Waschen mit basischem organischem Lösungsmittel-gemisch **38**
  - **3.2.6.** Sukzessivanalysen ohne basische Vorbehandlung aber inklusive Reacidifizierung **39**
  - **3.2.7.** Langzeitanalysen **39**
  - **3.2.8.** Titration einer eigens säureoxidierten B2016 MWCNT Probe **40**
  - **3.2.9.** Kurzzeitexperimente **41**
  - **3.2.10.** Titration von unoxidierten MWCNTs B2016 **41**
  - **3.2.11.** Titration vor und nach Behandlung mit 1 mol/l NaOH unter Rückfluß **42**
  - **3.2.12.** Sukzessivanalysen nach erstem Waschen mit w=10% NaOH **42**
  - **3.2.13.** Titrationen nach Vorbehandlung mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in TFE **43**
  - **3.2.14.** Titrationen nach Vorbehandlung mit $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ in NH_4OH **44**
  - **3.2.15.** Titrationen nach Langzeitvorbehandlungen mit basischem organischem Lösungsmittelgemisch **44**
  - **3.2.16.** Titrationen nach Vorbehandlung mit neutralen Solventien **45**
  - **3.2.17.** Bestimmung der Standardabweichung der Gesamtmethode **45**
  - **3.2.18.** Titration von auf unfunktionalisierter B2016 MWCNTs adsorbierter Poly(Acrylsäure) **46**

- **3.3. Bromierung und Haloalkylierung von CNTs 48**
  - **3.3.1. Reagenzien und Strategien 50**
  - **3.3.2. Darstellung und Analyse der bromierten und haloalkylierten CNTs 54**
    - **3.3.2.1.** Allgemeine Arbeitsanweisung Bromierung und Haloalkylierung **54**
    - **3.3.2.2.** Allgemeine Arbeitsanweisung Derivatisierung der bromierten und haloalkylierten CNTs (Bsp. 4-Trifluormethylbenzylmercaptan) **54**
    - **3.3.2.3.** Bromierung bei RT und Quenching mit externer Bromid-quelle OTAB **55**
    - **3.3.2.4.** Haloalkylierung mit α,ω-Dibromalkanen und Bromierung bei RT **55**

3.3.2.5. Langzeitbromierungen bei RT **56**
3.3.2.6. Hochtemperaturbromierung **57**
3.3.2.7. Hochtemperaturbromierungen mit drei verschiedenen Lösungsmitteln **57**
3.3.2.8. Hochtemperaturhaloalkylierungen **58**
3.3.2.9. Hochtemperaturbromierungen verschieden graphitierter CNTs **58**
3.3.2.10. Haloalkylierungen mit Brønsted Säuren **59**
3.3.2.11. Radikalische Halogenierung und Haloalkylierung **59**
3.3.2.12. Entfernung interkalierten Broms durch thermische Behandlung **60**
3.3.2.13. Entfernung interkalierten Broms durch chemische Behandlung **60**
3.3.2.14. Charakterisierung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf hochtemperaturbromierten MWCNTs **61**

3.3.3. Aminierungen von bromierten CNTs und Derivatisierung mit fluorhaltigen Reagenzien für die XPS **63**
3.3.3.1. Umsetzung von hochtemperaturbromierten MWCNTs mit α,ω-Diaminen **63**
3.3.3.2. Umsetzung von hochtemperaturbromierten MWCNTs mit einem N-Boc-geschützten ω-Aminothiol **64**

3.3.4. Lewis Säure katalysierte Hochtemperaturbromierung von Coronen **65**

3.4. Chemische Charakterisierung durch Derivatisierung von funktionalisierten CNTs unter Benutzung der XPS Analytik **68**
3.4.1. Strategien, Reagenzien und Formeln **68**
3.4.2. Flüssigphasen- und Gasphasenderivatisierungen und Analytik mit XPS **71**
3.4.2.1. Arbeitsanweisung zur Flüssigphasenderivatisierung **71**
3.4.2.2. Arbeitsanweisung zur Gasphasenderivatisierung **71**
3.4.2.3. Gas- und Flüssigphasenperfluoracylierungen mit Waschprozedur **72**
3.4.2.4. Gasphasenperfluoracylierungen ohne Waschprozedur **72**
3.4.2.5. Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen der funktionellen Gruppen nach Derivatisierung **73**
3.4.2.6. Zeitreihen von Flüssig- und Gasphasenderivatisierungen mit TFAA und TFE **74**
3.4.2.7. Ergebnisvergleich zwischen einer Titration und einer Flüssigphasenderivatisierung mit TFE/EDC **76**

3.5. Chemische Charakterisierung durch Derivatisierung von funktionalisierten CNTs unter Benutzung der UV Spektroskopie mit speziell synthetisierten Reagenzien **77**
3.5.1. Strategien und Reagenzien **79**
3.5.2. Formeln und Herleitungen **84**
3.5.2.1. Formeln zur Probenvorbereitung und Quantifizierung **85**
3.5.2.2. Formeln zur Kinetik **91**
3.5.3. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten **99**
3.5.3.1. Arbeitsanweisung zur externen Kalibrierung **99**
3.5.3.2. Auflistung aller Extinktionskoeffizienten und Selektivitäten der Reagenzien **100**
3.5.4. Quantitative Analyse der funktionalisierten CNTs durch Derivatisierung verfolgt mittels UV Spektrometrie **104**

3.5.4.1. Proben- und Reaktionsvorbereitungen **104**
3.5.4.2. Arbeitsanweisung zur Reaktionsdurchführung und Analyse **106**
3.5.4.3. Ergebnisse der quantitativen Analysen **108**
3.5.4.4. Grafiken c=f(t) der Reaktionen zu den Analysen inklusive der iterierten Kurven **114**
3.5.5. XPS Analyse von unter 3.5.4. derivatisierten funktionalisierten CNTs zum Ergebnisvergleich mit der UV Analyse **119**
3.5.6. Beispiel einer fehlgeschlagenen Darstellung eines Standardmaterials mittels UV spektrometrisch verfolgter S_N2 Reaktion **120**
3.5.7. Qualitative Analyse von bromierten CNTs mittels UV Spektrometrie **121**

4. Ergebnisdiskussion **123**
4.1. Titration **123**
4.2. Bromierung und Haloalkylierung von CNTs **129**
4.3. Funktionalisierung / Derivatisierung / XPS Analytik **142**
4.4. UV spektrometrische Analyse **150**

5. Zusammenfassung **156**

6. Ausblick **158**

7. Literatur **168**

Anhang

A1. Abkürzungen **174**

A2. Organisch chemische Synthesen aller Reagenzien **176**
A 2.1. Nonafluorpentanoylchlorid **177**
A 2.2. Undecafluorhexanoylchlorid **178**
A 2.3. S-(4-Trifluormethylbenzyl)-Isothiuroniumbromid **179**
A 2.4. 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **180**
A 2.5. 9-Chlormethylanthracen **181**
A 2.6. S-(9-Anthracenmethyl)-Isothiuroniumchlorid **182**
A 2.7. 9-Anthracenmethanthiol **183**
A 2.8. Bis-(9-Anthracenmethyl)-Disulfid **184**
A 2.9. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylaminopentan-1-ol **185**
A 2.10. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyltosylat **186**
A 2.11. S-(5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyl)-Isothiuroniumtosylat **188**
A 2.12. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentylmercaptan **189**
A 2.13. S-(1-Naphthylmethyl)-Isothiuroniumchlorid **190**
A 2.14. 1-Naphthalinmethanthiol **191**
A 2.15. Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid **192**
A 2.16. S-(4-Methylbenzyl)-Isothiuroniumbromid **193**
A 2.17. 4-Methylbenzylmercaptan **194**
A 2.18. Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid **195**
A 2.19. 3-Iodpropiophenon **196**
A 2.20. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Brommethylnaphthalin **197**
A 2.21. 4-Brom-1-Acetonaphthon **198**
A 2.22. 4-Brom-1-Naphthoesäure **199**
A 2.23. 4-Brom-1-Naphthalinmethanol **200**

A 2.24. 4-Brom-1-Chlormethylnaphthalin **202**
A 2.25. 4-Brom-1-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-Naphthalin **203**
A 2.26. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthonitril **204**
A 2.27. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol **206**
A 2.28. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoesäure **207**
A 2.29. Natrium-4-Nitrophenolat-Dihydrat **208**
A 2.30. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoylchlorid **209**
A 2.31. 4-(Trifluormethyl)-Benzoesäureisopropylamid **210**
A 2.32. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanol **211**
A 2.33. 3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **212**
A 2.34. (±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzoesäure-N,N-Diethylamid **213**
A 2.35. 9-Anthracenmethanol **214**

A3. Substanzstrukturverzeichnis **215**

A4. Summenformelverzeichnis **218**

A5. ATR-IR Spektrengrafiken **219**

A6. Publikationen aus dieser Dissertation **228**

Lebenslauf **229**

1. Allgemeine Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Allgemeine Einleitung

Carbonnanotubes (CNTs), oder im deutschen Sprachraum korrekt als „Kohlenstoffnanoröhren“ benannt, ist nicht nur eine Bezeichnung für einen makroskopischen Festkörper, einen schwarzen Feststoff, den man erforschen oder zu anderen Werkstoffen zur Bildung eines Komposits zumischen kann, sondern es ist auch die Bezeichnung einer mikro- oder besser nanoheterogenen Stoffgruppe, wie die Betrachtung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zweifelsfrei ergibt.
Eine einzelne Röhre oder Tube ist vorstellbar als eine zusammengerollte und in sich geschlossene Graphenebene, also eine zu einer Röhre zusammengeschlossene Ebene aus lückenlos miteinander verknüpften Benzolringen. Sie stellt einen röhrenförmigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAK) dar. Eine Carbonnanotube ist damit eine Struktur aus Kohlenstoffatomen, die wegen der Röhrenkrümmung verzerrt wird, d.h. aus gewölbten und ehemals planaren Sechsecken kovalent miteinander verbundener Kohlenstoffatome. Dabei tritt in einer vollständig ungestörten CNT maximale Bindungsunsättigung auf, es sind nur Einfach- und Doppelbindungen zwischen ausschließlich sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen zu beobachten, wobei bei der Hybridisierung sp^n die Zahl n wegen der Krümmung nicht genau bei n=2 liegt. Die C_{sp2}=C_{sp2}-Bindungen sind optimalerweise maximal über die gesamte Tube delokalisiert. Darstellungen von Ausschnitten einer idealen Graphenebene und einer idealen einwandigen Carbonnanotube sind in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigt.

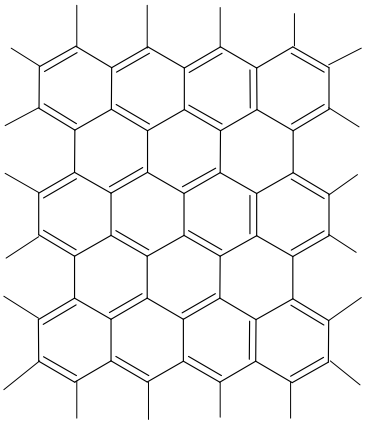


Abb. 1 : Ausschnitt aus einer idealen Graphenebene

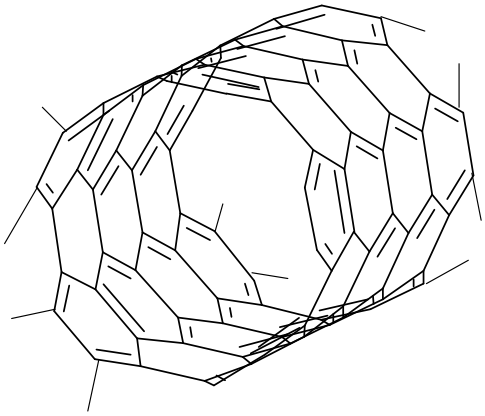


Abb. 2 : Ausschnitt aus einer idealen SWCNT

Die Kohlenstoffröhren können einwandig (single walled carbonnanotubes SWCNTs) oder mehrwandig sein (multi-walled carbonnanotubes MWCNTs). Letztere sind Röhren aus konzentrisch ineinandergeschobenen Einzelröhren mit sukzessive kleiner werdendem Durchmesser.

Das visuell als schwarzes Pulver verschiedener Körnung erscheinende Material erweist sich unter dem Transmissionselektronenmikroskop je nach Vergrößerung und Auflösung als Knäuel oder Gestrüpp von unregelmäßig gebogenen Röhren ohne Fernordnung und mit begrenzter Nahordnung mit einem Durchmesser von etwa fünfzehn Nanometern. Diese Durchmesserangabe bezieht sich auf die in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Um eine Strecke von einem Millimeter zu überbrücken, müßten daher über sechsundsechzigtausend Nanoröhren Wand an Wand nebeneinandergelegt werden. Abbildung 3 zeigt eine TEM Aufnahme einer realen mehrwandigen Carbonnanotube (MWCNT) mit amorphen Wandbelägen.

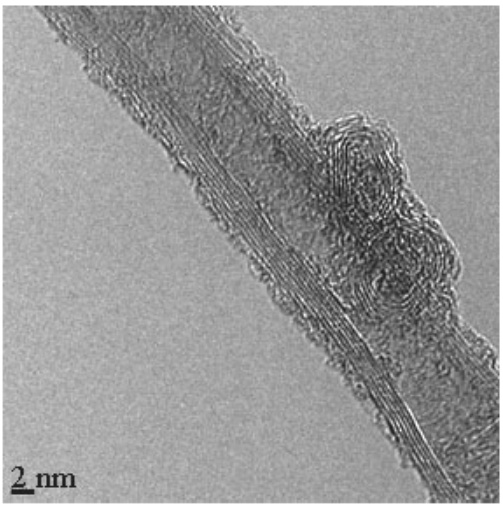


Abb. 3 : TEM Aufnahme einer realen MWCNT mit amorphen Wandbelägen

Im Rahmen dieser Dissertation ist es sehr wichtig darauf hinzuweisen, daß diese erwähnte Nanoheterogenität ein Grund dafür ist, daß man bei der Vorstellung von Analyseergebnissen und dem Darstellen von physikalischen Eigenschaften oder dem chemischen Verhalten einer CNT Probe, quantifiziert z.B. durch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten oder Reaktionsselektivitäten oder allgemein chemischen Reaktivitäten, nicht zwingend von den Eigenschaften „der Carbonnanotubes“ als Ganzem reden darf. „Carbonnanotubes“ ist nur eine allgemeine Bezeichnung für eine sehr heterogene Stoffgruppe, und die speziell an einer Probe erkannten Eigenschaften können von CNT Probe zu CNT Probe unterschiedlich stark variieren, wenn es sich um CNTs von verschiedenen Herstellern bzw. aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen auch nur eines Lieferanten handelt. Schlimmstenfalls treten Unterschiede innerhalb der selben Probengruppe derselben Charge auf. Dafür sind die mikroskopischen Irregularitäten verantwortlich. Unter dem TEM Mikroskop ähnelt das Gewirr von Nanotubes der Darstellung der Silicatketten- und Knäuel in einem Glas. Selbst zwei verschiedene Chargen desselben CNT Materials eines Herstellers können daher z.B. in chemischen Reaktionen zu jeweils anderen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten führen. Dies wird später detailliert diskutiert werden.
Dies führt zu der wichtigen Tatsache, daß alle dargestellten Einzelmeßergebnisse, erhalten nach Derivatisierungen und Quantifizierungen, mindestens speziell nur für die eine untersuchte Charge der in Frage kommenden Probe gelten, um vorsichtig eine minimale aber dafür gültige und vertretbare wissenschaftliche Aussage zu tätigen.

In der Forschung über Carbonnanotubes befindet man sich tatsächlich auf einem Teilgebiet der Nanomaterialien. Strukturen und Atomgerüste im Größenbereich von etwa 1 nm bis circa 100-110 nm werden unter dem Begriff „Nanomaterialien“ geführt [1]. Seit etwa ein bis zwei Jahrzehnten wird die Forschung auf dem Gebiet der Nanomaterialien dadurch motiviert, am unteren Skala der Größenordnungen neue und weitere Erkenntnisse zu erlangen. Weiterhin sollen die neuen Materialien und Moleküle anwendungsspezifisch und maßgeschneidert aufgebaut und synthetisiert werden. Ebenso soll der Einsatz der neuen Nanomaterialien, ob es Nano-Silica, Nano-Gold oder Nanotubes sind, in Kompositen zur Herstellung neuer Werkstoffe geprüft werden. Dies alles wird sehr gut in der folgenden Einleitung von Becht et al. formuliert [2]:

„Nanomaterialien eröffnen vielfältige Perspektiven zu neuen Werkstoffen, Funktionen und Anwendungen, die von neuartigen optischen und magnetischen Speichern, hochaktiven Katalysatoren, Materialien für die medizinische Diagnostik und Therapie bis zu neuen Konzepten der Energiespeicherung und Energieumwandlung reichen. Der Vorsilbe „Nano" (Nanos (gr.): Zwerg) entsprechend weisen Nanomaterialien sehr kleine, mit dem Auge nicht erkennbare Abmessungen auf. [...]."

Demselben Text [2] ist auch zu entnehmen, daß selbst größere Moleküle wie Hämoglobin (6 nm), natürlich C_{60} Fulleren (0,7 nm=700 pm) und sogar das HI-Virus (90-110 nm) zu den Nanomaterialien oder besser Nanomolekülen gezählt werden können.
Nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Nanomaterialien und deren teils größenselektive Synthese ist von Interesse. Dabei stehen meist anorganische Stoffe im Nanometergrößenbereich wie z.B. Zinkoxid, Cadmiumselenid, Mangan-II-Oxid, $W_{18}O_{49}$, Titandioxid, Cerdioxid oder Cobalt-II,III-Oxid Co_3O_4 im Blickpunkt. Auch die Chemie dieser Nano-Metalloxide oder auch Nano-Metallhalogenide bzw. Metallchloride (z.B. $FeCl_3$, $VOCl_3$, $CoCl_2$, $SnCl_4$, $HfCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, WCl_6) und Nano-Metallalkoxide wird erforscht im Hinblick auf deren Darstellung und weitere Reaktionen. Die neuesten Entwicklungen dazu der letzten Jahre werden sehr detailliert in dem Buch von Rao, Müller und Cheetham vorgestellt [3]. Einführende und teils auch nähere Betrachtungen zu verschiedenen Synthesewegen speziell zu Kohlenstoffnanoröhren, Fullerenen, Kohlenstoffzwiebeln und verwandten neuen Kohlenstoffmodifikationen, wobei insbesondere Diamant, Graphit und Fullerene auch als monotrope Kohlenstoffmodifikationen anzusehen sind [4],als auch zu der Chemie der genannten Materialien sind dem deutschsprachigen Buch von A. Krüger [5] zu entnehmen. Eine kurze Darstellung der Synthese und Morphologie von Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren ist im einführenden Lehrbuch von Riedel gegeben [6]. Allgemeine physikalische und festkörperphysikalische Aspekte sowie die theoretische und quantentheoretische Chemie der CNTs werden schon seit einigen Jahren ebenfalls behandelt. Aus den Symmetriebetrachtungen unter Zuhilfenahme der Gruppentheorie, der Strukturen der Tubes, deren Mannigfaltigkeit der Strukturen und Symmetrieeigenschaften wie Punktgruppenzugehörigkeit oder sogar Chiralität, die aus der Verschiedenartigkeit der Zusammenknüpfung der Graphenebenen beim Aufrollen resultiert, lassen sich für defektfreie CNTs individuelle Schrödinger Gleichungen konstruieren und daraus auch qualitativ und quantitativ elektronische Eigenschaften ableiten. Aus elektronischen Eigenschaften können wiederum andere abgeleitet oder teilweise hergeleitet werden wie optische und vibronische Eigenschaften sowie allgemein Transporteigenschaften. Damit gelangt man zu der Möglichkeit, Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zu interpretieren und zu untermauern.
Für eine solche festkörperphysikalische Beschreibung wird auf den reziproken Raum bzw. das reziproke Gitter mit dem Vektor $\boldsymbol{k}$ als Einheitsvektor zurückgegriffen. Einleitungen und jene genannten mathematische Betrachtungen und Herleitungen zur Festkörperphysik und Spektroskopie, insbesondere zur Raman und IR Spektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren findet man in den Büchern von Saito, Dresselhaus und Dresselhaus [7] bzw. Reich, Thomsen und Maultzsch [8]. Zur Analyse von Symmetrieeigenschaften und möglicherweise vorhandener Chiralität ist es von Nutzen, sich die CNTs nicht nur vorzustellen, sondern auch Modelle von ihnen und allgemein den möglichen Kohlenstoffmodifikationen anzufertigen z.B. mit selbstgefertigten Drahtgittern oder Kugel-Stab-Modellen. Es ist beispielhaft beschrieben, wie dies für C_{60} Fulleren [9] und Kohlenstoffnanoröhren [10] realisiert werden kann. In Literatur [5] und [10] ist außerdem sehr gut und anschaulich beschrieben, wie man sich speziell die verschiedenen (n,m)-Nanoröhren vorzustellen hat, wie die Indizes n und m zustandekommen und wie diese (n,m)-Nanoröhren durch individuell verschiedenes Aufrollen der Ausgangsgraphenlage dargestellt werden. Graphen selbst ist nicht nur einfach theoretisch die planare Ausgangsmodifikation der CNTs, sondern in der Praxis ein interessantes Material, das 2004 zuerst von Novoselov et al. isoliert und charakterisiert wurde [11], was für Geim

und Novoselov in den Nobelpreis für Physik 2010 mündete. Die Planarität des C_{sp2}-Gitters zusammen mit den senkrecht zum Gitter stehenden p_z-Orbitalen aller sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatome führen zu besonderen Eigenschaften wie unter anderem einer hohen Ladungsträgermobilität und einem bei Raumtemperatur beobachtbaren Quanten-Hall-Effekt [12]. Synthesen, Eigenschaften und Anwendungen von Graphen als auch vom Graphitoxid, dem epoxidierten und teilhydroxylierten Graphen, werden ebenso wie weitere chemische Derivatisierungen von Graphen und Graphenoxid von Balasubramanian und Burghard beschrieben [13]. Besonders die dort angegebenen weiteren chemischen Umsetzungen von Graphenoxid können auch zur Erreichung derselben Ziele für analog substituierte Nanotubes angewandt werden. Einfache Reaktionen der bereits vorhandenen Hydroxyl-, Carboxy- und Epoxygruppen mit Reagenzien wie Thionylchlorid, Natriumazid oder Lithiumaluminiumhydrid und Folgereaktionen der neu eingeführten elektrophilen funktionellen Gruppen mit Aminen oder Diaminen oder α,ω-Diolen führen zu neuen substituierten Kohlenstoffmaterialien mit eventuell anderen physikalischen Eigenschaften wie Dispergierbarkeit, Löslichkeit oder Benetzbarkeit. Ebenso kann sich die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Graphits von $\kappa = 7 \cdot 10^2$ $S \cdot cm^{-1}$ [14] nach chemischer Behandlung und Derivatisierung ändern.
Da Graphenebenen, und daraus formal darstellbar die Nanoröhren, als Basis des Gitters des Graphits aufzufassen sind, seien an dieser Stelle der Vollständigkeit halber noch die Diamantoide erwähnt als Ausschnitte aus dem unendlichen dreidimensionalen Diamantgitter mit dem Adamantan (Eigenschaften Adamantan siehe [15]) als einfachstem Vertreter. Die Strukturen dieser Adamantoide, die aufgrund ihrer Größe genauso wie die Nano-Diamanten auch zu den Nanomaterialien gezählt werden können, sowie deren Darstellungswege, z.B. direkt chemisch über Isomerisierungen von Substanzen der Summenformel $C_{14}H_{20}$ oder über photoinduzierte [2+2] Cycloadditionen von niedermolekularen Alkenen oder Dienen als Edukten, und Eigenschaften werden eingehend von Schwertfeger und Schreiner dargelegt [16].
Bevor nun einige weitere physikalische und theoretische Betrachtungen zu CNTs gemacht werden, soll das zweidimensionale Graphen noch kurz Bestandteil der Einführung sein, da man es als strukturhierarchisch über den dreidimensionalen Kohlenstoffnanostrukturen wie z.B. CNTs stehend ansehen kann. Graphen besitzt idealerweise eine Nah- und Fernordnung und ist damit, übertroffen nur von diamantoiden Strukturen oder den Fullerenen, höhersymmetrisch als CNTs oder Nanozwiebeln. Graphen kann gewonnen werden durch Exfolierung von Graphit [11] oder z.B. durch epitaktisches Wachstum auf kristallinen Substraten wie Siliziumcarbid [17]. Um Graphen in der Praxis einsetzen zu könne, ist eine erhöhte Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln gewünscht oder auch eine erhöhte Haftfestigkeit von Fremdadsorbaten oder aufgebrachten anorganischen Schichten von Metalloxiden, was z.B. sowohl bei Graphenen als auch im Fall von CNTs erreicht werden kann durch nichtkovalente Funktionalisierung mit großen Aromaten wie Natriumpyren-1-Sulfonat (PyS) oder Dinatrium-3,4,9,10-Perylentetracarbonsäurediimid-Bis-Benzolsulfonat (PDI) [18]. Es ist bekannt, daß aromatische Verbindungen auf CNTs und Graphenlagen zu einem gewissen Grad physisorbieren bzw. Adsorption über π-π-Stapelwechselwirkungskräfte (engl. π-π-stacking) stattfindet [19]. Daß die Substituenten der zu adsorbierenden Aromaten und polykondensierten Aromaten einen Einfluß auf die Adsorptionskräfte haben kann kann auch mittels eines FET (Feldeffekttransistor) gemessen werden. Werden halbleitende SWCNTs als Leitungskanal gebraucht (Probeaufgabeschicht) und verschieden substituierte Benzolderivate als Proben aufgebracht, dann ist die gemessene Spannungsverschiebung ΔV proportional zur Hammett Substituentenkonstante σ_P [20]. Die grundlegende Orbitalstruktur des Graphens wurde bereits kurz erläutert, die tatsächliche elektronische Struktur von verschiedenartig hergestelltem Graphen kann experimentell mittels Festkörperanalysemethoden wie STM (scanning tunneling microscopy) oder LEED (low-energy electron diffraction) studiert werden [21], um z.B. die Bandstruktur oder das Elektronenpotential in Abhängigkeit von der Graphenschicht darzustellen.

Um nun zu den weiteren physikalischen Eigenschaften und Anwendungen von CNTs überzuleiten sei auf einen Artikel von Tessonnier, Su, und Schlögl et al. verwiesen [22], in welchem strukturelle Analysen von verschiedenen Kohlenstoffnanomaterialien, von Graphenen zu CNTs, durchgeführt werden. Die erhaltenen Parameter wie Porendurchmesser, Temperatur bei 50%iger Zersetzung (temperature programmed oxidation), Gehalt an der Verunreinigungen durch Metallkatalysatoren, spezifische Oberfläche und auch die Mikroporenoberfläche der unterschiedlichen Materialien werden dargestellt und gegenübergestellt um Qualitätsabstufungen aufzuzeigen, da dies für den späteren Gebrauch in der heterogenen Katalyse von Wichtigkeit sein kann. Strukturcharakterisierungen von Kohlenstoffnanotubes mittels XPS, EELS, NEXAFS, TEM und IR Spektroskopie sowie chemische Charakterisierungen mittels einfacher Derivatisierungen, Titration und indirekt auch über TGA und TPD werden in Form eines Reviews von Wepasnick et al. vorgestellt [23].
Daß nicht nur chemische Reaktionen und Derivatisierungen an CNTs die elektronische Struktur verändern können, sondern daß auch die Temperatur, das Einführen bzw. Einfügen von Bor- und Stickstoffatomen (Doping) und die Bündelung der Nanoröhren einen Einfluß auf die Elektronen- und damit Bandstruktur haben, wird in einer Dissertation zur Resonanz-Raman Analyse von CNTs erläutert [24]. Relative Raman Signalintensitäten könne mit der Größe oder dem Durchmesser von einzelnen CNT Bündeln korreliert werden, wobei der Durchmesser über HRTEM Aufnahmen ermittelt werden kann. Die Charakterisierung der Festkörperphase von Nanomaterialien, z.B. die Bestimmung der Partikelgröße oder die qualitative Analyse von amorphen Nanodomänen wie Fehlstellen in der sonst geordneten CNT, ist mittels Mikro-Raman-Spektroskopie (μRS) möglich [25]. Der Durchmesser von SWCNTs sowie die Durchmesserverteilung in der mikro- bzw. nanoheterogenen SWCNT Probe als auch die durchschnittliche Anzahl von Röhren in einem SWCNT Bündel können über die Neutronenbeugung mit einem SANDALS TOF Diffraktometer ermittelt werden [26]. Die UV Spektroskopie direkt angewandt auf SWCNT Filme erlaubt eine Morphologiecharakterisierung jener vertikal ausgerichteter Filme, da sich z.B. die Übergangsdipolmomente parallel und senkrecht zur SWCNT Hauptachse unterscheiden [27]. Zur Charakterisierung der Nanomorphologie gehört auch der mittlere Abstand zwischen den Kohlenstoffnanoröhren. Theoretische Berechnungen der Stickstoffadsorption mittels Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) Simulationen und deren Vergleich mit den praktisch gemessenen Adsorptionsisothermen bei T=77 K zeigen gute Übereinstimmung und liefern mittlere Röhrenabstände von 4 nm bis 14 nm [28]. Die Röhrendurchmesser können außerdem nach Rance et al. mittels UV Spektroskopie ermittelt werden, denn die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der π-Plasmonen hängt vom Durchmesser der Tubes ab. Es wird eine Antiproportionalität zwischen der Energie des π-Plasmonenabsorptionsmaximums in eV und dem Quadrat des Durchmessers angegeben [29].
Zu den bisher erwähnten SWCNTs gesellen sich ebenso die auf Oberflächen vertikal ausgerichteten Kohlenstoffnanotubes (VACNTs), die einen CNT Rasen bilden, dessen mechanische Eigenschaften, d.h. letztlich die Steifheit der einzelnen Tubes, von Qi et al. diskutiert und analysiert werden [30]. Solche CNT Rasen oder auch Arrays zeigen in TEM Aufnahmen, daß durchaus auch CNT Gebilde vorhanden sein können, die aus der Verbindung von zwei oder drei Einzelröhren entstanden sind [31]. SWCNTs können nach Xiao et al. auch auf deren Dehnbarkeit geprüft werden, d.h. es wird die gesamte Probe bzw. mehrere CNT-Bündel analysiert und eine Dehnbarkeitsverteilung erstellt mittels einer neu entwickelten nanomechanischen Testeinheit (NMTD) [32]. Die ermittelte Dehnbarkeit σ folgt demnach einer Weibull-Verteilung, d.h. unter Verwendung zweier Parameter a und b und der Abhängigkeit von σ von der Größe x mit $x \geq 0$ gilt die Verteilungsfunktion $f(x)=1-\exp[-(x/b)^a]$ [33]. Das elastische Verhalten von CNTs und SWCNTs wird in [32] als nichtlinear beschrieben. Über diese statistische Analyse und ein Modell von CNT Bündeln aus weitgehend parallel beieinanderliegenden Röhren ohne gegenseitige Reibungskräfte ist eine Quantifizierung der Dehnbarkeit oder Elastizitätsmoduln von Einzelröhren über die Messung der CNT-Bündel möglich. Ein Review über die bisherige Erforschung der elastischen Eigenschaften (Young Modul,

Elastizitätsmodul, Kristallelastizität) von SWCNTs bis etwa 2006, sowohl über Computerberechnungen als auch über Experimente, wird von To gegeben [34].

An diese Übersicht zu den mechanischen und elektronischen Eigenschaften soll sich nun eine kurze Erwähnung der Chiralität von Carbonnanotubes anschließen. Wenn man die Deskriptoren n und m nimmt, so gilt daß (n,m)-Nanotubes mit $n \neq m$ helicale Chiralität aufweisen [35]. Neutronenstreuung wird benutzt, um die radiale Verteilungsfunktion der gestreuten Neutronen zu erhalten, welche Aufschluß gibt über Durchmesser, Chiralität und enthaltene Dopanden im CNT Material [36]. Die direkte Bestimmung der o. a. Deskriptoren bzw. chiralen Indices (n,m) bishin zu (30,30) CNTs entsprechend einem Röhrendurchmesser von d=4 nm ist mittels Elektronenbeugung möglich [37].

Bisher ist in dieser Einführung meist nur von idealen CNTs ausgegangen worden, von zusammengerollten und geschlossenen Graphenebenen, welche selbst wiederum aus planaren Kohlenstoffsechsecken bestehen. Tatsächlich enthalten die realen Carbonnanotubes aber je nach Qualität auch Defekte, von denen die bekannteste Art, nämlich eine Azulenstruktur anstatt einer Naphthalinstruktur aufgrund einer Umlagerung zweier über die Kante benachbarter Sechsecke zu einem Fünfring an einer Siebenringkante, unter dem Namen „*Stones-Wales-Defekt*“ geführt wird. Jene Defektart hat z.B. in SWCNTs Auswirkungen auf die Adsorptionseigenschaften der Probe, z.B. werden Analyten mit Fremdatomen wie O, F, oder P von SWCNTs besonders an diesen Stone-Wales-Defekten physisorbiert [38]. Stone-Wales Defekte sind thermisch aktivierbar, sodaß deren Oberflächenkonzentration mit steigender Temperatur grundsätzlich zunimmt.

Nach der kurzen einführenden theoretischen Behandlung der physikalischen Eigenschaften sei nun die Frage nach der Aromatizität der Kohlenstoffnanoröhren erörtert bzw. die Antwort mit Zitaten untermauert. Wie bereits einleitend beschrieben gleicht die Orbitalstruktur eines Ausschnittes aus einer Graphenebene der eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffs (PAK) wie z.B. Perylen, Pyren oder Coronen, wobei das Benzol dabei die Grundeinheit darstellt, die das zweidimensionale Gitter als Wiederholungseinheit aufbaut. Dabei ist von den PAKs bekannt, daß trotz $C_{sp2}=C_{sp2}$ Doppelbindungsdelokalisation nicht alle Bindungen chemisch gleich reaktiv sind. Die Positionen neun und zehn im Anthracen sind zum Beispiel reaktiver als die anderen Positionen, eine spezifische Oxidation von Anthracen mittels schwefelsaurem Kaliumdichromat liefert daher Anthrachinon mit den zwei chinoiden Carbonylgruppen in 9,10-Stellung [39]. Wenn man eine von vielen möglichen mesomeren Grenzstrukturen, wie z.B. in Abb. 1 gezeigt, eines Graphenebenenausschnittes betrachtet, fallen einem grob zwei Arten von Benzolsechsecken auf, nämlich 1,3,5-Cyclohexatrienringe mit lokaler D_{6h} Symmetrie, also einfache Benzolringe mit drei Doppelbindungen, und planare Hexamethylencyclohexanringe ebenfalls mit lokaler D_{6h} Symmetrie. Letztere werden auch als Chinonmethide bezeichnet, von denen der einfachste Vertreter das 1,4-Chinodimethan ist (1,4-Dimethylencyclohexa-2,5-Dien). Solche chinoiden Strukturen sind wegen geringerer Resonanzstabilisierung grundsätzlich reaktiver als die Benzolringe, allerdings sind jene Strukturen nur als mesomere Grenzteilstrukturformel anzusehen. In den Graphenen sind, wie bereits beschrieben, die p_z-Orbitale der sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatome senkrecht zur Ebene angeordnet und delokalisiert, d.h. alle p_z-Orbitale sind über eine Bindung benachbart.
Aromatizität ist nun bekanntermaßen eine elektronische Eigenschaft von bestimmten Molekülen, nämlich von planaren Kohlenstoffcyclen, in denen sich C=C Doppelbindungen mit C-C Einfachbindungen abwechseln, wobei durch die Delokalisation alle Bindungslängen nivelliert werden, d.h. alle C---C Bindungsabstände sind identisch. Der Begriff der Aromatizität selbst stammt aus dem 19. Jahrhundert und rührt tatsächlich daher, daß man jene Moleküle oder solche, die man dafür hielt, tatsächlich olfaktorisch qualitativ identifizierte.
Die bekannte Hückel-Regel besagt nun, daß nur solche oben beschriebenen Moleküle aromatisch sind, die $4n+2$ π-Elektronen ($n \geq 1$) besitzen. Diese Regel resultiert aus dem Molekülorbitalschema der p_z-Orbitale der Ringpolyene, denn nur wenn $4n+2$ Elektronen vorhanden sind, sind alle $2n+1$

einzelnen symmetrieadaptierten Molekülorbitale aufgebaut aus den $2p_z$-Orbitalen aller zum Ringsystem gehörenden C-Atome doppelt besetzt, es liegt dann eine energetisch günstige geschlossene Schale vor. Diese Sachverhalte sind sehr anschaulich dargestellt und beschrieben in Kapitel 11.6. im Lehrbuch von Kutzelnigg [40]. Um zu der Frage der Aromatizität von Kohlenstoffnanoröhren überzuleiten sei zuerst angemerkt, daß aufgrund der fehlenden Planarität die Hückel-Regel streng genommen nicht auf CNTs anwendbar ist. Allerdings ist die aromatische Stabilisierung primär auf die vollständige Delokalisierung der π-Bindungen und damit auf die Hückel'sche Delokalisierungsenergie 2β zurückzuführen [41]. Das Argument der nötigen Planarität kann daher etwas abgeschwächt werden, die Delokalisierungsenergie 2β ist das bestimmende Maß. Auch wenn CNTs natürlich keine planaren Ringsysteme sind, so sind die π-Bindungen in einer ideal ungestörten Tube delokalisiert. Entsprechend der lokalen Punktsymmetrie eines geraden Ausschnittes aus einer (n,m)-CNT kann ein Schema der symmetrieadaptierten Molekülorbitale der C-$2p_z$-Orbitale aufgestellt werden. Computerunterstützte Berechnungen können die Molekülorbitale nun entsprechend ihrer Energie korrekt anordnen und daraus 2β berechnen. Der Grad an Aromatizität bzw. aromatischer Stabilisierung ist also bestimmbar. CNTs sind also weder nichtaromatisch noch antiaromatisch (nach Hückel der Fall für 4n π-Elektronen), sondern profitieren bis zu einem gewissen individuellen Grad von aromatischer Stabilisierung je nach Krümmungsradius. Jener wiederum bestimmt nämlich den Winkel zwischen den um je einen bestimmten Perimeter der Röhre senkrecht nach außen zeigenden $2p_z$-Orbitalen und daher das Überlappungsintegral zwischen den Orbitalen, was die absoluten Energien und Energieabstufungen beeinflußt.
Die Grundaussage ist, daß absolute Planarität nicht obligatorisch für Aromatizität ist. Die aromatische Stabilisierung nimmt mit abnehmendem Grad an Planarität ab [42]. Die grundsätzliche Aromatizität von CNTs kann nun als Tatsache angenommen werden, deren theoretischer Hintergrund vielfach mit Hilfe von Berechnungen erläutert wird. Z.B. wird die Anzahl der Kekulé-Strukturen, letztlich also mesomere Grenzstrukturen, in speziellen „armchair" CNTs auf theoretischem Niveau unter Verwendung der Transfermatrixmethode bestimmt [43]. Ähnlich gehen auch Linert und Lukovits in einer allgemeineren Studie vor, in der die Aromatizität verschiedener (n,m)-CNTs ebenfalls über die Anzahl der Kekulé-Strukturen ermittelt und verglichen wird [44]. Mit anderen theoretischen Methoden wie der Benutzung der Swinbome-Sheldrake Gleichung wurden auch die „armchair" (n=m) und „zigzag" (n,0) CNTs mit den jeweiligen planaren Graphenanaloga im Hinblick auf aromatische Stabilisierung verglichen mit dem Ergebnis, daß z.B. (2,2)-CNTs eine höhere aromatische Stabilität als das planare Analogon und (4,0)-CNTs zugesprochen bekommen und (4,0)-CNTs wiederum weniger aromatisch stabilisiert sind als deren Graphenanaloga [45]. Die Aromatizitätsabstufungen von CNTs sind also von den Deskriptoren bzw. chiralen Indizes (n,m) abhängig, da jene allgemein die elektronischen Eigenschaften wie das Molekülorbitalschema und die energetische Verteilung der Molekülorbitale beeinflußen. Ein weiterer Faktor, der nicht nur die Struktur sondern damit auch die Aromatizität von CNTs beeinflußt, ist die Länge der Tube. In einer theoretischen Studie von Matsuo et al. wurden Modelle von verschieden großen und verschieden langen bzw. kurzen Kohlenstoffnanotubes strukturoptimiert, um daraus elektronische Eigenschaften und auch die aromatische Stabilisierung in Abhängigkeit von der Länge einer CNT zu berechnen, was auch wichtig ist zur Vorhersage oder Abschätzung der chemischen Reaktivität [46]. Es ergibt sich, daß bei CNTs endlicher Länge die LUMO als auch die HOMO Orbitalenergien in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl und damit auch der Röhrenlänge ein oszillierendes Verhalten zeigen, d.h. vom Betrag her (alle Energien in eV gemessen werden als negative Zahlen angegeben) steigt (LUMOs) bzw. fällt (HOMOs) die gemittelte Linie des Graphen, die Einzelwerte liegen aber abwechselnd über und unter der Mittelwertlinie. Ein Vergleich von CNTs mit SiCNTs (Silizium-Kohlenstoffnanotubes, einige C Atome durch Si Atome ersetzt) zeigt zum Beispiel, daß das oszillierende Verhalten der Energiedifferenz $\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO}$ in Abhängigkeit von der Nanoröhrenlänge in der starken Ausprägung nur bei den (5,5)-CNTs zu beobachten ist, während dieselbe graphische Auftragung $\Delta E=f$(Röhrenlänge) bei (5,5)- und (4,4)-SiCNTs einen Wertekorridor zwischen 3,2 eV und 3,7 eV zeigt mit einer nur schwach oszillierenden Kurve [47].

Die Aromatizität von Carbonnanotubes kann daher nicht mehr grundsätzlich bezweifelt werden, nur die Quantität der aromatischen Stabilisierung differiert von CNT zu CNT.

Von der physikalischen und quantentheoretischen Betrachtung kommend sei nun der Fokus auf die Praxis in der Forschung an Kohlenstoffnanoröhren gerichtet.
Die wichtigsten Herstellungsprozesse sind recht ausführlich in [5] dargestellt, zum Teil auch in [3] und in [7]. Das Grundprinzip besteht in der thermischen Zersetzung von organischen also kohlenstoffhaltigen Präkursoren unter der Verwendung von Metallkatalysatoren wie Eisen, Cobalt oder Mangan. Die Energie für die Zersetzungsreaktion kann dabei auch in einer elektrischen Bogenentladung oder Funkenentladung oder mittels eines Lasers erzeugt werden, wobei die Elektroden als C-Lieferant aus Graphit oder Kohle bestehen, meist im Gemisch mit dem Metallkatalysator. Variabel sind die Oberflächen zur Abscheidung, die Natur des Vorläufermoleküls selbst und die Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck als auch die Reaktionsdauer. Mit jenen Parametern kann gesteuert werden, ob einwandige (SWCNTs), zweiwandige (DWCNTs) oder mehrwandige CNTs (MWCNTs) synthetisiert werden. Die Darstellung von DWCNTs mit einem Eisensulfidkatalysator und Beimengungen von Spuren an Kaliumchlorid als Promotor wird von Qiu et al. beschrieben [48]. Die Benutzung von Cetyltrimethylammoniumdecawolframat bzw. N-Cetylpyridiniumdecawolframat als Katalysatorvorstufen in einer Pyrolysereaktion erlaubt die Synthese großer Mengen an recht einheitlichen MWCNTs mit offenen Enden [49]. Die Synthesebedingungen und die daraus resultierende Qualität des Materials, wie z.B. Sauerstoffgehalt und Oxidationsgrad bzw. Art und Anzahl eventuell vorhandener funktioneller Gruppen, bestimmen hauptsächlich die Verwendbarkeit der CNTs z.B. als Zusatz in Kompositmaterialien, deren mechanische Eigenschaften optimiert werden sollen. Ein Beispiel von Optimierungen von Reaktionsbedingungen insbesondere während des Prozesses der Kompositmaterialbildung mit Poly-(Vinylalkohol) als Polymerkomponente wird von Shim et al. gegeben [50]. Für die Darstellung einer speziellen Art von Graphenschicht, Nanostreifen oder englisch Nanoribbons genannt, wird 10,10‘-Dibrom-9,9‘-Bianthryl als Vorläufer bei 250˚C-440˚C auf Einkristalloberflächen aus Gold Au(111) oder Silber Ag(111) unter Hochvakuumbedingungen pyrolysiert [51]. Eine neue Form von Nanotubes mit einem Durchmesser von 200 nm – 500 nm und einer Länge von 3 µm – 5 µm wurde von Yuan et al. durch Pyrolyse von Magnesiumacetattetrahydrat bei 500˚C-700˚C hergestellt, allerdings ist die Qualität aufgrund der mangelhaften Graphitisierung gering, dafür wurden im Inneren dieser Tubes neue z-förmige CNTs beobachtet [52]. Zeng et al. berichteten 2008 von der Synthese von Submikrotubes an Kohlenstoffmikrofasern und teils auch Carbonnanotubes an den entstandenen Submikrotubes, wobei Ferrocen (Eisen-II-Cyclopentadienid) als Katalysatorvorstufe zum Imprägnieren der Kohlenstofffaser benutzt wird, um dann die Pyrolysereaktion im Acetylen/Stickstoffstrom bei etwa 800˚C durchzuführen [53]. Die erhaltenen Submikrotubes sind etwa 5 µm bis 8 µm lang und haben einen Durchmesser von etwa 400 nm.
In einer Dissertation von Deichmann [54] ist die Synthese von Picotubes (Röhren im Größenbereich von Picometern bzw. 10^{-12} m) auf chemischem Wege dargestellt, wobei verschiedene aber speziell ausgesuchte organische Vorläufermoleküle , z.B. einem cyclischen Tetrameren von Anthracen, durch Pyrolysen und Flash-Vakuum-Pyrolysen (FVP) in Dehydrocyclisierungsreaktionen in eine Picotubestruktur mit festgelegten und bekannten Ausmaßen, die vom Vorläufermolekül abhängen, überführt werden. Der Durchmesser dieser Picotubes liegt zwischen 600 pm und 800 pm.

Nach der Synthese von Kohlenstoffnanotubes schließt sich deren Reinigung an. Die Verunreinigungen können je nach Herstellungsart CNT Fragmente sein oder Kohlenstoffspezies niederer Qualität wie Ruß, Graphit oder amorpher Kohlenstoff als am wenigsten strukturell geordnete Verunreinigung. Es geht darum, die gerade hergestellten Carbonnanotubes von Nebenprodukten oder anderen Kohlenstoffmodifikationen weitgehend zu befreien. Dies kann allgemein gelingen mit physikalisch chemischen Methoden wie dem Gebrauch von selektiven Lösungsmitteln oder Dispergiermitteln oder direkt chemisch unter Anwendung bestimmter Reagenzien oder

Reaktionsparameter, wobei die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen ausgenutzt werden. Es wurden viele verschiedene Prozeduren entwickelt, von denen nur die wichtigsten hier kurz dargelegt werden. Eine Möglichkeit besteht in der partiellen chemischen Oxidation mit HNO_3 oder Nitriersäure, einem Gemisch aus HNO_3 und H_2SO_4, über sechs Stunden bei 120˚C. Die entstehenden oxidierten CNTs, die später für die Analyse mittels Titration noch eine Rolle spielen werden, weisen auf ihrer Oberfläche CNT Fragmente mit sauerstoffhaltigen funktionellen und teils aciden Gruppen (Ph-OH, COOH) auf. Sie können nun durch Behandlung mit wäßriger Base wie NaOH partiell gereinigt werden [55]. Die Bewertung dieser Prozedur wird Teil der Diskussion zur indirekten Titration innerhalb dieser Dissertation sein. Grundsätzlich zielt eine solche oxidative Säurebehandlung auf den schon besprochenen Reaktivitätsunterschied ab zwischen hochgeordneten und weniger reaktiven Bereichen der CNT und den weniger geordneten d.h. Fehlstellen aufweisenden Stellen bzw. Bereichen mit anhaftendem Ruß oder graphitischen Nebenprodukten. Ein US Patent liefert hierzu eine mehrstufige Prozedur unter Beinhaltung der oxidativen Säurebehandlung oder auch der Behandlung mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung, die zudem die stärker gekrümmten Röhrenenden abbaut und damit die Tubes öffnet aber nicht wesentlich verkürzt [56]. Die Öffnung der Röhrenenden liegt hier an der höheren Reaktivität der Fünfringdefekte gegenüber den üblichen Sechsringen im aufgerollten Graphengitter. Nach der Reinigung oder Vorreinigung der CNT Probe sollte sich auch eine Charakterisierung jener anschließen, um die Reinheit qualitativ zu belegen im Vergleich zum Ausgangsmaterial oder sogar zu quantifizieren. Dazu werden von Boccaleri et al. verschiedene instrumentelle und spektroskopische Analytiken diskutiert wie Raman, FT-IR, TGA (thermogravimetrische Analyse), TG-MS, XRD (Röntgendiffraktometrie) und EDS (energiedispersive Spektroskopie) [57]. Eine etwas anspruchvollere mehrstufige Reinigungsprozedur besteht in der chemischen Funktionalisierung der CNT Probe, der selektiven Abtrennung der funktionalisierten CNTs und der Entfernung der funktionellen Gruppen der abgetrennten CNT Fraktion zur Wiederherstellung der reinen CNTs [58]. Die notwendigerweise reversible Funktionalisierung der zu reinigenden SWCNT Probe gelingt hier über eine 1,3-dipolare Cycloaddition von Azomethinyliden (R_2C^+-N(R)-CR_2^-), jene chemische Einzelprozedur ist ebenfalls beschrieben von Georgakilas et al. [59].
Außer der chemisch oxidativen Säurebehandlung unter Ausnutzung verschiedener Reaktivitäten wird auch die Bromierung, als Funktionalisierungsmethode ebenfalls später Teil dieser Dissertation, benutzt. Dabei werden aber keine weiteren Bromierungskatalysatoren benutzt, sondern elementares Brom als Reagenz verwendet. An die Bromierung schließt sich dabei noch eine Hochtemperaturbehandlung bei 500˚C bis 700˚C unter Sauerstoff an. Selbst bei Raumtemperatur gelingt aber schon die selektive Bromierung von Nanopartikeln im Gegensatz zu den Nanotubes [60]. Hou et al. beschrieben 2002 nochmals die Mehrstufenbromierung zur Reinigung von CNTs [61].
Die allgemein höhere Reaktivität der Enden von Kohlenstoffnanoröhren, d.h. den Bereichen mit höherem Krümmungsradius und damit auch Fünfringdefekten, wird sehr häufig zur kontrollierten Verbrennung ausgenutzt, z. B. in einer Mischatmosphäre aus Helium und 2,06 Vol. % Sauerstoff [62]. TEM Aufnahmen vor und nach der Sauerstoffbehandlung zeigen, wie die CNTs speziell an den stark gekrümmten und daher auch gespannteren Enden bei fortschreitender Verbrennung an ehemals geordneter Struktur verlieren und zerstört werden.

Nach erfolgter Reinigung und Charakterisierung einer CNT Probe kann sich eine weitere Verwendung anschließen. Es könnten an dieser Stelle viele Anwendungen von CNTs allein der letzten zehn Jahren aufgelistet werden. Eine kurze Darstellung einiger Anwendungen, wie sie in der wissenschaftlichen Literatur bisher veröffentlicht worden sind, möge hier einen Überblick bieten, zumal man grob in relativ wenige Gebiete einteilen kann. Dazu gehören z. B. Energiespeicherung, Herstellung von aufgabenspezifischen Polymerkompositen, Kompositbildung mit anorganischen Werkstoffen, pharmazeutische Anwendungen, Elektrochemie und begleitende Sicherheitsforschungen in der Toxikologie und Toxikokinetik. Zu diesen Themen werden aktuell

auch Einzelprojekte betrieben wie z.B. CarboMembran, ein inno.CNT Teilprojekt, welches sich mit der Darstellung von Membranen beschäftigt, die zur Wasserentsalzung (Membranverfahren) dienen könnten.
CNT haltige Membranen können auch in Form von Protonenaustauschmembranen in Brennstoffzellen verwendet werden nachdem die CNTs säureoxidiert wurden [63]. Auch unfunktionalisierte aber mit KOH aktivierte CNTs können mit Platin beladen als neue Elektroden in Brennstoffzellen dienen, die entweder Wasserstoff oder auch Methanol oxidieren [64]. Aufgrund der geringen Größe von CNTs, man könnte sie im Bereich der supramolekularen Chemie ansiedeln, werden jene auch auf dem Gebiet der nanoskaligen elektronischen Schaltkreise untersucht, wie von Sharma und Ahuja bis dato zusammengefaßt wird [65]. Kohlenstoffhaltige Nanomaterialien, dabei auch CNTs, können gebraucht werden, um die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid TiO_2 als Halbleitermaterial zu verbessern im Hinblick auf die Photolyse von Wasser oder die photolytische Oxidation von organischen Verunreinigungen [66]. Es werden auch elektromechanische Datenspeicherungsgeräte vorgestellt, in denen Bewegungen von CNTs übermittelt werden und an denen sie gemessen werden [67]. Unfunktionalisierte CNTs sind u. a. Bestandteil von Hybridmaterialien, wie z.B. zusammen mit SiO_2 in CNT-Silica-Nanohybridmaterialien, welche die Stabilität von Emulsionen erhöhen sollen [68]. Eine Zusammenfassung der Herstellung, Physik und Verwendung von Werkstoffen aus CNTs und anorganischen Stoffen, wie Metalloxiden u. a. Cu_2O, Eu_2O_3 , Al_2O_3, CeO_2 oder MoO_2 wird von Eder gegeben [69]. Gassensitive Materialien zur Analytik sind in Form von makroporösen Schäumen aus MWCNTs und Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (CMC) herstellbar, da der elektrische Widerstand des gebildeten schaumförmigen Hybridmaterials eine Abhängigkeit vom Gasdruck zeigt [70].
Wie schon beschrieben werden CNTs, sowohl reine und unfunktionalisierte als auch chemisch nachfunktionalisierte CNTs, in organische Polymere eingearbeitet. Dies kann vor der Polymerisation erfolgen oder danach. Dabei kann die CNT auch derart vorfunktionalisiert sein, daß die jeweilige Polymerisationsreaktion auch die CNT Oberfläche in das Polymer einbindet [71].
Um die Dispergierbarkeit von CNTs in Lösungsmitteln zu erhöhen kann neben der Funktionalisierung der Kohlenstoffnanotubes, z.B. die Einführung von hydrophoben längeren Alkylketten, auch die Benutzung von grenzflächenaktiven Stoffen angewandt werden (Surfactants). Welchen Einfluß dazu noch die Dauer einer Ultraschallbadbehandlung hat wurde von Krause et al. studiert unter Benutzung verschiedener CNT Sorten [72]. Die Eigenschaften der Dispergierbarkeit sind wichtig, wenn die CNTs in Dispersion anstatt in einem Polymer weitergenutzt werden sollen.
Der Gebrauch von CNT-Nanohybridmaterialien und CNTs selbst hat auch toxikologische Fragestellungen aufgeworfen, z.B. ob sie aufgrund ihres Aspektverhältnisses, d.h. wegen ihrer dünnen und langgestreckten Form, und ihrer relativen Steifheit eine ähnliche Toxizität aufweisen wie Asbestfasern. Ferner müssen nicht nur reine CNTs sondern auch funktionalisierte CNTs untersucht werden, da die funktionellen Gruppen an der CNT Oberfläche nicht nur die Dispergierbarkeit und damit die Transportfähigkeit in einem lebenden Organismus beeinflußen sondern auch physikalische Interaktionen oder chemische Reaktionen z.B. von Carboxyl- und Hydroxylgruppen mit intrazellulären Bestandteilen grundsätzlich möglich sind. Die Cytotoxizität von COOH-Gruppen haltigen SWCNTs wurde an der speziellen Zelllinie Caco-2 untersucht und es wurden konzentrationsabhängige Effekte beobachtet [73], d.h. in diesem speziell studierten Fall sind die SWCNT-COOH Proben toxikologisch relevant. Es sollten aber wissenschaftlich streng genommen jede Art von Zellen mit den verschiedenen Arten von CNTs untersucht werden, um allgemeingültige Aussagen treffen zu können. Allgemeine Betrachtungen über die Wege, die verschiedene Nanopartikel in der Umwelt zurücklegen bzw. mögliche Gefahren wie Persistenz oder Ökotoxizität sind in einem Review von Nowack und Bucheli zusammengefaßt [74]. Biomedizinische Anwendungen können ebenfalls durch reine oder funktionalisierte CNTs optimiert werden, wobei hier die Vorfunktionalisierung mit Biomolekülen oder Biomarkern oder auch anderweitigen Markermolekülen. Eine Zusammenfassung solcher Anwendungen bietet der Review von Ménard-

Moyon et al. [75], in dem Interaktionen der funktionalisierten CNTs mit Biomolekülen in der Zelle beschrieben sind, sodaß intrazelluläre biochemische Vorgänge gesteuert oder allgemein beeinflußt werden können. Dies kann Auswirkungen auf den Gesamtorganismus zeigen. Der Review von Kohli und Martin faßt die Darstellungsweisen von Mikro- und Nanotubes zusammen als auch die verschiedenen biotechnologischen Anwendungsmöglichkeiten. Darunter ist z.B. die Verwendung von CNTs als Wirkstofftransportvehikel zu nennen [76]. Erwähnt werden hierin auch die Peptidnanotubes, die der DNS ähnlich sind aber aus Peptiden d.h. polykondensierten Aminosäuren bestehen. Die Anwendung von speziell funktionalisierten CNTs als Wirkstofftransportmittel als auch als umhüllende Verpackung für Wirkstoffmoleküle wird in einem weiteren Review diskutiert. Nicht nur Wirkstoffe, sondern auch Impfstoffe, Proteine und DNS können demnach von den im Review behandelten CNTs transportiert werden [77]. Ebenso können CNTs einsträngige DNS (ssDNS) adsorbieren, welche Fluorophore enthält. Da die CNTs die Fluoreszenz von adsorbierten Fluorophoren löschen, wird eine erneute Fluoreszenz erst beobachtet, wenn eine geeignete und aktive Nuclease zugegeben wird. Auf diese Weise wurde die Aktivität von Nuclease und ebenso die Aktivität von zu prüfenden Inhibitoren untersucht [78]. DNS und siRNA, letztere auch bekannt als *small interfering RNA* in ihrer Funktion als nicht codierende RNA zur Hemmung der Translation in der Proteinbiosynthese und dem Abbau von mRNA [79], können im Rahmen der Gentherapie durch CNTs transportiert und kontrolliert freigesetzt werden [80].
Kohlenstoffnanoröhren interagieren auch selbst mit Proteinen, eine Studie von Wu et al. befaßt sich mit der Bindung von Hämoglobin an CNTs, was durch Raman Spektroskopie nachgewiesen wurde [81]. Als Anwendung wird hier vorgeschlagen, das neue Material zur biosensorischen Messung von Schwefelwasserstoff in Blut zu verwenden.
Wie bereits erwähnt ist die große Oberfläche der CNTs wichtig für direkte katalytische Anwendungen z.B. mit CNTs als Trägermaterial oder für die direkte Adsorption von Gasen wie Wasserstoff. Hierzu sei eine Arbeit von Niu zitiert, die die Aktivität bzw. Porenvolumen und spezifische Oberfläche von mit KOH bei Temperaturen von 700ºC bis 900ºC aktivierten CNTs verfolgt [82].

Hiermit sei der einführende Abschnitt über die Wissenschaft der Kohlenstoffnanoröhren mit kurzen Umschreibungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften, Synthesen, Reinigungsprozessen und Anwendungen beendet.
Die Chemie an und mit Carbonnanotubes ist nicht nur ein interessantes Forschungsfeld im Bereich der Werkstoffwissenschaften bzw. anorganischen Materialien und auch organischen Chemie, sie liefert auch lohnende Ergebnisse in Form von neuen, z.B. funktionalisierten Materialien, die wiederum mit festkörperphysikalischen und spektroskopischen Methoden untersucht werden können und müssen. Die Ergebnisse der Analysen besonders der Derivatisierungen werden zeigen, was einführend schon hervorgehoben wurde, nämlich daß die Carbonnanotubes besonders vom chemischen Verhalten her eine heterogene Stoffgruppe sind, weswegen sich Aussagen über „die MWCNTs“ oder „die SWCNTs“ oder „die Nanotubes“ in ihrer allgemeinen Bedeutung eigentlich oftmals verbieten.

1.2. Aufgabenstellung und Strategieschema

Die Zielstellung dieser Dissertation ist, Methoden zur chemischen Charakterisierung von Kohlenstoffnanotubes zu entwickeln bzw. bereits bekannte Methoden zu überprüfen z.B. im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit der Werte. Auch auf die Frage nach der Richtigkeit der erhaltenen Analysewerte wird eingegangen.
Chemische Charakterisierung bedeutet dabei, verschiedene funktionelle Gruppen, die auf der CNT Oberfläche kovalent gebunden sind, aber auch Teil von adsorbierten Fragmenten sein können, mit selektiv reagierenden Reagenzien umzusetzen und daher eine Quantifizierung als auch eine qualitative Identifizierung der vorhandenen Gruppen zu ermöglichen. Diese Quantifizierung ist allerdings indirekter Natur, da das benutzte Reagenz (siehe Anhang A1: u. a. TFAA, TFMBA, HFBC, PFBA, TFMPI, TFE, PFPH, PFPA) selbst eine Markergruppe enthalten muß, welche wiederum bei Vermessung der festen Probe das analytische Signal liefert, welches über die Reagenzbindung proportional der Anzahl der gebundenen funktionellen Gruppen auf der CNT ist. Diese Markergruppe im Reagenz kann Fluor enthalten, um die CNT Probe danach per XPS auf Fluor oder das Fluor bzw. die gebundenen Fluoratome ^{19}F mittel Festkörper MAS-NMR-Spektroskopie zu quantifizieren, oder sie kann Kohlenstoff ^{13}C enthalten, um das angereicherte ^{13}C zu messen, oder einen Fluorophor enthalten oder eine UV aktive Gruppe d. h. einen Chromophor enthalten. Das jeweilige chemische Reagenz muß allerdings, ganz besonders bei mischfunktionalisierten CNTs, selektiv mit einer bestimmten funktionellen Gruppe reagieren (siehe Abb. 4).

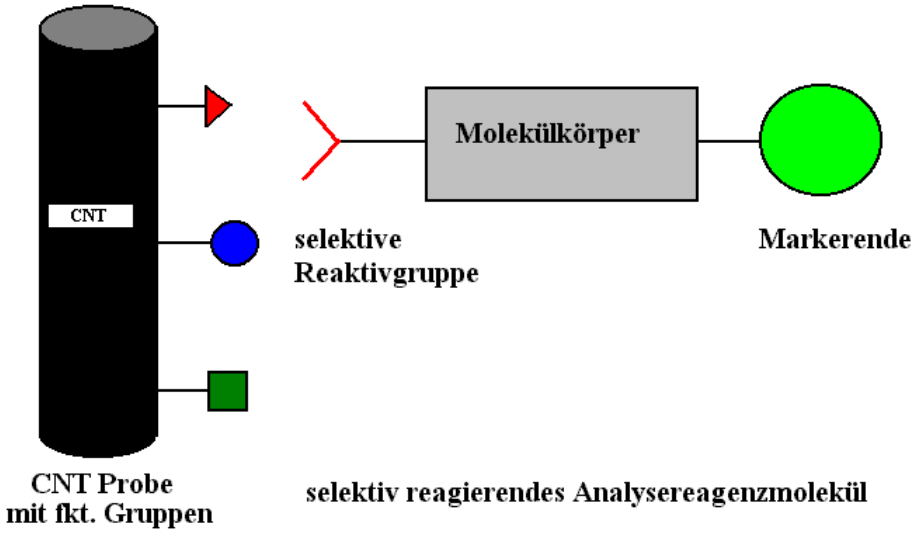


Abb. 4 : Schema eines mit einem Marker verbundenen Reagenzes mit Selektivität für eine funktionelle Gruppe in der Reaktion mit einer mischfunktionalisierten CNT

Bei der Quantifizierung ist zu beachten, daß die Kopplungseffizienz zunächst nicht genau bekannt ist und nicht unbedingt als 100% vorausgesetzt werden darf. Die gefundenen Werte müssen daher nicht mit den unbekannten Sollwerten übereinstimmen. Die Wiederfindungsrate ist zunächst unbekannt.
Ideale CNTs besitzen noch gar keine kovalent auf deren Oberfläche gebundenen funktionellen Gruppen. Funktionelle Gruppen sind reaktive Gruppen, wie sie aus der organischen Chemie bekannt sind, wie alkoholische Hydroxylgruppen (ROH), Carboxylgruppen (RCOOH), phenolische Hydroxylgruppen (PhOH), Carbonylgruppen als Bestandteil von Ketongruppen (RR'C=O) oder Aldehydgruppen (RCHO), Estergruppen (RCOOR') bzw. Lactone als interne cyclische Ester, bei denen R und R' verbunden sind, oder auch Epoxidgruppen, die als Oxacyclopropane beschrieben werden können. Damit sind nur die wichtigsten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit elektrophilen oder nucleophilen Einheiten genannt, aber je nach Art der Funktionalisierung können

auch stickstoffhaltige Gruppen eingeführt worden sein. Die Anzahl dieser Gruppen ist ungleich höher, da Stickstoff dreibindig ist im Gegensatz zum zweibindigen Sauerstoff. Zudem kommen bei den N-haltigen Gruppen noch verschiedene Basizitäten als Unterscheidungsmerkmal hinzu, wie man z.B. an Pyridingruppen, Pyrrolgruppen, Carboxamidgruppen, Amingruppen, Hydroxylamingruppen oder Imidazolgruppen exemplarisch sehen kann. Kombiniert man beide Arten von Gruppen auf einer Probe, wie es besonders bei im Plasma stickstofffunktionalisierten CNTs der Fall ist, so erhält man komplex mischfunktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren.
In der vorliegenden Arbeit geht es weniger um die Einführung als vorrangig um ein qualitatives Identifizieren und eine quantitative Analytik funktioneller Gruppen, besonders sauerstoffhaltiger Gruppen.
Die untersuchten Materialien sind zum einen kommerziell erhältliche säureoxidierte MWCNTs, zum anderen in einem milden chemischen Verfahren selektiv funktionalisierte MWCNTs, welche projektintern von einer Firma (FutureCarbon Deutschland) synthetisiert wurden. Abb. 5 zeigt eine idealisierte Darstellung einer mischfunktionalisierten SWCNT, wobei in der Realität kovalent gebundene Gruppen auch an der CNT Wand nicht auszuschließen sind. Dies bedingt allerdings das Vorhandensein von Defekten, da eine ideal defektfreie CNT nur an den Enden substituierbare C_{sp2}-H Bindungen vorweist.

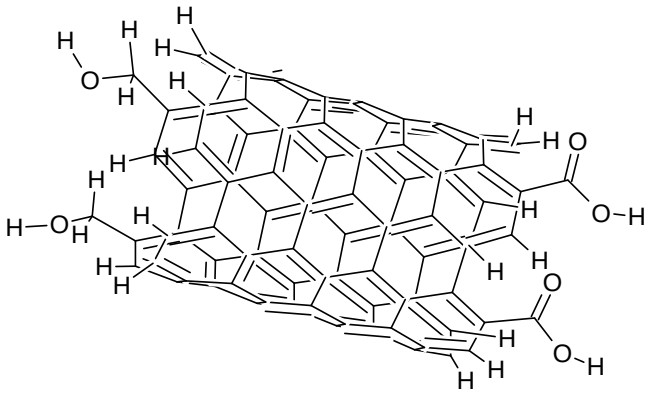


Abb. 5 : Schematische Darstellung einer randständig mit COOH und CH_2OH Gruppen funktionalisierten SWCNT

Das weitere Vorgehen kann nun sein, diese oxidierten oder anderweitig selektiv funktionalisierten MWCNTs mit chemischen Reagenzien umzusetzen.
Da im Rahmen dieser Arbeit die säureoxidierten MWCNTs aber überwiegend Carboxylgruppen enthalten, wurden sie zunächst einer Analyse mittels indirekter potentiometrischer Titration unterworfen. Diese Experimente haben zunächst gezeigt, daß die Waschprozeduren nicht nur erforderlich sind, um die ebenfalls funktionalisierten und auch adsorbierten Bruchstücke von der funktionalisierten CNT Oberfläche zu entfernen, sondern daß diese säureoxidierten MWCNTs ein unerwartetes und auch dem Zwecke der Reinigung ungelegenes Verhalten gegenüber stark basischer Natronlauge $NaOH_{(aq)}$ zeigen. Die Prozedur der indirekten potentiometrischen Titration ist daher detailliert überarbeitet worden inklusive der nötigen Formeln und Theorie, um die Ergebnisse richtig zu interpretieren zu.

Danach schließt sich eine Studie zur chemischen Bromierung von Kohlenstoffnanotubes an. Dieses Thema läßt sich auf den ersten Blick weniger in die analytische Hauptfragestellung einordnen. Jedoch ist es im Rahmen der chemischen Charakterisierung auch das Ziel, die nach einer Analyse erhaltenen Zahlen im Hinblick auf die Richtigkeit bewerten zu können. Wie hoch ist die Wiederfindungsrate bei einer Quantifizierung? Die Beantwortung dieser Frage ist wichtig, um beurteilen zu können, ob ein gegebenes Ergebnis einer bisher unbekannten Probe auch dem

tatsächlichen Wert entspricht. Die analytische Methode zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf unbekannten Materialien sollte daher validiert werden. Das würde Aussagen über die Reaktionseffizienz der Derivatisierungsreaktion ermöglichen.
Eine ideale Lösung dieses Problems wäre es gewesen, ein Standard- oder Referenzmaterial herstellen zu können, d.h. eine CNT, die ausschließlich eine bestimmte Art von funktioneller Gruppe kovalent gebunden hat und das in einer genau bekannten Oberflächenkonzentration. Die quantitativ zu erfassende Einführung eines Moleküls mit nur einer funktionellen Gruppe wäre möglich gewesen, dazu müßte allerdings die CNT selbst reaktive Zentren besitzen, um mit weiteren Molekülen zu reagieren. Um das Fernziel der Synthese von Standardmaterialien zu erreichen, ist also die Bromierung bearbeitet worden, da so C-Br Gruppen eingeführt werden können, welche als elektrophile Reaktionszentren z. T. je nach Hybridisierung des Kohlenstoffatoms mit Nucleophilen in S_N1 oder S_N2 Substitutionsreaktionen reagieren können. Dabei werden zur chemischen Charakterisierung der bromierten CNTs ebenfalls chemische Derivatisierungsprozeduren angewandt.

Nach Diskussion der Ergebnisse der Bromierung wird die Derivatisierung der säureoxidierten CNTs mit Reagenzien in der flüssigen Phase und in der Gasphase vorgestellt. Dabei werden Zeitreihenexperimente und verschiedene Reagenzien gezeigt und verglichen, um auch Probleme bei der Charakterisierung realer Proben darzulegen.

Abschließend wird eine detailliert ausgearbeitete Methode zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf CNTs bzw. allgemein auf Festkörpern beschrieben, die sich der Technik der UV Spektroskopie bedient. Mit ihr wird auch ein wichtiger Beitrag zur Charakterisierung bromierter CNTs geleistet.
Damit werden insgesamt sowohl Flüssigphasen- als auch Gasphasenderivatisierungen abgehandelt. Die Anwendung der hier dargestellten Analysemethoden und chemischen Prozeduren auf oxidierte und unoxidierte MWCNTs ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Es wird dabei von den vier Edukten reine, mehrwandige CNTs (MWCNT), säureoxidierte MWCNTs (soxMWCNT) und unter milden Bedingungen selektiv monofunktionalisierte MWCNTs (smfktMWCNT) ausgegangen.

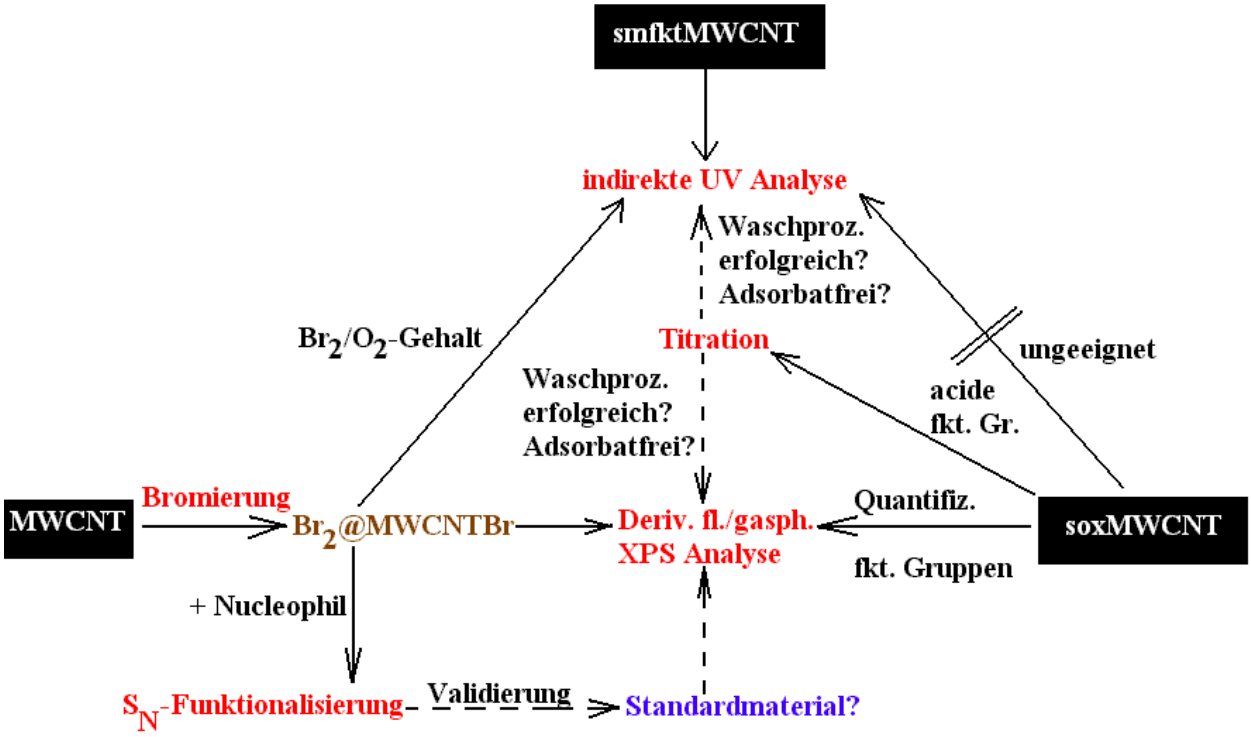


Abb. 6 : Schema der hier angewandten Analysetechniken und Derivatisierungen auf drei verschiedene CNTs

2. Spezielle Einleitungen und Theorie zu den Einzelthemen

Nach der allgemeinen Einleitung 1.1. zum Thema der Chemie, physikalischen Chemie und Physik von Kohlenstoffnanoröhren werden nun in den Unterkapiteln 2.1. bis 2.4. Einleitungen zu den Einzelthemen gegeben, die in dieser Dissertation dann im experimentellen Teil 3.2. bis 3.5. behandelt werden.

2.1. Titration

Zu Beginn wird die einfache Methode der potentiometrischen Titration vorgestellt. Acide funktionelle Gruppen an funktionalisierten CNTs wie Carboxylgruppen und phenolische Hydroxylgruppen werden quantifiziert. Beide werden von wäßriger Natriumhydroxidlösung quantitativ deprotoniert. Da nicht die CNT-haltige wäßrige Suspension direkt titriert wird, eine ebenfalls angewandte und langsame Methode, sondern das Filtrat nach Abtrennung der CNTs, handelt es sich um eine indirekte potentiometrischen Titration.
Die Titration ist eine volumetrische Analyse, bei der die Stoffmengenkonzentration eines Analyten, d.h. des Titranden, ermittelt wird durch Zugabe eines Volumens des gelösten Reaktanden bzw. Titrators einer genau bekannten Stoffmengenkonzentration. Dabei wird das Zugabevolumen am Äquivalenzpunkt ermittelt, d.h. am Endpunkt der Reaktion, an dem die Äquivalentstoffmengen von Titrator und Titrand gleich sind. Dies geschieht bei der Titration durch vorherige Zugabe eines chemischen pH-Wert-Indikators und bei der potentiometrischen Titration durch stetige Messung des pH-Wertes mit einer pH Elektrode und dessen Auftragung über dem Zugabevolumen des Titrators $y=pH=f(x)=f(V_{Titrator})$. Dabei stellen die beobachteten Wendepunkte die Äquivalenzpunkte dar.

Nach der Synthese und weiteren chemischen Funktionalisierung von CNTs ist die potentiometrische Titration nur eine von vielen physikochemischen Analysemethoden zur Charakterisierung der erhaltenen nanoskaligen Materialien wie auch die XPS, TEM, REM, TGA, FTIR oder Raman Spektroskopie.
Chemische Reaktionen mit bzw. an CNTs zielen allgemein darauf ab, die Materialeigenschaften im Hinblick auf Reinheit oder Art und Konzentration von funktionellen Gruppen zu verbessern oder zu verändern. Die am häufigsten angewandte Methode zur Entfernung von Verunreinigungen auf Metallbasis, z.B. die Metallkatalysatoren, und zur gleichzeitigen oxidativen Einführung von funktionellen Gruppen ist die naßchemische Behandlung mit starken Säuren. Die Entfernung von Metallen und Metalloxiden gelingt mit Salzsäure, einem nicht oxidierenden Reagenz. Die oxidative Funktionalisierung von CNTs dagegen wird durch deren Behandlung mit Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Salpetersäure oder deren Mischungen erreicht [83][84], letztere wird dabei auch zur Reinigung benutzt [85]. Die starke oxidative Wirkung dieser Reagenzien führt auch zu morphologische Umwandlungen von CNTs [86].
Es ist wichtig zu beachten, daß die Behandlung von CNTs mit Salpetersäure oder Nitriersäure, dem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure, zur Einführung funktioneller Gruppen auf der CNT Oberfläche nicht nur zu einer Vielzahl sauerstoffhaltiger Gruppen wie Carbonylgruppen, Carboxylgruppen und alkoholischen oder phenolischen Hydroxygruppen führt, sondern Kohlenstoffnanoröhren auch partiell abbaut, wobei Fehlstellen und Löcher auf den CNTs entstehen sowie oxidierte Fragmente freigesetzt werden. Letztere werden in der wissenschaftlichen Literatur unter der Bezeichnung *Fulvosäuren* geführt [87]. Dabei ist dieser unspezifische Oberbegriff nicht zu verwechseln mit der aus der organischen Chemie bekannten speziellen Stoffbezeichnung der *Fulvene*, also der *(Cyclo)Alkylidencycloalkene* wie dem Fulven (Methylencyclopentadien), Heptafulven (Methylencycloheptatrien), Pentafulvalen (Cyclopentadienylidencyclopentadien) oder dem Cyclopentadienylidencycloheptatrien [88].

Fulvosäuren können beschrieben werden als besonders in basischen wäßrigen als auch organischen Medien lösliche polyfunktionelle polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit weiten Eigenschaftsverteilungen der Größe, Form und des Funktionalisierungsgrades.
Die Entfernung solcher an den säureoxidierten CNTs adsorbierten Fulvosäuren mittels Natronlauge im Rahmen einer potentiometrischen Titration ist parallel zu dieser Arbeit von Wang et al. entwickelt worden [89]. Da die adsorbierten Fulvosäuren auch acide Gruppierungen besitzen, werden sie im basischen Milieu deprotoniert, als Natriumsalze teils desorbiert und gelangen als hydratisiertes Natriumcarboxylat in die Lösung. In den folgenden Abbildungen ist schematisch und idealisiert eine mit Fulvosäure adsorbierte CNT (Abb. 7) sowie der Desorptionsprozeß (Abb. 8) dargestellt (Rot : Sauerstoff , Dunkelgrau : Kohlenstoff).

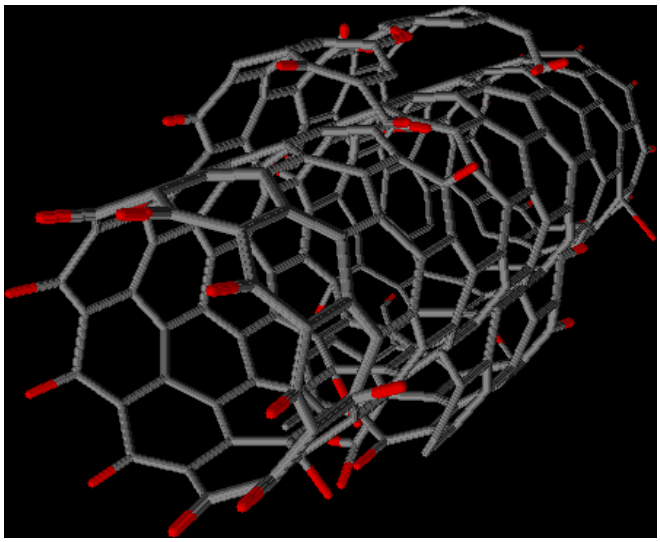


Abb. 7 : SWCNT mit adsorbierter Fulvosäure (idealisiert)

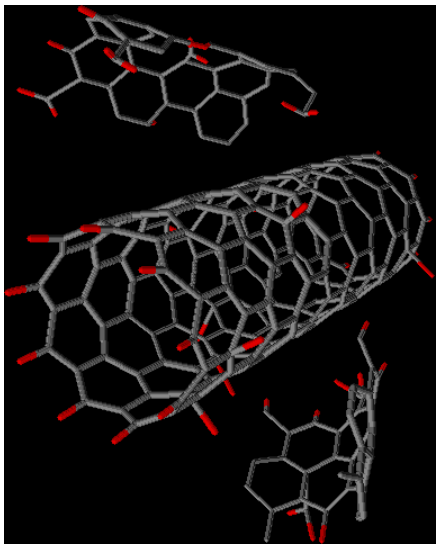


Abb. 8 : Fulvosäure und SWCNT nach Desorption durch basische Behandlung (idealisiert)

Fulvosäuren oder allgemein acide Adsorbate, wobei jene wiederum auch qualitativ eingeordnet werden sollten in desorbierbare und nicht desorbierbare Adsorbate, werden also abhängig vom pH-Wert der in diesem Fall wäßrigen Lösung partiell entfernt. Eine Readsorption findet statt bei Absenkung des pH-Wertes durch erneute Säurezugabe zur Suspension der säureoxidierten CNTs in der basischen Lösung der Natriumsalze der Fulvosäuren. Die Präsenz solcher Fulvosäurenatriumsalze in der wäßrigen Lösung wird von Yang et al. nachgewiesen mit Hilfe der TOC Analyse (total organic carbon) und UV Spektrometrie [90].

Die Anwendung der potentiometrischen Titration zur quantitativen Analyse von Kohlenstoffmaterialien kann zurückgeführt werden auf Boehm et al. [91], der acide Gruppen mittels der direkten Titration von Kohlenstoffmaterialien mit Basen unterschiedlichen pK_B-Wertes d.h. verschiedener Basenstärke unterschieden und quantifiziert hat.
Auch für die Carbonnanotubes ist die Titration ein wichtiges analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von funktionellen Gruppen geworden. Wie bereits erwähnt kann die Titration je nach gewünschter Information entweder direkt durch Reaktion der CNT Suspension mit dem Titrator oder indirekt durch Analyse des Filtrates nach Behandlung der CNT Suspension mit NaOH durchgeführt werden. Bandosz et al. haben die direkte Titration benutzt um aus den Bilanzgleichungen der verschiedenen Protonen die Protonenbindungsisotherme Q(pH) abzuleiten [92]. Starke und schwache Säuregruppen können nach Gorgulho et al. ebenfalls durch direkte Titration der CNT Suspension mit der starken Base $NaOH_{(aq)}$ als Titrator unterschieden werden [93]. González-Guerrero et al. haben gezeigt, daß zur Unterscheidung von Gruppen verschiedener Säurestärke auf den CNTs auf eine zweistufige indirekte Titration zurückgegriffen werden kann.

Dabei wird die Probe entweder mit Natronlauge $NaOH_{(aq)}$ oder Natriumhydrogencarbonatlösung $NaHCO_{3\ (aq)}$ versetzt, und nach Abfiltration der CNTs wird die restliche Base mit einem genau bekannten Überschuß an Salzsäure $HCl_{(aq)}$ versetzt. Die nun verbliebene Salzsäure wird letztenendes mit Natronlauge einer genau bekannten Stoffmengenkonzentration zurücktitriert [94]. Ähnliche Titrationen inklusive Rücktitrationen werden auch von Hu et al. beschrieben [95], allerdings ohne eingehende mathematische Analyse der Titrationskurve pH=f(V). Eingehende und kompliziertere mathematische Analysen der Titrationskurve zur Berechnung der pK_S-Werteverteilungsfunktion zur Unterscheidung von funktionellen Gruppen verschiedener Säurestärken werden von Contescu et al. beispielhaft dargelegt [96]. Deren Titrationsergebnisse sind wiederum korreliert worden mit Ergebnissen von TPD-Analysen (temperaturprogrammierte Desorption) und der Neutralisations-kalorimetrie [97].
Die indirekte Titration von carboxylierten und epoxidierten CNTs, bei denen beide Gruppen selektiv durch milde chemische Verfahren eingeführt wurden, ist von Schadler et al. im Rahmen von Studien zur Verwendung der funktionalisierten CNTs in Polymerkompositen angewandt worden. Deren Proben sind mit Natronlauge behandelt worden, um nach CNT Abtrennung das Filtrat zu titrieren. Jedoch wird die Anzahl der Äquivalenzpunkte nicht erwähnt und es wird angenommen, daß das Filtrat nur restliches Natriumhydroxid enthält, ohne mögliche Fulvosäuresalze zu berücksichtigen [98].
Die indirekte Titration wird nicht nur zur Charakterisierung von funktionalisierten Carbonnanotubes verwendet, auch *NOM* (natural organic matter, natürliche organische Materialien) wie Bodenproben oder natürliche Huminsäuren aus Böden können mit dieser Methode untersucht werden [99]. Ebenso wurden nicht nur naßchemisch oxidierte und funktionalisierte CNTs der potentiometrischen Titration unterzogen, sondern auch gasphasen- und plasmaoxidierte CNTs [100].
Andere anorganische kohlenstoffhaltige Materialien wie Kohlenstoff Nanofasern (carbon nanofibers, CNFs) wurden ebenfalls potentiometrisch titriert. Dazu wurde eine CNF Suspension nach Zugabe von Salzsäure oder Oxalsäure mit Natronlauge zurücktitriert [101]. Aktivierter Kohlenstoff (activated carbon, AC) aus Holz für Anwendungen als Elektrodenmaterial [102] und Carbon Black [103] wurden ebenfalls mit der Titration voruntersucht.
Weitere Materialien außer CNTs und AC wie hydrophobe organische Stoffe (hydrophobic organic chemicals, HOCs) sind auf deren Oberflächenoxidationszustand analysiert worden, nachdem Behandlungen mit Ozon, Ammoniumperoxodisulfat oder letztlich Natriumborhydrid vorangingen, wonach die entstehenden funktionellen Gruppen titriert worden sind [104].
Bisher wurden nur sauerstofffunktionalisierte CNTs und deren Titration bzw. Behandlung mit Base diskutiert. Es können natürlich auch CNTs mit basischen Gruppen wie Aminogruppen titriert werden, wobei die Amingruppen chemisch oder auch plasmachemisch eingeführt worden sein können. Die direkte Titration ist dann mit Salzsäure und die indirekte nach Behandlung mit Salzsäure und Abfiltration mit Natronlauge durchzuführen. Stickstoffgruppenhaltige CNTs zur Anwendung in der Katalyse wurden bereits mit der potentiometrischen Titration analysiert, um die pK_B-Werteverteilung der basischen Gruppen auf der CNT zu ermitteln [105][106]. Aminogruppen an CNTs können auch argentometrisch titriert werden, nachdem sie mit Salzsäure protoniert und gewaschen worden sind, um die für diese Analyse relevanten Alkylammoniumchloridgruppen als Ionenpaare an der Festkörperoberfläche zu erhalten [107].
Zusammenfassend ist zu bemerken, daß die potentiometrische Titration an Festkörpern, auch als *Boehm-Titration* bekannt, sich zu einer Standardprozedur zur naßchemischen quantitativen Analyse entwickelt hat, die nicht nur an vielen Kohlenstoffmaterialien angewandt worden ist, sondern auch zur Analyse von anorganischen Materialien wie Titania, Alumina und Silica verwendet wird [108].

Die hier in Kapitel 3.2. vorgestellten Ergebnisse der indirekte Titration werden im Folgenden auf eine neue Art interpretiert werden. Die neue Interpretation betrifft die zwei Äquivalenz- bzw. Wendepunkte in der Titrationskurve pH=f(V_{NaOH}). Sie dienen der Berechnung dreier bisher so noch nicht diskutierter Parameter.

Ziel war es, kommerziell erhältliche säureoxidierte MWCNTs mit adsorbierten Fulvosäuren solange mit NaOH zu waschen, bis keine Adsorbate als basische Anionen im Filtrat mehr nachweisbar sind. Auf die Weise sollten reine funktionalisierte CNTs erhalten werden. Chemische Derivatisierungen (s. Kap. 2.3.) nichtkovalent über Adsorbate funktionalisierter CNTs würden falsche Ergebnisse liefern, da adsorbierte Fulvosäuren mitderivatisiert und mitanalysiert werden würden.
Verdejo et al. berichten, daß für einen solchen Waschschritt nur eine Natronlaugebehandlung nötig sei [109]. Dieses deckt sich nicht mit den hier vorgestellten Ergebnissen, aber an dieser Stelle muß wiederum nachdrücklich auf den Hinweis aufmerksam gemacht werden, daß eine hohe Abhängigkeit solcher Untersuchungen von der CNT Qualität existiert. Da jene Forscher ein anderes Material untersucht haben, muß sich dessen chemisches Verhalten nicht zwangsweise mit dem unseres Materials decken, da verschiedene Ausgangsmaterialien chemisch sowie strukturell unterschiedlich aus der Säureoxidation hervorgehen können, selbst wenn diese Oxidation unter reproduzierbaren und genau eingestellten Bedingungen durchgeführt worden ist. Die Aussagen von Verdejo et al. gelten daher streng nur für die von ihnen untersuchte Charge.

Das Vorhandensein zweier Äquivalenzpunkte nach der Analyse unserer Proben wird es ermöglichen, die Menge an adsorbierten und desorbierbaren Fulvosäuren mittels der indirekten Titration zu messen, wie diese Arbeit erstmalig zeigt. Auch wird der Effekt von Natronlauge bzw. allgemein stark basischen Lösungen auf säureoxidierte CNTs besprochen werden, welcher auch schon bei mit Ozon behandelten CNTs beobachtet worden ist [110]. Die potentiometrische Titration ist auch eingesetzt worden, um direkt die Oberflächendefektdichte an SWCNTs zu bestimmen [111].

Die Titration inklusive der NaOH-Behandlung ist im Rahmen dieser Arbeit auch vorgenommen worden, um die kovalent gebundenen Carboxylatgruppen des nun sauberen funktionalisierten Materials weiter chemisch umzusetzen. Eine quantitative Entfernung der Adsorbate im Basischen ist bei dem untersuchten Material über die Titrationsergebnisse sichergestellt worden. Dazu sind die carboxylierten CNTs mit EDC (N-Ethyl-N‘-[3-Dimethylaminopropyl]-Carbodiimid) und NHS (N-Hydroxysuccinimid) umgesetzt worden, um kovalent gebundene und als N-Hydroxysuccinimidylester aktivierte Carboxylgruppen zu erhalten, die dann weiter mit einem Amin oder einer Aminosäure zur Reaktion gebracht wurden. So wurden aminfunktionalisierte CNTs erhalten [112].
Neben den titrimetrischen Methoden zur Quantifizierung der Carboxylgruppen sei noch eine Methode von Marshall et al. erwähnt, bei der eine säureoxidierte CNT Probe mit n-Dodecylamin umgesetzt wurde. Dabei entsteht das n-Dodecylammoniumcarboxylat als Ionenpaar an der CNT Oberfläche. Nach Abwaschen des n-Dodecylamins und Probentrocknung wurde der prozentuale Massenzuwachs der Probe durch das über elektrostatische Kräfte zusätzlich gebundene n-Dodecylammoniumkation gemessen. Da die Stoffmenge des chemisch gebundenen n-Dodecylamins gleich der Stoffmenge der Carboxylgruppen auf der CNT ist, dient ein solcher Massenzuwachs der COOH-Grupppenquantifizierung [113].

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die hier vorgestellte neue Interpretation der pH=f(V) Kurven der indirekten potentiometrischen Titration erlaubt, sowohl kovalent gebundene acide Gruppen als auch adsorbierte und desorbierbare acide Substanzen wie Fulvosäuren zu unterscheiden und zu quantifizieren. Die Anwesenheit zweier Äquivalenzpunkte, die auch von Wang und Whitby [87] nach der ersten Natronlaugebehandlung und Titration beobachtet wird, erlaubt entgegen früherer Interpretationen keine Unterscheidung zwischen Carboxylgruppen und phenolischen Hydroxylgruppen, da beide verschiedene pK_S-Werte besitzen, sondern eine Differenzierung zwischen kovalent und nicht kovalent gebundenen deprotonierbaren Gruppen.

2.2. Bromierung

Die Bromierung und die Haloalkylierung von CNTs sind Gegensatz zu der Titration, der Derivatisierung mit anschließender XPS Analyse und der UV Spektroskopie zwar primär Syntheseaufgaben, die nicht direkt der Charakterisierung der CNTs dienen. Doch dieses Thema wird an dieser Stelle eingeschoben und besprochen, da die wichtigen neuen methodischen Weiterentwicklungen zur chemischen Bromierung und Haloalkylierung neue funktionalisierte CNT Materialien liefern, die es ebenso zu charakterisieren und analysieren gilt.
Ziel ist es gewesen, Standardmaterialien herzustellen, um die verwendeten Analysemethoden zu validieren. Das ist in Kap. 1.2. bereits näher diskutiert worden.
Die Bromierung und Haloalkylierung von CNTs soll hier erstmals in einer umfassenden systematischen Studie untersucht werden, wie sie in dieser Form bisher in der Literatur nicht zu finden ist. Dabei werden Reagenzien und vor allem die Lewis Säure Katalysatoren in einer breiten Aufstellung untersucht. Die Reaktionen werden bei verschiedenen Temperaturen und unter Benutzung verschiedener Lösungsmittel bei wechselnden Reaktionszeiten durchgeführt.
Die chemische Funktionalisierung von CNTs mit Nucleophilen wie Thiolen oder Aminen setzt die Präsenz von elektrophilen Zentren an der CNT voraus. Solche können z.B. durch die Reaktion mit elementarem Brom unter der Mitwirkung einer Lewis Säure wie BBr_3, $BF_3 \cdot Et_2O$, $AlBr_3$, $FeBr_3$, $ZnBr_2$, $TiBr_4$, $SiBr_4$, $SnBr_4$ und $x VBr_3 \cdot y$Diglyme eingeführt werden. Radikalische Bromierungen und Haloalkylierungen mit DBPO als Starter werden ebenso versucht.
Die untersuchten Synthesestrategien und die ihnen zugrunde liegenden hypothetischen Reaktionsmechanismen lehnen sich an die bekannte elektrophile aromatische Substitutionsreaktion (EAS) oder auch der elektrophilen Addition aus der Organik an. Außer einer Bromierung wurden auch Experimente zur Haloalkylierung durchgeführt, bei denen α,ω-Biselektrophile und Lewis Säuren oder ω-Haloalkohole und Brønsted Säuren benutzt wurden.
Eine Bromalkylierung von CNTs hätte gegenüber einer Direktbromierung den Vorteil, daß die elektrophile Gruppe, die Brommethylgruppe, über einen Alkyllinker oder Benzyllinker mit der CNT verbunden wäre, sodaß das elektrophile Reaktionszentrum nicht direkt an der CNT Wand lokalisiert wäre wie bei der Bromierung mit Brom. Nach einer Bromierung von CNTs wären die C-Br Bindungen Teil des CNT Kohlenstoffgerüstes, was den rückseitigen Angriff eines Nucleophils nach dem S_N2 Mechanismus erschweren bzw. verhindern könnte (s. Abb. 9). Da aber die Reaktion von CNTs mit elementarem Brom vermutlich bevorzugt zu benzylischen und tertiären Bromiden führt, könnte ein S_N1 Substitutionsmechanismus über tendenziell planare tertiäre und benzylische Kationen wahrscheinlicher sein, bei denen der Angriff des Nucleophils auch von vorne möglich ist.

Die bromierten und zumeist bromalkylierten CNTs werden wiederum mittels XPS charakterisiert, um den Bromgehalt zu bestimmen, was eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erlaubt, und auch derivatisiert, um den Gehalt an substituierbarem Brom zu bestimmen. Zuletzt werden dann die Vor- und Nachteile von chemischer Bromierung und Bromalkylierung der CNTs diskutiert sowie eine experimentell optimierte Prozedur vorgestellt. Die Abbildungen Abb. 9 und Abb. 10 zeigen idealisierte Ausschnitte aus einer bromierten (Abb. 9) und bromalkylierten bzw. in diesem Fall 4-Brommethylbenzylierten SWCNT (Abb. 10).

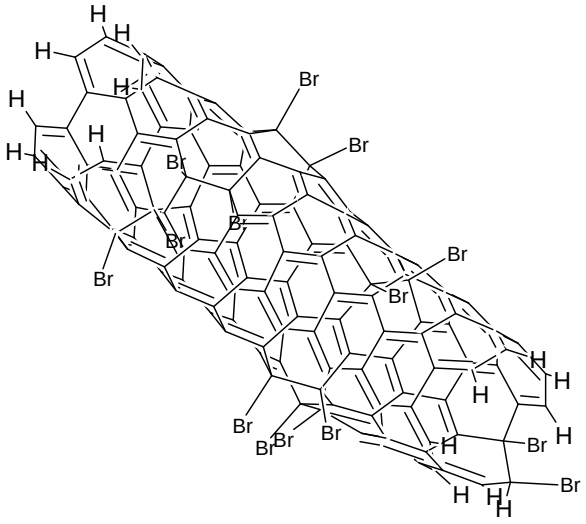


Abb. 9 : Idealisierte bromierte SWCNT

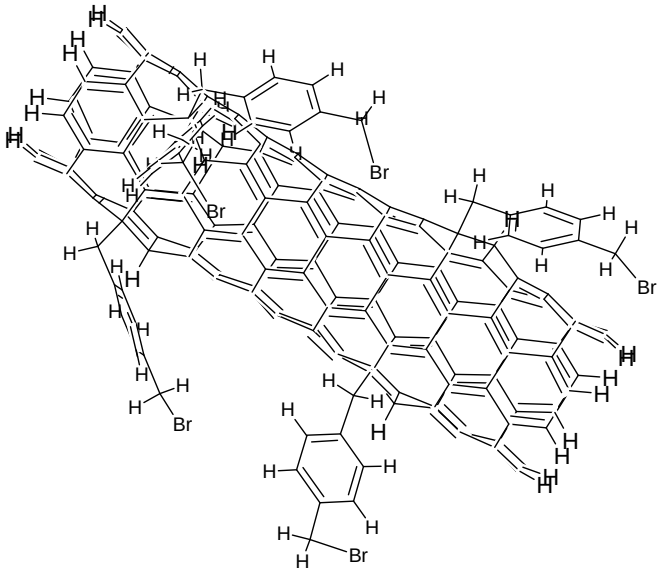


Abb. 10 : Idealisierte bromalkylierte SWCNT (4-Brommethylbenzylierte SWCNT)

Die Bromierung dient also einer weiteren Funktionalisierung von CNTs.
In den letzten Jahren sind zahlreiche Methoden zur Funktionalisierung von CNTs entwickelt worden inklusive Gasphasenreaktionen, naßchemische und plasmachemische Prozesse, von denen einige hier erwähnt werden, um einen kurzen Überblick zu gewinnen.
Ein Review von Meng handelt allgemein von CNT Funktionalisierungen, von kovalenter als auch nicht kovalenter Einführung von Gruppen [114]. Eingeführte funktionelle Gruppen können an weiteren Reaktionen teilnehmen [115], zum Beispiel um ssDNS (einsträngige DNS, single stranded DNS) kovalent an CNTs zu binden [116]. Die qualitative Identifizierung und dann Quantifizierung von ssDNS nach [78] wurde schon in Kap. 1.1. erwähnt.
Zur kovalenten Bindung von Alkylgruppen oder Haloalkylgruppen an reine CNTs kann eine reduktive Alkylierung das Mittel der Wahl sein [117]. Hirsch und Vostrowsky schreiben ein Kapitel über chemische Funktionalisierung von CNTs in einem Buch von Müller und Bunz [118]. Fluorierungen von CNTs und Reaktionen mit Halocarbenen werden in einem weiteren Review vorgestellt [119].
Nucleophile wie Thiole reagieren nach Basiuk sogar mit reinen CNTs ohne vorherige chemische Einführung von elektrophilen funktionellen Gruppen [120]. Die nucleophile Substitution des Fluors in fluorierten CNTs mit Diaminoalkanen ist von Stevens et al. vorgestellt worden [121].
In Anlehnung daran, daß CNTs während der Bromierung teilweise einer elektrophilen aromatischen Substitution unterzogen werden sollen, soll ebenso auf eine Acylierung von CNTs nach dem EAS-Mechanismus unter Benutzung von Brønsted Säuren verwiesen werden [122].
Die plasmachemische Bromierung von CNTs ist inklusive einer eingehenden Materialcharakterisierung bereits von Friedrich et al. studiert worden [123], sodaß die in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse zur chemischen Bromierung mit denen der plasmachemischen Bromierung, welche nach XPS Analyse zu einem Bromgehalt von bis zu 15 at % führt, verglichen werden können.

Die Bromierung von CNTs vermag aber nicht allein zur Bildung von kovalent gebundenem substituierbarem Brom in Form von C_{sp3}-Br Bindungen und unsubstituierbarem Brom in Form von C_{sp2}-Br Bindungen zu führen, sondern auch in einer Nebenreaktion zu adsorbiertem und

interkaliertem Brom. Die Wahrscheinlichkeit solcher Nebenreaktionen wird in dieser Arbeit noch detailliert untersucht.
Interkalierte Brommoleküle Br_2 ordnen sich zwischen den koaxialen Röhren vorwiegend senkrecht zur Röhrenachse an [124]. Ein Querschnitt senkrecht zur Röhrenhauptachse zeigt eine Anordnung interkalierten Broms ähnlich den Speichen eines Rades, zudem findet eine Aufweitung des Interröhrenabstandes statt. In einer computerbasierten Arbeit wurde gefunden, daß sich die elektronischen Eigenschaften der CNT bei Adsorption und Interkalation von Br_2 ebenso ändern. Nicht nur die Bindungslänge und Schwingungsfrequenzen der Brommoleküle verändern sich bei Interkalation, sondern auch der Oxidationszustand von CNT und dem adsorbierten Br_2 Molekül, wobei die CNT aus ihrem HOMO bzw. Valenzband erst ab einer bestimmten Bromkonzentration teilweise Elektronen an das LUMO des Brommoleküls abgibt [125].
Eine kinetische Analyse der Brominterkalation in Kohlenstofffasern (carbon fibers, CFs) mittels Überwachung des elektrischen Widerstandes zeigte, daß zumindestens bei den untersuchten CFs binnen zehn Minuten der Elektronentransfer vom C auf das Br_2 fast vollständig stattfindet, wobei gleichzeitig ein Gewichtszuwachs der Probe um 6 % zu verzeichnen war [126]. Der Graphitierungsgrad des Materials bestimmt weiterhin, welcher Mindestpartialdampfdruck an gasförmigem Brom zur Interkalation nötig ist.
Der spezifische Widerstand (ρ in [$\Omega \cdot m$]) eines Kohlenstoffmaterials mit >50% MWCNT Anteil in Abhängigkeit von der Temperatur für das Ausgangsmaterial unterscheidet sich ebenfalls von dem der mit Brom interkalierten MWCNT haltigen Probe. Die $\rho(T)$-Kurve des MWCNT Materials zeigt nicht nur keine Hysterese sondern auch ein sinkendes ρ bei steigendem T, während MWCNTs mit Brom interkaliert einen steigenden spezifischen Widerstand bei steigender Temperatur aufweisen und deren $\rho(T)$-Kurve außerdem eine Hysterese zeigt. Unterhalb etwa T=300 K zeigen bromierte MWCNTs mit $\rho \approx 2{,}4 \cdot 10^4\ \Omega \cdot m$ einen geringeren spezifischen Widerstand als MWCNTs mit $\rho \approx 3{,}2 \cdot 10^4\ \Omega \cdot m$ bis $\rho \approx 2{,}5 \cdot 10^4\ \Omega \cdot m$ [127].
Die Deinterkalation von interkaliertem Brom aus Kohlenstofffasern P-100 ist von Ho und Chung untersucht worden, die Stabilität an der Luft ist Gegenstand der Forschung gewesen. Der Bromgehalt ist über das Gewicht der Probe und damit der Bromverlust über den Gewichtsverlust bestimmt worden und zwar sowohl über der Zeit als auch über der Temperatur. Es stellt sich heraus, daß Deinterkalation oberhalb etwa 110ºC merklich stattfindet und die Halbwertszeit ebenso temperaturabhängig ist. Sie beträgt etwa ein bis drei Minuten zwischen 60ºC und 90ºC [128]. Ikemoto et al. haben zum Vergleich eine XPS Studie an leitendem mit Br_2 dotiertem Polyacetylen durchgeführt, einem eindimensionalen Kohlenstoffpolymer mit aufeinanderfolgenden C_{sp}-C_{sp} Einfachbindungen und $C_{sp} \equiv C_{sp}$ Dreifachbindungen [129]. Die Bromierung bzw. Brominterkalation von Graphen und Graphit wird in einer Veröffentlichung von Yaya et al. mittels DFT-Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie) studiert auch im Hinblick auf die Anordnung des adsorbierten oder interkalierten Broms. Beispielsweise soll sich die Streckfrequenz der Br-Br-Bindung bei Anordnung des Br_2 senkrecht zur Graphenebene nach Berechnungen erhöhen [130], woraus man umgekehrt schließen kann, daß die Übertragung von Elektronen seitens der CNT in das LUMO des Brommoleküls bevorzugt stattfindet, wenn das Br_2 Molekül parallel zur Graphenebene liegt.

Die Bromierung von CNTs, ob in der Gasphase oder der flüssigen Phase, ist keine neue Methode. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Experimente (Kap. 3.3.) sollen jedoch eine Lücke schließen, da erstmals eine systematische Studie durchgeführt wird.
Verschiedene Einzelbromierungsprozeduren wurden bereits veröffentlicht, von denen nun einige kurz vorgestellt werden.
Eine Methode von Colomer et al. beschreibt Brom in Wasser unter Zugabe von wäßrigem Eisen-III-Bromid und zusätzlicher Ultraschallbehandlung als Bromierungsprozedur für DWCNTs, wobei nicht mehr als 0,8 at% Brom eingeführt wurden, dazu jedoch 7 at% Sauerstoff [131]. Noch weniger Brom ist nach einer Methode von Seeger eingeführt worden, wonach Brom und Iodmonochlorid ICl als Reagenzien angegeben sind und zu einem Gehalt von 0,01 at% bis 0,03 at% Brom führen [132]. Bei

der Behandlung von reinen CNTs mit Bromwasserstoffsäure anstatt Brom findet Adsorption von Brom bzw. Bromid an die Kohlenstoffnanoröhren statt, was von Gao et al. studiert worden ist [133]. Die unterschiedlichen Adsorptions- und Interkalationsfähigkeiten verschiedener CNTs und anderer Kohlenstoffmaterialien wurden von Chen et al. untersucht [134]. Die Autoren beschreiben dort auch die Reinigung und Röhrenöffnung von CNTs mittels elementarem Brom. Eine röntgendiffraktometrische Analyse liefert dabei Hinweise auf eine Brominterkalation durch die schon erwähnte Erhöhung des Ebenenabstandes [135]. Die ToF-SIMS Analytik (Sekundärionenflugzeitmassenspektrometrie, time of flight secondary ion mass spectrometry) kann angewandt werden, um zwischen kovalent gebundenem (in Form von C-Br Bindungen) und adsorbiertem Br_2 zu unterscheiden [136]. Eine detailliertere Studie von Papirer et al. beschäftigt sich mit der Bromierung von Carbon Black mittels Bromdampf oder Brom in Tetrachlormethan aber ohne Zusatz von Lewis Säure, wobei 2 at% bis 6 at% Brom sowohl interkaliert als auch kovalent gebunden erreicht wurden inklusive ebenso eingeführtem Sauerstoff [137].
Onion-like Carbon (OLC) Nanopartikel wurden unter Zusatz der Lewis Säure Eisen-III-Bromid $FeBr_3$ erfolgreich bromiert, dabei sind nach XPS Analyse 10 at% Brom eingeführt worden [138]. Unger et al. haben dagegen eine elektrochemische Bromierung und Chlorierung durchgeführt, was zu Materialien mit 8,3 Masseprozent Chlor und 2,8 Masseprozent Brom geführt hat [139]. Diese wenigen Literaturfunde zeigen, daß der Bromierungsgrad von der Materialqualität und damit spezifisch vom Material abhängen kann. Eine Interkalation oder Adsorption von Brom kann nicht von vornherein vermieden werden. Allerdings kann ein gewisser Teil des interkalierten Broms nachträglich zum Beispiel durch Ausheizen der Probe auf über 110 ºC wieder entfernt werden. Analog zu Referenz [131] werden auch die Ergebnisse dieser Dissertation zeigen, daß es in der Praxis bei der Bromierung zusätzlich zur Einführung von Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen unter den dargestellten Bedingungen kommen kann.
Dennoch konnte die vorliegende Arbeit zeigen, daß die Lewis Säure katalysierte Bromierung von MWCNTs eine sehr effektive Methode ist, um Brom in Form von kovalent gebundenen Br-Atomen und interkaliertes Brom einzuführen. Das erhaltene Material hat sich als sehr wertvoll für eine nachfolgende nucleophile Substitution erwiesen. Nach der optimalen Prozedur werden laut XPS Analyse Bromgehalte von etwa 8 at% bis zu 22 at% erreicht.

2.3. Funktionalisierung / Derivatisierung / XPS Analytik

Um funktionelle Gruppen auf CNTs quantitativ und möglichst selektiv zu bestimmen, wird sich bestimmter chemischer Reagenzien bedient, die in der flüssigen Phase oder in der Gasphase angewandt werden können. Bei diesen Derivatisierungen werden Fremdatome wie Fluor, Stickstoff oder Schwefel z. B. für die sich anschließende XPS Analyse eingeführt.

Zuerst müssen die funktionellen Gruppen oder Moleküle eingeführt werden (Funktionalisierung). Außer der bereits in 2.2. einführend vorgestellten Bromierung gibt es noch andere Möglichkeiten, Moleküle kovalent an die CNTs zu binden, weswegen an dieser Stelle nochmals einige Funktionalisierungsmethoden mit Literaturzitaten vorgestellt werden bevor Derivatisierungstechniken mit anschließenden instrumentellen Analysemethoden wie der XPS einleitend besprochen werden.

Außer einer Derivatisierung nach Einführung einer funktionellen Gruppe kann auch auf die Analyse des direkt funktionalisierten Materials zurückgegriffen werden. In Zusammenhang mit der Benutzung von Diazoniumsalzen, welche als Elektrophile in diesem Fall mit Kohlenstoffnanofasern (CNFs) reagieren, wird dies von Barroso-Bujans et al. vorgestellt, wobei Sulfonyl-, Methoxycarbonyl- oder Halogengruppen haltige Phenylreste nach Diazotierung der entsprechend substituierten Aniline in konzentrierter Schwefelsäure/Oleum mit Natriumnitrit, Sulfanilsäure und AIBN kovalent an die CNFs gebunden werden [140]. Dieselbe Chemie zur Einführung von 4-Aminomethylphenyl-, 4-Aminophenyl-, 4-Carboxyphenyl- und 4-Fluorphenylgruppen wird von Gohier et al. ebenso angewandt, nur wird zur Diazotierung lediglich salzsaure Natriumnitritlösung benutzt [141].
Eine interessante Methode zur selektiven Einführung von N,N-Dimethylcarboxamidgruppen besteht darin, vorher bereits hydroxylfunktionalisierte CNTs bzw. wie in diesem Spezialfall Graphitoxid (GO) mit N,N-Dimethylacetamid-O,O-Dimethylacetal (DMADMA) umzusetzen, wodurch auf dem Material eine Transacetalisierung stattfindet und darauf eine Abspaltung von Methanol unter Bildung des kovalent an der CNT gebundenen O-CNT-N,N-Dimethylacetamidenolethers, einem gemischten Ketenaminal. Nun findet eine Eschenmoser-Claisen-Umlagerung unter Bildung eines N,N-Dimethyl-4-Pentenylcarboxamides statt, wobei die C=C Doppelbindung des Produktes Teil des C=C Bindungssystems des GOs oder auch der CNT ist [142]. Will man bereits vorhandene funktionelle Gruppen wie OH- oder COOH Gruppen weiter z.B. mit Thionylchlorid umsetzen, um die Säurechloride oder Chloralkane zu erhalten, muß eine Hydrolyse nicht nur der Carbonylchloridgruppen sondern auch des adsorbierten Thionylchlorids in Betracht gezogen werden. Dabei wird $SOCl_2$ nach Berechnungen schwächer an die Graphenebenen adsorbiert als dessen teils ionische bzw. als Ionenpaare auftretende Hydrolyseprodukte [143]. Nucleophile Substitutionsreaktionen an bereits vorhandenen elektrophilen Stellen sind auch schon an PVC studiert worden, denn die Chlormethylengruppen als Teil der Kette enthalten elektrophile sekundäre Kohlenstoffatome. Verwendete Nucleophile sind hier Natriumiodid, Kaliumthiocyanat, Natriumhydroxid, Natriumazid und Phthalimidkalium, sodaß Substitutionsreaktionen an Feststoffen in Suspension generell möglich sind [144]. Auch organometallische Reagenzien oder gelöste unedle Metalle wie Alkalimetalle werden zur chemischen Funktionalisierung mit Graphen oder CNTs eingesetzt. Die Birch Reaktion ist daher auch geeignet, um Elektrophile an CNTs zu binden, nachdem die CNTs mit Lithium in flüssigem Ammoniak zunächst reduziert worden sind. Die reduzierten CNTs sind damit formal Polynucleophile, sodaß das Reaktionsgemisch danach mit Elektrophilen oder Biselektrophilen behandelt werden kann [145], diese Reaktionsfolge zur Funktionalisierung von CNTs ist auch als Billups Reaktion bekannt. Eine weitere Reaktion mit dem Eigennamen Bingel Reaktion verwendet Brommalonsäurediethylester und eine Base wie Natriumhydrid in Toluol als Reagenzien, um letztlich einen 1,1-Bis(Ethoxycarbonyl)-Cyclopropanring zu erhalten. Formal reagiert also das Bis-(Ethoxycarbonyl)-Carben mit der C=C Doppelbindung unter Bildung des Cyclopropanderivates. Ursprünglich ist diese Reaktion erstmals

von Bingel an Fulleren C_{60} angewandt worden [146]. Die nun kovalent gebundenen Ethoxycarbonylgruppen, d.h. das sind Carbonsäureethylestergruppen, können in einer Umesterungsreaktion mit Lithium- oder Natriumalkoholaten bzw. Natriumthiolaten umgesetzt werden um weitere Moleküle einzuführen [147]. Um dispergierbare CNTs zu erhalten, können wiederum die Bedingungen der Birch Reaktion eingesetzt werden, um die CNT mit lipophilen n-Dodecylgruppen durch das Reagenz 1-Bromdodecan kovalent auszustatten, was zur Vordispergierung zur Längenmessung per AFM genutzt wird [148]. Welche Funktionalisierungsmethoden noch zur besseren Dispergierbarkeit der CNTs benutzt werden können wird von Kim et al. vorgestellt [149]. Ebenso ist auch die nicht kovalent Funktionalisierung bzw. Adsorption von Substanzen zur besseren CNT Dispergierbarkeit studiert worden, dabei wird u.a. Rinderserumalbumin (BSA) als Protein benutzt [150]. Sulfonierung von funktionalisierten CNTs als Folgeschritt auf die Birch Reduktion verbessert auch die Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit der CNTs, wobei sogar Iodarene mit C_{sp2}-I Bindungen als Elektrophile benutzt werden, was hier auf einen radikalischen Mechanismus schließen läßt [151]. Daher wird dieser Ansatz auch reduktive Alkylierung und speziell reduktive Arylierung genannt. Die Dispergierbarkeit von CNTs in Wasser nach Säurebehandlungen in H_2SO_4/HNO_3/HCl ist untersucht worden, wobei festzustellen ist, daß sich jene nach der genannten chemischen Säurebehandlung erhöht, was auf die Adsorption von Fulvosäuren (s. Kap. 2.1.) zurückzuführen ist [152].
Die formale partielle Hydrierung von CNTs ist ohne Anwendung von Wasserstoff mit der Birch Reduktion möglich, indem nach Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak mit einer Säure anstatt einem Halogenalkan oder Haloaren gequencht wird [153]. Eine Dissertation über funktionelle Materialien aus CNTs liegt von Jung vor, in welcher viele auch bisher beschriebene Funktionalisierungen und Charakterisierungen zusammengefaßt werden [154]. Ebenso bietet die Promotionsarbeit von Niesz einen guten Überblick über die chemischen Methoden zur CNT Funktionalisierung [155].
Es gibt aber noch weitere Möglichkeiten zur chemischen Analytik und Oberflächenmodifikation von CNTs.
Ein Kompositmaterial aus alkylfunktionalisierten CNTs und Tonmineralien wird erhalten durch heterogene hydrothermale Reaktion der SWCNTs mit einem Alumosilikat und einer Alkancarbonsäure [156].
Das schon erwähnte Ziel CNTs nach chemischen Behandlungen besser in zumeist polaren Solventien zu dispergieren wird nicht nur durch Einführung von Alkylgruppen, sondern nach Dang et al. auch von Trifluorphenylgruppen erreicht [157].
Sollen CNTs nach chemischer Behandlung als Additiv zur Verstärkung in Polymermatrices verwendet werden, bietet es sich z.B. an, zunächst mit Ozon im UV Licht zu oxidieren, dann mit $LiAlH_4$ alle Gruppen global zu Hydroxygruppen zu reduzieren und dann mit dem Reagenz 3-Glycidoxypropyl-Trimethoxysilan umzusetzen, was nach Hydrolyse während des Waschprozesses zu einer partiell silanisierten CNT Oberfläche führt [158].
Eine Acylierung von SWCNTs und MWCNTs zur Einführung von Ketogruppen gelingt mit Acylperoxiden, welche radikalisch in Hydroperoxylradikale und Acylradikale zerfallen [159].
In das Polymer poly(Ethylen-2,6-naphthalat) eingearbeitete carboxyfunktionalisierte CNTs zeigen durch die spezielle Funktionalisierung mit H-Brücken bildenden COOH Gruppen eine bessere interfaciale Adhäsion mit der Polymermatrix [160].
Viele mehrstufige Reaktionen und Reaktionsfolgen werden oft benutzt, um zunächst säureoxidierte CNTs weiter chemisch zu verändern und das Produkt in Polymere einzubauen. Zum Beispiel lassen Zou et al. säureoxidierte CNTs mit poly(Acryloylchlorid) reagieren, um das Produkt in einem zweiten Schritt mit dem Epoxidpolymer EPON 828 (Bisphenol A-Diglycidylether) umzusetzen. Diese indirekt epoxysubstituierten CNTs werden dann weiter in Polymeren als Zusatz untersucht [161].
Chemisch nachbehandelte CNTs werden auch in der heterogenen Katalyse eingesetzt. Die unselektive Oxidation von Cyclohexen mit TBHP (tert. Butylhydroperoxid) wird katalysiert durch

einen Mangan-Salen-Komplex, der kovalent an der CNT gebunden ist. Dazu wird zunächst der Komplex aus Mangan-II-Acetat und dem Liganden N,N-Bis(4-Hydroxysalicyliden)-ethan-1,2-diamin gebildet, welcher dann aufgrund der noch reaktiven und unkomplexierten Hydroxygruppe kovalent durch Veresterung an die säureoxidierten CNTs gebunden wird [162]. Die Einführung einer Phosphocholingruppe macht es nach Zhang et al. notwenig, die reinen CNTs zuvor der Säureoxidation zu unterziehen und dann nacheinander mit dazwischenliegenden Waschschritten mit Thionylchlorid, Ethanolamin, COP (1-Chlor-2,5-Dioxaphospholan-1-Oxid, Ethylenchlorphosphonat) und schließlich Triethylamin umzusetzen. Die erhaltenen CNTs sind gut in Wasser dispergierbar und zeigen keine Cytotoxizität gegenüber PC12 und Caco-2 Zellen [163]. Ein Hybridmaterial aus MWCNTs und partiell pyrenbutyrylierter Hydroxypropylcellulose (HPC-py) ist nach Adsorption der HPC-Py ebenfalls besser in Wasser oder auch organischen Lösungsmitteln dispergiert als die reinen MWCNTs [164]. Dies ist wiederum ein Beispiel für nicht kovalente Funktionalisierung.

An die Funktionalisierung schließt sich nun die Derivatisierung an. Die Derivatisierung ist dabei prinzipiell auch eine Funktionalisierung mit dem Ziel, weitere Gruppen oder Heteroatome einzubauen, auf die der Probefestkörper (CNT) z.B. mittels XPS analysiert und quantifiziert werden kann, oder anderweitig z. B. für sich weiter anschließende Kopplungsreaktionen zu nutzen.
An dieser Stelle sei erneut auf Abb. 4 verwiesen, um den Sinn der Derivatisierung zu verdeutlichen.
Das Reagenz wird damit zu einem Marker für die zu quantifizierende funktionelle Gruppe. Enthält das Reagenz z. B. chemisch gebundenes Fluor, so wird das Fluor auf der CNT-Probe per XPS identifizierbar und quantifizierbar, und damit ist auch eine Quantifizierung der mit dem Reagenz umgesetzten funktionellen Gruppe möglich.
Fluor als Heteroatom eignet sich für die XPS-Analyse wegen der hohen Meßempfindlichkeit gegenüber F in besonderem Maße . Die XPS benutzend ist nicht nur eine Fluorquantifizierung möglich, sondern über die computertheoretische Analyse der Form des F-1s Peaks auch eine qualitative Gruppenzuordnung. Diese Peakauswertung macht auch die Präsenz von neuen fluorhaltigen Spezies oder Gruppen durch Hydrolyse oder anderweitige Zersetzung der fluorhaltigen Gruppen auf der CNT beobachtbar.
Die quantitative Analyse von funktionellen Gruppen mittels XPS nach Derivatisierung wird in dieser Dissertation nochmals angewandt, denn die hier vorgestellten Experimente wie Zeitreihen oder Veränderungen der Kettenlängen der Reagenzien bringen das chemische Verhalten der realen Proben säureoxidierter CNTs zu Tage. Diese Experimente werden wichtig sein, um künftige Ergebnisse von unbekannten CNT Proben besser zu verstehen und kritisch zu betrachten sowie einordnen zu können.

Die chemische Derivatisierung von amorphem Kohlenstoff in magnetischen Medien und Materialien ist 2007 von Kondo et al. beschrieben worden [165].
Daß die Funktionalisierung von CNTs einen Effekt auf die Wechselwirkungen mit Polymeren in Kompositen bzw. auch auf die toxikologischen Eigenschaften des CNT Materials haben kann ist in der bisherigen Einleitung ausführlich dargelegt worden, weswegen die Quantifizierung unbekannter Proben von eben demselben Interesse ist.
Die gängigen fluorhaltigen Reagenzien sind schon aus der Derivatisierungschemie von Polymeren bekannt, zum Beispiel wird plasmabehandeltes Polyethylen mit TFAA (Trifluoressigsäureanhydrid) auf Hydroxylgruppen quantifiziert [166]. Grundlegende mathematische Formeln zur Interpretation der Primärergebnisse aus der XPS-Analyse werden zusammen mit einem Beispiel zur Aminogruppenquantifizierung über PFBA (Pentafluorbenzaldehyd) von Meyer-Plath und Friedrich geliefert [167]. Carboxygruppenhaltige Polymere sind mit TFE (2,2,2-Trifluorethanol) derivatisiert worden [168].
Die computerunterstützte Analyse der Form des F-1s-Peaks im XPS Spektrum ermöglicht nach Reaktion der Festkörperprobe mit TFAA die Unterscheidung von OH und NH_2 bzw. NH Gruppen. Die gebildeten Trifluoressigsäureester und Trifluoracetamide zeigen eine unterschiedliche chemische Verschiebung der Trifluormethylgruppen, sodaß die Anteile der Einzelpeaks der erwarteten Gruppen

an den gemessenen Peak angefittet werden können [169]. Gasphasenderivatisierungen von Polymeren unter Benutzung mehrerer Reagenzien wie TFE, TFAA und 3-Trifluormethylphenylhydrazin (TFMPH) sind von Popat [170] und Sutherland [171] untersucht worden. Chilkoti und Ratner fassen in Kap. 6 des Buches von Sabbatini chemische Derivatisierungsmethoden zur anschließenden XPS Analyse zusammen [172]. Wie dort auch zitiert ist eine unterschiedliche Reaktivität von TFAA in der flüssigen Phase oder Gasphase zu beobachten. In der Gasphase reagiert TFAA nur mit Hydroxyl und Aminogruppen, in der flüssigen Phase findet ebenso eine Reaktion mit den Carboxygruppen zu den gemischten Anhydriden statt [173]. Nur ein Jahr später, also bereits 1988, wird die hohe Reaktivität und Anwendungsbreite von TFAA erneut herausgestellt [174].

Ein Review aus dem Jahr 2007 zeigt zusammenfassend die wichtigsten bisherigen und aktuell gebrauchten Reagenzien auf wie TFAA, TFE und Trifluorethylhydrazin allerdings auch flureszierende Substanzen wie Dansylcadaverin mit einer primären Aminogruppe als Reaktivgruppe [175]. Eine Dissertation von Jagst beschäftigt sich ebenfalls mit der chemischen Derivatisierung und XPS Analyse, allerdings nicht von oxidierten CNTs, sondern von organischen Modellsubstanzen wie 4,4‘-Methylenbis(2,6-Diethylanilin) [176]. Die grundsätzliche Chemie dahinter ist aber auf die Fragestellungen in Bezug auf funktionalisierte CNTs und Oberflächen allgemein ebenso anwendbar. Buckypaper sind im $Ar/H_2/O_2$-Plasma behandelt worden und die Funktionalitäten wurden mit TFAA, TFE und TFMPH in der Gasphase identifiziert [177]. Wepasnick et al. haben die Verteilung der gebildeten funktionellen Gruppen nach Oxidation von CNTs mit verschiedenen Oxidationsmitteln untersucht. Dabei sind TFE in Verbindung mit Di-tert.-Butylcarbodiimid (DTBC) als Carboxylgruppenaktivator und letztlich Kondensationsreagenz, welches bei Reaktionen mit TFE zur Esterbildung in Verbindung mit zugesetztem Pyridin als Base nötig ist, als auch wieder TFAA und Trifluormethylhydrazin (TFH) zur Anwendung gekommen [178]. Bemerkenswert ist an dieser Arbeit die Erwähnung einer Nebenreaktion bei Benutzung von DTBC, wobei aus dem intermediären an der CNT Oberfläche gebundenen O-Acylisoharnstoff nach Umlagerung der N-Acylisoharnstoff wird, eine bekannte wenn auch langsame Nebenreaktion bei der Veresterung oder Amidbildung allgemein mittels Carbodiimiden [179].
Bei der Derivatisierung von plasmabehandelten bzw. plasmaoxidierten Oberflächen sind dabei durchaus unbekannte Effekte zu beobachten. Yegen et al. haben nach Behandlung einer plasmaaminierten Probe mit Pentafluorbenzaldehyd (PFBA) einen zusätzlichen Peak im XPS Spektrum lokalisiert, der als dem Fluorid zugehörig vermutet wird. Dazu wird ein Mechanismus der intramolekularen Substitution eines Fluors am Aromaten der gebundenen Pentafluorbenzaldimingruppe durch ein Sauerstoffradikal auf der Oberfläche vorgeschlagen [180].
Quantifizierungen von oxidierten SWCNTs über Fluoreszenzmarker anstatt über Fluor zur XPS Analyse werden von Dementev et al. besprochen [181], dieselben fluoreszenzanalytischen Methoden werden auch an säureoxidierten graphitischen Nanofasern angewandt mit den Reagenzien Dansylhydrazin, Dansylcadaverin, N-Acetyldansylcadaverin, N-Dansylethanolamin, N-Dansylethanolamin-O-Methylether und 6-Dansylaminohexansäure [182]. Nicht nur CNTs sondern auch andere Oberflächen sind mit TFAA derivatisiert worden, so z.B. selbstassemblierte Monoschichten von 16-Mercapto-n-hexadecan-1-ol, welche nach der Reaktion mit TFAA mittels FTIR, XPS und ToF-SIMS analysiert worden sind [183].
Außer mit der XPS können derivatisierte oder allgemein funktionalisierte Oberflächen und Festkörper sowie auch CNTs direkt mittels der Raman Spektroskopie untersucht werden. Alkylsubstituierte CNTs, erhalten durch Birch Reduktion und Quenching z.B. mit 1-Brompentan, zeigen im Raman-Spektrum eine Abhängigkeit der Intensität der symmetrischen radialen Schwingungsmode (radial breathing mode, RBM) vom Funktionalisierungsgrad, denn von der RBM kann man den Röhrendurchmesser ableiten [184]. Raman Spektroskopie wird aber meist nicht an derivatisierten oxidierten CNTs angewandt, sondern um Struktureigenschaften aufzuklären oder auch

den Dispersionsgrad von nach dem HiPCO Prozeß (high pressure carbon monoxide process) synthetisierten SWCNTs in Natriumdodecylsulfatlösung (SDS) zu erfassen [185].

Carboxylierte MWCNTs sind von Lee et al. mittels Röntgendiffraktometrie untersucht worden, wobei die Art der vorhergehenden Säurebehandlung das Diffraktionsmuster teilweise veränderte, sodaß eine indirekte qualitative Analyse hiermit möglich ist [186].
Als letzte Variante zur Quantifizierung speziell von aciden Gruppen auf Kohlenstoffmaterialien wird der mittels Massenspektrometrie (MS) verfolgte Wasserstoff-Deuterium (H/D) Austausch genannt, für welchen das Probematerial mit Deuterumoxid versetzt wird. Die Probe kann dann nach Waschen und Trocknen für die MS Analyse eingesetzt werden [187].

Es wird die Aufgabe in dieser Dissertation sein, Flüssigphasen- und Gasphasenderivatisierungen an realen säureoxidierten CNT Proben einander gegenüberzustellen und in Zeitreihen optimale Reaktionszeiten zu ermitteln. Speziell das Reaktionsverhalten säureoxidierter Kohlenstoffnanoröhren, welche dazu erschwerend noch Fulvosäuren adsorbiert haben (s. Kap. 2.1.), gegenüber fluorhaltigen Reagenzien wachsender Kettenlänge ist dabei zu untersuchen und zu interpretieren.
Die Vor- und Nachteile solcher Derivatisierungen mit anschließender XPS Analyse des Feststoffes werden herausgearbeitet und der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der indirekten UV Analyse gegenübergestellt, in welche im folgenden Kapitel 2.4. eingeführt wird.

2.4. UV Spektroskopie

In der analytischen Chemie wird die UV (-Vis) Spektroskopie bzw. Spektrometrie zur Bestimmung der Konzentration eines Analyten benutzt. Dazu muß der Analyt ein chromophores System besitzen, sodaß die elektronische Anregungsenergie respektive vereinfacht ausgedrückt die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem LUMO zwischen etwa 333 kJ/mol und 544 kJ/mol liegt entsprechend 3,4 eV und 5,6 eV. Diese Energiemengen können von elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge λ=220 nm bis λ=360 nm geliefert werden. Dies entspricht dem Wellenlängenbereich der UV Strahlung, welche in herkömmlichen UV Spektrometern mit Deuteriumlampen erzeugt werden kann. Höherfrequente Strahlung mit f > 1364 THz (λ < 220 nm) wird zum Vakuum UV Bereich gezählt, während niederfrequente Strahlung mit 833 THz > f > 375 THz (360 nm < λ < 800 nm) als Vis Bereich bezeichnet und von den gängigen UV-Vis-Spektrometern ebenfalls abgedeckt wird.
Zur UV Analyse wird der Analyt üblicherweise in einem Lösungsmittel gelöst, welches im Meßbereich nur wenig oder gar nicht absorbiert. Nach Messung bei einer Wellenlänge λ wird der einfallene Strahl der Intensität I_0 durch die absorbierenden Analytmoleküle geschwächt, sodaß der austretende Strahl die Intensität I besitzt. Die gemessene Extinktion E bei einer bestimmten Wellenlänge λ ist $E_\lambda=-\log(I/I_0)$ und nach Lambert-Beer ist die Extinktion außerdem über den wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten proportional zur Analytkonzentration c und der durchstrahlten Schichtdicke d nach $E_\lambda=\varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$.

Obwohl auch CNTs bzw. dünne Schichten davon oder Dispersionen von CNTs mittels UV-Spektroskopie analysiert worden sind, kann man *per se* CNT-Suspensionen nicht in Transmission spektroskopieren, weswegen CNTs keine geeigneten Analyten für die direkte UV-Spektrometrie sind.
In dieser Dissertation wird in Kap. 3.5. eine indirekte UV spektrometrische Methode zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen an CNTs vorgestellt. Diese Methode ist daher als indirekt zu bezeichnen, da die CNT Probe nicht direkt z.B. im Reflexionsmodus spektroskopiert wird, sondern ein quasi filtriertes und geeignet verdünntes Aliquot einer Suspension funktionalisierter CNTs, welche in der Lösungsphase den UV aktiven Analyten enthält. Jene Analytmoleküle enthalten nicht nur den Chromophor, hier meist einen Naphthalingrundkörper oder ein Benzolderivat mit einem Substituenten mit negativ mesomerem Effekt, sondern auch eine reaktive Gruppe, die selektiv mit einer bestimmten Art funktioneller Gruppen auf den CNTs reagiert.
Reagieren nun diese Analytmoleküle und werden so kovalent oder über elektrostatische Kräfte (Bildung von Ionenpaaren bei heterogenen Säure-Base-Reaktionen) an die CNT Oberfläche gebunden so verringert sich die Analytkonzentration in der Lösungsphase der Suspension. Dieser Konzentrationsabfall wird anhand eines proportionalen Extinktionsabfalls detektiert. Die gemessene Kurve der Extinktion respektive Konzentration über Zeit c=f(t) nähert sich aber bedingt durch die Reaktionskinetik einem Plateau an und bleibt konstant, wenn die Reaktion beendet ist. Dieser Zustand der Konstanz der Extinktion wird allerdings nur theoretisch oder nach sehr langer Zeit erreicht, da die Konzentration exponentiell abfällt nach der allgemeinen Formel $c(t)=a/(b-m\cdot e^{-n\cdot t})$ mit a,b,m,n > 0.
Es wird später auch ein von der Theorie der heterogenen Oberflächenreaktion ausgehendes kinetisches Modell mathematisch vorgestellt werden, um den Reaktionsverlauf über die Geschwindigkeitskonstante zu parametrisieren und zu charakterisieren.
Grundlegend für die Anwendung der UV-Spektrometrie ist die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\lambda max}$ aller benutzten Analyten bei deren individuellen Absorptionsmaxima λ_{max}, jene werden durch externe Kalibrierung mittels jeweils einer Konzentrationsreihe ermittelt.
In einigen Fällen ist nicht nur die Quantifizierung eines einzigen Analyten in der Lösungsphase nötig, sondern es müssen reaktionsbedingt zwei UV aktive Analyten, Edukt *A* und Produkt *B* der Reaktion, wenn keines von beiden an die CNT gebunden wird, quantifiziert werden. Dies ist möglich unter

Verwendung von vier Extinktionskoeffizienten und Vermessen jeder Einzelprobe, welche wiederum eine Verdünnung eines zu einem Zeitpunkt t genommenen Aliquots darstellt, bei zwei Wellenlängen, den Absorptionsmaxima $\lambda_{A\ max}$ und $\lambda_{B\ max}$ der Analyten *A* und *B*, die gleichzeitig in der Lösungsphase vorliegen. Daher benötigt man die vier Extinktionskoeffizienten von A und B bei jeweils $\lambda_{A\ max}$ und $\lambda_{B\ max}$.

Die hier in 3.5. noch darzulegende indirekte UV spektrometrische Analyse von funktionalisierten CNTs ist also eine weitere Methode der Derivatisierung und quantitativen Analyse, nur daß die Derivatisierung spektroskopisch in Echtzeit qualitativ und quantitativ verfolgt wird.
Aus der mathematischen Analyse der Meßdaten der c=f(t) Kurve werden die Parameter Geschwindigkeitskonstante k und Halbwertszeit τ erhalten. Die theoretisch zu erwartende Kurve c~E=f(t) ist beispielhaft in Abb. 11 dargestellt.

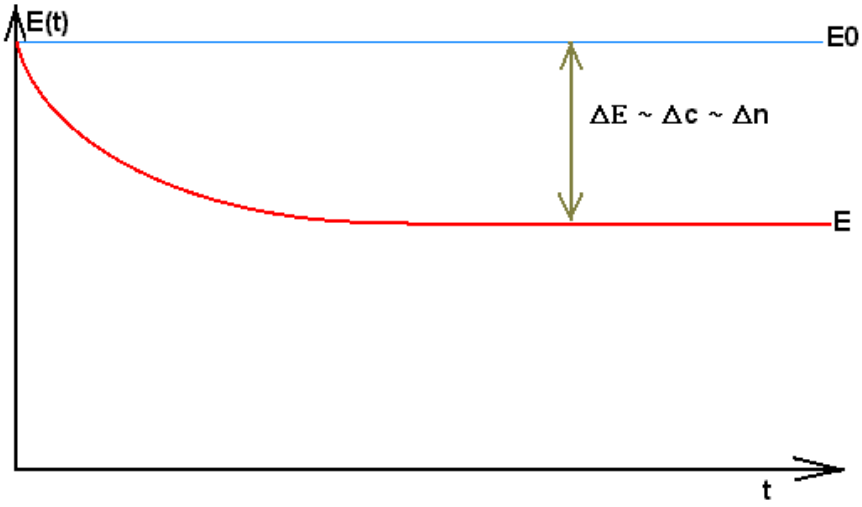


Abb. 11 : Skizzierter exemplarischer Verlauf der Kurve der Extinktion gegenüber der Zeit bei der indirekten UV Analyse einer funktionalisierten CNT mit einem UV aktiven Reagenz

Die UV-Spektroskopie ist an sich keine neue Methode. In der Praxis werden funktionalisierte CNTs in einem ähnlichen Verfahren mittels indirekter Fluoreszenzspektroskopie analysiert. Die Fluoreszenzanalyse ist der UV-Analyse durch niedrigere Nachweisgrenzen überlegen und ist ihr auch apparativ und preislich nicht unterlegen. Hier wird dagegen eine indirekte UV analytische Methode beschrieben, angewandt und ausgewertet, um in der Materialwissenschaft diese bisher so detailliert nicht beschriebene Herangehensweise einzuführen und Anwendern, die nur im Besitz eines UVVis-Spektrometers sind, auch eine leistungsfähige Methode zur Verfügung zu stellen. Außerdem sind die hier vorgestellten Formeln und mathematischen Herleitungen notwendig und sollen als Grundprinzip besprochen werden. Außerdem ist diese Methode inklusive ihrer Mathematik und Theorie grundsätzlich auch auf fluoreszenzaktive Reagenzien anwendbar.

Die UV Spektrometrie zur CNT Analyse soll die bisherigen nach einer Derivatisierung benutzten Analysemethoden wie Titration und XPS komplettieren.
Wie schon in Kap. 2.3. erwähnt wird aktuell die indirekte Fluoreszenzanalytik zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf CNTs der UV-Analytik vorgezogen, man verwendet als Analyten fluoreszierende Reagenzien wie Anthracen- oder Dansylderivate [175]. Die Ähnlichkeit zur hier zu besprechenden indirekten UV-Analytik wird ebenfalls in [181] und [182] nochmal sehr deutlich, obwohl in jenen Veröffentlichungen keine zeitlichen Untersuchungn stattfinden sondern Einzelmessungen unternommen werden.
Abgesehen von diesen Quantifizierungen und Derivatisierungen ist die UV Spektroskopie an CNTs bisher meistens an CNTs bzw. deren Dispersionen und Suspensionen direkt angewandt worden z.B.

um den Reingehalt an CNTs in gereinigten Proben zu ermitteln [188]. Ebenso wird der Gehalt von hochgereinigten SWCNTs in Wasser nach Zusatz von Natriumdodecylsulfat (SDS) UV-spektroskopisch bestimmt [189].
In Kap. 1.1. dieser Dissertation ist bereits eine Arbeit zitiert worden, nach der die π-Plasmonenresonanz im UV Spektrum detektiert und zur Berechnung des Durchmessers der CNT benutzt wird. Jene Resonanz liegt bei einer Energie von 4,85 eV entsprechend einer Wellenlänge von λ=255 nm [29]. Säureoxidierte CNTs können indirekt durch UV-Spektroskopie auf ihren Funktionalisierungsgrad untersucht werden [190]. Die dort beschriebene Charakterisierung ist aber indirekter Art, da die Gruppen nicht spezifisch identifiziert und quantifiziert werden, lediglich die Veränderung des gesamten UV Spektrums der UV aktiven CNT wird als Indiz herangezogen, daß die Röhrenwand durch die Funktionalisierung nun gestört ist. Weiterhin führt die Adsorption von Nucleotiden an CNTs zu einer Extinktionsänderung der gemessenen CNT-Dispersion [191].
Die bereits in Kap. 2.3. zitierte Arbeit von Salavati-Niasari et al. [162] kann in diesem Zusammenhang nochmals erwähnt werden, denn die Menge des kovalent angebundenen Mangankomplexes ist dort indirekt über die Konzentration des restlichen Analyten im Filtrat bestimmt worden, was auch mittels UVVis-Spektroskopie erreicht worden ist.

Wenn leitende Filme aus SWCNTs hergestellt werden sollen, wird die UVVis und IR-Spektroskopie gebraucht, um die Menge noch anhaftenden Natriumdodecylsulfates zu bestimmen, was über spektrale Änderungen zwischen 495 nm und 2500 nm quantifiziert wird [192].

Einige Anwendungen zur Quantifizierung mittels UV-Analytik sind dennoch zu finden, wobei die CNTs nicht direkt Objekt der Analyse sind. Es'haghi et al. beschreiben eine Zweiphasen-mikro-Extraktionsmethode zur Quantifizierung und Entfernung des Farbstoffes Brilliantgrün, einem Triphenylmethanfarbstoff, aus wäßrigen Lösungen bzw. speziell aus Fischteichproben, wobei ein CNT-Polymerkomposit in einer organischen Phase suspendiert den Farbstoff aufnimmt. Dieser Vorgang kann wegen des Absorptionsmaximums des Farbstoffes bei λ=625 nm spektroskopisch sogar im sichtbaren Bereich des Lichtsprektrums verfolgt werden [193].

Die UVVis-NIR-Analyse direkt von SWCNTs erlaubt die Darstellung der Bänderstruktur der CNT und daraus die Ableitung des Durchmessers, der Chiralität oder der Indices (n,m) [194].
Suspensionen von SWCNTs in Polyanilin/N-Methylpyrrolidon (NMP) Lösungen sind von Ryabenko et al. im UVVis-NIR-Bereich spektroskopiert worden, wobei das Polyanilin als besseres Dispersionsmittel als z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) charakterisiert werden kann, denn der Dispersionsgrad bzw. die Adsorption des Polyanilins an die SWCNT Wände verändert die spektroskopischen Charakteristika der Suspension im UVVis-NIR-Bereich [195].

Zusammenfassend zeigt sich, daß die UV-Spektrometrie bisher noch nicht in der Literatur erwähnt wird als Methode zur Quantifizierung von Funktionalitäten an CNTs und zur Ermittlung kinetischer Parameter wie Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit. Es werden in dieser Dissertation jene Parameter der verschiedenen Reaktionen verglichen.
Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reagenzien sind zum Teil eigens synthetisiert worden. Nicht alle möglichen anderen Reagenzien konnten abschließend studiert werden. Es sind viele andere und speziell reaktive und selektive UV-aktive Reagenzien denkbar (siehe Ausblick Kap. 6), dafür wird hier das Grundprinzip, angewandt an ausgewählten Reaktionen zur Quantifizierung einiger Funktionalitäten, theoretisch besprochen und in der Praxis vorgestellt. Zudem wird das mathematische Grundgerüst zur Analyse der Meßdaten detailliert dargelegt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Geräteparameter und Materialien

3.1.1. Geräteparameter

Es werden hier die benutzten Gerätetypen und Meßparameter aufgeführt.

ATR-IR

Die ATR-IR Spektren wurden aufgenommen mit einem NICOLET 8700 FT-IR Spektrometer unter Benutzung eines Diamantkristalls im ATR Modul. Mittels der dazugehörigen OMNIC-Software wurden ATR Korrekturen (Diamant) als auch eine automatische Basislinienkorrektur und Glättung durchgeführt.

Potentiometrische Titration

Die potentiometrischen Titrationen wurden manuell mit einer Bürette durchgeführt. Als Potentiometer diente der Titroprocessor 682 von METROHM GmbH Deutschland. Als pH-Meßelektrode wurde die Einstabmeßkette BLUELINE 12PH von SCHOTT AG Deutschland benutzt. Die Elektrode wurde alle vier Wochen extern mit Pufferlösungen mit den pH-Werten pH=4 und pH=7 (MERCK KgaA Deutschland) kalibriert.

Schmelzpunktmessung

Die angegebenen Schmelzpunkte sind alle unkorrigiert und wurden mit einem BÜCHI 530 Schmelzpunktbestimmungsapparat mit Hilfe einer Schmelzpunktbestimmungsglaskapillare gemessen. Als Heizflüssigkeit wurde Diethylenglykol-di-n-Butylether (Sdp. 256ºC) verwendet.

TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)

TEM- und EDX-Messungen wurden mit einem JEOL JEM 2200-FS Transmissionselektronenmikroskop bei U=200 kV vorgenommen. Bei hoher Vergrößerung wurde ein in-column Ω-Filter benutzt, um die Auflösung zu verbessern. Die Proben wurden vorbereitet durch Eintauchen eines TEM Gitters aus Kupfer überzogen mit einem löchrigen Film aus amorphem Kohlenstoff (S-147-3 Plano, Deutschland) in eine ethanolische Suspension der MWCNTs und nachfolgendes Verdunsten des Lösungsmittels in einer staubfreien Atmosphäre.

UV Spektroskopie

Für die UV spektroskopischen Messungen wurde ein UV Spektrometer von SHIMADZU vom Typ UV 2101PC verwendet. Die Proben wurden in Quarzküvetten mit dem Durchmesser d=10,00 mm=1,0000 cm gemessen. Der VIS Bereich wurde durch die kontinuierliche Strahlung einer Wolframhalogenlampe abgedeckt, für die UV Strahlung ist eine Deuteriumlampe installiert. Weitere Parameter: Detector: AUX; PM gain: 3; S/R exchange: normal; detector lock: PM; Slidwidth: 1,0 nm; meas. Mode: Abs

Ultraschallbadbehandlungen

Ultraschallbadbehandlungen wurden im Medium Wasser mit dem Ultraschallbad SONOREX RK510H von BANDELIN GmbH Deutschland durchgeführt (P_{HF}= 320 W, f=35 kHz).

XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Es wurde ein Röntgenphotoelektronenspektrometer SAGE 150 von SPECS Deutschland mit einem Phoibos 100 MCD-5 hemisphärischen Analysator für die nichtmonochromatische Mg K_α Strahlung (11 kV, 20 mA) bei einem Druck von ca. $1 \cdot 10^{-7}$ Pa in der Analysatorkammer verwendet. Der Winkel zwischen der Achse der Röntgenquelle und der Analysatorlinse beträgt 54,9º. Der Analysator befindet sich in einem Winkel von 18º zur Oberflächennormale. XPS-Spektren sind im CAE-Modus. Die jeweils analysierte Probenfläche war etwa 3 mm · 4 mm = 12 mm^2 groß.

Raman Spektroskopie

Die Raman Analysen wurden durchgeführt mit einer Laserleistung von P = 5 mW bei λ = 514,532 nm. Der fokussierte Laserspot auf der Probe hatte einen Durchmesser von 2 µm. Die Integrationszeit betrug jeweils 12s.

Allgemeine Anmerkungen / benutzte Spezialsoftware

Die analysierten NMR Spektren der synthetisierten Substanzen werden im Folgenden als Wertetabelle der chemischen Verschiebungen δ angegeben, wobei die δ-Werte in ppm angegeben sind. Alle NMR Spektren sind außerdem auf die δ-Werte der Lösungsmittelsignale korrigiert. Die NMR Messungen erfolgten alle bei T=300K (RT).

Alle chemischen Strukturformeln und die dazugehörigen Reaktionsgleichungen wurden mit dem Programm ACD ChemSketch gezeichnet.

Die Bearbeitung der ATR-IR Primärdaten und die Spektrenauswertung wurde mit der dazugehörigen OMNIC Software bewerkstelligt.

Die XPS Spektren und die Zahlenwerte wurden aus den Primärdaten mittels der Software CasaXPS ermittelt und ausgewertet, auch um die Quantifizierung spektraler Anteile durch das Fitten der Peaks zu ermöglichen.

Die Titrationswerte und die daraus sich ergebenden Titrationskurven mit deren Äquivalenzpunkten wurden mit dem online erhältlichen EXCEL Tabellenprogramm CURTIPOT© von Prof. I. G. R. Gutz (Universidade de São Paulo, Brasilien) ausgewertet. Eingestellte Werte: Degree of smoothing 90%; 200 interpolated points; initial volume 0 ml; final volume hängt von der aktuellen Analyse ab. Link: http://www2.iq.usp.br/docente/gutz/Curtipot.html

Die NMR-Rohdaten wurden mit der 1D-Version des Programmes MestRe-C ausgewertet, d.h. die FID-Primärdaten (FID=freier Induktionsabfall, free induction decay) wurden mittels Fourier Transformation in das Frequenzspektrum umgerechnet. Auch die weitere Spektrenbearbeitung wie u.a. Integration, Peakbestimmung und Spektrenkorrektur auf die Lösungsmittelsignale wurde mit MestRe-C durchgeführt.

3.1.2. Materialien

Im folgenden Abschnitt werden die untersuchten CNT Ausgangsmaterialien vorgestellt. Fachgruppenintern wurden die auch hier benutzten Kürzel „B XXXX“ verwendet. Einige bereits vorfunktionalisierte CNTs stammen von FutureCarbon GmbH Deutschland, wurden allerdings projektintern vom Doktoranden und FutureCarbon Mitarbeiter Herrn Dipl. Chem. Christian Zenkel hergestellt. Jene Proben sind in einem milden und selektiven chemischen Prozeß monofunktionalisierte MWCNTs (Diazotierung von Anilinderivaten mit Isoamylnitrit mit Natriumdodecylsulfat in einem org. Lösungsmittel). Sie werden mit CNT-FG (FG=funktionelle Gruppe) und deren Batchnummer von FutureCarbon GmbH benannt. FC steht in der Tab. 1 für FutureCarbon, BTS für BAYER TECHNOLOGY SERVICE GmbH.

Bezeichnung	**Art CNT**
B334	Graphit
B2006	BAYTUBES® C150P (>95%) von BTS (MWCNTs); Batch MIV-05-182
*B2016**	Reine MWCNTs von FC
*B2017**	Säureoxidierte B2016 von FC
*B2020**	Nachfolgecharge von B2017
B2022	Hochgereinigte BAYTUBES® C150HP von BTS
B2029	Hochgraphitierte MWCNTs v. Mitsui&Co. Ltd.
B2030	Etwas graphitierte MWCNTs v. CheapTubes 99,9% ;d=10-20 nm; l=10-30 µm; 233 m^2/g
B2036	Nachfolgecharge von B2006; Batch E0016 AAD08
B2042	Graphitierte GMWCNTs v. TimesNano TNGM3; d=10-20 nm; 99,9%
B2044	DWCNTs v. Arry; Batch ARD-001; 50%
B2045	SWCNTs v. Arry; Batch ARS-002; 90%
B2047 **	MWCNT-COOH von FC
B2060	Carbon black (Ruß) v. Evonik; CK3; 75 m^2/g
B2062	Thin CNTs von Nanocyl; NC 7000; 90%; d=10 nm; l=1,5 µm; ca. 10% Fe als Kat.; BET Oberfl. 250-300 m^2/g
HOPG	Highly ordered pyrolytic graphite v. NT-MDT House; ZYB-Qualität
FC-CNT-COOH **	Monofkt. MWCNTs (Carbonsäuregruppen) von FC; Batch A11080542-01
FC-CNT-CH_2OH **	Monofkt. MWCNTs (alkoholische OH Gruppen) von FC; Batch R090507-01
FC-CNT-$PhNH_2$ **	Monofkt. MWCNTs (Anilingruppen) von FC; Batch A11042023-01
FC-CNT-PhOH **	Monofkt. MWCNTs (phenolische OH Gruppen) von FC; Batch A11081142-01

*****Diese Materialien von FutureCarbon liegen zunächst als w=1% ige wäßrige Suspension vor. Die verwendeten Materialien sind die getrockneten CNTs nach Entfernen des Wassers, siehe allg. Prozedur Kap. 3.2.1. auf S. 34

******Funktionelle Gruppen sind in einem milden und selektiven chemischen Verfahren eingeführt worden, nämlich über die Diazoniumsalzkupplung

Tab. 1 : Verwendete CNT Ausgangsmaterialien und deren Zuordnung zur Codebezeichnung

3.2. Indirekte Titration von CNTs

Nach der spezifischen Einleitung zur indirekten potentiometrischen Titration in Kap. 2.1. und der Darlegung der Motivation zur Durchführung der Experimente folgt eine Beschreibung der Titrationsexperimente. Davor seien noch die allgemeine Prozedur, das Formelwerk und die Begründung zur Herleitung der Formeln und Interpretation der Titrationskurve beschrieben.
Eine typische Titrationskurve ist in Abb. 12 gezeigt mit den zwei Äquivalenzpunkten V_1 und V_2, die die Wendepunkte der Kurve y=pH=f(V_{HCl}) mit $HCl_{(aq)}$ als Titrator darstellen.

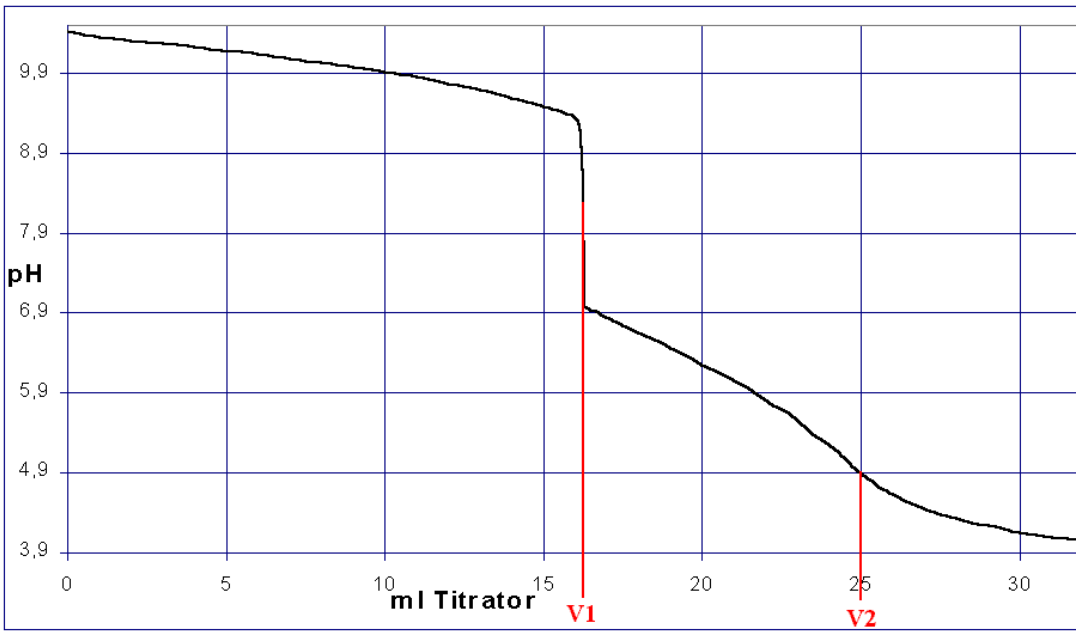


Abb. 12 : Beispieltitrationskurve pH=f(V_{HCl}) mit $HCl_{(aq)}$ als Titrator und basischem Filtrat von Behandlung von säureoxidierten MWCNTs mit NaOH als Titrand. Äquivalenzpunkte sind bei V_1 und V_2.

3.2.1. Allgemeine Titrationsprozedur

Für die Titrationen wurden entweder unfunktionalisierte CNTs B2016 oder die säureoxidierten CNTs B2017 bzw. B2020 verwendet. Die Suspensionen der MWCNTs in Wasser sind zuerst bei 90ºC im Vakuum am Rotationsverdampfer vom Wasser befreit worden und dann für 24h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank ebenfalls im Vakuum nachgetrocknet worden um einen schwarzen Feststoff zu erhalten.
Die mathematische Auswertung der Titrationsdaten zur Ermittlung der Äquivalenzpunkte und der pH Werte an den Äquivalenzpunkten wird mit dem online erhältlichen EXCEL Tabellenprogramm CURTIPOT© (s. Kap. 3.1.1.) vorgenommen.

Bei einer erwarteten titrierbaren Gesamtacidität von etwa 1 mmol/g bis 1,5 mmol/g werden 100 mg bis 150 mg der Feststoffprobe genau in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. Dann werden 50,00 ml einer 0,01 mol/l Natronlauge genau bekannten und vorher bestimmten Titers (s.u.) mit einer 50,00 ml Vollpipette zugegeben. Die Natronlauge erhält man durch Verdünnen z.B. einer 1,0 mol/l oder 0,1 mol/l Natronlauge. Man verschließt das Gefäß sehr gut mit einem Plastikstopfen und behandelt die Suspension für 15 Minuten im Ultraschallbad bei RT. Dann läßt man die heterogene Reaktionsmischung bei RT unter gelegentlichem Schütteln stehen. Danach wird der Feststoff über eine Glasfilternutsche mit einem WHATMAN Papierrundfilter Nr. 6 und einer 500 ml Saugflasche abgesaugt. Der schwarze Filterkuchen wird sehr gründlich mit jeweils kleinen Mengen destilliertem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat pH neutral ist, dabei sollte das Gesamtfiltratvolumen in der Saugflasche aus praktischen Gründen etwa 300 ml nicht übersteigen. Den MWCNT Filterkuchen

kann man nun entsorgen oder für Folgetitrationen bzw. Folgebehandlungen aufheben. Das Filtrat wird jetzt quantitativ in einen 500,0 ml Meßkolben überführt, dabei wird das Innere der Saugflasche mehrmals sorgfältig mit destilliertem Wasser nachgespült. Den 500,0 ml Meßkolben füllt man mit destilliertem Wasser auf 500,0 ml auf.
Vor Beginn der Titration ist es für die Richtigkeit der Werte sehr wichtig, nicht nur den Titer der NaOH sondern auch den Blindwert (BW) bestimmt zu haben (s.u.).
Nun nimmt man von der Stammprobenlösung mit einer Vollpipette genau 50,00 ml ab und titriert sie manuell unter mechanischem Rühren. Der Titrator in der 50,00 ml Bürette ist 0,001 mol/l $HCl_{(aq)}$ in 0,01 mol/l $KCl_{(aq)}$. Die Salzsäure muß den Titer t_{HCl}=1,0000 haben, was erreicht wird durch Verdünnen einer käuflichen z.B. 0,1000 mol/l Salzsäurestammlösung. Für eine 1,0000 mol/l Kaliumchloridstammlösung wiegt man 7,4548 g Kaliumchlorid in einen 100,0 ml Meßkolben ein und füllt mit destilliertem Wasser auf. Für die Titratorlösung werden nun 10,00 ml 1,0000 mol/l $KCl_{(aq)}$ und 10,00 ml 0,10000 mol/l $HCl_{(aq)}$ in einen 1,0000 l Meßkolben gefüllt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.
Die Titration kann abgebrochen werden, wenn ein pH von etwa 4,0 bis 4,2 erreicht ist. Der pH-Abfall beim ersten Äquivalenzpunkt vollzieht sich allerdings sehr langsam (ca. ½ Stunde) und beginnt bei etwa pH=8,8-9,1 und endet bei etwa pH=7,2-7,4. Vor dem ersten Äquivalenzpunkt gibt man den Titrator alle 1,0 ml zu. Man notiert nun alle V_{HCl} mit den dazugehörigen pH Werten.
Da die Titrationsproben bzw. Aliquote aus einer Probenstammlösung entnommen werden, kann und sollten wenigstens drei gleiche Aliquote einer Probe titriert werden, um zwecks statistischer Auswertung mindestens drei Wertetripel (drei Aciditätswerte pro Titration) zu haben. Daraus werden die Mittelwerte und Standardabweichungen berechnet, letztere sind besonders wichtig zum statistischen Vergleich von Werten zweier CNT Proben.

Wenn eine Weiterbehandlung des CNT Filterkuchens d.h. der deprotonierten MWCNTs gewünscht ist wird der Filterkuchen zunächst nach Auswechseln der Saugflasche mit Aceton nachgewaschen und dann für 24h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Nun kann der trockene Feststoff z.B. nochmal mit 0,01 mol/l NaOH für eine weitere titrimetrische Analyse benutzt und eingewogen werden.
Falls eine *Reacidifizierung* der MWCNTs mit den deprotonierten funktionellen Gruppen, die nun als Natriumcarboxylate und Natriumphenolate vorliegen, gewünscht ist, wird der trockene Filterkuchen im 50 ml Erlenmeyerkolben in 50ml w=10% Salzsäure resuspendiert, für 15 Minuten im Ultraschallbad bei RT behandelt und bei RT mit einem Plastikstopfen gut verschlossen für 24 h unter gelegentlichem Schütteln stehengelassen. Dann wird der Feststoff abgesaugt und sehr gründlich mit destilliertem Wasser pH-neutral gewaschen. Danach wird dieser Filterkuchen noch mit Aceton nachgewaschen und für 24 h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der trockene Feststoff kann jetzt für weitere Analysen eingewogen werden.

Für die Bestimmung des *Blindwertes* und des *Titers* der 0,01 mol/l $NaOH_{(aq)}$ wird prinzipiell dieselbe oben beschriebene Probenvorbereitungs- und Titrationsprozedur angewandt, ohne daß jedoch eine CNT Probe eingewogen wird. Man füllt daher gleich 50,00 ml der 0,01 mol/l Natronlauge in den 500,0 ml Meßkolben, füllt mit destilliertem Wasser auf und verfährt weiter wie oben beschrieben. Die Bestimmung des *Titers* letztlich der 0,01 mol/l NaOH und vor allem des *Blindwertes* müssen in jedem Fall strikt vorgenommen werden, optimalerweise vor jeder Probenmessung bzw. vor Benutzung einer neuen Charge 0,01 mol/l NaOH und vor Benutzung einer neuen Charge eventuell extra gekauften oder hergestellten destillierten Wassers.

3.2.2. Formeln zur Titration

Zuerst werden die Messungen zur Bestimmung des Titers t und des Blindwertes BW beschrieben. Auch dazu sollten drei Aliquote der Probenstammlösung titriert werden, um für t und BW jeweils den Mittelwert und die Standardabweichung aus den drei Einzelwerten berechnen zu können.
Unter der Voraussetzung daß zwei Äquivalenzpunkte vorliegen und daß $V_2 > V_1$ ist der Blindwert :

$$BW = V_2 - V_1 \qquad \textit{(Gl. 36.1)}$$

Der Titer der 0,01 mol/l Natronlauge ist, wenn die Konzentration der HCl im Titrator exakt c_{HCl}=0,0001 mol/l ist und V_N das Volumen der anfangs zugegebenen 0,01 mol/l NaOH ist (hier V_N=50,00 ml):

$$t = \frac{V_2}{V_N} \qquad \textit{(Gl. 36.2)}$$

Es werden nun drei verschiedene Aciditäten bzw. Aciditätswerte unterschieden. Die Aciditäten werden hier als Stoffmenge pro Einwaage Probe angegeben, also Mol (deprotonierbare Gruppen also letztendlich Protonen) pro Gramm. *G* ist die Gesamtacidität, d.h. die Summe aller aciden durch NaOH deprotonierbaren und mit NaOH chemisch reagierenden Gruppen. *AD* ist die Acidität von adsorbierten und desorbierbaren Stoffen, letztlich allgemein als Fulvosäuren bezeichnet (s. Kap. 2.1.). *AC* ist die Acidität von kovalent gebundenen aciden Gruppen und auch adsorbierten aber nicht desorbierbaren bzw. nicht desorbierten Stoffen. Diese drei Aciditäten G, AD und AC werden aus den Werten t, BW in [ml], V_1 in [ml], V_2 in [ml] und V_N in [ml] sowie m als Probeneinwaage in [g] wiefolgt errechnet, wobei immer gelten muß, daß t > 0, BW ≥ 0 mol/g und innerhalb der statistischen Unsicherheiten $V_1 < V_2 \leq t \cdot V_N$. Die letzte Ungleichung geht dabei wieder von zwei Äquivalenzpunkten aus.

$$G = \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \left(t \cdot V_N - V_1 - BW\right) \qquad \textit{(Gl. 36.3)}$$

$$AD = \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \left(V_2 - V_1 - BW\right) \qquad \textit{(Gl. 36.4)}$$

$$AC = \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \left(t \cdot V_N - V_2\right) \qquad \textit{(Gl. 36.5)}$$

$$\Rightarrow G = AD + AC \qquad \textit{(Gl. 36.6)}$$

Zur statistischen Auswertung müssen noch die Standardabweichungen von G, AD und AC berechnet werden. In jene Formeln sind die Standardabweichungen der Einzelgrößen wie t, V_1, V_2 und BW einzufügen, welche aus den Mittelwerten und Einzelmeßwerten jeweils von t, V_1, V_2 und BW errechnet werden.

$$s_G = \pm \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \sqrt{V_N^2 s_t^2 + s_{V1}^2 + s_{BW}^2} \qquad \textit{(Gl. 36.7)}$$

$$s_{AD} = \pm \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \sqrt{s_{V1}^2 + s_{V2}^2 + s_{BW}^2} \qquad \textit{(Gl. 36.8)}$$

$$s_{AC} = \pm \frac{10^{-5}}{m} \cdot \frac{mol}{ml} \cdot \sqrt{V_N^2 s_t^2 + s_{V2}^2} \qquad \textit{(Gl. 36.9)}$$

Der Vorfaktor 10^{-5} ergibt sich speziell für die gegebenen Verdünnungen und Aliquotierungen und enthält ebenso Anteile aus den Umrechnungen der Einheiten.

3.2.3. Herleitung der Interpretation der Titrationskurven und Formeln

Bisher ist in der Literatur ausgesagt worden, daß man mit der indirekten Titration des Filtrates anhand der zwei Äquivalenzpunkte bei den pH Werten von ca. pH=8,0 und pH=5,0 die zwei funktionellen Gruppen Carbonsäuren (pK_S≈4-5) und Phenole (pK_S≈9-10) unterscheiden kann, was in der bereits zitierten Veröffentlichung von An et al. [86] diskutiert wird. In der Einführung 2.1. wurde bereits dargelegt, daß die Titrationskurven pH=f(V) schon auf verschiedene Arten mathematisch detailliert analysiert worden sind.
Die hier vorgestellte Interpretation kommt zu einem anderen Schluß und benutzt nur Grundwissen der analytischen Chemie, wobei die chemischen Vorgänge allerdings genauer betrachtet werden.
Die exakten chemischen Vorgänge bei der Behandlung der säureoxidierten CNTs mit NaOH und der nachfolgenden Säure-Base-Reaktion während der Titration des Filtrates mit Salzsäure sollen daher zum Verständnis der Herleitung der neu eingeführten Größen G, AD und AC und der Gleichungen 40.3 bis 40.5 erläutert werden.

Vor der Zugabe der CNT Probe bzw. bevor die NaOH mit den CNTs reagiert ist nur Natriumhydroxid vorhanden in einer Stoffmenge entsprechend $n_{NaOH}=c\cdot V_N$=500 µmol. Nach der Zugabe der mit aciden Adsorbaten behafteten und/oder an der Oberfläche kovalent gebundenen aciden Gruppen finden zwei Prozesse statt. Erstens werden kovalent gebundene acide Gruppen durch die NaOH deprotoniert, d.h. Natriumhydroxid wird verbraucht. Die adsorbierten aciden Gruppen werden ebenfalls deprotoniert und dadurch wird ebenfalls NaOH verbraucht, allerdings können jene deprotonierten Adsorbate (Fulvosäuren) als Natriumsalze von schwachen Carbonsäuren in Lösung gehen. Es resultieren also die schwachen, konjugierten Basen der Fulvosäuren in Lösung. Außerdem bleibt ein Rest NaOH in Lösung, der nicht verbraucht worden ist, wenn die Einwaage geeignet gewählt worden ist. Nach Filtration und Aliquotierung wird die Probenstammlösung als Analyselösung mit $HCl_{(aq)}$ titriert, wobei der in Abb. 12 gezeigte pH-Verlauf folgendermaßen zu kommentieren ist.
Zunächst ist die Lösung aufgrund der überschüssigen NaOH mittelstark basisch (pH≈10,5-11,0). Es befinden sich zwei Basen im System der Lösung, die NaOH und die gelösten Natriumcarboxylate der Fulvosäuren aus dem Filtrat. Die HCl protoniert nun als starke Säure zuerst die stärkste Base im System, also die überschüssige NaOH bzw. die Hydroxidionen. Selbst wenn zuerst ein Carboxylat protoniert wird, so würde es durch $OH^-_{(aq)}$ wieder deprotoniert werden, da die diffusionskontrollierten Protonierungen schnell wieder zum thermodynamischen Gleichgewicht in der Lösung führen.
Wenn die überschüssige NaOH verbraucht ist, wobei nur Wasser und NaCl entstehen mit Chlorid als sehr schwacher konjugierter Base, bleibt noch das Natriumcarboxylat der Fulvosäuren als schwache Base in Lösung in Lösung, weswegen der pH-Wert am ersten Äquivalenzpunkt bei pH≈8,1 liegt ähnlich dem pH-Wert von Natriumacetat in Wasser.
Jetzt protoniert weiter zugegebene $HCl_{(aq)}$ jenes Natriumcarboxylat, wobei wieder Natriumchlorid entsteht und dazu die freie Carbonsäure, weswegen in der hier verdünnten Lösung der pH-Wert am zweiten Äquivalenzpunkt etwa pH≈5,1 beträgt. Weitere Salzsäurezugabe erniedrigt den pH-Wert nur noch langsam bis auf circa pH≈3,8.

3.2.4. Vorbehandlung mit w=10% NaOH

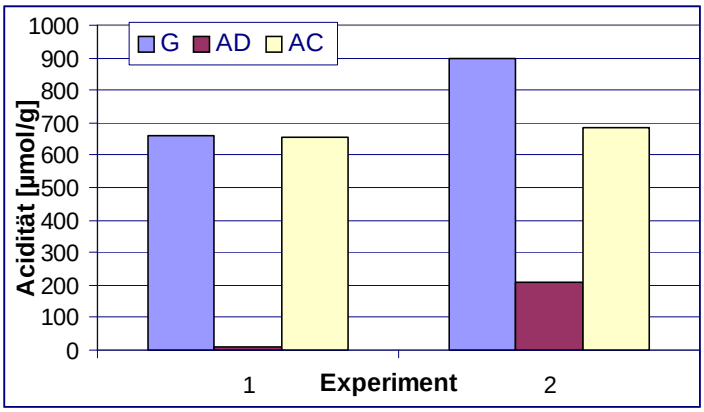


Abb. 13 : Aciditätenentwicklungen nach Waschen mit w=10% NaOH und Reacidifizierung

Im ersten Experiment ist die säureoxidierte MWCNT Probe vorher für 24 h bei RT in w=10% $NaOH_{(aq)}$ gerührt worden, dann abgesaugt und reacidifiziert worden. Jene Probe ist dann nach der Prozedur in Kap. 3.2.1. analysiert worden (Experiment 1), danach reacidifiziert und erneut analysiert worden (Experiment 2). Die Aciditätenentwicklung ist in Abb. 13 zu sehen.

3.2.5. Vorbehandlung Waschen mit basischem organischem Lösungsmittelgemisch

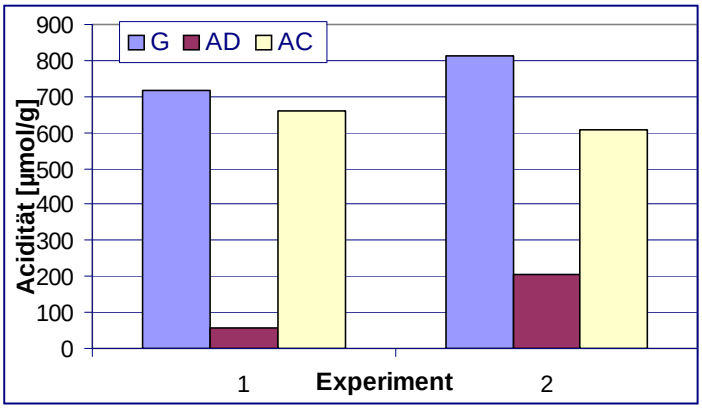


Abb. 14 : Aciditätenentwicklungen nach Waschen mit w=10% NaOH und Reacidifizierung

Im zweiten Experiment ist die säureoxidierte MWCNT Probe vorher für eine Woche bei RT in dem basischen organischen Lösungsmittelgemisch Triethylamin:Ethanol:Toluol:DMF 2:1:1:1 (V:V:V:V) gerührt, dann abgesaugt und reacidifiziert worden. Jene Probe ist dann nach der Prozedur in Kap. 3.2.1. analysiert (Experiment 1), danach reacidifiziert und erneut analysiert worden (Experiment 2). Die Aciditätenentwicklung ist in Abb. 14 zu sehen. Die Abbildung Abb. 15 vergleicht nun die Werte von G, AD und AC für beide Vorbehandlungen nur für das erste Experiment.

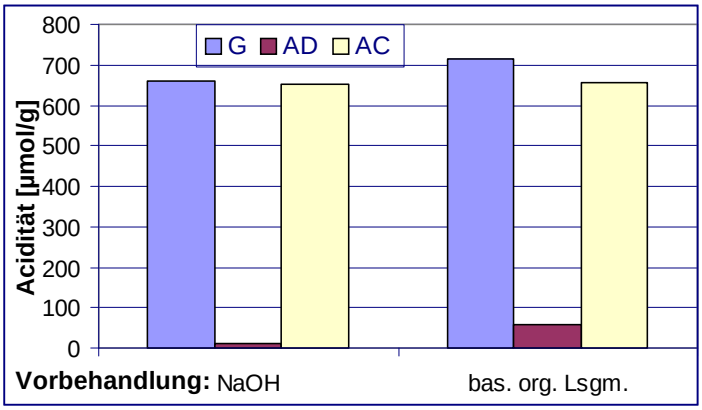


Abb. 15 : Vergleich der Aciditäten nach verschiedenen Vorbehandlungen jeweils erstes Experiment

3.2.6. Sukzessivanalysen ohne basische Vorbehandlung aber inklusive Reacidifizierung

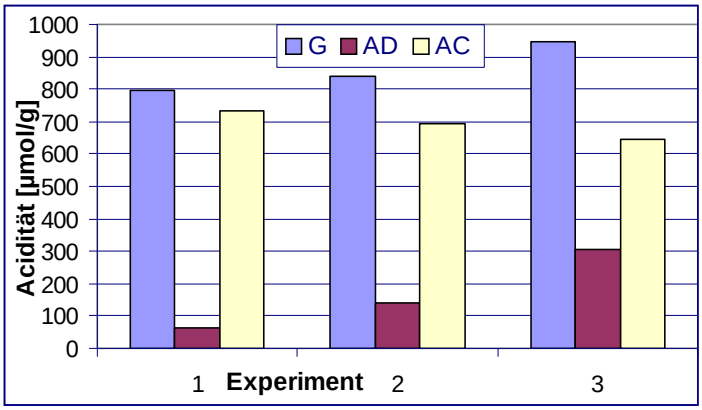


Abb. 16 : Aciditätenentwicklung ohne basische Vorbehandlung in drei Sukzessivexperimenten mit Reacidifizierung

In Abbildung Abb. 16 sind drei aufeinanderfolgende Analysen dargestellt mit Reacidifizierung zwischen den Experimenten und ohne Vorbehandlung vor dem ersten Experiment mit einer basischen Lösung. Die Abbildung Abb. 17 faßt die Ergebnisse des ersten Experimentes von 3.2.4., 3.2.5. und 3.2.6. nocheinmal in einem Diagramm zum Vergleich zusammen.

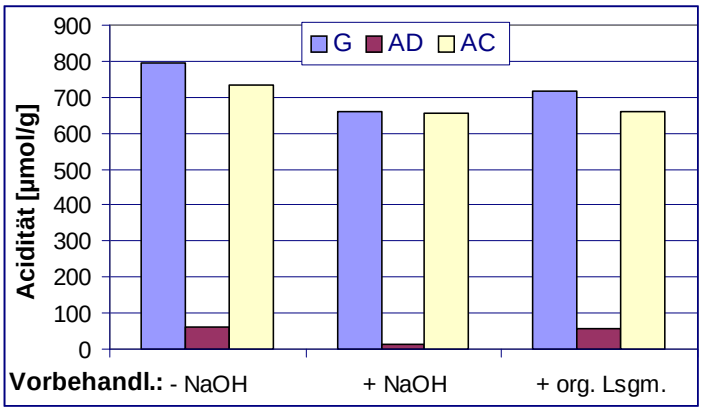


Abb. 17 : Vergleich der Aciditäten nach dem 1. Experiment der drei basischen Vorbehandlungen

3.2.7. Langzeitanalysen

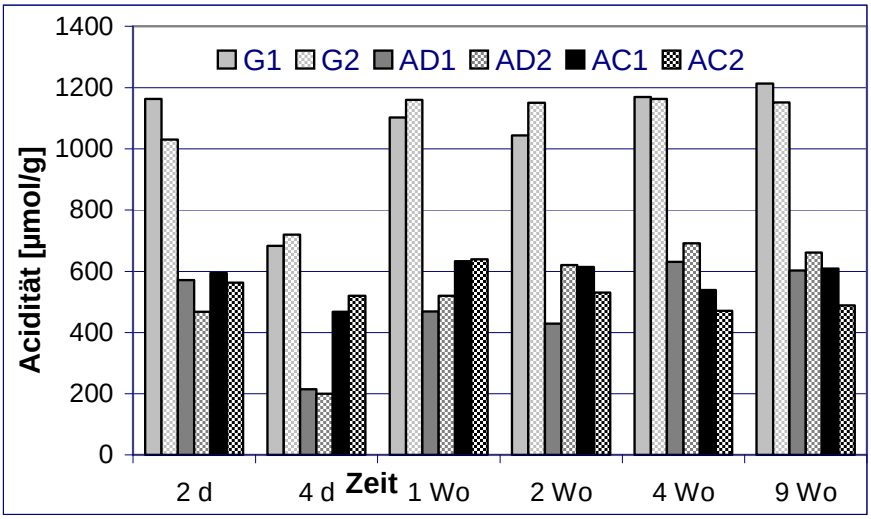


Abb. 18 : Langzeitstudie Aciditätsverlauf Analysen (1) und nach Reacidifizierung Analysen (2)

Es ist eine Langzeitanalyse mit je einer Folgeanalyse nach Reacidifizierung vorgenommen worden. Zunächst ist die säureoxidierte MWCNT Probe nicht 24 h sondern von 2 Tagen bis 9 Wochen in 50,00 ml 0,01 mol/l NaOH stehengelassen worden.
Danach wurde das Filtrat analysiert und führte zu den Werten der Reihe 1 (G1, Ad1, AC1). Der Filterkuchen ist dann reacidifiziert worden und dann erneut analysiert worden, allerdings dann mit der normal vorgeschriebenen Standzeit in 50,00 ml 0,01 mol/l NaOH von 24 h. Die Titration dieses Filtrates führte dann zu den Werten der Reihe 2 (G2, AD2, AC2). Den Verlauf der gefundenen Aciditäten zeigt Abb. 18.

3.2.8. Titration einer eigens säureoxidierten B2016 MWCNT Probe

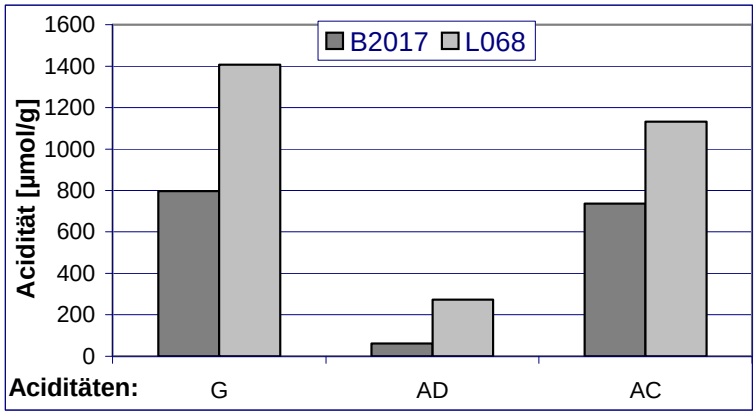


Abb. 19 : Aciditätenvergleich zwischen B2017 und L068 säureoxidierten MWCNTs

Als säureoxidierte MWCNT Probe sind nicht nur die Materialien B2017 und B2020 benutzt worden. Vielmehr ist das MWCNT Ausgangsmaterial B2016 auch in einer eigenen Prozedur zur Säureoxidation behandelt worden. (Prozedur ist von der Masterstudentin Fr. Lengsfeld in unserer Fachgruppe durchgeführt worden.)
Das Produktmaterial hat die Bezeichnung L068. Die Aciditätswerte beider Materialien sind nach einer Analyse in Abb. 19 verglichen worden.

Säureoxidationsprozedur (für Herstellung von L068 aus B2016):
Es werden 100 g Nitriersäure (w=96 % H_2SO_4:w=65% HNO_3 3:1 V/V) bei RT unter Rühren zu 20 g B2016 Suspension (w=1% MWCNTs in Wasser) getropft. Das Gemisch wird nun 4 h zum Rückfluß erhitzt bei einer Ölbadtemperatur von 115ºC. Danach wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Unter Eisbadkühlung tropft man nun unter Rühren 500 ml bidestilliertes Wasser hinzu. Zur Abtrennung der CNTs wird die Suspension zuerst mehrfach dekantiert und in bidestilliertem Wasser resuspendiert. Dann werden die säureoxidierten CNTs abgesaugt und sehr gründlich mit bidestilliertem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat pH neutral ist. Der Filterkuchen wird dann über Nacht bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Probe L068 wurde außerdem in einem weiteren Experiment sechs Mal hintereinander ohne Reacidifizierung und nur mit Trocknung zwischen den Analysen titriert. Daher ergab sich in jedem außer dem ersten Experiment AC=0 mol/g und G=AD. Abb. 20 zeigt die Ergebnisse der Sukzessivmessungen, wobei der AD Wert der ersten Titration dem aus Abb. 19 gleicht.

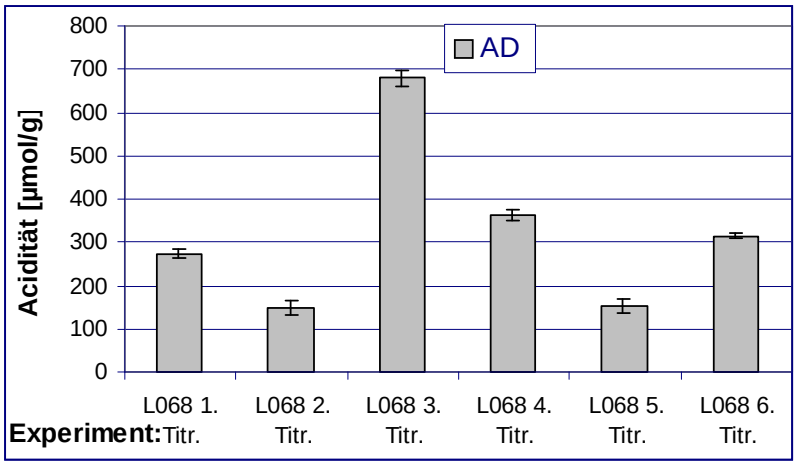
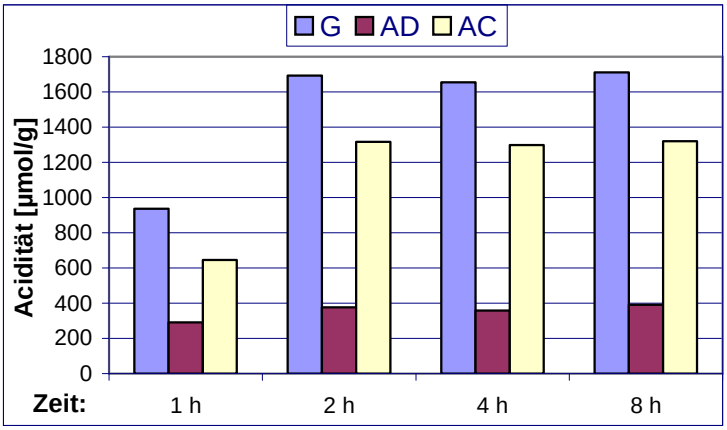


Abb. 20 : Sukzessivtitrationen von L068 ohne Reacidifizierung, nur AD Werte

3.2.9. Kurzzeitexperimente



Um zu untersuchen nach welcher Standzeit der oxidierten CNT Probe in 0,01 mol/l NaOH stabile Werte für die Aciditäten erhalten werden, d.h. wie hoch die minimale Reaktionsdauer ist, sind vier B2017 Proben für verschiedene Zeiten unter denselben Bedingungen mit 50,00 ml 0,01 mol/l NaOH behandelt und titriert worden. Das Ergebnis der Aciditätenverläufe ist in Abb. 21 dargestellt.

Abb. 21 : Verlauf der Aciditäten in kurzem Zeitintervall zwischen 2h und 8h

3.2.10. Titration von unoxidierten MWCNTs B2016

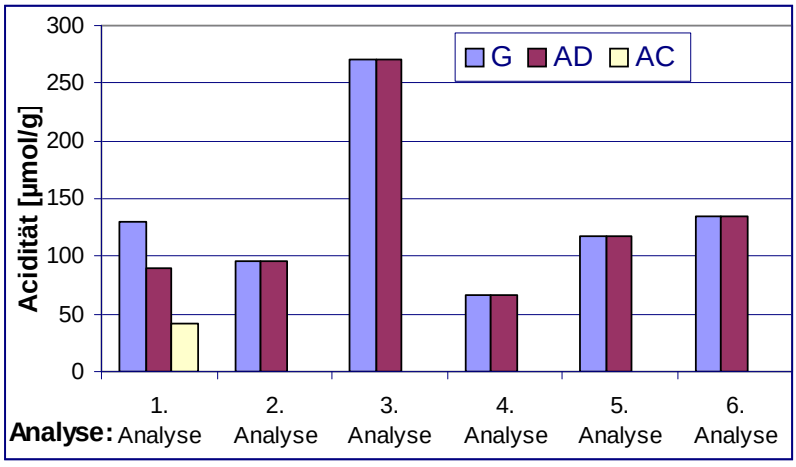


Abb. 22 : Sukzessivanalysen von unoxidierten MWCNTs B2016 ohne Reacidifizierungen

Weiterhin wurden auch zuvor unoxidierte MWCNTs B2016 in sechs Folgeanalysen ohne dazwischenliegende Reacidifizierungen titriert. Der Aciditätenverlauf ist in Abb. 22 gezeigt. Aufgrund der fehlenden Reacidifizierung ist nur bei der ersten Analyse ein AC Wert AC>0 mol/g angegeben, für alle anderen Folgeanalysen gilt AC=0 mol/g und G=AD genau wie in Kap. 3.2.8. in Abb. 20 dargestellt.

3.2.11. Titration vor und nach Behandlung mit 1 mol/l NaOH unter Rückfluß

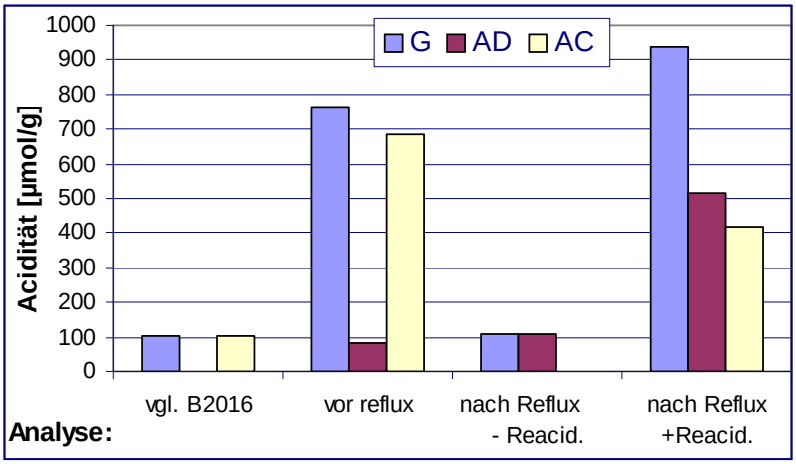


Abb. 23 : Aciditätenverlauf von B2017 vor und nach Behandlung mit 1 mol/l NaOH unter Rückfluß

Die säureoxidierten MWCNTs B2017 sind zum Vergleich nocheinmal für 4 h in 50 ml 1 mol/l NaOH refluxiert worden bei einer Einwaage von 465 mg B2017. Der getrocknete und nicht reacidifizierte Filterkuchen wurde dann einer Analyse unterzogen (nach Reflux – Reacid.), darauffolgend reacidifiziert und nochmals analysiert (nach Reflux +Reacid.). Damit soll zum Vergleich ein eventueller Effekt der Behandlung in heißer (ca. 100ºC) 1M Natronlauge gezeigt werden. Dies ist in Abb. 23 dargestellt.

3.2.12. Sukzessivanalysen nach erstem Waschen mit w=10% NaOH

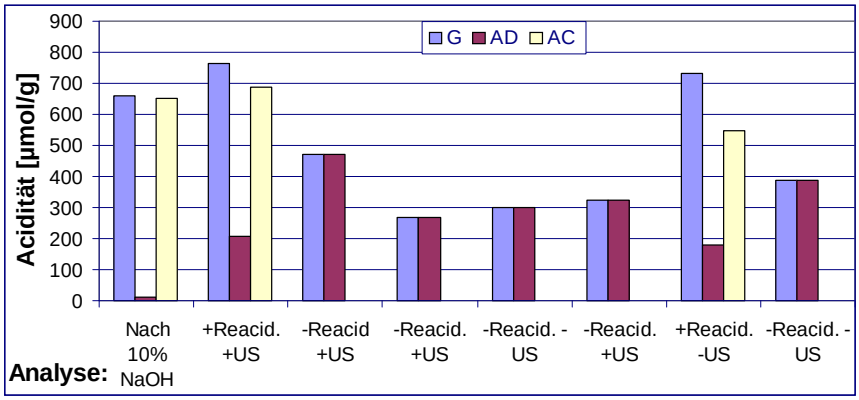


Abb. 24 : Aciditätenverlauf nach erstmaligem Waschen mit w=10% NaOH und +/- Reacidifizierung und +/- Ultraschallbehandlung (US)

Um weitere Effekte im Aciditätenverlauf nach erstmaliger Behandlung mit w=10% NaOH und nachfolgenden Analysen mit oder ohne Reacidifizierung und mit oder ohne Ultraschallbehandlung zu studieren, wurde die in Abb. 24 dargestellte Analysefolge durchgeführt. Dazu wurde eine B2017 Probe sukzessiv weiteranalysiert und weiterbehandelt.

3.2.13. Titrationen nach Vorbehandlung mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in TFE

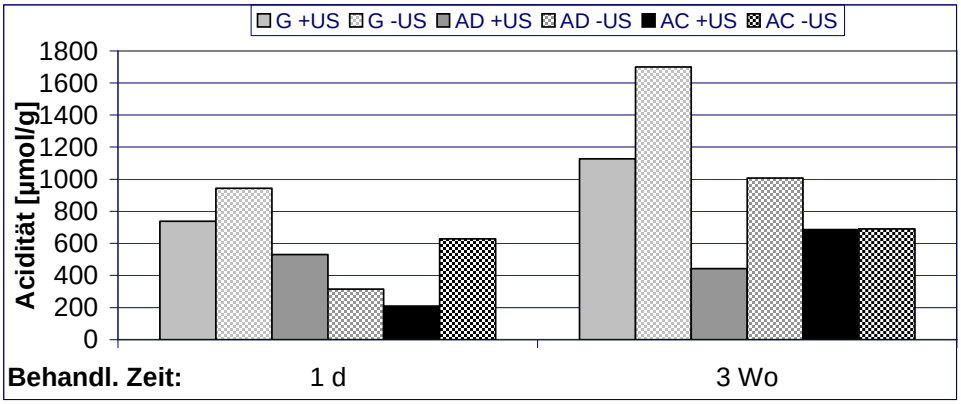


Abb. 25 : Aciditätenentwicklung nach Vorbehandlung mit $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in TFE für 1 Tag und 3 Wochen mit Ultraschallbehandlung (unschraffiert) und ohne Ultraschallbehandlung (schraffiert)

Um die Entfernung von Fulvosäuren und allgemein Adsorbaten auf den säureoxidierten MWCNTs möglicherweise effizienter zu gestalten, ist eine Vorbehandlung mit Eisen-III-Chloridhexahydrat in TFE als Lösungsmittel vorgeschaltet worden. Da die Fulvosäureadsorbate vermutlich sowohl Carbonsäuregruppen als auch phenolische OH Gruppen aufweisen ist die Wahl auf ein Fe^{3+}-Salz gefallen, da jenes nicht nur von Sauerstoffdonorgruppen sondern besonders gut von phenolischen Hydroxygruppen komplexiert wird. Dieses Komplexierungsvermögen ist allerdings bei höheren pH-Werten sehr viel höher, da diese funktionellen Gruppen dann deprotoniert vorliegen und bessere Donorgruppen und damit Liganden darstellen. Trotzdem ist ein relativ saures Lösungsmittel (2,2,2-Trifluorethanol) benutzt worden, da sonst bei pH > 3,5-4 Eisenoxidhydrate ausfallen würden. Den Aciditätenverlauf zeigt Abb. 25.
Die Waschlösung enthält w=7,7% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in TFE.
Zu 16,7 g B2017 Suspension wurden 20ml destilliertes Wasser und 100ml Waschlösung gegeben. Die Mischung wurde für 3,5 h einer Ultraschallbadbehandlung unterzogen, danach bzw. ansonsten wurde für einen Tag oder drei Wochen bei RT unter gelegentlichem Schütteln im verschlossenen Erlenmeyerkolben stehengelassen. Daraufhin wurde abgesaugt und der Filterkuchen mit destilliertem Wasser und dann mit 50 ml w=10% Trinatriumcitratlösung gewaschen. Der feuchte Filterkuchen wurde in 100 ml w=10% Trinatriumcitratlösung suspendiert, 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und 24 h bei RT unter gelegentlichem Schütteln im verschlossenen Erlenmeyerkolben stehengelassen. Wieder wurde abgesaugt und der Filterkuchen gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen. Dann wurde der Filterkuchen nach Kap. 3.2.1. reacidifiziert und analysiert.

3.2.14. Titrationen nach Vorbehandlung mit $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ in NH_4OH

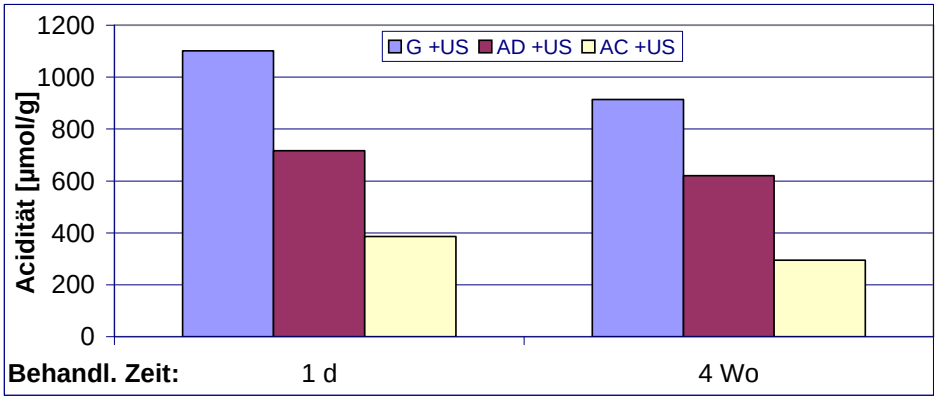


Abb. 26 : Aciditätenentwicklung nach Vorbehandlung mit $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ in NH_4OH für 1 Tag und 4 Wochen mit Ultraschallbehandlung

Mit derselben Motivation wie in Kap. 3.2.13. beschrieben ist hier die Vorbehandlung mit ammoniakalkalischer Tetramminkupfer-II-Sulfatlösung durchgeführt worden, auch wenn Cu^{2+} etwas schwächere Komplexe mit Sauerstoffdonorliganden bildet als Fe^{3+}. Dafür kann hier im basischen Milieu gearbeitet werden, da mit überschüssigem NH_4OH kein $Cu(OH)_2$ ausfällt sondern der lösliche Amminkomplex entsteht. Zudem können die NH_3 Liganden in der Koordinationssphäre leicht durch Sauerstoffdonorliganden, vor allem wenn sie deprotoniert vorliegen, verdrängt werden.
Den Aciditätenverlauf zeigt Abb. 26.
Für den Vorbehandlungsprozeß wurden 155,3 mg B2017 Feststoff eingewogen und in einer Lösung aus 30 ml w=10% $CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(aq)}$ und 30 ml w=25% $NH_4OH_{(aq)}$ suspendiert. Nach Behandlung im Ultraschallbad für 5,5 h wurde die Suspension bei RT verschlossen im Erlenmeyerkolben für 24 h oder vier Wochen unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen.
Nun wurde abgesaugt und der Filterkuchen sehr gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Filtrat visuell nicht mehr blau war. Der feuchte Filterkuchen wurde dann resuspendiert in einer Lösung aus 5 g Trinatriumcitrat und 5 g Natriumhydroxid in 50 ml Wasser. Nach 6 h Ultraschallbadbehandlung wurde wieder für 24 h bei RT unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen. Es wurde wieder abgesaugt und der Filterkuchen sehr gut mit destilliertem Wasser pH-neutral gewaschen. Dann wurde der Filterkuchen nach Kap. 3.2.1. reacidifiziert und analysiert.

3.2.15. Titrationen nach Langzeitvorbehandlungen mit basischem organischem Lösungsmittelgemisch

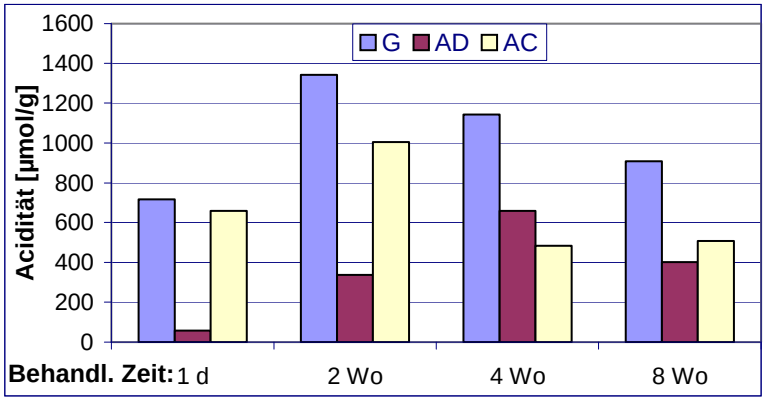


Abb. 27 : Aciditätenverlauf nach Vorbehandlung mit basischem organischem Lösungsmittelgemisch

Um die Effizienz einer Vorbehandlung von B2017 mit dem unter Kap. 3.2.5. erwähnten basischen organischen Lösungsmittelgemisch zu überprüfen, ist das säureoxidierte MWCNT Material B2017 für die in Abb. 27 angegebenen Zeiten mit diesem Lösungsmittelgemisch bei RT gerührt worden, bevor es nach Reacidifizierung analysiert worden ist.

3.2.16. Titrationen nach Vorbehandlung mit neutralen Solventien

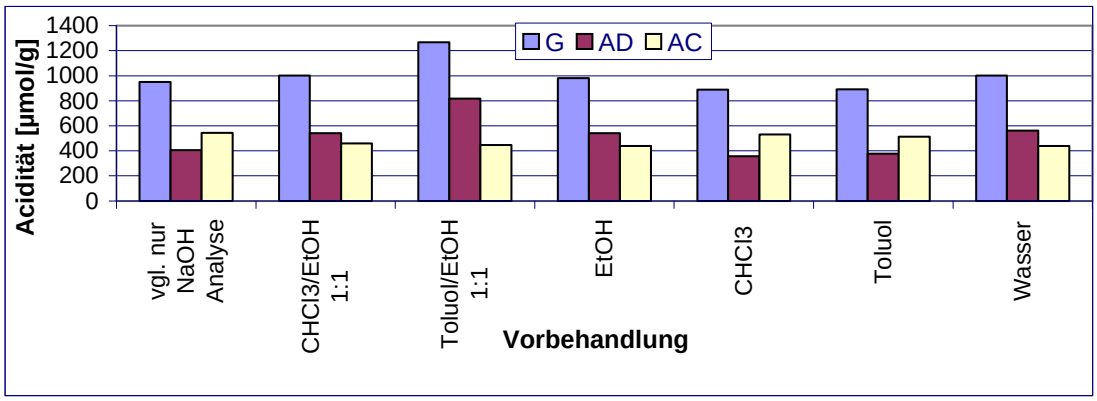


Abb. 28 : Aciditätsverlauf nach Vorbehandlungen mit pH neutralen Solventien und Solvensgemischen

Analog zu den vorangegangenen Experimenten sind die trockenen B2017 MWCNT-Proben mit verschiedenen pH-neutralen organischen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen vorbehandelt worden. Dazu sind die Proben jeweils 15 Minuten im jeweiligen Solvens im Ultraschallbad behandelt und dann eine Woche bei RT unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen worden um sie nach Filtration und Trocknung zu analysieren.

3.2.17. Bestimmung der Standardabweichung der Gesamtmethode

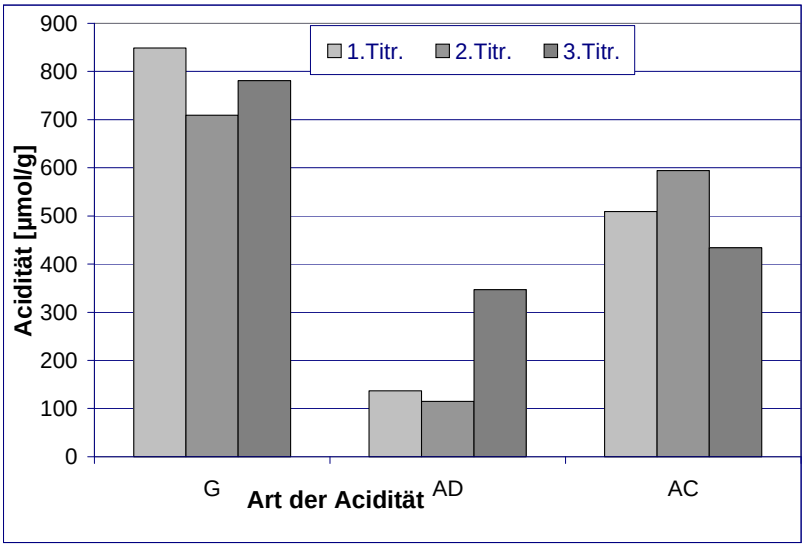


Abb. 29 : Vergleich der drei Aciditäten von drei separat analysierten aber identischen Proben

Bisher ist mit der Angabe der Standardabweichung die Streuung der Einzelmeßwerte der z.B. drei 50,00 ml Aliquote aus einer 500,0 ml Probenstammlösung gemeint gewesen.
Hier nun sind drei separat eingewogene aber ansonsten identische trockene B2017 Proben mit der gesamten Methode analysiert worden. Damit schließt die hier gefundene Meßwertstreuung auch die Fehler beim Absaugen und Waschen des Filterkuchens sowie beim Überführen von Volumina ein. Abb. 29 zeigt für jede der drei Aciditäten die drei Meßwerte der Einzeltitrationen 1, 2 und 3. Die Gesamtstandardabweichungen s_G, s_{AD} und s_{AC} werden dann nach den Gleichungen (Gl. 36.7) bis (Gl. 36.9) bestimmt.

Die Ergebnisse der nochmaligen Erstanalyse von B2017 inklusive der Gesamtmethodenstandardabweichungen sind in Tab. 2 aufgeführt. Zum Vergleich sind auch nocheinmal die zuvor ermittelten Erstanalysewerte von B2017 (s. Kap. 3.2.8. und Abb. 19 Serie B2017) mit deren Einzelmeßwertstandardabweichungen der Aliquote aus einer Probenstammlösung angegeben.

[µmol/g]	**G**	**AD**	**AC**	**s_G**	**s_{AD}**	**s_{AC}**
Gesamtmethode	780	200	512	70	128	80
Aus einer Probenstammlösung	797	62	736	13	14	4

Tab. 2 : Vergleich der Aciditäten und Standardabweichungen aus der Gesamtmethodenbetrachtung (drei identische Proben separat behandelt) und der dreimaligen Aliquotentnahme aus einer Probenstammlösung

3.2.18. Titration von auf unfunktionalisierter B2016 MWCNTs adsorbierter Poly(Acrylsäure)

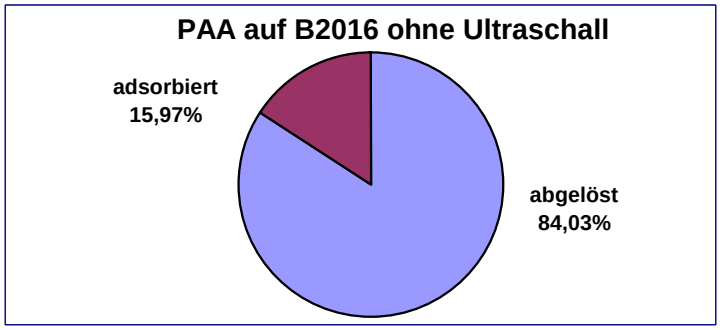


Abb. 30 : Anteil von desorbierter und noch adsorbierter Poly(Acrylsäure) an B2016 nach Behandlung mit Natronlauge und indirekter Titration

Es können nicht nur säureoxidierte MWCNTs mittels indirekter Titration analysiert werden, denn als titrierbare funktionelle Gruppen gelten auch alle adsorbierten aciden Stoffe wie z.B. acide Polymere. Um dies zu demonstrieren, ist an B2016 Poly(Acrylsäure) in wäßriger Lösung adsorbiert worden. Nach Absaugen und Trocknung ist das Material mittels indirekter Titration analysiert worden. Aus den Meßwerten d.h. den Volumina V_1 und V_2 lassen sich nicht nur die drei Aciditäten G, AD und AC berechnen, sondern - speziell für diesen Fall der absichtlichen Adsorption eines aciden und potentiell auch wieder teils desorbierbaren Polymers - auch die Größe *Leaching Factor LF* (Desorptionsgrad, Abwascheffizienz) bestimmen. Der Parameter LF beschreibt, wieviel Prozent vom ursprünglich adsorbierten aciden Polymer durch die Deprotonierung mit 50,00 ml 0,01 mol/l Natronlauge wieder desorbiert wird und so als Poly(Natriumsalz des Polymers) im zu titrierenden Filtrat landet.

Die Berechnung von LF ist in (Gl. 46.1) dargelegt zusammen mit der Berechnung der Standardabweichung s_{LF} (Gl. 46.2) unter Berücksichtigung der Einzelstandardabweichungen der Meßgrößen und der Mittelwerte der Volumina V_1 und V_2. Die Formeln zeigen, daß die Einwaage der trockenen Probe mit Adsorbat nicht direkt in die Berechnung eingeht, d.h. die Einwaage muß nur ungefähr bekannt sein, damit nach Vorberechnungen nicht die gesamten 500 µmol Natriumhydroxid durch die acide Probe verbraucht werden und somit ein Überschuß an $NaOH_{(aq)}$ nach Filtration sichergestellt ist.

$$LF = 100\% \cdot \left(\frac{V_2 - V_1 - BW}{t \cdot V_N - V_1 - BW} \right) \qquad \textit{(Gl. 46.1)}$$

$$s_{LF} = \pm \frac{100\%}{\left(tV_N - \overline{V}_1 - BW\right)^2} \cdot \sqrt{\begin{array}{l} t^2 V_N^2 \left(s_{V1}^2 + s_{V2}^2 + s_{BW}^2\right) - 2tV_N \left(\overline{V}_2 \left(s_{V1}^2 + s_{BW}^2\right) + s_{V2}^2 \left(\overline{V}_1 + BW\right)\right) + \\ \overline{V}_2^2 \left(s_{V1}^2 + s_{BW}^2\right) + s_{V2}^2 \left(\overline{V}_1 + BW\right)^2 + V_N^2 s_t^2 \left(\overline{V}_2 - \overline{V}_1 - BW\right)^2 \end{array}}$$

(Gl. 46.2)

In Abb. 30 ist ein Beispiel gegeben, bei dem die Adsorption des Polymers auf B2016 ohne Ultraschallbadbehandlung stattgefunden hat, der *Leaching Factor* beträgt hier *LF*=84%. Unter Einsatz einer Ultraschallbadbehandlung wird ein Wert von *LF*=75% erreicht.

Zur Adsorption der Poly(Acrylsäure) oder PAA werden 20 g B2016 Suspension (w=1%) mit 70ml Wasser verdünnt. Dazu gibt man 25 ml einer Lösung von Poly(Acrylsäure) w(Polyacrylsäure)=4,8% in Wasser und läßt unter Umrühren 3 h bei RT stehen. Dann saugt man ab und wäscht den Filterkuchen sehr gut mit destilliertem Wasser. Dann wird mit 2*25 ml Acetonitril und 1*25 ml Dichlormethan nachgewaschen. Die Probe wird dann für drei Tage bei 50ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Diese trockene Probe wird nun für die indirekte Titration eingesetzt. Für die in der Titrationsmethode angegebenen 50,00 ml 0,01 mol/l Natronlauge hat sich eine Probeneinwaage von etwa 150 mg als günstig erwiesen. Ebenso ist aber im Unterschied zur Originalprozedur die Standzeit in 50,00 ml 0,01 mol/l Natronlauge auf 1 Woche erhöht worden. Dies ist kein optimierter Wert für die Desorption von PAA im basischen Milieu.

3.3. Bromierung und Haloalkylierung von CNTs

In diesem Abschnitt wird die systematische Studie zur chemischen Bromierung und Haloalkylierung von MWCNTs vorgestellt. Alle Reaktionen finden in der flüssigen Phase statt. Falls nicht die Reaktivitäten mehrerer verschiedener CNT Materialien in einem Experiment verglichen werden, so wird immer dasselbe Ausgangsmaterial B2006 bzw. B2036 MWCNTs für die Reaktionen benutzt.
Um die Reaktionen mit dem Brom oder den α,ω-Dibromalkanen effizienter zu gestalten, werden analog der EAS Lewis Säuren als Katalysatoren eingesetzt. Zusätzlich dazu werden Versuche zur radikalischen Bromierung und Bromalkylierung präsentiert. Auch Ergebnisse der Brønsted-Säure-katalysierten bzw. vermittelten Bromalkylierung von MWCNTs werden vorgestellt. Für letztere Art von Experimenten wurden ω-Bromalkohole benutzt, da die alkoholische Hydroxylgruppe protoniert wird und damit das α-Kohlenstoffatom als Elektrophil reagieren kann.
Es werden daher sowohl Bromierung als auch Bromalkylierung diskutiert, um zwei Arten von MWCNTs mit elektrophilen Zentren herzustellen. Die bromierten mit den C-Br Gruppen direkt an der CNT und die bromalkylierten mit C-Br Gruppen an Alkylketten, welche selbst an die MWCNT Wände gebunden sind, siehe dazu die spezielle Einleitung in Kap. 2.2.
C-Br Gruppen an Alkylketten als Linker sind nicht nur sterisch besser erreichbar für Nucleophile, vor allem generell für den Rückseitenangriff nach dem S_N2 Mechanismus, sondern sind grundsätzlich reaktiv gegenüber Nucleophilen, da es sich in jedem Fall um C_{sp3}-Br Gruppen handelt.
C-Br Gruppen an den MWCNT Wänden sind entweder nucleophil substituierbare C_{sp3}-Br Gruppen, wenn zuvor eine elektrophile Addition von Br_2 an eine C_{sp2}=C_{sp2} Bindung stattgefunden hat, oder es sind C_{sp2}-Br Gruppen vergleichbar wie im Brombenzol, wenn zuvor eine elektrophile aromatische Substitution (EAS) stattgefunden hat, siehe dazu nocheinmal die Abb. 9 und Abb. 10 für idealisierte bromierte und bromalkylierte CNTs. Für die Haloalkylierungen werden also bifunktionelle Reagenzien als Edukte benutzt, z. B. α,ω-Dibromide oder ω-Haloalkohole.

Es soll hier noch einmal die Motivation für die hier beschriebenen Arbeiten zur Bromierung/Bromalkylierung gegeben werden. Sie bestand darin, die eventuell erfolgreich und selektiv bromierten/bromalkylierten MWCNTs chemisch weiter umzusetzen, um Standardmaterialien zu erhalten, also MWCNTs mit selektiv eingeführten funktionellen Gruppen nur einer Art und in bekannter Oberflächenkonzentration. Mit solchen Standardmaterialien könnten in Zukunft die bisher bekannten Derivatisierungsmethoden validiert werden. In diesem Fall könnten die Umsetzungseffizienzen ermittelt werden, da im Fall der Standardmaterialien die wahre Gruppendichte bekannt wäre und nach Derivatisierung eine Wiederfindungsrate bestimmbar wäre.
Theoretisch müßten dazu in Zukunft zur Darstellung von Standardmaterialien bromierte/bromalkylierte MWCNTs entweder direkt mit Nucleophilen umgesetzt werden, die gleichzeitig die einzuführende funktionelle Gruppe tragen (Abb. 31), oder aber zunächst mit α,ω-Dinucleophilen umgesetzt werden, um jene dann mit Elektrophilen reagieren zu lassen, die wiederum die gewünschte funktionelle Gruppe tragen (Abb. 32). Siehe dazu der Versuch in Kap. 3.5.6.

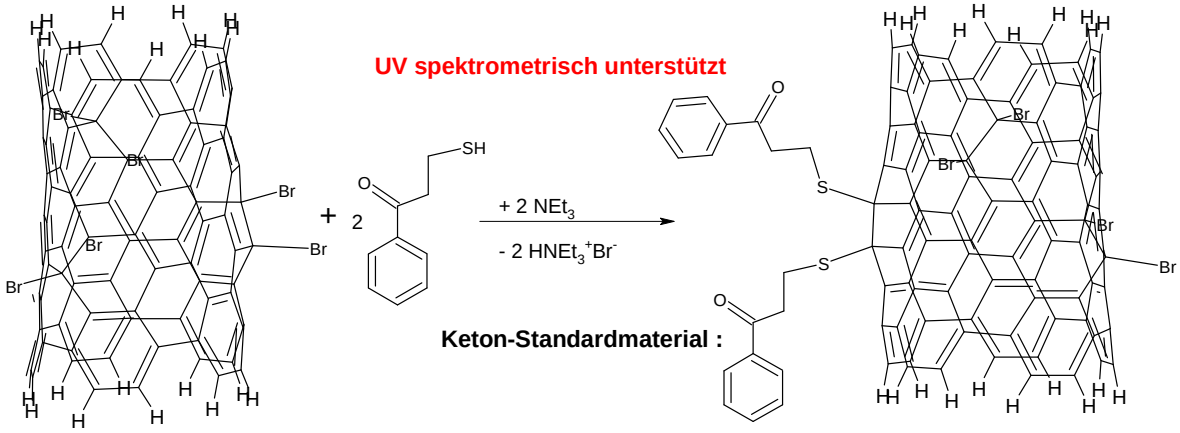


Abb. 31 : Theoretische Reaktion einer bromierten CNT mit einem Nucleophil mit funktioneller Gruppe (Keton)

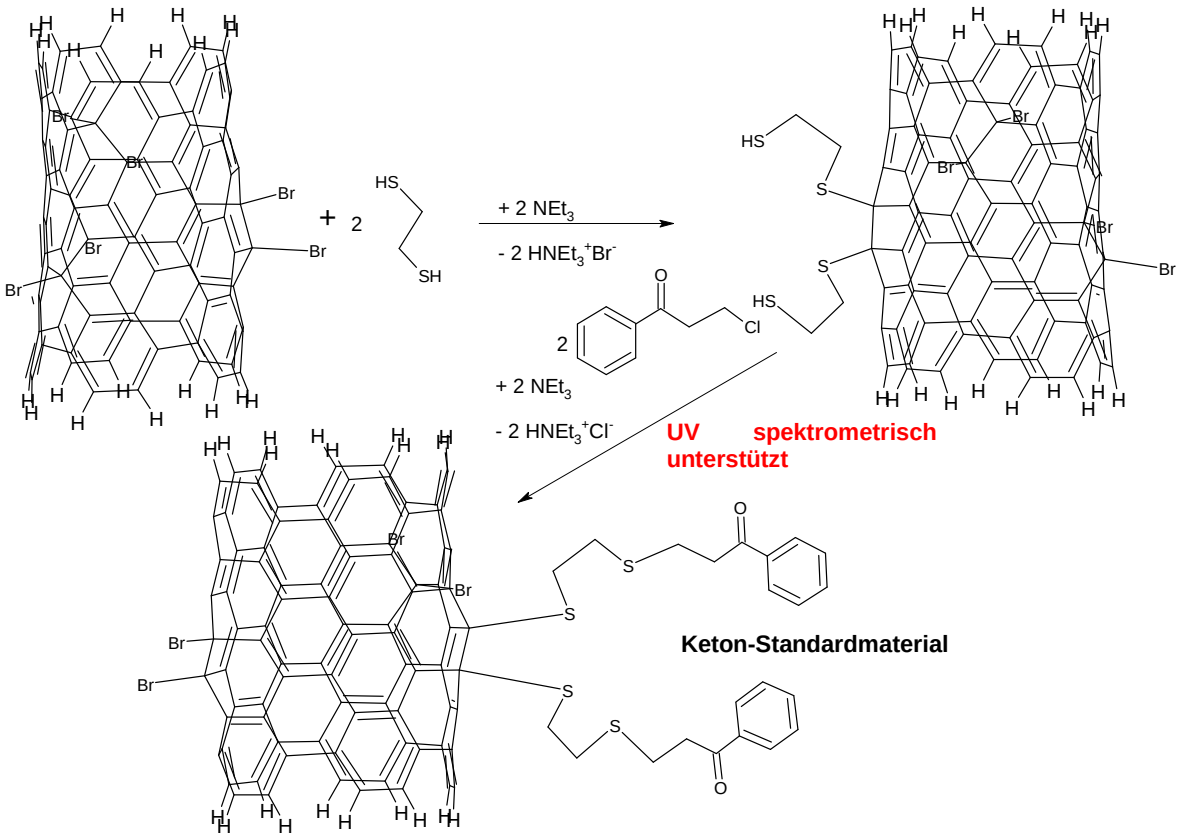


Abb. 32 : Theoretische Reaktion einer bromierten CNT mit einem α,ω-Dinucleophil und dann Reaktion mit einem Elektrophil mit funktioneller Gruppe (Keton)

Es sind in Abb. 31 und Abb. 32 der besseren Anschaulichkeit halber nicht alle elektrophilen Bromzentren substituiert worden.
Damit ein nach dem hier in der Theorie vorgestellten Plan hergestelltes Standard- oder auch Referenzmaterial sauber ist, was besonders für künftige Anwendungen und vor allem auch für toxikologische Studien wichtig ist, dürfen keine Reagenzien der Bromierung zurückbleiben. Außerdem dürfen nach der Bromierungsprozedur keine anderen funktionellen Gruppen unabsichtlich eingeführt worden sein und adsorbierte CNT Bruchstücke müssen restlos abgewaschen worden sein.
Weiterhin sollten nach den Substitutionsreaktionen weder adsorbiertes bzw. interkaliertes Brom nachweisbar noch substituierbare C_{sp3}-Br Gruppen im Material verbleiben. Allein nicht umgesetzte C_{sp2}-Br Gruppen sind tolerabel. Sie stellen keine reaktiven elektrophilen Zentren dar, das Brom in C_{sp2}-Br Bindungen ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht substituierbar.
Die unter den hier vorgestellten Bedingungen durchgeführten Substitutionsreaktionen erreichen keine nucleophile aromatische Substitution. Zu diesem Zweck müßten entweder Substituenten mit negativ induktivem oder besser negativ mesomerem Effekt wie Nitrogruppen in 2 und in 4 Stellung zum Brom in C_{sp2}-Br vorhanden sein oder als Halogen wäre Fluor statt Brom zu verwenden.
Außerdem dürfen sich die elektrophilen und nucleophilen Gruppen im Reagenz, wie z.B. 3-Mercaptopropiophenon in Abb. 31 oder 3-Chlorpropiophenon in Abb. 32, selbst nicht stören z.B. in intra- oder intermolekularen Reaktionen, wie es beim 3-Aminopropiophenon mit einer intermolekularen Ketiminbildung der Fall wäre.
Das Reagenz sollte zudem UV aktiv sein, also einen Chromophor mit einem Absorptionsmaximum von $\lambda > 230$ nm und einem Extinktionskoeffizienten von etwa $\varepsilon > 3000\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ besitzen, um die Anbindung des Reagenzes per UV Spektrometrie (s. Kap. 3.5.) qualitativ und vor allem quantitativ verfolgen zu können. Auf diese Weise könnte die Reaktion des Reagenzes mit der funktionellen Gruppe verfolgt werden, sodaß die Konzentration der resultierenden funktionellen Gruppe im zukünftigen Referenzmaterial bestimmbar würde. Außerdem wäre darauf zu achten, daß durch die

kovalente Anbindung des Reagenzes an die CNT eine funktionelle Gruppe entsteht, die nachfolgende Analysen nicht stört, da sie hinreichend inert ist, z.B. Ether- oder Thioetherbrücken. Die Anbindung des Reagenzes selbst über eine elektrophile Säurechloridgruppe z.B. würde analog zu Abb. 32 eine Thioesterfunktion einbauen und damit selbst eine zu analysierende funktionelle Gruppe darstellen.

Als Dinucleophile eignen sich insbesondere Dithiole oder auch Diamine, wobei erstere bessere Nucleophile sind und zweitens nach der Reaktion der Diamine mit elektrophilen C-Br Gruppen sekundäre Amine entstehen, die als Basen selbst im Gegensatz zu Ethern und Thioethern oder Estern und Thioestern weiterhin stören können, da sie z.B. weiterreagieren mit Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden, Säureanhydriden und Halogenalkanen.

Die nun vorgestellten Resultate der Bromierungs- und Bromalkylierungsexperimente sollen gemäß dieser Zielstellungen diskutiert werden, d. h. ob ein bromiertes oder bromalkyliertes CNT Material gewonnen werden kann, das nicht nur mit Nucleophilen weiterreagiert, sondern eventuell auch die Qualitätsvoraussetzungen erfüllt, um für die weitere Synthese der Standardmaterialien brauchbar zu sein.

3.3.1. Reagenzien und Strategien

Da in den durchgeführten Experimenten zahlreiche selbst synthetisierte Reagenzien verwendet wurden, werden hier zunächst die Syntheseschemata mit Bezug zu den Synthesedetails (Anhang A2) und unter Angabe der Ausbeuten vorgestellt.

Zur Quantifizierung substituierbaren Broms wurde das Reagenz 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **(6)** hergestellt, wie in Abb. 33 gezeigt.

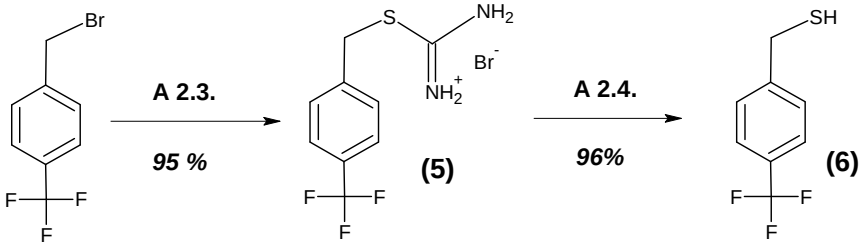


Abb. 33 : Synthese von 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **(6)**

Als weiteres Reagenz zur späteren Analyse mittels IR Spektroskopie in einem speziellen Experiment (Kap. 3.3.4.) wurde das Reagenz 4-Methylbenzylmercaptan **(15)** nach den Schritten in Abb. 34 synthetisiert.

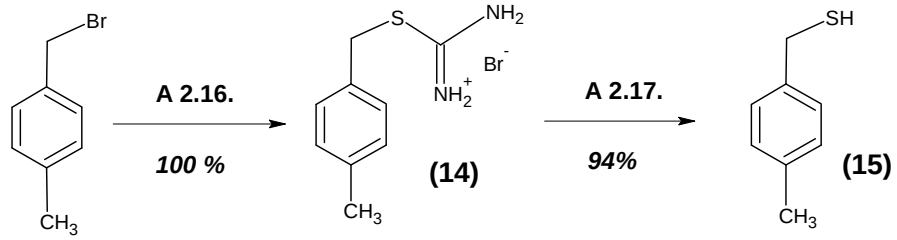


Abb. 34 : Synthese von 4-Methylbenzylmercaptan **(15)**

Für ebenso diskutierte Funktionalisierungen von bromierten MWCNTs wurden nicht nur Diamine verwendet, sondern es wurde auch ein N-Boc-geschütztes Aminomercaptan als Schwefelnucleophil benutzt. Die Darstellung von 5-N-Tert.Butoxycarbonylamino-1-pentylmercaptan **(10)** ist in Abb. 35 beschrieben.

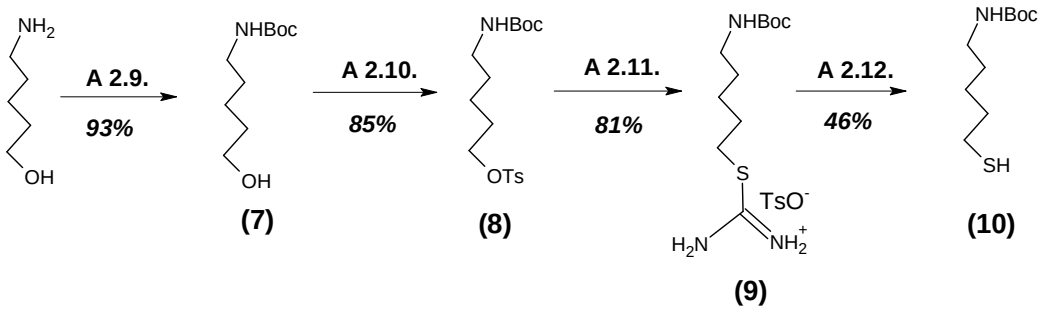


Abb. 35 : Synthese von 5-N-Tert.Butoxycarbonylamino-1-pentylmercaptan **(10)**

Nun folgt eine Aufstellung der verwendeten Reagenzien und Katalysatoren im Überblick.
In Tab. 3 sind die verwendeten Lewis Säuren als Katalysatoren für die Bromierung und Bromalkylierung dargestellt.

Benutzte Lewis Säuren		
BBr_3	$BF_3 \cdot Et_2O$	$AlBr_3$
$FeBr_3$	$ZnBr_2$	$TiBr_4$
$SiBr_4$	$SnBr_4$	$xVBr_3 \cdot yDiglyme$

Tab. 3 : In den elektrophilen aromatischen Bromierungen und Bromalkylierungen benutzte Lewis Säuren

Die verwendeten Brønsted Säuren, die nur für einige Haloalkylierungen benutzt werden, sind in Tab. 4 aufgezählt.

Benutzte Brønsted Säuren	
MsOH	$w=85\%\ H_3PO_{4\,(aq)}$

Tab. 4 : In den elektrophilen aromatischen Bromalkylierungen benutzte Brønsted Säuren

Die Reagenzien für die Brønsted Säure vermittelte Brom- bzw. Chloralkylierung sind die beiden in Tab. 5 aufgestellten Haloalkohole. Außer Haloalkoholen wurde in einem Spezialfall (Kap. 3.3.2.8.) für die Brønsted Säure vermittelte Bromalkylierung noch *5-Brom-1-Penten* als ω-Haloalken benutzt.

Benutzte ω-Haloalkohole	
6-Brom-1-Hexanol	4-Chlormethylbenzylalkohol

Tab. 5 : Benutzte ω-Haloalkohole für die Brønsted Säure vermittelte Haloalkylierung von MWCNTs

Die Reagenzien für die mittels DBPO radikalisch im Lösungsmittel ODCB initiierten Halogenierungen und Haloalkylierungen sind in Tab. 6 aufgeführt. p-Xylylendibromid wird auch unter dem Namen 1,4-Bis-(Brommethyl)-Benzol geführt.

Reagenzien für radikalisch initiierte Reaktionen		
Brom	Sulfurylchlorid	Thionylbromid
Thionylchlorid	Allylbromid	4-Methylbenzylbromid
1,6-Dibromhexan	p-Xylylendibromid	trans-1,4-Dibrom-2-Buten

Tab. 6 : Benutzte Reagenzien für die radikalischen Halogenierungen und Haloalkylierungen

Die für die durch die Lewis Säuren aus Tab. 3 katalysierten und vermittelten elektrophilen aromatischen Bromierungen und Bromalkylierungen benutzten Reagenzien listet Tab. 7 auf.

Benutzte Reagenzien für Bromierungen und Bromalkylierungen mit Lewis Säure		
Brom	1,6-Dibromhexan	p-Xylylendibromid
trans-1,4-Dibrom-2-Buten		

Tab. 7 : Reagenzien für die Lewis Säure vermittelte oder katalysierte EAS an MWCNTs

Zur Übersicht sind in Abb. 36 alle bearbeiteten chemischen Reaktionsstrategien noch einmal dargestellt, die geeignet sind, um aus unfunktionalisierten MWCNTs bromierte oder haloalkylierte MWCNTs zu erhalten. Es sind jeweils für jede Methode alle möglichen zu erwartenden Arten von kovalent gebundenen Halogengruppen mit oder ohne Linker aufgezeigt.

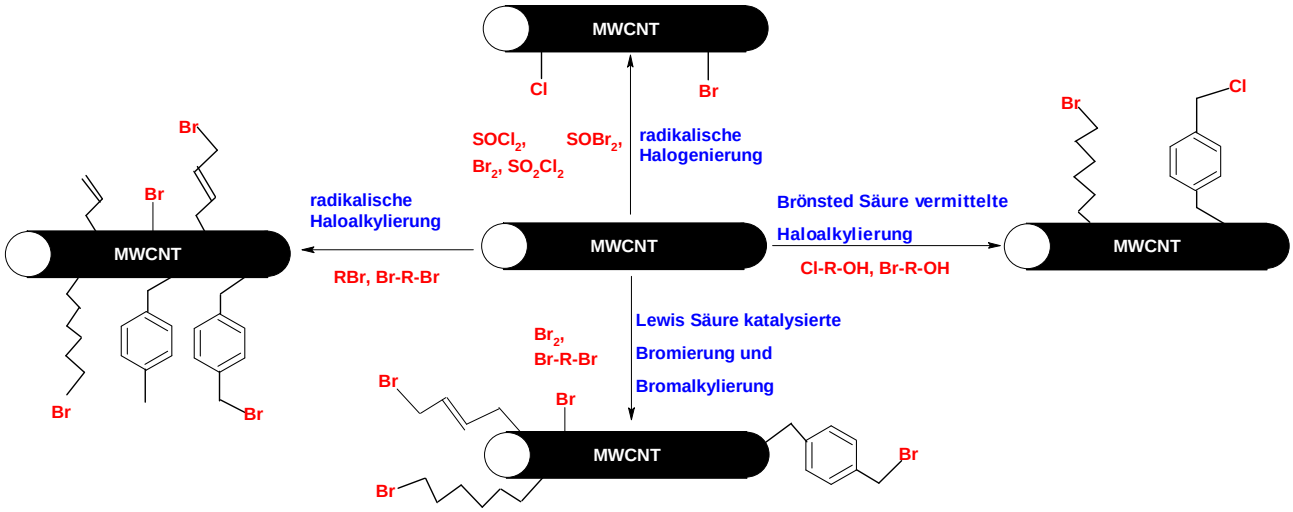


Abb. 36 : Darstellung der verschiedenen Bromierungs- und Haloalkylierungsstrategien mit den zu erwartenden Produkten

Die bromierten MWCNTs wurden weiter umgesetzt mit verschiedenen Nucleophilen. Z.B. werden α,ω-Diamine wie Hexamethylendiamin oder Ethylendiamin angebunden, um die primären Aminogruppen nachher durch chemische Derivatisierungen nachzuweisen.
Ebenso wurde das Reagenz 5-N-Tert.Butoxycarbonylamino-1-pentylmercaptan **(10)** (Synthese s. Abb. 35) als Mononucleophil zum temporären Blockieren eingesetzt, denn als Thiol reagiert es mit den elektrophilen Zentren zu einem Thioether. Damit konnten weitere chemische Umsetzungen durchgeführt werden, die aber die Aminoschutzgruppe Boc unangetatstet ließen. Nach den Folgereaktionen wurde die Boc-Schutzgruppe mit TFA entfernt und die Aminogruppe konnte durch Derivatisierung nachgewiesen werden.

Das sehr wichtige Derivatisierungsreagenz 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **(6)** (Synthese s. Abb. 33) reagiert ebenso mit elektrophilen Stellen an den bromierten und bromalkylierten MWCNTs. Da dieses Nucleophil außerdem eine fluorhaltige Gruppe (CF_3-) besitzt, kann nach Derivatisierung das CNT-Material mittels XPS analysiert werden. Das Vorhandensein von Fluor signalisiert, daß substituierbares Brom vorhanden war und über die Quantifizierung des Fluors mittels XPS gelingt eine Bestimmung der Oberflächenkonzentration des substituierbaren Broms, da pro substituiertem Bromatom drei Fluoratome eingeführt werden. Das Reagenz **(6)** erlaubt also die Unterscheidung zwischen substituierbarem (C_{sp3}-Br) und nicht substituierbarem (C_{sp2}-Br) Brom, da nach dieser Derivatisierung noch vorhandenes Brom zur letzten Kategorie gehört.

Diese Substitutionen und Funktionalisierungen von bromierten und bromalkylierten MWCNTs sind in Abb. 37 graphisch dargestellt.
Die verschiedenen Bromgruppen werden aber in Abb. 37 nur noch als „Br“ abgekürzt stellvertretend dargestellt.

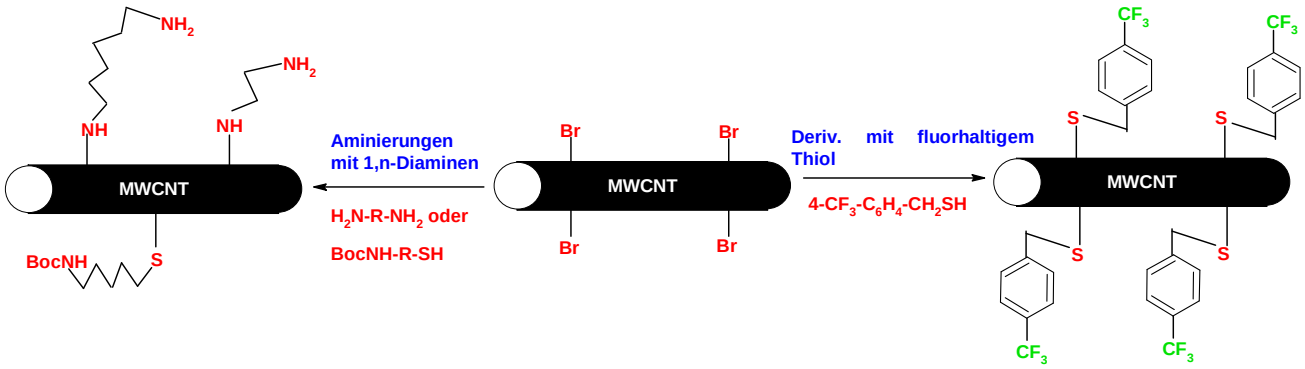


Abb. 37 : Substitutionsreaktionen der bromierten MWCNTs mit Thiolen und Diaminen

Zusätzlich werden in diesem Kapitel 3.3. auch im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Methoden diskutiert, die interkaliertes bzw. adsorbiertes Brom zu entfernen erlauben. Hierzu werden eine chemische und eine physikalische Methode vorgestellt.
Trotz sehr sorgfältiger Versuchsführung und zahlreichen Variationen der experimentellen Parameter wurde gefunden, daß während der Bromierung mit Brom zusätzlich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen eingeführt werden. Diese können auch differenziert derivatisiert und damit identifiziert und quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wurde das Reagenz **(10)** eingesetzt, um das Brom in den elektrophilen Gruppen zu substituieren und damit zu entfernen, während die neu eingeführte 5-N-Tert.Butoxycarbonylamino-1-pentylthioethergruppe die nachfolgenden Derivatisierungen nicht störte.

Zuletzt ist anzumerken, daß auch ein Ansatz, die chemisch bromierten MWCNTs auch mit einer UV-spektrometrischen Methode auf adsorbiertes Br_2 bzw. allgemein Oxidationsäquivalente zu untersuchen, entwickelt wurde. Diese Analyse konnte qualitativ und quantitativ durchgeführt werden. Dies wird jedoch separat im Kapitel 3.5.7. gezeigt und diskutiert, sodaß sich bei der Charakterisierung der bromierten und bromalkylierten MWCNTs zunächst auf die XPS Analytik beschränkt wird.

3.3.2. Darstellung und Analyse der bromierten und haloalkylierten CNTs

Zunächst werden zwei allgemeine Arbeitsanweisungen vorgestellt. In den nachfolgenden Experimenten wurden einzelne Parameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Art und Menge der Reagenzien, Reaktionsdauer und Quench- sowie Waschprozeduren systematisch variiert. Diese jeweils variierten Parameter werden stichpunktartig bei jedem dargestellten Versuch individuell angegeben. Die Arbeitsanweisungen behandeln die Bromierung bzw. Haloalkylierung. Die Derivatisierung wird am wichtigsten Beispiel gezeigt.

3.3.2.1. Allgemeine Arbeitsanweisung Bromierung und Haloalkylierung

Bei den bei RT durchgeführten Reaktionen wurden Probengläser mit Plastikdeckel von etwa ≥ 30 ml Volumen benutzt. In jenen Fällen ist das Glas mit dem Reaktionsgemisch manuell von Zeit zu Zeit geschüttelt worden. In den anderen Experimenten, in denen Heizen erforderlich ist, wurde ein 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetrührfisch und Rückflußkühler benutzt. Generell werden die MWCNTs zuerst im Lösungsmittel suspendiert, dann werden die Reagenzien gelöst oder als Reinsubstanz zugegeben. Das Reaktionsgesmisch wird nun stehengelassen und gelegentlich manuell geschüttelt (bei RT, s.o.) oder bei gegebener Temperatur für die angegebene Zeitspanne im Ölbad gerührt. Danach wird die Reaktion gequencht und die CNTs werden abgesaugt. Bei einer CNT Einwaage von 100 mg bis 200 mg wurde dazu eine Porzellanfilternutsche mit einem Durchmesser von d=20 mm mit einem passenden Glasfaserrundfilter benutzt. Bei größeren Ansätzen empfiehlt sich ein Glasfiltertrichter mit einem Durchmesser von d=70 mm und ein Papierrundfilter (WHATMAN № 6). Nach Absaugen wird der Filterkuchen wie individuell angegeben gewaschen. Die Probe wurde bei 80ºC für etwa 17 h über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
Die trockene Feststoffprobe wurde anschließend vorbereitet für die XPS Analyse oder die indirekte UV Analyse.

3.3.2.2. Allgemeine Arbeitsanweisung Derivatisierung der bromierten und haloalkylierten CNTs (Bsp. 4-Trifluormethylbenzylmercaptan)

Je 100 mg an zu derivatisierender CNT Probe wurden 15 ml Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Zu der Suspension von CNTs in Acetonitril wurden 0,5 ml Triethylamin und 200 mg 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **(6)** gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h refluxiert. Dann wurden die CNTs abgesaugt und mit 10*5 ml Ethanol und 10*5 ml DCM gewaschen. Die Probe wurde anschließend bei 80 ºC für etwa 17 h über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Bei anderen Derivatisierungsreaktionen, z.B. Umsetzungen mit Diaminen, werden die Reaktionsparameter sowie die Quench- und Waschprozeduren im Folgenden individuell stichpunktartig aufgeführt.

3.3.2.3. Bromierung bei RT und Quenching mit externer Bromidquelle OTAB

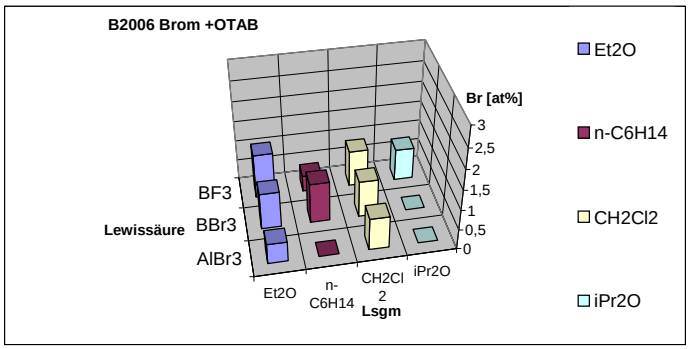


Abb. 38 : Bromierung B2006 mit OTAB Quench

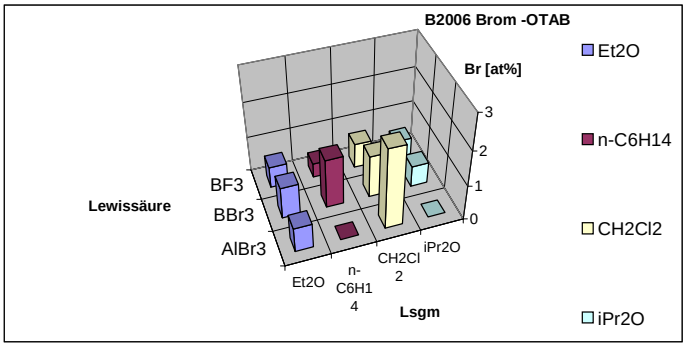


Abb. 39 : Bromierung B2006 ohne OTAB Quench

Die Bromierung mit elementarem Brom ist unter Verwendung der drei angegebenen Lewis Säuren durchgeführt worden. Nach Reaktionsende wurde mit (Abb. 38) OTAB in $CHCl_3$ gequencht bzw. wurde dieser Schritt weggelassen (Abb. 39). Da durch die Lewis Säure Katalyse formal Bromoniumionen Br^+ mit der MWCNT-Wand reagieren sollte somit untersucht werden, ob sich der Bromanteil im Produkt erhöht, wenn zum Schluß Bromidionen in Form eines Tetraalkylammoniumsalzes zum mutmaßlich kationischen Zwischenprodukt zugegeben werden.

Reaktionsbedingungen :

Menge MWCNTs: 100 mg ; **Lsgm.** : 5 ml Diisopropylether oder n-Hexan oder DCM oder Diethylether ; **Lewis Säuren** : 1.0 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ oder 200 mg $AlBr_3$ oder 0.4 ml BBr_3 in $CHCl_3$ (442 g/L) ; **Reagenz** : 0.5 ml Br_2 ; **Dauer und Temperatur** : 4.5 h bei RT ; **Aufarbeitung** : Mit/ohne Zugabe von 10 ml 39.3 g/L OTAB in $CHCl_3$, 2.0 ml Cyclohexen, 2.5 ml ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 2*5 ml Ethanol , 2*5 ml DCM.

3.3.2.4. Haloalkylierung mit α,ω-Dibromalkanen und Bromierung bei RT

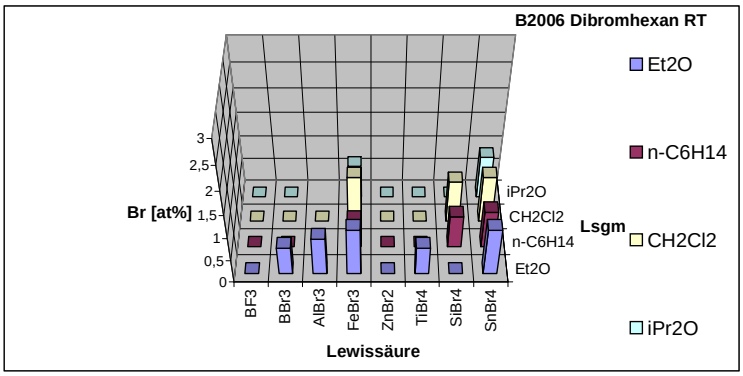


Abb. 40 : Bromalkylierung mit 1,6-Dibromhexan bei RT

Die Bromalkylierungen sind bei RT unter Benutzung der acht Lewis Säuren Bortrifluoriddiethyletherat, Bortribromid, Aluminiumbromid, Eisen-III-Bromid, Zinkbromid, Titantetrabromid, Siliciumtetrabromid und Zinntetrabromid durchgeführt worden. Als Reagenzien sind 1,6-Dibromhexan (Abb. 40) und p-Xylylendibromid (Abb. 41) benutzt worden. Zum Vergleich ist auch nocheinmal die Bromierung (Abb. 42) mit allen Lewis Säuren bei RT durchgeführt worden. Vom Quenchen mit OTAB wurde abgesehen, da sich der Einsatz dieser externen Bromidquelle nach den Ergebnissen von Kap. 3.3.2.3. als nicht notwendig erwiesen hat.

Reaktionsbedingungen:

Menge MWCNTs: 100 mg ; **Lsgm.** : 5 ml Diisopropylether oder n-Hexan oder DCM oder Diethylether ; **Lewis Säuren** : 1.0 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ oder 200 mg $AlBr_3$ oder 0.4 ml BBr_3 in $CHCl_3$ (442 g/L) oder 0.8 ml $FeBr_3$ in $CHCl_3$ (50 g/L) oder 0.3 ml $ZnBr_2$ in THF (80 g/L) oder 0.4 ml $TiBr_4$ in $CHCl_3$ (20 g/L) oder 0.2 ml $SiBr_4$ oder 400 mg $SnBr_4$; **Reagenz** : 1.3 ml 1,6-Dibromhexan oder 1.6 ml p-Xylylendibromid in $CHCl_3$ (50 g/L) oder 0.5 ml Br_2 ; **Dauer und Temperatur** : 4.5 h bei RT ;

Aufarbeitung : 2.0 ml Cyclohexen (nur bei Bromierung) , 2.5 ml Ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 2*5 ml Ethanol , 2*5 ml DCM.

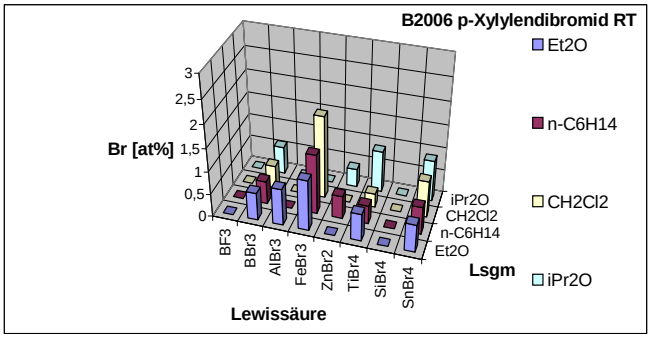


Abb. 41 : Bromalkylierung mit p-Xylylendibromid bei RT

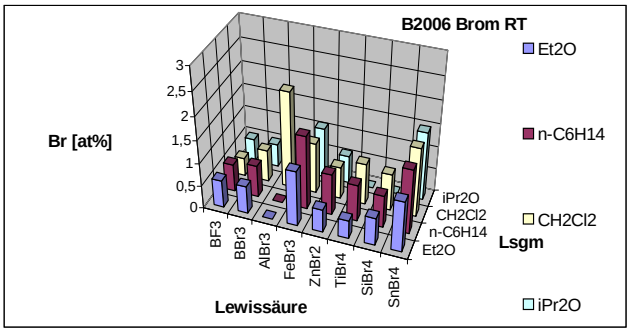


Abb. 42 : Bromierung mit Brom bei RT

3.3.2.5. Langzeitbromierungen bei RT

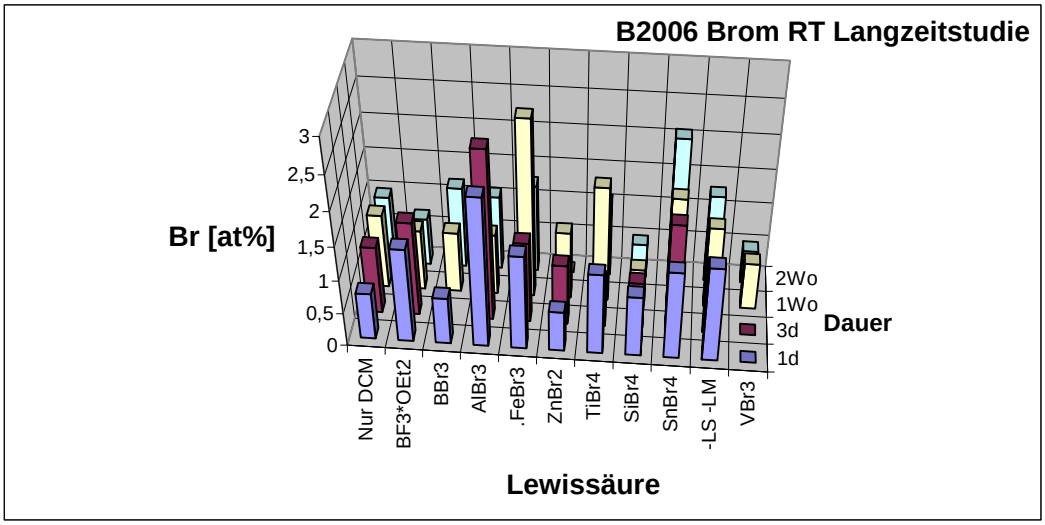


Abb. 43 : Bromierungen bei RT über Zeiträume von 1 Tag bis 2 Wochen

Langzeitbromierungen wurden bei Raumtemperatur mit elementarem Brom durchgeführt unter Benutzung von neun Lewis Säuren, teils auch ohne Lewis Säure Katalysator (nur DCM) als auch nur mit elementarem Brom ohne Katalysator und ohne Lösungsmittel (-LS –LM). Abb. 43 zeigt die erreichten Bromgehalte in den behandelten CNTs nach XPS Analyse.
Reaktionsbedingungen:
Menge MWCNTs: 100 mg ; **Lsgm** : 5 ml DCM ; **Lewis Säuren** : 1.0 ml $BF_3 \cdot Et_2O$ oder 200 mg $AlBr_3$ oder 0.4 ml BBr_3 in $CHCl_3$ (442 g/L) oder 0.8 ml $FeBr_3$ in $CHCl_3$ (50 g/L) oder 0.3 ml $ZnBr_2$ in THF (80 g/L) oder 0.4 ml $TiBr_4$ in $CHCl_3$ (20 g/L) oder 0.2 ml $SiBr_4$ oder 400 mg $SnBr_4$ oder 1.0 ml VBr_3 in Diglyme (500 mg VBr_3 suspendiert in 30 ml Diglyme, US für 15 min und filtrieren) ; **Reagenz** : 0.5 ml Br_2 (oder 5.0 ml Br_2 wenn kein Lsgm. benutzt) ; **Dauer und Temperatur** : 1 d, 3 d, 1 Wo oder 2 Wo bei RT ; **Aufarbeitung** : 2.0 ml Cyclohexen (10 ml wenn 5.0 ml Br_2 benutzt worden sind) , 2.5 ml Ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 2*5 ml Ethanol , 2*5 ml DCM.

3.3.2.6. Hochtemperaturbromierung

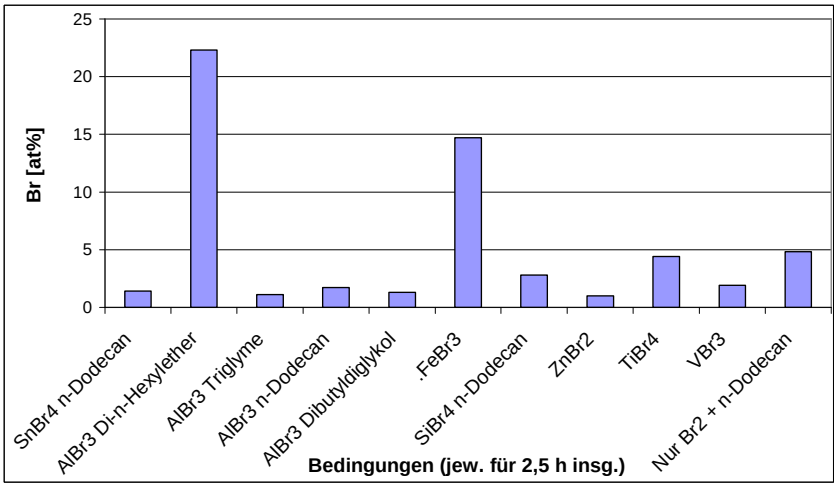


Abb. 44 : Bromgehalte nach Hochtemperaturbromierungen bei ≥ 200ºC

Um einen Bromgehalt von deutlich über 3 at% zu erreichen, wurden Bromierungen bei ≈ 200ºC durchgeführt. Derartige Reaktionen müssen im Abzug durchgeführt werden da große Mengen an Brom und Lösungsmitteldämpfe trotz Kühlung durch den Rückflußkühler entweichen. Zuerst werden die MWCNTs zusammen mit der Lewis Säure im Lösungsmittel im 50 ml Einhalsrundkolben mit Rückflußkühler und 50 ml Tropftrichter suspendiert. Unter Rühren wurden dann 5 ml Brom bei RT zugetropft. Wenn etherische Lösungsmittel gebraucht werden beginnt die Temperatur nach einer Induktionszeit von 1-2 Minuten wegen der exothermen Komplexierung des Broms mit dem Ether zu steigen. Nach beendeter Bromaddition wurde die Mischung auf etwa 200°C bis 205°C (Ölbadtemperatur) erhitzt bis alles Brom verdampft war (Reaktionsmischung nicht mehr braun gefärbt). Während die Temperatur bei etwa 205°C gehalten wurde, wurden während 15-20 Minuten weitere 15 ml Brom langsam über den Tropftrichter zugetropft. Danach wurde die Temperatur für 1,5 h bei 205°C unter Rühren gehalten. Die Mischung wurde dann auf RT abgekühlt und aufgearbeitet.
Reaktionsbedingungen:
Menge MWCNTs: 250 mg ; **Lsgm.** : 15 ml n-Dodecan oder Di-n-Hexylether oder Triglyme oder Dibutyldiglycol ; **Lewis Säuren** : 200 mg $AlBr_3$ oder 141 mg $FeBr_3$ oder 3.0 ml $ZnBr_2$ in THF (80 g/L) oder 829 mg $TiBr_4$ oder 1.0 ml $SiBr_4$ oder 400 mg $SnBr_4$ oder 5.0 ml VBr_3 in Diglyme (500 mg VBr_3 suspendiert in 30 ml Diglyme, US für 15 min und filtrieren) ; **Reagenz** : 20 ml Br_2 ; **Dauer und Temperatur** : 2.0 h insgesamt bei ungefähr 205°C ; **Aufarbeitung** : Suspendieren in 100 ml Chloroform, langsame (!) Zugabe von Cyclohexen (Wasserbadkühlung!Stark exotherm!) bis kein Brom mehr vorhanden (ca. 20 ml Cyclohexen insg.), dann 10 ml Ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 5*10 ml Ethanol , 7*10 ml DCM.

3.3.2.7. Hochtemperaturbromierungen mit drei verschiedenen Lösungsmitteln

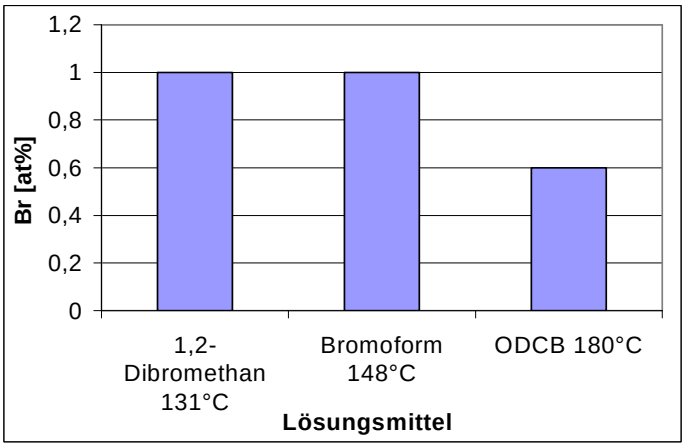


Abb. 45 : Hochtemperaturbromierungen in versch. Lsgms.

Die in 3.3.2.6. beschriebene Hochtemperaturbromierung wurde nun nicht in Di-n-Hexylether sondern in drei alternativen Lösungsmitteln ausgeführt, wie in Abb. 45 gezeigt. Die Prozedur ist dieselbe wie in 3.3.2.6., nur daß 1,2-Dibromethan, Bromoform und ODCB als Lösungsmittel dienen.
Reaktionsbedingungen:
Menge MWCNTs: 100 mg ; **Lsgm.** : 10 ml 1,2-Dibromethan, Bromoform oder ODCB ; **Lewis Säure** : 200 mg $AlBr_3$; **Reagenz** : 20 ml Br_2 ; **Dauer und Temperatur** : 2.0 h insgesamt unter

Reflux ; **Aufarbeitung** : Suspendieren in 100 ml Chloroform, langsame (!) Zugabe von Cyclohexen (Wasserbadkühlung!Stark exotherm!) bis kein Brom mehr vorhanden (ca. 20 ml Cyclohexen insg.), dann 10 ml Ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 5*5 ml Ethanol, 5*5 ml w=10% $HCl_{(aq)}$, 5*5 ml Ethanol , 5*5 ml DCM.

3.3.2.8. Hochtemperaturhaloalkylierungen

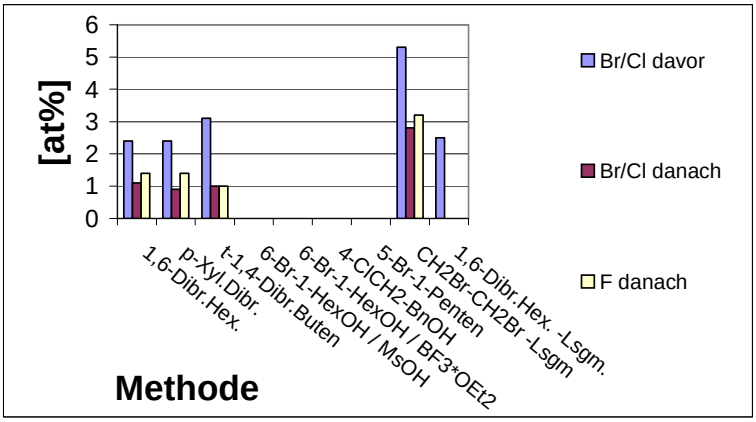


Abb. 46 : Hochtemperaturhaloalkylierungen mit nachfolgender Derivatisierung mit Reagenz **(6)**

Systematisch variierte Haloalkylierungen, sowohl Brønsted als auch Lewis Säure katalysierte, wurden bei 200ºC durchgeführt (Abb. 46). Danach folgte eine Derivatisierung mit dem fluorhaltigen Mercaptan **(6)** nach Vorschrift 3.3.2.2., um den Gehalt an substituierbarem Brom bzw. Chlor zu ermitteln. Reaktionsbedingungen: **Menge MWCNTs**: 200 mg ; **Lsgm.** : jeweils 15 ml DMF (5-Brom-1-Penten) , Trigylme (ω-Haloalkohole) ansonsten Di-n-Hexylether ; **Lewis oder Brønsted Säure**: 2.0 ml MsOH (ω-Haloalkohole und 5-Brom-1-Penten) ansonsten 300 mg $AlBr_3$; **Reagenz** : 0.5 ml 5-Brom-1-Penten , 3.0 ml 1,6-Dibromhexan , 150 mg p-Xylylendibromid , 600 mg trans-1,4-Dibrom-2-Buten , 2.0 ml 6-Brom-1-Hexanol , 80 mg 4-Chlormethylbenzylalkohol ; **Dauer und Temperatur** : 3.0 h bei 200°C ; **Aufarbeitung** : Zugabe von 5 ml Ethanol und Absaugen ; **Waschen nach Absaugen :** 5*5 ml Ethanol, 5*5 ml DCM.

3.3.2.9. Hochtemperaturbromierungen verschieden graphitierter CNTs

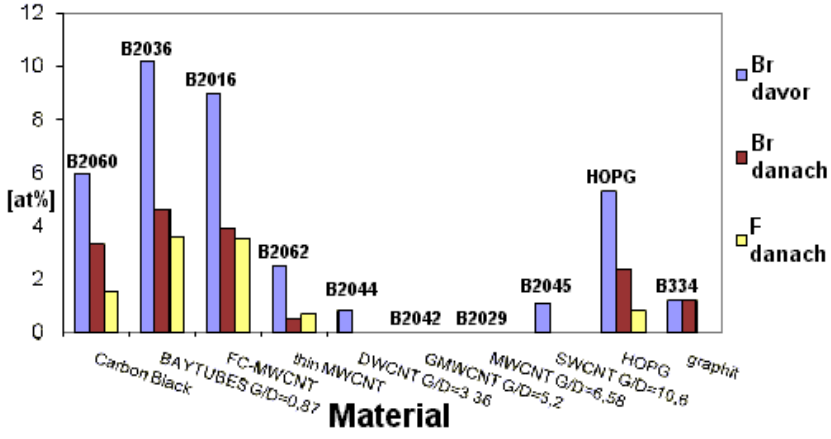


Abb. 47 : Unterschiedlich graphitierte CNTs (verschiedene G/D-Verhältnisse nach Raman) hochtemperaturbromiert

Die Hochtemperaturbromierung nach der Prozedur 3.3.2.6. und nachfolgende Derivatisierung mit **(6)** ist ferner an verschiedenen CNT Materialien untersucht worden inklusive HOPG und Graphit B334 (Abb. 47). Die Materialien wurden durch ihr mit Raman gemessenes G/D-Verhältnis charakterisiert. Je größer das G/D-Verhältnis umso geringer ist die Defektdichte des Materials. Reaktionsbedingungen: **Menge CNTs**: 500 mg ; **Lsgm.** : 15 ml Di-n-Hexylether ; **Lewis Säure** : 200 mg $AlBr_3$; **Reagenz** : 20 ml Br_2 ; **Dauer und Temperatur** : 2.0 h insgesamt bei etwa 200°C ; **Aufarbeitung** : Suspendieren in 100 ml Chloroform, langsame (!) Zugabe von Cyclohexen (Wasserbadkühlung!Stark exotherm!) bis kein Brom mehr vorhanden (ca. 20 ml Cyclohexen insg.), dann 10 ml Ethanol ; **Waschen nach Absaugen :** 2*10 ml Ethanol, 2*10 ml w=10% $HCl_{(aq)}$, 3*10 ml Ethanol, 3*10 ml DCM.

3.3.2.10. Haloalkylierungen mit Brønsted Säuren

Analog zur EAS mit Lewis Säuren und Halogenalkanen Brønsted Säuren bilden Carbokationen oder Ionenpaare bzw. Elektrophile aus Alkoholen. Die Anwendung dieser Strategie unter Benutzung von je 100 mg BAYTUBES® ist hier experimentell getestet worden. Dafür wurden ω-Haloalkohole als Reagenzien getestet. Das Halogenatom reagiert unter diesen Bedingungen nicht als Teil einer elektrophilen funktionellen Gruppe. Die regiospezifische Reaktion der Alkoholgruppe unter Bildung des Alkyloxoniumintermediates sollte analog zur Theorie der EAS zu kovalent gebundenen Haloalkylgruppen führen mit einer C_{sp3}-Halogen Bindung die als elektrophile Gruppe in jedem Fall mit Nucleophilen reagieren sollte. Als Reagenzien wurden 2.0 ml 6-Brom-1-Hexanol oder 200 mg 4-Chlormethylbenzylalkohol verwendet. Vier Reaktionsbedingungen sind für jedes der Reagenzien untersucht worden:
1.: 20 ml DCM/Et_2O 1:1 (V/V) + 2.0 ml MsOH (CH_3SO_3H), RT, 7.5 h
2.: 30 ml 1,4-Dioxan +2.0 ml MsOH, 4.0 h, Reflux
3.: 5.0 ml $H_3PO_{4\,(aq)}$ w=85% , 30 ml 1,4-Dioxan, RT, 7.5 h
4.: 5.0 ml $H_3PO_{4\,(aq)}$ w=85% , 30 ml 1,4-Dioxan, Reflux, 4.0 h.
XPS Analysen haben gezeigt, daß in keinem der insgesamt acht Fälle Halogen oberhalb der Nachweisgrenze der XPS eingeführt worden ist. Diese Reaktionsstrategie muß daher als nicht erfolgreich betrachtet werden.

3.3.2.11. Radikalische Halogenierung und Haloalkylierung

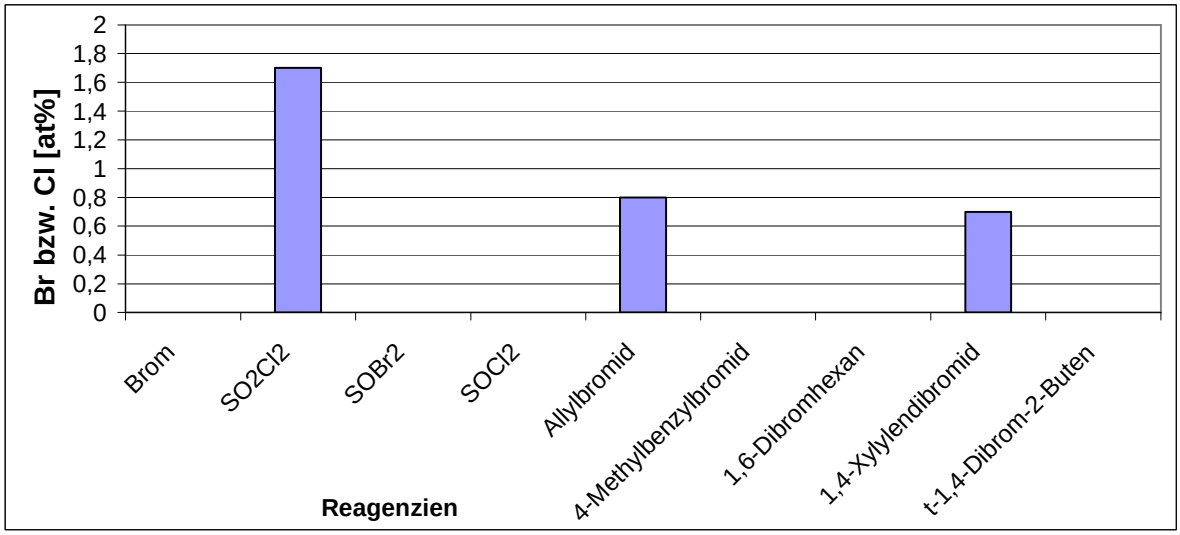


Abb. 48 : Gehalt an Brom bzw. Chlor nach Versuchen zur radikalischen Halogenierung/Haloalkylierung mit DBPO in ODCB

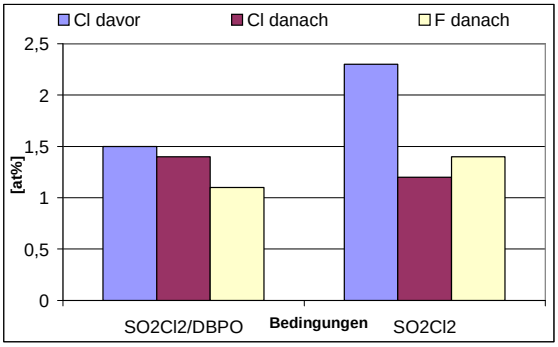


Abb. 49 : Derivatisierung mit **(6)** nach Reaktion mit und ohne Initiator DBPO

Zusätzlich zu Lewis- und Brønsted Säuren als Katalysatoren für die EAS wurden radikalisch initiierte Reaktionen als Variante durchgeführt (Abb. 48). In allen Fällen ist DBPO als Initiator d.h. Radikalstarter benutzt worden. Die Reagenzien waren halogenhaltige Verbindungen mit recht einfach homolytisch spaltbaren C_{sp3}-Halogen Bindungen wie z.B. Allyl- und Benzylhalogenide. Das inerte Solvens war in allen Fällen ODCB.
Wie in Abb. 48 gezeigt, ist Sulfurylchlorid zunächst das optimale Reagenz. Um das eingeführte und substituierbare Chlor zu quantifizieren, wurde das Produktmaterial mit dem fluorhaltigen Thiolreagenz

(6) umgesetzt. Dazu wurde einmal nach Chlorierung mit SO_2Cl_2 unter Verwendung von DBPO und dann ohne Radikalstarter DBPO (Abb. 49) derivatisiert. Reaktionsbedingungen der Radikalreaktionen :
Menge MWCNTs: 200 mg ; **Lsgm.** : 10 ml ODCB ; **Radikalstarter** : 60 mg DBPO (nach 1.5 h nochmals 60 mg DBPO) ; **Reagenz** : 2 ml Br_2 oder 2 ml Sulfurylchlorid oder 1 ml Thionylbromid oder 1 ml Thionylchlorid oder 1.5 g 4-Methylbenzylbromid oder 2 g trans-1,4-Dibrom-2-buten oder 2 ml 1,6-Dibromohexan oder 1 ml Allylbromid oder 0.216 g p-Xylylendibromid ; **Dauer und Temperatur** : 3 h bei 90°C-95°C ; **Aufarbeitung** : Abkühlen auf RT, Zugabe von 8 ml Cyclohexen, Zugabe von 5 ml einer Lösung von 2,6-Di-tert.Butyl-p-Kresol 60 g/L in n-Heptan ; **Waschen nach Absaugen :** 3*5 ml Ethanol and 3*5 ml DCM.

3.3.2.12. Entfernung interkalierten Broms durch thermische Behandlung

Um eventuell durch die Bromierung eingeführtes und lediglich physikalisch adsorbierte elementares Brom zu entfernen, sind zwei Stragien verfolgt worden, eine thermische (Abb. 50) und eine im folgenden Kapitel 3.3.2.13. behandelte chemische Nachbehandlung. Solche Strategien sind für eine zukünftige Verwendung chemisch bromierter MWCNTs z.B. als Additive in Polymerkompositen sehr wichtig, denn vom toxikologischen und chemischen Standpunkt aus (Nebenreaktionen durch Br_2) muß eventuell noch vorhandenes Brom entfernt werden.

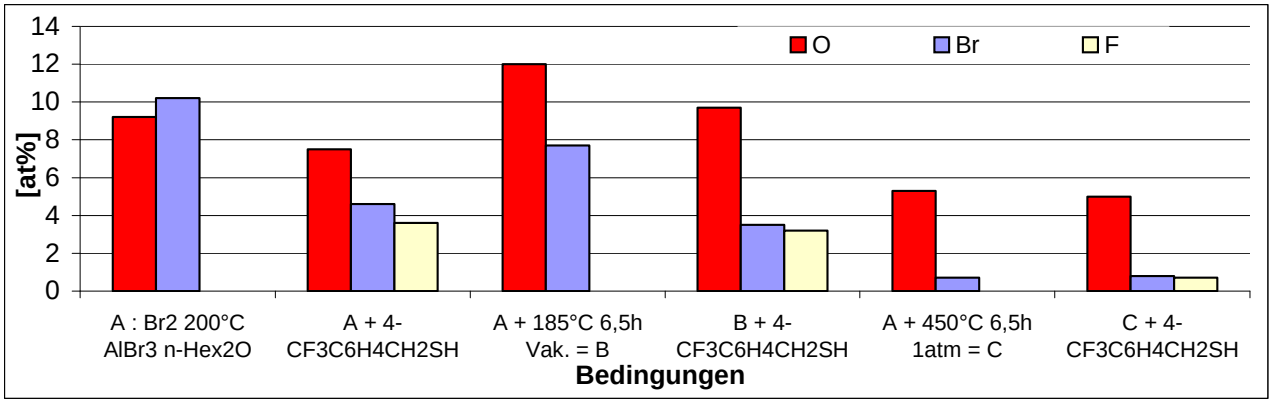


Abb. 50 : Versuche zur thermischen Desorption und Deinterkalation von Brom nach Bromierung

Zuerst wurde eine B2006 (B2036) MWCNT nach 3.3.2.6. hochtemperaturbromiert mit $Br_2/AlBr_3$ in Di-n-Hexylether. Man beachte, daß die gefundene Menge Brom nach der Hochtemperaturbromierung je nach Versuch zwischen 10 at% and 22 at% schwankt. Diese Probe ist nun zwei verschiedenen thermischen Behandlungen ausgesetzt worden (s. a. Abb. 50):
1.: 185°C , 6.5 h im Vakuumtrockenschrank
2.: 450°C , 6.5 h ohne Vakuum im Muffelofen
Daran schloss sich eine Derivatisierung mit **(6)** an zur Quantifizierung substituierbaren Broms.

3.3.2.13. Entfernung interkalierten Broms durch chemische Behandlung

Wie in 3.3.2.12. motiviert, wird hier eine Methode zur chemischen Entfernung adsorbierten Broms vorgestellt. Ihr Prinzip basiert auf der Reaktion von elementarem Brom Br_2 in einer elektrophilen Addition mit Cyclohexen unter Rückfluß und Bildung des Produktes (±)-1,2-Dibromcyclohexan. Wie in Abb. 51 gezeigt kann eine vollständige Entfernung nicht kovalent gebundenen Broms erreicht werden. Ein weiteres Indiz für die vollständige Entfernung von Br_2 durch diese Prozedur wird im Hauptkapitel 3.5. dargelegt werden. Der Anteil an noch verbliebenem Brom, der auch nicht durch Nucleophile substituiert werden kann, muß von C_{sp2}-Br Bindungen stammen. Das Problem der unbeabsichtigten Einführung zusätzlicher störender

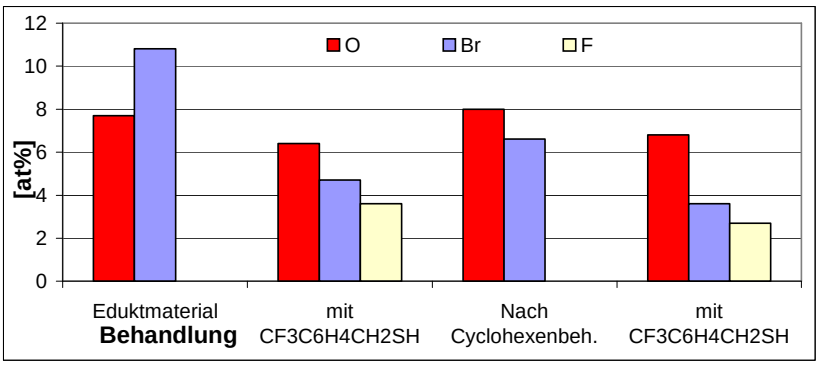


Abb. 51 : Versuche zur chemischen Entfernung von Brom mittels Cyclohexen nach Bromierung

Sauerstofffunktionalitäten (6 at% bis 12 at % O) durch die Hochtemperaturbromierung kann dadurch jedoch nicht behoben werden.
Die bromierte CNT Probe (300 mg) wurde für 5 h in 40 ml Cyclohexen refluxiert und danach für vier Tage bei RT weitergerührt. Nach Absaugen wurde die Feststoffprobe mit 7*10 ml DCM gewaschen und bei 80 °C für 24 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet. So wurden etwa 4.2 at% adsorbiertes oder interkaliertes Brom entfernt. Etwa 6.6 at% Brom blieben über, nach Derivatisierung mit **(6)** werden 3 at% Fluor identifiziert entsprechend 1 at% Trifluormethylgruppen, was auf eine nucleophile Substitution von etwa 1at% Brom hindeutet. Etwa 2 at% Brom wurden möglicherweise durch Eliminierung von Bromwasserstoff im basischen Medium (Derivatisierung mit Thiol und Triethylamin als Base) dem CNT Material entzogen.

3.3.2.14. Charakterisierung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf hochtemperaturbromierten MWCNTs

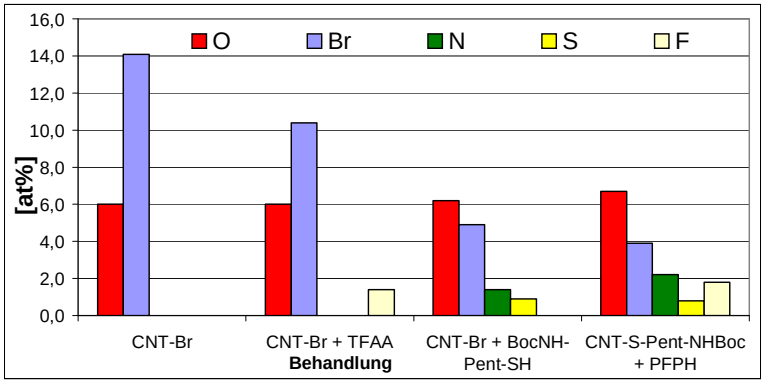


Abb. 52 : Quantifizierung von Hydroxyl-, Carboxyl- und Carbonylgruppen auf hochtemperaturbromierten MWCNTs

Da sich herausgestellt hat, daß die Lewis Säure katalysierte Hochtemperaturbromierung von MWCNTs nicht nur zu adsorbiertem oder interkaliertem Brom führt, ein nach 3.3.2.13. behebbares Problem, sondern auch zur Einführung weiteren Sauerstoffs (ca. 6 at% bis 12 at%), sollten die neu eingeführten funktionellen Gruppen identifiziert und quantifiziert werden.
Da die dafür gängigen Reagenzien wie PFPH selbst Nucleophile sind, müssen die elektrophilen Bromalkangruppen vor der Derivatisierung mit PFPH maskiert werden, da C_{sp3}-Br Gruppen auch mit PFPH als nucleophilem Hydrazinderivat potentiell zu den Substitutionsprodukten reagieren können. TFAA bzw. die aus Carbonsäuren oder Alkoholen und TFAA als Nebenprodukt entstehende TFA reagieren hingegen nicht mit den elektrophilen C_{sp3}-Br Gruppen, da es sich dabei selbst um ein elektrophiles Reagenz handelt (TFAA) bzw. das Reagenz nur äußerst schwach bzw. gar nicht nucleophil ist (TFA), obwohl es chemisch gesehen potentiell nucleophile Zentren enthält (CF_3-CO**OH**).
Zur Maskierung der C_{sp3}-Br Gruppen wird vor der Derivatisierung der bromierten MWCNTs mit PFPH mit dem Thiolreagenz **(10)** umgesetzt, welches außerdem eine N-Boc geschützte primäre

Aminogruppe besitzt, sodaß diese Derivatisierung von C_{sp3}-Br-Gruppen auch durch eine Identifizierung von Stickstoff mittels XPS Analyse nachweisbar wird.
Die Analyseergebnisse dieser Quantifizierungsstrategie sind in Abb. 52 gezeigt. Sie zeigen, daß Carbonylgruppen als auch Hydroxylgruppen und vermutlich auch Carboxylgruppen als sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen durch die Hochtemperaturbromierung mit eingeführt wurden.

3.3.3. Aminierungen von bromierten CNTs und Derivatisierung mit fluorhaltigen Reagenzien für die XPS

In den folgenden Experimenten wurden die hochtemperaturbromierten MWCNTs mit einem Bromgehalt von 11,5 at% mit zwei Diaminen umgesetzt (Kap. 3.3.3.1.). Damit soll die weitere Verwendbarkeit von bromierten MWCNTs prinzipiell demonstriert werden, z.B. um primäre Aminogruppen einzuführen (s. linke Reaktion in Abb. 37). Aminierte MWCNTs können wiederum sehr gut für weitere Funktionalisierungen eingesetzt werden, da primäre Aminogruppen als Basen und Nucleophile mit einer Vielzahl anderer Substanzen weiterreagieren, z.B. mit Isocyanaten, Carbonsäureanhydriden- und Halogeniden, Alkylhalogeniden, Aldehyden, allgemein Säuren (-COOH und $-SO_3H$ unter Bildung von Ionenpaaren), α-Halocarbonylverbindungen, α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen und Epoxiden.
Kapitel 3.3.3.2. zeigt die Umsetzung von bromierten MWCNTs mit dem Reagenz **(10)**, wobei die zunächst N-Boc geschützte primäre Aminogruppe nach Entschützung mit TFA mit weiteren Reagenzien identifiziert und quantifiziert wird.

3.3.3.1. Umsetzung von hochtemperaturbromierten MWCNTs mit α,ω-Diaminen

Als Diamine werden hier 1,2-Ethylendiamin und 1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin) eingesetzt.
Das Lösungsmittelgemisch ***LMG*** ist eine Mischung Acetonitril : 1,4-Dioxan 2:1 (V/V).

Reaktionsprozedur :
Es wurden je 1,2 g bromierte MWCNTs in einen 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetrührstäbchen eingewogen und in 25 ml LMG suspendiert. Dazu wurden 5 ml DIPEA und 2,0 ml 1,2-Ethylendiamin bzw. 3,0 g 1,6-Diaminohexan gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h refluxiert. Zur Aufarbeitung wurde abgesaugt und der Filterkuchen mit 5*25 ml Ethanol und 5*25 ml DCM gewaschen. Die Probe wurde dann für 24 h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Derivatisierung zur Charakterisierung mit fluorhaltigen Reagenzien
Zur Übersicht sind in Tab. 8 die Reaktionsbedingungen für die jeweiligen Reagenzien (Abkürzungen s. Anhang A1) und die Waschprozeduren nach dem Absaugen angegeben. Die Prozeduren gelten für jeweils 100 mg aminierte MWCNTs. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h refluxiert und dann für 17 h über Nacht bei RT weitergerührt. Dann wird nach Tab. 8 abgesaugt und gewaschen.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Waschprozedur nach Absaugen
TFMBA	15 ml LMG, 2 ml Et_3N, 2 ml TFMBA	5*5 ml EtOH 5*5 ml DCM
PFBA	15 ml LMG, 2 ml Et_3N, 1 ml PFBA (Erwärmen über Smp. !)	5*5 ml EtOH 5*5 ml DCM
TFAA	15 ml LMG, 3 ml DIPEA, 2 ml TFAA, 100 mg DMAP	2*5 ml 1,4-Dioxan 3*5 ml MeCN 5*5 ml DCM
HFBC	15 ml LMG, 3 ml DIPEA, 0,5 ml HFBC, 100 mg DMAP	2*5 ml 1,4-Dioxan 3*5 ml MeCN 5*5 ml DCM
TFMPI	15 ml LMG, 3 ml DIPEA, 2 ml TFMPI	2*5 ml 1,4-Dioxan 3*5 ml MeCN 5*5 ml DCM

Tab. 8 : Reaktionsbedingungen und Waschprozeduren zur Derivatisierung aminierter MWCNTs

Die Ergebnisse sind in Abb. 53 (für Funktionalisierung mit 1,2-Ethylendiamin und Derivatisierung) und Abb. 54 (für Funktionalisierung mit 1,6-Diaminohexan und Derivatisierung) dargestellt.

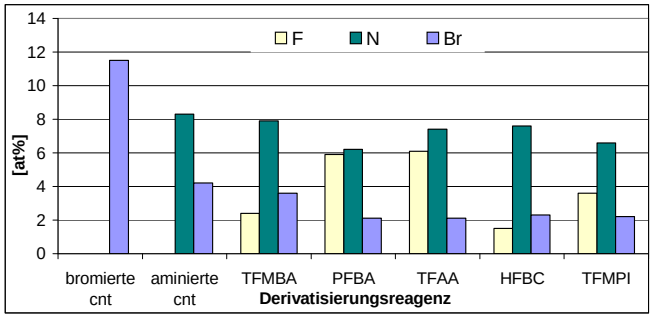


Abb. 53 : Derivatisierungen von CNT-NH-$(CH_2)_2NH_2$

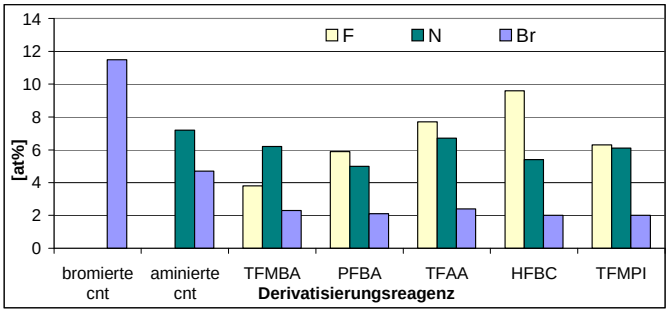


Abb. 54 : Derivatisierungen von CNT-NH-$(CH_2)_6NH_2$

3.3.3.2. Umsetzung von hochtemperaturbromierten MWCNTs mit einem N-Boc-geschützten ω-Aminothiol

Analog zu Kap. 3.3.3.1. wird im Folgenden eine primäre Aminogruppe eingeführt, jedoch nicht über ein Diamin, sondern über das N-Boc-geschützte ω-Aminothiol **(10)**. Vor der Aminogruppenderivatisierung wurde daher noch eine Entschützungsoperation mit TFA notwendig. Danach muß die Probe mit der Base Triethylamin behandelt werden, um die zuvor durch die TFA protonierten primären Aminogruppen wieder zu deprotonieren, damit freie Aminogruppen für die Derivatisierung verfügbar sind.

Reaktionsprozedur :
Es wurden 900 mg bromierte MWCNTs in einen 50 ml Einhalsrundkolben eingewogen und suspendiert in 25 ml LMG (s.o.). Nun wurden 3 ml DIPEA und 840 mg Reagenz **(10)** dazugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h refluxiert, dann wurden die CNTs abgesaugt und gewaschen mit 5*25 ml Ethanol und 5*25 ml DCM. Die Probe wurde für 24 h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Zur Entschützung wurden 700 mg der eben synthetisierten Probe wieder in einen 50 ml Einhalsrundkolben eingewogen, dann 10 ml DCM und 10 ml TFA dazugegeben und für 3,5 h refluxiert. Dann wurde der Feststoff abgesaugt, mit 3*10 ml Ethanol gewaschen und resuspendiert in 20 ml Triethylamin:Ethanol 1:1 (V/V). Die Suspension wurde für 5 Minuten bei RT gerührt, abgesaugt und der Filterkuchen mit 5*10 ml Ethanol und 5*10 ml DCM gewaschen. Die Probe wurde für 24 h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die nun aminopentylthioethergruppenhaltige Probe wurde analog 3.3.3.1. derivatisiert mit den Reagenzien und unter den Reaktionsbedingungen aus Tab. 8.
Die Ergebnisse sind in Abb. 55 gezeigt.

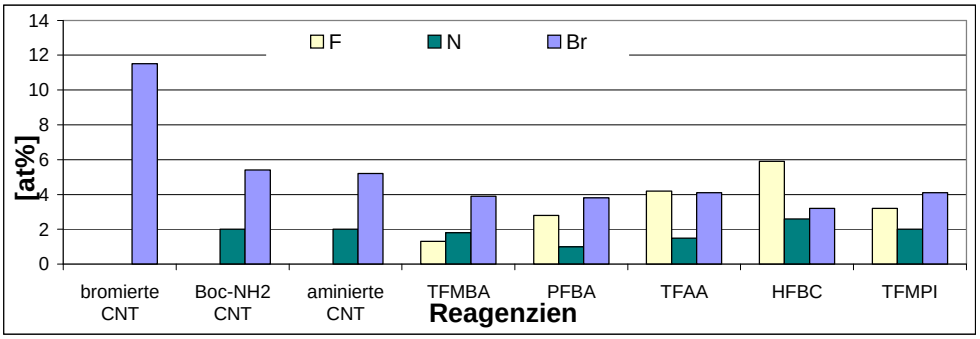


Abb. 55 : Derivatisierungen von CNT-S-$(CH_2)_5NH_2$

3.3.4. Lewis Säure katalysierte Hochtemperaturbromierung von Coronen

Die möglichen Mechanismen der Bromierung von CNTs werden zwar erst im Hauptkapitel 4 diskutiert, jedoch muß zuvor die Hochtemperaturbromierung von Coronen als ein wichtiges Experiment hier erwähnt werden.
Die zu klärende Frage ist, ob das Brom durch die Hochtemperaturbromierung an den Seitenwänden der CNTs, an sp^3-Defekten, isolierten oder auch an konjugierten C=C-Doppelbindungen der CNT kovalent gebunden wird. Falls das Brom nur mit konjugierten C=C-Doppelbindungen der CNT Wände reagiert, also mit defektfreien Graphenlagen, so ist zu untersuchen, ob die resultierenden C-Br-Bindungen substituierbar sind.
Für eine solche Untersuchung würde eine Substanz benötigt, die einem Ausschnitt aus einer Graphenlage gleicht. Diese wäre nach Hochtemperaturbromierung mit einem Nucleophil umzusetzen, das eine leicht zu identifizierende Gruppe enthält. Sofern eine Substitutionsreaktion stattfinden kann, dann würde Brom unter den Reaktionsbedingungen der Hochtemperaturbromierung (Kap. 3.3.2.6.) sogar an die konjugierten C=C-Doppelbindungen der aromatischen Substanz addieren und nucleophil angreifbare C_{sp3}-Br-Bindungen wären entstanden.
Wenn keine Reaktion mit dem Nucleophil stattfindet, fand nur eine EAS unter Bildung nicht substituierbaren Broms in C_{sp2}-Br-Bindungen statt. Das würde für die Bromierung von CNTs bedeuten, daß nur die Bromierung von Fehlstellen (isolierte C=C-Doppelbindungen
->elektrophile Addition, aliphatische C-H-Bindungen -> licht- und wärmeinduzierte radikalische Bromierung) im System delokalisierter C=C-Bindungen, d.h. im aromatischen System, zu C-Br-Bindungen führt, deren Brom nucleophil substituierbar ist.
Als aromatische Modellsubstanz wurde Coronen ausgewählt. Es stellt als schwer löslicher polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff den gewünschten planaren Ausschnitt aus Graphen dar. Als Testnucleophil wurde das nach Abb. 34 synthetisierte 4-Methylbenzylmercaptan **(15)** verwendet. Da sich auch das Produkt aus der Bromierung von Coronen als schwerlöslich herausgestellt hat, wurde **(15)** als Nucleophil gewählt, da das Produkt der nucleophilen Substitution als ebenfalls schwerlöslicher Feststoff mittels ATR-IR analysiert werden kann. Falls das Produkt charakteristische Banden des Reagenzes **(15)** aufweist, hat eine Substitution stattgefunden. Als eine charakteristische Markierung im Reagenzmolekül für die IR Spektroskopie wurde die Methylgruppe im Molekül wegen der charakteristischen symmetrischen Deformationsschwingung („umbrella“ Schwingung) zwischen 1370 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} [196], die speziell bei **(15)** bei 1378 cm^{-1} liegt gewählt. Das Prinzip dieses Experimentes ist in Abb. 56 beispielhaft schematisch dargestellt zusammen mit den zwei möglichen Arten von C-Br Bindungen und dem möglichen Substitutionsprodukt.

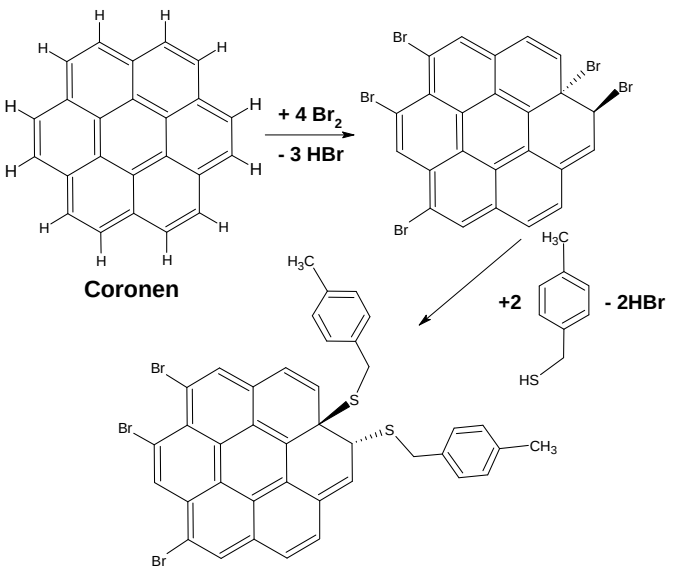


Abb. 56 : Beispiel für Hochtemperaturbromierung von Coronen und Derivatisierung mit Thiolnucleophil mit erwartetem Produkt. Es reagieren nur substituierbare Bromatome in C_{sp3}-Br Gruppen mit dem Nucleophil, C_{sp3}-Br Gruppen entstehen durch elektrophile Br_2-Addition an C=C Bindungen. C_{sp2}-Br Gruppen reagieren nicht mit dem Nucleophil

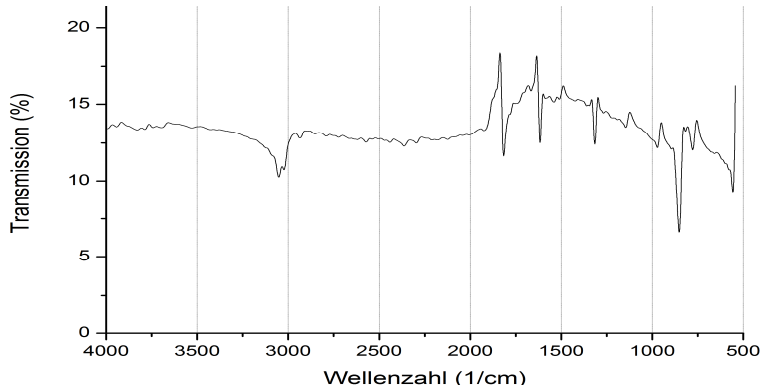


Abb. 57 : ATR-IR Spektrum von Coronen

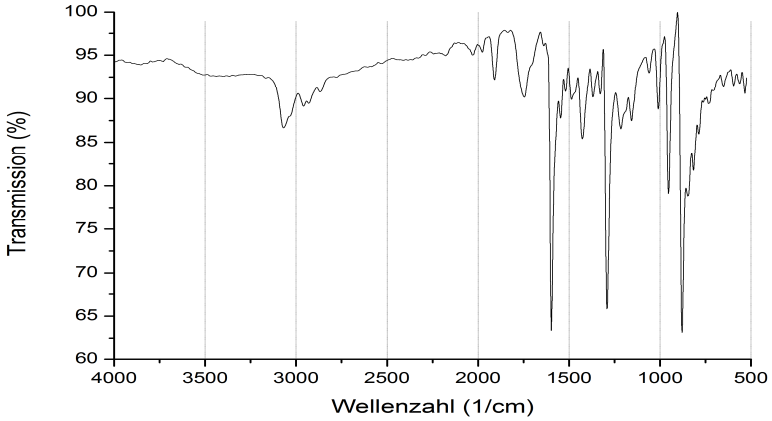


Abb. 58 : ATR-IR Spektrum von hochtemperaturbromiertem Coronen „Coronen-Br_X“

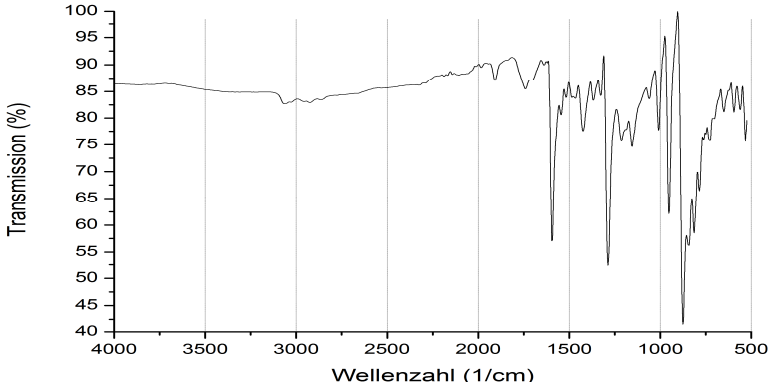


Abb. 59 : ATR-IR Spektrum von „Coronen-Br_X“ nach Reaktion mit 4-Methylbenzylmercaptan **(15)**

Zur chemischen Bromierung Coronens ist nur wenig in der Literatur zu finden. Eine Dissertation von Pahl erwähnt, daß Coronen mit Brom und Eisen (bildet in-situ den Katalysator Eisen-III-Bromid) in Nitrobenzol zum Produkt 1,2,5,6,9,10-Hexabromcoronen reagieren [197]. Nach einer Mitteilung aus dem Jahre 1946 bildet Coronen bereits mit Brom in Essigsäure ohne Lewis-Säure-Katalysator das Produkt Dibromcoronen [198]. Beide Veröffentlichungen legen nahe, daß es selbst unter den in Kap. 3.3.2.6. beschriebenen Bedingungen der Hochtemperaturbromierung nur zur EAS kommt und eine nucleophile Substitution des Broms im Produkt durch ein Thiol nicht möglich sein sollte. Die drei Abbildungen zeigen ATR-IR Spektren jeweils des Eduktes Coronen (Abb. 57), des Bromierungsproduktes (Abb. 58) und des Produktes nach der S_N2 Reaktion mit dem Thiol **(15)** (Abb. 59).

Zwar ist das ATR-IR Spektrum des Reagenzes **(15)** nicht hier zum direkten Vergleich mitaufgeführt, sondern im Anhang A5 unter den ATR-IR Spektren aller Substanzen zu finden. Ein visueller Vergleich von Abb.58 und Abb. 59 zeigt, daß sich das bromierte Coronen nach der Reaktion mit dem Nucleophil nicht verändert hat. Die ATR-IR Spektren des Eduktes (Abb. 58) und Produktes (Abb. 59) sind identisch.

Hochtemperaturbromierung von Coronen

Das Coronen wird analog zur Arbeitsanweisung in Kap. 3.3.2.6. behandelt.
Aus 318 mg Coronen (1,06 mmol) werden 556,4 mg graugrünlichgelbes Pulver erhalten.
XPS Analyse : 80,2 at% C; 6,1 at% O; 13,7 at% Br

Reaktion mit dem Reagenz 4-Methylbenzylmercaptan (15)

In einem 50 ml Einhalsrundkolben werden 170 mg bromiertes Coronen und 35 g 1,4-Dibrombenzol vorgelegt und unter Rühren und langsamem Schmelzen auf 90°C erhitzt. 1,4-Dibrombenzol schmilzt zwar erst bei 85 ºC, löst ab dieser Temperatur das bromierte Coronen aber vollständig. Zudem reagiert das Lösungsmittel 1,4-Dibrombenzol bei der Reaktionstemperatur nicht mit dem Thiolnucleophil.

Weiterhin werden 2,0 ml DIPEA sowie 300 mg 4-Methylbenzylmercaptan **(15)** dazugegeben, danach wird bei aufgesetztem Rückflußkühler 6 h bei etwa 90 ºC gerührt. Zur Aufarbeitung wird die noch flüssige Mischung in 100 ml Toluol gegeben, kurz aufgekocht, auf RT abgekühlt und dann wird der Feststoff abgesaugt. Das Produkt wird gewaschen mit 2*15 ml Toluol, 2*15 ml Aceton und 2*15 ml Ethanol. Zum Schluß wird das Produkt wird für 24 h bei 80ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es werden 155 mg eines graugrünlichgelben Pulvers erhalten.

3.4. Chemische Charakterisierung durch Derivatisierung von funktionalisierten CNTs unter Benutzung der XPS Analytik

Für dieses Kapitel wurden säureoxidierte MWCNTs B2017 bzw. B2020 in der flüssigen Phase und in der Gasphase mit fluorhaltigen Carbonsäurehalogeniden (HFBC, NFPC, UFHC), Carbonsäureanhydriden (TFAA, PFPA) und einem fluorhaltigen Alkohol (TFE) derivatisiert. Dies diente dazu, Hyroxyl- und Carboxylgruppen auf den säureoxidierten MWCNTs zu identifizieren und quantifizieren. Die Reagenzien unterscheiden sich in der Länge der Perfluoralkylkette R_F = CF_3-$(CF_2)_n$-, sodaß bei der Derivatisierung ein und desselben Materials eine Abhängigkeit der gefundenen Analysewerte von der Kettenlänge aufgestellt werden kann. Weiterhin wurden Zeitreihen durchgeführt, um eventuell eine optimale Realtionsdauer zu ermitteln

3.4.1. Strategien, Reagenzien und Formeln

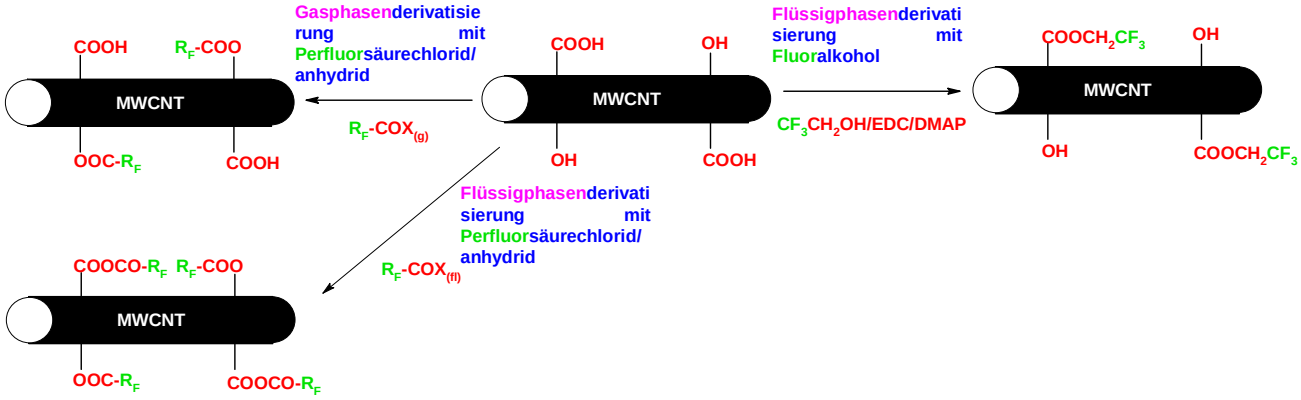


Abb. 60 : Strategieübersicht zur Derivatisierung von säureoxidierten MWCNTs mit fluorhaltigen Reagenzien

Die hier besprochenen Derivatisierungsstrategien sind in Abb. 60 dargestellt. Es wird sich zeigen, daß die Reagenzien in der flüssigen Phase und in der Gasphase eine unterschiedliche Reaktivität bzw. Selektivität haben, was in Abb. 60 zum Ausdruck kommt. Die Zeitreihen sind in Abb. 60 nicht explizit aufgeführt, werden aber im Folgenden besprochen. D.h. es wurde eine bestimmte Derivatisierungsreaktion durchgeführt und nach bestimmten Zeitpunkten eine Probe genommen, aufgearbeitet, getrocknet und zur XPS Analyse gegeben. Danach konnte der Fluorgehalt graphisch über der Zeit aufgetragen werden. Die Reste R_F sind stetig länger werdende Perfluoralkylgruppen in den Substanzen $CF_3(CF_2)_n$-COX. Der Index n wurde von n=0 (TFAA) bis n=4 (UFHC) variiert.
Die Veresterung der Carboxylgruppen findet selektiv mit TFE und aktivierenden Reagenzien wie EDC und DMAP statt.

Die hier vorgestellten Experimente in Kap. 3.4. fügen sich gut in den bisherigen inhaltlichen Rahmen ein, obwohl die Derivatisierungen mit den erwähnten Reagenzien nicht neu sind, wie in der Einführung in Kap. 2.3. nachzulesen. Diese Experimente haben in Ergänzung zur Quantifizierung von aciden Gruppen mittels Titration und zur Bromierung von CNTs zur weiteren Funktionalisierung und eventuellen Synthese von Standardmaterialien für die quantitative Analytik die Intention, das chemische Verhalten säureoxidierter MWCNTs als reale Proben mit unbekannten Sollwerten anhand der Derivatisierungen aufzudecken. So soll zum Beispiel geklärt werden, wie reproduzierbar die Gruppendichtewerte sind, die die Analysen nach den Derivatisierungen der MWCNTs liefern. Außerdem soll eine optimale Reaktionsdauer ermittelt werden und ebenso, ob eine Erhöhung des Fluoranteils im Reagenz erwünschte Empfindlichkeitssteigerungen zur Folge hat. Zudem wird an einem Beispiel die Korrelierbarkeit von Analyseergebnissen nach Derivatisierung und XPS zu

Titrationsergebnissen als Vergleich untersucht. Es wird sich zeigen, daß gerade die komplizierte Oberflächenstruktur von mit Adsorbaten belegten säureoxidierten MWCNTs als reale Proben zu Problemen bei der Derivatisierung und Auswertung führt.

Reagenzien

Die Reagenzien TFAA, PFPA und HFBC wurden käuflich erworben. Dagegen wurden die Substanzen UFHC und NFPC synthetisch aus den Carbonsäuren als Edukte dargestellt wie in Abb. 61 gezeigt.

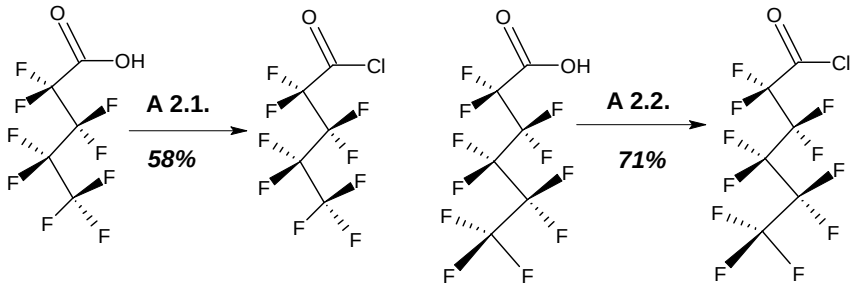


Abb. 61 : Synthesen der Reagenzien NFPC **(1)** und UFHC **(4)**

Formeln

Da die XPS Analyse Ergebnisse in Atomprozent, also Anzahl Atome pro Summe aller Atome, jedoch die Titration und die indirekte UV-Analyse Werte in [mol/g] liefern, müssen zur Vergleichbarkeit die [at%] in [mol/g] transformiert werden. Dies ist über die hier gezeigte Herleitung und den Formeln möglich. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die Resultate der XPS-Analyse quasi denen einer repräsentative Elementaranalyse des bestrahlten Probenbereiches bzw. Probenvolumens gleichen.
Zur Herleitung:
A_X=Atomprozent des Elementes X in [%]; N_X=Anzahl der Atome X; N=Anzahl aller Atome; N_A=Avogadrosche Zahl=6,023·10^{23} mol^{-1}; M_X= Molmasse von X in [g/mol]; k=Anzahl der Sorten verschiedener Atome (Elemente); n_X=Stoffmenge X in [mol]

Nach der Definition von Atomprozent gilt

$$A_X = \frac{N_X}{N} = \frac{N_X}{\sum_{i=1}^{k} N_i} \quad \textit{(Gl. 69.1)}$$

Folgende Äquivalenz ist weiter zu beachten

$$\sum_{i=1}^{k} N_i = 100 \Leftrightarrow A_X = N_X \quad \textit{(Gl. 69.2)}$$

Da die Masse eines Atoms der Sorte X gleich M_X/N_A ist, so ist Gesamtmasse aller vorhandenen Atome m_X

$$m_X = \frac{M_X}{N_A} \cdot A_X \quad \textit{(Gl. 69.3)}$$

Die Masse aller Atome als mikroskopisches Maß der Probenmasse der analysierten Teilprobe ist m_S mit

$$m_S = \sum_{X=1}^{k} m_X = \frac{1}{N_A} \sum_{X=1}^{k} M_X A_X \qquad \textit{(Gl. 70.1)}$$

Nun wird die Stoffmenge des Elementes X in der Probe nach (Gl. 70.2) durch Benutzen von Gl. (69.3) berechnet:

$$n_X = \frac{m_X}{M_X} = \frac{1}{M_X} \cdot m_X = \frac{1}{M_X} \cdot \frac{M_X}{N_A} \cdot A_X = \frac{A_X}{N_A} \qquad \textit{(Gl. 70.2)}$$

Die Oberflächenkonzentration SX des Elementes X in [mol/g] ist nach Einsetzen von (Gl. 70.1) und (Gl. 70.2):

$$SX = \frac{n_X}{m_S} = N_A \cdot \frac{A_X}{N_A} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} M_i A_i} = \frac{A_X}{\sum_{i=1}^{k} M_i A_i} \qquad \textit{(Gl. 70.3)}$$

Dabei sind die Atomprozente so anzugeben, daß 0 % ≤ A_X ≤ 100 % gilt.
Enthält nun die Probe ausschließlich Fluor, Sauerstoff und Kohlenstoff, wie es bei den derivatisierten B2017 und B2020 der Fall ist, und ist die Oberflächenkonzentration des Fluors SF in [mol/g] aus den XPS Ergebnissen gesucht, so kann weiter vereinfacht werden nach (Gl. 70.4) und (Gl. 70.5) und Einsetzen der Molmassen:

$$SF = \frac{A_F}{M_F A_F + M_O A_O + M_C A_C}; A_C + A_O + A_F = 100 \Leftrightarrow A_C = 100 - A_O - A_F \qquad \textit{(Gl. 70.4)}$$

$$\Leftrightarrow SF = \frac{A_F}{7 \cdot A_F + 4 \cdot A_O + 1201} \cdot 1\frac{mol}{g} \qquad \textit{(Gl. 70.5)}$$

Die Korrektheit der Gleichung (Gl. 70.5) läßt sich an einem einfachen Beispiel beweisen.
Man nehme das Molekül Tetrafluormethan CF_4, was maximal fluoriertem Kohlenstoff entspricht. Die XPS würde (allerdings ist CF_4 bei RT ein Gas) 80 at% F, 20 at% C und 0 at% O finden, was nach (Gl. 70.5) SF=$4{,}55 \cdot 10^{-2}$ mol/g entspräche. Da ein Molekül CF_4 vier Fluoratome enthält, gilt weiterhin nach (Gl. 70.6):

$$SF_{CF_4} = \frac{4}{M_{CF_4}} \Leftrightarrow M_{CF_4} = \frac{4}{SF_{CF_4}} \qquad \textit{(Gl. 70.6)}$$

Nach (Gl. 70.6) müßte die Molmasse von CF_4 also M_{CF4}=87,91 g/mol sein, was auch tatsächlich der Fall ist.
Um nun z.B. einen aus der Titration oder der UV-Spektrometrie erhaltenen Wert SFG in [mol/g] in einen XPS Erwartungswert in at% umzurechnen, wird Gleichung (Gl. 70.5) nach A_F umgestellt, um nach Gleichung (Gl. 70.7) und mit dem Parameter *b* (s.u. und Gl. 71.1) den zu erwartenen Wert A_F zu bekommen, dabei muß der Sauerstoffanteil A_O für den Erwartungswert A_F aus bekannten Proben abgeschätzt werden:

$$A_F = \frac{b \cdot SFG \cdot (4 \cdot A_O + 1201)}{1\frac{mol}{g} - 7 \cdot b \cdot SFG} \qquad \textit{(Gl. 70.7)}$$

Bei Anwendung der Gleichung (Gl. 70.5) ist allerdings zu beachten, daß sie nur die Oberflächenkonzentration des Fluors und damit nicht unbedingt auch die der derivatisierten funktionellen Gruppe angibt, denn das fluorhaltige Derivatisierungsreagenz enthält zumeist mehr als ein Fluoratom. Daher wird noch ein Faktor *b* hinzugefügt, der die Anzahl der Fluoratome pro Reagenzmolekül angibt (z.B. *b*=11 bei UFHC). Dann ergibt sich nach Gleichung (Gl. 71.1) der Wert für die Oberflächenkonzentration der derivatisierten funktionellen Gruppe SFG [mol/g] zu:

$$SFG = \frac{1}{b} \cdot SF = \frac{1}{b} \cdot \frac{A_F}{7 \cdot A_F + 4 \cdot A_O + 1201} \cdot 1\frac{mol}{g} \quad \textit{(Gl. 71.1)}$$

3.4.2. Flüssigphasen- und Gasphasenderivatisierungen und Analytik mit XPS

3.4.2.1. Arbeitsanweisung zur Flüssigphasenderivatisierung

100 mg der MWCNT Probe (B2017/B2020) werden in einen 50 ml Einhalsrundkolben mit Magnetrührfisch eingewogen. Als Lösungsmittelgemisch werden 10 ml Acetonitril:1,4-Dioxan 1:1 (V/V) dazugegeben. Als Reagenzien werden 50 mg DMAP, 1,0 ml DIPEA und 0,5 ml des Acylchlorides oder Carbonsäureanhydrides hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 2,5 h unter Rühren refluxiert und dann auf RT abgekühlt und dann über Nacht weitere 18 h bei RT gerührt. Die CNTs werden nun abgesaugt über eine Porzellanfilternutsche (d = 2 cm) mit einem Glasfaserrundfilter gleichen Durchmessers. Der Filterkuchen wird gewaschen mit 2*5 ml 1,4-Dioxane, 1*5 ml Acetonitril und 2*5 ml DCM. Der CNT Filterkuchen wird entfernt und für 24 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.4.2.2. Arbeitsanweisung zur Gasphasenderivatisierung

Ein Porzellanwägeschiffchen der Abmessung 0,5 cm*3 cm wird in eine Glaswägedose mit Schliffdeckel (d≈5 cm) gelegt. Etwa 75 mg bis 100 mg der MWCNT Probe (B2017/B2020) werden in die Glaswägedose neben das Porzellanwägeschiffchen eingewogen. Jetzt wird das Porzellanwägeschiffchen voll mit etwa 0,3 ml des flüssigen Acylierungsreagenzes beschickt, dabei darf aber kein Reagenz auf die CNTs tropfen. Die Glaswägedose wird mit dem Glasschliffdekcel verschlossen und zusätzlich wird PARAFILM® zur Abdichtung benutzt. Das Gefäß wird 24 h bei RT stehengelassen, danach wird das flüssige Reagenz mit einer Glaspasteurpipette aus dem Porzellanwägeschiffchen entfernt. Die CNTs werden in 10 ml Acetonitril suspendiert und dann abgesaugt. Der Filterkuchen wird gewaschen mit 5*5 ml Acetonitril und 5*5 ml DCM, dann vom Filter entfernt und für 24 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

3.4.2.3. Gas- und Flüssigphasenperfluoracylierungen mit Waschprozedur

In diesen Experimenten werden Reagenzien der Struktur $CF_3(CF_2)_n$-COX verwendet, wobei X=Cl, Perfluoracyl ist. Hierbei wurden immer dieselben Prozeduren für die Gasphasenderivatisierung (Kap. 3.4.2.2.) bzw. für die Flüssigphasenderivatisierung (Kap. 3.4.2.1.) verwendet, aber der Formelparameter n wird von n=0 (TFAA) bis n=4 (UFHC) variiert. Es sollte überprüft werden, ob es einen linearen bzw. linear ansteigenden Verlauf der Auftragung des Fluoranteils (in at%) nach der Derivatisierung immer derselben Feststoffprobe B2017/B2020 über n gibt. Um die Reproduzierbarkeit der Experimente zu untersuchen, wurden alle Experimente nocheinmal mit demselben Material unter denselben Bedingungen separat durchgeführt. Die Ergebnisse der Studie 1 (Abb. 62) und der Studie 2 (Abb. 63) werden daher im Folgenden vorgestellt.

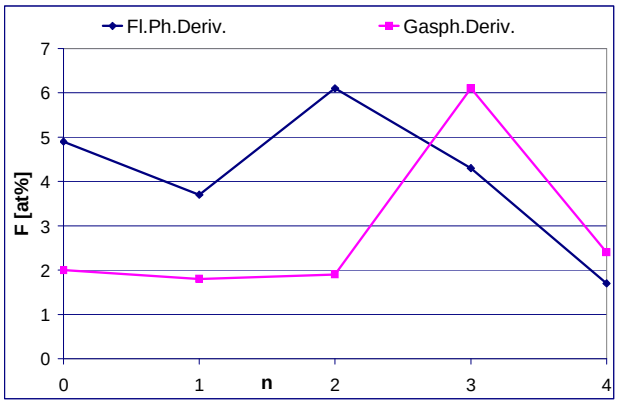


Abb. 62 : 1. Studie Fl.- Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$

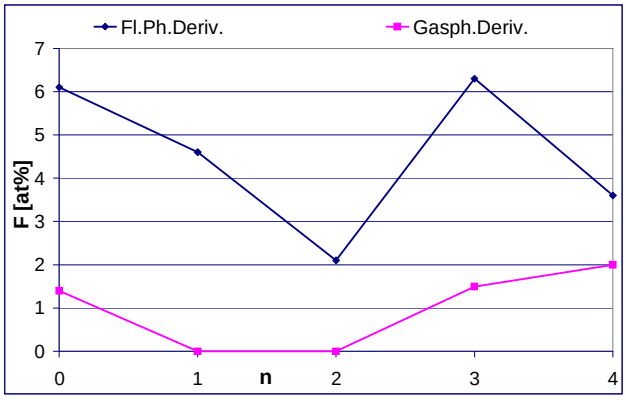


Abb. 63 : 2. Studie Fl.- Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$

3.4.2.4. Gasphasenperfluoracylierungen ohne Waschprozedur

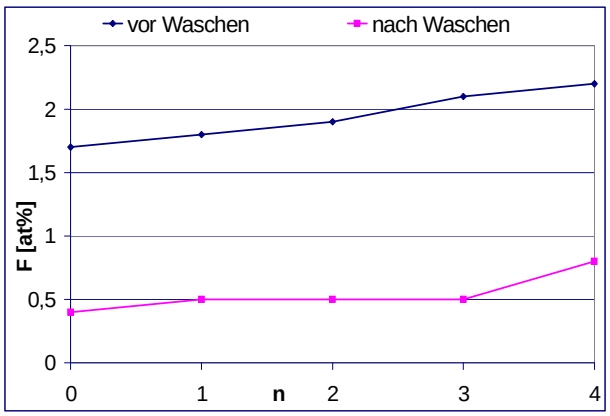


Abb. 64 : Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$ mit und ohne Waschen des Filterkuchens

In einem dritten Experiment wurden nur Gasphasenderivatisierungen ebenfalls mit denselben Reagenzien wie in Kap. 3.4.2.3. durchgeführt. Jedoch wurden zwei Versuchsreihen verglichen, die sich nur darin unterschieden, daß der Filterkuchen einmal nach der Vorschrift in Kap. 3.4.2.2. in Acetonitril suspendiert und dann abgesaugt und gewaschen wurde und in dem zweiten Fall nach der Gasphasenderivatisierung lediglich bei RT vier Tage offen im Abzug stehengelassen und dann für 24 h bei 80 ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet wurde. Es soll dargelegt werden, welchen Einfluß auf das Analyseergebnis der Gasphasenderivatisierung die Waschprozedur hat, was in Abb. 64 gezeigt ist. Um die Abb. 62, Abb. 63 und Abb. 64 zusammenzufassen und direkte Vergleiche zu ermöglichen, sind alle Graphen in Abb. 65 zusammen gezeigt.

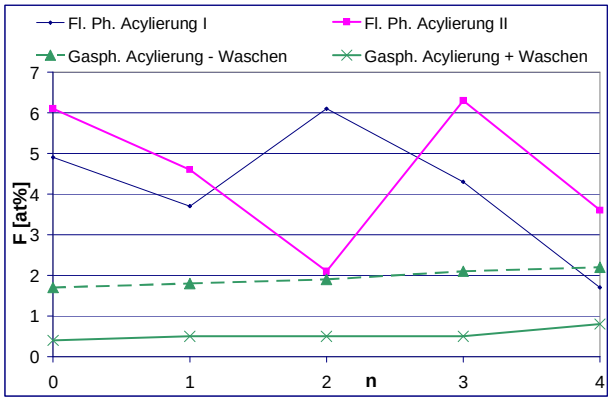


Abb. 65 : Gas- und Flüssigphasenderivatisierungen mit und ohne Waschprozedur im Vergleich

3.4.2.5. Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen der funktionellen Gruppen nach Derivatisierung

Die Abb. 62 bis Abb. 64 zeigen den Fluorgehalt derivatisierter Proben in at%. Das gesuchte analytische Ergebnis ist die Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppen, die nach Gleichung (Gl. 71.1) vom Fluorgehalt, vom Sauerstoffgehalt und vom Parameter *b* abhängt, wobei zwischen dem Parameter b und dem Parameter n (n=Anzahl der Difluormethylengruppen pro Reagenzmolekül) folgender Zusammenhang besteht:

$$b = 2 \cdot n + 3 \qquad \textit{(Gl. 73.1)}$$

Daher werden die Abb. 62 bis Abb. 64 nocheinmal in den Abb. 66 bis Abb. 68 auf [µmol/g] umskaliert gezeigt, d. h. mit der Größe SFG [µmol/g] als der y-Achse. Dabei gilt für die Zuordnung Abb. 62→Abb. 66, Abb. 63→Abb. 67 und Abb. 64→Abb. 68.

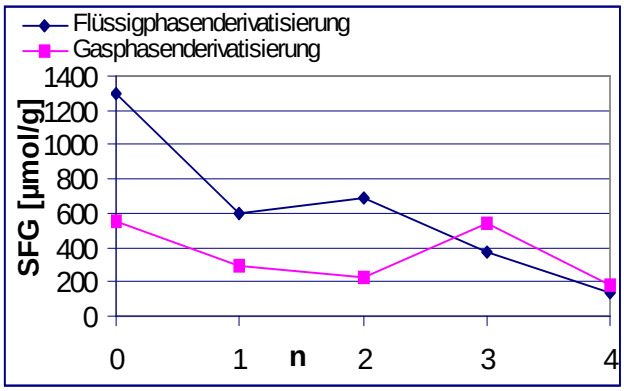


Abb. 66 : 1. Studie Fl.- Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$

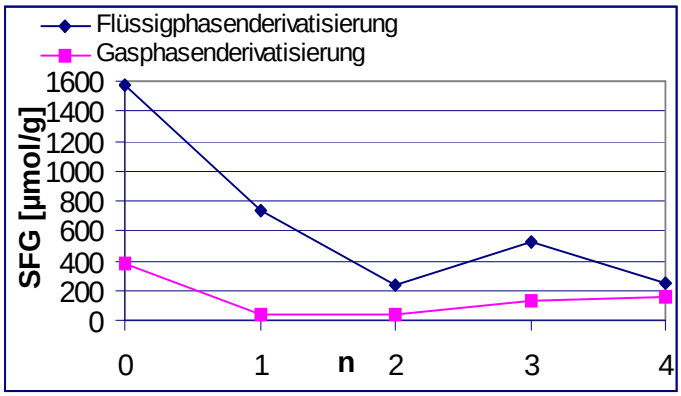


Abb. 67 : 2. Studie Fl.- Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$

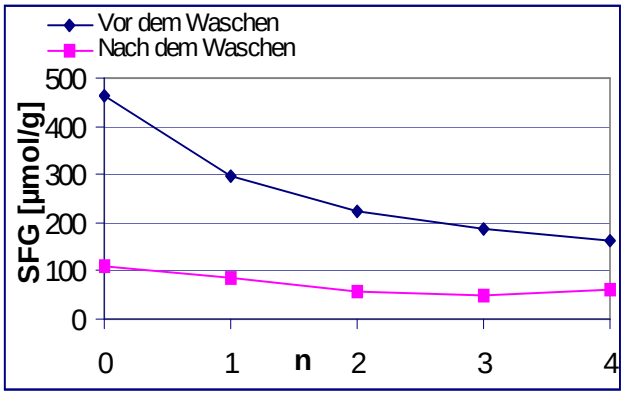


Abb. 68 : Gasph. Deriv. mit $CF_3(CF_2)_nCOX$ mit und ohne Waschen des Filterkuchens

3.4.2.6. Zeitreihen von Flüssig- und Gasphasenderivatisierungen mit TFAA und TFE

Nach der Abhängigkeit des Fluorgehaltes im derivatisierten Material vom Fluorgehalt im Reagenz (Kettenlänge) wird nun der Fluorgehalt nach Derivatisierung in Abhängigkeit von der Derivatisierungsdauer untersucht, das Reagenz wird dabei beibehalten (TFAA bzw. TFE).
Dabei wurden nach bestimmten Zeiträumen Proben genommen und wie in den Arbeitsvorschriften beschrieben aufgearbeitet. Bei der Gasphasenderivatisierung ist die zwischenzeitliche Probennahme einfach, bei der Flüssigphasenderivatisierung gestaltet sie sich jedoch etwas schwieriger. Deshalb werden in letzterem Fall etwa 5 ml von der Reaktionssuspension direkt in einen 10 ml Meßzylinder gegossen und weiter aufgearbeitet. Außerdem sind die Ansatzgröße und Versuchsvorschrift für die Flüssigphasenderivatisierunghier hier von der in Kap. 3.4.2.1.verschieden.

Es wurden 1,25 g B2020 (Feststoff) im 50 ml Einhalsrundkolben vorgelegt und mit 40 ml Acetonitril, 5ml Triethylamin, 100 mg DMAP und 3 ml TFAA versetzt. Die Reaktionssuspension wird dann refluxiert. Die jeweils zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben werden abgesaugt und mit 10*5 ml DCM gewaschen und für 24 h bei 80 ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Für statistische Zwecke wird jede entnommene und getrocknete Probe (gilt auch für die Gasphasenderivatisierung) in drei gleiche Aliquote zur separaten XPS Messung aufgeteilt, damit für jeden Datenpunkt die Standardabweichung berechnet werden kann.
Bei den Gasphasenderivatisierungen schloss sich jeweils ein Waschschritt an.

Es wurde hier keine Gasphasenderivatisierung durchgeführt, da sie wegen schwer flüchtiger Aktivierungsreagenzien wenig sinnvoll ist. Die Prozedur für die Flüssigphasenderivatisierung mit TFE/EDC/DMAP lautet:

Es wurden 1,78 g B2020 (Feststoff) im 50 ml Einhalsrundkolben vorgelegt und mit 45 ml Acetonitril, 2ml Triethylamin, 100 mg DMAP, 0,5 ml TFE und 1,3 g EDC versetzt. Die Reaktionssuspension wird dann refluxiert. Die jeweils zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben werden abgesaugt und mit 5*5 ml Acetonitril sowie 7*5 ml DCM gewaschen und für 24 h bei 80 ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Für statistische Zwecke wurde jede entnommene und getrocknete Probe in drei gleiche Aliquote zur separaten XPS Messung aufgeteilt, sodaß für jeden Datenpunkt die Standardabweichung berechnet werden konnte.
Abb. 69 zeigt die Zeitreihe für die Flüssigphasenderivatisierung mit TFAA, während in Abb. 70 die Zeitreihe für die Gasphasenderivatisierung mit TFAA dargestellt ist. Abb. 71 gibt die Ergebnisse der Flüssigphasenderivatisierung mit TFE/EDC wieder. Die Ergebnisse sind direkt als SFG in [µmol/g] dargestellt.

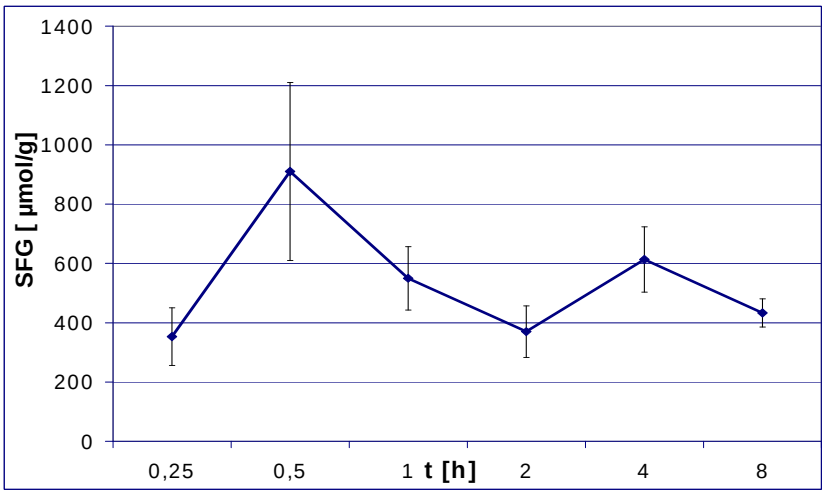


Abb. 69 : Zeitreihe Flüssigphasenderivatisierung mit TFAA

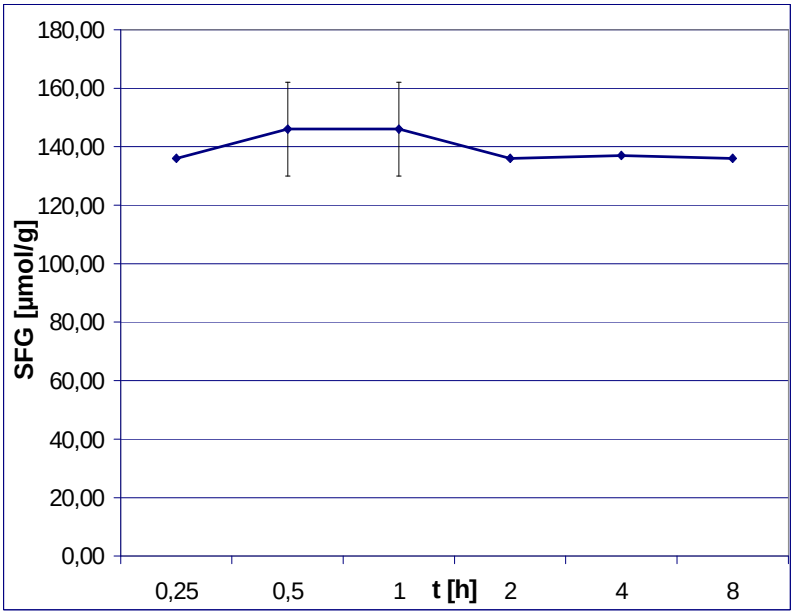


Abb. 70 : Zeitreihe Gasphasenderivatisierung mit TFAA

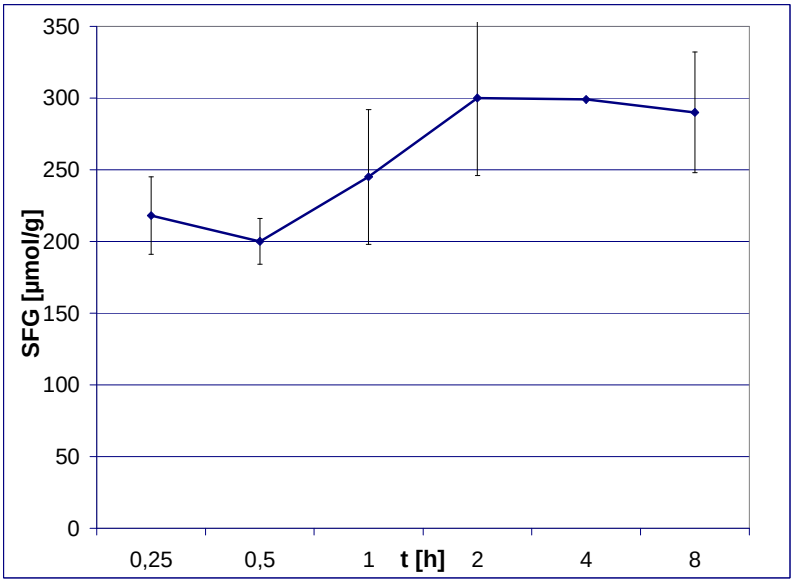


Abb. 71 : Zeitreihe Flüssigphasenderivatisierung mit TFE / EDC

3.4.2.7. Ergebnisvergleich zwischen einer Titration und einer Flüssigphasenderivatisierung mit TFE/EDC

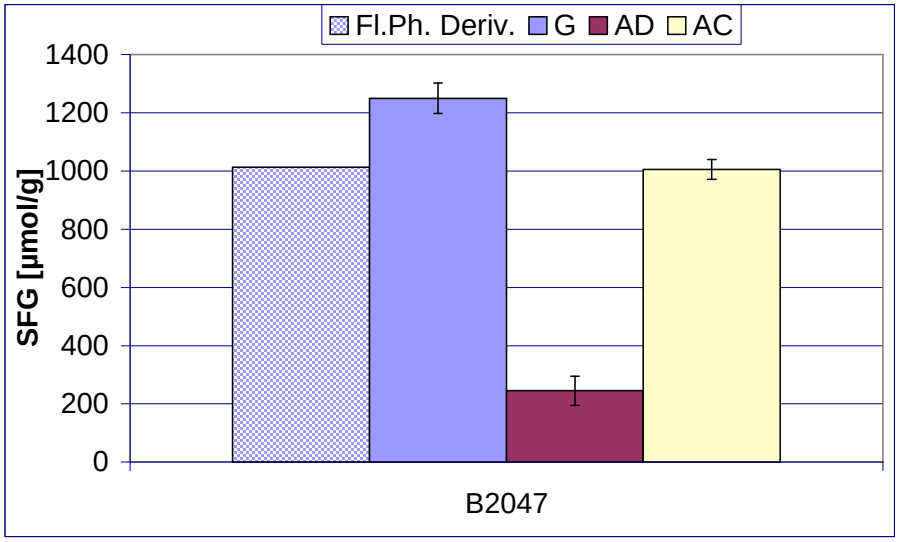


Abb. 72 : Analyse von CNT-COOH B2047 mittels indirekter Titration und Derivatisierung mit TFE/EDC

Es ist eine sehr gute Korrelation zwischen Analysewerten aus der indirekten Titration und aus der Flüssigphasenderivatisierung mit TFE/EDC zu beobachten, wie es in Abb. 72 dargestellt ist. Analysiert wurde hier allerdings ein spezielles Carboxylgruppen haltiges Material (B2047). Es sind nicht säureoxidierte MWCNTs, bei denen die Carboxylgruppen durch ein mildes chemisches Verfahren selektiv eingeführt worden sind (Diazoniumsalzbildung und Kupplung).

3.5. Chemische Charakterisierung durch Derivatisierung von funktionalisierten CNTs unter Benutzung der UV Spektroskopie und speziell synthetisierter Reagenzien

Bisher wurde zur Charakterisierung von funktionalisierten bzw. bromierten CNTs die XPS-Analytik verwendet. Entweder wurde das direkt funktionalisierte oder bromierte Material selbst per XPS analysiert, um z.B. den Sauerstoff- oder Bromgehalt zu ermitteln, oder eine XPS-Analyse wurde nach gruppenselektiver Derivatisierung durchgeführt, um über den Fluorgehalt, der vom Reagenz stammte, den Gehalt an funktionellen Gruppen zu errechnen, die mit dem Reagenz selektiv reagiert haben.
Diese Art der Charakterisierung schloß damit neben der Identifizierung der funktionellen Gruppen auch eine Quantifizierung ein.
Die XPS-Analyse ist eine direkte Analysemethode, bei der das Material selbst dem Rötgenstrahl ausgesetzt ist und damit einen Meßwert liefert. Es werden die Atomprozente der Elemente ermittelt, die die Probe im direkt bestrahlten Probenteilvolumen zusammensetzen. Die XPS ist daher keine Methode, die Werte liefert, die für die ganze Probe aussagefähig sind, sondern es werden nur Informationen der direkt bestrahlten Probenregion gewonnen. Elementverteilungsinhomogenitäten können daher nur im erfaßten mikroskopischen Probenvolumen ausgemittelt werden. Verschieden bestrahlte Probenbereiche können daher je nach Probeninhomogenität verschiedene Werteverteilungen zeigen.
Zudem ist die hier benutzte XPS-Analytik nicht sehr empfindlich und besitzt auch keine sehr niedrige Nachweisgrenze.
Alle Werte der XPS werden im Folgenden höchstens auf eine Nachkommastelle genau angegeben, zudem sind Werte erst ab etwa > 0,5 at% als signifikant zu bezeichnen.

Um solche Nachteile zu vermeiden, wird in diesem Kapitel die Methode der indirekten UV-Analytik entwickelt. Sie kann, wie gezeigt wird, zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen dienen. Als Analyten können dabei nicht nur funktionalisierte CNTs zum Einsatz kommen, geeignet sind vielmehr alle Feststoffe, deren Oberfläche funktionelle Gruppen aufweist und die im benutzten Lösungsmittel unlöslich sind. Ferner müssen sie sauber sein in der Hinsicht, daß durch das Lösungsmittel und die gelösten Reagenzien keine adsorbierten Fremdstoffe in die Lösungsphase übertreten dürfen, wie z.B. die *Fulvosäuren*, die im basischen Medium von säureoxidierten CNTs desorbiert werden. Der Feststoff muß nicht nur sauber sein, sondern die Reagenzien bzw. das Lösungsmittel darf die Oberfläche auch nicht angreifen, sodaß nach chemischen Reaktionen und Veränderungen Teile der Oberfläche herausgelöst werden. Wichtiger noch als die Bedingung, daß nichts desorbiert oder herausgelöst werden darf ist die Einschränkung, daß das Desorbierte nicht UV-aktiv sein darf, sodaß durch unerwartete Verfälschung der Extinktion falsche Analysewerte resultieren. UV-inaktive und in der Lösungsphase befindliche Desorbate oder solvatisierte Bruchstücke der partiell gelösten Feststoffprobe verfälschen zwar nicht die Extinktion, jedoch fallen die Analysewerte in [mol/g] systematisch zu niedrig aus, da der UV-aktive und chemisch reaktive Analyt nur mit der in der Lösungsphase nach der Desorption und dem partiellen Lösevorgang befindlichen Feststoffprobe eine heterogene Reaktion eingeht und zu einem Absinken der Extinktion führt. Da die reagierte Stoffmenge des Analyten, die für den Extinktionsrückgang verantwortlich ist, auf die Einwaage bezogen wird und nicht auf die Probenmasse nach eventueller partieller Desorption und damit nach Probenmassenverlust, wird die Oberflächenkonzentration in diesem Fall rechnerisch unterschätzt.

Die hier vorgestellte indirekte quantitative UV-Analyse beruht darauf, daß die Feststoffprobe (CNT) bekannter Einwaage in einem Lösungsmittel bekanntem Gesamtvolumens suspendiert wird. In der Lösungsphase befindet sich ein Analyt, der UV aktiv ist, also mindestens ein chromophores System besitzt, und eine reaktive funktionelle Gruppe besitzt, die mit bestimmten funktionellen Gruppen auf

der CNT selektiv reagiert. Damit sinkt die Stoffmengenkonzentration des Analyten in der Lösungsphase. Dies ist äquivalent zu einem meßbaren Extinktionsabfall während der Zeit. Erreicht die E(t)-Kurve ein in statistischen Grenzen konstantes Niveau, läßt sich aus der Differenz aus Anfangs- und Endextinktion die Oberflächenkonzantration der funktionellen Gruppe $\boldsymbol{\beta}$ berechnen.
Alternativ kann sich der Analyt auch direkt chemisch umwandeln und ein Produkt bilden, das ebenfalls in der Lösungsphase gelöst ist, z.B. durch Oxidation mittels adsorbiertem Brom. Damit sind zwei Analyten gelöst, nämlich das Edukt und das Produkt der Reaktion, deren Konzentrationen durch Messung von je zwei Extinktionen zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden können (siehe dazu einleitend auch Kap. 2.4.).

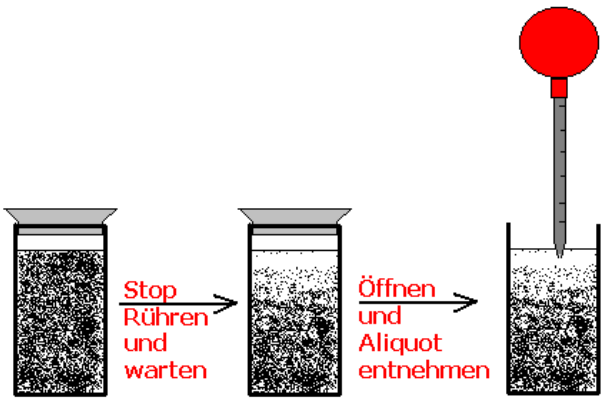


Abb. 73 : Diskontinuierliche Aliquotentnahme im off-line Verfahren

In Abb. 73 ist die Durchführung der Probennahme bei der indirekten UV-Analyse während der heterogenen schematisch dargestellt. Wie in Kap. 2.4. einleitend erwähnt, ist dies eine indirekte Analyse, da die Oberflächenkonzentration auf den CNTs berechnet wird über das Fehlen eines Teils des Analyten in der Lösung. Zudem liegt in der hier aufgeführten Variante eine diskontinuierliche Probennahme vor, d.h. von der Lösungsphase der Suspension wird zu bestimmten Zeitpunkten mit einer Vollpipette ein Volumenaliquot von der oberen Schicht der Lösungsphase entnommen, allerdings nach kurzzeitigem Beenden des Rührens der Suspension und einer kurzen Wartezeit zum teilweisen Sedimentieren der festen Phase. Dieses Aliquot wird geeignet verdünnt und die Extinktion gemessen.
Eine mögliche Alternative wäre keine Aliquotentnahme vorzunehmen, sondern ein geschlossenes System mit Schläuchen, dem Reaktionsgefäß mit Suspension, einer Pumpe und einer Quarzglasküvette mit Schlauchanschlüssen aufzubauen. Dabei würde die Reaktionslösung über die Pumpbewegungen durch einen Filter in den Schlauch und schließlich durch die Küvette gesaugt werden, die Extinktion könnte kontinuierlich gemessen werden.
Dabei würde das Gesamtvolumen nicht wie in der indirekten Analyse durch die diskontinuierliche Aliquotentnahme verändert werden. Jedoch hingen die Probenmasse über die Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe, die absolute Masse an Analyt in der Reaktionslösung und das Gesamtvolumen voneinander ab, und zwar wegen der Einschränkung, daß die zu messende Extinktion im Bereich zwischen $E_{min} \approx 0{,}09$ und $E_{max} \approx 1{,}2$ liegen sollte. Über den Extinktionskoeffizienten ε ist damit der Bereich, der direkt ohne Verdünnung (diskontinuierliche Aliquotentnahme!) meßbaren Stoffmengenkonzentration vorgegeben. Damit ein Extinktionsverlauf nach Abb. 11 (Kap. 2.4.) resultiert, bestimmt bei bereits bekannter oder geschätzter Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe der durch E und ε vorbestimmte Stoffmengenbereich des Analyten das Gesamtreaktionsvolumen, die Menge Analyt und die Einwaage der CNTs.
Je nach ε kann also beim kontinuierlichen Verfahren oder in-line Verfahren entweder V_{Gesamt} bei sinnvollen Probeneinwaagen von etwa 50 mg unhandlich groß werden oder die CNT Einwaage muß bei handhabbaren Reaktionslösungsvolumina unhandlich bis unmeßbar klein werden.
Daher ist hier der erstgenannte Weg über das diskontinuierliche off-line Aliquotentnahmeverfahren beschritten worden. Dieses macht spezielle Formeln zur Ermittlung der Oberflächenkonzentration $\boldsymbol{\beta}$ notwendig, welche notwendige Korrekturen wegen der direkten Entnahme von Probenteilvolumina und damit absoluter Analytmengen berücksichtigen und in Kap. 3.5.2.1. entwickelt werden.

3.5.1. Strategien und Reagenzien

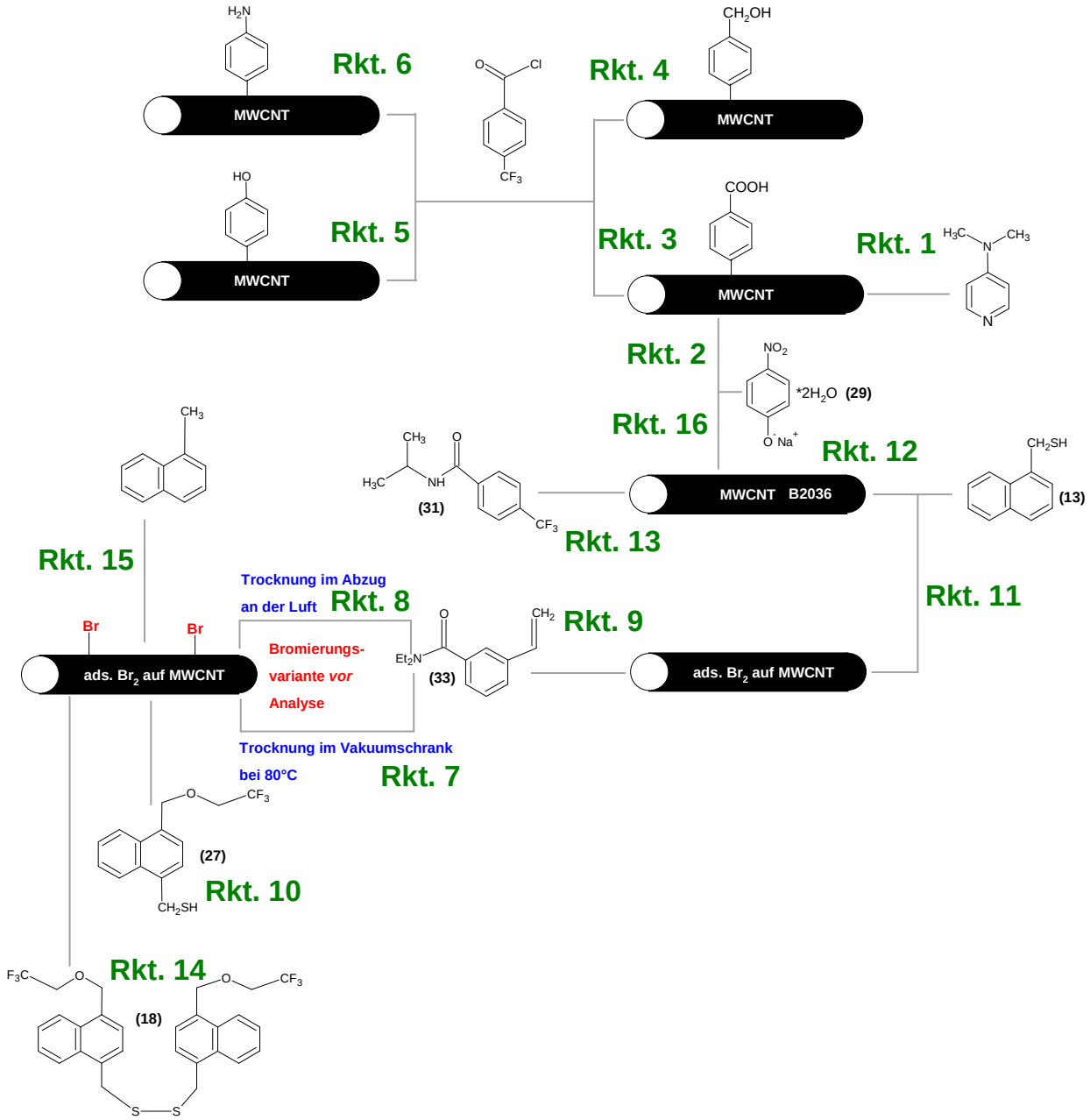


Abb. 74 : Strategieschema der vorgestellten indirekten UV-Analysen mit Reagenzien und funktionalisierten und bromierten MWCNTs, die **Reaktionen** sind **Rkt. 1 bis Rkt. 16** → s. **Tab. 13** in **Kap. 3.5.4.3.**

In Abb. 74 wird dargestellt, welche Reagenzien auf welche funktionalisierten und bromierten MWCNTs angewendet werden. Reagenzien ohne Numerierung in Klammern wurden kommerziell erhalten, die anderen wurden speziell für diese Arbeit synthetisiert.
Die Liste der hier benutzten Reagenzien zur Identifizierung und Quantifizierung aller möglichen funktionellen Gruppen ist zwar begrenzt, jedoch soll mit den aufgeführten Reagenzien das Prinzip der Analyse von funktionalisierten CNTs mittels der indirekten UV-Analytik erläutert werden.
Ebenso wichtig ist die mathematische Erläuterung der kinetischen Analyse, welche unter Benutzung eines einfachen Modells ausführlich diskutiert wird. Näheres dazu siehe Kapitel Kap. 3.5.2.

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen der Reagenzien zusammengestellt. Es wurden auch einige Substanzen synthetisiert, die in dieser Arbeit nicht verwendet wurden, deren Verwendung in der UV-Analytik von funktionalisierten CNTs als Variante aber in Zukunft von Nutzen sein könnte.

In Abb. 75 ist die Synthese des Reagenzes 1-Naphthalinmethanthiol **(13)** dargestellt sowie die des Oxidationsproduktes Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid **(16)**. Da **(16)** das Produkt aus der Oxidation von **(13)** mit Brom oder Sauerstoff ist und wie das Edukt in der Reaktionslösung gelöst ist, so müssen, wie bereits beschrieben worden ist, von beiden Stoffen jeweils die zwei Extinktionskoeffizienten bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima beider Substanzen bestimmt werden, weswegen auch **(16)** als Produkt hergestellt werden mußte.

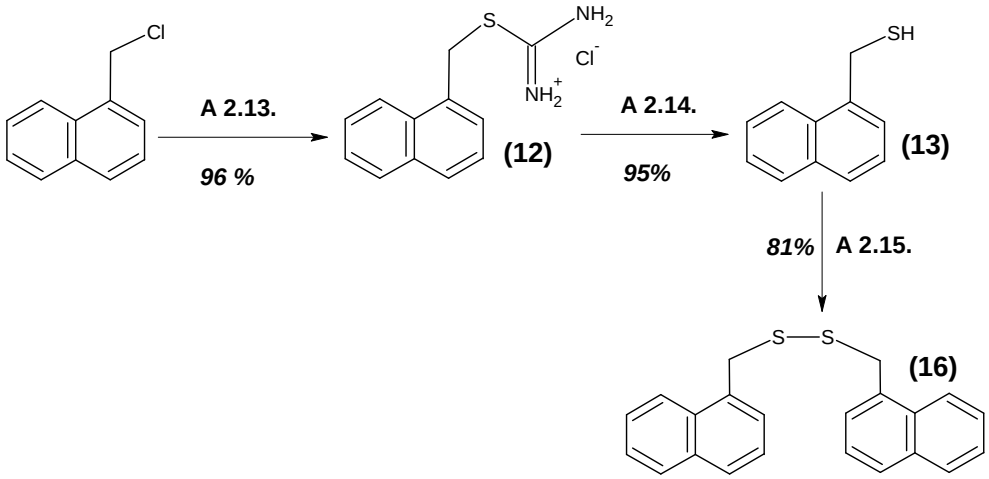


Abb. 75 : Synthese von dem Reagenz **(13)** und dessen Oxidationsprodukt **(16)**

Die Synthesen der homologen PAK-Derivate von **(13)** und **(16)**, nämlich die Anthracenderivate **(3)** und **(17)**, sind in Abb. 76 beschrieben. Die Benutzung von **(3)** als Reagenz ist in dieser Arbeit nicht direkt beschrieben, aber **(3)** könnte als Variante von **(13)** in zukünftigen Analysen verwendet werden.

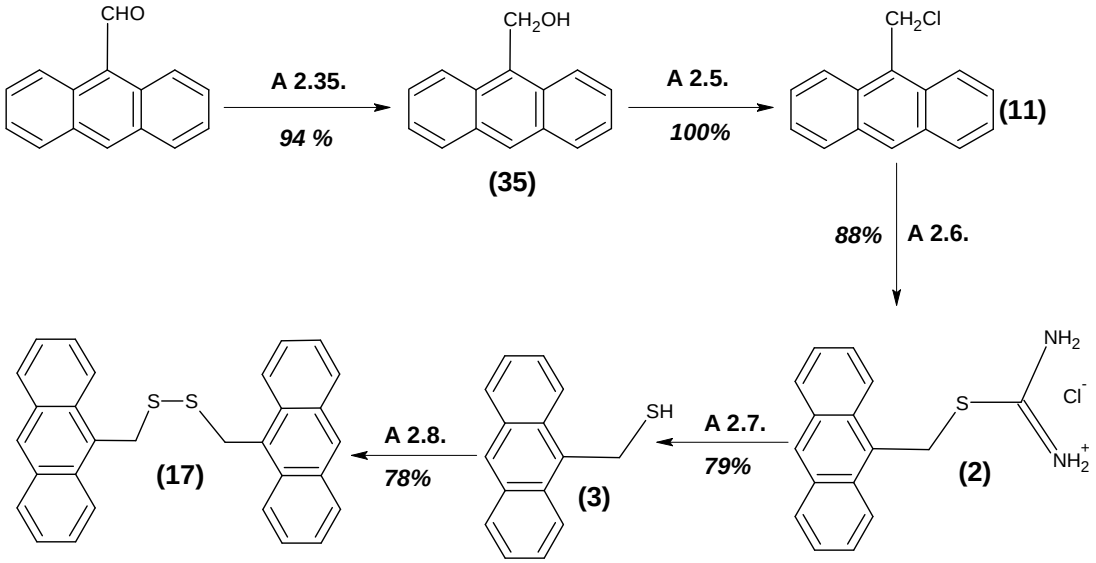


Abb. 76 : Synthese von dem Reagenz **(3)** und dessen Oxidationsprodukt **(17)**

Die Synthese des Reagenzes 4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid **(31)** ist in Abb. 77 dargestellt. Diese Substanz ist nicht im eigentlichen Sinn ein Reagenz, da es mit den hier besprochenen funktionellen Gruppen (Carboxylgruppe, Aminogruppe, Ketongruppe, Aldehydgruppe, Hydroxylgruppe, oxidierende Gruppen/Substanzen) nicht reagiert. Die N-Isopropylcarboxamidgruppe beinhaltet nicht nur eine sterisch stärker gehinderte Carbonylgruppe als Teil einer Carboxamidgruppe, sondern ist wegen der hohen Mesomeriestabilisierung durch den positiv mesomeren Effekt der Aminogruppe an der Carbonylgruppe auch ein schwaches Elektrophil, was typisch für Carbonsäureamide ist im Gegensatz zu Estern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden. Das Molekül **(31)** ist also relativ unreaktiv, trotzdem ist es ein UV aktives Molekül und der Extinktionskoeffizient ist wegen des negativ mesomeren Effektes der N-Isopropylcarboxamidgruppe mit ε=4507 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ auch höher als der von unsubstituierten oder alkylsubstituierten einkernigen Aromaten wie Benzol oder Toluol.
Daher wird **(31)** als gegenüber den hier derivatisierten funktionellen Gruppen unreaktives Modellreagenz ähnlichen Molekülgerüstes verwendet, um eine eventuelle physikalische Adsorption der anderen Reagenzien zu quantifizieren. Ein Verlust des Analyten in Lösung kann durch die zwei Prozesse der chemischen Reaktion als auch der physikalischen Adsorption begründet werden.

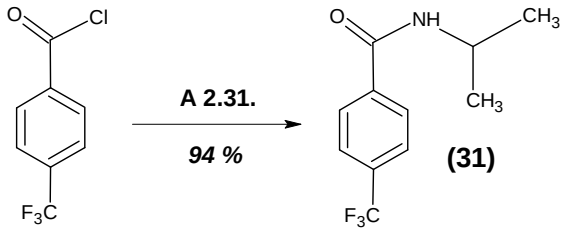


Abb. 77 : Synthese des Reagenzes **(31)**

Da exemplarisch ein Versuch unternommen wurde, ein Standardmaterial mit Ketongruppen herzustellen, indem CNTs mit phenolischen OH-Gruppen zuerst mit NaOH deprotoniert werden, um die Phenolatgruppen dann überwacht mittels UV Spektrometrie quantitativ mit 3-Iodpropiophenon **(19)** umzusetzen, ist dessen Synthese aus dem kommerziell erhältlichen Edukt 3-Chlorpropiophenon in Abb. 78 gezeigt. Das endständige Iod ist eine bessere Abgangsgruppe in S_N2-Reaktionen als das endständige Chlor, sodaß **(19)** als ein besseres Elektrophil als das Edukt anzusehen ist.

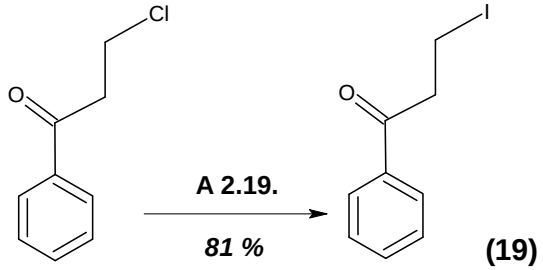


Abb. 78 : Synthese von Reagenz **(19)**

Um auf gemischt funktionalisierten CNTs, welche z.B. Carboxylgruppen und phenolische OH Gruppen aufweisen, selektiv die Carboxylgruppen zu quantifizieren, ist eine Base nötig, deren pK_S-Wert zwischen dem einer einfachen Carbonsäure (ca. pK_S=3,5-4,8) und dem von Phenolen liegt (ca. pK_S=10). Daher wird hier als Base das 4-Nitrophenolat (pK_S=7,15 [199]) als Natriumsalz benutzt in der Form als Dihydrat **(29)**. Da 4-Nitrophenol eine schwächere Säure als eine Carbonsäure aber eine stärkere Säure als ein unsubstituiertes oder alkylsubstituiertes Phenol ist, so kann die konjugierte Base 4-Nitrophenolat Carbonsäuren aber nicht Phenole deprotonieren. Die Synthese von Natrium-4-Nitrophenolat-Dihydrat **(29)** ist in Abb. 79 gezeigt.

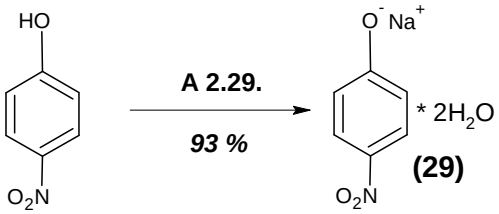


Abb. 79 : Synthese des Reagenzes **(29)**

Um die Analyse von bromierten CNTs zu vervollständigen, indem adsorbiertes Brom im Unterschied zum kovalent gebundenen identifizierbar und quantifizierbar wird, wurde das Reagenz 3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)** eingeführt. Die bereits eingeführten Thiole **(3)** und **(13)** sowie das in der Abb. 81 dargestellte Thiol **(27)** reagieren zwar alle mit Brom in einer Oxidationsreaktion zum entsprechenden Disulfid, jedoch sind diese Thiole nicht selektiv. Sie reagieren allgemein mit Oxidationsmitteln, deren Standardredoxpotential positiver als das des Disulfides ist, also auch mit Sauerstoff bzw. Luftsauerstoff. Mithilfe dieser Thiole können somit auf den CNTs adsorbierte oder auch als funktionelle Gruppen kovalent gebundene Oxidationsmittel wie auch adsorbiertes Brom, Sauerstoff oder auch kovalent gebundene Hydroperoxy- oder Peroxygruppen quantifiziert werden. Mit den Reagenzien **(3)**, **(13)** und **(27)** werden Summenparameter erhalten. Das Reagenz **(33)** reagiert hingegen in einer elektrophilen Additionsreaktion selektiv mit elementarem Brom Br_2 als auch mit den Elementen Fluor und Chlor, nicht jedoch mit Iod. Das Halogen wird dabei an die C=C Doppelbindung addiert, wobei sich im Fall des Broms als Reaktionspartner das Produkt **(34)** bildet, dessen Synthese zusammen mit der von **(33)** in Abb. 80 gezeigt ist. Die N,N-Diethylcarboxamidgruppe ist aus demselben Grund gewählt worden, der schon bei der Synthese von dem Carbonsäureamid **(31)** erwähnt worden ist. Die Carboxamidgruppe ist wenig elektrophil und damit unreaktiv gegenüber den anderen funktionellen Gruppen. Mit Hilfe des Styrolderivates **(33)** kann daher selektiv adsorbiertes elementares Brom Br_2 identifiziert und quantifiziert werden.

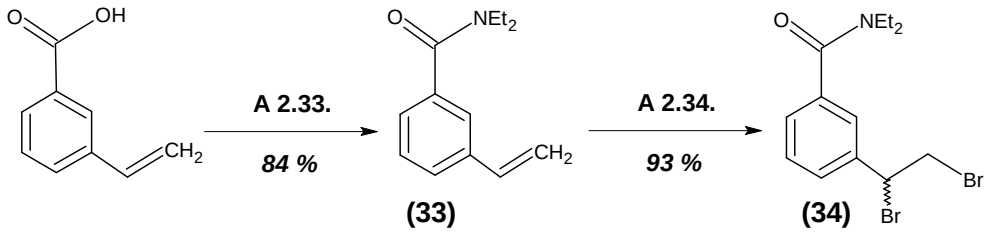


Abb. 80 : Synthese des Reagenzes **(33)** und dessen Bromierungsproduktes **(34)**

Auf der folgenden Seite wird in Abb. 81 die Synthese des fluorhaltigen Thiols **(27)** und dessen Oxidationsprodukt **(18)** aus dem Edukt 1-Bromnaphthalin dargestellt. Im Unterschied zu **(13)** und **(3)** besitzt das Mercaptan **(27)** eine 2,2,2-Trifluorethoxymethylgruppe als Marker für die XPS Analyse. Falls nur adsorbiertes Brom vorhanden ist, so bleiben das Oxidationsprodukt ebenso wie das Edukt in Lösung. Falls jedoch eine Substitutionsreaktion zwischen dem nucleophilen Mercaptan **(27)** und elektrophilen Gruppen mit kovalent gebundenem Brom als Nucleofug stattgefunden hat, so ist das Molekül **(27)** als Thioether an der CNT gebunden und die XPS Analyse des getrockneten Feststoffes sollte je nach Oberflächenkonzentration an substituierbarem Brom einen meßbaren Fluorgehalt ergeben, der von der 2,2,2-Trifluorethoxymethylgruppe herrührt.

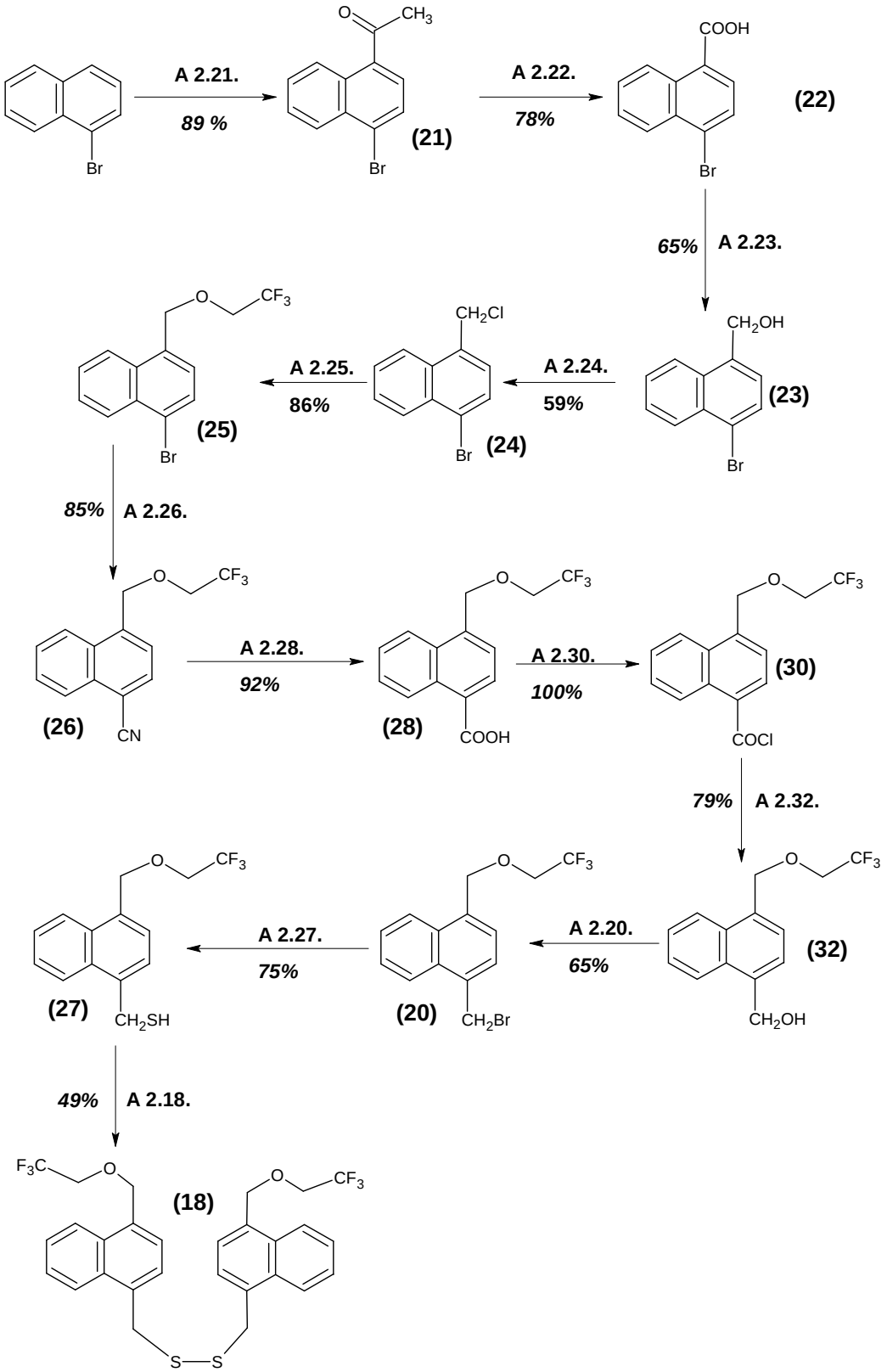


Abb. 81 : Syntheseplan zur Darstellung des fluorhaltigen Thiols **(27)** und dessen Oxidationsprodukt dem fluorhaltigen Disulfid **(18)**

3.5.2. Formeln und Herleitungen

Die hier in 3.5.2.1. und 3.5.2.2. vorgestellten Formeln sind notwendig für korrekte Berechnungen bei der indirekten UV-Analyse, d.h. für die korrekte Aliquotierung und Verdünnung, aber vor allem für die mathematisch korrekte Interpretation der Ergebnisse. Die Herleitung berücksichtigt dabei die in Kap. 3.5.1. erwähnten Korrekturen für den Aliquotentnahmeprozeß. Sie sind vorzunehmen, um aus den primär gemessenen Extinktionen und damit Analytkonzentrationen c_{unkorr} die Werte von c_{korr} zu erhalten. Dies sind jene korrigierten Stoffmengenkonzentrationen, welche vorliegen würden, wenn keine diskontinuierliche Aliquotentnahme stattgefunden hätte, die das Reaktionsvolumen und die absolute Analytstoffmenge verringert. Dies wäre dann ein in-line Prozeß mit einem geschlossenen Kreislauf der Reaktionslösung zwischen Reaktionsbehälter, Pumpe und Küvette, womit die Adsorption bzw. chemische Reaktion an der Probenoberfläche der einzige Analyt verbrauchende Vorgang wäre. Zunächst werden in Tab. 9 die eingeführten Variablen vorgestellt.

Abkürzung / Variable	Bedeutung und phys. Einheit
AC	Vorher bestimmter (XPS/Titration) oder geschätzter Wert von β [mol/g]
β	Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe [mol/g]
m_C	Einwaage der CNT Probe [g]
m_D	Absolute Masse an Analyt in der Reaktionslösungsphase [g]
f	Verdünnungsfaktor (f>1)
E_i , E_{max} , E_1 , E_n, E_{min}	Extinktionen
m	Nummer eines bestimmten Datenpunktes $1 \leq m \leq n$
n	Gesamtanzahl an Messungen
V_G	Gesamtreaktionslösungsvolumen bei t=0 [l]
V_j	Volumen des abgenommenen Probenaliquotes [l], z.B. V_j=0.000500 l
ε_λ	Extinktionskoeffizient [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] bei der Wellenlänge λ
d	Küvettendurchmesser [cm]
M_D	Molmasse des Analyten [g/mol]
k	Geschwindigkeitskonstante [$l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]
t	Zeit [s] oder in [h]
$A_0=c(t=0)$	Anfangskonzentration des Analyten (Edukt) [mol/l]
B_0	β transformiert von [mol/g] in [mol/l]
τ	Reaktionshalbwertszeit [s] oder [h]
$A(t)$ or $A(p)$	Korrigierte und nach Berechnungen gefittete Konzentration des Analyten in Abhängigkeit von der Zeit oder der Anzahl der vergangenen Halbwertszeiten [mol/l]
p	Anzahl der Halbwertszeiten $p \cdot \tau$
s_β , s_k , s_ε, s_τ, s_c	Standardabweichungen von β, k, ε, τ oder c
γ%	Reaktionsfortschritt in [%]
c_m , c_1	Analytkonzentrationen [mol/l]

Tab. 9 : Benutzte Größen in der indirekten UV Analyse und deren Bedeutung und physikalische Einheit

3.5.2.1. Formeln zur Probenvorbereitung und Quantifizierung

Die Herstellung der Kalibrier- und Stammlösungen zur externen Kalibrierung und Bestimmung des Extinktionskoeffizienten vor der quantitativen Analyse wird detailliert in Kap. 3.5.3.1. besprochen.

Allerdings muß auch zur Analyse eine Stammlösung hergestellt werden. In der Reaktionslösungsphase befindet sich gelöst eine absolute Masse m_D des reagierenden Analyten. Jene muß aber vorher optimal adäquat eingestellt d.h. eingewogen werden, denn es wird ein E(t) bzw. $c_{Analyt}(t)$ Kurvenverlauf entsprechend Abb. 11 in Kap. 2.4. erwartet mit einer vernünftigen Anfangsextinktion $E_1 \leq 1{,}2$ und einen Endwert im Plateaubereich von mindestens $E_n > 0$, d.h. bei Reaktionsende muß noch Analyt vorhanden sein. Durch den Extinktionsbereich, in dem sich noch sinnvoll messen läßt, von etwa $0{,}08 < E < 1{,}2$ ergibt sich eine Extinktionsbereichsspanne von allgemein $\Delta E = E_{max}-E_{min}$, wenn die Grenzen individuell gesetzt werden, bzw. $\Delta E = 1{,}2-0{,}08=1{,}12$ bei den o.a. Maximalgrenzen. Außerdem wird eine bestimmte vorzunehmende Einwaage an CNT Probe m_C gewünscht. Ferner ergibt sich aus dem gewünschten anfänglichen Reaktionslösungsvolumen V_G und einem vorher schon bekannten (XPS oder Titration) oder geschätzten Wert der Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe von AC der Verdünnungsfaktor f mit $f > 1$, welcher angibt, um welchen Faktor jedes entnommene Probenaliquot des Volumens V_j zu verdünnen ist, bevor die UV-Messung stattfindet, die so einen Wert zwischen E_{min} und E_{max} liefern sollte. Die Größen m_D und f errechnen sich nach (Gl. 85.1) und (Gl. 85.2).

$$m_D = AC \cdot m_C \cdot M_D \cdot \frac{E_{\max}}{\Delta E} \quad \textit{(Gl. 85.1)}$$

$$f = \frac{AC \cdot m_C \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d}{\Delta E \cdot V_G} \quad \textit{(Gl. 85.2)}$$

Die angegebenen Variablen, von denen m_D und f abhängig sind, müssen nun vor Beginn der Reaktion theoretisch vorbereitend so variiert werden, bis gewünschte optimale Werte vor allem für V_G, m_D und f resultieren. Zu m_D ist zu sagen, daß es wegen der Kleinheit der in der Praxis zu findenen Einwaagen von z.B. $m_D = 9$ mg besser ist, wenn eine Stammlösung des Analyten mit einer Einwaage von vielleicht 150 mg – 300 mg hergestellt wird. Dann wird ein Volumen entnommen, das selbst absolut die Menge m_D des Analyten enthält. Dieses Volumen Stammlösung wird zu einem genau abgemessenen Volumen reinen Lösungsmittels im Reaktionsbehältnis gegeben, sodaß beide Volumina zusammen V_G ergeben.

Für die Quantifizierung, d.h. die Berechnung der Oberflächenkonzentration β der funktionellen Gruppe als auch für die Berechnung der korrigierten und unkorrigierten Stoffmengenkonzentrationen des Analyten an den Zwischenzeitpunkten vor Reaktionsende sind folgende zwei Fälle zu unterscheiden. Nämlich die *Präsenz von nur einem Analyten*, dessen Konzentration bis zu einem Plateauwert abnimmt, oder *die von zwei Analyten*, wobei der zweite Analyt ein Reaktionsprodukt des ersten Analyten (Edukt) ist. Damit ist die Anfangskonzentration des zweiten Analyten in jenem Spezialfall gleich 0 mol/l und steigt bis zu einem Plateauwert an, während die Konzentration des Eduktes wie im erstgenannten und einfachsten Fall bis zu einem konstanten Endwert abfällt. Die ist z.B. der Fall bei der Oxidation eines Thiols durch auf den CNTs adsorbiertes Brom oder adsorbierten Sauerstoff. Dabei sind Thiol und Disulfid gleichzeitig in Lösung sein. Da, wie schon erwähnt, in diesem Fall zur Ermittlung zweier Konzentrationen pro Meßzeitpunkt vier Extinktionskoeffizienten nötig sind und an jedem Zeitpunkt zwei Extinktionen gemessen werden müssen (siehe Kap. 2.4), werden die Formeln zur Bestimmung von β und von c_{korr} komplizierter. Das gilt insbesondere für die Formeln zur Berechnung von deren Standardabweichungen. Zudem kann im Fall zweier vorhandener Analyten der Wert von β sowohl aus der ansteigenden und asymptotisch verlaufenden Kurve des neu

gebildeten Reaktionsproduktes als auch aus der abfallenden und asymptotisch verlaufenden Kurve des verbrauchten Eduktes bestimmt werden.

Berechnungen der Analysegrößen und Standardabweichungen bei Vorhandensein nur eines Analyten

Die Oberflächenkonzentration β in [mol/g] der funktionellen Gruppen ergibt sich nach Gleichung (Gl. 86.1) bzw. in übersichtlicherer, umgestellter Form auch nach (Gl. 90.3) zu:

$$\beta = \frac{f}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot m_C} \cdot \left[E_1 V_G - E_n \left(V_G - (n-1) V_j \right) - V_j \sum_{i=1}^{n-1} E_i \right]; s_\beta = \beta \cdot \frac{s_{\varepsilon_\lambda}}{\varepsilon_\lambda} \quad \textit{(Gl. 86.1)}$$

Dabei ist E_1 die erste Extinktion und E_n die zuletzt gemessene. Es zeigt sich in der Praxis, daß die Extinktion bei Reaktionsende nicht tatsächlich exakt konstant bleibt, sondern immer noch etwas abfällt. Rechnerisch ist die Reaktion erst nach unendlich langer Zeit zuende, sodaß eine meßbar konstante Extinktion innerhalb der Meßgenauigkeit erst nach äußerst langer Zeit zu verzeichnen sein wird. Das liegt am exponentiell asymptotischen Abfall der Analytkonzentration (s. Kap. 3.5.2.2.). Es liegt im Ermessen des Experimentators, wann die Reaktion als beendet und die Extinktion als innerhalb der Fehlergrenzen konstant erachtet wird, sodaß ein korrekter und nur leicht überschätzter Wert von β ermittelt wird.
Die Richtigkeit der Formel (Gl. 86.1) kann durch eine Grenzfallbetrachtung geprüft werden, denn in der Praxis sollte sich das ermittelte β im Plateaubereich der Extinktion nicht mehr verändern, egal wie oft man nach Reaktionsende und gleichbleibender Extinktion noch Proben zum Messen entnimmt. Wenn man diesen Fall theoretisch und mathematisch nachstellt, wird genau dies unter Verwendung von (Gl. 86.1) gefunden:

$$\beta_{t_2} - \beta_{t_1} = 0 \frac{mol}{g} \quad mit \quad t_2 > t_1 \wedge \frac{dE(t)}{dt} = 0 s^{-1} \quad mit \quad t \geq t_1 \quad \textit{(Gl. 86.2)}$$

Nun werden die einzelnen Stoffmengenkonzentrationen berechnet, um die c(t) Kurven aus den Extinktionen E(t) zu den Zeitpunkten t erstellen zu können.

Die unkorrigierte Stoffmengenkonzentration, welche zum Vergleich ebenfalls berechnet werden kann und sollte, ergibt sich zu jedem Zeitpunkt $t \geq 0$ s zu:

$$c_{unkorr}(t) = \frac{E(t) \cdot f}{\varepsilon_\lambda \cdot d} \quad \textit{(Gl. 86.3)}$$

Die korrigierte Stoffmengenkonzentration ergibt sich nach (Gl. 86.4) bzw. in übersichtlicherer, umgestellter Form auch nach (Gl. 90.4) zu jedem Zeitpunkt $t > 0$ s am Meßpunkt Nummer m zu:

$$c_{korr,m}(t) = \frac{f}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot V_G} \left[E_m \left(V_G - (m-1) V_j \right) + V_j \sum_{i=1}^{m-1} E_i \right]; s_{c,korr} = c_{korr,m} \cdot \frac{s_{\varepsilon_\lambda}}{\varepsilon_\lambda} \quad \textit{(Gl. 86.4)}$$

Dabei ist zu beachten, daß die gemessene Anfangskonzentration vor Reaktionsbeginn, d.h. vor Zugabe der CNT Probe zum in der Reaktionslösungsphase gelösten Analyten, nicht korrigiert werden braucht und demnach nicht nach (Gl. 86.4) berechnet werden darf, sondern nach (Gl. 86.3) zu berechnen ist. Es gilt also nur für $t = 0$ s der Zusammenhang $c_{korr} = c_{unkorr}$.
Nach Gleichung (Gl. 86.5) kann der Unterschied zwischen korrigierter und unkorrigierter berechneter Stoffmengenkonzentration Δc am Meßpunkt Nummer m ermittelt werden. Damit kann abgeschätzt werden, ob es in einem individuellen Fall (z.B. sehr kleines Verhältnis V_j/V_G) auch legitim ist, ausschließlich c_{unkorr} nach (Gl. 86.3) zu benutzen und auf die Korrekturterme zu verzichten.

$$c_{korr,m} - c_{unkorr,m} = \Delta c = \frac{f \cdot V_j}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot V_G} \left[E_m (1-m) + \sum_{i=1}^{m-1} E_i \right] \quad \textit{(Gl. 86.5)}$$

Das ausschließliche Benutzen von c_{unkorr} ist innerhalb der Meßungenauigkeit legitim, wenn Δc aus (Gl. 86.5) höchstens so groß wie die Standardabweichung von $c_{korr,\,m}(t)$ ist. Dies muß für jeden Meßpunkt m einzeln geprüft werden. Mathematisch ausgedrückt für alle $2 \le m \le n$ nach (Gl. 87.1):

$$c_{unkorr,m} \approx c_{korr,m} \quad wenn \quad V_j\left(\varepsilon_\lambda - s_{\varepsilon_\lambda}\right)\cdot\left[E_m(1-m)+\sum_{i=1}^{m-1}E_i\right] \le s_{\varepsilon_\lambda}\cdot E_m \cdot V_G \quad (Gl.\ 87.1)$$

Es zeigt sich, daß stets gilt $c_{korr,\,m} \ge c_{unkorr,\,m}$ für alle $1 \le m \le n$. Eine negative Bilanz ergibt sich ab dem Meßpunkt Nummer m erst, wenn Ungleichung (Gl. 87.2) erfüllt ist:

$$\Delta c < 0\frac{mol}{l} \quad wenn \quad E_1 - m\cdot E_m < \sum_{i=2}^{m} E_i \quad (Gl.\ 87.2)$$

Analog zu (Gl. 87.1) läßt sich auch abschätzen, ob β als β_{korr} nach (Gl. 86.1) zu berechnen ist oder ob die Korrekturen wegen $\beta_{unkorr} - \beta_{korr} \le s_\beta$ vernachlässigbar sind, sodaß $\beta \approx \beta_{unkorr}$ ist. Dazu benutze man wegen $\beta_{unkorr} \ge \beta_{korr}$ (Gl. 87.3):

$$\beta_{korr} \approx \beta_{unkorr} = \frac{f\cdot V_G}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot m_C}\cdot\left(E_1 - E_n\right) \quad wenn \quad V_j\left(\varepsilon_\lambda + s_{\varepsilon_\lambda}\right)\cdot\left[n\cdot E_n - \sum_{i=1}^{n}E_i\right] \ge s_{\varepsilon_\lambda}\cdot V_G\cdot\left(E_n - E_1\right)$$

(Gl. 87.3)

Berechnungen der Analysegrößen bei Vorhandensein zweier Analyten

Aufgrund der Komplexität vor allem der Formeln der Standardabweichungen (s. S. 88ff) werden zuerst die Größen bestimmt und danach separat die Formeln zu s_β und s_c angegeben.

Allgemein steht hier nun **A** für den Eduktanalyten (z.B. Thiol) und **P** für das Produkt (z.B. Disulfid nach Oxidation von A mit adsorbeirtem Brom).
Die Wellenlängen bei den jeweiligen Absorptionsmaxima sind $\lambda_1 = \lambda_{max}$(**A**) und $\lambda_2 = \lambda_{max}$(**P**). Es müssen weiterhin die vier Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{\mathbf{A}1}$, $\varepsilon_{\mathbf{A}2}$, $\varepsilon_{\mathbf{P}1}$ und $\varepsilon_{\mathbf{P}2}$ vorher bestimmt worden und bekannt sein.
Besondere Bezeichnungen:
n= Zahlenindex für die letzte Messung=Anzahl aller Messungen
k= Zählindex des Meßpunktes zum Zeitpunkt t_k mit k=1,2,3, ... , n
$E_{x,y}$= Extinktion bei der Wellenlänge λ_x und am Meßpunkt Nummer y
Berechnung der Oberflächenkonzentration über das Produkt **P** im Bereich konstanter Extinktion nach exponentiell asymptotisch ansteigender Konzentration nach (Gl. 87.4):

$$\beta = \frac{f}{d\cdot m_C\cdot\left(\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\varepsilon_{A1}\right)}\cdot\left[\left(E_{1,n}\varepsilon_{A2} - E_{2,n}\varepsilon_{A1}\right)\cdot\left(V_G - (n-1)V_j\right) + V_j\sum_{i=1}^{n-1}\left(E_{1,i}\varepsilon_{A2} - E_{2,i}\varepsilon_{A1}\right)\right]$$

(Gl. 87.4)

Berechnung der Oberflächenkonzentration über das Edukt **A** im Bereich konstanter Extinktion nach exponentiell asymptotisch fallender Konzentration nach (Gl. 87.5):

$$\beta = \frac{f}{d\cdot m_C\cdot\left(\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\varepsilon_{A1}\right)}\cdot\left[\begin{array}{l}\left(E_{2,1}\varepsilon_{P1} - E_{1,1}\varepsilon_{P2}\right)V_G - \left(E_{2,n}\varepsilon_{P1} - E_{1,n}\varepsilon_{P2}\right)\cdot\left(V_G - (n-1)V_j\right) \\ -V_j\sum_{i=1}^{n-1}\left(E_{2,i}\varepsilon_{P1} - E_{1,i}\varepsilon_{P2}\right)\end{array}\right]$$

(Gl. 87.5)

Nun werden die unkorrigierten und korrigierten Stoffmengenkonzentrationen an den Meßpunkten k mit k=2, ... , n berechnet, um damit die vollständige c(t) Kurve zeichnen zu können. Die jeweils ersten Meßpunkte werden speziell behandelt.

Für das Produkt **P** wird die unkorrigierte Konzentration zu jedem Meßpunkt k, welche nur am Meßpunkt 1 vor Reaktionsbeginn gleich der korrigierten Konzentration ist, berechnet nach Gleichung (Gl. 88.1) :

$$c_{unkorr,k} = c_{korr,1} = \frac{f}{d} \cdot \frac{E_1\varepsilon_{A2} - E_2\varepsilon_{A1}}{\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{A1}\varepsilon_{P2}} \quad \textit{(Gl. 88.1)}$$

Für das Edukt **A** wird die unkorrigierte Konzentration zu jedem Meßpunkt k, welche nur am Meßpunkt 1 vor Reaktionsbeginn gleich der korrigierten Konzentration ist, berechnet nach Gleichung (Gl. 88.2) :

$$c_{unkorr,k} = c_{korr,1} = \frac{f}{d} \cdot \frac{E_2\varepsilon_{P1} - E_1\varepsilon_{P2}}{\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{A1}\varepsilon_{P2}} \quad \textit{(Gl. 88.2)}$$

Für das Produkt **P** wird die korrigierte Konzentration zu jedem Meßpunkt k berechnet nach Gleichung (Gl. 88.3) :

$$c_{korr,k} = \frac{f}{d \cdot V_G \cdot \left(\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\varepsilon_{A1}\right)} \cdot \left[\left(E_{1,k}\varepsilon_{A2} - E_{2,k}\varepsilon_{A1}\right) \cdot \left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{k-1} \left(E_{1,i}\varepsilon_{A2} - E_{2,i}\varepsilon_{A1}\right) \right]$$

(Gl. 88.3)

Für das Edukt **A** wird die korrigierte Konzentration zu jedem Meßpunkt k berechnet nach Gleichung (Gl. 88.4) :

$$c_{korr,k} = \frac{f}{d \cdot V_G \cdot \left(\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\varepsilon_{A1}\right)} \cdot \left[\left(E_{2,k}\varepsilon_{P1} - E_{1,k}\varepsilon_{P2}\right) \cdot \left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{k-1} \left(E_{2,i}\varepsilon_{P1} - E_{1,i}\varepsilon_{P2}\right) \right]$$

(Gl. 88.4)

Berechnungen der Standardabweichungen bei Vorhandensein zweier Analyten (A und P)

Wie auf S. 87 bemerkt, werden im Folgenden die Standardabweichungen der Größen c und β im Fall zweier in der Reaktionslösungsphase präsenter Analyten hergeleitet.
Für die Berechnung der Standardabweichungen (Fehler) der c und β Werte müssen allerdings zuvor einige Terme berechnet werden, da so nach Einsetzen jener Terme in die Endformeln die Komplexität der Gesamtformeln reduziert werden kann.
Die Fehler der Extinktionskoeffizienten des Eduktes und des Produktes (**A** bzw. **P**) bei den Wellenlängen 1 und 2 werden als bekannt vorausgesetzt.
Die nötigen Terme sind:

$$T_1 = E_{2,k}\left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{k-1} E_{2,i} \quad \textit{(Gl. 88.5)}$$

$$T_2 = E_{1,k}\left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{k-1} E_{1,i} \quad \textit{(Gl. 88.6)}$$

$$T_3 = \left(E_{2,k}\varepsilon_{P1} - E_{1,k}\varepsilon_{P2}\right) \cdot \left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{k-1} \left(E_{2,i}\varepsilon_{P1} - E_{1,i}\varepsilon_{P2}\right) \quad \textit{(Gl. 88.7)}$$

$$T_4 = \frac{1}{\varepsilon_{P1}\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\varepsilon_{A1}} \quad \textit{(Gl. 89.1)}$$

$$T_5 = \left(E_{1,k}\varepsilon_{A2} - E_{2,k}\varepsilon_{A1}\right)\cdot\left(V_G - (k-1)V_j\right) + V_j\sum_{i=1}^{k-1}\left(E_{1,i}\varepsilon_{A2} - E_{2,i}\varepsilon_{A1}\right) \quad \textit{(Gl. 89.2)}$$

$$T_6 = E_{2,1}\varepsilon_{P1} - E_{1,1}\varepsilon_{P2} \quad \textit{(Gl. 89.3)}$$

$$T_7 = \sqrt{s_{\varepsilon_{P1}}^2\left(T_1 - T_3T_4\varepsilon_{A2}\right)^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2\left(T_2 - T_3T_4\varepsilon_{A1}\right)^2 + T_3^2T_4^2\left(s_{\varepsilon_{A1}}^2\varepsilon_{P2}^2 + s_{\varepsilon_{A2}}^2\varepsilon_{P1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 89.4)}$$

$$T_8 = \sqrt{s_{\varepsilon_{P1}}^2\left(T_4T_6\varepsilon_{A2} - E_{2,1}\right)^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2\left(T_4T_6\varepsilon_{A1} - E_{1,1}\right)^2 + T_6^2T_4^2\left(s_{\varepsilon_{A1}}^2\varepsilon_{P2}^2 + s_{\varepsilon_{A2}}^2\varepsilon_{P1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 89.5)}$$

$$T_9 = E_{1,1}\varepsilon_{A2} - E_{2,1}\varepsilon_{A1} \quad \textit{(Gl. 89.6)}$$

Alle Terme, die von k abhängen oder von Termen abhängen, die wiederum von k abhängen, müssen für jeden Meßpunkt k zum Zeitpunkt t_k speziell berechnet werden, um die $s_{c,\,korr,\,k}$-Werte zu erhalten.

Die **Standardabweichungen/Fehler für die Endergebnisse der Oberflächenkonzentrationen β** werden wie folgt berechnet.

Für das Produkt **P**:

$$s_\beta(k=n) = \pm\frac{\beta}{T_5}\cdot\sqrt{s_{\varepsilon_{A1}}^2\left(T_1 - T_4T_5\varepsilon_{P2}\right)^2 + s_{\varepsilon_{A2}}^2\left(T_2 - T_4T_5\varepsilon_{P1}\right)^2 + T_4^2T_5^2\left(s_{\varepsilon_{P1}}^2\varepsilon_{A2}^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2\varepsilon_{A1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 89.7)}$$

Für das Edukt **A**:

$$s_\beta(k=n) = \pm\frac{f\cdot T_4}{d\cdot m_C}\sqrt{T_7^2 + V_G^2T_8^2} \quad \textit{(Gl. 89.8)}$$

Die **Standardabweichungen/Fehler für die korrigierten Stoffmengenkonzentrationen** zu den Zeitpunkten t_k an den Meßpunkten k werden wiefolgt berechnet.

Für das Produkt **P**:

$$s_{c,korr,k} = \pm\frac{c_{korr,k}}{T_3}\cdot\sqrt{s_{\varepsilon_{A1}}^2\left(T_1 - T_3T_4\varepsilon_{P2}\right)^2 + s_{\varepsilon_{A2}}^2\left(T_2 - T_4T_5\varepsilon_{P1}\right)^2 + T_4^2T_5^2\left(s_{\varepsilon_{P1}}^2\varepsilon_{A2}^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2\varepsilon_{A1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 89.9)}$$

Für das Edukt **A**:

$$s_{c,korr,k} = \pm\frac{c_{korr,k}}{T_3}\cdot\sqrt{s_{\varepsilon_{P1}}^2\left(T_1 - T_3T_4\varepsilon_{A2}\right)^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2\left(T_2 - T_3T_4\varepsilon_{A1}\right)^2 + T_3^2T_4^2\left(s_{\varepsilon_{A1}}^2\varepsilon_{P2}^2 + s_{\varepsilon_{A2}}^2\varepsilon_{P1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 89.10)}$$

Zusätzlich zu $s_{c,\,korr,\,k}$ für **A** und **P** müssen noch die **Standardabweichungen für die jeweils ersten und daher unkorrigierten Konzentrationen** (identisch mit den ersten korrigierten Konzentrationen) $s_{c,\,unkorr,\,1} = s_{c,\,korr,\,1}$ berechnet werden.

Für das Produkt **P**:

$$s_{c,korr,1} = \pm \frac{c_{korr,1}}{T_9} \cdot \sqrt{s_{\varepsilon_{A2}}^2 \left(E_{1,1} - T_4 T_9 \varepsilon_{P1}\right)^2 + s_{\varepsilon_{A1}}^2 \left(\varepsilon_{P2} T_4 T_9 - E_{2,1}\right)^2 + T_9^2 T_6^2 \left(s_{\varepsilon_{P1}}^2 \varepsilon_{A2}^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2 \varepsilon_{A1}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 90.1)}$$

Für das Edukt **A**:

$$s_{c,korr,1} = \pm \frac{c_{korr,1}}{T_6} \cdot \sqrt{s_{\varepsilon_{P1}}^2 \left(E_{2,1} - T_4 T_6 \varepsilon_{A2}\right)^2 + s_{\varepsilon_{P2}}^2 \left(\varepsilon_{A1} T_4 T_6 - E_{1,1}\right)^2 + T_4^2 T_6^2 \left(s_{\varepsilon_{A2}}^2 \varepsilon_{P1}^2 + s_{\varepsilon_{A1}}^2 \varepsilon_{P2}^2\right)} \quad \textit{(Gl. 90.2)}$$

Heraushebung der additiven Korrekturglieder in den Formeln für β_{korr} und c_{korr}

Die Formeln für die korrigierten Werte von β (Gl. 86.1) und $c_m(t)$ (Gl. 86.4) setzen sich aus zwei Gliedern zusammen, nämlich den unkorrigierten β und $c_m(t)$ Werten und je einem subtraktiven oder additiven Korrekturglied K_β bzw. K_c. Um jene Korrekturglieder K_β bzw. K_c deutlicher herauszuheben, werden exemplarisch bei Benutzung nur eines Analyten mit fallender Konzentration in der Reaktionslösung die Gleichungen für β_{korr} (Gl. 86.1) und $c_{kor,\,m}(t)$ (Gl. 86.4) umgeformt. Entsprechende aber kompliziertere Umformungen ließen sich auch für β_{korr} und $c_{korr,\ m}(t)$ bei Verwendung zweier Analyten berechnen.
Für β_{korr} gilt mit $\Delta E = (E_1 - E_n)$ nach Gleichung (Gl. 90.3):

$$\begin{aligned} \beta_{korr} &= \frac{f}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot m_C} \cdot \left[E_1 V_G - E_n \left(V_G - (n-1) V_j\right) - V_j \sum_{i=1}^{n-1} E_i \right] \\ &= \frac{f V_G}{\varepsilon_\lambda d m_C} \cdot \Delta E - \frac{f V_j}{\varepsilon_\lambda d m_C} \cdot \left(- n E_n + \sum_{i=1}^{n} E_i \right) \qquad \textit{(Gl. 90.3)} \\ &= \beta_{unkorr} - K_\beta \quad ; \quad mit \quad K_\beta \geq 0 \frac{mol}{g} \end{aligned}$$

Für $c_{korr,\,m}(t)$ gilt an jedem Meßpunkt m zum Zeitpunkt t nach Gleichung (Gl. 90.4):

$$\begin{aligned} c_{korr,m}(t) &= \frac{f}{\varepsilon_\lambda \cdot d \cdot V_G} \left[E_m(t) \cdot \left(V_G - (m-1) V_j\right) + V_j \sum_{i=1}^{m-1} E_i \right] \\ &= \frac{f}{\varepsilon_\lambda d} \cdot E_m(t) + \frac{f V_j}{\varepsilon_\lambda d V_G} \cdot \left(- m E_m(t) + \sum_{i=1}^{m} E_i \right) \qquad \textit{(Gl. 90.4)} \\ &= c_{unkorr,m}(t) + K_c \quad ; \quad mit \quad K_c \geq 0 \frac{mol}{l} \end{aligned}$$

Für den Grenzfall der verschwindenden Korrekturglieder gelten dann, wie aus (Gl. 90.3) und (Gl. 90.4) einfach herzuleiten ist, folgende bereits bekannte einfache Proportionalitäten :

$$\beta_{korr} = \beta_{unkorr} \propto \Delta E \quad für \quad K_\beta = 0 \frac{mol}{g} \quad \textit{(Gl. 90.5)}$$

$$c_{korr,m}(t) = c_{unkorr,m}(t) \propto E_m(t) \quad für \quad K_c = 0 \frac{mol}{l} \quad \textit{(Gl. 90.6)}$$

3.5.2.2. Formeln zur Kinetik

Durch die Auftragung aller $c_{korr}(t)$-Werte gegen die Zeit wird die experimentelle c=f(t)=A(t)-Kurve erhalten. Diese kann nun kinetisch analysiert werden. Es wird hier ein einfaches theoretisches Modell der heterogenen Reaktion vorgeschlagen, aus welchem eine Differentialgleichung erster Ordnung resultiert, welche nur einen freien Parameter enthält. Dieser ist die Geschwindigkeitskonstante k gemessen in $[l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$.
Diese Differentialgleichung wird integriert, um eine analytische Lösung zu erhalten, welche ein geschlossener Term für A(t) ist, also eine theoretisch berechnete c(t)=y Kurve. Der Parameter k wird dann durch eine Ausgleichsrechnung mit der Methode der kleinsten Quadrate an die experimentellen $c(t_i)$-Werte angepaßt.
Es werden in diesem Kapitel auch Formeln hergeleitet, welche die Halbwertszeit nicht aus dem einen Parameter k, sondern aus mehrparametrischen Gleichungen bestimmen. Statt einer Variable k werden Polynomkoeffizienten eines optimal gefitteten Polynoms zweiten oder dritten Grades erhalten, wonach sich auch besser an die Meßkurve angepaßte A(t) Kurven ergeben.

Die A(t) Kurve und das kinetische Modell beschreiben bei Anwesenheit zweier Analyten nur den Konzentrationsverlauf des Eduktes **A** (s. Kap. 3.5.2.1.), d.h. die A(t) Kurve ist exponentiell fallend und asymptotisch verlaufend.

Zunächst muß aber die gefundene Oberflächenkonzentration β, welche in der Einheit [mol/g] gemessen wird, in eine neue Größe umgerechnet werden. Diese kann in [mol/l] angegeben werden, da in der Differentialgleichung alle Konzentrationen in [mol/l] angegeben werden.
Dafür wird die Größe B_0 nach (Gl. 91.1) eingeführt, welche die nach β berechnete Stoffmenge der funktionellen Gruppen nicht auf die Probenmasse, sondern auf das Reaktionslösungsvolumen V_G bezieht, was natürlich eine Vereinfachung ist.

$$B_0 = \frac{\beta \cdot m_C}{V_G} \quad \textit{(Gl. 91.1)}$$

Kinetisches Modell und einparametrische Iteration des Konzentrationsverlaufs und Größenbestimmungen mittels k

Das hier entwickelte kinetische Modell beruht darauf, daß der Analyt in der Reaktionslösung von Prozessen auf der Festkörperprobenoberfläche verbraucht wird, seien sie nun Adsorptionsprozesse oder chemische Reaktionen unter kovalenter Anbindung des Analyten bzw. Bildung von Ionenpaaren z.B. nach Protonentransfer in einer Säure-Base-Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen in $[mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$ zum Zeitpunkt t, also die zeitliche Veränderung der Konzentration des Analyten, ist damit über die Geschwindigkeitskonstante proportional der aktuellen Konzentration A(t) zum Zeitpunkt t und der Konzentration der zum Zeitpunkt t auf der Probe noch vorhandenen freien Reaktionsstellen, d.h. noch freie funktionelle Gruppen oder potentielle noch zu besetzende Adsorptionsplätze.
Die letzte Größe ist $B_0-(A_0-A(t))=B_0-A_0+A(t)$. Die Differentialgleichung erster Ordnung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher nach (Gl. 91.2):

$$\frac{dA(t)}{dt} = -kA(t) \cdot \left(B_0 - A_0 + A(t)\right) \quad \textit{(Gl. 91.2)}$$

Dabei gilt immer Gleichung (Gl. 91.3):

$$A_0 > B_0 \quad \textit{(Gl. 91.3)}$$

Das bedeutet, daß der Analyt als Reagenz immer im Überschuß vorhanden sein muß, sodaß sich am Reaktionsende noch Analyt in Lösung befindet.

Nach Integration von (Gl. 91.2) erhält man einen analytischen und geschlossenen Ausdruck für A(t) (Gl. 92.1) als theoretisch berechnetem Konzentrationsverlauf des Analyten über die Zeit.

$$A(t) = A_0 (A_0 - B_0) \cdot \frac{1}{A_0 - B_0 e^{-kt(A_0 - B_0)}} \quad \textit{(Gl. 92.1)}$$

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k

Es gibt zwei Möglichkeiten, k zu berechnen. Die erste Variante ist das schon erwähnte Anpassen der theoretischen A(t) Kurve an die experimentellen Meßwerte $c_{korr}(t)$. Dies ist ein einparametrischer Iterationsvorgang. Der Parameter k wird in (Gl. 92.1) eingesetzt und so lange variiert, bis die Bedingung (Gl. 92.2) erfüllt ist, d.h. die Fehlergröße s wird in Abhängigkeit von k als Funktion s(k) aufgezeichnet. Graphisch muß dann Gleichung (Gl. 92.3) gelten, wenn durch numerische Variation von k das Minimum von s(k) erreicht worden ist.

$$s = f(k) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(c_{korr,i}(t_i) - c_{iteriert}(t_i)\right)^2}{n-2}} = \min! \quad \textit{(Gl. 92.2)}$$

$$\frac{ds(k)}{dk} = 0 \frac{mol^2 s}{l^2} \wedge \frac{d^2 s(k)}{dk^2} > 0 \frac{mol^3 s^2}{l^3} \quad \textit{(Gl. 92.3)}$$

Die zweite Methode besteht darin, Gleichung (Gl. 92.1) nach k aufzulösen und eine lineare Regression vorzunehmen, denn nach Umstellen von (Gl. 92.1) gilt für die Bestimmung von k (Gl. 92.4):

$$k = \frac{1}{B_0 - A_0} \cdot \frac{d}{dt} \ln\left(\frac{A_0}{B_0} \cdot \frac{B_0 - A_0 + A(t)}{A(t)}\right) \quad \textit{(Gl. 92.4)}$$

Für die folgenden Formeln wird aus (Gl. 92.4) die Größe y_i extrahiert, welche nach (Gl. 92.5) für jeden Meßpunkt i zum Zeitpunkt t_i ist:

$$y_i = \frac{1}{B_0 - A_0} \ln\left(\frac{A_0}{B_0} \cdot \frac{B_0 - A_0 + A(t_i)}{A(t_i)}\right) \quad \textit{(Gl. 92.5)}$$

Da der Achsenabschnitt der Geraden $y_i = f(t_i) = k \cdot t_i$ per Definition b=0 ist, so ergibt sich k nach der Theorie der linearen Regression zu :

$$k = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i t_i}{\sum_{i=1}^{n} t_i^2} \quad \textit{(Gl. 92.6)}$$

Die Standardabweichung von k läßt sich ebenfalls nach der Theorie der linearen Regression nach (Gl. 93.1) berechnen:

$$s_k = \pm \sqrt{\frac{n}{n-1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(y_i - k \cdot t_i\right)^2}{n\left(\sum_{i=1}^{n} t_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} t_i\right)^2}} \quad \textit{(Gl. 93.1)}$$

Es wird nun empfohlen, den Wert von k in der einparametrischen Bestimmung stets nach der erstgenannten Iterationsmethode durch das Fitten von A(t) an $c_{korr}(t)$ zu bestimmen. Dies liegt daran, daß durch Anwendung von (Gl. 92.6) immer ungenauere Werte für k erhalten werden, besonders für Meßpunkte im Plateaubereich. In diesem Bereich weicht die $y(t_i)$-Funktion erfahrungsgemäß meist stärker von der Linearität ab, da die relativen Abweichungen zwischen A(t) und $c_{korr}(t)$ und damit auch die Fehler größer werden. Soll trotzdem (Gl. 92.6) benutzt werden, so müssen möglichst viele Meßwerte in der Anfangszeit erfasst werden bzw. werden in der Linearregression von $y(t_i)$ nur die ersten Werte berücksichtigt, bis die Kurve qualitativ merklich von der Linearität abweicht.
Jedoch kann und sollte die nach Gleichung (Gl. 93.1) berechnete Standardabweichung von k auch benutzt und angeben werden, wenn k nach der Iterationsmethode ermittelt wurde.

Berechnung der Halbwertszeit und andere Darstellungen von A(t)

Die Halbwertszeit $\tau=t_{½}$ ist gegeben, wenn $A(\tau)=A_0-½B_0$. Sie läßt sich nach (Gl. 93.2) aus dem vorher bestimmten k berechnen zu:

$$\tau = \frac{1}{k\left(B_0 - A_0\right)} \cdot \ln\left(\frac{A_0}{2A_0 - B_0}\right); \quad s_\tau = \tau \cdot \frac{s_k}{k} \quad \textit{(Gl. 93.2)}$$

Weiterhin kann (Gl. 92.1) auch dahingehend variiert werden, daß A nicht direkt in Abhängigkeit von der Zeit, sondern in Abhängigkeit von Vielfachen p der Halbwertszeit mit $t = p \cdot \tau$ angegeben wird. Daraus resultiert Gleichung (Gl. 93.3):

$$A(p) = \frac{\left(2A_0 - B_0\right)^p \left(A_0 - B_0\right)}{\left[\left(2A_0 - B_0\right)^p - B_0 A_0^{p-1}\right]} \quad \textit{(Gl. 93.3)}$$

Außerdem kann ein Reaktionsfortschritt γ% berechnet werden, der in Abhängigkeit von Vielfachen p der Halbwertszeit angibt, zu wieviel Prozent die Reaktion bereits abgelaufen ist, was in Gleichung (Gl. 93.4) gezeigt ist:

$$\gamma\%(p) = 100\% \cdot \frac{\left[\left(2A_0 - B_0\right)^p - A_0^p\right]}{\left[\left(2A_0 - B_0\right)^p - B_0 A_0^{p-1}\right]} \quad \textit{(Gl. 93.4)}$$

Mehrparametrische Iteration des Konzentrationsverlaufs und Bestimmung von τ

Wie zuvor schon erwähnt, zeigt die Kurve $y_i=f(t_i)$ besonders für größere t_i Werte kein streng lineares Verhalten mehr, sodaß $y_i=f(t_i)=k\cdot t_i$ eine relativ schlechte Näherung liefert. Daher bietet sich für $f(t_i)$ ein Polynom als Anpassungsfunktion für y_i an, wobei nicht mehr der Parameter k als Geschwindigkeitskonstante angegeben wird. Es werden statt dessen Polynomkoeffizienten ermittelt, die den Verlauf der A(t) Funktion beschreiben. Aus dem gefitteten Polynom und der Funktion y_i läßt sich ebenfalls eine Halbwertszeit berechnen. Damit τ aus y_i und dem Polynom noch mit einer geschlossenen Formel berechnet werden kann, werden hier beispielhaft nur die Polynome zweiten und dritten Grades eingeführt, denn effektiv müssen nach Umstellen der Formel $y=f(t_i)$ die Nullstellen eines Polynoms zweiten bzw. dritten Grades bestimmt werden. Das ist analytisch und geschlossen im ersten Fall einfach nach der p,q-Formel und im letzten Fall nach den Kardanischen Formeln (nachzulesen u.a. in [200]) möglich.

Da der Term y_i von Reaktionsmechanismus zu Reaktionsmechanismus variiert, muß die Formel für τ in jedem Einzelfall entsprechend der jeweiligen Kinetik individuell berechnet werden. Die folgenden Formeln sollen daher auch als Vorgaben für die allgemeine Herangehensweise gelten.
Zur Berechnung von τ sind außerdem wieder die zwei Spezialfälle zu unterscheiden, die einmal von der Kinetik der Konzentrationsabnhame des Eduktes **A** oder von der Kinetik der Konzentrationszunahme des Produktes **P** ausgehen, was sich in verschiedenen y_i-Termen äußert.

Kinetische Formeln und Berechnungen von τ nach der Kinetik des entstehenden Produktes P

Zunächst sollen die Formeln entwickelt werden, die die Kinetik der Konzentrationszunahme des Produktes **P** beschreiben. Auch hier muß der y_i Term individuell angepaßt werden.
Da die einzige in dieser Dissertation dargestellte und diskutierte erfolgreich verlaufende Reaktion mit einem ebenfalls in Lösung entstehenden Produkt **P** die Bildung eines Disulfids **P** durch die Oxidation eines Thiols **A** durch Brom ist, wird dieser kinetische Sonderfall hier mathematisch erläutert.
Zudem kann in den vorgestellten Reaktionen unter den gegebenen Bedingungen der indirekten UV-Analyse, wie später noch diskutiert wird, eine S_N2-Reaktion des Thiols A mit den bromierten CNTs bei RT und den vorliegenden Reaktionszeiten von 2 h bis 8,5 h offenbar ausgeschlossen werden, sodaß nur die Kinetik der Redoxreaktion für die UV-Analyse betrachtet zu werden braucht.

Die chemische Reaktionsgleichung für die Oxidation eines Thiols durch Brom zum Disulfid lautet:

$$2RSH + Br_2 \rightarrow 2HBr + RSSR \quad \textit{(Gl. 94.1)}$$

Die Zwischenschritte sind , wie aus der organischen Chemie bekannt [201]:

$$RSH + Br_2 \rightarrow RSBr + HBr \quad \textit{(Gl. 94.2)}$$
$$RSBr + RSH \rightarrow RSSR + HBr \quad \textit{(Gl. 94.3)}$$

Die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme des Disulfidproduktes **P** mit der Geschwindigkeitskonstanten k kann daher wie folgt postuliert werden:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{2}\cdot k \cdot A(t)\cdot c_{Br_2}(t) = \frac{1}{2}\cdot k \cdot [A_0 - 2P(t)][B_0 - P(t)] \quad \textit{(Gl. 94.4)}$$

Dabei ist $c_{Br2}(t)$ die momentane Stoffmengenkonzentration des noch vorhandenen elementaren Broms. Nach Integration ergibt sich zunächst die einparametrische Zeitabhängigkeit der Konzentration von **P** nach (Gl. 95.1) zu:

$$P(t) = \frac{A_0}{2} \cdot \left[1 - \frac{2B_0 - A_0}{2B_0 e^{-\frac{1}{2} \cdot kt(A_0 - 2B_0)} - A_0} \right] = \frac{A_0 B_0 \left(e^{-\frac{1}{2} kt(A_0 - 2B_0)} - 1 \right)}{2B_0 e^{-\frac{1}{2} kt(A_0 - 2B_0)} - A_0} \quad \textit{(Gl. 95.1)}$$

Es muß immer das Eduktthiol im Überschuß vorhanden sein, damit die Reaktion als beendet betrachtet werden kann, und trotzdem noch Edukt vorhanden ist. Daher gilt für die Formeln hier (Gl. 95.2):

$$A_0 > 2B_0 \quad \textit{(Gl. 95.2)}$$

Analog zu Gleichung (Gl. 92.5) läßt sich daraus die Funktion y_i nach (Gl. 95.3) ableiten:

$$y_i = \frac{2}{2B_0 - A_0} \cdot \ln\left[\frac{A_0}{B_0} \cdot \frac{B_0 - P(t_i)}{A_0 - 2P(t_i)} \right] \quad \textit{(Gl. 95.3)}$$

Nach $y_i = f(t_i) = k \cdot t_i$ wäre auch hier im Fall der einparametrischen Iteration k zu berechnen nach (Vgl. S. 92 ff):

$$k = \frac{dy_i}{dt_i} \quad \textit{(Gl. 95.4)}$$

Ebenso wäre im Fall der einparametrischen Iteration mit k die Halbwertszeit τ mit $P(\tau) = ½ \cdot B_0$ berechenbar nach:

$$\tau = \frac{2}{k(2B_0 - A_0)} \ln\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{A_0}{A_0 - B_0} \right); s_\tau = \tau \cdot \frac{s_k}{k} \quad \textit{(Gl. 95.5)}$$

Analog zu Gleichung (Gl. 93.3) lautet die Abhängigkeit von **P(t)** von der Anzahl p der vergangenen Halbwertszeiten $t = p \cdot \tau$:

$$P(p) = \frac{B_0}{2} \cdot \left[\frac{A_0^p - (A_0 - B_0)^p 2^p}{B_0 A_0^{p-1} - (A_0 - B_0)^p \cdot 2^{p-1}} \right] \quad \textit{(Gl. 95.6)}$$

Analog zu Gleichung (Gl. 93.4) läßt sich ebenso der Reaktionsfortschritt γ% in Prozent berechnen:

$$\gamma\%(p) = 100\% \cdot \frac{1}{B_0} \cdot P(p) \quad \textit{(Gl. 95.7)}$$

Um die mehrparametrische Iteration nun Schritt für Schritt zu verdeutlichen, wird der Exponentialterm in (Gl. 95.1) mit zwei neuen für die Berechnung der Halbwertszeiten wichtigen Termen $T_{10}(t)$ und $T_{11}(t)$ verkürzt geschrieben:

$$e^{-\frac{1}{2} kt(A_0 - 2B_0)} = e^{\frac{1}{2} kt(2B_0 - A_0)} = e^{T_{10}(t)} \quad \textit{mit} \quad T_{10}(t) = \frac{1}{2}(2B_0 - A_0) \cdot T_{11}(t) \quad \textit{(Gl. 95.8)}$$

Im einparametrischen Fall ist demnach :

$$T_{11}(t_i) = k \cdot t_i = y_i \quad und \quad \frac{dT_{11}(t)}{dt} = k \quad (Gl.\ 96.1)$$

Mit Hilfe des Terms $T_{11}(t)$ läßt sich die Differentialgleichung (Gl. 94.4) im allgemeinen Fall für mehrparametrische Iterationen auch folgendermaßen schreiben:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{2} \cdot (P(t) - B_0) \cdot (2P(t) - A_0) \cdot \frac{dT_{11}(t)}{dt} \quad (Gl.\ 96.2)$$

Der zu iterierende Term ist nun $T_{11}(t)$ nach (Gl. 96.3), d.h. die Parameter a, b und c werden (mittels eines Programms wie z.B. auch EXCEL) variiert, bis am Optimum (siehe Bedingung (Gl. 92.2)) innerhalb der statistischen Schwankungen gilt $P(t) \approx P(T_{11}(t))$:

$$T_{11}(t) = a \cdot t^3 + b \cdot t^2 + c \cdot t \quad (Gl.\ 96.3)$$

Wenn die Zeit t praktischerweise in Stunden [h] gemessen wird, dann gelten für die Polynomkoeffizienten die physikalischen Einheiten von $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}]$ für a, $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}]$ für b und $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$ für c, denn $T_{11}(t)$ wird in $[l \cdot mol^{-1}]$ angegeben.

Bei Benutzung eines Polynoms zweiter Ordnung ist a = 0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$.
Es hat sich gezeigt, daß in jedem Fall eine Iteration ohne ein additives konstantes Element $d \neq 0\ l \cdot mol^{-1}$ im Term $T_{11}(t)$ vorgenommen werden muß, sodaß $T_{11}(t=0\ s)=0\ l \cdot mol^{-1}$ in jedem Fall als bekannter Punkt vorausgesetzt wird.

Unter Beachtung der Gleichungen (Gl. 95.5) und (Gl. 96.1) und unter Einführung eines neuen nur von A_0 und B_0 abhängigen Terms $T_{12}(A_0,B_0)$ ist nun die Halbwertszeit τ nach den Iterationen die Zeit, für die unter Verwendung des steigenden c(t)-Verlaufs des Produktes **P** gilt (wenn $A_0 > 2B_0$) :

$$T_{11}(t = \tau) = \frac{2}{2B_0 - A_0} \ln\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{A_0}{A_0 - B_0}\right) = T_{12}(A_0, B_0) \quad (Gl.\ 96.4)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (Gl. 96.4) in Gleichung (Gl. 96.3) muß zur Bestimmung von τ nun die Lösung folgender allgemeiner Gleichung gefunden werden:

$$a \cdot \tau^3 + b \cdot \tau^2 + c \cdot \tau - T_{12}(A_0, B_0) = 0\,\frac{l}{mol} \quad (Gl.\ 96.5)$$

Wenn eine *quadratische Iteration* vorgenommen wird (a=0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$), dann berechnet sich die Halbwertszeit τ in [h] nach Gleichung (Gl. 96.6) zu:

$$\tau = \frac{1}{2b}\left[-c + \sqrt{c^2 + \frac{8b}{(2B_0 - A_0)} \ln\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{A_0}{A_0 - B_0}\right)}\right] \quad (Gl.\ 96.6)$$

Für die Berechnung von τ nach einer *kubischen Iteration* ($a \neq 0\ l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$) müssen zwei weitere Terme $T_{13}(a,b,c,A_0,B_0)$ und $T_{14}(a,b,c)$ eingeführt werden mit:

$$T_{13}(a,b,c,A_0,B_0) = 2b^3 - 9abc - 27a^2 T_{12}(A_0,B_0) \quad und \quad T_{14}(a,b,c) = 4\left(3ac - b^2\right)^3 \quad (Gl.\ 96.7)$$

Weiter muß eine Fallunterscheidung betrachtet werden. Wenn gilt $T_{13}(a,b,c,A_0,B_0) > -T_{14}(a,b,c)$, dann ist τ nach Gleichung (Gl. 97.1):

$$\tau = \frac{1}{3a} \cdot \sqrt[3]{\frac{1}{2}} \cdot \left[-b\sqrt[3]{2} + \sqrt[3]{-T_{13} + \sqrt{T_{13}^2 + T_{14}}} + \sqrt[3]{-T_{13} - \sqrt{T_{13}^2 + T_{14}}} \right] \quad \textit{(Gl. 97.1)}$$

Wenn gilt $T_{13}(a,b,c,A_0,B_0) < -T_{14}(a,b,c)$, dann ist τ nach Gleichung (Gl. 97.2) diejenige der drei möglichen Lösungen unter Benutzung der weiteren Parameter α und z, welche ein sinnvolles τ ergibt mit $\tau > 0$ h und $\tau \leq t_{max}$ mit t_{max} als Zeit des letzten gemessenen Datenpunktes :

$$\tau_{1,2,3} = \frac{1}{3a} \cdot \sqrt[6]{\frac{1}{4}} \cdot \left[-b\sqrt[6]{4} + 2z\sqrt[6]{-T_{14}} \cdot \cos\left(\alpha + \frac{1}{3}\arccos\left(-\frac{T_{13}}{\sqrt{-T_{14}}} \right) \right) \right] \quad \textit{(Gl. 97.2)}$$

Mit den drei Möglichkeiten für α und z $(\alpha_{1,2} = \pm 60^o \wedge z_{1,2} = -1) \vee (\alpha_3 = 0^o \wedge z_3 = 1)$.
Falls wie für (Gl. 97.2) gilt $T_{13}(a,b,c,A_0,B_0) < -T_{14}(a,b,c)$, aber stattdessen für das Argument der Arcussinusfunktion in (Gl. 97.2) die Einschränkung $-\pi/2 < (-T_{13})/\mathrm{sqr}(-T_{14}) < \pi/2$ nicht gilt, dann muß statt Gleichung (Gl. 97.2) Gleichung (Gl. 97.3) benutzt werden, aber nur wenn gilt $(-1/9)*(b/a)^2+(c/3a) < 0$ h^2. Außerdem gelte $p=(-1/9)*(b/a)^2+(c/(3a))$ und $q=(b^3/(27a^3))-(1/6)*(bc/a^2)-(T_{12}/(2a))$. Damit ist τ nach Gleichung (Gl. 97.3):

$$\tau = -2\sqrt{-p} \cdot \frac{1}{\sin\left(2\arctan\left(\sqrt[3]{\tan\left(\frac{1}{2}\arcsin\left(\frac{\sqrt{-p^3}}{q} \right) \right)} \right) \right)} - \frac{b}{3a} \quad \textit{(Gl. 97.3)}$$

Kinetische Formeln und Berechnungen von τ nach der Kinetik des verbrauchten Eduktes A

Die hier besprochenen Formeln gelten wiederum nicht nur speziell für den Fall der Reaktion des Thiols in Lösung zum Disulfid in Lösung, sondern auch und vor allem für alle anderen Oberflächenreaktionen, bei denen die Konzentration des Eduktes A nach Gleichung (Gl. 92.1) wegen der Kinetik nach Gleichung (Gl. 91.2) abnimmt. Die bisher dazu besprochenen mathematischen Grundlagen bleiben bestehen, da aber A(t) nach (Gl. 92.1) nun als Basis für die Berechnungen fungiert, werden hier die Unterschiede dargestellt. Analog zu Gleichung (Gl. 95.8) wird der Exponentialterm in (Gl. 92.1) umgeschrieben in:

$$e^{-kt(A_0-B_0)} = e^{kt(B_0-A_0)} = e^{T_{10}(t)} \quad \textit{mit} \quad T_{10}(t) = (B_0 - A_0) \cdot T_{11}(t) \quad \textit{(Gl. 97.4)}$$

Für $T_{11}(t)$ gilt weiterhin allgemein (Gl. 96.3). Die Differentialgleichung (Gl. 91.2) kann entsprechend wie (Gl. 96.2) in Abhängigkeit von $T_{11}(t)$ dargestellt werden:

$$\frac{dA(t)}{dt} = -A(t) \cdot [B_0 - A_0 + A(t)] \cdot \frac{dT_{11}(t)}{dt} \quad \textit{(Gl. 97.5)}$$

Der Term $T_{12}(A_0, B_0)$ wird hier nicht mehr nach (Gl. 96.4), sondern wegen der anderen Kinetik nach der folgenden Gleichung (Gl. 97.6) bestimmt:

$$T_{11}(t = \tau) = \frac{1}{A_0 - B_0} \cdot \ln\left(\frac{2A_0 - B_0}{A_0} \right) = T_{12}(A_0, B_0) \quad \textit{(Gl. 97.6)}$$

Entsprechend dem Ziel, τ als eine Lösung von Gleichung (Gl. 96.5) zu finden, sind folgende Formeln anzuwenden.

Wenn eine *quadratische Iteration* vorgenommen wird (a = 0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$), dann ist die Halbwertszeit τ in [h] nach Gleichung (Gl. 98.1) diejenige der beiden möglichen Lösungen, welche ein sinnvolles τ ergibt mit $\tau > 0$ h und $\tau \leq t_{max}$ mit t_{max} als Zeit des letzten gemessenen Datenpunktes :

$$\tau_{1,2} = -\frac{1}{2b}\left(c \pm \sqrt{c^2 + \frac{4b}{A_0 - B_0} \cdot \ln\left(\frac{2A_0 - B_0}{A_0} \right)} \right) \quad \textit{(Gl. 98.1)}$$

Bei Benutzung einer *kubischen Iteration* sind unter Verwendung von $T_{12}(A_0,B_0)$ nach (Gl. 97.6) ebenso die Gleichungen (Gl. 96.7) bis (Gl. 97.3) zur Bestimmung der Halbwertszeit τ zu benutzen.

Für alle hier dargestellten Formeln und besonders für $T_{11}(t)$ gilt als Spezialfall, daß bei der einparametrischen Iteration a=0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$, b=0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$ und c=k wird.

Es zeigt sich ferner, daß je nach Kurvenverlauf von A(t) bzw. P(t) entweder die quadratische oder die kubische Iteration eine bessere Kurvenanpassung (Fitting) ergibt. Es muß auch darauf geachtet werden, daß für alle Zeitpunkte $t \geq 0$ h die gewählte iterierte Kurve nur positive Werte annimmt. Mit der Bedingung, daß die Iterationskurve $T_{11}(t)$ die Form nach Gleichung (Gl. 96.3) annimmt und daher in jedem Fall gilt $T_{11}(t=0\ h) = 0\ l \cdot mol^{-1}$, bedeutet das, daß die Funktion $T_{11}(t)$ für $t \geq 0$ h kein Minimum aufweisen darf und streng monoton steigend sein muß. Danach ist ebenfalls zu beurteilen, ob die quadratische oder kubische Kurvenanpassung vorzunehmen ist.

3.5.3. Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Vor der Messung der unbekannten funktionalisierten CNT-Probe muß der Extinktionskoeffizient ε_λ in $[l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$ des Analyten bei der Wellenlänge λ ermittelt werden. Wenn zwei Extinktionskoeffizienten bei zwei verschiedenen Wellenlängen desselben Analyten zu bestimmen sind, ist die folgende Prozedur eventuell zwei Mal durchzuführen mit jeweils vom zu erwartenden Extinktionskoeffizienten abhängigen Einwaagen an Analyt für die Stammlösung. Falls sich die Extinktionskoeffizienten und proportional dazu die Extinktionen nicht zu sehr unterscheiden, kann auch ein und dieselbe Verdünnungsreihe zur Messung beider Extinktionskoeffizienten benutzt werden, indem jede Standardlösung bei beiden Wellenlängen vermessen wird. Es wird bei allen hier angegebenen Messungen von einem Küvettendurchmesser von d = 1,0000 cm ausgegangen. Da die Messungen im UV-Bereich vorgenommen werden, sind spezielle Quarzglasküvetten zu benutzen. Alle Messungen werden in einem Zweistrahl-UV-Spektrometer gegen das Lösungsmittel als Referenz durchgeführt.

3.5.3.1. Arbeitsanweisung zur externen Kalibrierung

Zur Ermittlung des Extinktionskoeffizienten wird eine Konzentrationsreihe hergestellt mit ansteigenden und bekannten Stoffmengenkonzentrationen des Analyten. Aufgrund des Lambert-Beer Gesetzes $E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$ ist die Extinktion E_λ bei gegebener Wellenlänge λ und konstantem Küvettendurchmesser d proportional der Konzentration. Der Extinktionskoeffizient ist dabei der Proportionalitätsfaktor. Es wird eine Stammlösung hergestellt, welche durch geeignetes Verdünnen zu einer Kalibrierstammlösung führt. Das Volumen der Kalibrierstammlösung muß 50,00 ml betragen, damit genügend Lösung für die zehn Standardlösungen vorhanden ist. Die Standardlösungen werden letztenendes durch Verdünnen von Aliquoten der Kalibrierstammlösung erhalten. Die so dargestellten Standardlösungen werden dann vermessen. Um die Einwaage an Analyt für die Stammlösung und die Verdünnungen und Aliquote geeignet zu wählen, müssen folgende Vorberechnungen angestellt werden, denn die zehn Messungen der Standardlösungen müssen Extinktionen im Bereich von etwa E = 0,09 bis maximal E = 1,20 ergeben. Außerdem müssen die Verdünnungsfaktoren so berechnet und optimiert werden, daß die jeweiligen Verdünnungen mit den üblichen Vollpipetten und Meßkolben realisiert werden können. Eventuell muß über mehrere Stufen verdünnt werden. Dazu muß vorher der Extinktionskoeffizient grob bekannt sein. Vor der genauen Messung von ε_λ muß daher eine einfache Einpunktkalibrierung erfolgen, d.h. man stellt eine Stammlösung des Analyten her und verdünnt sie, bis eine Lösung mit einer Extinktion zwischen E = 0,1 und E = 1,0 erhalten wird. Nach dem o. a. Lambert-Beerschen Gesetz wird daraus ε_λ als Richtwert bestimmt.

Das Volumen der Stammlösung V_{St} in [l] sollte etwa 0,01000 l , 0,02000 l oder 0,02500 l betragen. Ist die Einwaage des Analyten für die Stammlösung m_A und dessen Molmasse M_A, so errechnet sich der Verdünnungsfaktor zur Herstellung der Kalibrierstammlösung aus der Stammlösung f_K nach Gleichung (Gl. 99.1) zu:

$$f_K = \frac{m_A \varepsilon_\lambda d}{2 M_A V_{St}} > 1 \quad \textit{(Gl. 99.1)}$$

Durch Umstellen von Gleichung (Gl. 99.1) errechnet sich die nötige optimale Einwaage des Analyten m_A für einen bestimmten gewählten Verdünnungsfaktor f_K nach Gleichung (Gl. 99.2) zu:

$$m_A = \frac{2 f M_A V_{St}}{\varepsilon_\lambda d} \quad \textit{(Gl. 99.2)}$$

Die genaue Darstellung der Stammlösungen der einzelnen Analyten mit den vorgenommenen Einwaagen und Verdünnungen und Lösungsmitteln ist tabellarisch in Kap. 3.5.3.2. dargestellt.
Zur Darstellung der Standardlösungen werden Aliquote der 50,00 ml Kalibrierstammlösung auf je 10,00 ml verdünnt. Dazu nimmt man von der Kalibrierstammlösung jeweils mit Vollpipetten 0,500 ml, 1,00 ml, 2,00 ml, 2,50 ml, 3,00 ml, 3,50 ml, 4,00 ml, 4,50 ml, 5,00 ml, 6,00 ml ab und füllt in einem 10,00 ml Meßkolben mit Lösungsmittel auf. Die Konzentrationen der n Standardlösungen mit i=1 bis i=n (in diesem Fall n=10) entsprechen damit 1/20, 1/10, 1/5, ¼, 3/10, 7/20, 2/5, 9/20, ½ und 3/5 der Konzentration der Kalibrierstammlösung. Die letztgenannten Zahlen stellen die Verdünnungsfaktoren $f_{S,i}$ mit $f_{S,i} < 1$ dar. Die Konzentration c_i einer Standardlösung i errechnet sich nach Gleichung (Gl. 100.1) zu:

$$c_i = \frac{m_A f_{S,i}}{M_A V_{St} f_K} \quad \textit{(Gl. 100.1)}$$

Nach der Theorie der linearen Regression und einem bekannten Achsenschnittpunkt von E(0 mol/l)=0 ergibt sich der Extinktionskoeffizient nach (Gl. 100.2) zu (d = Küvettendurchmesser):

$$\varepsilon_\lambda = \frac{1}{d} \cdot \frac{dE_\lambda(c)}{dc} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(E_{\lambda,i} \cdot c_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} c_i^2} \quad \textit{(Gl. 100.2)}$$

Die Standardabweichung des Extinktionskoeffizienten s_ε errechnet sich zu:

$$s_\varepsilon = \pm \frac{1}{d} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(E_{\lambda,i} - \varepsilon_\lambda \cdot c_i \cdot d\right)^2}{n\left(\sum_{i=1}^{n} c_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} c_i\right)^2}} \quad \textit{(Gl. 100.3)}$$

3.5.3.2. Auflistung aller Extinktionskoeffizienten und Selektivitäten der Reagenzien

In diesem Unterkapitel werden die Extinktionskoeffizienten aller benutzen Reagenzien inklusive der Lösungsmittel und Meßwellenlängen aufgelistet. Zusätzlich wird tabellarisch angegeben, wie die einzelnen Stammlösungen für die externe Kalibrierung genau hergestellt worden sind, um diesen Schritt genau nachvolziehen zu können. Weiterhin sind einige Analyten angegeben, die in den in dieser Dissertation vorgestellten Experimenten zwar nicht benutzt werden, jedoch als Variante, Ersatz oder Erweiterung in Folgeexperimenten eingesetzt werden können, sodaß die Angabe von deren Extinktionkoeffizienten von Nutzen sein kann. Die Felder mit jenen Analyten sind in den folgenden Tabellen rot markiert.

In der folgenden Tabelle Tab. 10 werden die Herstellungen der Stammlösungen dargestellt, in Tabelle Tab. 11 sind die Extinktionskoeffizienten, Meßwellenlängen und Lösungsmittel aufgelistet.

Reagenz	**Einwaage in Meßkolben → Stammlösung**	**Verdünnungsfaktor f_K**	**Verdünnungsreihe**
DMAP	136,5 mg auf 25,00 ml	500	1,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 1,00 ml auf 50,00 ml
4-Trifluormethylbenzoylchlorid / Triethylamin	196,1 mg + 1,0 ml Triethylamin auf 20,00 ml	500	1,00 ml Stammlsg. auf 100,0 ml → 10,00 ml auf 50,00 ml
4-Nitrophenol (λ=312,0 nm)	167,8 mg auf 20,00 ml	333,3	1,50 ml Stammlsg. auf 10,00 ml →1,00 ml auf 50,00 ml
4-Nitrophenol (λ=390,0 nm)	167,8 mg auf 20,00 ml	10	5,00 ml auf 50,00 ml
*Natrium-4-Nitrophenolatdihydrat **(29)***	123,6 mg auf 25,00 ml	100	5,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 1,00 ml auf 50,00 ml
4-Trifluormethylbenzaldehyd	182,3 mg auf 20,00 ml	400	2,50 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 0,500 ml auf 50,00 ml
*4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol **(27)** +Triethylamin*	57,5 mg + 1,00 ml Triethylamin auf 20,00 ml	41,67	1,20 ml auf 50,00 ml
*Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid **(18)** +Triethylamin*	37,1 mg + 1,00 ml Triethylamin auf 20,00 ml	33,33	1,50 ml auf 50,00 ml
*1-Naphthalinmethanthiol **(13)** +Triethylamin (λ=284,5 nm)*	266,7 mg + 0,27ml Triethylamin auf 10,00 ml	500	2,00 ml Stammlösung auf 10,00 ml → 0,500 ml auf 50,00 ml
*1-Naphthalinmethanthiol **(13)** +Triethylamin (λ=287,5 nm)*	246,0 mg + 0,30ml Triethylamin auf 10,00 ml	500	2,00 ml Stammlösung auf 10,00 ml → 0,500 ml auf 50,00 ml
*Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid **(16)** +Triethylamin*	217,3 mg + 0,30ml Triethylamin auf 100,0 ml	50	1,00 ml Stammlösung auf 50,00 ml
*3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)***	351,2 mg auf 25,00 ml	500	1,00 ml Stammlsg. auf 20,00 ml → 2,00 ml auf 50,00 ml
*(±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzoesäure-N,N-Diethylamid **(34)***	121,7 mg auf 25,00 ml	50	1,00 ml Stammlsg. auf 50,00 ml
9-Methylanthracen+DIPEA	232,8 mg + 0,2 ml DIPEA auf 10,00 ml	500	2,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 0,50ml auf 50,00 ml

Tab. 10 (Anfang) : Genaue Darstellungen der Stammlösungen der benutzten Reagenzien zur externen Kalibrierung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. **Rot** : Nur gemessen, nicht in Reaktion benutzt.

Reagenz	Einwaage in Meßkolben → Stammlösung	Verdünnungsfaktor f_K	Verdünnungsreihe
*9-Anthracenmethanthiol**(3)*** *+DIPEA*	255,2 mg + 0,20 ml DIPEA auf 10,00 ml	500	2,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 0,50ml auf 50,00 ml
*4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid**(31)***	200,5 mg auf 20,00 ml	100	0,50 ml auf 50,00 ml
Ferrocencarbaldehyd	266,2 mg auf 20,00 ml	200	0,50 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 5,00ml auf 50,00 ml
Ferrocenoylchlorid + Triethylamin	77,2 mg + 1,00 ml Triethylamin auf 20,00 ml	50	2,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 5,00ml auf 50,00 ml
*3-Iodpropiophenon**(19)***	202,7 mg auf 25,00 ml	250	2,00 ml Stammlsg. auf 10,00 ml → 1,00ml auf 50,00 ml
1-Methylnaphthalin +DIPEA	188,9 mg + 0,20 ml DIPEA auf 10,00 ml	500	2,00 ml Stammlösung auf 10,00 ml → 0,500 ml auf 50,00 ml

Tab. 10 (Forts.) : Genaue Darstellungen der Stammlösungen der benutzten Reagenzien zur externen Kalibrierung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten. **Rot** : Nur gemessen, nicht in Reaktion benutzt.

Reagenz	Reagiert mit fkt. Gruppe (Ar=Aren, X=Halogen, R=Alkyl/H)	Lösungsmittel	λ [nm]	ε_λ [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
DMAP	-COOH	$CHCl_3$	270,0	21981±758
4-Trifluormethylbenzoylchlorid + Triethylamin	-COOH -RCH_2OH/ RR'CHOH -ArOH*** - $R^1R^2R^3N$	$CHCl_3$ (alkoholfrei!)	242,5	19412±596
4-Nitrophenol	-ArO^- *	CH_3OH	312	11050±29
4-Nitrophenol	-ArO^- *	CH_3OH	390	149,6±5,5
*Natrium-4-Nitrophenolatdihydrat **(29)***	-COOH	CH_3OH	312	7636±512
*Natrium-4-Nitrophenolatdihydrat **(29)***	-COOH	CH_3OH	390	6292±1002
4-Trifluormethylbenzaldehyd	-NH_2	CH_3CN	237,5	15078±124
*4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol**(27)*** *+Triethylamin*	X_2 , O_2, H_2O_2, ROOH, C_{sp3}-X, RCOX	CH_3CN	289,7	8876±65
*4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol**(27)*** *+Triethylamin*	X_2 , O_2, H_2O_2, ROOH, C_{sp3}-X, RCOX	CH_3CN	292,7	8196±58
*Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid**(18)*** *+Triethylamin*	Oxidationsprodukt von **(27)**	CH_3CN	289,7	18974±58

***CNT-Probe muß vorher mit $NaOH_{(aq)}$ 24h gerührt (Deprotonierungen), dann abgesaugt, pH- neutral gewaschen und getrocknet werden.

Tab. 11 (Anfang) : Extinktionskoeffizienten, Lösungsmittel, Meßwellenlänge und Selektivitäten der benutzten Reagenzien. **Rot** : Nur gemessen, nicht in Reaktion benutzt.

Reagenz	**Reagiert mit fkt. Gruppe (Ar=Aren, X=Halogen, R=Alkyl/H)**	**Lösungsmittel**	**λ [nm]**	**ε_λ [l·mol^{-1}·cm^{-1}]**
*Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid**(18)*** *+Triethylamin*	Oxidationsprodukt von **(27)**	CH_3CN	292,7	19826±55
*1-Naphthalinmethanthiol**(13)*** *+Triethylamin*	X_2 , O_2, H_2O_2, ROOH, C_{sp3}-X, RCOX	CH_3CN	284,5	7672±36
*1-Naphthalinmethanthiol**(13)*** *+Triethylamin*	X_2 , O_2, H_2O_2, ROOH, C_{sp3}-X, RCOX	CH_3CN	287,5	6822±11
*Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid**(16)*** *+Triethylamin*	Oxidationsprodukt von **(13)**	CH_3CN	284,5	15740±157
*Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid**(16)*** *+Triethylamin*	Oxidationsprodukt von **(13)**	CH_3CN	287,5	16868±161
*3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)***	X_2 außer I_2	$CHCl_3$	241,5	13011±188
*3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)***	X_2 außer I_2	$CHCl_3$	243,5	13681±164
*(±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzoesäure-N,N-Diethylamid**(34)***	Produkt aus **(33)** + Br_2	$CHCl_3$	241,5	6862±61
*(±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzoesäure-N,N-Diethylamid**(34)***	Produkt aus **(33)** + Br_2	$CHCl_3$	243,5	6586±50
9-Methylanthracen+DIPEA	Unreaktiv, nur Adsorption möglich	DMF	369,0	9191±52
*9-Anthracenmethanthiol**(3)*** *+DIPEA*	X_2 , O_2, H_2O_2, ROOH, C_{sp3}-X, RCOX	DMF	373,0	9624±230
*4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid **(31)***	Unreaktiv, nur Adsorption möglich	$CHCl_3$	242,5	4507±42
Ferrocencarbaldehyd	$-NH_2$	CH_3CN	269,0	6888±39
Ferrocenoylchlorid +Triethylamin	-COOH $-RCH_2OH$/ RR‘CHOH -ArOH*** $-R^1R^2R^3N$	CH_3CN	265,5	6154±72
*3-Iodpropiophenon **(19)***	R-SH, R-NR‘(R‘‘), $R\text{-}O^-$, $R\text{-}S^-$, $R\text{-}NH_2$ **	CH_3CN	242,5	14096±147
1-Methylnaphthalin +DIPEA	Unreaktiv, nur Adsorption möglich	CH_3CN	282,0	6940±250

******Dies sind nur die Reaktivitäten, wie sie aus den homogenen Reaktionen in der flüssigen Phase bekannt sind. Unter den hier noch gezeigten Bedingungen (RT) zeigt sich, daß **(19)** nicht mit nucleophiler funktioneller Gruppe an CNT reagiert (s. Kap. 4.5.6.).

*******Grundsätzlich sind auch Reaktionen mit den entsprechenden Schwefelderivaten möglich (Thiocarboxylate/Dithiocarboxylate/Thiole/Thiophenole)

Tab. 11 (Fortsetzung) : Extinktionskoeffizienten, Lösungsmittel, Meßwellenlängen und Selektivitäten der benutzten Reagenzien. **Rot** : Nur gemessen, nicht in Reaktion benutzt.

3.5.4. Quantitative Analyse der funktionalisierten CNTs durch Derivatisierung verfolgt mittels UV Spektrometrie

In diesem Abschnitt werden die bromierten und funktionalisierten MWCNTs analysiert, um den Gehalt an funktionellen Gruppen oder adsorbiertem Brom bzw. Sauerstoff in [mol/g] zu quantifizieren. Der Analysevorgang wird unterteilt in die Probenvorbereitung (Kap. 3.5.4.1.), welche vor allem zur korrekten Darstellung der Reaktionslösung dient, und die Durchführung der Reaktion inklusive der Entnahme der zu messenden Proben d.h. Reaktionslösungsaliquote, welche noch verdünnt werden müssen (Kap. 3.5.4.2.). Die Analyseergebnisse werden mit den kinetischen Parametern in Kapitel 3.5.4.3. vorgestellt. Da einige Reagenzien eine Trifluormethylgruppe enthalten, werden einige CNT-Materialien nach erfolgter Derivatisierung mittels XPS auf den Fluorgehalt untersucht, allerdings muß man dabei die höhere Nachweisgrenze der XPS gegenüber der angewandten UV-Spektrometrie beachten. Dies wird in Kapitel 3.5.5. diskutiert.
Zwei indirekte UV-Analysen werden separat von (Kap. 3.5.4.3.) besprochen, nämlich das eine Beispiel eines fehlgeschlagenen Versuchs zur UV-Spektrometrie unterstützten Darstellung eines Standardmaterials (Kap. 3.5.6.) und eine qualitative oder halbquantitative Analyse von bromierten CNTs im Hinblick auf adsorbiertes Brom bzw. allgemein Oxidationsäquivalente (Kap. 3.5.7.).

3.5.4.1. Proben- und Reaktionsvorbereitungen

Vor Beginn der quantitativ und kinetisch zu analysierenden Reaktion muß die Reaktionslösung mit dem gelösten Analyten hergestellt werden. Das erste zu verdünnende und zu messende Aliquot (Extinktion E_1) muß noch vor der Zugabe der CNT Probe erfolgen, erst dieser Probenzugabeschritt markiert den Zeitpunkt t_1=0,00 h. Die Menge an Analyt m_D in der Reaktionslösung muß zusammen mit der CNT Probeneinwaage m_C und dem Reaktionslösungsvolumen V_G aufeinander abgestimmt werden. Siehe dazu Kapitel 3.5.2.1. und Gleichungen (Gl. 85.1) und (Gl. 85.2). Da die Analytmasse bzw. die Masse des Derivatisierungsreagenzes m_D meist keine gut einwägbare Masse darstellt, muß auch hier eine Stammlösung hergestellt werden, welche geeignet verdünnt wird. Es wird am besten so verfahren, daß von jener Reaktionsstammlösung des Volumens V_{RS} [l], welche absolut m_{DS} Gramm Analyt der Molmasse M_D enthält, ein Teilvolumen V_{TRS} [l] abgenommen wird und in einen Schlifferlenmeyerkolben geeigneter Größe mit einem Magnetrührstäbchen pipettiert wird. Dazu wird dann noch ein Volumen V_{LM} [l] an reinem Lösungsmittel pipettiert, sodaß gilt:

$$V_{LM} + V_{TRS} = V_G \quad \textit{(Gl. 104.1)}$$

Dies ist nun die fertige Reaktionslösung, bei welcher für das nach Gleichung (Gl. 85.1) theoretisch optimal bestimmte m_D nach den praktischen Vorbereitungen hier weiterhin gelten muß:

$$m_D = \frac{V_{TRS}}{V_{RS}} \cdot m_{DS} \quad \Leftrightarrow \quad m_{DS} = m_D \cdot \frac{V_{RS}}{V_{TRS}} = m_D \cdot \frac{V_{RS}}{V_G - V_{LM}} \quad \textit{(Gl. 104.2)}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (Gl. 85.2) in Gleichung (Gl. 85.1) und dann in Gleichung (Gl. 104.2) erhält man einen geschlossenen Ausdruck für die optimale Analytmenge m_{DS} in der Reaktionsstammlösung nach Gleichung (Gl. 104.3):

$$m_{DS} = \frac{M_D E_{\max} f V_{RS}}{\varepsilon_\lambda d} \cdot \frac{V_G}{V_G - V_{LM}} \quad \textit{(Gl. 104.3)}$$

Der Erlenmeyerkolben mit der Reaktionslösung wird mit einem Plastikstopfen verschlossen und der Magnetrührer kurz eingeschaltet. Nach Homogenisierung wird der Rührer wieder ausgeschaltet und

die erste Probe nach der im folgenden Kapitel 3.5.4.2. beschriebenen Prozedur entnommen und analysiert.
Es ist anzumerken, daß theoretisch die präzise Analytmasse m_D nicht bekannt sein muß, denn durch diese erste Extinktionsmessung vor der CNT-Probenzugabe wird die tatsächliche Analytanfangskonzentration bestimmt. Die Einwaage einer vorher berechneten Menge m_D an Derivatisierungsreagenz ist nur notwendig, um letztlich abhängig vom Erwartungswert der Probenquantifizierung Extinktionen im Bereich zwischen E_{max} und E_{max} - ΔE messen zu können.

Nach Messung des ersten Probenaliquots wird der Erlenmeyerkolben verschlossen und der Rührer wieder eingeschaltet. Inzwischen wird ungefähr eine Masse m_C an CNT-Probe in ein Porzellanwägeschiffchen eingewogen und die Waage wird tariert. Das befüllte Wägeschiffchen wird entnommen und die CNT-Materialprobe in einem Schwung in die gerührte Reaktionslösung gegeben, welches der Anfangszeitpunkt t_1=0,00 h ist. Jener ist zu notieren, um die vergangene Zeitspanne an folgenden Meßpunkten zu ermitteln. Die folgenden Messungen sind nach der Arbeitsanweisung von Kapitel 3.5.2.5. durchzuführen.

Es ist besonders für eine möglichst genaue kinetische Untersuchung und damit spätere Berechnung von k bzw. a, b und c wichtig, in der Anfangszeit der Reaktion möglichst viele Meßpunkte zu generieren d. h. Aliquote aus der Reaktionslösung zur Verdünnung und Messung zu entnehmen, da der Betrag der Steigung dc/dt besonders im Anfangsstadium hoch ist und daher eine möglichst genaue Bestimmung von k oder a, b und c über die lineare, quadratische oder kubische Iteration (Kap. 3.5.2.2.) in diesem Bereich eher gewährleistet ist als zum Reaktionsende hin.
Wenn nur die Analyseergebnisse β der Quantifizierung von Interesse sind, ist die Anzahl n der Meßpunkte unerheblich. Wichtig sind in diesem Fall nur der erste und letzte Meßpunkt (E_1 und E_n), wobei sichergestellt sein muß, daß die Messung der letzten Extinktion E_n im Bereich (nahezu) konstanter Extinktion erfolgt.

Dieser Abschnitt 3.5.4.1. über die Reaktionsvorbereitungen soll nun zur besseren Nachvollziehbarkeit abgeschlossen werden mit einer tabellarischen Übersicht über die genauen Darstellungen der Reaktionsstammlösungen und Reaktionslösungen der vorgestellten Reaktionen (Tab. 12).

Reagenz und Rkt. Nr.	**CNT Probe**	**m_{DS} [g]**	**V_{RS} [l]**	**V_{TRS} [l]**	**V_{LM} [l]**	**V_G [l]**	**m_D [g]**
DMAP **Rkt. 1**	B2047	0,1305	0,1000	0,01500	0,01500	0,03000	0,0196
4NPONa *2H_2O **(29) Rkt. 16**	B2036	0,1043	0,1000	0,01000	0,09000	0,1000	0,0104
4NPONa *2H_2O **(29) Rkt. 2**	FC-CNT-COOH	0,1146	0,1000	0,01500	0,07500	0,1000	0,0172
4-CF_3-C_6H_4COCl+ 1,00 ml Triethylamin **Rkt. 3**	FC-CNT-COOH	0,1635	0,2500	0,02500	0,05000	0,07500	0,0164
4-CF_3-C_6H_4COCl+ 1,00 ml Triethylamin **Rkt. 5**	FC-CNT-PhOH	0,1635	0,2500	0,02500	0,05000	0,07500	0,0164
4-CF_3-C_6H_4COCl+ 1,00 ml Triethylamin **Rkt. 4**	FC-CNT-CH_2OH	0,1683	0,2500	0,02500	0,05000	0,07500	0,0168
4-CF_3-C_6H_4COCl+ 1,00 ml Triethylamin **Rkt. 6**	FC-CNT-$PhNH_2$	0,1734	0,1000	0,00500	0,07000	0,07500	0,0086
3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33) Rkt. 7**	Br2@CNTBr (Danach TKS)	0,6845	0,1000	0,02500	0,05000	0,07500	0,1711
3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33) Rkt. 8**	Br2@CNTBr (Ohne TKS)	0,6845	0,1000	0,02500	0,05000	0,07500	0,1711

Tab. 12 (Anfang) : Genaue Darstellungen der Reaktionsstammlösungen und Reaktionslösungen für die UV Spektrometrie unterstützten Quantifizierungen

Reagenz	CNT Probe	m_{DS} [g]	V_{RS} [l]	V_{TRS} [l]	V_{LM} [l]	V_G [l]	m_D [g]
3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)** **Rkt. 9**	Br_2@CNT	0,1836	0,1000	0,000500	0,06500	0,07000	0,0092
1-Methylnaphthalin **Rkt. 15**	Br2@CNTBr (Danach TKS)	0,1351	0,05000	0,00100	0,04900	0,05000	0,0027
1-Naphthalinmethanthiol**(13)** +1,0ml NEt_3 **Rkt.12**	B2036	0,1951	0,1000	0,00500	0,07000	0,07500	0,0098
1-Naphthalinmethanthiol**(13)** +1,0ml NEt_3 **Rkt.11**	Br_2@CNT	0,2583	0,05000	0,01500	0,07500	0,09000	0,0775
4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol**(27)** +1,0ml NEt_3 **Rkt.10**	Br2@CNTBr (Danach TKS)	0,0572	0,02000	0,01500	0,01500	0,03000	0,0429
Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid**(18)**+ 1,00 ml Triethylamin **Rkt.14**	Br2@CNTBr (Danach TKS)	0,0297	0,05000	0,01000	0,04000	0,05000	0,0059
4-Trifluormethyl-N-Isopropylbenzamid **(31)** **Rkt.13**	B2036	0,1180	0,05000	0,00500	0,04000	0,04500	0,0180
3-Iodpropiophenon **(19)** **Kap. 3.5.6.**	FC-CNT-PhO^-K^+	0,2888	0,1000	0,01000	0,06000	0,07000	0,0289

Tab. 12 (Fortsetzung) : Genaue Darstellungen der Reaktionsstammlösungen und Reaktionslösungen für die UV Spektrometrie unterstützten Quantifizierungen

3.5.4.2. Arbeitsanweisung zur Reaktionsdurchführung und Analyse

Nachdem gemäß Abschnitt 3.5.2.1. das erste Reaktionsaliquot verdünnt und gemessen worden ist und nach der Zugabe der Materialprobe werden nun in bestimmten Zeitabständen wiederum Aliquote entnommen. Vor einer Probenentnahme (etwa 1 Minute vorher) muß allerdings der Rührer ausgeschaltet werden, damit sich die suspendierten Feststoffteilchen während dieser Zeit ein wenig absetzen können. Ist dies geschehen, wird mit einer geeigneten Vollpipette oder auch einer Spritze, falls das Entnahmevolumen V_j kleiner als 0,50 ml ist, exakt das Volumen V_j von der Oberfläche des Reaktionsgemisches abgesaugt. In jenem Oberflächenbereich sollten nach dem teilweisen Sedimentieren kaum noch oder viel weniger suspendierte Teilchen vorhanden sein. Es hat sich gezeigt, daß eine minimale noch vorhandene Menge an suspendierten CNTs in dem direkt entnommenen Aliquot keinen störenden Einfluß mehr hat auf die Extinktionsmessungen erst recht nach weiterer Verdünnung des Aliquots. Nach Entnahme des Aliquots wird der Reaktionskolben wieder verschlossen und der Rührer sofort wieder eingeschaltet.
Bei Benutzung einer Vollpipette (z. B. 1,00 ml oder 0,500 ml) muß unbedingt darauf geachtet werden, daß zwar zuerst natürlich mehr Volumen als V_j hochgesaugt wird, jedoch muß das überschüssige Volumen bis auf die Pipettenmarkierung wieder direkt in die Reaktionslösung abgelassen werden, damit nicht nur genau V_j transferiert, sondern auch genau V_j aus der aktuellen Reaktionslösung entnommen worden ist. Die Flüssigkeit aus der Pipette wird am besten so abgelassen, daß die untere Pipettenöffnung gerade unter die Flüssigkeitsoberfläche taucht.

Dieses Aliquot des Volumens V_j muß nun mit dem Faktor f (siehe Gleichung (Gl. 85.2)) verdünnt werden, was unter Benutzung eines oder mehrerer geeigneter Meßkolben geschieht (z. B. 10,00 ml Meßkolben).
Die letzte Lösung am Ende dieser Verdünnungsreihe wird schließlich gegen das reine Lösungsmittel im Zweistrahlspektrometer bei einer oder zwei Wellenlängen vermessen.
Bei dieser Handhabung ist es sehr wichtig, vorher zu überprüfen, ob sich die CNT Probe im benutzten Lösungsmittel wirklich nur suspendieren läßt und eine wenn auch partielle Sedimentation ohne Rühren binnen etwa einer Minute stattfindet.
Ist dies nicht der Fall, wie z. B. wie überprüft bei vorher mit Triethylamin deprotoniertem und dann getrocknetem B2020 in Acetonitril, welches eine stabile und recht viskose schwarze Dispersion bildet, kann man vor Reaktionsbeginn eine kleine Glasfaserextraktionshülle permanent in das Reaktionsgefäß platzieren, sodaß sie etwa zur Hälfte bis ¾ mit Lösung gefüllt ist. Die Aliquote des Volumens V_j werden dann ohne Unterbrechung des Rührvorganges direkt aus dieser Extraktionshülle entnommen, welche damit filtrierte Reaktionslösung enthält. Ein Nachteil dieses Aufbaus ist, daß zur Reaktionskinetik die Diffusion des oder der gelösten Analyten durch die Glasfaserextraktionshülle hinzukommt. Durch die dadurch verursachte zeitliche Verzögerung entspricht die Konzentration in der Hülse nicht der der Konzentration in der Reaktionslösung zum selben Zeitpunkt. Der zeitliche Konzentrationsverlauf in der Extraktionshülse hinkt dem in der Reaktionslösung hinterher. Bestenfalls ist diese zeitliche Verzögerung konstant, sodaß jene in einem Vorexperiment mit Analyt ohne CNT Probe und einem Aufnehmen beider Konzentrationsverläufe gegen die Zeit (Analytzugabe zur Außenlösung nach Einhängen der Extraktionshülse; Konzentrationsverlauf außen: konstant, innen: nähert sich asymptotisch dem Außenwert an). In jenem Fall der konstanten zeitlichen Verzögerung, was eine Vereinfachung unter der Annahme einer Konzentrationsunabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit ist, braucht die gemessene c=f(t) Kurve nur parallel der t-Achse (x-Achse) um den konstanten Betrag $t_{Diffusion}$ gegen t=0 h verschoben zu werden.
Ansonsten können keine verläßlichen kinetischen Daten ermittelt werden. Eine Quantifizierung ist jedoch dennoch möglich, wenn bei Reaktionsende zuzüglich der Zeit $t_{Diffusion}$ Innen- und Außenkonzentration gleich und zeitlich konstant sind.

Für die Quantifizierungen unter Verwendung von Thiolen (Mercaptanen) ist Folgendes wichtig. Da Thiole oxidationsempfindlich sind und dies bereits in Substanz oder in Lösung und besonders im basischen Medium an Luft zu beobachten ist, sollte man erstens die Extinktionskoeffizienten (d. h. bei den beiden Wellenlängen der Absorptionsmaxima des Thiols und des Disulfids) unmittelbar nach der Synthese des Thiols mittels externer Kalibrierung ermitteln. Eine Lagerung des Thiols unter Schutzgas ist anzuraten, aber aus folgendem Grund für die UV-Spektrometrie-unterstützte Quantifizierung und Analyse nicht unbedingt nötig. Da gleich nach der Synthese des reinen Thiols insgesamt vier Extinktionskoeffizienten gemessen wurden, d. h. vom Thiol und vom Oxidationsprodukt Disulfid jeweils zwei, waren so die Werte für das zunächst saubere Thiol erhältlich, dem ein Anteil von w=0% Disulfid als Verunreinigung durch Oxidation zugeteilt wird.
Wird das Thiol nach längerer Standzeit an Luft benutzt, so ist bei der Reaktion mit einer bromierten oder mit Sauerstoff adsorbierten CNT nur die c=f(t)-Kurve des sich bildenden Disulfids dahingehend zu korrigieren, daß von allen primär gemessenen Konzentrationen ein konstanter Konzentrationswert abzuziehen ist, nämlich der der Disulfidkonzentration im Ausgangsthiol, also der $c_{Disulfid}(t = 0{,}00\ h)$-Wert der unkorrigierten Kurve. Die c=f(t)-Kurve des Thiols braucht dann nicht verändert zu werden, da durch die erste Extinktionsmessung die tatsächliche Anfangskonzentration des Thiols errechnet wird, auch wenn die Masse des reinen vorhandenen Thiols etwas kleiner als die Einwaage des bereits teilweise durch das Disulfid verunreinigten Thiolreagenzes ist.
Allerdings muß die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, Argon) verlaufen, d. h. man arbeitet mit einer Schlenkapparatur und einem Gummiseptum mit aufgesetztem Ballon mit Schutzgas. Die Aliquote (z. B. 0,25 ml) werden mit einer 1,00 ml Spritze entnommen.

3.5.4.3. Ergebnisse der quantitativen Analysen

Die Ergebnisse der Analysen, wie sie in Kap. 3.5.1. in Abb. 74 bereits vorgestellt worden sind, werden hier zunächst tabellarisch in Tab. 13 und Tab. 14 mit allen Werten aufgeführt. Die Grafiken und Kurven c=f(t) mit den korrigierten und unkorrigierten Kurvenverläufen sowie den iterierten Kurven zum Vergleich sind extra im Unterkapitel 3.5.4.4. gezeigt.
Die Tabellen Tab. 13 und Tab. 14 zeigen im Wesentlichen die nicht schon speziell für das Reagenz in Tab. 11 oder Tab. 12 angegebenen Parameter, außer die wiederholte Angabe hier ist zur besseren Übersicht wichtig.
Ist bei der kinetischen Betrachtung zusätzlich zur linearen auch die kubische Iteration vorgenommen worden, so sind alle drei Parameter a, b und c angegeben. Bei einer quadratischen Iteration wird der Parameter a auf a=0 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$ gesetzt. Die lineare Iteration wird in jedem Fall durchgeführt, was zur Berechnung von k in $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$ führt. Die kinetischen Parameter sind so berechnet worden und angegeben, daß die Reaktionszeit immer in [h] gemessen und dargestellt wird.
Bei Reaktionen mit zwei vorhandenen Analyten, dem Edukt **A** und dem Produkt **P** (s. Kap. 3.5.2.1.), ist in der Spalte „β“ angegeben, ob sich die kinetische Betrachtung oder der β Wert nach dem Kurvenverlauf des Eduktes **A** oder des Produktes **P** richten. Dabei ist **A** entweder das Thiol **(13)** oder **(27)** bzw. das Styrolderivat **(33)** bzw. das 4-Nitrophenolat **(29)**, dann ist **P** entweder das Disulfid **(16)** oder **(18)** bzw. das Benzamidderivat **(34)** bzw. 4-Nitrophenol.

Rkt Nr.	**Reagenz**	**CNT Probe mit Einwaage m_C und V_j und f**	**β [µmol/g]**	**k $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$ einparam. Best. + Temperatur**	**τ [h]** ***oben:*** **aus k** ***unten:*** **aus a,b,c**	**Iterationsparameter a,b,c mehrparametrische Bestimmung**	
1 *	DMAP	0,1184 g **B2047** f=125 V_j=0,0005 l	635±22	214±28 T=296 K	0,656 ± 0,087	**a $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}]$**	1,666
					0,527	**b $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}]$**	-30,15
						c $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$	281,9
2	4NPONa *$2H_2O$ **(29)**	0,1051 g **FC-CNTCOOH** f=10 V_j=0,00100 l	420±56 **P**	1588±468 **P** T=297 K	0,587 ± 0,173 **P**	**a $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}]$**	2202 **A**
				4489±2237 **A** T=297 K	0,206 **A**	**b $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}]$**	-6936 **A**
						c $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$	5872 **A**
3	4-CF_3-C_6H_4COCl + 1,00 ml Triethylamin	0,1241 g **FC-CNTCOOH** f=20 V_j=0,00050 l	376±12	224±11 T=298 K	3,063 ± 0,154	**a $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}]$**	0,0375
					4,880	**b $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}]$**	-1,922
						c $[l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}]$	169,9

Tab. 13 (Anfang) : Ergebnisse der Quantifizierungen und kinetischen Berechnungen aller Analysen
***Ergebnis von Rkt. 1 verglichen mit XPS (N-Gehalt) und indirekter Titration siehe Kap. 4.4.

Rkt Nr.	Reagenz	CNT Probe mit Einwaage m_C und V_j und f	β [µmol/g]	k [l·mol^{-1}·h^{-1}] einparam. Best. + Temperatur	τ [h] *oben:* aus k *unten:* aus a,b,c	Iterationsparameter a,b,c mehrparametrische Bestimmung	
4	4-CF_3-C_6H_4COCl + 1,00 ml Triethylamin	0,1124 g **FC-CNTCH$_2$OH** f=20 V_j=0,0005 l	456±14	59,3±3,5 T=298 K	11,09 ± 0,64	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0,0115
					11,34	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	-0,992
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	67,78
5	4-CF_3-C_6H_4COCl + 1,00 ml Triethylamin	0,1618 g **FC-CNT-PhOH** f=20 V_j=0,0005 l	268±8	131±10 T=298 K	5,186 ± 0,405	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0,130
					4,557	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	-6,335
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	174,7
6	4-CF_3-C_6H_4COCl + 1,00 ml Triethylamin	0,0729 g **FC-CNTPhNH$_2$** f=10 V_j=0,00100 l	281±9	1479±44 T=299 K	0,903 ± 0,027	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0,603
					1,487	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	-44,27
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	962,8
7	3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)**	0,1216 g **Br2@CNTBr (Danach TKS)** f=200 V_j=0,00100 l	0	0 T=295 K	∞	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0
					∞	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	0
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	0
8	3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)**	0,1585 g **Br2@CNTBr (Ohne TKS)** f=200 V_j=0,00100 l	0	0 T=295 K	∞	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0
					∞	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	0
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	0

Tab. 13 (Fortsetzung) : Ergebnisse der Quantifizierungen und kinetischen Berechnungen aller Analysen
Rote Markierung : Es findet keine Reaktion statt, c(t) = 0 mol/l, β = 0 mol/g

Rkt Nr.	Reagenz	CNT Probe mit Einwaage m_C und V_j und f	β [µmol/g]	k [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$] einparam. Best. + Temperatur	τ [h] *oben:* aus k *unten:* aus a,b,c	Iterationsparameter a,b,c mehrparametrische Bestimmung	
9	3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid **(33)**	0,1249 g **Br2@CNT** f=10 V_j=0,00100 l	0	0 T=296 K	∞	**a** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$]	0
					∞	**b** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$]	0
						c [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$]	0
10	4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol **(27)** + 1,00 ml Triethylamin	0,0127 g **Br2@CNTBr (Danach TKS)** f=40 V_j=0,000250 l	5601±87 **P** = **$(R_FS)_2$** **≅ 1* Br_2**	275±16 **P** T=297 K	1,328 ± 0,077 **P**	**a** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$]	-8,834 **A**
				138±12 **A** T=297 K	1,709 **A**	**b** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$]	117,7 **A**
						c [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$]	-72,48 **A**
11	1-Naphthalinmethanthiol **(13)** + 1,0 ml Triethylamin	0,0589 g **Br_2@CNT** f=37 V_j=0,000270 l	3388 ± 165 **P** = **$(RS)_2$** **≅ 1* Br_2**	1535±154 **P** T=295 K	0,232 ± 0,023 **P**	**a** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$]	8883 **P**
					0,250 **P**	**b** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$]	-6854 **P**
						c [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$]	2582 **P**
12	1-Naphthalinmethanthiol **(13)** + 1,0 ml Triethylamin	0,0940 g **B2036** f=5 V_j=0,00100 l	207±20 **P** = **$(RS)_2$** **≅ 2*O_2**	2041±117 **P** T=296 K	1,531 ± 0,088 **P**	**a** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$]	0 **P**
					1,682 **P**	**b** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$]	795,6 **P**
						c [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$]	518,6 **P**
13 *	4-Trifluormethylbenzoe-säure-N-Isopropylamid**(31)**	0,1386 g **B2036** f=5 V_j=0,00100 l	----	---- T=294 K	----	**a** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-3}$]	----
					----	**b** [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-2}$]	----
						c [$l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$]	----

Tab. 13 (Fortsetzung) : Ergebnisse der Quantifizierungen und kinetischen Berechnungen aller Analysen
Rote Markierung : Es findet keine Reaktion statt, c(t) = 0 mol/l, β = 0 mol/g
Blaue Markierung : Unerwarteter bzw. nicht sinnvoller Kurvenverlauf, kein β, τ, k, a, b, c berechenbar
***** : **Rkt. 13** wird in Kap. 4.4. nocheinmal speziell diskutiert → Tab. 16 S. 153

Rkt Nr.	Reagenz	CNT Probe mit Einwaage m_C und V_j und f	β [µmol/g]	k [l·mol^{-1}·h^{-1}] einparam. Best. + Temperatur	τ [h] *oben:* aus k *unten:* aus a,b,c	Iterationsparameter a,b,c mehrparametrische Bestimmung	
14	Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid **(18)** + 1,00 ml Triethylamin	0,0676 g **Br2@CNTBr (Danach TKS)** f=5 V_j=0,00100 l	----	---- T=296 K	----	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	----
					----	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	----
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	----
15	1-Methylnaphthalin	0,0686 g **Br2@CNTBr (Danach TKS)** f=2,5 V_j=0,00200 l	----	---- T=296 K	----	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	----
					----	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	----
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	----
16	4NPONa *2H_2O **(29)**	0,1126 g **B2036** f=5 V_j=0,00100 l	0	0 T=296 K	∞	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	0
					∞	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	0
						c [l·mol^{-1}·h^{-1}]	0

Tab. 13 (Fortsetzung) : Ergebnisse der Quantifizierungen und kinetischen Berechnungen aller Analysen
Rote Markierung : Es findet keine Reaktion statt, c(t) = 0 mol/l, β = 0 mol/g
Blaue Markierung : Unerwarteter bzw. nicht sinnvoller Kurvenverlauf, kein β, τ, k, a, b, c berechenbar

Ergänzende Bemerkungen zu Kap. 3.5.4.3.

a.)
Das CNT-Substrat der heterogenen Reaktionen Rkt. 9 und Rkt. 11 (Br_2@CNT) unterscheidet sich vom CNT-Substrat der Reaktionen Rkt. 7, Rkt. 8, Rkt. 10, Rkt. 14 und Rkt. 15 (Br_2@CNTBr). Letzteres sind hochtemperaturbromierte MWCNTs, die sowohl kovalent gebundenes als vermutlich auch interkaliertes bzw. adsorbiertes Brom aufweisen, während Ersteres wahrscheinlich nur interkaliertes bzw. adsorbiertes Brom enthält. Die letztgenannte Materialprobe wurde lediglich durch eine Lagerung der MWCNTs in Bromdampf bei Raumtemperatur erhalten.

Dazu wurden 0,5012 g MWCNTs B2036 in ein Glas mit Außenrandschliff und Schliffdeckel eingewogen. In jenem Glas befand sich ein kleineres Glaswägegefäß, welches mit etwa 6 ml Brom Br_2 fast vollständig befüllt wurde. Das große Glas wurde nun mit einem Schliffdeckel mit Innenschliff verschlossen und zusätzlich wird ein PTFE Band versiegelt. Das Glas wurde nun bei RT im Abzug für vier Tage stehengelassen. Dann wurde zuerst das Gefäß mit dem Brom vorsichtig entfernt. Danach wurden die CNTs entnommen, um sie für weitere 36 Stunden im Abzug bei RT und Atmosphärendruck ausdampfen zu lassen. Es fand keine weitere Trocknung im Vakuumtrockenschrank statt.
XPS Analyseergebnis : 97,4 at% **C**; 1,0 at% **O**; 1,6 at% **Br**

b.)
Wie bereits in Tabelle Tab. 11 dargestellt, besitzen die Thiolreagenzien **(13)** und **(27)**, obwohl sie zur Quantifizierung von Brom benutzt worden sind, andere Selektivitäten als das Styrolderivat **(33)**. Die Thiole können nicht nur als Nucleophile reagieren, sondern sind empfindlich gegenüber allen in der jeweiligen Spalte der Tab. 11 aufgeführten Oxidationsmitteln. Das bedeutet, daß mit den Thiolen nicht nur Brom, sondern auch adsorbierter Sauerstoff, adsorbierte Peroxide oder kovalent gebundene Peroxy- oder Hydroperoxygruppen erfaßt und quantifiziert werden. Daher wird in Tabelle Tab. 13 zunächst die Oberflächenkonzentration des sich gebildeten Disulfids angegeben, obwohl jenes nicht kovalent an der CNT gebunden ist. Ausgehend von diesem β(Disulfid) können nun äquivalent $\beta(O_2)$, β(CNT-OO-CNT), β(CNT-OOH), $\beta(H_2O_2)$ oder eben $\beta(Br_2)$ berechnet werden. Am sichersten ist es jedoch, nach der Analyse mit einem Thiol die Oberflächenkonzentration allgemein von Oxidationsäquivalenten (Ox. Äq.) anzugeben, wobei ein Oxidationsäquivalent einem Äquivalent transferierter Elektronen entspricht. Zusammenfassend läßt sich nach (Gl.112.1) aussagen („≙“ steht dabei für „entspricht“ oder „ist äquivalent zu“):

$$2e^- \triangleq 2\ Ox.\ Äq. \triangleq 1\ RSSR \triangleq 1\ Br_2 \triangleq ½\ O_2 \quad (Gl.\ 112.1)$$

Für die Umrechnungen der Oberflächenkonzentrationen läßt sich nach (Gl. 112.2) schreiben:

$$\beta\ (RSSR) = \beta(Br_2)\ ;\ \beta\ (RSSR) = 2 \cdot \beta(O_2) \quad (Gl.\ 112.2)$$

Bei Kenntnis der Anzahl an Oxidationsäquivalenten pro Substrat können entsprechende Umrechnungen für die anderen noch genannten funktionellen Gruppen und Substrate durchgeführt werden.
Das Styrolderivat **(33)** dagegen reagiert selektiv mit elementaren Halogenen außer Iod in einer elektrophilen Additionsreaktion des Halogens mit der $CH=CH_2$ Gruppe (Doppelbindung). Das Produkt ist das (±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzamidderivat **(34)**, welches aufgrund der nicht-stereoselektiven und damit nicht-enantiofacialen Addition des Broms an die Doppelbindung racemisch vorliegt (±), das C-1-Atom der 1,2-Dibromethylgruppe ($\mathbf{C^1}HBr\text{-}CH_2Br$) ist dabei in jedem Molekül das Asymmetriezentrum.

c.)
Es ist bereits erwähnt worden und in Tabelle Tab. 11 dargestellt, daß die Thiole sowohl als Reduktionsmittel als auch als Nucleophil reagieren können, obwohl die S_N2 Reaktionen als potentielle parallel ablaufende Nebenreaktionen hier laut Analysen wahrscheinlich wegen der relativ kurzen Reaktionszeiten der Redoxreaktionen und bei Raumtemperatur nicht ablaufen.
Trotzdem kann durch Betrachtung der Analyseergebnisse nach der Reaktion eines Thiols mit der CNT-Probe festgestellt werden, ob und in welcher Oberflächenkonzentration neben den adsorbierten Oxidationsäquivalenten kovalent gebundene elektrophile Zentren (el. Zentr.) vorhanden sind, damit sind z.B. potentiell substituierbare Bromatome in C_{sp2}-Br-Bindungen aber auch andere kovalent gebundene und hochreaktive elektrophile Gruppen (s. Tab. 11) gemeint. Die Konzentration der Letztgenannten errechnet sich nach einer einfachen Bilanz zu :

$$\beta(el.Zentr.) = \beta(Thiol) - 2 \cdot \beta(Disulfid) \quad (Gl.\ 112.3)$$

Der Fehler bzw. die Standardabweichung der Oberflächenkonzentration elektrophiler Zentren errechnet sich nach:

$$s_\beta(el.Zentr.) = \pm\sqrt{s_\beta^2(Thiol) + 4 \cdot s_\beta^2(Disulfid)} \quad (Gl.\ 112.4)$$

Dies bedeutet, daß aus der Analysegrafik sowohl der Konzentrationsverlauf des Thiols (Edukt **A**) als auch der des Disulfids (Produkt **P**) entnommen werden muß, um β(**A**) und β(**P**) zu bestimmen.

Formel (Gl. 112.3) ergibt sich einfach daraus, daß vom Gesamtanteil des abreagierten Thiols der Anteil abgezogen wird, der für die Bildung des Disulfids nach Oxidation benötigt worden ist, um den Restanteil an Thiol zu bestimmen, der nur über eine Substitutionsreaktion abreagiert haben kann. Da ein Molekül Disulfid aus zwei Molekülen Thiol gebildet wird, ergibt sich in (Gl. 112.3) der Faktor 2.

Es muß jedoch anhand statistischer Betrachtungen entschieden werden, ob tatsächlich signifikant elektrophile Zentren detektiert worden sind, denn innerhalb der statistischen Fehlerbreite können für β(el. Zentr.) auch negative Werte auftreten. Unabhängig vom Vorzeichen von β(el. Zentr.) muß statistisch mittels s_β(el. Zentr.) gezeigt werden, ob β(el. Zentr.) signifikant von 0 mol/g verschieden ist. Dies wird mit dem einseitigen t-Test für eine Variable erreicht [202]. Dabei muß die Prüfgröße t_P kleiner oder gleich dem Tabellenwert $t(1-[\alpha \cdot 0{,}5], f = n-1)$ sein (Gl. 113.1), wenn die Aussage β(el. Zentr.) = 0 mol/g statistisch signifikant richtig sein soll (n=Anzahl der Kalibrationsstandards zur Messung des Extinktionskoeffizienten des Thiol- und Disulfidreagenzes, welche in beiden Fällen gleich sein muß, z. B. n = 10 ; f = Freiheitsgrade = n-1 ; α = Signifikanzniveau z. B. α = 0,05 = 5%).

$$t_P = \frac{\beta(el.Zentr.)}{s_\beta(el.Zentr.)} \cdot \sqrt{n} \le t\left(1-\frac{\alpha}{2}, f = n-1\right) \quad \textit{(Gl. 113.1)}$$

Allgemein kann von β(el. Zentr.)=0 mol/g in einer Näherung auch ausgegangen werden, wenn nach (Gl. 112.3) β(el. Zentr.) < 0 mol/g errechnet wird.

Es hat sich gezeigt, daß für alle Reaktionen Rkt. 12, Rkt. 11 und Rkt. 10 gilt β(el. Zentr.)=0 mol/g.

3.5.4.4. Grafiken c=f(t) der Reaktionen zu den Analysen inklusive der iterierten Kurven

Hier werden nun zu allen Reaktionen Rkt. 1 bis Rkt. 16 die c=f(t)-Kurven dargestellt, wobei jeweils zwei Abbildungen pro Reaktion nebeneinander gezeigt werden. Die erste zeigt zwei c=f(t)-Kurven, nämlich die $c_{korr}(t)$ und zum Vergleich die $c_{unkorr}(t)$-Kurve, in welcher die mathematischen Korrekturen wegen der diskontinuierlichen Aliquotentnahme nicht enthalten sind. Die zweite Abbildung zeigt den Vergleich zwischen der $c_{korr}(t)$-Kurve, der nur mit k [c(t,k) iteriert] und der mit a, b und c iterierten [c(t) iteriert] Kurve, allerdings nur falls die Reaktion ein sinnvoll interpretierbares Ergebnis bzw. ein $\beta > 0$ mol/g liefert.

Reaktion Rkt. 1

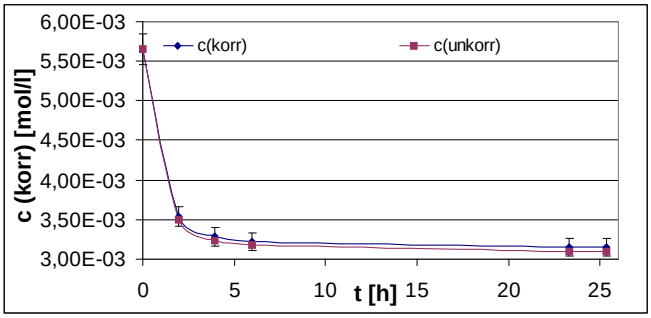


Abb. 82 : Reaktion Rkt. 1 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

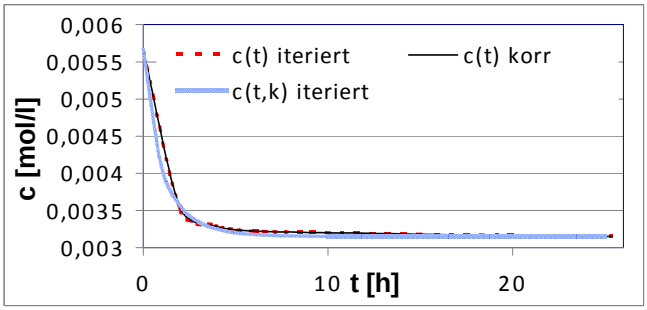


Abb. 83 : Rkt. 1 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 2

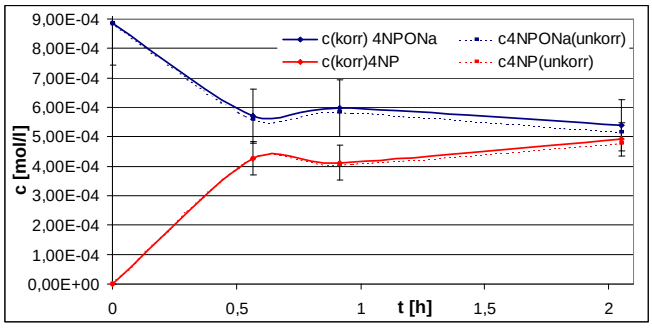


Abb. 84 : Reaktion Rkt. 2 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

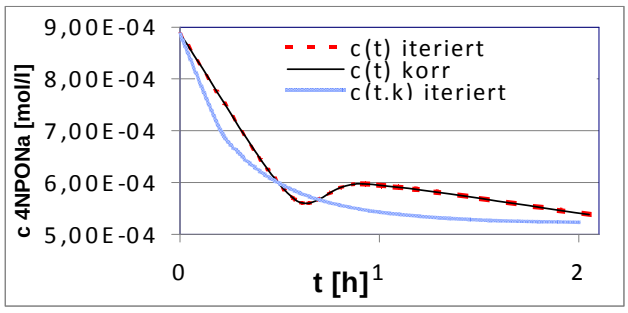


Abb. 85 : Rkt. 2 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 3

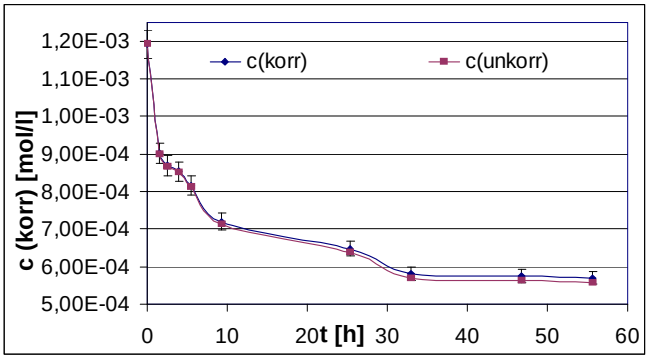


Abb. 86 : Reaktion Rkt. 3 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

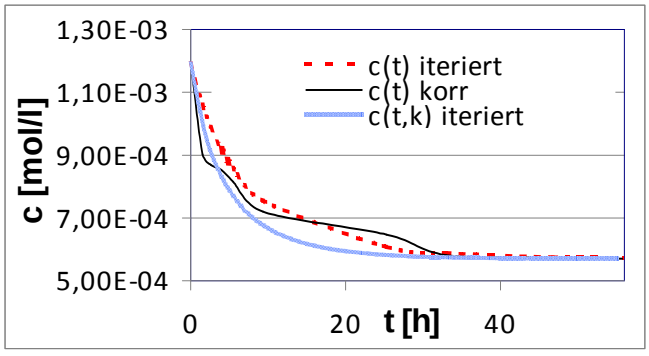


Abb. 87 : Rkt. 3 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 4

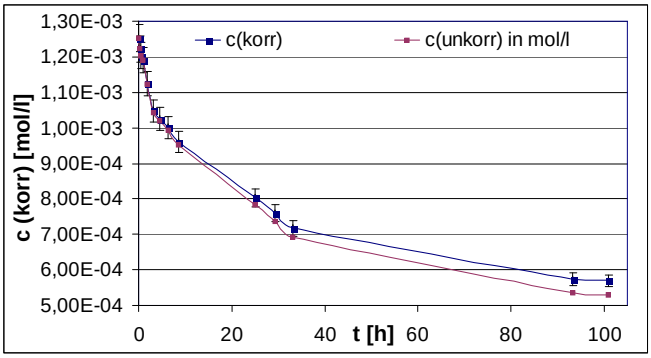


Abb. 88 : Reaktion Rkt. 4 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

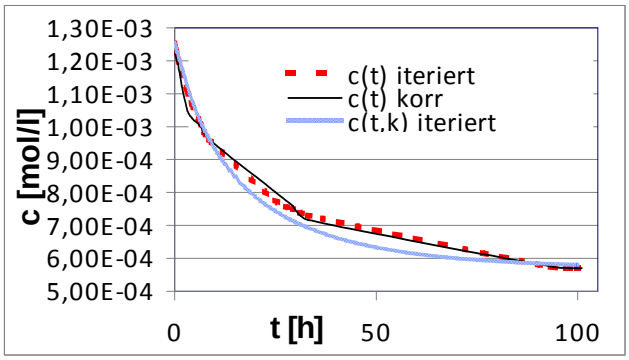


Abb. 89 : Rkt. 4 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 5

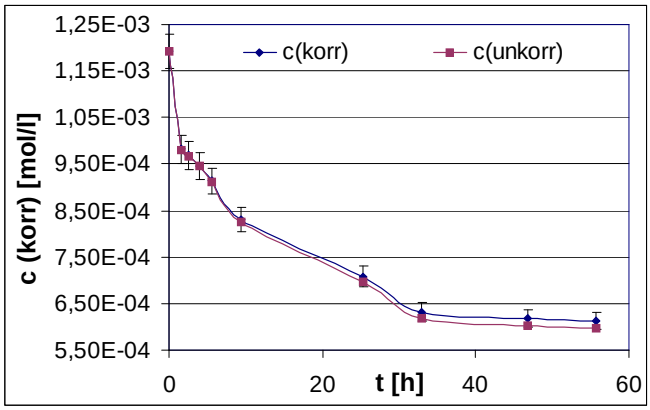


Abb. 90 : Reaktion Rkt. 5 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

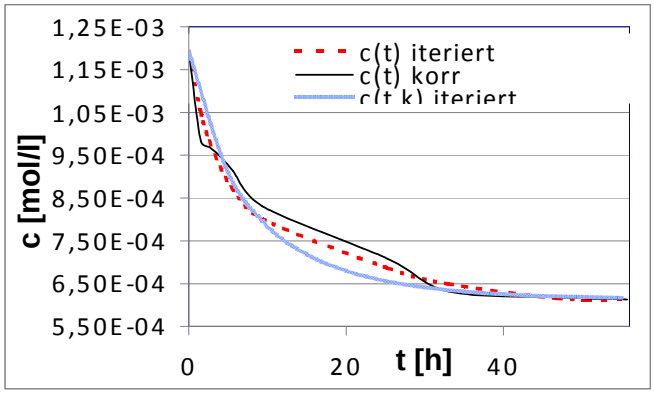


Abb. 91 : Rkt. 5 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 6

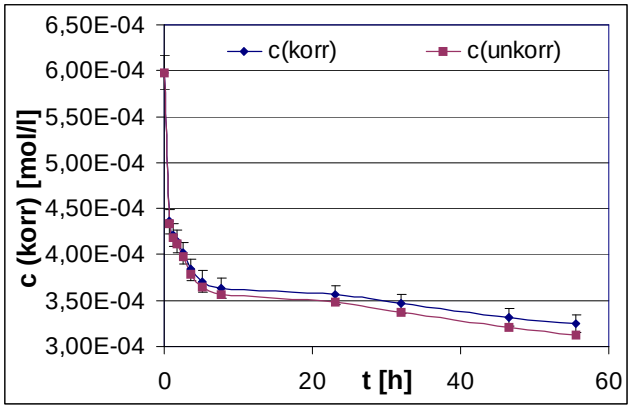


Abb. 92 : Reaktion Rkt. 6 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

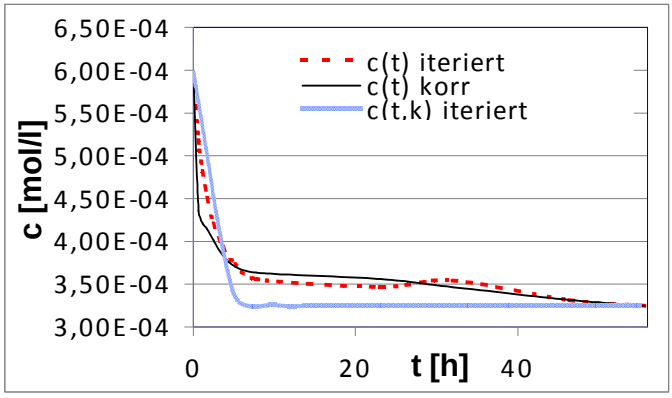


Abb. 93 : Rkt. 6 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iteriert}(t,k)$

Reaktion Rkt. 7

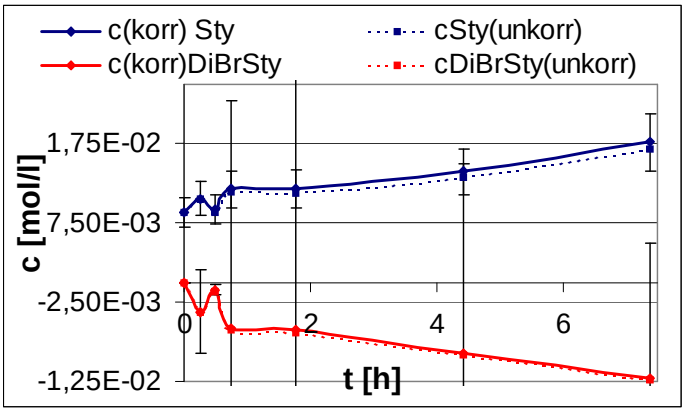


Abb. 94 : Reaktion Rkt. 7 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 8

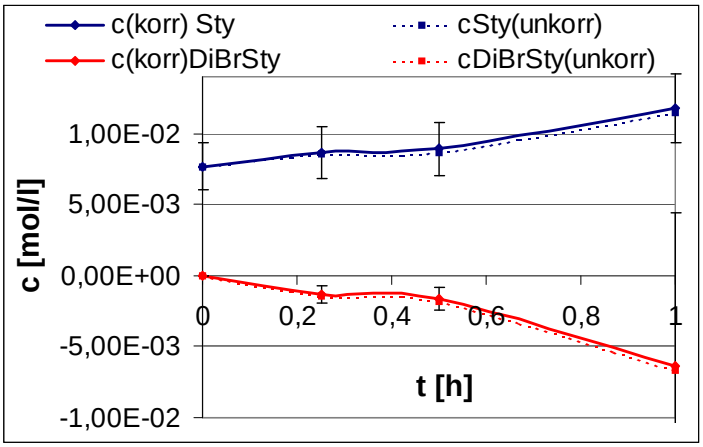


Abb. 95 : Reaktion Rkt. 8 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 9

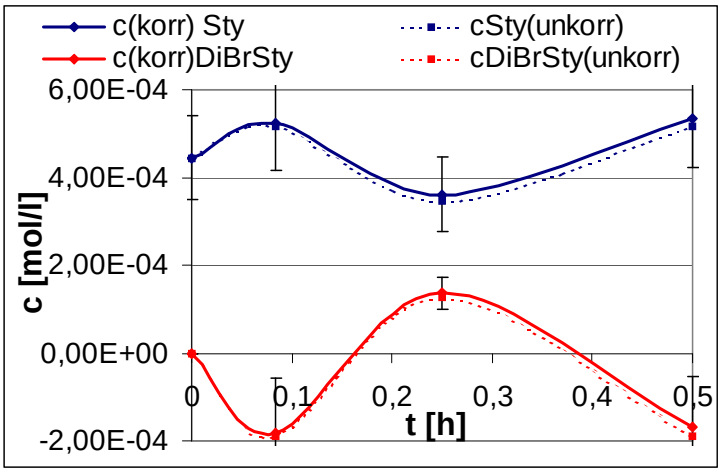


Abb. 96 : Reaktion Rkt. 9 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 10

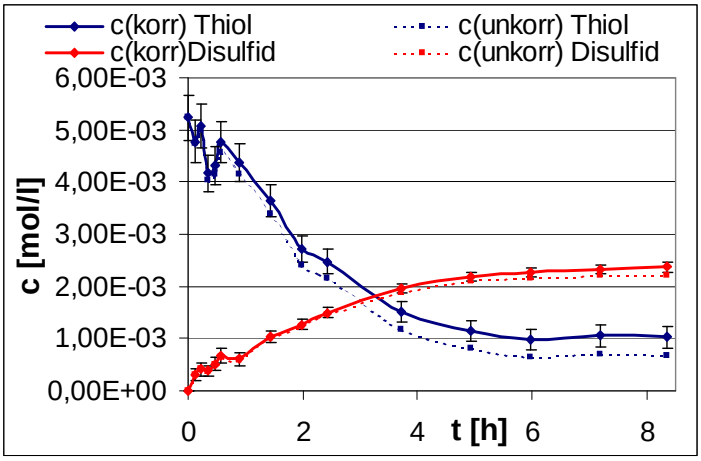


Abb. 97 : Reaktion Rkt. 10 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

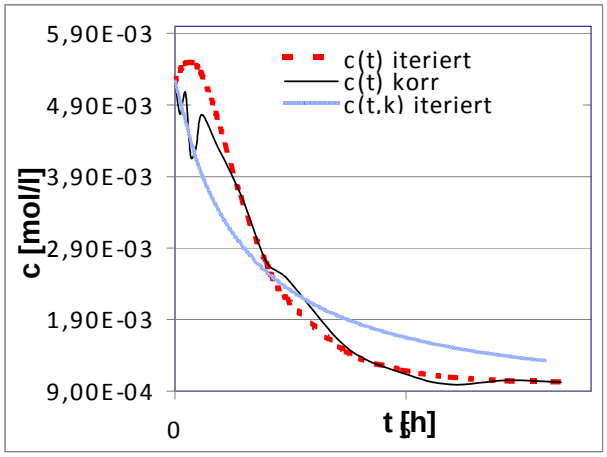


Abb. 98 : Rkt. 10 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{iteriert}(t)$ / $c_{iter.}(t,k)$ nur für das Edukthiol **A**

Reaktion Rkt. 11

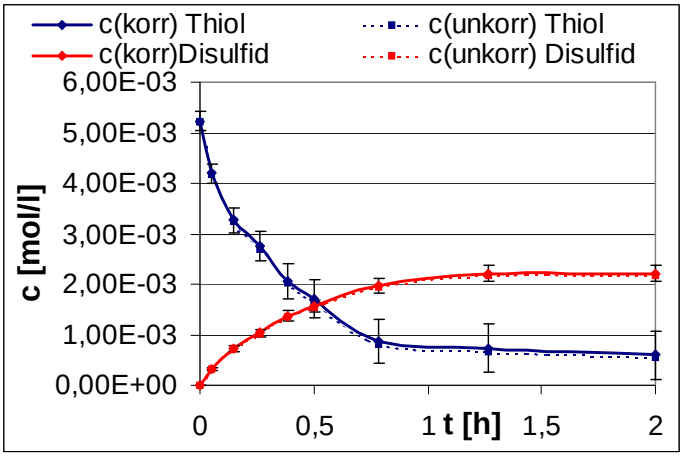


Abb. 99 : Reaktion Rkt. 11 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

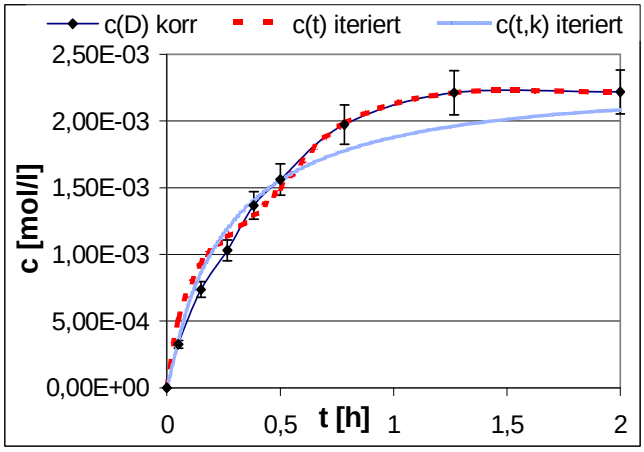


Abb. 100 : Rkt. 11 Vergl. $c_{korr}(t)$/$c_{iteriert}(t)$ / $c_{iter.}(t,k)$ nur für das Produktdisulfid **P**

Reaktion Rkt. 12

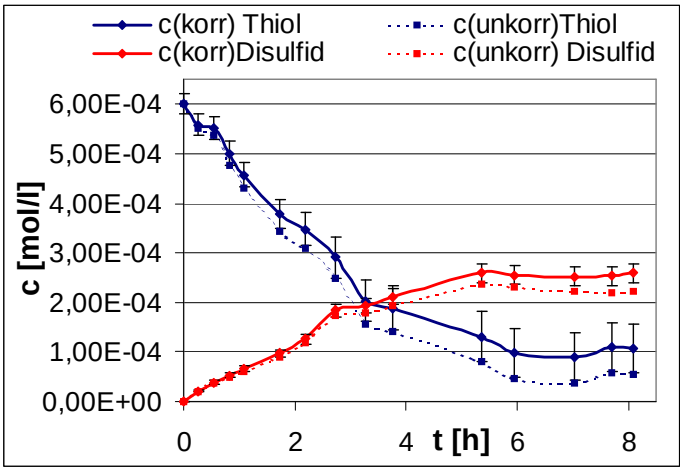


Abb. 101 : Reaktion Rkt. 12 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

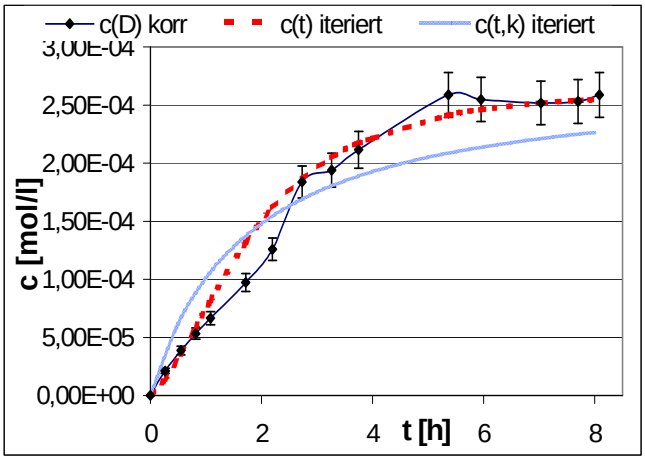


Abb. 102 : Rkt. 12 Vergl. $c_{korr}(t)$/$c_{iteriert}(t)$ / $c_{iter.}(t,k)$ nur für das Produktdisulfid **P**

Reaktion Rkt. 13

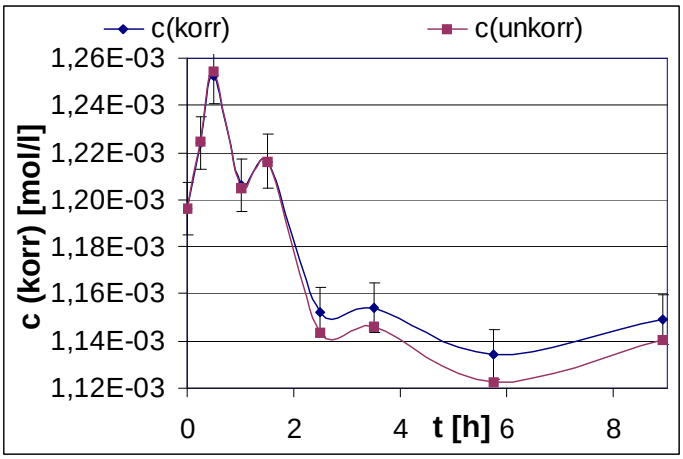


Abb. 103 : Reaktion Rkt. 13 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 14

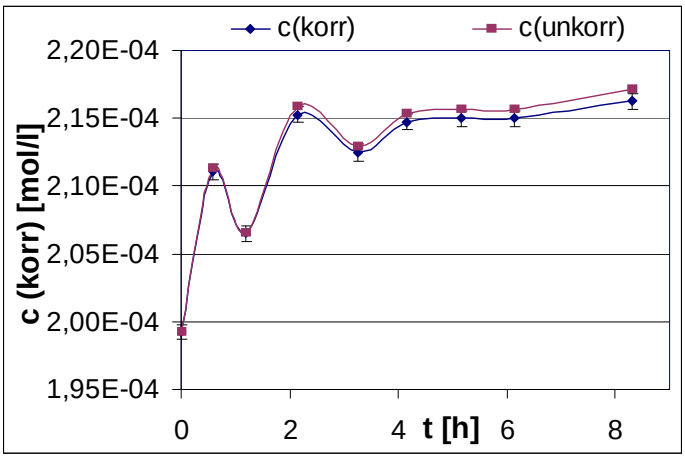


Abb. 104 : Reaktion Rkt. 14 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 15

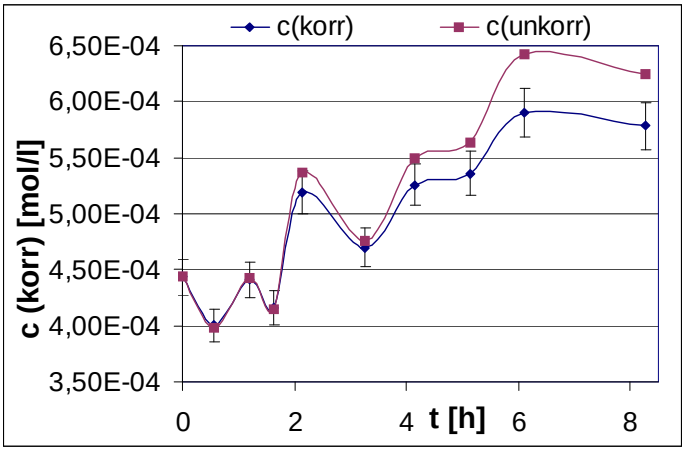


Abb. 105 : Reaktion Rkt. 15 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

Reaktion Rkt. 16

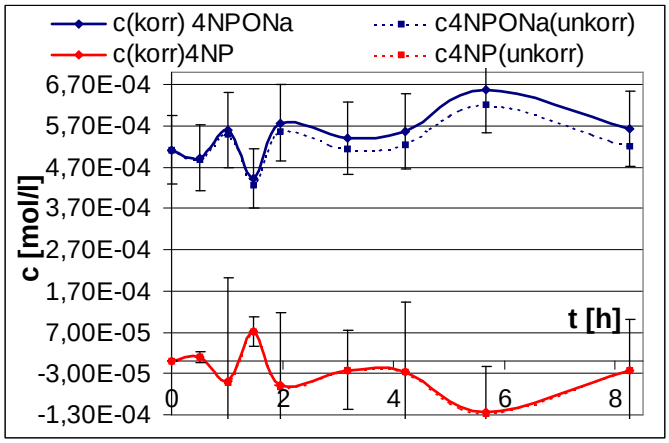


Abb. 106 : Reaktion Rkt. 16 Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

3.5.5. XPS Analyse von unter 3.5.4. derivatisierten funktionalisierten CNTs zum Ergebnisvergleich mit der UV Analyse

Einige der verwendeten Analysereagenzien, welche nach der Reaktion kovalent an den zu quantifizierenden funktionellen Gruppen auf der CNT-Probe gebunden sind oder durch elektrostatische Kräfte z. B. nach Protonenaufnahme unter Bildung eines Ammoniumkations (DMAP + CNT-COOH → CNT-COO^- $HDMAP^+$) an der CNT gehalten werden, besitzen Heteroatome wie Stickstoff (DMAP) oder Fluor. Wenn die CNT-Probe nach der Reaktion im Rahmen der indirekten UV-Analyse abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird, so vermag eine XPS-Analyse den Gehalt des Heteroatoms zu liefern. Unter Benutzung der Formeln (Gl. 69.1) bis (Gl. 71.1) in Kapitel 3.4.1. wird es auf diese Weise möglich, daraus die Oberflächenkonzentration der derivatisierten funktionellen Gruppe zu errechnen und mit den Ergebnissen der indirekten UV-Analyse zu vergleichen.

Da die XPS-Analyse je nach Atomsorte ein höheres Standardabweichungsniveau der Werte und zugleich eine höhere Nachweisgrenze als die UV-Analyse vorweisen kann, können die Heteroatome mit Oberflächenkonzentrationen von größenordnungsmäßig etwa β=300 µmol/g nur ungenau detektiert werden, da sich für die XPS sehr kleine Werte um etwa ≤ 0,8 at% ergeben. Dementsprechend hoch ist auch die Standardabweichung der Meßwerte der XPS-Analyse.

In der folgenden Tabelle Tab. 14 werden nun die Ergebnisse der UV-Analytik und der XPS-Analytik gegenübergestellt. Es werden Vergleiche nur bei den Reaktionen angestellt, bei denen sowohl β > 0 µmol/g ist als auch ein fluor- oder stickstoffhaltiges Reagenz benutzt wird, welches außerdem kovalente oder Ionenbindungen mit der funktionalisierten CNT eingeht.

Rkt.	β (UV Analyse) [µmol/g]	XPS				β (XPS) [µmol/g]
		at% C	at% O	at% F	at% N	
1	$(6{,}35\pm0{,}22)\cdot10^{2}$	92,5	5,5	----	2,0	$(8{,}2\pm0{,}6)\cdot10^{2}$
3	$(3{,}76\pm0{,}12)\cdot10^{2}$	95,4	4,1	0,5	----	$(1{,}5\pm0{,}2)\cdot10^{2}$
4	$(4{,}56\pm0{,}14)\cdot10^{2}$	98,9	1,1	< NWG	----	< NWG
5	$(2{,}68\pm0{,}08)\cdot10^{2}$	99,1	0,9	< NWG	----	< NWG
6	$(2{,}81\pm0{,}09)\cdot10^{2}$	90,8	4,9	1,6	2,7 *	$(4{,}3\pm1{,}0)\cdot10^{2}$

* Bereits das Ausgangsmaterial FC-CNT-$PhNH_2$ enthält so wie das Produkt Stickstoff
NWG = Nachweisgrenze XPS-Analyse

Tab. 14 : Ergebnisvergleich der indirekten UV-Analysen und der XPS-Analysen bei heteroatom-haltigen Derivatisierungsreagenzien (Fluor, Stickstoff)

3.5.6. Beispiel einer fehlgeschlagenen Darstellung eines Standardmaterials mittels UV spektrometrisch verfolgter S_N2 Reaktion

Ein Ziel dieser Dissertation ist u. a. gewesen, Standardmaterialien herzustellen, also funktionalisierte CNTs mit nur einer bestimmten Art von funktioneller Gruppe, deren Oberflächenkonzentration genau bekannt ist.
Grundsätzlich eignet sich die hier vorgestellte indirekte UV-Analysemethode hervorragend dafür, da mit ihr chemische Reaktionen an den CNTs qualitativ und quantitativ verfolgt werden können. Würde kein Derivatisierungsreagenz wie bisher beschrieben benutzen werden, sondern ein Molekül, welches nur eine funktionelle Gruppe, die in das Standardmaterial eingeführt werden soll, und eine reaktive z. B. elektrophile Gruppe hat, um das Molekül kovalent an die CNT zu binden, so würden CNTs mit einer Art von reaktiver funktioneller Gruppe resultieren. Die Konzentration ließe sich wie bisher aus der c(t)-Kurve am Reaktionsende berechnen und die Reaktionskinetik verfolgen.
Im Grunde genommen könnten z. B. die CNTs nach der Reaktion Rkt. 4 auch als eine Art Standardmaterial betrachtet werden, da nach der Reaktion mit dem fluorhaltigen Carbonsäurechlorid 4-Trifluormethylbenzoesäureestergruppen vorhanden sind und zwar in einer Konzentration von 456 µmol/g.

In diesem Unterkapitel soll nun an einem - wenn auch fehlgeschlagenen - Beispiel eine solche Strategie zur Herstellung von CNT Standardmaterialien mit Ketongruppen vorgestellt werden.
Das Ausgangsmaterial war FC-CNT-PhOH, welches zuvor mit Kalilauge behandelt wurde, um nucleophile Phenolatgruppen auf der Oberfläche zu erzeugen.
Nach Waschen und Trocknen wurde dieses Material mit dem Reagenz 3-Iodpropiophenon **(19)** unter UV-spektrometrischer Beobachtung behandelt.
Theoretisch sollten die nucleophilen Phenolatgruppen mit den elektrophilen endständigen Iodmethylgruppen aus **(19)** zu dem CNT-gebundenen Phenoletherderivat 3-Phenoxypropiophenon reagieren.

Arbeitsanweisung:

1,5 g FC-CNT-PhOH wurden eingewogen und in einer Lösung von 1,0 g Kaliumhydroxid in 75 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde für 24 h bei RT gerührt. Nach dem Absaugen wurde der CNT-Filterkuchen mit destilliertem Wasser pH-neutral gewaschen, dann mit 7*10 ml Methanol nachgewaschen und für 24 h bei 80 ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
Es ist das Material FC-CNT-PhO^-K^+ erhalten worden, welches dann mit **(19)** umgesetzt wurde. Die Daten zur Vorbereitung der Reaktionslösungen sind Tab. 12 zu entnehmen.

Weitere Daten für die UV-spektrometrisch verfolgte Umsetzung:
m_C= 0,1728 g; **f**=20; **V_j**=0,00100 l; **T**=298 K
In Abbildung Abb. 107 sind die c(t) Kurven zu sehen.

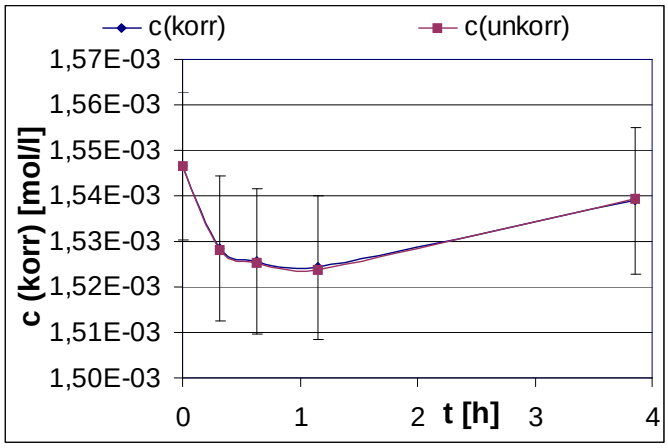


Abb. 107 : Reaktion von **(19)** mit FC-CNT-PhO$^-$K$^+$, Vergleich $c_{korr}(t)$ / $c_{unkorr}(t)$

3.5.7. Qualitative Analyse von bromierten CNTs mittels UV Spektrometrie

In Kap. 3.5.4.3. und Kap. 3.5.4.4. sind Methoden und Reagenzien erläutert und dargestellt worden, um unter anderem z. B. bromierte CNTs auf adsorbiertes Brom bzw. allgemein adsorbierte Oxidationsäquivalente hin zu untersuchen und zu quantifizieren. Derartige Analysen benötigen jedoch zwischen 2 h und 9 h Reaktionszeit.
Hier wird nun eine verkürzte UV-spektrometrische Analyse vorgestellt, welche allerdings als qualitative bzw. halbquantitative Analyse zu interpretieren ist und auf welche bereits in Kapitel 3.3.1. Bezug genommen worden ist.
In den oben genannten Abschnitten müssen die UV-spektrometrisch verfolgten Reaktionen zu Ende geführt werden, um ein korrektes Ergebnis für die Gesamtkonzentration und die kinetischen Parameter zu erhalten.
In der hier entwickelten qualitativen Analysemethode wird anfangs prinzipiell genauso verfahren wie in der quantitativen Analyse inklusive aller Vorbereitungen und Berechnungen. Jedoch werden nur zwei Messungen durchgeführt, nämlich die erste vor Zugabe der bromierten CNT Probe (Anfangskonzentrationsbestimmung) und die zweite nach einem beliebigen aber kurzen Zeitraum nach Reaktionsbeginn. Im Folgenden wurde nach t = 0,5 h eine Probe entnommen und bei den zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 gemessen, wobei λ_1 die Wellenlänge am Absorptionsmaximum des Edukthiols (**A**) und λ_2 die Wellenlänge am Absorptionsmaximum des Produktdisulfids (**P**) ist.

Die Formeln (Gl. 122.1) und (Gl. 122.2) geben nun keine absoluten Konzentrationen oder Massenanteile in Bezug auf die Gesamtmasse der Lösung der Analyten wieder, sondern die prozentualen Massen- bzw. Konzentrationsanteile, welche unabhängig vom Gesamtvolumen sind. Es werden also die prozentualen Konzentrationsanteile des Eduktes bzw. Produktes an der Summe beider Konzentrationen berechnet, sodaß zu jedem Zeitpunkt t > 0 h der Reaktion die folgende Summe wegen des Massenerhaltungsgesetzes konstant bleibt: $c_A(t) + 2 \cdot c_P(t) = c_A(t = 0\ h) = konst.$, d.h. die Summe der Massen bzw. Konzentrationen des Eduktes und Produktes zu jedem Zeitpunkt ist gleich der Einwaage des Eduktes vor Reaktionsbeginn.
Wenn also **A**%=20% erhalten wird, bedeutet dies nicht, daß in der Reaktionslösung 20% Thiol **A** enthalten sind, sondern daß nur noch 20% des Gemisches aus Thiol und Disulfid aus Thiol bestehen.
Diese Methode ist auch sehr gut geeignet, um die Reinheit des verwendeten Thiols zu bestimmen. Dazu wird lediglich eine Probe der Reaktionslösung ohne Zugabe einer CNT Probe entnommen, der Wert von **A**% gibt die Reinheit des Thiols wieder (z. B. **A**%=w(Thiol)=94%).

$$A\% = 100\% \cdot \frac{\left(\varepsilon_{P1} E_2 - \varepsilon_{P2} E_1\right)}{E_1\left(\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\right) + E_2\left(\varepsilon_{P1} - \varepsilon_{A1}\right)} \qquad \textit{(Gl. 122.1)}$$

$$P\% = 100\% \cdot \frac{\left(\varepsilon_{A2} E_1 - \varepsilon_{A1} E_2\right)}{E_1\left(\varepsilon_{A2} - \varepsilon_{P2}\right) + E_2\left(\varepsilon_{P1} - \varepsilon_{A1}\right)} \qquad \textit{(Gl. 122.2)}$$

In Abbildung Abb. 108 ist **A**%=w%(Thiol) dargestellt für verschieden behandelte CNTs mit den zwei Meßpunkten bei t = 0 h und t = 0,5 h. Die Verbindungslinien je zweier Meßpunkte einer Probe sollen dabei keinen linearen Verlauf der Konzentration über der Zeit implizieren.
Es wurden folgende Proben untersucht (Reaktion unter Stickstoffatmosphäre):

*****Keine CNT Probe *****Nur unbehandelte CNTs B2036 *****Im Bromoformplasma bromierte B2036 (Br-39-101129) *****Im Bromplasma bromierte B2036 (B3735) *****Hochtemperaturbromierte B2036 inklusive einer Nachbehandlung mit Cyclohexen unter Rückfluß *****Hochtemperaturbromierte B2036 ohne Cyclohexenbehandlung *****Hochtemperaturbromierte B2036 mit nachfolgender Behandlung im Vakuumtrockenschrank bei 185 °C für 6,5 Stunden

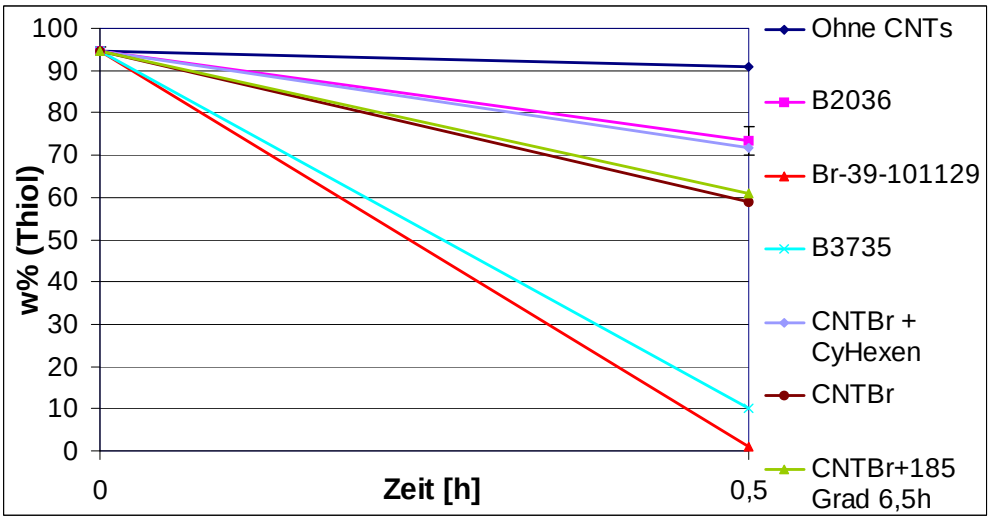


Abb. 108 : Qualitatives Oxidationsvermögen von verschieden bromierten / behandelten CNTs und Anteil des Edukthiols in der Reaktionsmischung nach t = ½ h

4. Ergebnisdiskussion

4.1. Titration

CNT Fragmente, sogenannte Fulvosäuren oder Huminsäuren, welche auf einer CNT-Oberfläche adsorbiert sind, beeinflußen die Richtigkeit von Analysewerten insofern, daß Derivatisierungen sowohl die funktionellen Gruppen der Adsorbate als auch der darunterliegenden eigentlichen CNT erfassen. Außerdem ist davon auszugehen, daß derartige Adsorbate neben den chemischen auch viele physikalische Eigenschaften wie die Benetzbarkeit oder sogar die elektrische Leitfähigkeit mitbestimmen und eventuell auch auf die Toxizität von CNTs Einfluß nehmen. Im Rahmen dieser dieser Dissertation sind viele verschiedene Titrationsexperimente und Waschprozeduren durchgeführt worden mit dem Ziel, Fulvosäureadsorbate irreversibel zu entfernen. Damit wäre gewährleistet gewesen, daß sich künftige Analyseergebnisse der gewaschenen Probe tatsächlich nur auf die kovalent an der CNT gebundenen funktionellen Gruppen beziehen. Die Behandlungen mit Natronlauge oder basischen organischen Lösungsmitteln sollten dabei die adsorbierten Fulvosäuren in besser wasserlösliche Natriumsalze überführen. Der Einsatz von Ultraschallbehandlungen und verschiedene Standzeiten der säureoxidierten CNT-Probe in der Natronlauge oder allgemein Waschlösung sind ebenso Teil der Variationen in den Titrationsexperimenten gewesen wie der Versuch, Fulvosäuren mittels Schwermetallsalzlösungen zu entfernen, wozu $[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$ als auch $Fe^{3+}_{(aq)}$ als Komplexbildner für die vermuteten phenolischen Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen der Fulvosäuren benutzt worden sind. Alle Versuche hatten zum Ziel, die Konzentration der desorbierbaren Adsorbate dauerhaft auf AD=0 mol/g zu senken.
Wiederholte Titrationen an ein und derselben Probe haben aber mit Werten AD > 0 mol/g gezeigt, daß weder die Behandlung mit 0,01 mol/l Natronlauge bei Raumtemperatur über 8-24 h noch das Refluxieren in 1 mol/l $NaOH_{(aq)}$ für vier Stunden (Abb. 23) zu einer vollständigen Entfernung saurer Adsorbate führen. Trotzdem ist ein Effekt zu beobachten, nämlich daß die Analysen direkt nach einer Behandlung mit konzentrierterer Natronlauge immer zunächst zu geringeren AD Werten führen (Abb. 13 und Abb. 23). Experiment 3.2.11. zeigt außerdem, daß nach der Reacidifizierung, welche auf das Refluxieren in 1 mol/l NaOH folgte, der AD Wert um das Fünffache anstieg. Entweder führt die Salzsäurebehandlung zwecks Reacidifizierung zu einer weiteren Fragmentierung unter Bildung von neuen Fulvosäureadsorbaten, oder die in der ersten Runde deprotonierten Gruppen behindern durch elektrostatische oder sterische Abstoßung (Nach der Deprotonierung entstehen $CNT\text{-}COO^-Na^+$ Ionenpaare an der CNT, welche in wäßriger Lösung noch partiell hydratisiert sein können.) die Reaktion mit weiterer Natronlauge bzw. Hydroxidionen. Die TEM Aufnahme in Abb. 111 zeigt zwar, daß nach der Behandlung der B2017 oder B2020 MWCNTs (Abb. 110) mit 1 mol/l NaOH unter Rückfluß keine sichtbaren Fragmentierungen oder Zerstörungen der Oberflächenstruktur erkennbar sind, aber es muß immer noch z. B. hydrolysierbare Gruppen geben, sodaß AD steigen kann. Abb. 109 zeigt zum Vergleich die unoxidierten MWCNTs B2016.

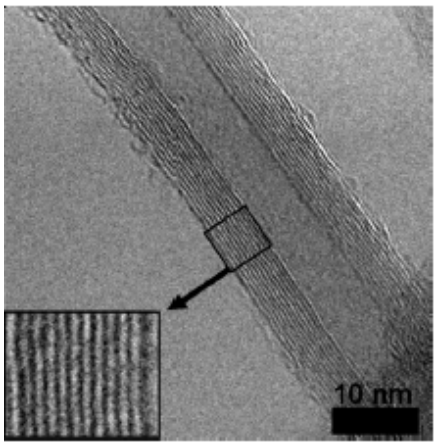


Abb. 109 : TEM Aufnahme B2016

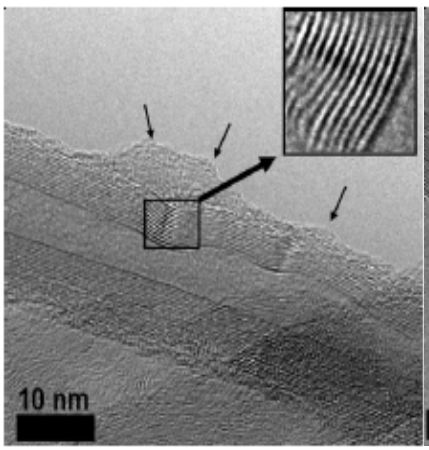


Abb. 110 : TEM Aufnahme B2017

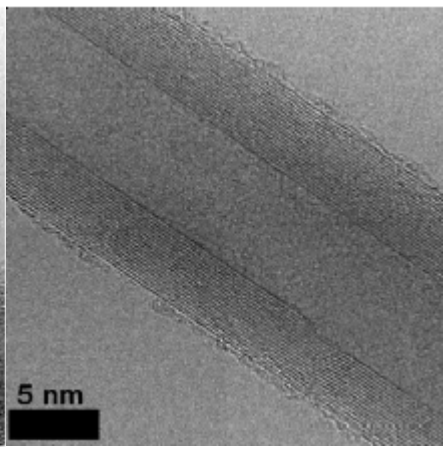


Abb. 111 : TEM Aufnahme B2017 nach Experiment 3.2.11.

In Abb. 112 ist das Material B2017 respektive B2020 nochmal in geringerer Vergrößerung als Überblick dargestellt.

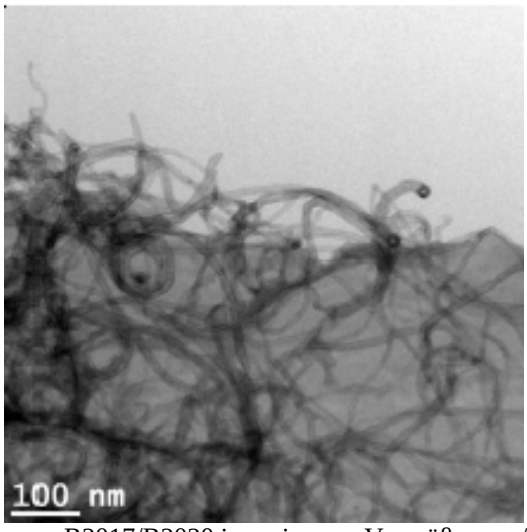


Abb. 112 : TEM Aufnahme von B2017/B2020 in geringerer Vergrößerung / Übersichtsaufnahme

Nach jeder $NaOH_{(aq)}$-Behandlung zeigen die oxidierten MWCNT-Proben immer noch desorbierbare und saure, deprotonierbare Substanzen auf der Oberfläche, welche durch wiederholte Behandlungen mit Natronlauge abgewaschen werden und als titrierbare Analyten im Filtrat landen (Abb. 13 und Abb. 20). Dieses Verhalten, daß der AD-Wert zunächst recht niedrig liegt aber bei weiteren Analysen ansteigt, zeigen sogar unoxidierte MWCNTs B2016 (Abb. 22), wobei die Werte absolut gesehen geringer sind als bei den B2017 und B2020 MWCNTs.
Es sind nebenher auch Experimente mit 0,005 mol/l Natriumcarbonatlösung anstatt mit 0,01 mol/l Natriumhydroxidlösung durchgeführt worden, welche hier nicht direkt erwähnt wurden. Die Ergebnisse sind vergleichbar, obwohl Natriumcarbonat eine etwa hundertmal schwächere Base als NaOH ist.
Es kann insgesamt festgehalten werden, daß in keinem Experiment AD dauerhaft auf AD=0 mol/g gesunken ist.
Alle Titrationskurven sind qualitativ gleich jener in Abb. 12 gezeigten, d. h. es wurden immer zwei Äquivalenzpunkte beobachtet.
Wie unter anderem ebenfalls in Abb. 13 zu erkennen ist, liegt ein genereller Trend vor, nämlich daß sich der AD-Wert nach der ersten Behandlung mit NaOH erhöht und dann innerhalb eines bestimmten Bereiches schwankt, während der AC-Wert nach erfolgten Reacidifizierungen etwa gleich bleibt oder nur innerhalb eines sehr kleines Bereiches liegt.
Ein solches Verhalten der CNT-Proben wurde auch nach vorheriger Behandlung mit dem basischen organischen Lösungsmittelgemisch Triethylamin:Ethanol:Toluol:DMF 2:1:1:1 (V:V:V:V) beobachtet (Abb. 15), ebenso nach einer Vorbehandlung mit w=10% NaOH (Abb. 14). Auch hier fand ein Anstieg des AD-Wertes um den Faktor vier statt. In Abb. 17 sind die AD-Werte nach unterschiedlichen Vorbehandlungen verglichen, während in Abb. 16 der Anstieg der AD-Werte in Sukzessivexperimenten zu sehen ist. Der AC-Wert, der die kovalent gebundenen Gruppen quantifiziert, bleibt bei etwa AC=600-650 µmol/g konstant. Weiterhin bleibt festzustellen, daß der AC-Wert relativ unempfindlich gegenüber der Vorbehandlung und Behandlung ist. Der Vergleich zeigt aber, daß der erste AD-Wert nach der Vorbehandlung mit w=10% NaOH zunächst am geringsten ist.
Langzeitstudien (Abb. 18) zeigten, daß die Erhöhung der Standzeit der Probe in NaOH zu keinem einfachen funktionellen Zusammenhang zwischen den Aciditätswerten und der Zeit führt. Weder steigt AD monoton an noch sinkt der AD-Wert monoton, er bleibt vielmehr innerhalb eines Bereiches von etwa 200 µmol/g bis 700 µmol/g. Nach vier Tagen Standzeit hat AD zwar etwas abgenommen,

um darauf jedoch wieder anzusteigen. Auch hier wird der Wert AD=0 mol/g nicht erreicht. Der chemische und physikalische Desorptionsprozeß der Fulvosäuren schreitet offenbar mit der Zeit nicht monoton fort.
Vielmehr können unter anderem dynamische chemische und physikalische Desorptions- und Readsorptionsprozesse in der Suspension angenommen werden, die den Abfall und Anstieg von AD besonders nach etwa vier Tagen erklären könnten.
Es kann z. B. angenommen werden, daß nach vier Tagen die Fulvosäuren bzw. Natriumsalze der Fulvosäuren aus der wäßrigen Lösung wider an die CNT-Oberfläche readsorbiert werden und daher nach diesem Zeitpunkt nicht mehr im Filtrat zu finden sind, welches letztendlich titriert und analysiert wird. Der Grund für eine hypothetisch stattfindende Readsorption kann eine veränderte freie Oberflächenenergie bzw. Oberflächenbeschaffenheit mit anderen Adsorptionseigenschaften sein. Solch eine Veränderung der Oberflächenstruktur könnte durch Fragmentierungen (Hydrolysen und Verseifungen) während der Behandlung mit Natronlauge hervorgerufen werden (s. u.). Diese Ergebnisse zeigen, daß der AD-Wert ein Maß nur für die adsorbierten Analyten ist, welche durch basische Behandlung auch wieder desorbiert werden können. Ein Teil der Fulvosäurenatriumsalze kann also trotz eines hohen pH-Wertes durchaus noch adsorbiert sein. Dieses Verhalten säureoxidierter CNTs ändert sich grundsätzlich nicht, wenn die Natronlauge, in welcher die CNT-Probe für eine bestimmte Zeit suspendiert ist, nicht zur Analyse und Titration verwendet wird, sondern nur eine Vorbehandlung darstellt, nach welcher eine Reacidifizierung in Salzsäure stattfindet und darauf die Behandlung mit 0,01 mol/l NaOH zur Titration des Filtrates durchgeführt wird (Abb. 18). Der Vergleich in Abb. 18 zwischen den beiden Langzeitexperimenten mit dazwischenliegender Reacidifizierung zeigt keine signifikanten Unterschiede.
Die Sukzessivanalysen an jeweils nur einer Probe zeigen in Abb. 24 jenen Sachverhalt noch einmal deutlich. Reacidifizierungen und dazwischenliegende vereinzelte Ultraschallbehandlungen haben keinen signifikanten Einfluß auf darauffolgend gemessene AD-Werte. In den ersten drei Analysen wird zwar erneut ein etwa um den Faktor 22 ansteigender AD-Wert gefunden, was auf zunehmende Hydrolysen und Fragmentierungen schließen läßt, aber der AD-Wert bleibt zwischen 200 µmol/g und 400 µmol/g. Es ist wieder kein monoton fallender Trend von AD festzustellen.
Es läßt sich auch keine verbesserte und endgültige Entfernung von Fulvosäureadsorbaten feststellen, wenn nach der Vorbehandlung mit Eisen-III-Chloridhexahydrat im schwach sauren Lösungsmittel TFE (Abb. 25) titriert worden ist. Eine Verlängerung dieser Vorbehandlung von einem Tag auf drei Wochen führte nur zu etwas höheren Werten der Aciditäten. Eine Ultraschallbadbehandlung während der Vorbehandlung stellte keine Verbesserung des Waschvorganges dar.
Eine Vorbehandlung in ammoniakalischer Tetramminkupfer-II-Sulfatlösung ist nach Abb. 26 ebensowenig zur Effizienzsteigerung des Waschvorganges geeignet. Es ergeben sich wieder unabhängig von der Dauer der Vorbehandlung AD-Werte von AD > 0 mol/g.
In Abb. 27 ist dargestellt, daß die Vorbehandlung mit einem basischen organischen Lösungsmittelgemisch in Abhängigkeit von der Vorbehandlungsdauer sogar zu einem maximalen AD-Wert nach etwa vier Wochen führt, während der AC-Wert, der die kovalent gebundenen Gruppen quantifiziert, nach einem Maximum bei einer zweiwöchigen Vorbehandlung wieder etwas abfällt.
Eine weitere Variante der Waschprozeduren und Vorbehandlungen war die Verwendung von pH-neutralen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen, wie sie in Abb. 28 aufgezeigt ist. Auch hier zeigte sich, daß die NaOH-Behandlung und Titration nach einer Vorbehandlung mit den angegebenen organischen Solventien wieder signifikante AD-Werte im Bereich der bisherigen Messungen liefert, d. h. auch hier entstehen durch die nachfolgende Behandlung mit 0,01 mol/l NaOH wieder titrierbare Fragmente im Filtrat. Die AD-Werte nach den Vorbehandlungen unterscheiden sich zwar etwas, so kann ein maximaler AD-Wert nach dem Behandeln mit Toluol:Ethanol von 818 µmol/g und ein minimaler Wert nach der Behandlung mit Chloroform von 356 µmol/g festgestellt werden, aber tendenziell ist keine starke Abhängigkeit des AD-Wertes von der Vorbehandlung zu beobachten.

Zum Vergleich zu den Analysen der kommerziell erhältlichen säureoxidierten CNTs von FutureCarbon GmbH ist auch eine säureoxidierte CNT-Probe analysiert worden, welche gruppenintern hergestellt worden ist, und zwar durch Behandlung mit Nitriersäure derselben reinen CNT-Ausgangsprobe (B2016), die auch von FUTURE CARBON zur Darstellung von B2017 benutzt wurde. Die Verhältnisse von AC zu AD und zum Gesamtwert G sind vergleichbar, nur die absoluten Analysewerte sind kleiner, wenn die eigens hergestellte säureoxidierte CNT-Probe titriert wurde (Abb. 19).
Die Kurzzeitexperimente (Abb. 21) zeigen, daß stabile AD-Werte bereits nach etwa 2h, sicher aber nach maximal 8 h Standzeit in 0,01 mol/l NaOH vor der Titration des Filtrates erhalten werden. Standardmäßig wurden aber 24 h gewählt, was mehr als ausreichend war, um eine reproduzierbare Deprotonierung und Desorption wenigstens eines Teils der adsorbierten Fulvosäuren zu gewährleisten, obwohl dies keine irreversible und vollständige Entfernung aller Adsorbate bedeutete.
Ein weiteres Experiment, dessen Ergebnisse in Abbildung Abb. 29 und in Tabelle Tab. 2 dargestellt sind, vergleicht die Standardabweichungen d. h. die Streuungen der Einzelmeßwerte der drei Titrationen einer Filtratstammlösung mit den drei Einzeltitrationen von drei Filtratstammlösungen, welche von drei Einzelproben derselben CNT-Charge B2017 oder B2020 stammen. Abb. 29 stellt die statistische Meßwertstreuung der Gesamtmethode dar, welche nach Tab. 2 im Vergleich mit der Standardabweichung der Einzelmessungen eines Filtrates prinzipiell größer ist, da hier auch die Fehler durch das Waschen des Filterkuchens mit destilliertem Wasser und die Überführungen der Lösungen eingehen.
Abb. 30 zeigt das Ergebnis der Titrationsanalyse von mit Poly(Acrylsäure) (PAA) adsorbierten MWCNTs B2016. Die vorgestellte indirekte Titration ist demnach auch sehr gut geeignet, um den „leaching factor“ d. h. den Desorptionsfaktor der mit PAA-Adsorbaten belegten CNTs zu bestimmen. Er liegt im gegebenen Beispiel mit LF = 84 % recht hoch, wonach nur 16 % der vormals adsorbierten PAA im basischen Milieu nicht desorbiert wurden. Dieser Restanteil ist trotz Überführung der Carboxylgruppen in Carboxylatanionen und damit zunehmender elektrostatischer Abstoßung der Gruppen untereinander immer noch an der MWCNT adsorbiert. Eine nicht vollständige Deprotonierung aller Carboxylgruppen könnte dafür verantwortlich sein, da vielleicht einige Carboxylgruppen an der PAA-Kette beim Umwinden um die MWCNT sterisch abgeschirmt zwischen der PAA-Oberflächenschicht und der MWCNT-Oberfläche liegen. Die abstoßend wirkende Anion-π-Wechselwirkung zwischen den Carboxylatgruppen und den aromatischen Benzolringen der Graphenfläche der MWCNT-Außenwand kann hingegen den recht großen Wert LF=84% erklären, der auf eine geringe Wechselwirkungsstärke zwischen PAA und MWCNTs hinweist.

Um alle bisherigen Titrationsergebnisse und Beobachtungen zu interpretieren, kann ausgesagt werden, daß das Natriumhydroxid selbst nicht nur als Base fungiert, welche die sauren Adsorbate deprotoniert und damit über die bessere Wasserlöslichkeit ihrer Natriumsalze zu deren teilweiser Desorption führt, sondern auch andere chemische Reaktionen mit den funktionellen Gruppen auf der oxidierten MWCNT Oberfläche eingeht. Solche Reaktionen könnten die Ursache für eine fortschreitende Fragmentierung oxidierter MWCNTs sein, sodaß die entstehenden Fragmente selbst als Fulvosäuren wieder nach NaOH-Behandlung in Lösung gehen. Sie würden dann im Filtrat detektiert und titriert werden. Dies könnte erstens das anfängliche Anwachsen des AD-Wertes und die Tatsache erklären, daß AD in keinem hier dargestellten Experiment dauerhaft auf auch nur annähernd AD=0 mol/g absinkt. Dabei muß man weiter beachten, daß einige acide Fragmente eine hohe Flächenausdehnung haben können und bezogen auf die Ausdehnung ihre polyaromatische Struktur zu wenige deprotonierbare Gruppen haben können, als daß sie nach der Natronlaugebehandlung hydratisiert in Lösung gehen. Daher muß die Desorption nicht quantitativ erfolgen. Solche zwar deprotonierten aber immer noch adsorbierten Fragmente könnten nach einer weiteren NaOH-Behandlung mit oder ohne vorherige Reacidifizierung wiederum selbst in kleinere Fulvosäuren fragmentieren und so in Sukzessivexperimenten zu Werten AD > 0 mol/g führen.

Solche hypothetische Reaktionsmechanismen würden lediglich voraussetzen, daß baselabile und damit verseifbare funktionelle Gruppen in der CNT-Wand oder den Adsorbaten vorhanden sind. Sofern sie einen bestimmten Bereich der CNT-Oberfläche umgeben und quasi ein CNT-Fragment kovalent gebunden halten, können sie das Fragment nach basischer Hydrolyse freisetzen. Baselabile funktionelle Gruppen könnten Ester oder Lactone, Hemiacetale bzw. Hemiketale und auch 3-Hydroxycarbonylverbindungen sein. Letztere fragmentieren in einer Retro-Aldolreaktion. Nach Reaktion eines solchen Bereiches auf der CNT mit der NaOH, d. h. nach der basischen Hydrolyse der Gruppen, die das CNT-Fragment auf der CNT kovalent gebunden halten, ginge das Fragment in Lösung. Das dann deprotonierte und hydratisierte Fragment würde Carboxylatgruppen, Phenolatgruppen und nicht deprotonierte alkoholische Hydroxylgruppen aufweisen mit Natriumkationen als Gegenionen.
Der vorgeschlagene Prozeß ist schematisch in Abb. 113 dargestellt.

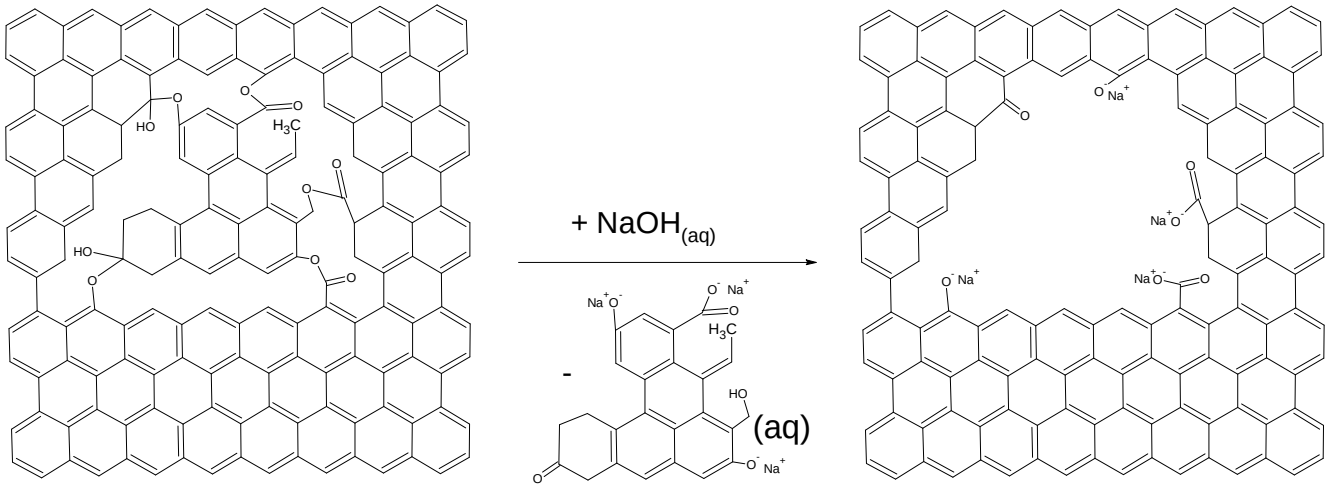


Abb. 113 : Beispiel einer Fragmentierung und Desorption eines CNT Fragmentes im basischen Milieu durch Hydrolyse von Phenylestern, Hemiacetalen und Alkylestern

Veränderte Oberflächencharakteristika von oxidierten CNTs nach Behandlung mit Natronlauge sind auch von Chiang et al. berichtet worden [110], wie bereits einführend erwähnt wurde. Allerdings wurden die CNTs von Chiang mit Ozon oxidiert.
Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus kann die experimentelle Beobachtung, daß Natriumhydroxid als starke Base in wäßriger Lösung oxidierte CNTs schrittweise abbaut und zu titrierbaren Fragmenten im Filtrat führt, erklären. Sukzessive Behandlungen und Titrationen derselben Probe zeigen dabei eine voranschreitende partielle CNT-Fragmentierung, wobei diese nach Abb. 111 selbst in TEM-Aufnahmen nicht unbedingt erkennbar sein muß, da oxidierte CNTs mit mehreren Wänden bereits zahlreiche Defekte aufweisen.
Die Natronlaugebehandlung von oxidierten bzw. säureoxidierten CNTs erscheint daher nicht als probate Methode, um saure Adsorbate irreversibel und endgültig zu entfernen. Mit ihr konnte am Ende keine CNT-Probe erhalten werden, deren Oberfläche adsorbatfrei war und somit sich anschließende Derivatisierungen z. B. mit TFAA oder TFE nur funktionelle Gruppen erfassten und quantifizierten, welche direkt kovalent an die CNT gebunden waren, welches dem AC-Wert der indirekten Titration entspräche.
Hierzu ist noch die wichtige Unterscheidung zu machen, daß der AD-Wert adsorbierte und desorbierbare Substanzen erfaßt, während der AC-Wert nicht nur kovalent gebundene Gruppen, sondern auch nicht desorbierbare adsorbierte Substanzen erfaßt.
Wegen der Desorption von Fulvosäurenatriumsalzen im basischen Milieu sind säureoxidierte oder allgemein in einem unselektiven chemischen Verfahren unter harschen Bedingungen oxidierte CNTs als Proben für eine Quantifizierung von funktionellen Gruppen mittels indirekter UV spektrometrischer Analyse (Kap. 3.5.) ungeeignet. Die desorbierten Fulvosäuresalze sind nämlich

selbst als Derivate von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen UV-aktiv und verfälschen daher die Extinktionen der Reaktionslösung.

Allerdings liefert die indirekte Titration reproduzierbare Werte von hohem Informationsgehalt. Vor allem anhand der AD-Werte läßt sich die Qualität einer CNT-Probe abschätzen. Die AC-Werte liefern dabei eine Obergrenze für die tatsächlich kovalent gebundenen aciden Gruppen.
Die indirekte Titration kann auf alle Arten von Festkörpern und Feststoffen angewandt werden. Ist eine solche Festkörperprobe selbst nicht in Wasser oder Natronlauge löslich, weist aber acide Gruppen auf der Oberfläche auf, so wird AD zuverlässige und richtige Werte annehmen.
Außer der in Kap. 3.1.2. erwähnten EXCEL-Anwendung zur mathematischen Darstellung und Auswertung der Daten von der potentiometrischen Titration (CURTIPOT®) kann auch der *ProtoFit*-Algorithmus von Turner und Fein [203] zur Bestimmung der Verteilung der Säurestärken von verschiedenen aciden funktionellen Gruppen auf einer Oberfläche herangezogen werden. Allerdings setzt dies die Durchführung einer direkten Titration der CNT-Suspension voraus.
Die Methode der indirekten Titration ist darüberhinaus auch bezüglich des Titrators variierbar. Eine Festkörperprobe mit kovalent gebundenen basischen Gruppen wie z. B. Aminogruppen würde demnach in 50,00 ml 0,01 mol/l Salzsäure suspendiert und gerührt werden. Das Filtrat würde nach dem Absaugen des Feststoffes mit der Glasfilternutsche mit 0,001 mol/l Natronlauge zurücktitriert werden. Der pH-Wert der Titrandlösung würde danach von etwa pH = 3,5 anfangs ansteigen bis auf etwa pH = 10,5 zum Ende der Titration.

Die indirekte Titration ist daher als zuverlässige und hoch differenzierende Analysemethode zur Quantifizierung von aciden und verseifbaren funktionellen Gruppen wie Carbonsäuren, phenolischen Hydroxylgruppen, Lactonen und Halbacetalen auf Festkörperoberflächen zu bezeichnen. Die im Bezug dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit den indirekten UV-Analysen und XPS-Analysen nach Derivatisierung.
Funktionelle acide Gruppen auf säureoxidierten CNTs können somit erfolgreich nicht nur über die XPS-Analyse, sondern auch die chemische Derivatisierung mit anschließender XPS-Analyse und die indirekte Titration detektiert und quantifiziert werden.
Der Versuch, durch die hier beschriebenen Waschprozeduren und Vorbehandlungen von den säureoxidierten CNTs an die sauberen und adsorbatfreien CNTs zu gelangen, ist allerdings hiermit fehlgeschlagen.

Whitby zum Vergleich hatte dagegen ein anderes CNT-Material, das sehr wohl sauber d. h. adsorbatfrei zu bekommen war [87][89]. D. h. AD sank auf 0 mol/g in der zweiten Titration. Der Reinigungserfolg hängt von der Qualität des Substrates vor der Oxidation und von der Art der Oxidation ab. So würde eine CNT mit wenigen Defekten, die unter milden Bedingungen oxidiert wurde, entstehende Fulvosäuren an ungestörte CNT-Wandbereiche adsorbieren und auch wieder desorbieren können. An ungestörte Wandbereiche würden allerdings eher sogenannte Humin- als Fulvosäure-Flocken adsorbieren. Huminsäuren besitzen weniger hydrophile Gruppen als Fulvosäuren und sind daher unpolarer, weswegen sie von der ebenfalls unpolaren CNT-Wand besser adsorbiert werden. Eine theoretische Zersetzung von Humin- zu Fulvosäuren wäre daher Voraussetzung für deren Desorption und Hydratation in wässrigen Lösungen.

4.2. Bromierung und Haloalkylierung von CNTs

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experimente haben gezeigt, daß die Lewis-Säure katalysierte Bromierung insbesondere bei hoher Temperatur (T ≈ 473 K) eine effektive Methode zur Einführung von kovalent gebundenem Brom in CNTs ist. Dennoch unterscheiden sich die Bromatome in ihrer Substituierbarkeit. Eine Interkalation von Br_2 ist dabei je nach graphitischer Struktur des Substrates eine unvermeidbare Nebenreaktion ist. Die Benutzung einer Lewis-Säure als Katalysator, wasserfreies Aluminiumbromid in Di-n-Hexylether wurde als die optimale Kombination identifiziert, ist dabei unverzichtbar zum Erzielen eines hohen Bromgehaltes (ca. 10 at% bis 20 at% laut XPS-Analyse).
Das Vorhandensein von Brom kann durch Anwendung verschiedener Festkörperanalysemethoden geprüft werden.
Die Anwendung dieser Analytiken und ihre Ergebnisse sollen in diesem Diskussionskapitel Kap. 4.2. dargelegt und besprochen werden.

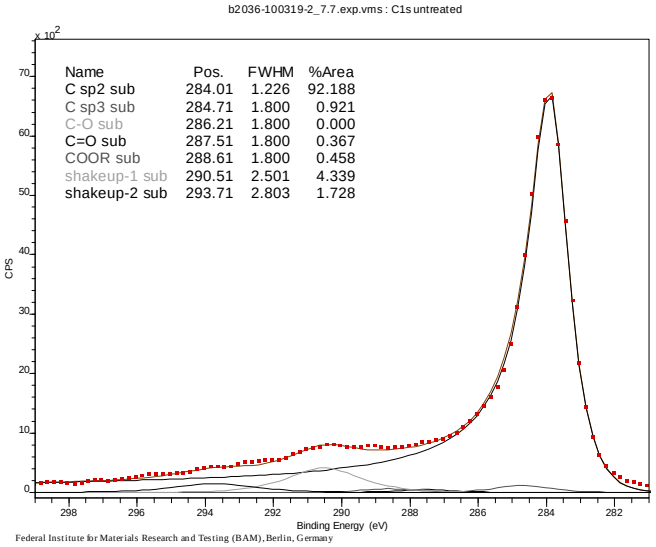


Abb. 114 : C-1s Peak im XPS Spektrum von B2036 CNTs

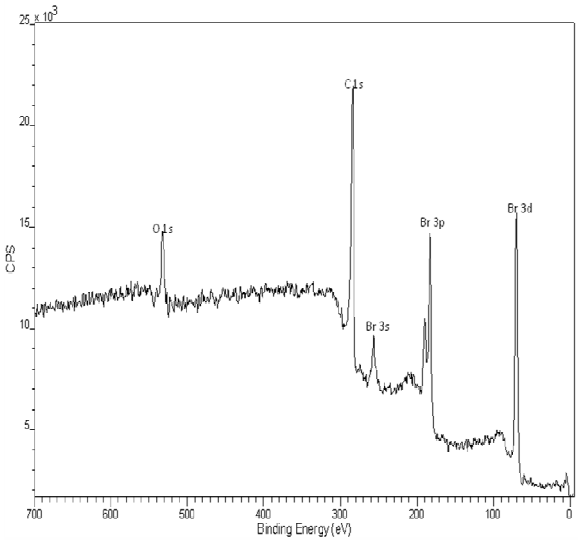


Abb. 115 : XPS Übersichtsspektrum von Br2@CNTBr

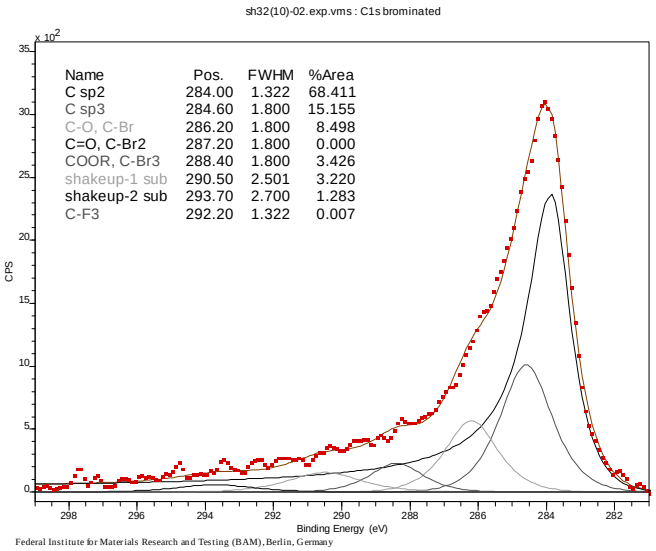


Abb. 116: C-1s Peak im XPS Spektrum von Br2@CNTBr

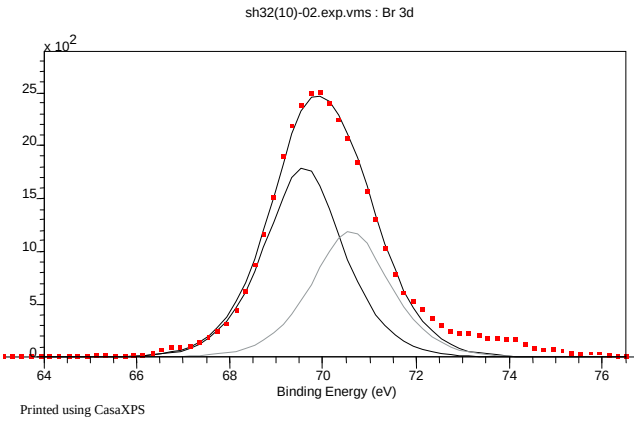


Abb. 117 : Br-3d Peak im XPS Spektrum von Br2@CNTBr

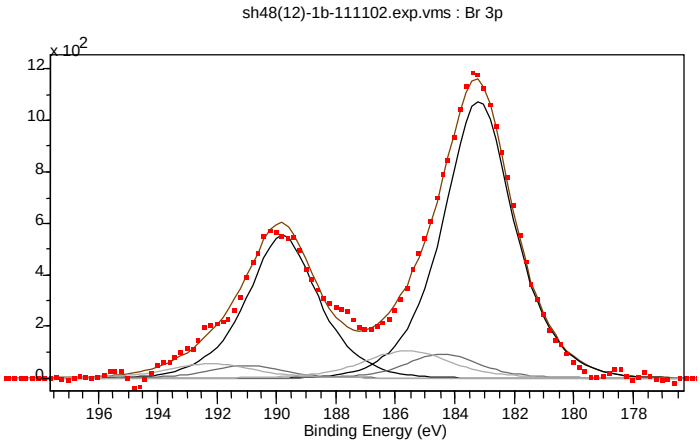


Abb. 118 : Br-3p Peak (Dublett) im XPS Spektrum von Br2@CNTBr

In Abb. 117 ist ein Ausschnitt des XPS-Spektrums von hochtemperaturbromierten MWCNTs B2036 (Br_2@CNTBr) gezeigt. Der Br-3d Peak zeigt bei 70 eV qualitativ das Vorhandensein von Brom an. Dabei können die zwei Br 3d 3/2 (70,6 eV) und Br 3d 5/2 (69,6 eV) Peaks aufgrund fehlender Energieauflösung nicht separiert, sondern lediglich mittels Fit approximiert werden. Die Abb. 117 zeigt den Br-3d-Peak speziell nach der Hochtemperaturbromierung mit Brom und Aluminiumbromid in Di-n-Hexylether. Die Peakform ist vergleichbar mit denen in den XPS-Spektren nach allen anderen erfolgreichen Bromierungsexperimenten.

Wird der C-1s-Peak des reinen Ausgangsmaterials B2036 (Abb. 114) mit dem des hochtemperaturbromierten Materials verglichen(Abb. 116), dann ist eine deutliche Veränderung der Peakfrom erkennbar. Eine numerische Analyse spektraler Komponenten des C-1s-Peaks ergibt, das die Bromierung zur Bildung von mehreren neuen bromhaltigen funktionellen Gruppen wie C-Br und CBr_3 führt. Der Anteil an sp^3-hybridisierten C-Atomen steigt an, durch die Bromierung wird das größtenteils durchkonjugierte aromatische C=C-C-Bindungssystem der CNT gestört. Einige C=C Doppelbindungen werden durch Reaktion mit $Br_2/AlBr_3$ gesättigt und die sp^2-Hybridisierung wird zu Gunsten der sp^3-Hybridisierung in C-Br- oder CBr_3-Gruppen aufgehoben. Dibrommethylgruppen CBr_2 sind offensichtlich nicht in einer Konzentration über der Nachweisgrenze der XPS vorhanden, können daher aber auch nicht definitiv ausgeschlossen werden. Auch das Übersichtsspektrum nach der Hochtemperaturbromierung (Abb. 115) zeigt über die Br-3s-, Br-3d- und Br-3p-Peaks, daß das Material bromhaltig ist. Es wird ein Wert von 22 at% Gesamtbrom gemessen. Das Erscheinen des O 1s Peaks korreliert mit dem erhöhten Anteil sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen wie COOR. Die Auswertung des C-1s-Peaks (Abb. 116) ergibt jedoch einen Summenparameter für C-O_x- und C-Br_x-Gruppen.
Nicht nur der Br-3d-Peak kann und sollte gefittet werden, eine Auswertung des Br-3p-Peaks bietet sich ebenso an (Abb. 118) und ergibt ein Dublett mit Peakpositionen bei 183,2 eV und 189,8 eV und einem Peakflächenverhältnis von fast 1:1. Zusätzlich zu den zwei gefitteten Hauptpeaks bei 183,2 eV und 189,8 eV können noch vier weitere Nebenkomponenten mit einem Peakflächenanteil von je weniger als fünf Prozent detektiert werden, die von C-Br/CBr_2 Spezies (184,4 eV und 191,0 eV) bzw. CBr_3 Gruppen (185,6 eV und 192,2 eV) herrühren können.

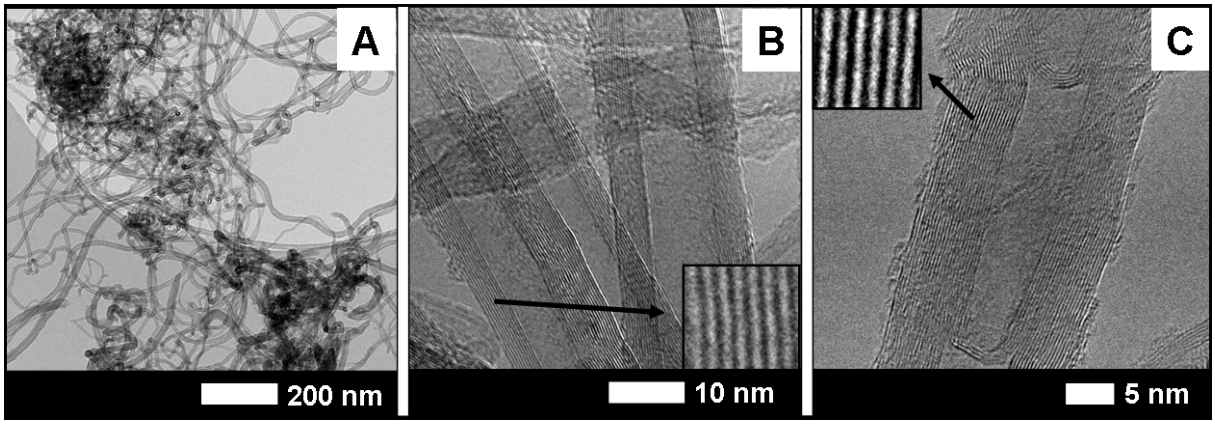


Abb. 119 : TEM Aufnahmen der MWCNTs vor (A und B) und nach (C) der Hochtemperaturbromierung

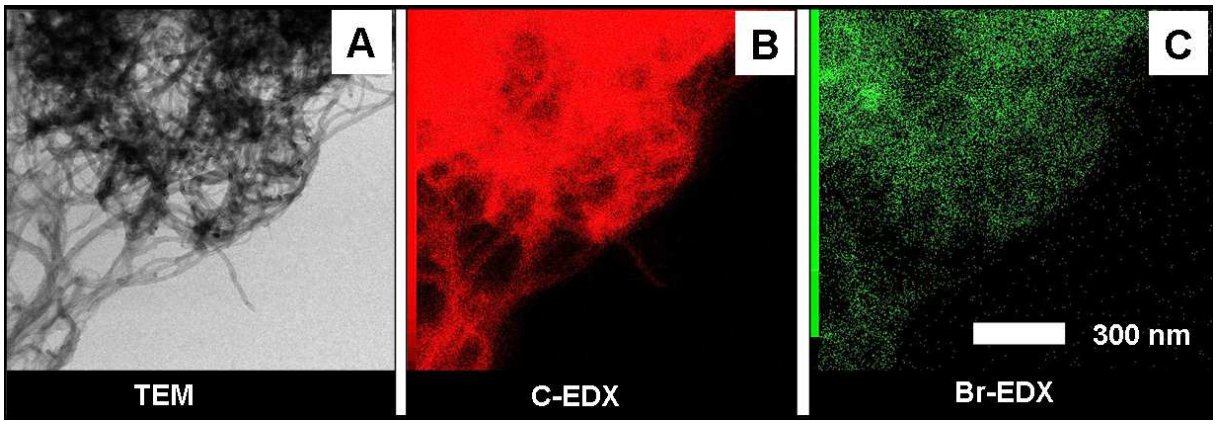


Abb. 120 : TEM Aufnahme (A) und Elementkartierung mittels EDX (B, C) der MWCNTs nach der Hochtemperaturbromierung

Um einen visuellen Eindruck des benutzten Ausgangsmaterials zu bekommen und wie es sich morphologisch nach der Hochtemperaturbromierung ändert, sind die TEM-Aufnahmen des Materials in Abb. 119 und Abb. 120 gezeigt. Die MWCNT-Ausgangsprobe B2036 sowie dieselbe Probe nach der Bromierung sind in Abb. 119 dargestellt. Mit der erreichten Auflösung sind keine signifikanten Morphologieänderungen durch die Bromierung bei 200ºC erkennbar. Veränderungen in der Anzahl der Oberflächendefektstrukturen durch Umhybridisierungen der C-Atome von sp^2 nach sp^3 nach der Reaktion mit Brom, welche definitiv stattgefunden haben, sind in den TEM-Aufnahmen nicht sichtbar, obgleich sie vorhanden sein müssen, wie es die XPS-Ergebnisse und das allgemeine chemische Verhalten der bromierten MWCNTs wie die erfolgreichen Substitutionsreaktionen mit Nucleophilen nahelegen. Die Oberflächenstruktur der mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren kann in der Draufsicht der TEM-Aufnahmen ohnehin nur schwierig identifiziert werden, sodaß nur eine tiefergehende Zerstörung und Lochbildungen durch mehrerer Wände hindurch klar erkennbar wären. Die EDX-Aufnahmen in Abb. 120 belegen eine praktisch homogene Verteilung der Bromatome auf der MWCNT-Oberfläche.

Zur Ermittlung des Anteils von Defektstrukturen ist die Raman Analyse geeigneter. Dazu wird das G/D-Verhältnis herangezogen, d. h. das Höhen- oder Flächenverhältnis der G- zur D-Bande. Die D-Bande resultiert aus den C_{sp3}-C_{sp3}-Einfachbindungen. Sie liegt bei etwa 1350 cm^{-1}. Die G-Bande bei etwa 1580 cm^{-1} resultiert dagegen aus den C_{sp2}=C_{sp2} Doppelbindungen. Je höher das G/D-Verhältnis ist, umso defektärmer sind die CNTs, d. h. die ungestörten graphitischen Bereiche mit C_{sp2}=C_{sp2} Doppelbindungen überwiegen gegenüber den Störstellenbereichen mit C_{sp3}-C_{sp3} Einfachbindungen.

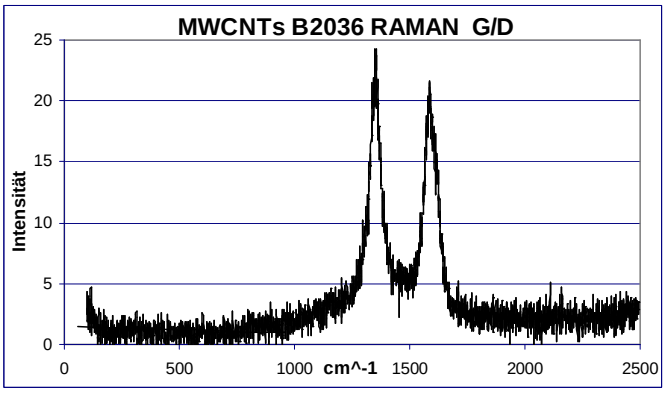


Abb. 121 : Raman Spektrum der MWCNTs B2036

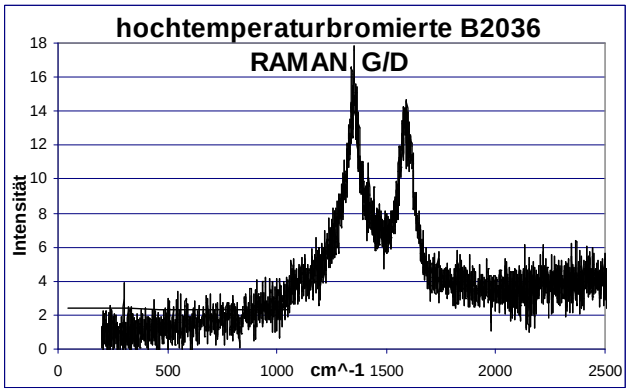


Abb. 122 : Raman Spektrum von hochtemperatur-bromierten MWCNTs

In Abb. 121 ist zu erkennen, daß bereits das Ausgangsmaterial sehr defektreich ist. Durch die Hochtemperaturbromierung (Abb. 122) steigt das G/D-Verhältnis nur leicht an. Qualitativ könnte dies bedeuten, daß ein größerer Teil des Broms adsorbiert oder interkaliert vorliegt und nur ein relativ geringer Teil in C_{sp3}-Br Gruppen kovalent gebunden vorliegt. Allerdings erlaubt die Raman-Analyse von CNT-Schüttungen aufgrund von Materialinhomogenitäten und Laserfokusvariationen keine hohe statistische Signifikanz für Einzelmessungen. Die Spektren haben nur eine geringe Qualität, die keine detaillierten Schlüsse erlaubt.
Bromatome in C_{sp2}-Br Gruppen verändern das G/D-Verhältnis nicht. Da die Raman-Analyse qualitativ nur auf einen relativ kleinen Anteil an C_{sp3}-Br-Gruppen hinweist, bedeutet das, daß auch nur ein kleinerer Teil aller Bromatome in nucleophilen Substitutionsreaktionen ausgetauscht werden kann, um weitere Moleküle chemisch kovalent anzubinden.
Die TEM- und Raman-Analysen legen nahe, daß obwohl die Reaktionsbedingungen der Hochtemperaturbromierung recht harsch sind, eine starke Zerstörung der Nanostruktur der Kohlenstoffnanoröhren nicht stattzufinden scheint.

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) als weitere hier angewandte Analytik vermag Aufschluß darüber zu geben, bei welcher Temperatur elementares Brom in die Gasphase übertritt bzw. desorbiert. Über den Massenverlust kann auf den Gehalt an interkaliertem Brom geschlossen werden. Die Zersetzungstemperatur kann einen Hinweis darauf geben, ob es sich um interkaliertes Br_2 oder kovalent gebundenes Brom handelt.

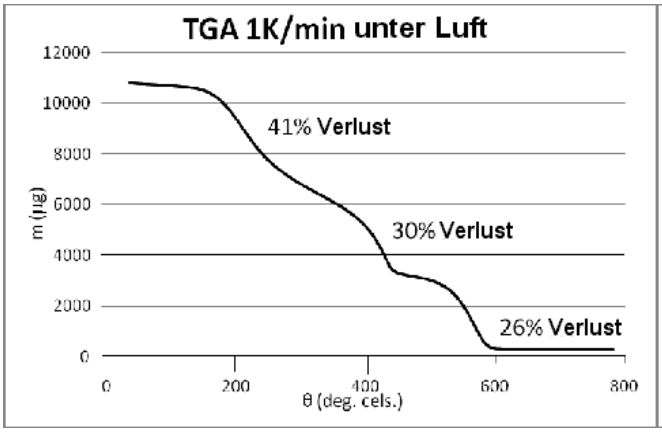


Abb. 123 : TGA Br2@CNTBr bei 1 K/min unter Luft

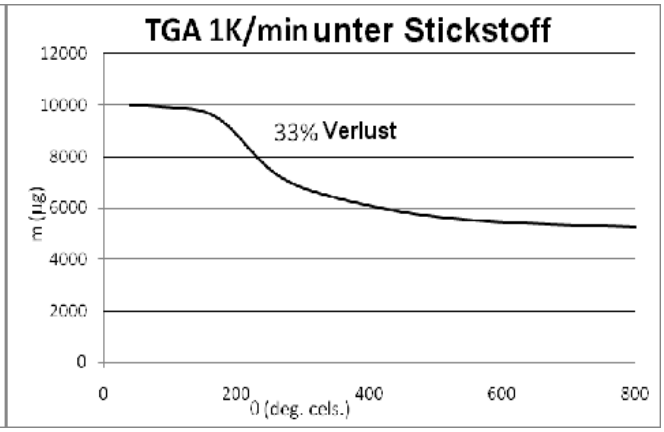


Abb. 124 : TGA Br2@CNTBr bei 1 K/min unter N_2

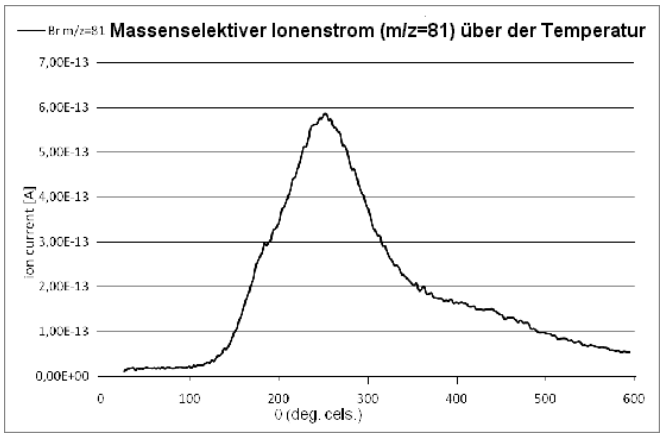


Abb. 125 : TGA-MS von Br2@CNTBr , Ionenstrom (m/z=81) über der Temperatur

In Abb. 123 ist das TGA-Profil bei einer Temperatursteigerungsrate von 1K/min unter Luftzutritt gezeigt. Drei Massenverlustpunkte bei 211ºC (41% Massenverlust), 435ºC (30% Massenverlust) und bei 568ºC (26% Massenverlust) sind bei der TG Analyse der hochtemperaturbromierten MWCNTs zu verzeichnen. Die erste Stufe wird interpretiert als Verlust von Br_2, die auch auftritt, wenn das Erhitzen der Probe zur Vermeidung von Oxidation im Stickstoffstrom stattfindet (Abb. 124). Nur eine Massenverluststufe bei 218ºC ist in Abb. 124 zu sehen. Da flüchtige Oxidationsprodukte durch das Erhitzen in Stickstoff nicht entstehen, muß es sich hierbei um adsorbiertes oder interkaliertes Brom handeln. Außerdem entsteht nur eine Spezies, bei welcher es sich um Br_2 handeln muß. Die zwei anderen Stufen in Abb. 123 stammen von der weiteren Zersetzung der bromierten MWCNT, zu der das Aufbrechen von C-Br-Bindungen als auch die Oxidation der MWCNTs zählen. Der Oxidationsprozeß wird bei der höchsten Zersetzungstemperatur stattfinden, da C-Br-Bindungen mit Kohlenstoff im sp^2- oder auch sp^3-Hybridisierungszustand tendenziell etwas leichter homolytisch zu spalten sind als die C-C- oder C=C-Bindungen in einer Oxidationsreaktion.
Um die Präsenz von Brom auch per TG Analyse zu nachzuweisen, wurde ein massenselektives TGA-MS-Experiment durchgeführt (Abb. 125). Bei einer Temperatursteigerungsrate von 1K/min in N_2 ist der Ionenstrom bei konstanter Massenzahl m/z = 81 (^{81}Br) detektiert und über der Temperatur aufgezeichnet worden. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen TG-Analysen befindet sich das Ionenstrommaximum bei einer Temperatur von 252 ºC.
Das Ergebnis lautet daher, daß tatsächlich nur die erste Massenverluststufe zwischen 200 ºC – 250 ºC von der Desorption adsorbiertem oder interkaliertem Br_2 zeugt. Kovalent gebundenes Brom gibt sich möglicherweise durch die zweite Stufe bei 435 ºC zu erkennen, wenn die Probe im Luftstrom erhitzt wird, da nun C-Br-Bindungen gelöst werden.

Das durch die chemische Hochtemperaturbromierung in der flüssigen Phase eingeführte Brom kann also unterteilt werden in adsorbiertes bzw. interkaliertes Brom, kovalent gebundenes substituierbares und kovalent gebundenes nicht substituierbares Brom.

Der Reaktionsmechanismus der Lewis-Säure katalysierten Bromierung von CNTs wird dem der elektrophilen aromatischen Substitution (EAS) in der Friedel-Crafts-Halogenierung und Alkylierung ähneln oder gleichen, siehe dazu die Einführungen und Grundlagen in den Lehrbüchern von Beyer [204] und Becker [205].

Das aromatische System der CNT Wand wird durch ein reaktives Kation angegriffen, in diesem Fall durch das Bromoniumion Br^+, während Tetrabromoaluminat $AlBr_4^-$ als Gegenion fungiert.
Dieser Mechanismus ist schematisch an einem Ausschnitt der CNT-Wand (Graphenebene) in Abb. 126 dargestellt.

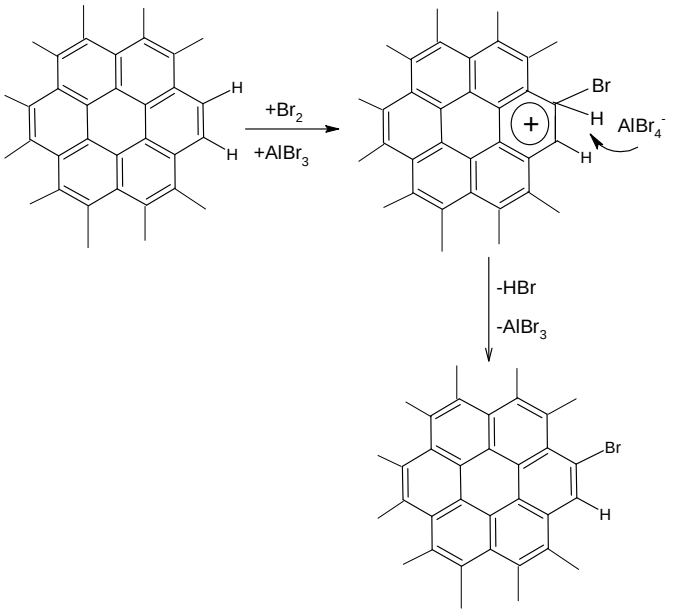


Abb. 126 : EAS-Mechanismus an der Graphenebene einer CNT-Wand unter Ausbildung einer Brombenzoleinheit und Bildung einer C_{sp2}-Br-Bindung mit nicht substituierbarem Brom

Im Unterschied zur EAS an wasserstoffhaltigen Aromaten, wie sie in der Praxis der organischen Synthesechemie üblich ist, können CNTs kein Proton nach der Bildung des kationischen σ-Komplexes abgeben, es sei denn die EAS mit Brom findet wie in Abb. 126 beispielhaft gezeigt an einer benzolischen Einheit mit einer C_{sp2}-H-Bindung am Rand einer Fehlstelle statt. Damit sind zwei Reaktionswege ausgehend vom kationischen Zwischenprodukt möglich, nämlich der Verlust des Bromoniumions unter Rückbildung der Edukte oder das Abfangen des reaktiven kationischen Zwischenproduktes, welches ein tertiäres bzw. am Rand der CNT ein sekundäres 1,3-Cyclohexadienylkation ist, mit einem Nucleophil. Das einzige in der Reaktionsmischung vorhandene negativ geladene Nucleophil ist das Tetrabromoaluminatanion, obwohl es wie die meisten Halometallate ein sehr schwaches Nucleophil ist. Das Lösungsmittel Di-n-Hexylether mit seinem Lewis basischen Sauerstoffatom wird nicht mit jenem Anion als Nucleophil konkurrieren.

Das $AlBr_4^-$ Anion kann nicht nur selbst als Nucleophil die kationische Zwischenstufe abfangen, sondern ebenso in einer Gleichgewichtsreaktion wieder in $AlBr_3$ und Br^- dissoziieren, sodaß das Bromidion als gutes Nucleophil fungieren kann. In Summa wäre dies keine EAS unter Abspaltung von HBr, sondern eine Lewis-Säure katalysierte elektrophile Addition von Br_2 an eine C=C-Doppelbindung eines aromatischen Systems, sodaß ein internes 1,3-Cyclohexadien-5,6-diyldibromid als vicinales Dibromid entsteht. Dieser Mechanismus ist beispielhaft in Abbildung Abb. 127 gezeigt.

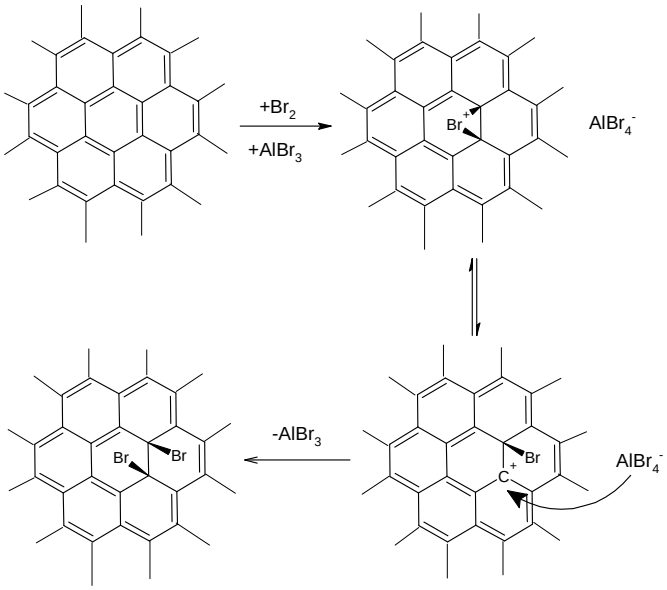


Abb. 127 : Mechanismus der elektrophilen Addition von elementarem Brom an eine C=C-Doppelbindung eines aromatischen Systems

Zugabe einer externen Bromidquelle während des Quenchens nach der Bromierung erhöht jedoch den Bromanteil im Produktmaterial nicht signifikant (Abb. 38 und Abb. 39).
Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion von Brom mit einem aromatischen Ring am Rand einer CNT oder einer Fehlstelle in der CNT-Wand, wo sich C_{sp2}-H-Gruppen befinden können und nach dem herkömmlichen EAS-Mechanismus HBr entsteht sowie eine Brombenzoleinheit mit einer C_{sp2}-Br-Bindung.
Die dritte Möglichkeit wäre eine unkatalysierte elektrophile Addition von elementarem Brom an isolierte C=C-Doppelbindungen. Das würde die Existenz von Defektstrukturen im aromatischen System voraussetzen, in welchen nicht konjugierte C=C-Bindungen vorliegen, welche nur durch C_{sp3}-C_{sp3}-Einfachbindungen mit dem übrigen Kohlenstoffgerüst verbunden sind.

Zur Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen ist weiterhin hervorzuheben, daß planare Kationen der σ-Komplexzwischenstufen leicht von der zugänglichen Oberseite der CNT-Wand, d. h. von außen angegriffen werden können, währenddessen die elektrophile Addition von Brom an isolierte C=C-Doppelbindungen einen nucleophilen Angriff des Bromidions an das cyclische Bromiraniumkation von der Rückseite nötig macht, es sei denn, das Bromiraniumion öffnet sich wieder vor dem Angriff.
Ein Indiz für die teilweise Addition des Broms an isolierte C=C-Bindungen, wie sie in stärker gestörten CNT häufiger vorkommen sollten, ist die Tatsache, daß CNTs mit höherem G/D-Verhältnis, welches aus dem Raman Spektrum zu entnehmen ist, und daher weniger Defektstellen eine geringere Reaktivität aufweisen (Abb. 47).
BAYTUBES® B2036 sind mit einem G/D-Verhältnis von etwa 0,9 ein relativ leicht zu bromierendes CNT-Material. Die Experimente mit anderen CNT-Qualitäten haben eine Abhängigkeit des Bromgehaltes vom G/D-Verhältnis ergeben.
Die bromierten CNTs wurden für weitere chemische Umsetzungen benutzt. Brombenzoleinheiten mit C_{sp2}-Br-Gruppen reagieren aber unter den gegebenen Bedingungen (Acetonitril, Reflux) nicht mit Nucleophilen, da kein Mechanismus nach S_N1 oder S_N2 an C_{sp2}-Br-Bindungen möglich ist. Die internen 1,3-Cyclohexadien-5,6-diyldibromideinheiten als Teil der äußeren CNT Wand reagieren ebenfalls nicht mit Nucleophilen unter Substitution des Broms undzwar aus stereoelektronischen Gründen, denn der Rückseitenangriff des Nucleophils, welcher nach S_N2 nötig ist, ist wegen sterischer Hinderung nicht möglich, denn die Rückseite ist bei MWCNTs dem Innenbereich zwischen erster und zweiter CNT-Röhre zugewandt.

Ein Substitutionsmechanismus nach S_N1 ist aber auch hier möglich, da das intermediäre tertiäre Carbokation ebensogut von vorne seitens des Nucleophils erreichbar ist. Nur sterisch ungehinderte und für Nucleophile erreichbare C_{sp3}-Br-Bindungen in CNT-Defektstrukturen können erfolgreich in S_N Reaktionen mit einem Nucleophil umgesetzt werden z. B. mit Thiolen bzw. Thiolaten (Thiol und Triethylamin) oder Aminen. Dabei ist zu beachten, daß Thiolate und Amine nicht nur gute Nucleophile, sondern auch Basen sind, so daß abhängig von der Basenstärke des Nucleophils Eliminierungen nach E1 oder E2 als Nebenreaktionen auftreten können. Formal wird dabei Bromwasserstoff eliminiert unter Rückbildung einer C=C-Doppelbindung. Dabei muß das abstrahierte Proton nicht unbedingt β ständig zum Kohlenstoffatom des elektrophilen Zentrums stehen, sondern es kann auch weiter entfernt abstrahiert werden, da jene Position und die des elektrophilen Zentrums durch das delokalisierte π-Elektronensystem der Graphenlage mesomer miteinander verbunden sind, sodaß nach HBr-Eliminierung ein entsprechend ausgedehntes chinoides C=C-Doppelbindungssystem entsteht. Die möglichen und nicht möglichen Reaktionen der bromierten CNT mit basischen Nucleophilen sind schematisch in Abb. 128 dargestellt.

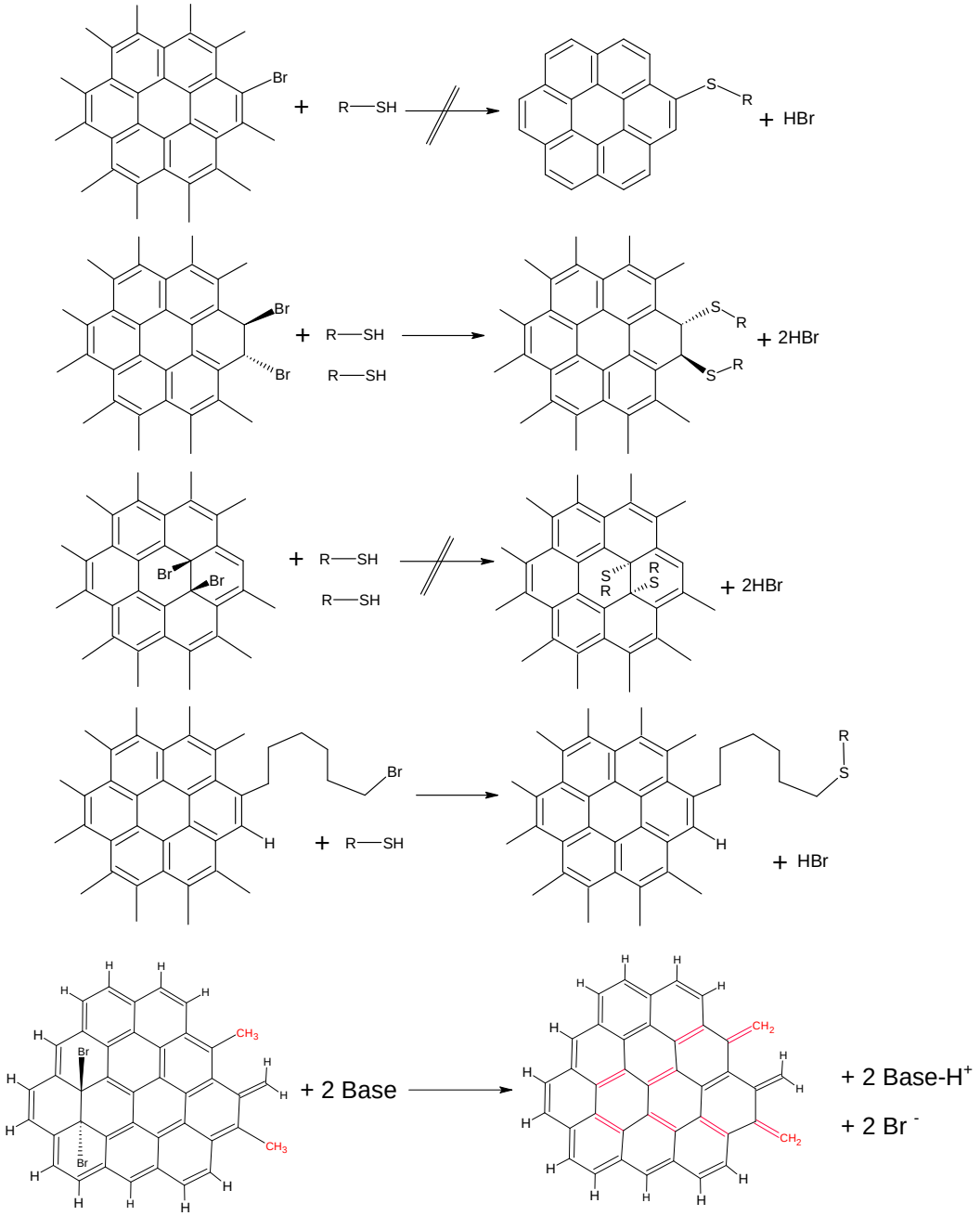


Abb. 128 : Mögliche und nicht mögliche Reaktionen von basischen Nucleophilen mit bromierten und bromalkylierten CNTs

Ein Indiz für stattgefundene Eliminierungsreaktionen ist, daß gemäß XPS-Analyse nach der Substitutionsreaktion mit dem basischen Nucleophil mehr Brom entfernt worden ist als äquivalent dazu Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff oder Fluor durch das Nucleophil eingeführt wurden.
Besonders bei nur geringfügig bromierten CNTs führt eine Reaktion mit Aminen nicht zur signifikanten Einführung von Stickstoff, obwohl der Bromgehalt trotzdem deutlich absinkt.
Eliminierungen sind dabei insbesondere bei Gruppen mit tertiären Bromiden auf der CNT zu erwarten.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Varianten von Experimenten zur Bromierung und Bromalkylierung und die Optimierung der Reaktionsbedingungen haben gezeigt, daß die Lewis Säure katalysierte ω-Bromalkylierung mit 1,6-Dibromhexan, p-Xylylendibromid oder trans-1,4-Dibrom-2-Buten nicht erfolgreich war. Die Bromgehalte lagen unterhalb der Nachweisgrenze oder waren nicht gut reproduzierbar (Abb. 40 und Abb. 41).

Bromierungen bei Raumtemperatur führten in keinem Fall zu Bromgehalten von signifikant über 2-3 at%, allerdings lieferten diese Prozeduren reproduzierbare Werte (Abb. 42). Als optimales Lösungsmittel für Bromierungen bei RT erwies sich Dichlormethan.
Die generelle Abfolge der Reaktivitäten der Lewis Säuren gemessen an der Menge des eingeführten Broms ist laut den XPS-Ergebnissen $AlBr_3 > FeBr_3 \approx SnBr_4$. Dies entspricht der Theorie der Lewis-Säure-Stärken in der anorganischen Chemie.
Eine Verlängerung der Reaktionsdauer für eine Bromierung bei RT hat nicht zu einer Erhöhung der Bromgehalte geführt, die Reaktivitätsreihenfolge der Lewis-Säuren $AlBr_3 > FeBr_3 \approx SnBr_4$ ist aber geblieben (Abb. 43).
Um deutlich höhere Bromgehalte zu erreichen, muß die Reaktionstemperatur auf etwa 200ºC erhöht werden (Ölbadtemperatur), wobei bei diesen Hochtemperaturbromierungen wiederum Aluminiumbromid die reaktivste und effektivste Lewis Säure war gefolgt von Eisen-III-Bromid und Zinntetrabromid (Abb. 44). Es wurden Bromgehalte von bis zu 22 at% erreicht, jedoch haben Wiederholungsexperimente mit denselben Ausgangsmaterialien B2006 bzw. B2036 gezeigt, daß teilweise auch nur etwa 10 at% Brom gefunden wurden. Allgemein können mit dieser Hochtemperaturbromierungsprozedur mit Aluminiumbromid als Katalysator und Di-n-Hexylether als Lösungsmittel unter Benutzung der Materialien B2006 oder B2036 aber Werte von 10 at% bis
23 at% Brom erreicht werden. Ein Teil des eingeführten Broms ist allerdings nicht substituierbar bzw. nicht chemisch gebunden sondern adsorbiert oder interkaliert. Nur ein geringerer Teil liegt als C-Br chemisch gebunden vor. Dies zeigen qualitativ die Ergebnisse der Raman Analyse, denn nach Hochtemperaturbromierung ist das G/D-Verhältnis nur geringfügig abgesunken (Abb. 121 und Abb. 122).
Daß trotzdem unter anderem substituierbares Brom chemisch gebunden wird, zeigen die Reaktionsbeispiele in den Abbildungen Abb. 53, Abb. 54 und Abb. 55 qualitativ.

An dieser Stelle muß eine wichtige Bemerkung im Hinblick auf die Benutzung des Lösungsmittels bei der Hochtemperaturbromierung gemacht werden. Obwohl Triglyme, Dibutyldiglykol (Diethylenglykoldi-n-Butylether) und Di-n-Hexylether etherische Lösungsmittel mit Siedepunkten weit oberhalb 200ºC sind, so kann nur der Di-n-Hexylether für die Lewis-Säure katalysierte Hochtemperaturbromierung von CNTs benutzt werden. Denn im Gegensatz zu diesem ist Triglyme ein sterisch ungehinderter Methylether und wie auch Dibutyldiglykol ein potenzieller mehrzähniger Lewis-basischer Ligand, welcher Lewis-Säuren komplexieren und daher mindestens partiell inaktivieren kann. Triglyme als Methylether reagiert besonders bei diesen hohen Temperaturen irreversibel mit der Lewis-Säure $AlBr_3$ unter Bildung von Brommethan und einem Aluminiumtrialkoxid. Diese Reaktion ist aus der Schutzgruppenchemie der organischen Synthese bekannt [206][207], wobei speziell Methylether selektiv reagieren wegen der sehr guten sterischen Erreichbarkeit des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe. Dabei werden als Methylether maskierte

Hydroxygruppen durch eine Lewis-Säure entschützt und die Lewis-Säure wird in molaren Mengen irreversibel verbraucht.
Dies wurde in Vergleichsexperimenten bestätigt, denn Hochtemperaturbromierungen von CNTs unter Verwendung von Triglyme oder Dibutyldiglykol als Lösungsmittel haben unter sonst gleichen Bedingungen nie mehr als etwa 2 at% Brom oder teilweise nur 0,6 at% Brom auf den bromierten CNTs geliefert. Di-n-Hexylether ist daher trotz seines höheren Preises das Lösungsmittel der Wahl.
Wenn für Folgeexperimente noch höhere Reaktionstemperaturen untersucht werden sein sollten, so müssen in jedem Fall unverzweigte Di-n-Alkylether wie z. B. Di-n-Octylether (Sdp. 286ºC, CAS [629-82-3]) als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Brønsted-Säure-vermittelten Haloalkylierungen mit ω-Haloalkoholen waren hingegen alle erfolglos. D. h. die EAS Reaktion mit den protonierten ω-Haloalkoholen hat nicht stattgefunden, unabhängig davon, ob wasserhaltige Lösungsmittel (wäßrige Phosphorsäure) oder wasserfreie Lösungsmittel (1,4-Dioxan/Methansulfonsäure) verwendet wurden. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf etwa 100ºC hat nicht zum Erfolg geführt (Kap. 3.3.2.10.). Die Erwartung war, daß die protonierten Alkohole selbst als Elektrophile (O-Alkyloxoniumkationen) oder nach Wasserabspaltung als reaktive Benzylkationen (Protonierung von 4-Chlormethylbenzylalkohol) mit den Graphenebenen nach dem EAS-Mechanismus reagieren. Die Brønsted-Säure- bzw. Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen unterscheiden sich nur in der Art der Erzeugung des Elektrophils.

Eine mechanistisch andere Variante ist mit der radikalisch induzierten Bromierung bzw. Chlorierung Chlorierung untersucht worden. Die in Abb. 48 dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, daß nur die mit DBPO initiierte radikalische Reaktion der CNTs mit Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 in ODCB als Lösungsmittel zu Chlorgehalten von 1,7 at% geführt hat. Das Vergleichsexperiment ohne Benutzung des Radikalstarters DBPO (Abb. 49) hat gezeigt, daß auch hier Chlor eingeführt worden ist. Die bereits zitierte Veröffentlichung von Breza gibt einen Hinweis darauf, daß Thionylchlorid $SOCl_2$ an CNTs adsorbiert und auch langsam hydrolysiert wird [143]. Da die CNTs nach der radikalisch initiierten Reaktion mit Sulfurylchlorid aber unter anderem mit Ethanol gewaschen werden, welches mit SO_2Cl_2 als auch mit $SOCl_2$ reagiert, ist eine dauerhafte Adsorption von Sulfurylchlorid, welche zu einem Chlorgehalt von 1,7 at% nach dem Waschen und Trocknen führt, wenig wahrscheinlich. Daher wird angenommen, daß entweder von vornherein im Ausgangsmaterial B2036 vorhandene sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen wie OH oder COOH zu chlorhaltigen Derivaten wie Chlormethylgruppen oder Carbonsäurechloriden oder geminalen Dichloriden (Dichlormethylengruppen) reagieren oder aber das Sulfurylchlorid zwischen die CNT Wände interkaliert wird, sodaß es nicht mehr reagieren kann aber trotzdem für die XPS detektierbar ist.

Zu den bisher diskutierten Arten eingeführten Broms kommt nicht chemisch gebundenes Brom dazu, welches adsorbiert oder interkaliert vorliegt. Eine genauere quantitative Analyse von bromierten CNTs wird im Kapitel über die Diskussion der indirekten UV Analytik (Kap. 4.4.) dargelegt. Diese Analyse kann dann auch zwischen adsorbiertem elementarem Brom Br_2 und zwischen durch einen Elektronentransferprozess mit der CNT entstandenen Br_2^- Anionen unterscheiden, welche in einer Redoxreaktion bei der Bromierung von CNTs entstehen [208], auch wenn das Brom nur adsorbiert wird. Im Kap. 4.4. wird auch auf weitere spezielle Literaturzitate zum Thema Adsorption von Brom und elektronische Wechselwirkungen zwischen Brom und CNT verwiesen werden.
Die erfolgreiche Entfernung von adsorbiertem oder interkaliertem Brom wurde erreicht durch etwa vierstündiges Refluxieren der hochtemperaturbromierten CNT Probe in Cyclohexen. Der Bromgehalt ist anschließend laut XPS-Analyse deutlich reduziert (Abb. 51). Dabei wird die bekannte chemische Reaktion eines Alkens mit einer isolierten C=C-Doppelbindung mit einem Halogen ausgenutzt. Diese elektrophile Addition eines Halogens ist nur für Fluor, Chlor und Brom anwendbar. Elementares Iod reagiert nicht mit isolierten C=C-Doppelbindungen.

Alternativ dazu kann eine thermische Behandlung durchgeführt werden. Abb. 50 zeigt, daß bereits eine Behandlung bei 185ºC im Vakuumtrockenschrank zu einem Verlust von Brom führt, welcher nach der Behandlung bei 450ºC im Muffelofen noch stärker ausfällt. Dabei sinkt auch der Anteil an substituierbarem Brom, welcher indirekt über die Reaktion mit 4-Trifluormethylbenzylmercaptan **(6)** und anschließende XPS-Analyse und Quantifizierung des Fluors bestimmt wird.
Die am Anfang dieses Kapitels 4.2. erwähnte TG-Analyse unterstützt diese Ergebnisse, d. h. die Entfernbarkeit adsorbierten oder interkalierten Broms bei höheren Temperaturen um 400 ºC - 500 ºC. Die Abb. 50 zeigt zudem, daß bei 450 ºC der Sauerstoffgehalt abnimmt, was mit einer teilweisen Zersetzung von funktionellen Gruppen wie COOH-Gruppen zusammenhängen kann. Es muß bei Temperaturen oberhalb 400ºC mit Decarboxylierungen von Carboxylgruppen gerechnet werden. Eine thermische Spaltung von C-Br-Bindungen ist prinzipiell bei höherer Temperatur ebenso in Betracht zu ziehen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte qualitative bzw. halbquantitative indirekte UV-Analyse von verschieden bromierten bzw. nachträglich behandelten CNTs (Kap. 3.5.7.) eröffnet erstmals die Möglichkeit, Aussagen zur Qualität von bromierten CNTs zu machen. D. h. ob Brom adsorbiert vorliegt und welche Nachbehandlung am effektivsten zur Entfernung von elementarem Brom ist. Es ist dabei zu beachten, daß der Analyt, das Mercaptan 1-Naphthalinmethanthiol **(13)**, allgemein mit Oxidationsmitteln reagiert. Daher kann sowohl mit adsorbiertem Brom als auch mit Sauerstoff eine Reaktion stattfinden.
Die Reaktionen wurden allerdings nicht unter Schutzgas durchgeführt, weswegen die obere blaue Referenzkurve in Abb. 108 wichtig ist.
Die in Abb. 108 gezeigten Ergebnisse erlauben folgende Interpretationen:

- Auch nicht-bromierte CNTs, d. h. die Ausgangsmaterialien B2006 oder B2036 reagieren mit dem Mercaptan, jedoch im Vergleich zu den anderen Materialien im geringsten Maß. Als Referenz dient in Abb. 108 die oberste blaue Kurve. Sie zeugt vom Experiment ohne Benutzung von CNTs und gibt die Luftoxidation während der 15 Minuten Reaktionsdauer wieder.
- Plasmachemische Bromierungen im Brom- oder Bromoformplasma führen überwiegend oder ausschließlich zu physisorbiertem Brom. Substitutionsexperimente mit dem fluorhaltigen Mercaptan **(6)** verliefen erfolglos, d. h. kein Fluor wurde per XPS detektiert.
- Hochtemperaturbromierte MWCNTs führen zu einem gewissen Anteil an adsorbiertem Brom, es wird signifikant mehr Mercaptan umgesetzt als bei Verwendung der Ausgangsmaterialien.
- Eine Nachbehandlung der hochtemperaturbromierten MWCNTs bei 185 ºC im Vakuum (Drehschieberpumpe mit $p < 10^{-2}$ mbar) führt nicht zu einer vollständigen Entfernung des Broms. Die CNT-Probe zeigte ein ähnliches Verhalten wie vor der thermischen Behandlung.
- Nach dem Refluxieren hochtemperaturbromierter MWCNTs in Cyclohexen erhält man ein CNT-Material, welches sich in diesem UV-Analytikexperiment verhält wie das Ausgangsmaterial B2006 oder B2036. Die Behandlung der hochtemperaturbromierten MWCNTs mit Cyclohexen unter Rückfluß ist daher eine effiziente und obligatorische Prozedur, die sich an eine Bromierung anschließen muß, wenn ein Material erhalten werden soll, das weitgehend frei von elementarem Brom ist. Reste von Br_2 können für die weitere Verwendung des MWCNT-Materials störend sein sowohl in toxikologischer Hinsicht als auch in chemischer Hinsicht, wenn jene CNTs z. B. in Polymerkompositmaterialien verwendet werden sollen.

Abschließend ist festzustellen, daß die Hochtemperaturbromierung als effektivste Methode zur Einführung von sowohl adsorbiertem bzw. interkaliertem aber vor allem auch substituierbarem Brom identifiziert wurde. Je nach Reaktionstemperatur sind Di-n-Alkylether als Lösungsmittel zu benutzen. Nicht etherische Lösungsmittel wie Ethylendibromid, Bromoform und ODCB stellten sich sämtlich als ineffektiv heraus mit erreichbaren Bromgehalten von weniger als 1 at% (Abb. 45). Bei Einsatz eines Hochtemperaturprozesses in der kondensierten Phase ist die Bromierung mit elementarem

Brom der Haloalkylierung überlegen, sie erreicht bis zu 22 at % Brom. Lewis-Säure katalysierte Bromalkylierungen bei 200ºC führen hingegen zu Bromgehalten von weniger als 3 at% (Abb. 46).

Hochtemperaturbromierte MWCNTs können für Substitutionsreaktionen verwendet werden. Dies ist beispielhaft in den Abb 53, Abb, 54 und Abb. 55 gezeigt. Es wurden aminofunktionalisierte MWCNTs erhalten, deren Aminogruppen mit mehreren fluorhaltigen Reagenzien qualitativ nachgewiesen werden konnten. Da Diamine mit zwei endständigen primären Aminogruppen als Nucleophile eingesetzt worden sind, enthielten die Produkte sowohl eine endständige primäre als auch eine direkt an die CNT-Wand gebundene sekundäre Aminogruppe. Isocyanate, Säurechloride und Säureanhydride reagieren mit beiden Arten von Aminogruppen, Aldehyde reagieren hingegen selektiv mit den primären Aminogruppen. Dabei ist zu bedenken, daß die sekundären Aminogruppen direkt an der CNT sterisch stärker gehindert sind.
Die Benutzung des Reagenzes **(10)** als Nucleophil hat gegenüber den Diaminen den Vorteil, daß erstens das Thiol bzw. Thiolat ein besseres Nucleophil als ein Amin ist und daß zweitens nach Entfernung der Boc Schutzgruppe nur eine primäre Aminogruppe vorhanden ist, welche über eine n-Pentyllinkerkette und letztlich eine Thioether mit der CNT verbunden ist.

Das Reagenz **(10)** ist auch dafür einsetzbar, um die offensichtlich bei der Bromierung zusätzlich eingeführten sauerstoffhaltigen Gruppen qualitativ zu identifizieren (Abb. 52). Die hochtemperaturbromierten Proben zeigen alle Sauerstoffgehalte von etwa 6 at% bis 9 at%.
Das Mercaptan **(10)** dient hier als Maskierungsreagenz mit zwei Heteroatomen und reagiert selektiv mit den substituierbaren Bromatomen d. h. mit den C_{sp3}-Br-Bindungen als elektrophilen Zentren. Jene substituierbaren Bromatome würden bei der Benutzung von nucleophilen Derivatisierungsreagenzien wie PFPH stören und höhere Werte vortäuschen. Die Derivatisierung mit TFAA kann mit der unmaskierten bromierten CNT vorgenommen werden, da TFAA selbst ein Elektrophil ist. Das CNT-Material enthält nach dieser Umsetzung mit **(10)** nur noch die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen als potentielle Elektrophile, welche nun in Parallelexperimenten qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden können. Der Stickstoff als Markeratom in der Boc geschützten Aminogruppe von **(10)** wird bei XPS-Analysen mitquantifiziert und ist letztendlich ein Maß für das ehemals vorhandene, nucleophil substituierte und substituierbare Brom.
Die Ergebnisse in Abb. 52 zeigen, daß durch die Hochtemperaturbromierung unbeabsichtigt auch Hydroxygruppen, Carboxylgruppen und Carbonylgruppen, d. h. Keton- oder Aldehydgruppen, eingeführt werden.
Dies kann entweder durch noch nicht verstandene Nebenreaktionen mit dem sauerstoffhaltigen etherischen Lösungsmittel oder durch Luftsauerstoff erklärt werden, denn die Bromierung bei 200ºC ist zunächst aus praktischen Gründen nicht unter Schutzgas durchgeführt worden. Die stetige Entwicklung von Brom- und Lösungsmitteldämpfen, welche den Rückflußkühler nach oben verlassen, erlaubt keine einfache Reaktionsführung unter Stickstoff oder Argon in einer abgeschlossenen Apparatur.

Die erhaltenen Ergebnisse zur Substituierbarkeit sind sehr wichtig, um die Qualität der bromierten CNTs für weitere beabsichtigte Zwecke beurteilen zu können.
Ziel dieses Teilkomplexes dieser Arbeit war, bromierte CNTs herzustellen, die nicht nur mit Nucleophilen reagieren, was gegeben ist. Sie sollen auch darauffolgend zur Darstellung von Standardmaterialien geeignet sein, in dem sie mit speziell synthetisierten Nucleophilen, die eine bestimmte zusätzliche funktionelle Gruppe tragen wie zum Beispiel im Molekül 3-Mercaptopropiophenon, umgesetzt werden. Die Reaktion von bromierten CNTs mit z. B. Mercaptoessigsäure-tert.Butylester und einer anschließenden Entschützung der tert.Butylgruppe mit TFA könnte carboxylierte CNTs ergeben.

Da durch die Bromierung jedoch bereits unbeabsichtigt weitere funktionelle Gruppen unselektiv eingeführt wurden, sind die erhaltenen Materialien für den Zweck der Herstellung von Standard- oder Referenzmaterialien noch nicht geeignet.

Die letzte im Rahmen der Bromierung bearbeitete Fragestellung war, ob ein nach Abb. 127 postulierter Mechanismus einer elektrophilen Addition von elementarem Brom an eine C=C-Doppelbindung eines aromatischen Systems unter Ausbildung von vicinalen Dibromiden grundsätzlich als realistisch eingestuft werden kann.
Dazu wurde das Coronen als Beispielsubstanz der Hochtemperaturbromierung unterzogen, um es danach mit dem Nucleophil 4-Methylbenzylmercaptan **(15)** umzusetzen. Diese Strategie ist in Abb. 56 dargestellt.
Würden sich vicinale Dibromide wie in Abb. 127 bilden, so wären C_{sp3}-Br-Gruppen mit substituierbarem Brom entstanden.
Das Ausgangsmaterial Coronen (ATR-IR-Spektrum Abb. 57) ist als Modellsubstanz für einen planaren Ausschnitt aus einer Graphenebene gewählt worden. Es reagierte zu einem bromierten Coronenderivat (ATR-IR-Spektrum Abb. 58), welches aufgrund seiner Unlöslichkeit in praktisch allen Lösungsmitteln nicht per NMR Analyse untersucht werden konnte. Daher konnte das Vorhandensein eines Gemisches verschieden bromierter Coronenderivate nicht ausgeschlossen werden.
Nach Reaktion mit 4-Methylbenzylmercaptan wurde ein Produkt erhalten, das gemäß dem ATR-IR-Spektrum (Abb. 59) zum Edukt identisch ist. D. h. es hat keine Reaktion mit dem Thiolnucleophil stattgefunden. Ansonsten müßte im ATR-IR-Spektrum des Produktes u. a. die prominente IR Bande für die symmetrische Deformationsschwingung („Umbrella-Schwingung“) der Methylgruppe vorhanden sein, welche durch das Reagenz **(10)** miteingeführt worden wäre.
Dies deutet darauf hin, daß aus dem Coronen nicht nach einem Mechanismus analog Abb. 127 aliphatische vicinale Dibromidstrukturen entstanden sind.
Demnach sollten also nur von vornherein bestehende Fehlstellen wie z. B. isolierte C=C-Bindungen in einer MWCNT bromiert werden können und die fehlstellenfreien Bereiche der CNT-Wand nicht reagieren.
Dafür sprechen auch die Ergebnisse in Abb. 47, wonach die Bromierungseffizienz mit sinkendem G/D Verhältnis und damit erhöhter Fehlstellenkonzentration des Ausgangsmaterials zunimmt.
Allerdings muß das Ergebnis der Hochtemperaturbromierung von Coronen mit Vorsicht interpretiert werden, denn im Gegensatz zur wegen der Krümmung reaktiveren CNT Wand, einer aufgerollten Graphenebene, ist das Coronen ein aromatisches planares Molekül mit maximaler C=C-Bindungsdelokalisation wegen der optimalen senkrechten Ausrichtung aller p_z-Orbitale, da eine fehlende Verdrillung oder Krümmung im Molekül alle Torsionswinkel zwischen den p_z-Orbitalen 0^o werden läßt.
Die Analogie bezüglich der Reaktivität des Coronens und einer CNT-Wand ist also nur bedingt gültig. Jedoch zeigt dieses Experiment, daß ein Mechanismus nach Abb. 127 zur Einführung von substituierbarem Brom in ein aromatisches System ohne C-H-Bindungen weniger wahrscheinlich wird, je planarer das System aus Benzolringen ist (Grenzfall : HOPG/Graphen).

4.3. Funktionalisierung / Derivatisierung / XPS Analytik

Die Experimente zur Derivatisierung säureoxidierter MWCNTs B2017 bzw. B2020 mit fluorhaltigen Reagenzien wurden durchgeführt, um die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate der XPS-Analyse zu überprüfen. Die Aussagefähigkeit der Derivatisierungsanalyseergebnisse sollte durch die Untersuchung realer Proben überprüft werden. Wie kritisch müssen zukünftig Analysewerte nach Derivatisierungen von realen Proben gesehen werden? Wie hoch ist die Umsetzungseffizienz? Wie verhalten sich reale säurefunktionalisierte MWCNT Proben und welche Details der Derivatisierungsprozedur können Einfluß auf das Analyseergebnis haben? Wie muß die Derivatisierungsprozedur gestaltet werden im Hinblick auf den Aggregationsgrad der CNTs in der Reaktionsmischung? Kann die Reaktionsdauer optimiert werden bzw. kann solch ein Optimum gefunden werden? Kann das Derivatisierungsreagenz im Hinblick auf die Länge der Perfluoralkylkette optimiert werden, sodaß pro derivatisierter funktioneller Gruppe mehr gebundenes Fluor im Material vorhanden ist, was die Nachweisgrenze der zu quantifizierenden funktionellen Gruppe erniedrigt?
Zunächst wurden die säureoxidierten MWCNTs B2017 bzw. B2020 sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase mit Perfluorcarbonsäurechloriden und Perfluorcarbonsäureanhydriden stetig wachsender Kettenlänge derivatisiert. Es sind Perfluorcarbonsäurederivate mit wachsender Kettenlänge benutzt worden, um eventuell eine höhere Empfindlichkeit bzw. geringere Nachweisgrenze zu erreichen. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen, wurden die Experimente insgesamt zwei Mal durchgeführt. Der Vergleich beider Experimente in Abb. 62 und Abb. 63 zeigt, daß die Ergebnisse zum einen nicht gut reproduzierbar sind und zum anderen kein einfacher, linearer Zusammenhang zwischen Kettenlänge und gemessenem Fluorgehalt auf der Probe gefunden wurde. Bei Benutzung von UFHC sollte bei derselben funktionalisierten CNT-Probe ein höherer Fluorgehalt mittels XPS gemessen werden als nach Derivatisierung mit TFAA. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Der Grund muß in einem charkteristischen Verhalten der säureoxidierten CNTs oder der Reagenzien gesucht werden, denn rein mathematisch gesehen müßte der gemessene Fluorgehalt linear mit der Kettenlänge zunehmen, sofern die Oberflächenkonzentration an funktionellen Gruppen konstant und homogen verteilt bleibt und die Reaktivität der verschiedenen Reagenzien nicht signifikant variiert.
Da keine Proportionalität zwischen dem per XPS gemessenen Fluorgehalt auf der CNT Probe nach Derivatisierung und der Anzahl der Fluoratome im Reagenz detektierbar war, obwohl auch die Waschprozedur nach der Derivatisierungsreaktion nicht verändert wurde, sind die o. a. benannten Vorausetzungen für die erwartete Proportionalität mindestens zum Teil nicht gegeben. Entweder variiert die Reaktivität der Perfluoracylierungsreagenzien mit der Kettenlänge, d. h. die wachsende sterische Hinderung der Perfluoralkylkette vermindert die an sich etwa konstante Reaktivität des elektrophilen Carbonylkohlenstoffatoms, oder bzw. und die Oberflächenbeschaffenheit der säureoxidierten CNTs ist in einem Maße heterogen, daß keine gute Reproduzierbarkeit der Derivatisierungsergebnisse erwartet werden kann. Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse der indirekten Titrationen untermauert. Die MWCNT-Proben B2017 bzw. B2020 haben Fulvosäuren adsorbiert, welche möglicherweise auch bei gleichbleibender Waschprozedur nach der Derivatisierungsreaktion nicht in reproduzierbarer Weise auf den CNTs verbleiben. Während der Acylierungsreaktion werden nicht nur die kovalent gebundenen funktionellen Gruppen, d. h. die Hydroxyl- und Carboxylgruppen derivatisiert, sondern auch die adsorbierten und polyfunktionellen Fulvosäuren. In welchem Maße solche derivatisierten also perfluoracylierten Fulvosäureadsorbate heruntergewaschen werden können, hängt von deren Löslichkeit und damit vom Funktionalisierungsgrad ab. Es ist bekannt, daß fluorhaltige organische Substanzen andere Löslichkeitseigenschaften haben als solche ohne fluorhaltige Gruppen. Zudem können funktionelle Gruppen auf CNTs an verschiedenen Stellen mit unterschiedlichem sterischem Anspruch bzw. anderer Zugänglichkeit gebunden sein. Daher können nicht alle funktionellen Gruppen mit gleicher Effizienz derivatisiert werden.

Die Abb. 62 und Abb. 63 zeigen allerdings einen eindeutigen Trend, nämlich daß Gasphasenderivatisierungen immer geringere Fluorwerte lieferten als Derivatisierungen am selben Material in flüssiger Phase. Dafür ist erstens die geringere effektive Konzentration des Reagenzes in der Gasphase verantwortlich. Zweitens wird die An- und Wegdiffusion des Reagenzes zur bzw. von der Festkörperoberfläche zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Aus diesen Gründen dürften sich Unterschiede in der sterischen Umgebung der funktionellen Gruppen auf der MWCNT-Oberfläche stärker auf die Derivatisierungseffizienz auswirken.
In Abb. 64 ist der Effekt einer nachgeschalteten Waschprozedur nach den Gasphasenderivatisierungen dargestellt. Der Fluorgehalt sinkt von etwa 2 at% ohne eine Waschprozedur auf etwa 0,5 at% nach dem Waschen. Dies legt nahe, daß ein Waschschritt die ebenfalls funktionalisierten Fulvosäureadsorbate mindestens partiell entfernt. Das Analyseergebnis liefert eine Obergrenze für die Konzentration der kovalent an der CNT gebundenen Gruppen.
Es ist in Abb. 64 für die Gasphasenderivatisierung zwar ein etwa linearer Zusammenhang zwischen Perfluoralkylkettenlänge und gemessenem Fluorgehalt auf der CNT zu beobachten, jedoch ist die Steigung der Funktion $f(n)=A_F$ wesentlich geringer als erwartet, sie geht fast gegen 0 at%.

Bisher sind in den genannten Abbildungen die Fluorgehalte in Atomprozent angegeben worden. Um die Ergebnisse mit denen der Titration vergleichen zu können, sollten alle Werte in [µmol/g] bzw. allgemein in [mol/g] angegeben werden. Zudem ist in den Atomprozentangaben die Anzahl der Fluoratome pro Derivatisierungsmolekül (Parameter b) nicht mit berücksichtigt. Daher wurden die Ergebniskurven mit Hilfe von (Gl. 71.1) transformiert mit der Größe *SFG* (Surface Functional Groups) auf der y-Achse. Der dafür wichtige Parameter b (Anzahl Fluoratome pro Molekül) hängt nach (Gl. 73.1) linear mit der Anzahl n der Difluormethylengruppen in der Perfluoralkylkette des Reagenzes zusammen. Folgende Zuordnung der umgerechneten Graphen resultiert :

Abb. 62 → Abb. 66 Abb. 63 → abb. 67 Abb. 64 → Abb. 68

Da die Angaben in [µmol/g] ein direkteres Bild von der Oberflächenkonzentration als die Atomprozente geben, eignen sich zur Interpretation die Abb. 66, Abb. 67 und Abb. 68 besser. Von der Theorie her ist keine Steigung der Kurve f(n)=SFG[µmol/g] größer 0 µmol/g mehr zu erwarten, da die Werte von SFG bereits mit dem Faktor b korrigiert sind.
Der Zickzackverlauf in den Abb. 62 und Abb. 63 ist in den Abb. 66 und Abb. 67 nicht mehr zu erkennen, die Kurven in Abb. 66 sind monoton fallend von etwa SFG=1600 µmol/g bis etwa SFG=200 µmol/g und zeigen scheinbar einen asymptotischen Verlauf mit steigendem n. Die Werte für die Gasphasenderivatisierungen sind besonders bei Nachschaltung einer Waschprozedur im Bereich zwischen etwa 200 µmol/g und 400 µmol/g konstant und zeigen keinen signifikanten Trend.
Die Gasphasenderivatisierungen mit einer Waschprozedur führen also zu reproduzierbareren und daher vertrauenswürdigeren Werten als die Reaktionen in flüssiger Phase, liefern jedoch geringere Werte und damit zumindestens Untergrenzen für den unbekannten, wahren zu bestimmenden Wert.
Ohne eine nachgeschaltete Waschprozedur fallen die Werte für SFG mit 460 µmol/g bis 160 µmol/g maximal sechs Mal höher aus als wenn CNTs nach der Gasphasenreaktion gewaschen werden.

Um die Analyseergebnisse, d. h. die Werte von SFG oder β in [µmol/g] besser verstehen und anschaulich machen zu können, seien im Folgenden einige Formeln angegeben, die die Oberflächenkonzentrationen der funktionellen Gruppen in andere, anschaulichere Größen transformieren.
Die Werte von SFG oder β geben jeweils eine Stoffmenge pro Masse CNT wieder. Um diese Gruppendichte anschaulicher zu machen, können die β-Werte in eine dimensionslose Größe φ umgerechnet werden, die angibt, wieviele funktionelle Gruppen auf eine bestimmte Anzahl von Kohlenstoffatomen auf der CNT kommt, denn jede einbindige funktionelle Gruppe (Carboxylgruppe, Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe, Hydroperoxygruppe) ist mit einem Kohlenstoffatom der CNT verbunden. Davon zu unterscheiden sind die zweiwertigen funktionellen Gruppen (Keton, Lacton, Epoxid, Peroxid). Mit M_C als Molmasse des Kohlenstoffs in [g/mol] und M_{FG} als Molmasse der

funktionellen Gruppe in [g/mol] und β als Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe in [mol/g] ergibt sich für φ nach Gleichung (Gl. 144.1):

$$\varphi = \frac{\beta \cdot M_C}{1 - \beta \cdot M_{FG}} \quad \textit{(Gl. 144.1)}$$

Als Vereinfachung, wenn ein Fehler von kleiner 0,5 % akzeptabel ist und $\beta \cdot M_{FG} \leq 0{,}005$ gegeben ist, kann auch geschrieben werden:

$$\varphi \approx \beta \cdot M_C \quad \textit{(Gl. 144.2)}$$

Daraus ableitend kann noch eine zusätzliche Größe z_C berechnet werden, die die Anzahl an Kohlenstoffatomen pro einer funktionellen Gruppe angibt, d. h. alle z_C Kohlenstoffatome auf der CNT ist im Durchschnitt bei angenommener homogener Verteilung eine funktionelle Gruppe gebunden. Jene Größe berechnet sich nach Gleichung (Gl. 144.3) zu:

$$z_C = \frac{1}{M_C} \cdot \left(\frac{1}{\beta} - M_{FG} \right) \quad \textit{(Gl. 144.3)}$$

Als Vereinfachung, wenn ein Fehler von kleiner 0,5 % akzeptabel ist und $\beta \cdot M_{FG} \leq 0{,}005$ gegeben ist, kann auch geschrieben werden:

$$z_C \approx \frac{1}{\beta \cdot M_C} \quad \textit{(Gl. 144.4)}$$

Der Grenzwert für eine theoretische komplette Monofunktionalisierung, d. h. jedes Kohlenstoffatom der CNT-Wand ist mit einer funktionellen Gruppe kovalent verbunden, ist mit $z_C=1$ erreicht. Jener Grenzwert wird nicht unterschritten, d. h. die komplette Monofunktionalisierung ist noch nicht erreicht, wenn gilt:

$$\beta < \frac{1}{M_C + M_{FG}} \quad \textit{(Gl. 144.5)}$$

Es kann ein individueller Belegungssättigungsgrad ψ [%] eingeführt werden, der angibt, zu wieviel Prozent die CNT relativ zum Maximalwert der kompletten Monofunktionalisierung mit funktionellen Gruppen belegt ist, wenn β hier in [mol/g] angegeben wird:

$$\psi = 100\% \cdot \beta \cdot \left(M_C + M_{FG} \right) \quad \textit{(Gl. 144.6)}$$

Für den Spezialfall der Carboxylgruppen (M_{FG} = 45,018 g/mol), welche die auch in dieser Arbeit am häufigsten erwähnte und quantifizierte funktionelle Gruppe ist, kann Gleichung (Gl. 144.3) mit β in [µmol/g] speziell dargestellt werden nach (Gl. 144.7):

$$z_C\left(\beta_{COOH}\right) = 83257 \frac{\mu mol}{g} \cdot \frac{1}{\beta_{COOH}} - 3{,}8 \quad \textit{(Gl. 144.7)}$$

Jene Funktion ist in der folgenden Abbildung (Abb. 129) dargestellt.
Der Maximalwert von β_{COOH} für komplette Monofunktionalisierung beträgt $\beta_{COOH,\,max.}$=17,5 mmol/g.

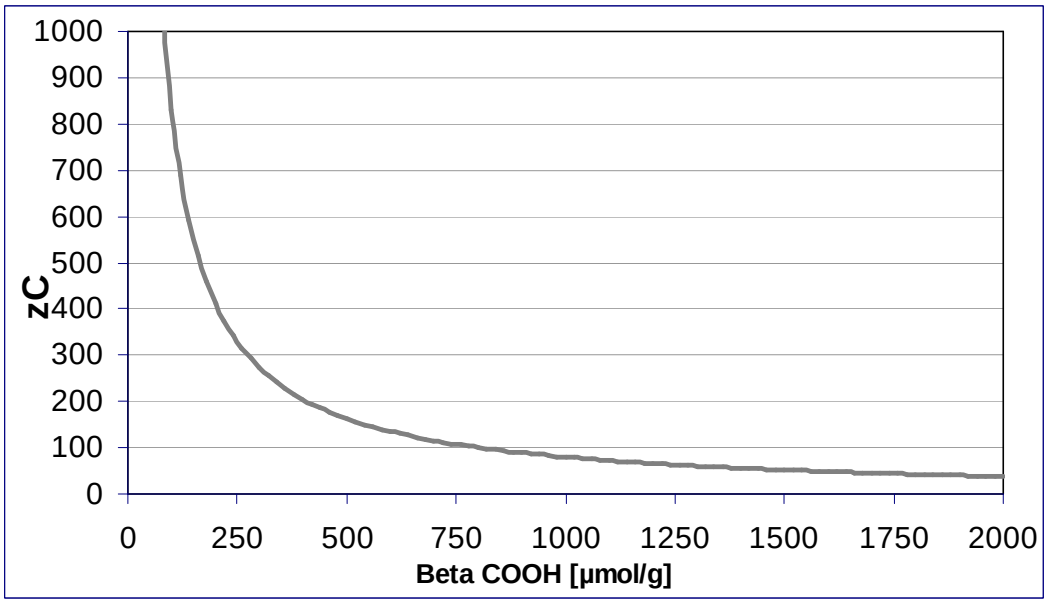


Abb. 129 : Darstellung der Funktion $f(\beta_{COOH}) = z_C$. An jedes z_C-te Kohlenstoffatom der CNT ist im Durchschnitt eine Carboxylgruppe gebunden bei einer Oberflächenkonzentration von β_{COOH}

In Abbildung (Abb. 130) ist speziell für die Carboxylgruppen die Funktion ψ [%] in Abhängigkeit von β_{COOH} dargestellt in einem Bereich für β_{COOH}, der den üblichen bisher gemessenen Werten entspricht.

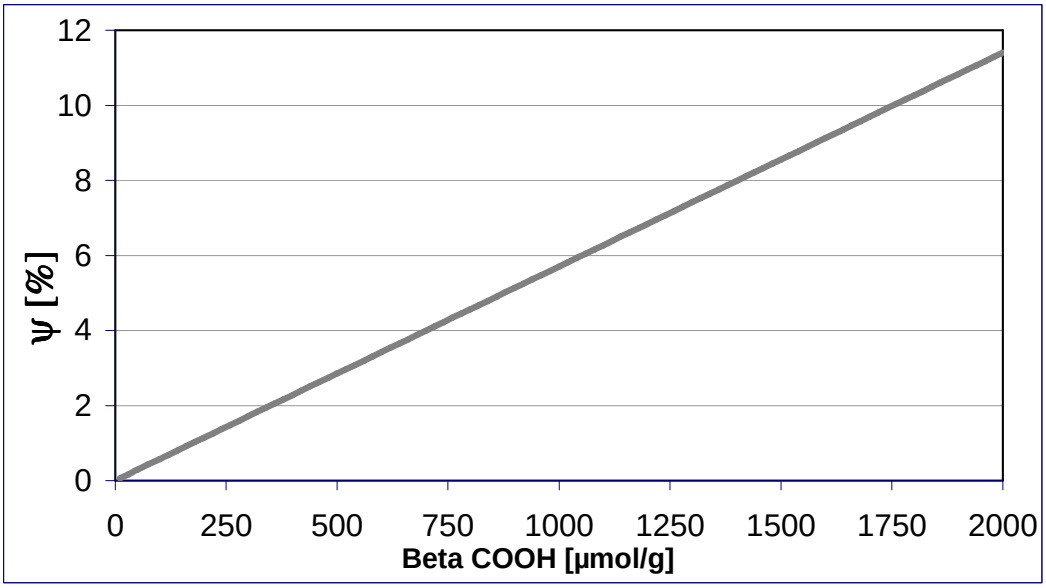


Abb. 130 : Die Funktion des individuellen Belegungssättigungsgrades an Carboxylgruppen in Abhängigkeit von deren Oberflächenkonzentration.

Eine Oberflächenkonzentration von 500 µmol/g Carboxylgruppen bedeutet demnach, daß im Mittel 2,9 % aller Kohlenstoffatome der CNT kovalent mit einer COOH Gruppe verbunden sind.

Zur Interpretation der Kurvenverläufe in den Abb. 66 bis Abb. 68, in welchen SFG [µmol/g] in Abhängigkeit von n dargestellt wird, kann das folgende Modell als erste vereinfachte Näherung herangezogen und mathematisch beschrieben werden. Die Funktionen SFG=f(n) in den Abb. 66 bis Abb. 68 zeigen einen nichtlinear fallenden Verlauf. Dafür können u. a. sterische Behinderungen als Erklärung dienen. Wenn eine funktionelle Gruppe wie die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe mit einem unverzweigten Acylierungsreagenz (hier Perfluoracylierungsreagenz) derivatisiert wird, so ist dann die Acylgruppe kovalent an der CNT verankert, jedoch ist die unverzweigte Acylgruppe (Perfluoracylgruppe) um die an der CNT gebundene derivatisierte Gruppe frei drehbar. Dies führt

dazu, daß die Perfluoracylgruppe alle noch nicht derivatisierten funktionellen Gruppen, die sich auf der CNT innerhalb eines Flächenbereiches, über dem sich die frei bewegliche Acylgruppe um den Ankerpunkt der derivatisierten Gruppe dreht, um die derivatisierte funktionelle Gruppe herum befinden, sterisch gegen den Angriff eines weiteren Acylhalogenids oder Acylanhydrides abschirmt. Die Anzahl der zu derivatisierenden funktionellen Gruppen respektive Kohlenstoffatome mit der funktionellen Gruppe in diesem Flächenbereich auf der CNT (in Abb. 131 grau schraffiert) kann mit bekannten trigonometrischen Formeln, den Strahlensätzen und der Formel für die Mantelfläche eines Kugelkreisausschnittes in Abhängigkeit von der Länge des Acylrestes bzw. von n aus $CF_3(CF_2)_nCOX$ und anderen Parametern wie bestimmten Bindungslängen und Winkeln berechnet werden. Dazu muß ferner die Fläche des Sechseckes des Benzolmoleküls bekannt sein. Sie ist die Fläche, welche bei einer unendlich ausgedehnten Graphenschicht ohne Rand im Durchschnitt von je *zwei* C-Atomen auf der CNT eingenommen wird. Mit der C=C-Bindungslänge im Benzolmolekül von c_1 = 140 pm = 0,140 nm ist diese Fläche $B = 3c_1^2\sin(60^o)$ = 0,051 nm^2. Ist die Anzahl der Kohlenstoffatome berechnet, welche auf der CNT von der frei drehbaren Acylgruppe um die derivatisierte funktionelle Gruppe als Ankerpunkt herum überstrichen werden, kann daraus über die Formel (Gl. 144.3) eine maximale Oberflächenkonzentration β_{max} [mol/g] errechnet werden. Übersteigt die Oberflächenkonzentration auf der zu derivatisierenden Probe β_{max}, kann aus sterischen Gründen theoretisch höchstens noch β_{max} mit dem jeweiligen Acylierungsreagenz erfaßt werden. Um die Berechnungen etwas zu vereinfachen, wird im Modell nicht von einer Röhre sondern in erster Näherung von einer Kugel entsprechend einem Fulleren ausgegangen. Der Kugeldurchmesser entspricht dem Durchmesser der CNT-Röhre. Das Modell ist in Abb. 131 mit Undecafluorhexanoylchlorid (n=4) als Reagenz dargestellt.

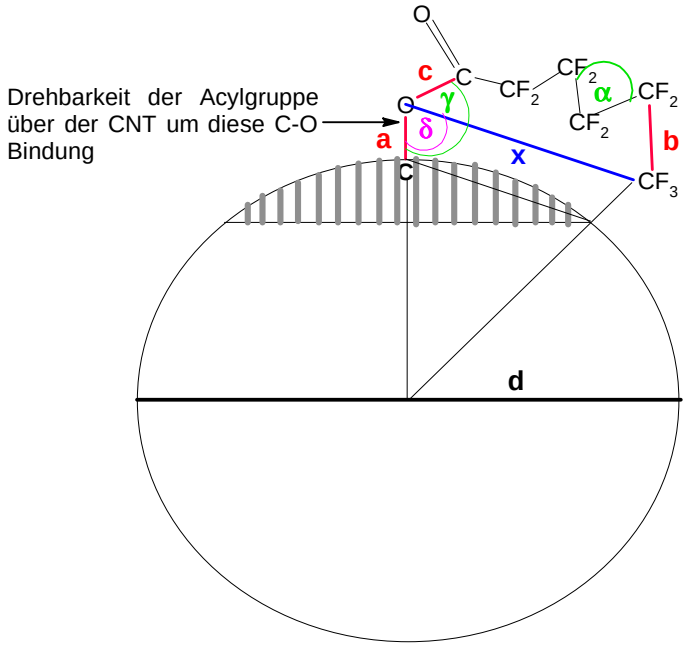


Abb. 131 : Modell der sterischen Hinderung über einer Fläche (grau schraffiert) auf der CNT durch die Perfluoracylgruppe nach der Acylierung einer Hydroxylgruppe (CNT-Querschnitt)
Wichtige Anmerkung zu diesem Modell s. S. 149 unten!

Die allgemeine Formel zur Berechnung von β_{max} nur unter Verwendung des Parameters x (s. Abb. 131) ist in (Gl. 146.1) wiedergegeben, wobei x für jeden Spezialfall individuell zu berechnen ist.

$$\beta_{max} = \frac{B(d+2a)^2}{M_{FG}B(d+2a)^2 + 2\pi d^2 M_C x^2} \quad \textit{(Gl. 146.1)}$$

Dabei bedeuten die auch im Folgenden noch benutzten Parameter :

M_{FG} = Molmasse der derivatisierten funktionellen Gruppe in [g/mol]
d = CNT-Durchmesser in [nm]
β_{max} = Maximal zu 100% erfaßbare Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe in [mol/g]
γ = Winkel zwischen a und c (γ = 104,5° in diesem speziellen Fall)
δ = Winkel zwischen a und x, in diesem speziellen Fall ist $\delta = \gamma - 60° = 44{,}5°$
B = Fläche eines Benzolmoleküls = 0,051 nm^2
M_C = Molmasse von Kohlenstoff = 12,011 g/mol
a = Abstand von der CNT-Oberfläche zum obersten Ankerpunkt der Drehung der Reagenzgruppe,
b = Bindungslänge einer C-C-Bindung in der Reagenzkette in [nm], hier b=0,146 nm
c = Bindungslänge der C-O-Bindung in der Acylgruppe in [nm], hier c = 0,142 nm
α = Winkel zwischen C-C-C in der Reagenzkette in Grad, hier der Tetraederwinkel α = 109,5°

Anhand der Abb. 131 kann die Größe x mit Hilfe geometrischer und trigonometrischer Formeln und Zusammenhänge individuell für das jeweils benutzte Reagenz berechnet werden. Abb. 131 zeigt den Spezialfall für die Benutzung von unverzweigten Perfluoracylhalogeniden bzw. Anhydriden unter Bildung der entsprechenden Ester auf der CNT. Die speziell oben angegebenen Werte für b, c und a sind nicht genau für die CF_2-CF_2-Bindungen bzw. für den Spezialfall der Perfluoracylgruppen bestimmt worden, sondern es sind Durchschnittswerte für C-C-Bindungen von Alkanen. Diese Vereinfachung macht allerdings keinen signifikant großen Unterschied. Für diesen Spezialfall (Perfluoracylgruppen) kann Gleichung (Gl. 146.1) dargestellt werden nach (Gl. 147.1) :

$$\beta_{max} = \frac{B(d+2a)^2}{M_{FG}B(d+2a)^2 + \pi d^2 M_C\left(c + 2b\left[1 + n\cdot\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right]\right)^2} \quad \textit{(Gl. 147.1)}$$

Unter Benutzung der speziellen Parameter α, b, B, M_{FG}(OH), M_C und c (s. o.) sowie in diesem Fall a=c=0,142 nm und dem CNT Durchmesser d=15 nm, welches dem Wert für die CNTs B2036 etwa entspricht, lautet die Formel für $\beta_{max}(n)$ in [mol/g] nach Gleichung (Gl. 147.2) :

$$\beta_{max}(n) = \frac{11{,}91\cdot mol\cdot g^{-1}}{202{,}6 + 8490\cdot(0{,}434 + 0{,}239\cdot n)^2} \quad \textit{(Gl. 147.2)}$$

Die Funktion nach (Gl. 147.1) ist in Abb. 132 dargestellt für verschiedene d und bis auf eine Ausnahme (FG=COOH, a=0,225 nm, M_{FG}=45,0177 g/mol) für derivatisierte OH Gruppen.

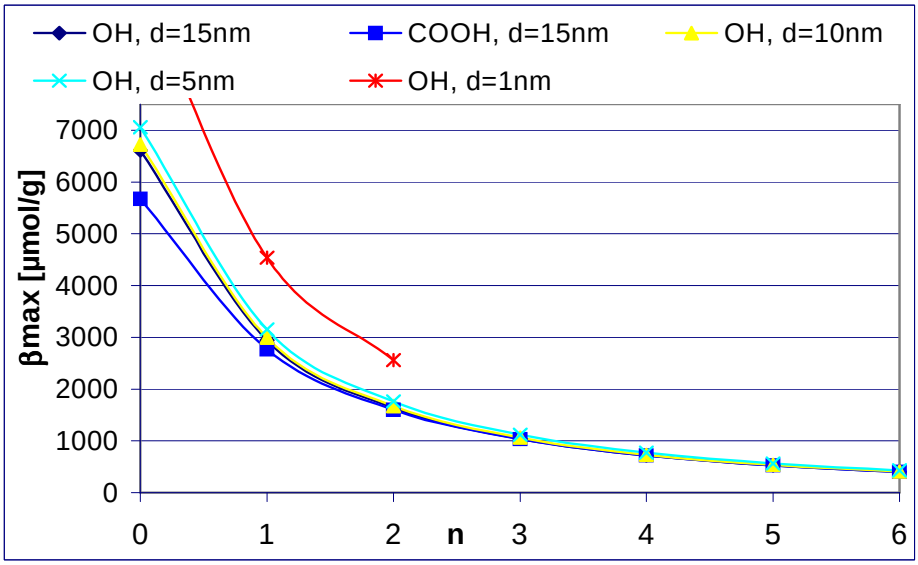


Abb. 132 : Mehrere Funktionen $\beta_{max}(n)$ mit verschiedenen d und M_{FG} Werten. Für OH-Gruppen und d=1nm (rot) ist n_{max}=2 und die Kurve für n>2 nicht mehr abgebildet. Bei den anderen Kurven ist n_{max}>6.

Aufgrund der Größenverhältnisse der Parameter ist eine stärkere Abhängigkeit von β_{max} von d als von a, b, c und M_{FG} festzustellen. Unterhalb eines CNT-Durchmessers von etwa d=15 nm unterscheiden sich die $\beta_{max}(n)$ Funktionen nicht mehr sehr stark voneinander, dies gilt insbesondere für anwachsendes n. Erst sehr kleine Durchmesser von d=1 nm oder weniger führen zu großen Änderungen von $\beta_{max}(n)$. Es kann daher für große d (d 2a), was im Extremfall einer Graphenebene bzw. HOPG entspricht, eine Grenzfunktion $\beta_{max,\ grenz}(n)$ angegeben werden, die von d und a unabhängig ist. Jene Grenzfunktion ist in (Gl. 148.1) berechnet für den allgemeinen Fall mit dem Parameter x und für den Spezialfall mit (Perfluor)-Acylierungsmitteln, Gleichung (Gl. 148.2) gibt die Formel (Gl. 148.1) mit den speziellen Zahlenwerten wieder :

$$\beta_{\max,grenz} = \frac{B}{M_{FG}B + 2\pi M_C x^2} = \frac{B}{M_{FG}B + \pi M_C\left(c + 2b\left[1 + n\cdot\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right]\right)^2} \quad \textit{(Gl. 148.1)}$$

$$\beta_{\max,grenz}(n) = \frac{0{,}051\cdot mol\cdot g^{-1}}{0{,}867 + 37{,}73\cdot(0{,}434 + 0{,}239\cdot n)^2} \quad \textit{(Gl. 148.2)}$$

Die Grenzoberflächenkonzentration fällt demnach asymptotisch mit dem Quadrat der Anzahl an Difluormethylengruppen in der Perfluoracylkette. $\beta_{max}(n)$ ist nach dem hier vorgeschlagenen Modell von Abb. 131 proportional zu $1/n^2$. Daher bietet sich TFAA als Acylierungsreagenz nicht nur wegen der Reaktivität und Flüchtigkeit an, sondern auch wegen der zu erwartenden Vernachlässigbarkeit von sterischen Effekten und daher Effizienzminderungen in den in der Praxis meist nicht überschrittenen Konzentrationsbereichen von etwa $\beta < 9800$ µmol/g.
Der Vergleich mit den SFG(n)-Kurven in Abb. 66, Abb. 67 und Abb. 68 zeigt qualitativ eine Ähnlichkeit, auch SFG(n) zeigt in der Praxis einen etwa asymptotisch fallenden Verlauf mit n. Daher können die bereits beschriebenen sterischen Restriktionen d. h. der Raumanspruch der nach der Derivatisierung eingeführten Perfluoracylgruppe als eine Begründung für den fallenden Verlauf von SFG(n) in der Praxis vorgeschlagen werden. Das hier diskutierte Modell aus Abb. 131 scheint eine sinnvolle theoretische Grundlage zur Interpretation der Ergebnisse der Derivatisierungen mit den Perfluoracylhalogeniden und Anhydriden sowohl qualitativ als auch quantitativ zu liefern.

Abschließend werden die Ergebnisse der Zeitreihen-Experimente diskutiert. Ziel war es, die Derivatisierungsreaktionen zu optimieren im Hinblick auf die Reaktionsdauer. Die resultierenden Werte im Fall der Derivatisierung mit TFAA in flüssiger Phase (Abb. 69) zeigen keinen eindeutigen Trend. Es kann ein ungefährer Mittelwert von 600 µmol/g angegeben werden. Die Gasphasenderivatisierungen mit TFAA zeigen, daß die Werte unabhängig von der Reaktionsdauer bei etwa 140 µmol/g liegen, es sind praktisch keine Schwankungen zu erkennen (Abb. 70).
Die Flüssigphasenderivatisierung mit TFE / EDC zeigt, daß der Wert von Beginn an von etwa 200 µmol/g auf etwa 300 µmol/g ansteigt und dann ab einer Reaktionszeit von zwei Stunden ungefähr konstant bleibt, d. h. es kann eine minimal notwendige und daher optimale Reaktionszeit von zwei Stunden angegeben werden (Abb. 71).

Ein Vergleich zwischen den Werten der Flüssgphasenderivatisierungen mit TFAA, der Gasphasenderivatisierungen mit TFAA und den Flüssigphasenderivatisierungen mit TFE /EDC ergibt, daß im Rahmen der Fehlerschwankungen in erster Näherung folgender Zusammenhang zwischen den Analysewerten besteht:

$$\beta_{TFAA,Fl.} \approx \beta_{TFAA,Gasph.} + \beta_{TFE,Fl.} \quad \textit{(Gl. 148.3)}$$

Dies entspricht den erwarteten Selektivitäten der Reagenzien. TFE / EDC derivatisiert nur die Carboxylgruppen unter Bildung von 2,2,2-Trifluorethylestern, während TFAA in kondensierter Phase als sehr reaktives Carbonsäureanhydrid mit Triethylamin als Hilfsbase sowohl mit Hydroxygruppen unter Bildung von Trifluoracetaten als auch mit Carboxylgruppen unter Bildung gemischter Carbonsäureanhydride reagiert. In der Gasphase reagiert TFAA nur mit den nucleophileren und daher gegenüber TFAA reaktiveren Hydroxygruppen, ohne mit den Carboxylgruppen zu reagieren. Dies ist zuvor bereits von Briggs gefunden worden [173].

Nach (Gl. 148.3) können also die Hydroxy- und Carboxygruppen bereits unter Benutzung nur eines Reagenzes (TFAA) unter Variation der Reaktionsbedingungen grob qualitativ und quantitativ unterschieden werden.

Wenn säurefunktionalisierte MWCNTs als Proben vorliegen, stellt die Benutzung höherfluorierter Reagenzien als TFAA oder TFE keine Verbesserung der Prozedur dar.

Bei der Verwendung des hier zuletzt besprochenen sterischen Modells und der Kurven, die sich nach Abb. 132 daraus ergeben, ist noch zu berücksichtigen, daß bei Überschreitung einer bestimmten Reagenzlänge respektive der Größe x das angekoppelte Reagenzmolekül während der Drehung um die C-O-Bindung die CNT-Röhre quer über deren gesamten Durchmesser überspannt. Das sollte vermieden werden, da dann die sterische Hinderung maximal und damit die maximale Oberflächenkonzentration an sterisch erreichbaren und daher derivatisierbaren Gruppen abhängig von der Reagenzlänge minimal ist. Gleichung (Gl. 149.1) gibt die allgemeine Grenzbedingung für x wieder:

$$x \le \frac{d}{2\sin\delta} \quad bzw. \quad hier \quad speziell \quad x \le \frac{d}{2\sin\left(\gamma - 60^\circ\right)} \quad (Gl.\ 149.1)$$

Nach Einsetzen der Größe x in Abhängigkeit von n (Vergleiche Gl. (147.1) aus Gl. (146.1)) ergibt sich nach Gleichung (Gl. 149.2) der Grenzwert n_{max} mit $n \le n_{max}$ eines vom sterischen Standpunkt aus gerade noch praktikablen Perfluoracylierungsreagenzes zur kovalenten Einführung des Acylrestes $CF_3(CF_2)_nCO$ zu:

$$n \le \frac{\sqrt{\frac{1}{2}}d - (c + 2b)\sin\delta}{2b\sin\delta \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad mit \quad n \in Z_0^+ \quad (Gl.\ 149.2)$$

Unter Benutzung der oben bereits eingesetzten speziellen Werte für b, c, α, und δ ergeben sich bei d=1 nm, 2 nm, 5 nm, 10 nm und 15 nm für n Maximalwerte von n_{max} = 2, 6, 19, 40 und 61, sodaß sich effektiv nur für CNTs mit Durchmessern unterhalb d=1 nm praktisch ernsthafte Einschränkungen in der Auswahl des Perfluoracylierungsreagenzes ergeben. Theoretisch erst bei CNTs mit Durchmessern von unter d=0,43 nm wäre selbst das Reagenz TFAA mit n=0 noch zu lang.

Es ist jedoch zum Schluß wichtig zu betonen, daß das hier vorgestellte Modell der sterischen Hinderung nach Abb. 131 nur eine Vereinfachung zur Erklärung der Kurvenverläufe von Abb. 66 bis 68 ist. Erstens werden nach der Derivatisierung attraktive Wechselwirkungskräfte zwischen dem Perfluoralkylrest und der CNT-Oberfläche vernachlässigt, die die Ausrichtung des kovalent gebundenen Restes relativ zur CNT-Oberfläche verändern, und zweitens wird vernachlässigt, daß die Perfluoralkylkette nicht starr ist, sondern durch die thermisch aktivierten Änderungen aller Torsionswinkel zwischenzeitlich viele Konformationen einnehmen kann. Eine *feste* Länge „x“ (Abb. 131) sowie eine *starre* räumliche Ausrichtung existieren daher nicht, nur Mittelwerte sind möglich.

4.4. UV spektrometrische Analyse

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die in dieser Arbeit entwickelte indirekte UV-spektrometrische quantitative Analyse als sehr variantenreiche und verläßliche Prozedur erwiesen hat, um funktionalisierte MWCNTs zu untersuchen. Obgleich sie keine wesentliche ökonomische oder apparative Verbesserung gegenüber einer Flureszenzanalyse darstellt, so wurde sie hier inklusive dem mathematischen Rüstzeug und einer kinetischen Interpretationsprozedur eingeführt, um eine Lücke in der wissenschaftlichen Literatur der Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf CNTs zu schließen. Damit ist auch Forschungsgruppen nur mit UV-Spektrometern die Möglichkeit zur Analyse gegeben. Der Vorteil der Flureszenzspektroskopie gegenüber der UV-Spektroskopie ist die höhere Empfindlichkeit und die wesentlich niedrigere Nachweisgrenze der fluoreszierenden Analyten. Dieser Vorteil wird jedoch in dieser indirekten Analysemethode eines Feststoffes unter Führung einer heterogenen Reaktion dadurch nivelliert, daß die minimal notwendige und praktisch realisierbare Einwaage an CNTs der bestimmende und beschränkende Faktor ist. Probeninhomogenitäten können darüberhinaus bei zu geringen Einwaagen leicht zu Problemen bezüglich der Richtigkeit des Ergebnisses führen. Die Empfindlichkeit der üblichen Analysewaagen und die damit einhergehende minimal sinnvolle Einwaage von ca. 10 - 20 mg CNTs bestimmt über die in Kap. 3.5.2.1. vorgestellten Formeln die Minimaleinwaage des Reagenzes. Die Höhe des Extinktionskoeffizienten respektive die Empfindlichkeit der jeweiligen Fluoreszenzanalyse haben daher nur noch einen Einfluß auf den Verdünnungsfaktor f, der die Aliquotierung eines Reaktionsprobenvolumens vorschreibt. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit der Prozedur ist lediglich von Nöten, wenn die zu erwartende Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppen weit unterhalb etwa 1 µmol/g liegt. Die Reaktionsführung mit diskontinuierlicher Probennahme stellt aufgrund der aufgestellten Korrekturformeln keine Schwierigkeit dar im Gegensatz zu einem hypothetischen in-line-Verfahren.
Die indirekte UV-Analyse ist nicht nur auf funktionalisierte CNTs anwendbar, sondern auf alle funktionalisierten Feststoffe, die sich im verwendeten Lösungsmittel nicht lösen. Eine notwendige Einschränkung ist nur, daß keine UV-aktiven Adsorbate vorhanden sein dürfen, die in die Reaktionslösungsphase übergehen und die Extinktion verfälschen. Bzw. darf das Reaktionsmedium den Feststoff nicht angreifen und UV-aktive Fragemente der Oberfläche desorbieren.

Die durchgeführten Reaktionen zeigen, daß bereits mit den hier vorgestellten Reagenzen Carboxylgruppen, alkoholische und phenolische Hydroxygruppen und Aminogruppen unterscheidbar und quantifizierbar sind. Es wurden zwar monofunktionalisierte CNTs verwendet, jedoch lassen sich die Reaktionen auch auf polyfunktionelle MWCNTs anwenden, wozu nur die Selektivitäten der Reagenzen bekannt sein müssen. Durch angepaßte Bilanzierungen lassen sich dann aus den Summenparametern und den Ergebnissen von Parallelanalysen die Oberflächenkonzentrationen der einzelnen funktionellen Gruppen getrennt bestimmen.
Die Selektivitäten von allgemeinen Reagenzien unabhängig von den Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tab. 15 aufgeführt, wobei R den organischen Rest des Molekülgerüstes des Reagenzes darstellt, z. B. R= 4-CF_3-C_6H_4-.

	Funktionelle Gruppe auf der CNT										
Reagenz	NH_2	C_6H_4OH	Alk-OH	COOH	$C_6H_4O^-$	COO^-	CHO/ Keton	C_{sp3}-Cl -Br -I	Lacton	Epoxid	ROOH
R-COOH	●				●					●	
R-COCl	●	●	●	●	●	●				●	●
R-NH_2				●			●	●	●	●	●
R-CHO	●										●
4NPONa				●				●		●	
R-N=C(NMe_2)$_2$		●		●				●		●	●
R-SO_3H	●				●	●					
4NPOH	●				●						
R-$NHNH_2$				●			●	●	●	●	●
R-SH								●		●	●

Tab. 15 : Selektivitäten von Reagenzien gegenüber funktionellen Gruppen auf der Festkörperoberfläche

Rot : Säure-Base-Reaktion, nur Bildung von Ionenpaaren an der Oberfläche nach Protonentransfer, Produkt bleibt durch elektrostatische Kräfte an der Oberfläche gebunden (Ionenpaare)

Grün : Säure-Base-Reaktion, das Produkt (konjugierte Säure/Base des Reagenzes) bleibt nach Protonentransfer in der Lösung

Schwarz : Chemische Reaktion, kovalente Bindung mit der CNT, Produkt an der CNT gebunden

Blau : Chemische Reaktion, Produkt bleibt ebenfalls in Lösung

Die Ergebnisse sind reproduzierbar und vergleichbar mit denen aus der Titration oder XPS-Analyse. Als Beispiel hierfür seien die Ergebnisse aus Rkt. 1 (Tab. 13, Kap. 3.5.4.3.) mit denen der indirekten Titration und der XPS-Analyse (über den N-Gehalt) desselben Materials verglichen:

β [mmol/g] : **1,00** (*indirekte Titration*) ; **0,62** (*UV Spektrometrie*) ; **0,82** (*XPS über N-Gehalt*)

Ein Nachteil der indirekten UV-Analyse sind jedoch die zum Teil sehr langen Wartezeiten, bis die Reaktion im Rahmen der Meßgenauigkeit so gut wie vollständig abgelaufen ist. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit sind maximal bis zu 100-120 Stunden nötig. Die kinetischen Betrachtungen aller hier dargestellten Reaktionen zeigen, daß das postulierte einfache kinetische Modell der heterogenen Reaktion des Reagenzes mit der Festkörperoberfläche gut bis sehr gut mit den Meßdaten vereinbar und daher brauchbar ist. Zudem können verschiedene polynomische Iterationen zur Verbesserung der Geschwindigkeitsgleichung herangezogen und mathematisch dargestellt und ausgewertet werden. Ferner wurde beobachtet, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten weder Materialkonstanten sind noch charakteristisch für eine bestimmte Reaktion oder ein spezielles Reagenz sind.
Die Heterogenität und damit Agglomeratgröße, Agglomeratporosität und der Dispersionszustand des Materials im Solvens, wie sie schon im Zusammenhang mit der Titration und Bromierung zu Tage traten und verdeutlicht wurden, spiegeln sich also auch in den Geschwindigkeitskonstanten wieder. Daß Diffusionsprozesse bzw. gehinderte Diffusionen oder sterische Hinderungen von funktionellen Gruppen eine Rolle spielen müssen zeigt sich darin, daß selbst die Reaktion der Base DMAP mit carboxylierten CNTs eine verhältnismäßig kleine Geschwindigkeitskonstante von 214 $l \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$ respektive $5{,}94 \cdot 10^{-2}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ aufweist. Säure-Base-Reaktionen und damit Protonentransferreaktionen lassen sich normalerweise in Lösung mit Geschwindigkeitskonstanten von über 10^{10} $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ beschreiben. Eine Darstellung zu Geschwindigkeitskonstanten von Säure-Base-Reaktionen kann bei Bell nachgelesen werden [209]. Die Diffusionskinetik der heterogenen Adsorption von z. B. Kupfer- und Cadmiumionen an Partikel eines organischen Materials aus Maiskolbenträgern inklusive aller bestimmenden Parameter wurde von Shen und Duvnjak behandelt, wobei auch ausgesagt wurde, daß die Rührgeschwindigkeit die Adsorptionskinetik beeinflußt [210].

Die Adsorption von Azofarbstoffen an MWCNTs wurde von Kuo et al. diskutiert. Es wurde eine Geschwindigkeitskonstante nach pseudo-zweiter Ordnung von $k=1\text{-}6\cdot10^{-3}$ $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$ gefunden [211]. Mit einer ähnlichen Fragestellung im Hinblick auf Adsorptionskinetik befaßt sich auch eine Veröffentlichung von Wu [212]. Eine eingehende mathematische Behandlung der Diffusion ist bei Mysels nachzulesen [213]. Danach wird die Diffusion besonders durch die Partikelgeometrie, die Oberfläche und deren Form bestimmt. Dies ist damit auch übertragbar auf das sehr nanoporöse MWCNT-Material.
Weitere durch Spektroskopie unterstützte Adsorptionsstudien sind bei Kabbashi et al. [214], wo die Adsorption von Pb^{2+} an CNTs studiert und eine Geschwindigkeitskonstante von $k=4\text{-}6\cdot10^{-3}$ $g\cdot mg^{-1}\cdot min^{-1}$ angegeben wird, und Kalavathy et al. [215] zu finden, welche Cu^{2+} an spezielles säureaktiviertes Sägemehl physisorbieren und die Reaktionskinetik nach pseudo-erster und pseudo-zweiter Ordnung modellieren.
Letztlich können die hier bestimmten Geschwindigkeitskonstanten nicht zu einer Klassifizierung der Reaktionen oder Charakterisierung des Probenmaterials dienen, sondern sie bilden lediglich die Kinetik der jeweiligen Reaktion an dem einen individuell analysierten Material ab.
Es muß zudem erwähnt werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten auch untereinander nur bedingt vergleichbar sind, da sie in komplexer Weise von den Anfangskonzentrationen des Analyten und der funktionellen Gruppen auf der CNT abhängen, vor allem aber von der Mikro- und Nanostruktur des Materials und seinem Dispersionsgrad. Es ist jedoch ein genereller Trend zu beobachten, daß nämlich Säure-Base-Reaktionen als auch die Redoxreaktionen allgemein schneller verlaufen als die Reaktionen, bei denen kovalente Bindungen geknüpft werden wie z. B. die Acylierungen.

Die Experimente zur Adsorption von Reagenzien ohne reaktive funktionelle Gruppe sind bis auf ein Beispiel (Rkt. 13) erfolglos verlaufen. Vielmehr sind Konzentrationsverläufe c=f(t) erhalten worden, die den logischen Erwartungen, daß die Konzentration abfallen und zu keinem Zeitpunkt über der Anfangskonzentration des Analyten liegen sollte, widersprachen. Die Konzentration des Analyten schien von Anfang an anzusteigen und auf einem Niveau über der Anfangskonzentration zu bleiben. Das könnte dadurch erklärt werden, daß UV-aktive Adsorbate von der CNT heruntergewaschen worden sind. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da die funktionalisierten CNTs erstens nicht säureoxidiert sind, sondern in einem milden chemischen und selektiven Verfahren hergestellt wurden. Zweitens wurden solche störenden Einflüsse bei den anderen Derivatisierungsreaktionen nicht gefunden. Eine Subtraktion der c=f(t)-Kurven der Adsorptionsreaktionen von den c=f(t)-Kurven der Derivatisierungen wäre keine sinnvolle Korrektur, es ergäben sich weniger klar verständliche und interpretierbare Kurven für die Derivatisierung. Daher kann für dieses Phänomen momentan keine schlüssige Erklärung gegeben werden. Bei genauerer Betrachtung zeigen die c=f(t)-Kurven der Adsorptionsversuche, daß teilweise die Schwankungen der Kurvenverläufe innerhalb des Vertrauensintervalls liegen.
Es ist jedoch ein Experiment zu erwähnen, welches zur Errechnung von groben Richtwerten der Physisorption der aromatischen Analyten auf CNTs auswertbar ist, obwohl es in Tab. 13 nicht als solches markiert ist. Die Reaktion (Rkt. 13) stellt die Adsorption des unreaktiven Analyten 4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid **(31)** an die MWCNT dar. Im c=f(t)-Verlauf sind zwar auch Maxima erkennbar, jedoch klingt die Kurve im weiteren Verlauf etwa nach den Erwartungen ab. Nach der üblichen mathematischen Behandlung und einer kubischen Iteration des Terms $T_{11}(t)$ lauten die Ergebnisse wie in Tab. 16 dargestellt.

β [µmol/g]	15,2±0,1	**a [l·mol^{-1}·h^{-3}]**	-463,4	**B_0 [mol/l]**	$4{,}692\cdot10^{-5}$
k [l·mol^{-1}·h^{-1}]	215,1±130,4	**b [l·mol^{-1}·h^{-2}]**	2513	**T_{12} [l/mol]**	585,98
τ [h] einparam. Best.	2,724±1,652	**c [l·mol^{-1}·h^{-1}]**	-2558	**T_{13} [l^3·mol^{-3}·h^{-6}]**	$1{,}5329\cdot10^{9}$
τ [h] kubische Iteration	2,807 *****	**A_0 [mol/l]**	$1{,}196\cdot10^{-3}$	**T_{14} [l^6·mol^{-6}·h^{-12}]**	$-8{,}4010\cdot10^{19}$

Tab. 16 : Ergebnisse der Adsorption von 4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid **(31)** an MWCNTs

*****Nach der anzuwendenden Formel (Gl. 97.2) ergeben sich zwei sinnvolle Halbwertszeiten im Definitionsbereich, τ=1,674 h und τ=3,941 h, der angegebene Wert ist daher der Mittelwert

Obwohl Reaktion (Rkt. 13) keinen optimalen Kurvenverlauf von c=f(t) zeigt, kann der β-Wert als Richtwert genommen werden. Demnach adsorbieren Benzolderivate der Struktur **(31)** bis zu einer ungefähren Oberflächenkonzentration von 15 µmol/g. Dieser Wert liegt innerhalb der Standardabweichung der meisten β-Werte der anderen Derivatisierungen mit den reaktiven Reagenzien, so daß in erster Näherung mögliche Adsorptionseffekte zumindestens von Benzolderivaten keine Korrekturen der Analysewerte (Subtraktion von β_{ps} eines nur *p*hysisorbierten Analyten von β des Derivatisierungsreagenzes) von β nach sich ziehen müssen.

Als letztes werden nun Redoxreaktionen mit den Thiolen besprochen, die zur Charakterisierung vor allem der bromierten MWCNTs herangezogen wurden.
Es wurden zwei Thiole verwendet, das 1-Naphthalinmethanthiol **(13)** und das fluorhaltige Mercaptan **(27)**. Beide Reagenzien erfüllen denselben Zweck, nämlich daß sie mit Halogenen und Oxidationsmitteln wie Sauerstoff zu den jeweiligen Disulfiden reagieren, wobei die Reaktion mit Halogenen folglich nicht selektiv ist. Der erhaltene β-Wert ist ein Summenparameter und enthält sowohl die Oberflächenkonzentration des Broms als auch die der Oxidationsäquivalente allgemein, siehe hierzu die ergänzenden Bemerkungen zu Kap. 3.5.4.3.
Das Thiol **(27)** enthält im Gegensatz zu **(13)** noch eine 2,2,2-Trifluorethylgruppe, womit dieses Reagenz als fluorhaltiges Nucleophil auch geeignet ist, elektrophile reaktive Gruppen auf den CNTs wie Säurechloride, Epoxide und C_{sp3}-Halogen Gruppen zu quantifizieren. Das durch die Redoxreaktionen entstehende fluorhaltige Disulfid **(18)** ist nicht kovalent an die CNT gebunden und kann daher abgewaschen werden, nachdem die CNT-Probe nach der Derivatisierungsreaktion abfiltriert worden ist. In Substitutionsreaktionen kovalent gebundenes Mercaptan **(27)** führt jedoch zu einem durch die XPS-Analyse quantifizierbaren Fluorgehalt, womit elektrophile Gruppen qualitativ und quantitativ erfaßt werden. Außerdem, wie in Kap. 3.5.4.3. schon ergänzend bemerkt, würde sich bei Anwesenheit von reaktiven elektrophilen Gruppen ergeben, daß $\beta_{Thiol} > 2\beta_{Disulfid}$ ist, denn es wurde dann mehr Thiol verbraucht als äquivalent durch die Oxidation an Disulfid entstanden ist.
Bei den bisherigen Umsetzungen bromierter CNTs mit beiden Thiolen hat sich jedoch ergeben, daß innerhalb der Fehlerbreite keine nucleophile Substitutionsreaktion unter den Bedingungen der Reaktion (RT) stattgefunden hat. Dies steht im Gegensatz zu der Beobachtung, daß sich bromierte CNTs mit dem fluorhaltigen Thiol **(6)** grundsätzlich umsetzen lassen (nicht UV-spektrometrisch verfolgte Derivatisierungen), wenn unter Rückfluß gekocht wird. Es kann angenommen werden, daß aufgrund der schon erwähnten verringerten Reaktionsgeschwindigkeiten die Redoxreaktion wesentlich schneller als die konkurrierende Substitutionsreaktion abläuft. Vermutlich läuft die S_N2-Reaktion der bromierten CNT mit dem Thiol bei RT nicht schnell genug ab, um im Zeitfenster der Redoxreaktion (2 h- 9 h) beobachtet werden zu können. Es könnte auch sein, daß die Thiole schneller oxidiert werden als sie mit einem elektrophilen Zentrum reagieren können.
Unter Rückfluß in Acetonitril (ca. 80ºC) scheint die Substitutionsreaktion mit **(6)** innerhalb von 5 h abzulaufen, da die Umsetzungen laut XPS-Analyse erfolgreich sind.

Das Styrolderivat **(33)** reagierte jedoch nicht mit den hochtemperaturbromierten CNTs, ebensowenig mit den MWCNTs, auf die Brom in der Gasphase adsorbiert wurde. Da **(33)** mit Brom instantan reagiert, wie die Synthese von **(34)** aus **(33)** gezeigt hat, sind die Reaktionen (Rkt. 7), (Rkt. 8) und (Rkt. 9) weitere Hinweise darauf, daß das Brom nicht als Br_2 adsorbiert vorliegt, welches mit dem Styrolderivat reagiert, sondern als Br_2^- Anion [208], welches nicht mit dem Styrolderivat in einer elektrophilen Addition zu reagieren vermag. Das Br_2^--Anion entsteht in einer Redoxreaktion, wobei die CNT oxidiert wird. Die gebildete „CNT^+“ ist nun wiederum ein Oxidationsmittel, welches Mercaptane zu Disulfiden zu oxidieren vermag, weshalb die Thiolreagenzien oxidiert werden. Die Brommoleküle Br_2 könnten auch in tieferen Schichten bzw. zwischen weiter innen gelegenen Wänden der MWCNT interkaliert vorliegen, weswegen sie möglicherweise für das Styrolderivat **(33)** für eine direkte Reaktion auch nicht zugänglich sind. Auch in diesem Fall kann das Brommolekül die CNT an einer inneren Röhre oxidieren. Eine solche Elektronenlücke kann nun durch Elektronentransfer durch über die gesamte MWCNT wandern, sodaß die Oxidation des Thiols an einem anderen Ende stattfinden kann.
Nach Tab. 13 unterscheiden sich die mit unterschiedlichen Verfahren bromierten MWCNTs teils deutlich im Gehalt der Oxidationsäquivalente. Die hochtemperaturbromierten MWCNTs verbrauchen am meisten Thiol, gefolgt von MWCNTs mit nur physisorbiertem Brom und letztlich den unbromierten CNTs.
Bereits das Ausgangsmaterial B2036 enthält 207 µmol/g Oxidationsäquivalente, was 103 µmol/g adsorbiertem Sauerstoff O_2 entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, daß bereits unbehandelte MWCNTs entweder molekularen Sauerstoff adsorbiert oder interkaliert haben oder daß jener ähnlich molekularem Brom die MWCNTs oxidiert unter Bildung von O_2^- und „CNT^+“. Möglicherweise bilden sich an der Luft auf den CNTs durch den Sauerstoff auch kovalent gebundene Gruppen mit oxidierenden Eigenschaften wie Hydroperoxygruppen oder verbrückende Peroxygruppen. Dies kann mit den bisher vorgestellten Reagenzien noch nicht unterschieden werden. Obwohl eine Luftoxidation von CNTs ab 480ºC beschrieben wird [216], kann mit einer wenn auch langsamen Luftoxidation bei RT gerechnet werden.
Das Vorhandensein von freien Radikalen auf der CNT, welche als Elektronenlücken (vgl. SOMO bei Molekülen) einen gewissen oxidativen Charakter haben, kann ausgeschlossen werden, wie schon von Fenoglio berichtet wurde [217]. Adsorbierter Sauerstoff kann jedoch als anwesend hingenommen werden. Er ist bereits für andere Effekte verantwortlich gemacht worden, z. B. verändert adsorbierter molekularer Sauerstoff die Feldemissionscharakteristiken von ausgerichteten einzelnen Tubes [218][219]. Adsorbierter Sauerstoff verändert ebenso die elektronischen Eigenschaften von CNTs, ein Wechsel von p-Halbleitung nach n-Halbleitung nach Sauerstoffadsorption wird von Valentini et al. berichtet [220]. Die Adsorption von Sauerstoff ist jedoch partialdruckabhängig, sodaß bei sehr kleinen Sauerstoffpartialdrücken (p_{O2} ca. 1 nbar) noch keine Adsorption stattfindet [221]. Wie auch aus der Chemie in kondensierter Phase bekannt ist die Oxidationskraft von Sauerstoff bei höheren pH-Werten höher. D. h. MWCNTs reduzieren O_2 besonders im basischen Milieu [222], welches in den Reaktionen mit Thiol in Gegenwart von Triethylamin gegeben ist.
Nach der Adsorption von Sauerstoff sollen sich neben der Physisorption von O_2 in einer chemischen Reaktion auch partiell Epoxygruppen und Etherbrücken bilden [223], welche allerdings selbst keine Redoxreaktion mit Thiolen eingehen. Eine theoretische DFT-Studie zeigt, daß abhängig von der Chiralität der CNT molekularer Sauerstoff in einer Cycloadditionsreaktion verbrückende Peroxidstrukturen bilden kann, welche wiederum ähnlich den organischen Peroxiden wie DBPO mit Thiolen eine Redoxreaktion eingehen [224]. DFT-Rechnungen speziell an *armchair* CNTs zeigen, daß O_2 sowohl an der Außen- als auch Innenseite von CNT-Wänden adsorbiert, d. h. auch zwischen den CNT-Röhren von MWCNTs, und ein Elektronentransfer von der CNT zum O_2 wie vorher vermutet auch wahrscheinlich ist [225]. Adsorbierter Sauerstoff reagiert chemisch bevorzugt mit topologischen Defektstellen, ansonsten findet nur Physisorption an defektfreien Stellen statt [226]. Die oxidativen Eigenschaften von mit Sauerstoff adsorbierten CNTs können in heterogenen Reaktionen genutzt werden wie der oxidativen Dechlorierung von Chlorphenolen [227]. Die

Physisorption von O_2 über Van-der-Waals Kräfte ist durch Desorptionsexperimente und Rechnungen bestätigt worden [228].

Auch die Adsorption oder Interkalation von molekularem Brom führt zu Veränderungen in der elektronischen Bandstruktur der CNTs, sodaß auch rechnerisch ein Elektronentransfer von der CNT zum Br_2 nachvollzogen werden kann [125], wie vorher schon zitiert. Nach der Elektronenübertragung werden strukturelle Verzerrungen beobachtet sowie auch die Bildung von Polybromidanionen [229].
Obwohl Brom in Form von Br_2 nur an der Außenwand der CNT adsorbieren soll, so variiert die Bindungsenergie mit dem Röhrendurchmesser. Die Bildung von C-Br-Bindungen besonders an den „zigzag"-Rändern der CNT oder auch an Fehlstellen hebt die Reaktivität des Broms gegenüber der CNT in Abhängigkeit von der lokalen elektronischen Bandzustandsdichte nochmals hervor [230].

Mit den Reagenzien **(13)**, **(27)** und **(33)** ist es mit Hilfe der indirekten UV-spektrometrischen Analyse in Parallelexperimenten und über die Kombination der Ergebnisse möglich, adsorbiertes oder interkaliertes Brom Br_2, reduzierte Br_2^- Moleküle, oxidierend wirkende Adsorbate (O_2) oder funktionelle Gruppen (ROOH / ROOR) und reaktive elektrophile Gruppen (RCOCl, C_{sp3}-Halogen, Epoxygruppen) qualitativ zu unterscheiden und quantitativ zu bestimmen.
Aufgrund dieser neuen Möglichkeiten, der höheren Empfindlichkeit, der niedrigeren Erfassungsgrenze und der Möglichkeit, die UV-aktiven Reagenzien nach den Anforderungen maßgeschneidert selbst zu synthetisieren und anzuwenden, ist die indirekte UV-Analyse der XPS-Analyse vorzuziehen. Zumal die XPS-Analyse Ergebnisse direkt von der Festkörperoberfläche liefert und somit keine genauen kinetischen Betrachtungen einer Reaktion gemacht werden können. Mit dieser indirekten UV-Spektrometrie-Methode kann die Reaktion über den Konzentrationsverlauf des Analyten in der Reaktionslösungsphase in Echtzeit verfolgt werden. So kann das Ende der Reaktion genau bestimmt werden, womit die Richtigkeit der Ergebnisse insofern gewährleistet ist, daß die Reaktion nicht mehr fortschreitet, wenn die Konzentration des zu verbrauchenden Analyten in Lösung zeitlich konstant bleibt.
Ob jedoch der ermittelte Wert für β nach der UV-spektrometrischen Analyse dem tatsächlichen und unbekannten Wert entspricht, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Zu dieser notwendigen Validierung der Analysemethode fehlt ein Standard- oder Referenzmaterial mit nur einer bestimmten funktionellen Gruppe in einer genau bekannten Oberflächenkonzentration. Dieses herzustellen ist zwar in Kap. 3.5.6. versucht worden, schlug aber fehl, wie Abb. 107 zeigt. Die derivatisierten MWCNTs „CNT-C_6H_4-O^-K^+" reagierten offensichtlich nicht mit dem Elektrophil 3-Iodpropiophenon **(19)** unter Bildung einer kovalent gebundenen 2-Acetylethoxyphenylgruppe. Eine Erklärung wäre, daß das anionische Nucleophil (die Phenoxygruppe) an der CNT gebunden ist und somit die Kationen (K^+) gezwungenermaßen auch dort lokalisiert sein müssen, sodaß Ionenpaare an der Festkörperoberfläche vorliegen. Daher sind die Phenoxyanionen nicht wie in Lösung frei und lediglich solvatisiert, sondern liegen als Ionenpaare mit den Kaliumgegenionen vor und sind deswegen als Nucleophile weniger reaktiv wegen der sterischen Hinderung durch die Gegenkationen. Theoretisch hätten also Standardmaterialien mit dieser Methode UV-spektrometrisch hergestellt werden können.
Dieses ursprüngliche Ziel ist in dieser Arbeit noch nicht erreicht worden und muß daher in Zukunft weiter verfolgt werden, um die quantitative Analyse von funktionellen Gruppen auf CNTs um dieses notwendige und wichtige Instrument zu erweitern. Die Verfügbarkeit von Standardmaterialien würde erlauben, funktionalisierte CNTs genauer und mit höherem Informationsgehalt zu charakterisieren.
Wenn dieses Ziel erreicht werden wird, können die Analysewerte der Quantifizierungen in Zukunft genau oder besser beurteilt und statistisch ausgewertet werden.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der chemischen Charakterisierung von funktionalisierten Kohlenstoffnanotubes. Die Kohlenstoffnanotubes (CNTs) sind dabei zu Röhren aufgerollte Graphenebenen. Die funktionellen Gruppen sind dabei idealerweise nur kovalent an die CNT Wand gebunden. Die hier dargestellten Ergebnisse sind aber streng genommen nicht unbedingt verallgemeinerungsfähig, sondern nur auf das jeweils bearbeitete CNT Material anwendbar, denn CNTs sind eine sehr heterogene Stoffgruppe, deren physikalische und vor allem chemische Eigenschaften wie Reaktivitäten sich im ungünstigsten Fall von Charge zu Charge selbst eines Materials unterscheiden können. Die dargestellten Analysen hatten nun zum Ziel, funktionelle Gruppen auf den CNTs sowohl in ihrer Art (qualitativ) als auch ihre Oberflächenkonzentration (quantitativ) zu bestimmen. Bevor eine unbekannte Probe auf deren Oberflächenfunktionalitäten hin untersucht wird, muß jedoch gesichert sein, daß keine ebenso funktionalisierten Adsorbate vorhanden sind, die vielleicht nur teilweise in Waschprozessen entfernt werden können und nach der Derivatisierungsprozedur einen höheren Gehalt an funktionellen Gruppen auf der CNT vortäuschen.
Es hat sich gezeigt und ist bekannt, daß aber genau dies auf die säureoxidierten CNTs nicht zutrifft. Sie weisen acide Adsorbate genannt „Fulvosäuren“ auf, welche von der Oxidationsprozedur herrühren und als Fragmente der CNT Wände und damit polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffderivate aufzufassen sind. Die indirekte potentiometrische Titration ist eine Analysemethode, die nicht nur die kovalent gebundenen aciden Gruppen auf der CNT sondern auch die adsorbierten aciden Fragmente unterscheiden und quantifizieren kann. Es werden über die zwei gefundenen Äquivalenzpunkte bei pH≈8,1 und pH≈5,1 die Werte der Gesamtacidität (G=AC+AD), der Acidität der Adsorbate (AD) und der kovalent gebundenen aciden Gruppen (AC) erhalten. Die experimentellen Werte liegen im Bereich zwischen etwa 100 µmol/g und 1700 µmol/g. Alle Versuche haben allerdings ergeben, daß keine Waschprozedur bzw. keine Parameteroptimierung zu einem permanenten Abfall von AD gegen 0 mol/g geführt hat. Damit wurde gezeigt, daß säureoxidierte CNTs am schwierigsten zu analysieren sind bzw. deren Analysewerte am wenigsten reproduzierbar und am kritischsten zu betrachten sind. Ausgehend von dieser Vorarbeit war es nun das Ziel, Standard- oder Referenzmaterialien herzustellen. Da dafür die CNTs funktionalisiert also mit anderen Molekülen z. B. in Substitutionsreaktionen umgesetzt werden müßten, ist eine Studie zur Lewis Säure katalysierten Bromierung und Bromalkylierung von CNTs durchgeführt worden, um die optimalen Reaktionsparameter zu finden. Dafür wurden mehere Lewis Säuren getestet, ebenso ist das Reagenz variiert worden von elementarem Brom bis hin zu α,ω-Biselektrophilen (Dibromalkane) und ω-Haloalkoholen. Dabei sind als Reagenzien auch Brønsted Säuren in Verbindung mit ω-Haloalkoholen oder einem ω-Halo-1-Alken benutzt worden. Weiterhin sind die Reaktionsdauer als auch die Reaktionstemperatur und die Lösungsmittel für die Reaktion variiert worden. Als optimale Prozedur ist eine Hochtemperaturbromierung in kondensierter Phase mit einer Reaktionsdauer von etwa zweieinhalb Stunden gefunden worden, dabei ist die CNT Probe mit Brom in Di-n-Hexylether und wasserfreiem Aluminiumbromid bei 200ºC umzusetzen. Es werden laut XPS Analyse Werte zwischen etwa 9 at% und 23 at% Brom gefunden. Die Reaktivität verschiedener CNTs in den Hochtemperaturbromierungen nimmt dabei etwa mit steigendem Graphitisierungsgrad ab. Allerdings wird während dieser Bromierungsprozedur weiterer Sauerstoff in Form von Carboxyl-, Hydroxyl- und Carbonylgruppen in einer Höhe von etwa 6 at% O bis 9 at% O eingeführt. Dieses Resultat verhindert die Benutzung von hochtemperaturbromierten CNTs zur weiteren Umsetzung zu Standardmaterialien, obwohl ein Teil des eingeführten Broms erwiesenermaßen durch Nucleophile wie Mercaptane und Amine substituierbar ist. Ein anderer Teil des Broms liegt dagegen adsorbiert oder interkaliert vor. Die Derivatisierung von säureoxidierten CNTs ist ferner untersucht worden, undzwar mit perfluorierten Acylierungsreagenzien verschiedener Kettenlänge sowohl in der Gasphase als auch in kondensierter Phase. Reaktionen mit TFE/EDC fanden nur in der flüssigen Phase statt. Es wurde herausgefunden, daß die Derivatisierungen des säureoxidierten Materials besonders in kondensierter Phase meist wenig reproduzierbare Ergebnisse lieferten. Der Fluorgehalt

der CNT nach der Reaktion ist nicht proportional zu der Länge der Perfluoralkylkette, jedoch begrenzt die Perfluoralkylkettenlänge aus sterischen Gründen die Maximalkonzentration β_{max} an derivatisierbaren funktionellen Gruppen, β_{max} ist nach einem Modell umgekehrt proportional zum Quadrat der Reagenzkettenlänge. Gasphasenderivatisierungen liefern reproduzierbarere aber auch geringere Werte als Flüssigphasenderivatisierungen. Eine Alternative zu diesen Derivatisierungen mit fluorhaltigen Reagenzien ist die indirekte UV spektrometrische Analyse. Die funktionalisierte CNT Probe wird in einem genau bekannten Volumen einer Reaktionslösung suspendiert und gerührt. Diese Reaktionslösung enthält eine genau bekannte Menge eines UV aktiven Reagenzes, welches mit den funktionellen Gruppen auf der CNT reagiert, wodurch die Stoffmengenkonzentration des Reagenzes in der Lösung abnimmt. Entnimmt man nun zu verschiedenen Zeitpunkten Aliquote aus der Reaktionslösung, verdünnt diese und mißt letztendlich die Extinktion bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Reagenzes, erhält man eine exponentiell abnehmende und asymptotisch verlaufende c=f(t) Kurve, aus welcher man nicht nur die Oberflächenkonzentration der funktionellen Gruppe auf der CNT über das verbrauchte Reagenz sondern auch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion nach einem postulierten kinetischen Modell der Reaktion errechnen kann. Die Benutzung von UV aktiven Mercaptanen erlaubt die Quantifizierung von oxidierenden Gruppen und Adsorbaten (Sauerstoff, Brom). Da Mercaptane auch Nucleophile sind, können prinzipiell über eine Bilanzierung des verbrauchten Mercaptans gegenüber dem nur durch Oxidation entstandenen Disulfid auch elektrophile Zentren quantifiziert werden. Schließlich konnte bestätigt werden, daß das adsorbierte Brom nach einem Elektronentransfer von der CNT als reduziertes Molekül Br_2^- vorliegt, da die UV spektrometrisch verfolgte Umsetzung mit einem Styrolderivat, welches als Alken nur mit elementarem Br_2 in einer elektrophilen Additionsreaktion reagiert, keinen Verbrauch des Eduktes anzeigte. Die indirekte UV spektrometrische Analyse ist eine brauchbare Methode zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf CNTs und allgemein auf Feststoffen. Sie unterliegt in einigen Punkten zwar der Fluoreszenzanalyse, kann aber weiterentwickelt werden und zudem ist sie in diesem Umfang mit den hier dargestellten Details (Interpretation, Kinetik) noch nicht im Zusammenhang mit der Analyse von CNTs in der Literatur erwähnt worden.

6. Ausblick

Die in dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten bieten trotz der Gründlichkeit der Bearbeitung und vor allem wegen neu auftauchender Fragestellungen bzw. noch nicht gelöster Probleme noch Platz für weitere zukünftige Forschungen.

Die indirekte Titration wurde umfassend erprobt und als verläßliche Methode identifiziert, kann aber unter Verwendung des Grundprinzips noch erweitert werden. Z.B. können basische Gruppen auf entsprechend funktionalisierten CNTs (Aminogruppen, deprotonierte Gruppen wie Carboxylat- oder Phenolatgruppen) umgekehrt indirekt mit Salzsäuremaßlösung quantifiziert werden, indem umgekehrt wie bisher beschrieben verfahren wird. Man suspendiere die CNTs in 50 ml 0,01 mol/l $HCl_{(aq)}$ oder respektive 50 ml 0,005 mol/l H_2SO_4, lasse stehen, filtriere ab, fülle auf und titriere potentiometrisch gegen 0,001 mol/l $NaOH_{(aq)}$ in 0,01 mol/l $KCl_{(aq)}$. Die $pH=f(V_{NaOH})$ Kurven werden voraussichtlich wieder zwei Äquivalenzpunkte zeigen, jedoch verläuft die Kurve ansteigend beginnend bei pH Werten um 3,8 bis letztlich etwa pH um 11,00.
Es können auch indirekte Redoxtitrationen vorgenommen werden, z. B. indem die CNTs mit 50 ml 0,005 mol/l (0,01 N) $Na_2S_2O_{3(aq)}$ oder $Na_2SO_{3(aq)}$ Lösung versetzt werden und das aufgefüllte und aliquotierte Filtrat mit 0,0005 mol/l (0,01 N) Iodlösung bzw. $KI_{3(aq)}$ zurücktitriert wird. Dafür muß allerdings eine andere Elektrode verwendet werden, wenn man weiterhin potentiometrisch detektiert, d. h. um das Potential [mV] über dem Volumen aufzutragen.
Es sollten weitere säureoxidierte Materialien indirekt titriert werden, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich ein anderes Material so unterschiedlich zu dem hier analysierten verhält, daß eine vollständige und permanente Entfernung der Fulvosäuren erreicht werden kann.

Die Bromierungsprozedur sollte noch dahingehend optimiert werden, daß kein Einbau von neuen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen stattfindet. Eine Hochtemperaturbromierung in einem Druckreaktor unter Argon oder Stickstoff sollte daher versucht werden. Des weiteren sollten weitere hochsiedende aber sauerstofffreie Lösungsmittel ausprobiert werden, obgleich sich z. B. n-Dodecan bereits als weniger geeignet im Hinblick auf die Menge des eingeführten Broms herausgestellt hat. Möglicherweise wären hochsiedende Perfluoralkane oder inerte Aromaten wie Hexafluorbenzol oder besser Hexachlorbenzol eine Alternative. Man ziehe das Letztere dem Erstgenannten vor, da Hexafluorbenzol einen Siedepunkt von nur 81ºC hat, während Hexachlorbenzol bei 324ºC siedet. Octafluornaphthalin besitzt sogar einen Schmelzpunkt von erst 87ºC. Solche Perfluoraromaten sind quasi inert gegenüber der elektrophilen aromatischen Substitution mit Lewis-Säuren, haben allerdings auch teils grundsätzlich andere Lösungseigenschaften als die fluorfreien Analoga. Möglicherweise sollten noch weitere Lewis-Säuren ausprobiert werden wie Antimonpentafluorid SbF_5 , welches allerdings die Benutzung von Glasgeräten ausschließt oder zumindest einschränkt und daher eine Reihe technischer Änderungen erfordert.

Sauerstofffreie CNTs, welche nur Brom enthalten, können für die Synthese von Standardmaterialien benutzt werden. Falls es gelingt, solche herzustellen, können die CNTBr-Proben z. B. nach der in Abb. 133 gezeigten Methode umgesetzt werden. Damit würden reaktive elektrophile Zentren geschaffen, die sterisch weniger gehindert sind, da sie über einen Linker indirekt mit der CNT verbunden sind (tu=Thioharnstoff, ^{t}Am=tert.Amyl=2-Methyl-2-Butyl).
Falls eine C_{sp3}-Br-Gruppe reaktiv genug ist, kann anstatt Phosphortriiodid PI_3 Thionylbromid $SOBr_2$ als Reagenz in Abb. 133 genommen werden. Der Vorteil von Thionylbromid ist, daß nur gasförmige Nebenprodukte (SO_2, HBr) entstehen, während die Reaktion mit PI_3 noch zu entfernende hydrophile und polare Phosphonsäure $HPO(OH)_2$ liefert.

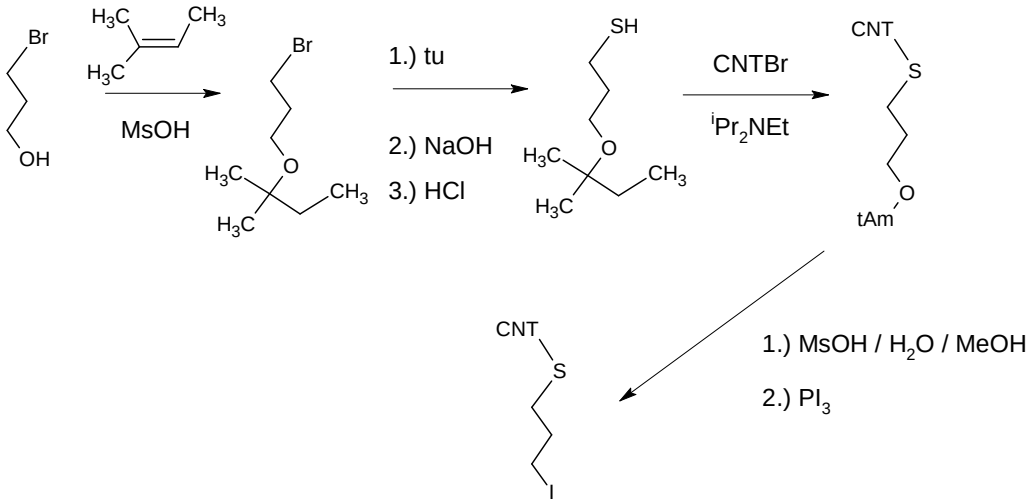


Abb. 133 : Darstellung von iodalkylierten CNTs aus reinen bromierten CNTs.

Die Darstellung der Standardmaterialien sollte mittels indirekter UV-Spektrometrie durchgeführt werden.

Drei Strategien sind theoretisch anwendbar. Entweder die o. a. iodalkylierten CNTs (C_{sp3}-I reaktivere elektrophile Gruppe als C_{sp3}-Br) werden direkt mit einem UV aktiven Nucleophil umgesetzt, welches die funktionelle Gruppe enthält **(a)** wie z. B. 3-Mercaptopropiophenon, oder es wird mit einem UV-aktiven Nucleophil umgesetzt, welches die funktionelle Gruppe in geschützter Form enthält wie 4-Mercaptomethylbenzoesäure-tert.Butylester. Danach würde in einer nicht spektrometrisch kontrollierten Reaktion **(b)** die Carboxylgruppe entschützt werden. Oder aber die iodalkylierten CNTs, in diesem Fall wären auch die direkt bromierten CNTs benutzbar, werden mit einem nicht UV-aktiven Nucleophil umgesetzt, um danach noch einige chemische Umsetzungen zu einer reaktiveren funktionellen Gruppe auf der CNT durchzuführen. Dieses Material kann dann wiederum mit einem UV-aktiven Molekül reagieren, was selbst nicht die einzuführende funktionelle Gruppe sondern nur den Chromophor enthält, jedoch entsteht die gewünschte funktionelle Gruppe bei der Reaktion mit der reaktiven funktionellen Gruppe auf der CNT **(c)**. Diese Möglichkeiten sind in Abb. 134 dargestellt.

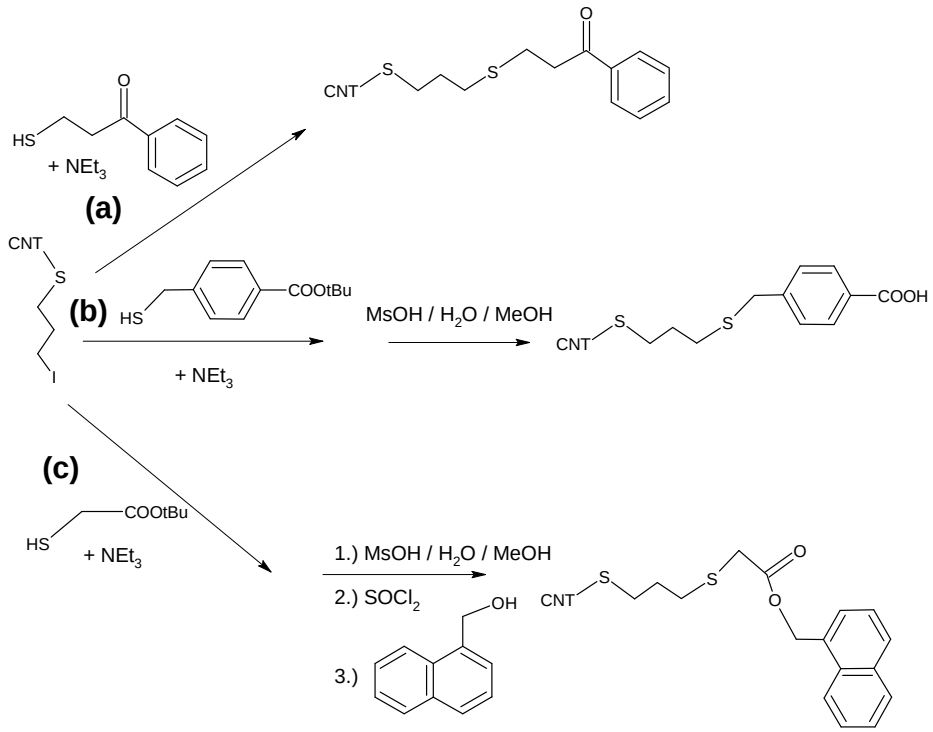


Abb. 134 : Quantitative Funktionalisierungsmethoden von bromierten CNTs

Iodalkylierte CNTs müssen nicht unbedingt nur über den Umweg einer Bromierung hergestellt werden. Bereits bekannte Namensreaktionen sollten ebenso grundsätzlich anwendbar sein, um funktionalisierte CNTs herzustellen, die nach Abb. 134 weiter zu Standardmaterialien umgesetzt werden könnten.
Die Bingel-Reaktion kann genutzt werden, um Malonsäurediethylestergruppen zunächst einzuführen. Diese können wie in Abb. 135 beispielhaft gezeigt weiter zu iodalkylierten CNTs oder wie in Abb. 134 direkt zu estergruppenhaltigen CNTs umgesetzt werden.

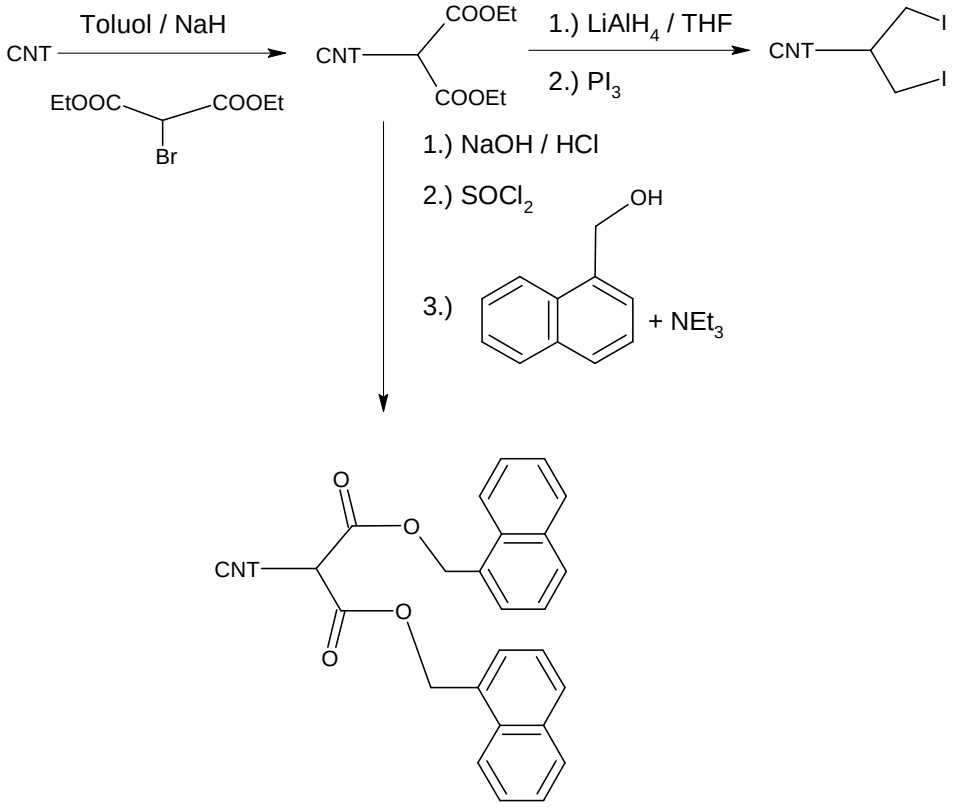


Abb. 135 : Bingel Reaktion zur Funktionalisierung von CNTs und Herstellung von Standardmaterialien

Die Birch- und Billups-Reaktionen sind ebenfalls zur Funktionalisierung geeignet, jedoch muß dann primär mit Elektrophilen wie Halogenalkanen gearbeitet werden, da die CNTs in Anionen überführt werden bzw. die Halogenalkane in metallorganische Verbindungen überführt werden, welche als Nucleophile mit der CNT reagieren. Wenn die Birch-Reaktion angewandt wird, kann als Elektrophil zum Quenchen z. B. der Bromessigsäure-Tert.Butylester verwendet werden. Das Produktmaterial kann wie in Abb. 134 weiterverwendet werden, d. h. die Reaktionsfolge 1.) $LiAlH_4$ 2.) PI_3 führt dann ebenso zu iodalkylierten CNTs. Zum Quenchen der durch Lithium in flüssigem Ammoniak oder Ethylendiamin reduzierten CNT kann ebenso gleich ein α,ω-Dihalogenalkan benutzt werden wie 1,3-Diiodpropan oder 1,5-Dibrompentan. Ein Beispiel für die Benutzung einer magnesiumorganischen Verbindung zur Funktionalisierung von C_{60}-Fulleren und damit auch eingeschränkt für CNTs wird von Matsuo et al. gegeben [231]. Das Nucleophil ist Methylmagnesiumbromid mit Kupfer-I-Bromid-Dimethylsulfidkomplex in einem Lösungsmittelgemisch aus THF, ODCB und DMI (DMI=1,3-Dimethylimidazolidinon = N,N‘-Dimethyl-N,N‘-Ethylenharnstoff). Dabei entsteht ein Pentamethylfulleren. In Abb. 136 ist eine mögliche Reaktionsfolge für die Funktionalisierung von CNTs angegeben unter Benutzung einer Schutzgruppe für die Carboxylgruppe (OBO = 4-Methyl-2,6,7-Trioxabicyclo[2.2.2]oct-1-yl). Es entstünden selektiv carboxylierte CNTs für weitere Umsetzungen.

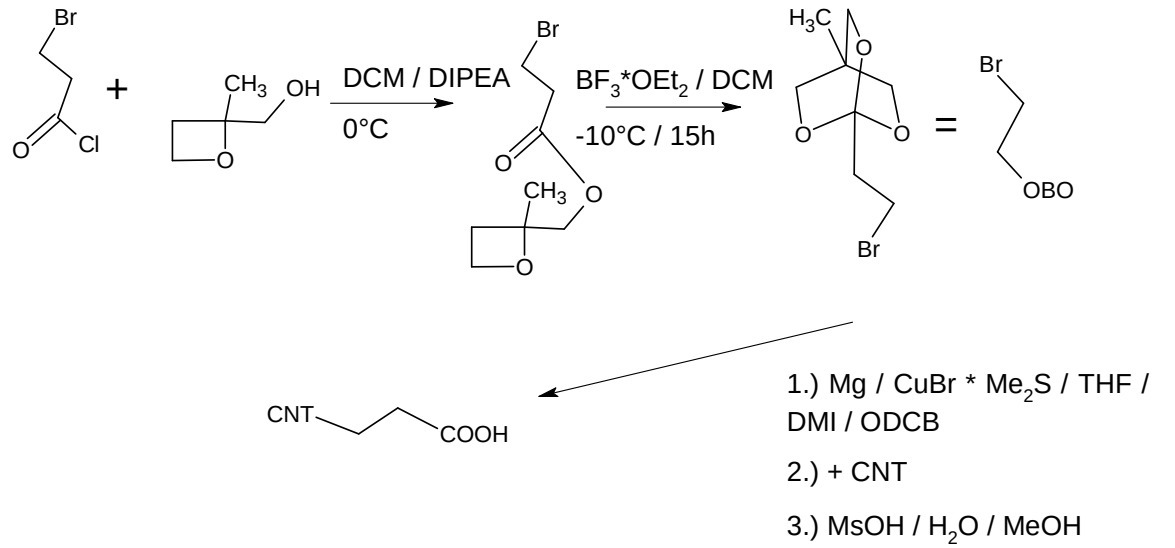


Abb. 136 : Selektive Carboxylierung von CNTs über ein spezielles magnesiumorganisches Reagenz

Dabei ist zu beachten, daß möglicherweise bei den mittels UV-Spektrometrie überwachten Reaktionen höhere Temperaturen angewandt werden müssen, sodaß auch entsprechend höhersiedende UV inaktive Lösungsmittel benutzt werden müssen, obwohl in diesen Fällen nicht wie in Kap. 3.5.6. das Nucleophil an der CNT gebunden ist.

Im Hinblick auf die UV-Spektrometrie können Erweiterungen im Reagenzdesign vorgenommen werden. Ausgehend von den bereits synthetisierten Reagenzien **(26)** und **(20)** wird ein primäres Amin dargestellt, welches in einer noch zu optimierenden Reaktion zum Tetramethylguanidinderivat umgesetzt wird. Dieses Guanidinderivat ist mit $pK_S \approx 13{,}6\text{-}13{,}8$ eine starke Base ähnlich Natriumhydroxid und kann mit allen üblichen Säurefunktionen (Sulfonsäure, Carbonsäure, Phenolische Hydroxygruppe) auf der CNT reagieren und damit einen Summenparameter liefern.
Die Synthese ist in Abb. 137 dargelegt.

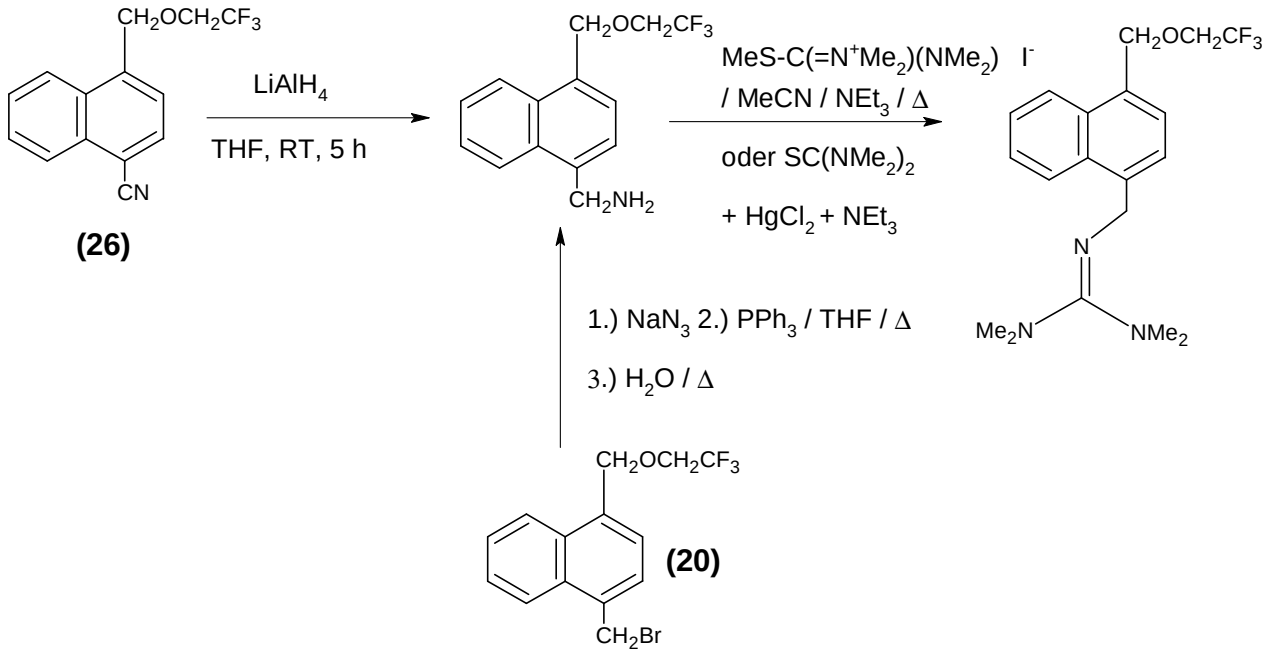


Abb. 137 : Synthese eines fluorhaltigen UV-aktiven Tetramethylguanidinderivates für die Quantifizierung aller aciden Gruppen als Summenparameter

Der Summenparameter, der die COOH- und phenolischen OH-Gruppen einschließt, also alle aciden Gruppen mit pK_S-Werten kleiner als etwa 11 (99% ige Umsetzung vorausgesetzt) erfaßt, kann indirekt auch anders als über das in Abb. 137 dargestellte Tetramethylguanidinderivat erhalten werden. Dazu müssen die CNTs zuerst in etwa 1 mol/l Natronlauge für etwa 24 h gerührt, dann abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden. Alle aciden Gruppen liegen nun quantitativ deprotoniert als Anionen mit Na^+ als Gegenionen vor. Die CNT-Probe wird nun reprotoniert mit einer UV-aktiven aromatischen Sulfonsäure als starker Säure. Da die funktionellen Gruppen nur protoniert werden und das Natriumsalz der Sulfonsäure zusammen mit der Eduktsulfonsäure wieder in der spektrometrisch untersuchten Lösung vorliegt, brauch dieses Molekül kein Fluor zu enthalten. Damit sich die UV-Spektren der Sulfonsäure und des Natriumarensulfonats genügend voneinander unterscheiden, sollte der Aromat noch mit einem Substituenten mit positiv mesomerem Effekt in Parastellung versehen sein. Ein Vorschlag für eine Synthese eines solchen Reagenzes ist in Abb. 138 gegeben.

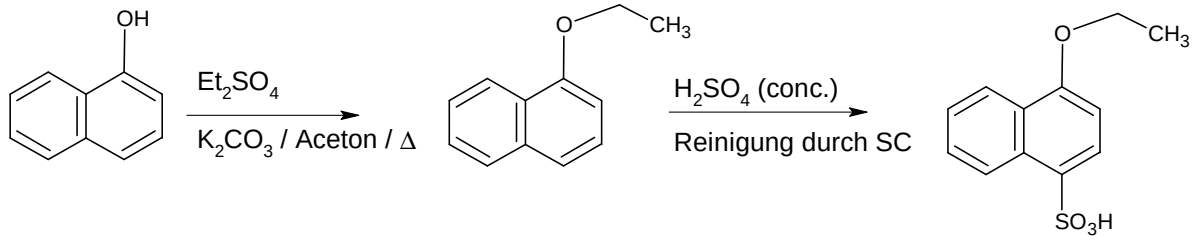


Abb. 138 : Synthese des UV aktiven Reagenzes 4-Ethoxynaphthalin-1-Sulfonsäure

Um selektiv und quantitativ (> 98%) nur acide Gruppen mit einem pK_S Wert von etwa kleiner als 5,0 (COOH / SO_3H) zu erfassen und damit die schwächeren Säuren wie phenolische OH-Gruppen unberücksichtigt zu lassen, können auch direkt UV-aktive Imidazolderivate synthetisiert werden. Die Imidazolgruppe hat einen pK_S-Wert von 6,92 und wird daher nur von COOH- und SO_3H-Gruppen, nicht aber von phenolischen OH-Gruppen protoniert. In Abb. 139a ist eine Beispielsynthese eines UV-aktiven Imidazolderivates angegeben ausgehend von 4-Imidazolessigsäurehydrochlorid (CAS [3251-69-2]) und einem Naphthylmethylaminderivat wie z. B. dem in Abb. 137 gezeigten fluorhaltigen 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethylamin. Abb. 139b zeigt die Synthese eines alternativen UV-aktiven Imidazolderivates aus dem Edukt Histamindihydrochlorid (CAS [56-92-8]) und unter Verwendung z. B. des bereits hergestellten Naphthoylchloridderivates **(30)**.

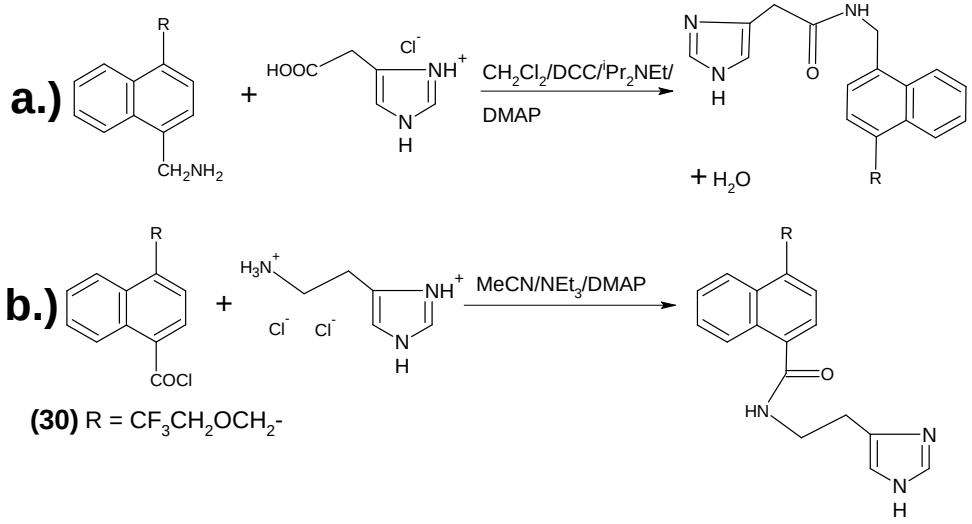


Abb. 139a/b : Synthese von UV aktiven Imidazolderivaten zur selektiven Deprotonierung von COOH / SO_3H Gruppen (R= (fluorhaltiger) Rest z. B. 2,2,2-Trifluorethoxymethyl) auf CNTs

Weiterhin kann auch die fluorhaltige Gruppe verändert werden. Z. B. bieten sich höhere Fluoralkohole an wie 3,3,3,2,2-Pentafluor-1-Propanol, welches ebenso durch Natriummethoxid in

Methanol deprotoniert wird. Es muß nur ein Alkohol mit einem pK_S-Wert von etwa 12,4 oder kleiner verwendet werden, damit aus Natriummethoxid und dem Alkohol quantitativ das Natriumfluoralkoholat als Nucleophil für die Reaktion A 2.25. entsteht. Der Fluoralkohol 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylalkohol (HFIP) hat sich in Vorversuchen als ungeeignet herausgestellt, obwohl er mit sechs Fluoratomen und einem pK_S-Wert von etwa 9,5 ideal wäre. Wird HFIP zu einer Natriummethoxidlösung in Methanol oder Triethylamin in DMF oder einer wäßrigen Natronlauge getropft, so findet unter Wärme- und Gasentwicklung eine Zersetzungsreaktion statt, während der die Lösung sich gelb verfärbt. Nonafluor-Tert.Butanol wäre als Alternative zu prüfen. Für spezielle analytische Folgeanwendungen kann im UV-aktiven Reagenz auch auf eine fluorhaltige Gruppe verzichtet werden. Die in Tab. 10 und Tab. 11 kurz erwähnten UV-aktiven Reagenzien Ferrocencarbaldehyd und Ferrocenoylchlorid können dazu dienen, nach erfolgreich verlaufener und mittels UV-Spektrometrie verfolgter Derivatisierung z. B. von carboxylierten, hydroxylierten oder aminierten CNTs jenes Probenmaterial per EDX elementspezifisch zu untersuchen. Die Verteilung von Eisen gibt dann die Orte der derivatisierten Gruppen wieder.
Es können auch UV-aktive Reagenzien synthetisiert werden, die nicht nur Fluor für die XPS-Analyse sondern auch ^{13}C-Atome enthalten. Die CNTs können dann nach der Derivatisierungsreaktion nicht nur für die XPS- sondern auch für die Festkörper-NMR-Analyse zur Verfügung zu stehen (^{19}F-MAS-NMR). Enthält das Molekül zusätzlich ^{13}C als Isotopmarkierungen, so kann eine Quantifizierung mittels ^{13}C-MAS-NMR versucht werden. Die Synthese eines zu **(26)** analogen Reagenzes ist in Abb. 140 gezeigt. Das Edukt **Bromessigsäure-$^{13}C_2$** ist käuflich erwerbbar (CAS [52947-00-9]). In Abb. 140 ist außerdem eine alternative Synthese des Zwischenproduktes **Bromacetylbromid-$^{13}C_2$** aus dem relativ billigeren **Natriumacetat-$^{13}C_2$** (CAS [56374-56-2]) dargestellt.

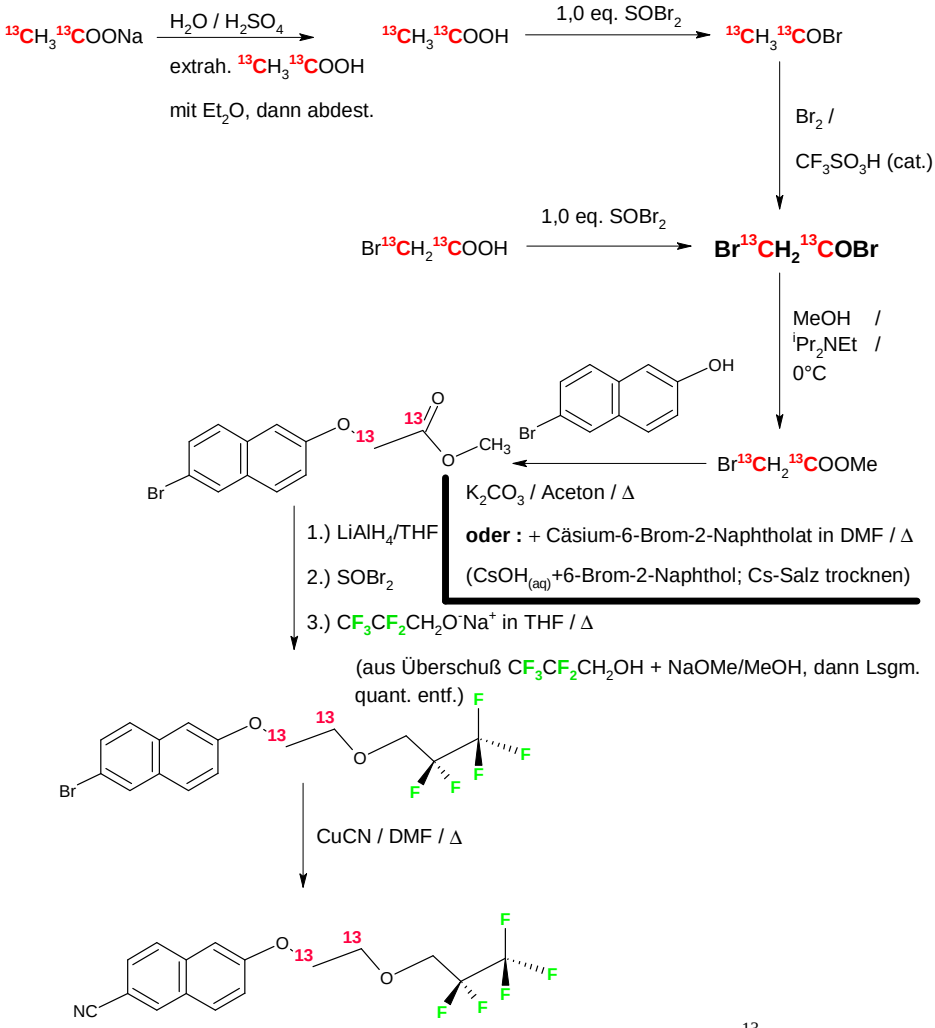


Abb. 140 : Synthesevorschlag für das Reagenz 6-(2-(3,3,3,2,2-Pentafluorpropoxy)-$^{13}C_2$-Ethoxy)-2-Naphthonitril

Vom erhaltenen zu **(26)** analogen UV aktiven, fluorhaltigen und ^{13}C teilweise isotopenmarkierten Reagenz 6-(2-(3,3,3,2,2-Pentafluorpropoxy)-$^{13}C_2$-Ethoxy)-2-Naphthonitril aus können nun wie in Abb. 81 weitere Synthesestufen zur Darstellung weiterer Reagenzien folgen.

Da in Abb. 140 und zur Darstellung von Substanz **(25)** nach der Synthese A 2.25. fluorhaltige Alkohole benutzt werden, können als Variante auch andere Alkohole selbst hergestellt werden, die nicht nur mehr Fluor sondern auch gleich die ^{13}C-Atome enthalten, wobei mehr als nur zwei ^{13}C-Atome pro Molekül wie in Abb. 140 eingeführt werden können. Die ^{13}C markierten Edukte sind jedoch teuer, weshalb die folgenden Varianten auch vom ökonomischen Gesichtspunkt aus bewertet werden müssen. Das Edukt Brombenzol-$^{13}C_6$ ist registriert und kommerziell erhältlich (CAS [112630-77-0]).
In der folgenden Abb. 141 sind zwei Beispielsynthesen zur Darstellung von fluorhaltigen und ^{13}C markierten Alkoholen angegeben. Der Alkohol 1,1-Di-$^{13}C_6$-Phenyl-4,4,4,3,3,2,2-Heptafluorbutan-1-ol sollte sicherheitshalber mit Kalium-Tert-Butanolat in Tert.Butanol deprotoniert werden, um das entsprechende Alkoholat als Nucleophil für die darauffolgende S_N2-Reaktion zu erhalten. Der Alkohol 2-$^{13}C_6$-Phenyl-1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol kann wie bisher mit Natriummethanolat in Methanol deprotoniert werden.
Man beachte, daß Hexafluoraceton bei RT ein Gas ist und zuvor in THF oder Diethylether gelöst werden muß.

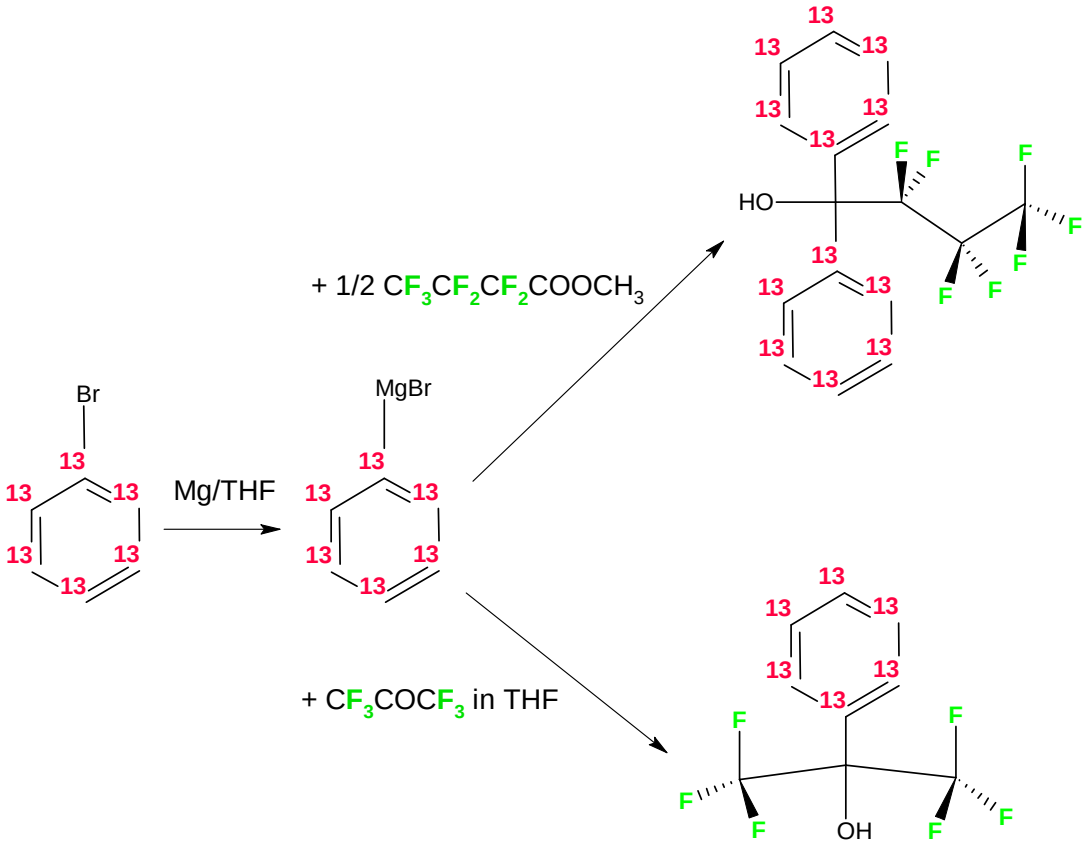


Abb. 141 : Synthesevorschläge für die fluorhaltigen und ^{13}C markierten Alkohole 1,1-Di-$^{13}C_6$-Phenyl-4,4,4,3,3,2,2-Heptafluorbutan-1-ol (oben) und 2-$^{13}C_6$-Phenyl-1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (unten)

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den üblichen Syntheseweg nach Abb. 81 zu beschreiten, jedoch stattdessen für die Reaktion nach A 2.21. zur Darstellung von Substanz **(21)** vollständig ^{13}C markiertes 1-Bromnaphthalin zu verwenden. Jenes kann einfach aus dem kommerziell erhältlichen und vollständig markierten Naphthalin-$^{13}C_{10}$ (CAS [219526-41-7]) durch Zugabe von Brom ohne Lewis-Säure bei RT erhalten werden.

Unter Benutzung der NMR-Analyse kann hier ebenso eine indirekte Methode versucht werden. Dazu würde das CNT-Material zuerst mit einem fluorhaltigen Reagenz umgesetzt werden. Dabei sollte auf der CNT eine hydrolyselabile Gruppe wie ein Ester oder Azomethin entstehen. Das Material wird gewaschen und getrocknet und dann mit NaOH in Wasser gerührt für einige Stunden oder über Nacht. Nach erneutem Absaugen wird das Filtrat geeignet aufgefüllt und eventuell noch verdünnt. Dann wird ein Aliquot davon zur ^{19}F-NMR-Analyse in flüssiger Phase gebracht. Nach vorheriger externer Kalibrierung kann vom Fluorgehalt der Lösung z. B. auf den Trifluoracetatgehalt der Lösung und darüber auf die Oberflächenkonzentration der derivatisierten funktionellen Gruppe auf der CNT geschlossen werden. Nach Derivatisierung mit TFAA wird nach basischer Hydrolyse Natriumtrifluoracetat in Lösung erhalten. Azomethine mit PFBA oder PFPH werden am besten im sauren Milieu hydrolysiert und liefern Pentafluorbenzaldehyd bzw. Pentafluorphenylhydraziniumchlorid in Lösung. Die Hydrolyselösung sollte dabei nicht nur Wasser sondern auch etwa 20 % bis 50 % Methanol enthalten, um die organischen Produkte wie PFBA besser zu lösen.

Zum Schluß ist zu erwähnen, daß weitere Forschungen mit Hilfe der indirekten UV-Analyse betrieben werden können, welche zum Ziel haben, die Arrheniussche Aktivierungsenergie einer Derivatisierungsreaktion mit einer funktionalisierten CNT zu bestimmen. Dazu müssen bekanntlich die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines bestimmten Intervalls von T [K] bestimmt werden. Für die Vergleichbarkeit der Reaktionsaktivierungsenergien bei verschiedenen CNT Materialien ist es jedoch wichtig, daß jene untersuchten CNT Proben denselben oder einen sehr ähnlichen Bündelungs- bzw. Aggregationsgrad besitzen, da dieser Parameter einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu haben scheint. Um die UV-spektrometrisch untersuchten Reaktionen auch bei höheren Temperaturen als bei RT durchführen zu können müssen lediglich höhersiedende und UV-inaktive Lösungsmittel verwendet werden. Dabei sollten auch keine UV-aktiven Stabilisatoren (BHT oder BHA) im Lösungsmittel vorhanden sein, wie es oft bei auch höhersiedenden Ethern der Fall ist. Beispiele für benutzbare Lösungsmittel wären Propionitril (Sdp. 97ºC), Butyronitril (Sdp. 116ºC), Valeronitril (Sdp. 140ºC) und eventuell auch bromfreies Bromoform (Sdp. 148ºC). Bei der Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen ist aber zu beachten, daß die Pipetten zur Aliquotentnahme auf eine Meßtemperatur von 20ºC geeicht sind, d. h. wegen der thermischen Volumenausdehnung des Lösungsmittels und der damit einhergehenden Verringerung der Stoffmengenkonzentration c [mol/l] werden entsprechende Fehler gemacht, die entweder zusätzlich rechnerisch korrigiert werden oder wegen geschätzter Geringfügigkeit vernachlässigt werden müssen.

Eine methodisch völlig andere Variante zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf CNTs bzw. allgemein Festkörpern besteht darin, die feste Probe nach der UV-spektrometrisch verfolgten Derivatisierung nicht zur XPS-Analyse zu geben, sondern mittels TG-MS zu analysieren. Dazu müssen die UV-aktiven Reagenzien jedoch nicht fluorhaltige sondern anders konziperte Molekülenden haben.
Die Idee ist, daß die Moleküle Endgruppen tragen sollen, die unterhalb von etwa 500ºC thermolysieren und in einer Retro-Diels-Alder- oder cheletropen Reaktion ganz bestimmte gasförmige Moleküle abspalten, die in der TG-MS-Apparatur dann massenspektrometrisch qualitaiv detektiert werden können. Zur Quantifizierung wäre allerdings eine vorherige externe Kalibrierung notwendig, um die Signalintensitäten im Massenspektrum mit bekannten Oberflächenkonzentrationen des kovalent angebundenen Reagenzes und damit der derivatisierten funktionellen Gruppe korrelieren zu können.

In Abb. 142 sind die Synthesen von zwei Alkylierungsreagenzien angegeben, 1-Brommethylcyclohex-1-en und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-Brommethyl-2,5-Dihydrothiophendioxid, welche mit 6-Brom-2-Naphthol umgesetzt werden können (K_2CO_3 / Aceton / Reflux), um dann aus

dem Bromnaphthalinderivat entsprechend Abb. 81 die UV-aktiven Reagenzien herzustellen. Die Cyclohexenderivate sollten unter Erhitzen in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion gasförmiges Ethen (M=28,05 g/mol) bilden. Die 2,5-Dihydrothiophendioxidderivate sollten beim Erhitzen in einer cheletropen Reaktion gasförmiges Schwefeldioxid (M=64,06 g/mol) liefern.

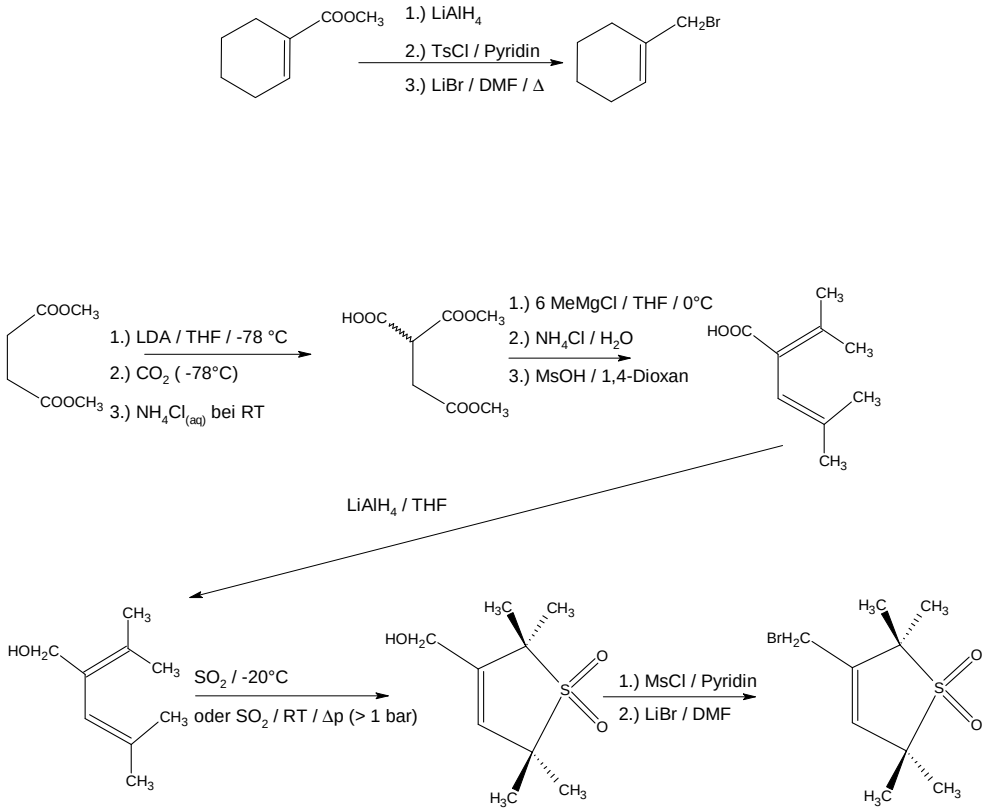


Abb. 142 : Synthesevorschläge zur Darstellung der Reagenzien 1-Brommethylcyclohex-1-en (oben) und 2,2,5,5-Tetramethyl-3-Brommethyl-2,5-Dihydrothiophendioxid (ganz unten rechts) für mögliche quantitative TG-MS-Analysen

Eine Alternative zur Synthese des Zwischenproduktes **(22)** aus 1-Bromnaphthalin über **(21)** nach dem Schema in Abb. 81 sei hier noch angeführt. Die Acylierung von 1-Bromnaphthalin mit TFAA anstatt mit Acetylchlorid führt zum 4‘-Brom-1‘-(2,2,2-Trifluoraceto)-Naphthon. Gegenüber dem Ketonzwischenprodukt **(21)** hat diese fluorhaltige Verbindung den Vorteil, daß die Position der Trifluoracetylgruppe am Naphthalingerüst und damit auch relativ zum Bromatom einfacher und eindeutiger bestimmt werden kann, denn eine 1,4-Disubstitution (para) ist beabsichtigt. Dazu braucht zunächst nur das eindimensionale ^{13}C-NMR-Spektrum analysiert zu werden. Durch die $-COCF_3$ Gruppe direkt am Naphthalinring muß durch die vicinale $^3J_{CF}$ Kopplung das C-Atom des Naphthalinringes, welches direkt mit der Trifluoracetylgruppe verbunden ist, als Quartett mit der ungefähren vicinalen Kopplungskonstante $^3J_{CF}$ = 7 Hz erscheinen. Weitere Zuordnungen sind über die HH-COSY-, HMBC- und HMQC- Spektren möglich. Die Umsetzung von 4‘-Brom-1‘-(2,2,2-Trifluoraceto)-Naphthon zur Carbonsäure **(22)** erfordert nur noch die stark basische Hydrolyse bzw. Bindungsspaltung über eine Haloformreaktion unter Bildung des gasförmigen Fluoroforms CHF_3 als Nebenprodukt. Die Zugabe von Brom wie in Reaktion A 2.22 ist nicht mehr nötig. Diese Reaktionsalternative ist in Abb. 143 gezeigt.

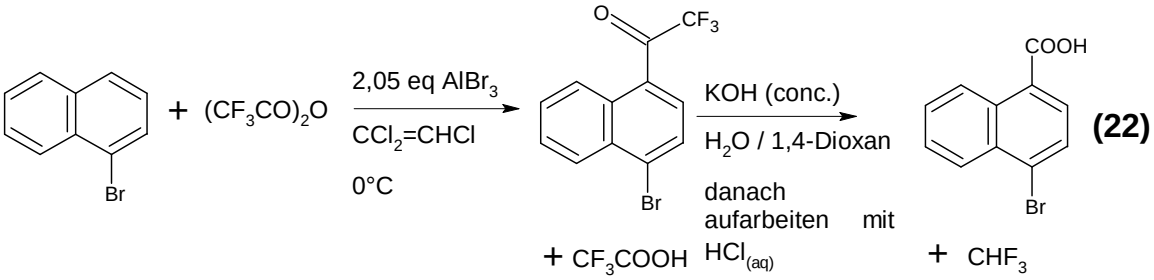


Abb. 143 : Synthese von 4-Brom-1-Naphthoesäure **(22)** über eine Trifluoracetylierung / basische Hydrolyse von 1-Bromnaphthalin

All diese Beispiele zeigen, welches Ausbau- und Entwicklungspotential besonders in der indirekten UV-Analyse steckt und wie die NMR-Analyse noch zur Quantifizierung von funktionalisierten CNTs beitragen kann.

Die aufgezeigten Möglichkeiten und Wege sollten zusammen mit den in dieser Dissertation erarbeiteten Methoden und Interpretationen die Entwicklung neuer analytischer Verfahren für funktionalisierte CNTs ermöglichen.
Bis dahin ist die Quantifizierung funktioneller Gruppen auf CNTs und damit ihre Derivatisierung als ein noch nicht zur Gänze gereiftes und unbedingt noch weiter zu erforschendes spezielles Wissenschaftsgebiet der Kohlenstoffnanoröhren aufzufassen.

Das wichtige Ziel der Synthese von Standard- oder Referenzmaterialien ist nicht erreicht worden, ein möglicher Weg unter Benutzung der UV Spektrometrie wurde aber experimentell untersucht, obgleich er erfolglos blieb. Es muß Ziel weiterer Forschungen sein, die Herstellung von Standardmaterialien für funktionalisierte CNTs voranzutreiben und erfolgreich zu beenden.

7. Literatur

[1] Schmid (Ed.), *Nanoparticles*, **2004**, WILEY-VCH Weinheim
[2] Becht, Ernst, Bappert, Feldmann, *Chem. Unserer Zeit*, **2010**, *44(1)*, 14
[3] Rao, Müller, Cheetham, *Nanomaterials Chemistry*, **2007**, WILEY-VCH Weinheim
[4] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, **1995**, *101. Aufl.*, S. 831, Walter de Gruyter Verlag
[5] Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung*, **2007**, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden
[6] Riedel, Janiak, *Anorganische Chemie*, **2002**, *5. Aufl.*, S. 513f, Walter de Gruyter Verlag
[7] Saito, Dresselhaus, Dresselhaus, *Physical properties of Carbon Nanotubes*, **1998**, *7th reprint*, Imperial College Press
[8] Reich, Thomsen, Maultzsch, *Carbon Nanotubes – Basic concepts and physical properties*, **2004**, WILEY-VCH Weinheim
[9] Quadbeck-Seeger, *Chem. Unserer Zeit*, **2010**, *44(3)*, 230
[10] Quadbeck-Seeger, *Chem. Unserer Zeit*, **2011**, *45(2)*, 142
[11] Novoselov, Geim, Morozov, Jiang, Zhang, Dubenonos, Grigorieva, Firsov, *Science*, **2004**, *306*, 666
[12] Harrer, *Chem. Unserer Zeit*, **2010**, *44(6)*, 380
[13] Balasubramanian, Burghard, *Chem. Unserer Zeit*, **2011**, *45(4)*, 240
[14] Regen, Altmann, Brandes, Schneider, *Chemisch-technische Stoffwerte – eine Datensammlung*, **1987**, *2. Aufl.*, S. 13, Verlag Harri Deutsch
[15] Willmes, *Taschenbuch chemische Substanzen*, **2001**, *2. Aufl.*, S. 33f, Verlag Harri Deutsch
[16] Schwertfeger, Schreiner, *Chem. Unserer Zeit*, **2010**, *44(4)*, 248
[17] Berger, Song, Li, Wu, Brown, Naud, Mayo, Li, Hass, Marchenkov, Conrad, First, de Heer, *Science*, **2006**, *312*, 1191
[18] Su, Pang, Alijani, Li, Feng, Müllen, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 3191
[19] Zhao, Lu, Han, Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *82*, 3746
[20] Star, Han, Gabriel, Bradley, Grüner, *Nano Lett.*, **2003**, *3(10)*, 1421
[21] Bostwick, McChesney, Ohta, Rotenberg, Seyller, Horn, *Progress in Surface Science*, **2009**, *84*, 380
[22] Tessonnier, Rosenthal, Hansen, Hess, Schuster, Blume, Girgsdies, Pfänder, Timpe, Su, Schlögl, *Carbon*, **2009**, *47*, 1779
[23] Wepasnick, Smith, Bitter, Fairbrother, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2010**, *396*, 1003
[24] Skipa, *Modification of the electronic properties of Carbon Nanotubes by bundling, temperature, B- and N-doping: a Resonance Raman study*, **2006**, Dissertation, TH Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
[25] Gouadec, Colomban, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **2007**, *53(1)*, 1
[26] Giannasi, Sauvajol, Zoppi, Bowron, *Physica B : Condensed Matter*, **2004**, *350(1-3) Suppl. 1*, E1027
[27] Murakami, Einarsson, Edamura, Maruyama, *Carbon*, **2005**, *43(13)*, 2664
[28] Furmaniak, Terzyk, Gauden, Lota, Frąckowiak, Béguin, Kowalczyk, *J. Coll. Interf. Sci.*, **2008**, *317(2)*, 442
[29] Rance, Marsh, Nicholas, Khlobystov, *Chem. Phys. Lett.*, **2010**, *493*, 19
[30] Qi, Teo, Lau, Boyce, Milne, Robertson, Gleason, *J. Mech. Phys. Solids*, **2003**, *51(11-12)*, 2213
[31] Zilli, Blacher, Cukierman, Pirard, Gommes, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, *327(1-3)*, 140
[32] Xiao, Ren, Liao, Wu, Li, Cheng, *Comp. Sci. And Techn.*, **2007**, *In Press, DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.10.004*

[33] Bronstein, Semendjajew, Musiol, Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, **2001**, *5. Aufl.*, S. 781, Verlag Harri Deutsch
[34] To, *Finite Elements in Analysis and Design*, **2006**, *42(5)*, 404
[35] Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung*, **2007**, S. 131, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden
[36] Ojeda-May, Terrones, Terrones, Hoffman, Proffen, Cheetham, *Diam. And Relat. Mater.*, **2007**, *16(3)*, 473
[37] Liu, Qin, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *408(1-3)*, 75
[38] Roh, Lee, Jang, Shin, Ahn, Park, Yi, *J. Nanomat.*, **2010**, *DOI: 10.1155/2010/398621*
[39] Willmes, *Taschenbuch chemische Substanzen*, **2001**, *2. Aufl.*, S. 112, Verlag Harri Deutsch
[40] Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie – Kompaktausgabe*, **2002**, S. 277ff (Teil II), WILEY-VCH
[41] Carey, Sundberg, *Organische Chemie (2. korr. Nachdruck)*, **2004**, S. 485, WILEY-VCH
[42] Smith, March, *Advanced organic chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure*, **2007**, *6th Ed.*, S. 86, WILEY-INTERSCIENCE
[43] Lukovits, Kármán, Nagy, Kálmán, *Croatica Chemica Acta*, **2007**, *80(2)*, 233
[44] Linert, Lukovits, *J. Chem. Inf. Model.*, **2007**, *47*, 887
[45] Lukovits, Graovac, Kálmán, Kaptay, Nagy, Nikolić, Sytchev, Trinajstić, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **2003**, *43*, 609
[46] Matsuo, Tahara, Nakamura, *Org. Lett.*, **2003**, *5(18)*, 3181
[47] Kassaee, Rad, *Comput. Mat. Sci.*, **2010**, *48*, 144
[48] Qiu, Shi, Guan, You, Gao, Zhang, Qiu, Gu, *Carbon*, **2006**, *44(3)*, 516
[49] Shanmugam, Gedanken, *Carbon*, **2008**, *46(12)*, 1615
[50] Shim, Zhu, Jan, Critchley, Ho, Podsiadlo, Sun, Kotov, *Am. Chem. Soc. Nano*, **2009**, *3(7)*, 1711
[51] Cai, Ruffieux, Jaafar, Bieri, Braun, Blankenburg, Muoth, Seitsonen, Saleh, Feng, Müllen, Fasel, *Nature*, **2010**, *466*, 470
[52] Yuan, Liu, Xiao, Chen, *Mater. Chem. And Phys.*, **2008**, *112(1)*, 27
[53] Zeng, Wang, Lei, Liang, Zhao, Kong, Zhao, *Thin Solid Films*, **2008**, *516(21)*, 7323
[54] Deichmann, *Dehydrierende Cyclisierungsreaktionen zur Darstellung eines Picotubes*, **2005**, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
[55] Fogden, Verdejo, Cottam, Shaffer, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *460(1-3)*, 162
[56] Hiura, Ebbesen, *US Patent 5698175*, **1997**
[57] Boccaleri, Arrais, Frache, Gianelli, Fino, Camino, *Mater. Sci. Eng. : B*, **2006**, *131(1-3)*, 72
[58] Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung*, **2007**, S. 183, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden
[59] Georgakilas, Voulgaris, Vázquez, Prato, Guldi, Kukovesz, Kuzmany, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14318
[60] Chen, Green, Griffin, Hammer, Lago, Tsang, *Adv. Mater.*, **1996**, *8(12)*, 1012
[61] Hou, Bai, Yang, Liu, Cheng, *Carbon*, **2002**, *40*, 81
[62] Shimada, Yanase, Morishita, Hayashi, Chiba, *Carbon*, **2004**, *42*, 1635
[63] Hernández-Fernández, Montiel, Ocón, Gómez de la Fuente, García-Rodríguez, Rojas, Fierro, *Appl. Cat. B: Environmental*, **2010**, *99*, 343
[64] Niu, Wang, *Electrochimica Acta*, **2008**, *53(27)*, 8058
[65] Sharma, Ahuja, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43(10)*, 2517
[66] Leary, Westwood, *Carbon*, **2011**, *49*, 741
[67] Bichoutskaia, Popov, Lozovik, *Mater. Today*, **2008**, *11(6)*, 38
[68] Shen, Resasco, *Langmuir*, **2009**, *25(18)*, 10843
[69] Eder, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 1348
[70] Thongprachan, Nakagawa, Sano, Charinpanitkul, Tanthapanichakoon, *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *112(1)*, 262
[71] Byrne, Gun'ko, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 1

[72] Krause, Mende, Pötschke, Petzold, *Carbon*, **2010**, *48*, 2746
[73] Jos, Pichardo, Puerto, Sánchez, Grilo, Cameán, *Toxicology in Vitro*, **2009**, *23*, 1491
[74] Nowack, Bucheli, *Env. Pollut.*, **2007**, *150*, 5
[75] Ménard-Moyon, Kostarelos, Prato, Bianco, *Chem. Biol.*, **2010**, *17*, 107
[76] Kohli, Martin, *Curr. Pharmaceut. Biotechn.*, **2005**, *6*, 35
[77] Foldvari, Bagonluri, *Nanomedicine : Nanotechnology, Biology and Medicine*, **2008**, *4*, 183
[78] Liu, Hu, Zhao, Li, Huang, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, *706*, 171
[79] Löffler, Petrides, Heinrich, *Biochemie & Pathobiochemie*, **2007**, *8. Aufl.*, S. 163, Springer Medizin Verlag Heidelberg
[80] Cheung, Pontoriero, Taratula, Chen, He, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **2010**, *62*, 633
[81] Wu, Zhang, Sammynaiken, Meng, Yang, Zhan, Liu, Yang, Wang, *Coll. And Surf. B : Biointerfaces*, **2008**, *65(1)*, 146
[82] Niu, Wang, *Solid State Sci.*, **2008**, *10(9)*, 1189
[83] Rosca, Watari, Uo, Akasaka, *Carbon*, **2005**, *43(15)*, 3124
[84] Stobinski, Lesiak, Kövér, Tóth, Biniak, Trykowski, *J. Alloy Compd.*, **2010**, *501(1)*, 77
[85] Ko, Lee, Chu, *Carbon*, **2005**, *43(4)*, 727
[86] An, Jeon, Moon, Eum, Yang, Park, *Synth. Met.*, **2004**, *140(1)*, 1
[87] Wang, Whitby, Meikle, Mikhalovsky, *Carbon Proceedings*, **2008**, Nagano, Japan
[88] Carey, Sundberg, *Organische Chemie (2. korr. Nachdruck)*, **2004**, S. 511, WILEY-VCH
[89] Wang, Shirley, Meikle, Whitby, Mikhalovsky, *Carbon*, **2009**, *47(1)*, 73
[90] Yang, Xing, *Environ. Pollut.*, **2009**, *157(4)*, 1095
[91] Boehm, Heck, Sappok, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1964**, *3(10)*, 669
[92] Bandosz, Buczek, Grzybek, Jagiello, *Fuel*, **1997**, *14(/15)*, 1409
[93] Gorgulho, Mesquita, Gonçalves, Pereira, Figueiredo, *Carbon*, **2008**, *46(12)*, 1544
[94] González-Guerrero, Mendoza, Pellicer, Alsina, Fernández-Sánchez, Lechuga, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *462*, 256
[95] Hu, Bhowmik, Zhao, Hamon, Itkis, Haddon, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *345*, 25
[96] Contescu, Contescu, Putyera, Schwarz, *Carbon*, **1997**, *35(1)*, 83
[97] Lopez-Ramon, Stoeckli, Moreno-Castilla, Carrasco-Marin, *Carbon*, **1999**, *37(8)*, 1215
[98] Eitan, Jiang, Dukes, Andrews, Schadler, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3198
[99] Leenheer, *Ann. Environ. Sci.*, **2009**, *3*, 1
[100] Bubert, Ai, Haiber, Heintze, Brüser, Pasch, *Spectrochim. Acta B*, **2002**, *57*, 1601
[101] Toebes, Van Heeswijk, Bitter, Van Dillen, De Jong, *Carbon*, **2004**, *42(2)*, 307
[102] Seredych, Hulícova-Jurcakova, Lu, Bandosz, *Carbon*, **2008**, *46(11)*, 1475
[103] Boehm, *Carbon*, **1994**, *32(5)*, 759
[104] Langley, Fairbrother, *Carbon*, **2007**, *45(1)*, 47
[105] Tessonnier, Villa, Majoulet, Su, Schlögl, *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2009**, *48*, 6543
[106] Bitter, Van Dommele, De Jong, *Catal. Today*, **2010**, *150*, 61
[107] Samorì, Sainz, Ménard-Moyon, Toma, Venturelli, Singh, *Carbon*, **2010**, *48(9)*, 2447
[108] Boehm, *Adv. Catal.*, **1966**, *16*, 179
[109] Verdejo, Lamoriniere, Cottam, Bismarck, Shaffer, *Chem. Commun.*, **2007**, 513
[110] Chiang, Huang, Chiang, *Chemosphere*, **2002**, *47(3)*, 257
[111] Mawhinney, Naumenko, Kuznetsova, Yates, Liu, Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *324*, 213
[112] Wang, Korobeinyk, Whitby, Meikle, Mikhalovsky, Acquah, Kroto, *Carbon*, **2010**, *48*, 912
[113] Marshall, Popa-Nita, Shapter, *Carbon*, **2006**, *44*, 1137
[114] Meng, Fu, Lu, *Prog. Nat. Sci.*, **2009**, *19(7)*, 801
[115] Kakade, Pillai, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, *254(16)*, 4936
[116] Dwyer, Guthold, Falvo, Washburn, Superfine, Erie, *Nanotechnology*, **2002**, *13*, 601
[117] Abraham, *Functionalization of carbon nanotubes*, **2005**, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen

[118] Müller, Bunz, *Functional organic materials. Syntheses, strategies, and applications*, **2007**, S. 3, WILEY-VCH
[119] Tasis, Tagmatarchis, Bianco, Prato, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 1105
[120] Basiuk, Puente-Lee, Claudio-Sánchez, Basiuk, *Mater. Lett.*, **2006**, *60*, 3741
[121] Stevens, Huang, Peng, Chiang, Khabashesku, Margrave, *Nano Lett.*, **2003**, *3(3)*, 331
[122] Lee, Han, Kwon, Tan, Baek, *Carbon*, **2008**, *46(14)*, 1850
[123] Friedrich, Wettmarshausen, Hanelt, Mach, Mix, Zeynalov, *Carbon*, **2010**, *48(13)*, 3884
[124] Jin, Xu, Goh, *Carbon*, **2000**, *38*, 1135
[125] Jhi, Louie, Cohen, *Solid State Commun.*, **2002**, *123*, 495
[126] Mathur, Bahl, Kannan, Flandrois, Marchand, Gupta, *Carbon*, **1996**, *34(10)*, 1215
[127] Buryakov, Romanenko, Anikeeva, Okotrub, Yudanov, Kotosonov, *Low Temp. Phys.*, **2007**, *33(2-3)*, 268
[128] Ho, Chung, *Carbon*, **1990**, *28(6)*, 825
[129] Ikemoto, Cao, Yamada, Kuroda, Harada, Shirakawa, Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1982**, *55*, 721
[130] Yaya, Ewels, Suarez-Martinez, Wagner, Lefrant, Okotrub, Bulusheva, Briddon, *Phys. Rev. B*, **2011**, *83*, DOI : 10.1103/PhysRevB.83.045411
[131] Colomer, Marega, Traboulsi, Meneghetti, Van Tendeloo, Bonifazi, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4747
[132] Seeger, *Synthese und Charakterisierung von Modellverbunden auf der Basis mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhrchen und SiO_2*, **2001**, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart, Stuttgart
[133] Gao, Zhong, Song, Wu, Xie, Qian, *Radiat. Phys. Chem.*, **2006**, *75(11)*, 1939
[134] Chen, Green, Griffin, Hammer, Lago, Tsang, *Adv. Mater.*, **1996**, *8(12)*, 1012
[135] Chung, Woychik, *Fuel*, **1987**, *66*, 799
[136] Li, Vaisman, Marom, Kim, *Carbon*, **2007**, *45(4)*, 744
[137] Papirer, Lacroix, Donnet, *Carbon*, **1994**, *32(7)*, 1341
[138] Brieva, Jäger, Huisken, Šiller, Butenko, *Carbon*, **2009**, *47*, 2812
[139] Unger, Graham, Kreupl, Liebau, Hoenlein, *Curr. Appl. Phys.*, **2002**, *2*, 107
[140] Barroso-Bujans, Fierro, Rojas, Sánchez-Cortes, Arroyo, López-Manchado, *Carbon*, **2007**, *45*, 1669
[141] Gohier, Nekelson, Helezen, Jegou, Deniau, Palacin, Mayne-L'Hermite, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 4615
[142] Collins, Lewandowski, Schmois, Walish, Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 1
[143] Breza, *Chem. Phys.*, **2006**, *330*, 224
[144] Kameda, Ono, Grause, Mizogushi, Yoshioka, *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, *94*, 107
[145] Liang, Sadana, Peera, Chattopadhyay, Gu, Hauge, Billups, *Nano Lett.*, **2004**, *4(7)*, 1257
[146] Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 1957
[147] Coleman, Bailey, Fogden, Green, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8722
[148] Ziegler, Rauwald, Gu, Liang, Billups, Hauge, Smalley, *J. Nanosci. Nanotechn.*, **2007**, *7(8)*, 1
[149] Kim, Kim, Kim, Choi, Lim, Yang, Park, *Carbon*, **2012**, *50*, 3
[150] Edri, Regev, *Langmuir*, **2009**, *25(18)*, 10459
[151] Stephenson, Sadana, Higginbotham, Tour, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4658
[152] Osorio, Silveira, Bueno, Bergmann, *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, DOI : 10.1016/j.apsusc.2008.07.144
[153] Pekker, Salvetat, Jakab, Bonard, Forró, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 7938
[154] Jung, *Functional Materials based on Carbon Nanotubes*, **2007**, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
[155] Niesz, *Chemistry with carbon nanotubes*, **2003**, Dissertation, University of Szeged, Ungarn
[156] Georgakilas, Gournis, Karakassides, Bakandritsos, Petridis, *Carbon*, **2004**, *42(4)*, 865
[157] Dang, Wang, Zhang, *J. Nanomat.*, **2006**, DOI : 10.1155/JNM/2006/83583

[158] Ma, Kim, Tang, *Carbon*, **2006**, *44(15)*, 3232
[159] Khabashesku, Peng, Margrave, Billups, Ying, *US Patent 7125533*, **2006**
[160] Kim, Han, Hong, *Polymer*, **2008**, *49(15)*, 3335
[161] Zou, Du, Liu, Yang, Li, Zhang, *Comp. Sci. Techn.*, **2008**, DOI : 10.1016/j.compscitech.2008.08.011
[162] Salavati-Niasari, Mirsattari, Bazarganipour, *Polyhedron*, **2008**, DOI : 10.1016/j.poly.2008.08.016
[163] Zhang, Xu, He, Xi, Gu, Jiang, *Carbon*, **2008**, *46(13)*, 1782
[164] Yang, Shuai, Zhou, Lu, Pan, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112(41)*, 12934
[165] Kondo, Nishida, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **2007**, *80(7)*, 1405
[166] Holländer, *Surf. Interf. Anal.*, **2004**, *36*, 1023
[167] Meyer-Plath, Friedrich, *18th Int. Symp. Plasma Chem.*, **2007**, Dissertation, University Kyoto, Japan
[168] Alexander, Wright, Ratner, *Surf. Interf. Anal.*, **1996**, *24*, 217
[169] Holländer, Pippig, Dubreuil, Vangeneugden, *Plasma Process. Polym.*, **2008**, *5*, 345
[170] Popat, Sutherland, Sheng, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5(5)*, 713
[171] Sutherland, Sheng, Brewis, Heath, *J. Mater. Chem.*, **1994**, *4(5)*, 683
[172] Sabbatini (Ed.), *Surface Characterization of Advanced Polymers*, **1992**, WILEY-VCH
[173] Briggs, Munro, *Polym. Commun.*, **1987**, *28*, 307
[174] Gombotz, Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **1988**, *42*, 285
[175] Xing, Dementev, Borguet, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2007**, *11*, 86
[176] Jagst, *Surface Functional Group Characterization Using Chemical Derivatization X-Ray Photoelectron Spectroscopy (CD-XPS)*, **2010**, Dissertation, FU Berlin
[177] Zschoerper, Katzenmaier, Vohrer, Haupt, Oehr, Hirth, *Carbon*, **2009**, *47*, 2174
[178] Wepasnick, Smith, Schrote, Wilson, Diegelmann, Fairbrother, *Carbon*, **2011**, *49*, 24
[179] Brückner, *Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, **2002**, *2. Aufl.*, S. 281, Spektrum Akademischer Verlag
[180] Yegen, Zimmermann, Unger, Braun, *Plasma Process. Polym.*, **2009**, *6*, 11
[181] Dementev, Feng, Borguet, *Langmuir*, **2009**, *25(13)*, 7573
[182] Pellenbarg, Dementev, Jean-Gilles, Bessel, Borguet, Dollahon, Giuliano, *Carbon*, **2010**, *48*, 4256
[183] Pan, Castner, Ratner, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3545
[184] Müller, Maultzsch, Wunderlich, Hirsch, Thomsen, *Phys. Stat. Sol.*, **2007**, *244(11)*, 4056
[185] Yoon, Choi, Han, Kim, Baik, *Carbon*, **2008**, *46(12)*, 1530
[186] Lee, Kim, Yoon, Bae, Shin, Kim, Oh, Ree, *Thin Solid Films*, **2008**, *516(17)*, 5781
[187] Keller, Koehl, Pietruszka, Keller, *Catal. Today*, **2005**, *102-103*, 266
[188] Ryabenko, Dorofeeva, Zvereva, *Carbon*, **2004**, *42(8-9)*, 1523
[189] Jeong, Kim, Jeong, An, Lee, Lee, *Synth. Met.*, **2007**, *157(13-15)*, 570
[190] Goyanes, Rubiolo, Salazar, Jimeno, Corcuera, Mondragon, *Diam. And Relat. Mater.*, **2007**, *16(2)*, 412
[191] Karachevtsev, Plokhotnichenko, Karachevtsev, Leontiev, *Carbon*, **2010**, *48(13)*, 3682
[192] Geng, Lee, Kim, Han, Park, Lee, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *455(4-6)*, 275
[193] Es'haghi, Khooni, Heidari, *Spectrochim. Acta A*, **2011**, *79*, 603
[194] Hagen, Hertel, *Nano Lett.*, **2003**, *3(3)*, 383
[195] Ryabenko, Fokeeva, Dorofeeva, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2004**, *53(12)*, 2695
[196] Williams, Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie – Eine Einführung in die spektroskopischen Methoden*, **1991**, *6. Aufl.*, S. 51, Georg Thieme Verlag
[197] Pahl, *Chirale radiale Multiin-Mesogene*, **2003**, Dissertation, S. 82f, TU Berlin
[198] Zinke, Hanus, Ferrares, *Monatshefte für Chemie*, **1946**, *78(5-6)*, 343
[199] Regen, Altmann, Brandes, Schneider, *Chemisch-technische Stoffwerte – eine Datensammlung*, **1987**, *2. Aufl.*, S. 100, Verlag Harri Deutsch

[200] *MEYER's großer Rechenduden*, **1961**, S. 731 ff, Bibliographisches Institut Mannheim, Dudenverlag
[201] Streitwieser, Heathcock, Kosower, *Organische Chemie*, **1994**, *2. Aufl.*, S. 822, WILEY-VCH
[202] Otto, *Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, **1999**, S. 28ff, WILEY-VCH
[203] Turner, Fein, *Comput. & Geosci.*, **2006**, *32*, 1344
[204] Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, **1998**, *23. Aufl.*, S. 507-512, S. Hirzel Verlag Stuttgart
[205] Becker, Berger, Domschke et al., *Organikum*, **2001**, *21. Aufl.*, S. 351 ff, WILEY-VCH
[206] Kocieński, *Protecting Groups*, **2005**, *3rd Ed.*, S. 230 ff, Georg Thieme Verlag
[207] Robertson, *Protecting Group Chemistry*, **2000**, S. 36 ff, Oxford University Press
[208] Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien – Eine Einführung*, **2007**, S. 234, B. G. Teubner Verlag Wiesbaden
[209] Bell, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1959**, *13(3)*, 169
[210] Shen, Duvnjak, *Process Biochem.*, **2005**, *40*, 3446
[211] Kuo, Wu, Wu, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *327*, 308
[212] Wu, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *144*, 93
[213] Mysels, *J. Phys. Chem.-US*, **1982**, *86(23)*, 4648
[214] Kabbashi, Atieh, Al-Mamun, Mirghami, Alam, Yahya, *J. Environ. Sci.*, **2009**, *21*, 539
[215] Kalavathy, Karthikeyan, Rajgopla, Miranda, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, *292*, 354
[216] Li, Wang, Liang, Wang, Wu, Hu, Liang, *Powder Techn.*, **2004**, *142*, 175
[217] Fenoglio, Tomatis, Lison, Muller, Fonseca, Nagy, Fubini, *Free Radical Biol. And Med.*, **2006**, *40*, 1227
[218] Dang, Wang, Wang, *Vacuum*, **2009**, *83*, 1414
[219] McClain, Thomas, Youkey, Schaller, Jiao, O'Brien, *Carbon*, **2009**, *47*, 1493
[220] Valentini, Armentano, Lozzi, Santucci, Kenny, *Mater. Sci. And Eng. C*, **2004**, *24*, 527
[221] Barberio, Barone, Bonanno, Xu, *Superlatt. And Microstruct.*, **2009**, *46*, 365
[222] Kruusenberg, Alexeyeva, Tammeveski, *Carbon*, **2009**, *47*, 651
[223] Barone, Heyd, Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *389*, 289
[224] Kawai, Miyamoto, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *453*, 256
[225] Rafati, Hashemianzadeh, Nojini, *J. Coll. Interf. Sci.*, **2009**, *336*, 1
[226] Grujicic, Cao, Singh, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, *211*, 166
[227] Jiang, Pang, Ma, *Carbon*, **2009**, *47*, 2115
[228] Ulbricht, Moos, Hertel, *Surf. Sci.*, **2003**, *532-535*, 852
[229] Barpanda, Fanchini, Amatucci, *Carbon*, **2011**, *49*, 2538
[230] Park, Miyamoto, Lee, Choi, Ihm, Yu, Han, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *403*, 135
[231] Matsuo, Muramatsu, Tahara, Koide, Nakamura, *Org. Synth.*, **2006**, *83*, 80

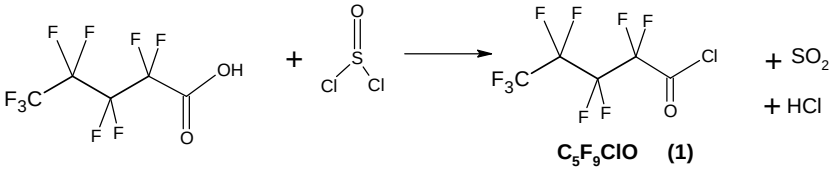
A1. Abkürzungen

Ac	Acetyl
AIBN	Azo-Bis-(Isobutyronitril)
at%	Atomprozent
ATR-IR	Abgeschwächte Totalreflexions Infrarotspektroskopie (attenuated total reflectance infrared spectroscopy)
Boc	Tert.-Butoxycarbonyl
^{n}Bu	n-Butyl
^{t}Bu	Tert.-Butyl
^{13}C-NMR	13-Kohlenstoff messende Kernresonanzspektroskopie
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (Carbonnanotube)
Cy	Cyclohexan
d	Dublett (NMR)
dd	Doppeldublett (NMR)
ddd	Dreifachdublett (NMR)
dt	Dublett von Tripletts (NMR)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DHE	Di-n-Hexylether
Diglyme	Diethylenglykoldimethylether
DIPEA	N,N-Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBC	N,N‘-Di-Tert.-Butylcarbodiimid
DWCNT	Doppelwandige Kohlenstoffröhre (double-walled carbonnanotube)
EAS	Elektrophile aromatische Substitutionsreaktion
EDC	N-Ethyl-N‘-(3-(Dimethylamino)-Propyl)-Carbodiimid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie/Mikroskopie
EE	Ethylacetat=Essigester
Et	Ethyl
^{19}F-MASNMR	19-Fluor messende magic angle spinning Festkörper-Kernresonanzspektroskopie
FTIR	Fourier transform Infrarotspektroskopie
Glyme	Ethylenglykoldimethylether
^{n}Hex	n-Hexyl
HFBC	Heptafluorbutyrylchlorid
^{1}H-NMR	1-H messende Kernresonanzspektroskopie
^{i}Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
J=^{3}J	Vicinale Kopplungskonstante über drei Bindungen (NMR)
^{1}J	Kopplungskonstante über eine Bindung (NMR)
^{2}J	Geminale Kopplungskonstante über zwei Bindungen (NMR)
^{4}J	Kopplungskonstante über vier Bindungen
KG	Kieselgel
Lsgm.	Lösungsmittel
m	Multiplett (NMR)
MASNMR	Festkörper-Kernresonanzspektroskopie mit Probendrehung beim magischen Winkel von 54,7° (magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy)

Me	Methyl
Ms	Mesyl=Methansulfonyl
MTBE	Methyl-Tert. Butylether
MWCNT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (multi-walled carbonnanotube)
NFPC	Nonafluorpentansäurechlorid
NMR	Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance spectroscopy)
4NP = 4NPOH	4-Nitrophenol
4NPONa*2H_2O	Natrium 4-Nitrophenolatdihydrat
oct	Oktett (NMR)
ODCB	o-Dichlorbenzol=1,2-Dichlorbenzol
OTAB	n-Octadecyltrimethylammoniumbromid
PAA	Poly(Acrylsäure)
PFBA	Pentafluorbenzaldehyd
PFPA	Pentafluorpropionsäureanhydrid
PFPH	Pentafluorphenylhydrazin
Py	Pyridin
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
R	Allgemein organischer einwertiger (einbindiger) Rest
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur ($\vartheta \approx 25^{o}C$)
s	Singulett (NMR)
Sdp.	Siedepunkt
sept	Septett (NMR)
sext	Sextett
Smp.	Schmelzpunkt
SWCNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhre (single-walled carbonnanotube)
t	Triplett (NMR)
td	Triplett von Dubletts (NMR)
tt	Doppeltriplett (NMR)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TFE	2,2,2-Trifluorethanol
TFMBA	4-Trifluormethylbenzaldehyd
TFMPI	3-Trifluormethylphenylisocyanat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit einem Massenspektrometer
THF	Tetrahydrofuran
TKS	Trockenschrank
Triglyme	Triethylenglykoldimethylether
Tos=Ts	Tosyl=4-Methylbenzolsulfonyl
UFHC	Undecafluorhexansäurechlorid
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
UVVIS	Ultraviolett-sichtbar (ultraviolet visible)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

A2. Organisch chemische Synthesen aller Reagenzien

A 2.1. Nonafluorpentanoylchlorid



C_5F_9ClO (1)

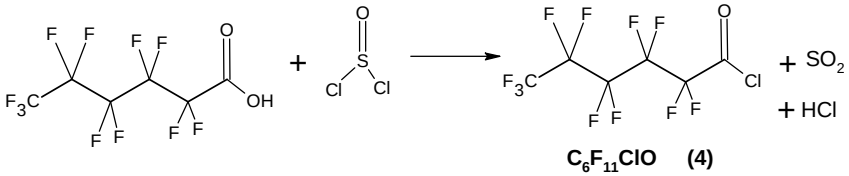
M=264,04554 g/mol	M=118,9654 g/mol	M=282,4882 g/mol
m=22,942 g	ρ=1,64 g/ml	m_{Th}=24,5454 g
n=86,89 mmol	m=10,8537 g	
	n=91,23 mmol (1,05 eq)	
	V=6,62 ml	

In einem 100 ml Einhalsrundkolben wurden 22,9420 g n-Nonafluorpentansäure vorgelegt und 30 ml n-Hexan als Lösungsmittel dazugegeben, wobei zunächst ein Zweiphasensystem entstand, und dann 1 Tropfen entsprechend ca. 20 µl DMF als Acylierungskatalysator und zuletzt 6,62 ml Thionylchlorid. Das bei RT zweiphasige Reaktionsgemisch wurde 8,0 h refluxiert. Bereits beim anfänglichen Erwärmen homogenisierte sich das Zweiphasensystem und es entstand eine flüssige Phase.
Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer aus demselben Rundkolben entfernt bei 55°C und 400 mbar bis 100 mbar.
Es wurde eine wasserklare,leicht bewegliche,schwach gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch in einer Ausbeute von 14,2153 g entsprechend 58% der Theorie erhalten. Vermutlich wurde ein Teil des Produktes bei Abdestillieren des n-Hexans mitdestilliert, was zu nur etwas mehr als der Hälfte der theoretisch zu erwartenden Pruduktmenge führte.

^{13}C-NMR (CD_3CN , 100 MHz) : δ= 106.2-114.4 (m, $CF_3\mathbf{C}F_2\mathbf{C}F_2\mathbf{C}F_2COCl$) , 118.4 (qt, $\mathbf{C}F_3CF_2CF_2CF_2COCl$, $^1J_{CF}$=287 Hz , $^2J_{CF}$=33.2 Hz) , 159.4 (t, $CF_3CF_2CF_2CF_2\mathbf{C}OCl$, $^2J_{CF}$=28.8 Hz)

ATR-IR (cm^{-1}) : 639, 708, 747, 857, 883, 905, 1026, 1139, 1210, 1237, 1303, 1354, 1436, 1774

A 2.2. Undecafluorhexanoylchlorid



$C_6F_{11}ClO$ (4)

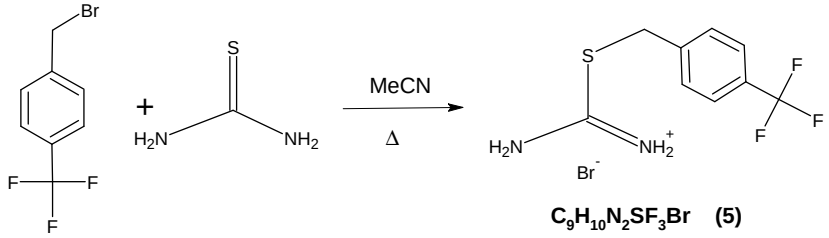
M=314,05184 g/mol	M=118,9654 g/mol	M=332,4945 g/mol
m=22,5823 g	ρ=1,64 g/ml	m_{Th}=23,908 g
n=71,91 mmol	m=10,2655 g	
	n=86,29 mmol (1,2 eq)	
	V=6,26 ml	

In einem 250 ml Einhalsrundkolben mit Rückflußkühler wurden 22,5823 g Undecafluorhexansäure vorgelegt und 150 ml n-Hexan als Lösungsmittel dazugegeben. Dazu wurden 6,26 ml Thionylchlorid und 1 Tropfen DMF (ca. 20 µl) gegeben. Der Ansatz wurde für 6h refluxiert. Das anfängliche Zweiphasengemisch ist nach Beginn des Refluxes eine klare, homogene Phase geworden.
Danach wurde am Rotationsverdampfer im schwachen Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert (Badtemperatur 75ºC), wobei auch ca. 1/3 des Produktes überging.
Es wurden 16,8921 g (71%) einer klaren Flüssigkeit erhalten, die auch etwas gelblich war.

^{13}C-NMR (CD_3CN , 100 MHz) : δ= 106.4-114.3 (m, $CF_3\mathbf{C}F_2\mathbf{C}F_2\mathbf{C}F_2\mathbf{C}F_2COCl$) , 118.4 (qt, $\mathbf{C}F_3CF_2CF_2CF_2CF_2COCl$, $^1J_{CF}$=287 Hz , $^2J_{CF}$=33.1 Hz) , 159.6 (t, $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2\mathbf{C}OCl$, $^2J_{CF}$=28.7 Hz)

ATR-IR (cm^{-1}) : 569, 652, 740, 816, 867, 999, 1067, 1087, 1111, 1148, 1205, 1239, 1324, 1356, 1772

A 2.3. S-(4-Trifluormethyl)-Benzylisothiuroniumbromid



$C_9H_{10}N_2SF_3Br$ (5)

M=239,03024 g/mol	M=76,12224 g/mol	M=315,15248 g/mol
m=5,0090 g	m=1,5952 g	$m_{Th.}$=6,6042 g
n=20,96 mmol	n=20,96 mmol (1,00eq)	

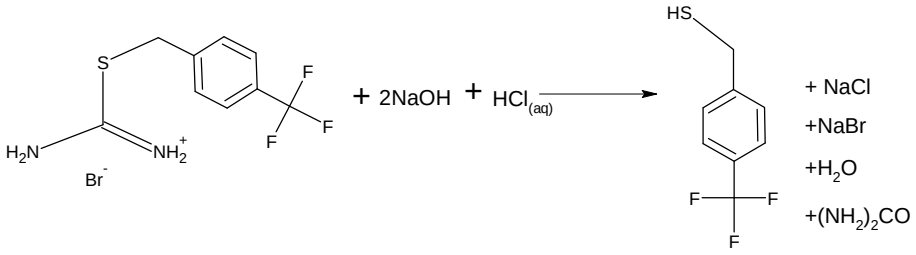
In einem 250ml Einhalsrundkolben mit Rückflußkühler wurden 1,5952 g Thioharnstoff vorgelegt und in 120 ml Acetonitril unter Behandlung im Ultraschallbad gelöst. Dann wurde bei RT eine Lösung von 5,0090 g 4-Trifluormethylbenzylbromid in 30 ml Acetonitril dazugegeben. Der Ansatz wurde für 5 h unter Rühren refluxiert.
Jetzt wurde das Reaktionsgemisch auf -1°C abgekühlt, abgesaugt und der weiße, kristalline Niederschlag wurde gut abgepreßt, um ihn für etwa 30 Minuten an der Luft trocknen zu lassen.
Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene vom Lösungsmittel befreit.
Nach Vereinigung beider Feststofffraktionen wurden 6,2566 g (95%) weißes, lockeres Pulver von schwach lauchartigem, etwas reizendem Geruch erhalten.
Smp.: 169°C-171°C

^{1}H-NMR (DMSO-d_6 , 400 MHz) : δ= 4.71 (s, 2H, C**H**$_2$) , 7.67 (d, 2H, 2*CF_3CC**H**CH, ^{3}J=8.8 Hz) , 7.70 (d, 2H , 2*CF_3CCHC**H**, ^{3}J=8.8 Hz) , 9.22 (s, 4H , SC[=N**H**$_2^+$]-N**H**$_2$)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6 , 100 MHz) : δ= 33.5 (**C**H$_2$) , 124.0 (q, **C**F_3, $^1J_{CF}$=272 Hz) , 125.5 (q, 2*CF_3C**C**H, $^3J_{CF}$=3.8 Hz) , 128.4 (q, CF_3**C**, $^2J_{CF}$=31.9 Hz) , 129.7 (2*CF_3CCH**C**H) , 140.3 (**C**CH_2S) , 168.8 (S**C**[=NH_2^+]-NH_2)

ATR-IR (cm^{-1}) : 617, 692, 832, 901, 1015, 1063, 1107, 1134, 1174, 1322, 1418, 1652, 1967, 2012, 2026, 2053, 2156, 2177, 2366, 2523, 3069, 3175, 3264, 3312

A 2.4. 4-(Trifluormethyl)-Benzylmercaptan



$C_8H_7SF_3$ (6)

M=315,15248 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=192,20418 g/mol
m=5,7679 g	m=2,93 g	ρ=1,19 g/ml	$m_{Th.}$=3,5173 g
n=18,30 mmol	n=73,2 mmol (2,0 eq)	V=5,0 ml	
		m_{Lsg}=5,95 g	
		m_{HCl}=2,20 g	
		n=60,4 mmol (3,3 eq)	

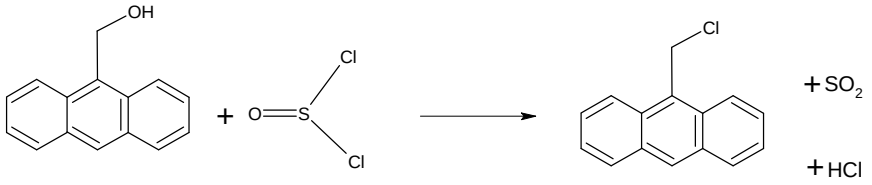
Es wurden 5,7679 g S-(4-Trifluormethyl)-Benzylisothiuroniumbromid vorgelegt und in 100 ml MeOH:H_2O 1:1 gelöst. Zu dieser Lösung wurde in einem Schwung eine Lösung von 2,93 g NaOH in 25ml Wasser gegeben. Jetzt wurde 7,0 h lang refluxiert. Nun wurde im Wasserbad auf RT abgekühlt und mit 50 ml Wasser verdünnt. Das Reaktionsgemisch wurde in einen 250 ml Scheidetrichter überführt und langsam wurden 5,0 ml $HCl_{(aq)}$ w=37% hinzugegeben. Nach Umschütteln und Extraktion der angesäuerten Lösung mit 4*50 ml DCM wurden die vereinten, organischen Extrakte mit 2*100 ml Wasser und 2*50 ml $NaHCO_{3(aq,conc.)}$ gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Der Natriumsulfatfilterkuchen wurde gut mit DCM nachgespült und das Gesamtfiltrat am Rotationsverdampfer eingeengt,bis kein DCM mehr überging.
Es wurden 3,3665 g (96%) an farbloser, klarer und leicht beweglicher Flüssigkeit von würzig rettichartigem Geruch erhalten, welche für längere Zeit unter Stickstoff oder Argon aufzubewahren ist.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ= 1.81 (t, 1H, CH_2S**H**, J=7.4 Hz) , 3.78 (d, 2H, C**H**$_2$SH , J=6.8 Hz) , 7.45 (d, 2H , 2*CF_3CC**H**CH , J=8.0 Hz) , 7.59 (d, 2H , 2*CF_3CCHC**H** , J=8.0 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) : δ= 28.4 (**C**H_2SH) , 124.1 (q, **C**F_3, $^1J_{CF}$=272 Hz) , 125.6 (q, 2*CF_3C**C**H , $^3J_{CF}$=3.8 Hz) , 128.4 (2*CF_3CCH**C**H) , 129.3 (q, CF_3**C** , $^2J_{CF}$=32.4 Hz) , 145.1 (**C**CH_2SH)

ATR-IR (cm^{-1}) : 589, 613, 688, 753, 843, 1019, 1048, 1067, 1077, 1126, 1166, 1250, 1327, 1417, 1618, 2937, 3047

A 2.5. 9-Chlormethylanthracen



$C_{15}H_{11}Cl$ (11)

M=208,25968 g/mol	M=118,9654 g/mol	M= 226,70234 g/mol
m=0,3873 g	ρ=1,631 g/ml	$m_{Th.}$=0,4216 g
n=1,86 mmol	m=0,2610 g	
	n=2,19 mmol (1,18 eq)	
	V=0,16 ml	

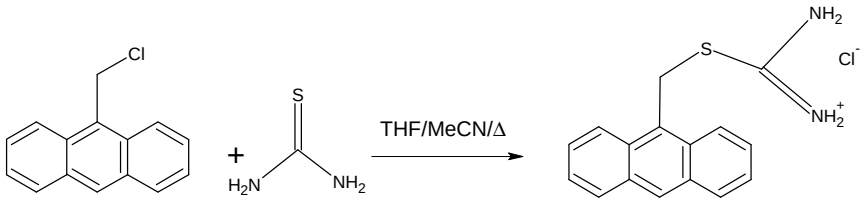
In einen 50 ml Einhalsrundkolben wurden 387,3 mg 9-Anthracenmethanol eingewogen. Zum Lösen wurden 15 ml trockenes THF dazugegeben. Zu der orangegelben Lösung wurden bei RT unter Rühren 0,16 ml Thionylchlorid zugespritzt und die Lösung danach für 2,0 h refluxiert. Der Reaktionsansatz wurde dann direkt am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt.
Es wurden in quantitativer Ausbeute (99%-100%) 415,5 mg - 421,6 mg grünlichgelbes, flockiges Kristallpulver erhalten, welches praktisch geruchlos war. Smp.: 138°C
DC KG 60 – $KMnO_4/H_2SO_4$ – Cyclohexan:Ethylacetat 3:2
R_f (Edukt)=0,69
R_f (Produkt)=0,98

^{1}H-NMR (THF-d_8 , 400 MHz) : δ= 5.68 (s, 2H , CH_2Cl) , 7.48 (t, 2H , C**H**^{2,7} , J=7.4 Hz) , 7.59 (ddd, 2H, 2*C**H**^{3,6}, $^3J_{HH}$=9.0 Hz , $^3J_{HH}$=6.8 Hz , $^4J_{HH}$=1.4 Hz) , 8.02 (d, 2H , C**H**^{1,8}, J=8.4 Hz) , 8.38 (d, 2H, C**H**^{4,5}, J=8.8 Hz) , 8.48 (s, 1H , C**H**^{10})

^{13}C-NMR (THF-d_8 , 100 MHz) : δ= 39.5 (**C**H_2Cl) , 124.5/126.0/127.5/129.1/129.9/130.0/131.0/132.6 (2***4*****C**H^{1,2,3,4,5,6,7,8}+**1*****C**H^{10}+ 2***2*****C**^{4a,8a,9a,10a} , **1*****C**CH_2Cl)

ATR-IR (cm^{-1}) : 555, 600, 689, 730, 759, 788, 845, 889, 954, 1024, 1047, 1133, 1155, 1189, 1245, 1287, 1446, 1494, 1523, 1556, 1587, 1624, 1673, 1739, 1783, 1799, 1926, 1948, 2038, 2902, 2944, 3006, 3047, 3080

A 2.6. S-(9-Anthracenmethyl)-Isothiuroniumchlorid



$C_{16}H_{15}N_2SCl$ (2)

M=226,70234 g/mol	M=76,12224 g/mol	M=302,82458 g/mol
m=2,0000 g	m=0,6716 g	$m_{Th.}$=2,6716 g
n=8,82 mmol	n=8,82 mmol (1,00eq)	

In einem 100 ml Einhalsrundkolben wurden 2,0000 g 9-Chlormethylanthracen vorgelegt und in 40 ml THF gelöst. Dazu wurde eine Suspension von 0,6716 g Thioharnstoff in 25 ml Acetonitril gegeben. Das Gemisch wurde dann 8,5 h lang refluxiert. Bereits nach wenigen Minuten begann ein hellgelber Feststoff in der orangegelben Lösungsphase auszufallen.

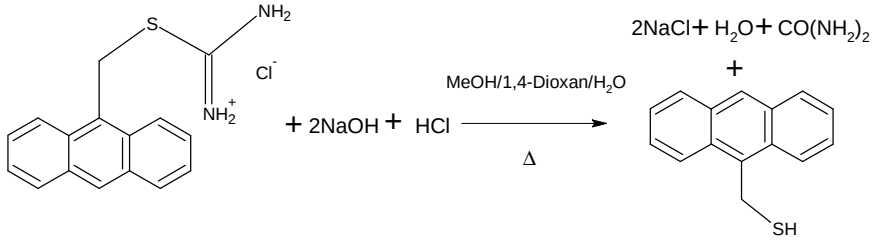
DC KG 60 F_{254} Cyclohexan:Methylacetat 4:1 (v/v) : 9-Chlormethylanthracen R_f=0,57; Thioharnstoff R_f=0,00; Produkt R_f=0,00
Nach dem Refluxieren wurde der Ansatz auf 18°C abgekühlt und der hellgelbe Feststoff dann abgesaugt. Der hellgelbe Filterkuchen wurde bei RT mit 3*20 ml Acetonitril, 2*20 ml THF und zuletzt mit 1*20 ml Aceton gewaschen. Nun wurde das Produkt etwa 30 Minuten bei 75°C-80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.
Es wurden 2,3415 g (88%) hellgelbes und geruchloses Pulver erhalten.
Schmelzpunkt: 212°C (Zers.)

^{1}H-NMR (DMSO-d6 , 400 MHz) : δ= 5.69 (s, 2H , C**H**$_2$S) , 7.52 (t, 2H , C**H**^{2,7} , J=7.4 Hz) , 7.64 (ddd, 2H, 2*C**H**^{3,6}, $^3J_{HH}$=9.0 Hz , $^3J_{HH}$=7.0 Hz , $^4J_{HH}$=1.2 Hz) , 8.09 (d, 2H , C**H**^{1,8}, J=8.0 Hz) , 8.46 (d, 2H, C**H**^{4,5}, J=9.2 Hz) , 8.62 (s, 1H , C**H**^{10}) , 9.68 (s, 4H, SC[=N**H**$_2^+$]N**H**$_2$)

^{13}C-NMR (DMSO-d6 , 100 MHz) : δ= 28.5 (**C**H$_2$S) , 123.4/123.8/125.4/127.0/128.8/129.1/129.8/130.9 (2*__4__*__C__H^{1,2,3,4,5,6,7,8}+__1__*__C__H^{10}+ 2*__2__*C^{4a,8a,9a,10a} , __1__*__C__CH$_2$S) , 170.0 (S__C__[=NH$_2^+$]NH$_2$)

ATR-IR (cm^{-1}) : 561, 603, 688, 714, 787, 841, 893, 1076, 1224, 1341, 1439, 1529, 1648 , 1966, 2008, 2026, 2054, 2156, 2177, 2196, 2383, 2485, 2534, 2714, 3052, 3200

A 2.7. 9-Anthracenmethanthiol



$C_{15}H_{12}S$ (3)

M=302,82458 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=224,32628 g/mol
m=1,8082 g	m=1,91 g	V(37% aq)=8,0 ml	$m_{Th.}$=1,3392 g
n=5,97 mmol	n=47,8 mmol (4,0eq)	n(HCl)=95,6 mmol (16eq)	

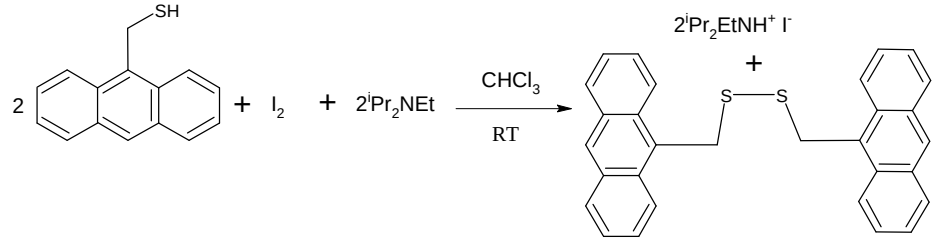
In einem 100 ml Einhalsrundkolben wurden 1,8082 g S-(9-Anthracenmethyl)-Isothiuroniumchlorid und 1,91 g Natriumhydroxidplätzchen vorgelegt. Dazu wurden 70 ml eines Gemisches H_2O:Methanol:1,4-Dioxan 1:3:3 (V/V/V) als Solvens gegeben und der Ansatz wurde 7 h refluxiert. Beim Erhitzen wurde aus der gelben Suspension eine orangefarbene Lösung.
Der Ansatz wurde in einen 250 ml Erlenmeyerkolben mit wenig Wasser überführt und tropfenweise mit 8,0 ml Salzsäure w(HCl)=37% versetzt. Zum Verdünnen wurden nochmals 20 ml Wasser hinzugegeben, um außerdem die anorganischen Salze und den Harnstoff besser zu lösen. Es fielen dabei hellgelbe, feine Kristallnadeln aus. Die Suspension wurde auf 7°C abgekühlt und dann abgesaugt, wobei der Filterkuchen gut mit einem Glasstopfen abgepreßt wurde. Dann wurde der Filterkuchen mit 5*20 ml Wasser von Raumtemperatur und 2*20 ml Methanol von 4°C gewaschen. Der hellgelbe, feine Filterkuchen wurde erneut gut abgepreßt und ca. 14 h über Nacht an der Luft getrocknet. Es wurden 1,0607 g (79%) gelbes,feines Kristallpulver von schwach würzig lauchartigem Geruch erhalten.
Schmelzpunkt : 131°C-133°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) **:** δ= 2.00 (t, 1H , CH_2S**H**, J=6.8 Hz) , 4.70 (d, 2H , C**H**$_2$SH , J=6.4 Hz) , 7.51 (t, 2H , C**H**^{2,7} , J=7.4 Hz) , 7.59 (ddd, 2H, 2*C**H**^{3,6}, $^3J_{HH}$=8.8 Hz , $^3J_{HH}$=6.9 Hz , $^4J_{HH}$=1.3 Hz) , 8.02 (d, 2H , C**H**^{1,8}, J=8.4 Hz) , 8.26 (d, 2H, C**H**^{4,5}, J=8.8 Hz) , 8.38 (s, 1H , C**H**^{10})

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100MHz) **:** δ= 21.2 (**C**H_2SH) , 123.5/125.0/126.2/127.2/128.6/129.3/131.6/132.0 (2***4****C**H^{1,2,3,4,5,6,7,8}+**1****C**H^{10}+ 2***2***C^{4a,8a,9a,10a} , **1****C**CH_2SH)

ATR-IR (cm^{-1}) **:** 558, 608, 733, 788, 844, 885, 953, 983, 1158, 1229, 1342, 1406, 1441, 1492, 1520, 1619, 1771, 1798, 1970, 2011, 2159, 2178, 2528, 2852, 2877, 2924, 2964, 3044, 3079, 3639, 3661, 3681

A 2.8. Bis-(9-Anthracenmethyl)-Disulfid



$C_{30}H_{22}S_2$ (17)

M=224,32628 g/mol	M=253,8 g/mol	M=129,2456 g/mol	M= 446,63668 g/mol
m=1,9213 g	m=1,1412 g	ρ=0,755 g/ml	$m_{Th.}$=1,9127 g
n=8,6 mmol	n=4,5 mmol (1,05 eq)	n=9,5 mmol (1,1 eq)	
		V=1,63 ml	

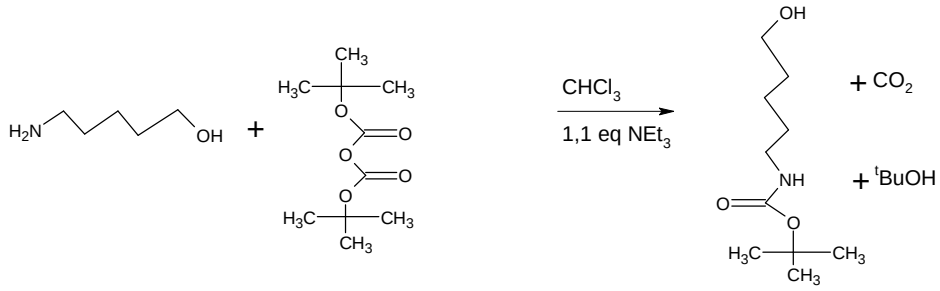
In einen 300 ml Erlenmeyerkolben mit Magnetrührer wurden 1,9213 g 9-Anthracenmethanthiol eingewogen. Zum Lösen sind 50 ml Chloroform dazugegeben worden sowie 1,63 ml N-Ethyldiisopropylamin (DIPEA) als Base. Unter Rühren bei RT wurde während 20 Minuten eine Lösung von 1,1412 g Iod in 60 ml Chloroform dazugetropft. Gegen Ende der Zugabe entstand langsam eine gelbe Fällung. Nach Beendigung der Zugabe wurde der hellgelbe Feststoff abgesaugt und mit 2*20 ml $CHCl_3$ gewaschen. Jener Filterkuchen wurde nach Lufttrocknung über Nacht behalten als Fraktion 1 (1,075 g). Das gelbbraune Filtrat wurde im Scheidetrichter ausgeschüttelt mit 1*150 ml w=10% Natriumthiosulfatpentahydratlösung, 1*100 ml Wasser, 1*100 ml w=10% Salzsäure und 1*150 ml w=10% Natriumcarbonatlösung. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der so erhaltene braungelbe Feststoff wurde in 40 ml Methanol suspendiert, drei Mal kurz aufgekocht, auf RT abgekühlt und dann im Eisfach auf -5°C gekühlt. Nachdem der Feststoff nun abgesaugt wurde, ist er mit 3*10 ml Methanol von -5°C gewaschen und an der Luft über Nacht getrocknet worden. Der gelbbraune Feststoff wurde nun in 20 ml Chloroform gegeben, auf -5°C gekühlt. Der nun ausgefallene gelbe Feststoff wurde abgesaugt und mit 3*10 ml Chloroform von -5°C gewaschen und ebenfalls luftgetrocknet. Es wurde die Fraktion 2 des gewünschten Produktes erhalten. Ein Vergleich des ATR-IR Spektrums mit dem von Fraktion 1 zeigte, daß es sich um dasselbe Produkt handelte. Trotzdem war die Fraktion 2 qualitativ etwas reiner und gröber kristallisiert und daher ein wenig dunkelgelber als das hellgelbe Pulver von Fraktion 1. Beide Fraktionen 1 und 2 zusammen ergaben eine Ausbeute von 1,4870 g (78%) eines gelben, pulverigen bis feinkristallinen und geruchlosen Feststoffes.

Smp.: 216°C-217°C (Zers.)

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Analytik konnten nicht durchgeführt werden, da das Produkt in den für die NMR notwendigen Konzentrationen in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln (CD_3OD, DMSO-d_6, 1,4-Dichlorbenzol-d_4, Toluol-d_8, CD_3CN, $CDCl_3$, DMF-d_7, CF_3CD_2OD, CF_3COOD, Pyridin-d_5, CD_3COCD_3, C_6D_6) nicht löslich war.

ATR-IR (cm^{-1}) **:** 563, 603, 644, 679, 709, 731, 789, 840, 885, 946, 975, 1016, 1102,1156, 1185, 1213, 1260, 1343, 1390, 1411, 1444, 1492, 1523, 1576,1623, 1685, 1710, 1731, 1791, 1815, 1840, 1900, 1921, 1944, 2322, 2933, 3000, 3022, 3053, 3085

A 2.9. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylaminopentan-1-ol



$C_{10}H_{21}NO_3$ (7)

M=103,16436 g/mol	M=218,24992 g/mol	M=203,28168 g/mol
m=6,9144 g	m=13,2979 g	$m_{Th.}$=12,3860 g
n=67,0 mmol (1,1 eq)	n=60,9 mmol (1,0 eq)	

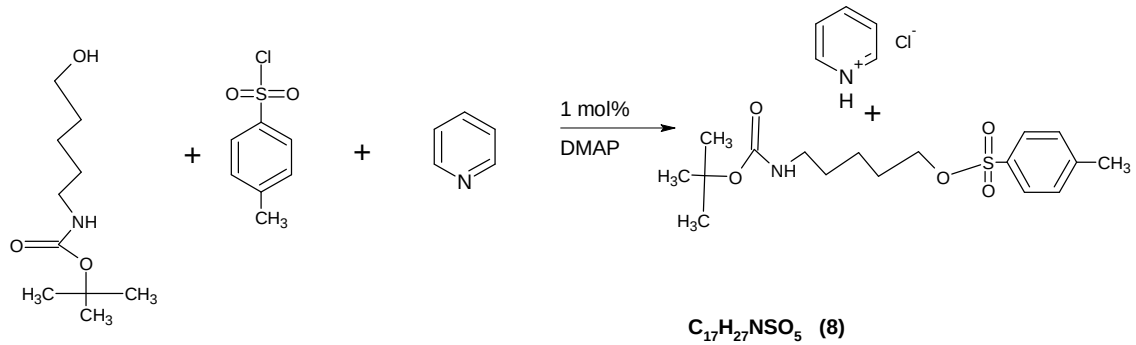
In einem 100 ml Einhalsrundkolben sind 6,9144 g 5-Aminopentan-1-ol eingewogen worden. Das Edukt wurde in 20ml Chloroform gelöst, dazu wurden 9,34 ml Triethylamin gegeben und zuletzt noch langsam unter Rühren portionsweise 13,2979 g Di-Tert.Butyldicarbonat. Dabei erwärmte sich die Lösung und es kam bereits zu einer Gasentwicklung. Reste des Boc-Anhydrid wurden mit 2*10 ml und 1*5 ml Chloroform in das Reaktionsgemisch gespült. Es wurde nun 3,0 h lang refluxiert.
DC KG 60 EtOAc:Cy 2:3 ($KMnO_{4\ (aq)}$-Anfärbung) : Eduktaminoalkohol R_f= 0,10 ; Produkt R_f=0,59 (Tailing!) ; Boc-Anhydrid R_f=0,98.
Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz nach Abkühlen auf RT mit 50 ml Chloroform in einen 250 ml Scheidetrichter überführt. Unter Umschütteln wurden langsam 50 ml Essigsäurelösung w=20% (aq) hinzugegeben, um dann nochmals gut umzuschütteln. Die wäßrige Phase wurde nocheinmal mit 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen sind mit 1*50 ml Wasser und 2*50 ml $NaHCO_{3\ (aq,gesättigt)}$ und dann mit 1*75 ml w=10% Zitronensäurelösung in Wasser gewaschen worden. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und restliches Chloroform wurde am Rotationsverdampfer quantitativ entfernt.
Es wurden 11,4536 g (93%) farbloses, süßlich riechendes Öl erhalten. Bei einem 25 mmol Wiederholungsansatz wurde eine Ausbeute von 99% erzielt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 1.17 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.8 Hz) , 1.22 (s, 9H , [C**H**$_3$]$_3$C) , 1.29 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.4 Hz) , 1.37 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.2 Hz) , 2.89 (m , 2H , NHC**H**$_2$) , 3.38 (t , 2H , C**H**$_2$OH , J=6.9 Hz) , 3.76 (s, 1H , CH_2O**H**) , 5.07 (s, 1H , OOCN**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 22.6 (**C**$H_2CH_2CH_2OH$) , 28.0 ([**C**H_3]$_3$C) , 29.3 (OOCNHCH2**C**H2) , 31.7 (**C**H_2CH_2OH) , 40.0 (NH**C**H_2) , 61.6 (**C**H_2OH) , 78.4 ([CH_3]$_3$**C**) , 155.9 ([CH_3]$_3$COO**C**NH)

ATR-IR (cm^{-1}) : 782, 868, 1015, 1054, 1174, 1252, 1280, 1316, 1392, 1455, 1532, 1690, 2865 2934, 2976, 3345

A 2.10. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyltosylat



			$C_{17}H_{27}NSO_5$ (8)
M=203,28168 g/mol	M=190,64738 g/mol	M=79,10144 g/mol	M=357,47112 g/mol
m=10,4092 g	m=24,4076 g	ρ=0,98 g/ml	$m_{Th.}$=18,3061 g
n=51,21 mmol	n=128 mmol (2,5 eq)	V=100 ml	
		m=98 g	
		n=1,2389 mol (24,2 eq)	

Es wurden in einem 250 ml Einhalsrundkolben 10,4092 g 5-N-Tert.-Butoxycarbonylaminopentan-1-ol vorgelegt, in über KOH getrocknetem Pyridin gelöst und mit 63 mg DMAP als Katalysator versetzt. Es wurde im Eisbad auf 0°C gekühlt. Unter Rühren wurden in mehreren Portionen 24,4076 g p-Toluolsulfonylchlorid in das homogene Reaktionsgemisch gegeben. Unter Stickstoffatmosphäre wurde der Ansatz bei 0°C 5,0 h lang bei einer Rührergeschwindigkeit von etwa 1000 rpm weitergerührt. Die Lösung färbte sich während der Reaktionszeit von farblos nach gelborange bis rotorange.

Für die DC-Analyse wurden wenige Tropfen des Reaktionsgemisches in 10% AcOH/Et_2O gelöst, dann gut geschüttelt, um mit der Kapillare eine Probe der Etherphase zur DC zu entnehmen.

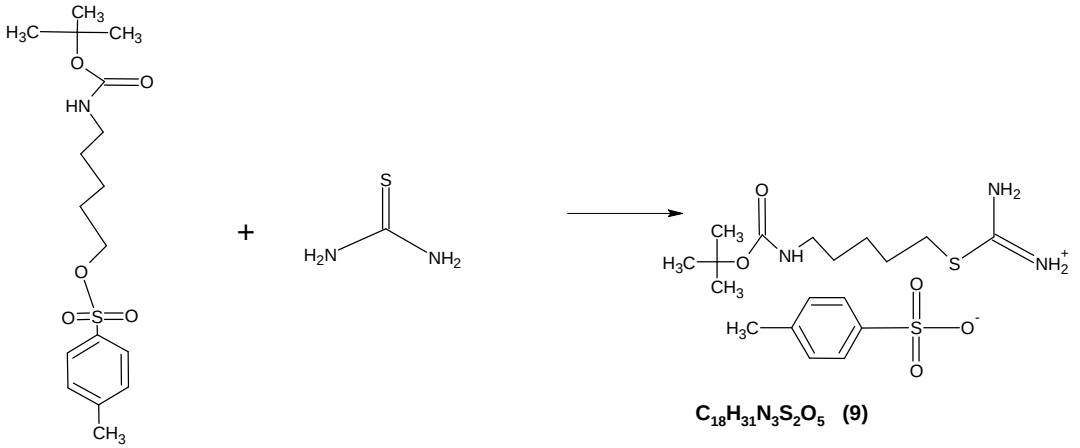
DC KG 60 EtOAc:Cy 1:3 (Anfärbung 1% $KMnO_4$/ 5% MsOH) Eduktalkohol R_f=0,12 ; Produkt R_f=0,57 (Tailing!) ; TsCl R_f=0,99. Es ist inzwischen ein farbloser, kristalliner Feststoff ausgeschieden. Das Gemisch wurde dann in einen 1L Erlenmeyerkolben mittels 200 ml Ethylacetat überführt. Vorsichtig wurden 350 ml w=30% Essigsäure unter Rühren hinzugegeben, wobei es zu einer leichten Erwärmung kam. Zur Phasentrennung wurden noch 100 ml Wasser dazugegeben. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt, die obere gelborange gefärbte organische Phase wurde separiert. Die wäßrige Phase wurde mit noch 1*150 ml Ethylacetat extrahiert, nachdem sie mit 100 ml $NaCl_{(aq,gesättigt)}$ versetzt worden ist. Die organischen Phasen wurden vereint und schnell mit 1*200 ml w=15% Salzsäure ausgeschüttelt, mit 3*200 ml Wasser gewaschen, schnell abgetrennt und mit 2*200 ml $NaHCO_{3\ (aq,gesättigt)}$ neutral gewaschen. Falls die organische Phase wegen der $NaHCO_3$-Behandlung noch etwas nach Pyridin riecht, kann zur Sicherheit nochmal mit 1*300 ml w=20% Zitronensäurelösung gewaschen werden. Die organische Phase wurde darauf 12 h über Nacht über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Das gelborange Öl wurde wieder in 50 ml Ethylacetat gelöst und mit 6 g Aktivkohlestäbchen versetzt. Es wurde bei RT 15 Minuten gerührt und abfiltriert. Das Ethylacetat wurde dann im Vakuum entfernt, danach wurde diese Sequenz erneut durchgeführt. Nach erneutem quantitativem Entfernen des Ethylacetats am Rotationsverdampfer wurden schließlich 15,6120 g (85%) an farblosem Öl von schwach süßlichem Geruch erhalten. Durch fein dispergierte Aktivkohle war das Produkt leicht grau bis graugrün gefärbt.

^{1}H-NMR (CD_3CN , 600 MHz) : δ= 1.25 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.5 Hz) , 1.34 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=6.8 Hz) , 1.38 (s, 9H , [C**H**$_3$]$_3$C) , 1.59 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.2 Hz) , 2.43 (s, 3H , $O_3SC_6H_4C$**H**$_3$) , 2.95 (q , 2H , NHC**H**$_2$, J=6.6 Hz) , 4.00 (t , 2H , C**H**$_2$$OSO_2$, J=6.3 Hz) , 5.33 (s, 1H , OOCN**H**) , 7.42 (d, 2H , C**H**^{3,5} , J=8.4 Hz) , 7.77 (d, 2H , 2*C**H**^{2,6} , J=8.4 Hz)

^{13}C-NMR (CD_3CN , 150 MHz) : δ= 21.7 (C_6H_4**C**H_3) , 23.3 (**C**$H_2CH_2CH_2OSO_2$) , 28.7 ([**C**H_3]$_3$C) , 29.1 (OOCNHCH2**C**H2) , 30.0 (**C**$H_2CH_2OSO_2$) , 40.8 (NH**C**H_2) , 72.0 (**C**H_2OSO_2) , 79.2 ([CH_3]$_3$**C**) , 128.7 (**C**$H^{2,6}$) , 131.0 (**C**$H^{3,5}$) , 134.0 (OSO_2**C**) , 146.3 (**C**CH_3) , 157.2 ([CH_3]$_3$COO**C**NH)

ATR-IR (cm^{-1}) : 556, 577, 664, 733, 779, 819, 911, 952, 1018, 1040, 1100, 1176, 1250, 1285, 1361, 1397, 1453, 1523, 1598, 1713, 2869, 2936, 2975, 3329, 3396

A 2.11. S-(5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyl)-Isothiuroniumtosylat



$C_{18}H_{31}N_3S_2O_5$ **(9)**

M=357,47112 g/mol	M=76,12224 g/mol	M=433,59336 g/mol
m=14,4802 g	m=3,0835 g	$m_{Th.}$=17,5637 g
n=40,51 mmol	n=40,51mmol (1,0 eq)	

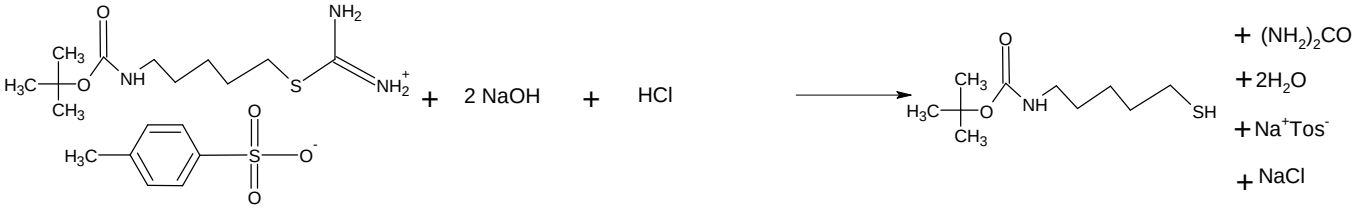
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 14,4802 g 5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyltosylat vorgelegt und in 100ml Acetonitril gelöst, um dann 3,0835 g Thioharnstoff dazuzugeben und den Ansatz 5 h lang zu refluxieren. Dann wurde das Acetonitril am Rotationsverdampfer bei 100 mbar und 90°C entfernt. Es blieb ein dickes Öl zurück, was schwach gelblich gefärbt war. Nach Abkühlen auf RT wurden 100 ml Diethylether dazugegeben, es wurde manuell gut umgeschüttelt. Nach wenigen Sekunden verfestigte sich das Öl zu einem weißen, klumpigen Feststoff. Er wurde abgesaugt und mit 1*50 ml Diethylether nachgewaschen. Zum Trocknen wurde das Produkt 12 h über Nacht bei RT an der Luft stehengelassen.
Es wurden 14,2110 g (81%) weißes, nur schwach würzig riechendes Pulver erhalten. Bei einem 12mmol Wiederholungsansatz wurde eine Ausbeute von 93% erreicht.
Smp.: 110°C-113°C (Zers.)

^{1}H-NMR (Pyridin-d_5 , 600 MHz) : δ= 1.33 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.4 Hz) , 1.47 (s, 9H , [C**H**$_3$]$_3$C) , 1.48 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=6.9 Hz) , 1.55 (quint , 2H , C**H**$_2$, J=7.5 Hz) , 2.14 (s, 3H , $O_3SC_6H_4C$**H**$_3$) , 3.19 (t , 2H , NHC**H**$_2$, J=6.6 Hz) , 3.23 (dt , 2H , C**H*H***S**, ^{3}J=7.2 Hz , ^{2}J=32.4 Hz) , 7.14 (d, 2H , C**H**^{3,5} , J=7.8 Hz) , 8.22 (d, 2H , 2*C**H**^{2,6} , J=7.8 Hz) , 10.22 (s, 4H,SCN**H**$_2$[N**H**$_2^+$])
Das NH-Proton ist nicht sichtbar!

^{13}C-NMR (Pyridin-d_5 , 150 MHz) : δ= 21.2 (C_6H_4**C**H$_3$) , 23.3 (**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$S) , 28.7 (**C**H$_2$S) , 28.8 ([**C**H$_3$]$_3$C) , 30.0 (**C**H$_2$CH$_2$S) , 31.4 (OOCNHCH2**C**H2) , 40.6 (NH**C**H$_2$) , 78.2 ([CH$_3$]$_3$**C**) , 126.8 (**C**H^{2,6}) , 129.3 (**C**H^{3,5}) , 140.0 (OSO_2**C**) , 144.8 (**C**CH$_3$) , 157.0 ([CH$_3$]$_3$COO**C**NH) , 171.9 (S**C**NH$_2$[NH$_2^+$])

ATR-IR (cm^{-1}) : 566, 685, 812, 980, 1010, 1035, 1125, 1181, 1239, 1270, 1364, 1440, 1526, 1662, 1715, 2725, 2780, 2863, 2930, 2981, 3149, 3325, 3379

A 2.12. 5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentylmercaptan



$C_{10}H_{21}NSO_2$ (10)

M=433,59336 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=219,34828 g/mol
m=12,5345 g	m=4,63 g	m=4,2160 g	$m_{Th.}$=6,3410 g
n=28,91 mmol	n=115,6 mmol (2,0 eq)	n=115,64 mmol (4,0 eq)	
		m(w=5,0%)=84,4 g	

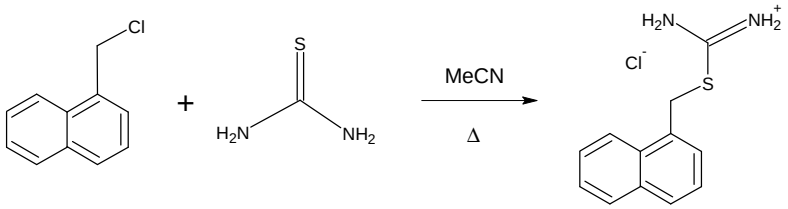
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 12,5345 g S-(5-N-Tert.-Butoxycarbonylamino-1-pentyl)-Isothiuroniumtosylat vorgelegt und gibt 50 ml Methanol versetzt, woraufhin alles Salz in Lösung ging. Dazu wurde unter Rühren eine Lösung von 4,63 g NaOH in 40ml Wasser gegeben. Beim Eingießen entstand zuerst eine dicke, weiße Fällung, die sich bei weiterer Zugabe aber wieder löste. Der Ansatz wurde 7,0 h lang refluxiert.
Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit 100 ml Wasser verdünnt und quantitativ in einen 500 ml Scheidetrichter überführt, um 100 ml $CHCl_3$ dazuzugeben und langsam unter leichtem Schütteln 85 ml $HCl_{(aq)}$ w=5% hineinzugießen. Es wurde gut ausgeschüttelt, wonach die wäßrige Phase nocheinmal mit 2*100 ml $CHCl_3$ und 1*100 ml Ethylacetat extrahiert wurde. Die vereinten organischen Phasen sind mit 2*200 ml $NaHCO_{3\ (aq,gesättigt)}$ gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet worden. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel quantitativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wurde mit 50 ml Petrolether (Sdp. 60°C-80°C) versetzt und nochmal zum Sieden erhitzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Jetzt wurde 24 h im Tiefkühler bei -18°C stehengelassen. Es fiel ein farbloser, feinkristalliner Feststoff aus, der absaugt und mit 4*20 ml Petrolether (Sdp. 60°C-80°C) von RT gewaschen wurde. Der Feststoff wurde für 24 h an der Luft getrocknet.
Es wurden 2,9067 g (46%) eines weißen Pulvers erhalten, welches schwach schweflig roch.
DC Kieselgel 60 Cyclohexan:Ethylacetat 4:1 R_f=0,24 ($KMnO_4/H_2SO_{4\ (aq)}$-Anfärbung)
Smp.: 65°C-66°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 1.21 (t, 1H , $CH_2S\mathbf{H}$, J=7.8 Hz), 1.27 (quint , 2H , $C\mathbf{H}_2$, J=7.2 Hz) , 1.29 (s, 9H , $[C\mathbf{H}_3]_3C$) , 1.34 (quint , 2H , $C\mathbf{H}_2$, J=7.2 Hz) , 1.48 (quint , 2H , $C\mathbf{H}_2$, J=7.4 Hz) , 2.37 (q , 2H , $C\mathbf{H}_2SH$, J=7.2 Hz) , 2.96 (m , 2H , $NHC\mathbf{H}_2$) , 4.79 (s, 1H , OOCN**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 24.1 ($\mathbf{C}H_2CH_2CH_2SH$) , 25.1 ($OOCNHCH_2\mathbf{C}H_2$) ,28.1 ($[\mathbf{C}H_3]_3C$) , 29.2 ($\mathbf{C}H_2SH$) ,33.2 ($\mathbf{C}H_2CH_2SH$) , 40.0 ($NH\mathbf{C}H_2$) , 78.4 ($[CH_3]_3\mathbf{C}$) , 155.7 ($[CH_3]_3COO\mathbf{C}NH$)

ATR-IR (cm^{-1}) : 605, 782, 868, 938, 993, 1039, 1168, 1242, 1274, 1332, 1367, 1390, 1469, 1520, 1688, 2877, 2933, 2979, 3371

A 2.13. S-(1-Naphthylmethyl)-Isothiuroniumchlorid



$C_{12}H_{13}N_2SCl$ (12)

M=176,64246 g/mol	M=76,12224 g/mol	M= 252,7647 g/mol
m=40,8769 g	m=17,6155 g	$m_{Th.}$=58,4924 g
n=231,4 mmol	n=231,4 mmol	

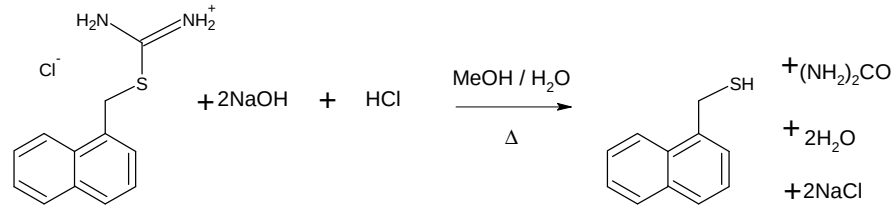
Zunächst wurde 1-Chlormethylnaphthalin im Warmwasserbad geschmolzen und dann in einen 500 ml Einhalsrundkolben gegossen. Die Einwaage betrug 40,8769 g. Zum Lösen wurden 300 ml Acetonitril dazugegeben und darauffolgend 17,6155 g Thioharnstoff hineingegeben. Das Gemisch wurde 5,0 h lang refluxiert. Bereits während des Erwärmens bildete sich ein weißer Niederschlag.
DC KG 60 – $KMnO_4/H_2SO_4$ – Cyclohexan:Ethylacetat 9:1 1-Chlormethylnaphthalin R_f=0,76
Die Suspension wurde nun im Kühlschrank auf RT abgekühlt und dann abgesaugt. Der Filterkuchen wurde gut abgepreßt und mit 3*50 ml Acetonitril von RT gewaschen. Das weiße Pulver wurde über Nacht an der Luft getrocknet.
Es wurden 56,1179 g (96%) eines weißen, geruchlosen und feinkristallinen Pulvers erhalten.
Smp.: 226°C-227°C (Zers.)
Das Produkt war nur teilweise in Pyridin-d_5 löslich, mußte also vor Abfüllen der Probenlösung in das NMR-Probenröhrchen filtriert werden.

^{1}H-NMR (Pyridin-d_5 , 400 MHz) : δ= 5.41 (s, 4H , $CH_2SCN\mathbf{H}_2[N\mathbf{H}_2^+]$) , 5.43 (s, 2H , $C\mathbf{H}_2SCNH_2[NH_2^+]$) , 7.35-8.31 (m, 7H , 7*$C\mathbf{H}_{Naphthalin}$)

^{13}C-NMR (Pyridin-d_5 , 100 MHz) : δ= 34.5 ($\mathbf{C}H_2SCNH_2[NH_2^+]$) , 124.3/126.2/126.8/127.4/129.2/129.5/129.9/130.2/132.0/134.6 (7*$\mathbf{C}H_{Naphthalin}$+2*$\mathbf{C}_{Naphthalin}$+1*$\mathbf{C}CH_2$) , 171.5 ($CH_2S\mathbf{C}NH_2[NH_2^+]$)

ATR-IR (cm^{-1}) : 678, 772, 1065, 1219, 1245, 1395, 1416, 1440, 1510, 1528, 1645, 2702, 2727, 3078, 3171, 3215

A 2.14. 1-Naphthalinmethanthiol



$C_{11}H_{10}S$ **(13)**

M=252,7647 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M= 174,2664 g/mol
m=55,1757 g	m=34,92 g	w=37%	$m_{Th.}$=38,0404 g
n=218,3 mmol	n=873 mmol (2 eq)	ρ=1,19 g/ml	
		n=700 mmol (3,2 eq)	
		V=58 ml	

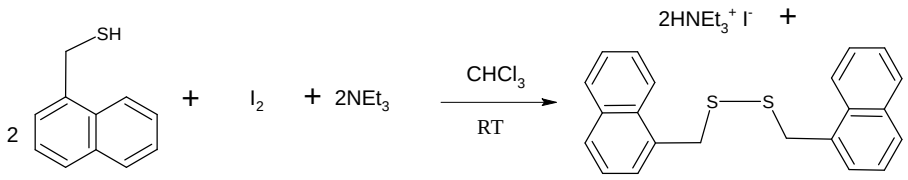
In einem 500 ml Einhalsrundkolben wurden 55,1757 g S-(1-Naphthylmethyl)-Isothiuroniumchlorid eingewogen und 250 ml Methanol dazugegeben. Zu der weißen Suspension wurde dann eine Lösung von 34,92 g Natriumhydroxid in 70 ml Wasser gegeben. Das Gemisch erwärmte sich selbstständig und blieb zunächst eine Suspension. Es wurde nun 6,0 h lang refluxiert, wobei das Reaktionsgemisch etwas aufklarte. Dann wurde abfiltriert, der Filterkuchen wurde mit 5*15 ml Methanol gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer auf ein Gesamtvolumen von etwa 200 ml eingeengt. Dazu wurden langsam 58 ml Salzsäure w(HCl)=37% gegeben. Darauffolgend wurden noch sowohl 100 ml Wasser als auch 50 ml $NaCl_{(aq,gesättigt)}$ hinzugefügt, um das Produkt im Scheidetrichter mit 3*70 ml Dichlormethan zu extrahieren. Die organischen Phasen wurden zum Schluß mit 1*250 ml $NaHCO_{3(aq,gesättigt)}$ neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer quantitativ vom Dichlormethan befreit.
Es wurden 36,1282 g (95%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit von herb mercaptanartigem bis gummiartigem und anhaftendem Geruch erhalten.

^{1}H-NMR (CD_3CN , 400 MHz) : δ= 2.14 (t, 1H , S**H** , J=7.4 Hz) , 4.17 (d, 2H , C**H**$_2$SH , J=7.2 Hz) , 7.39-8.11 (m, 7H , 7*C**H**$_{Naphthalin}$)

^{13}C-NMR (CD_3CN , 100 MHz) : δ= 26.8 (**C**H_2SH) , 124.8/126.7/126.9/127.1/127.2/128.9/129.8/131.7/ 135.0/138.4 (7***C**H$_{Naphthalin}$+2***C**$_{Naphthalin}$+1***C**CH_2)

ATR-IR (cm^{-1}) : 542, 579, 629, 685, 736, 778, 797, 862, 970, 1017, 1080, 1166, 1242, 1351, 1396, 1435, 1510, 1596, 1689, 1809, 1929, 2566, 2856, 2938, 3010, 3047

A 2.15. Bis-(1-Naphthylmethyl)-Disulfid



$C_{22}H_{18}S_2$ (16)

M=174,2664 g/mol	M=253,8 g/mol	M=101,19184 g/mol	M= 346,51692 g/mol
m=1,6691 g	m=1,2766 g	ρ=0,726 g/ml	$m_{Th.}$=1,6594 g
n=9,58 mmol	n=5,03 mmol (1,05 eq)	n=10,5 mmol (1,1 eq)	
		V=1,47 ml	

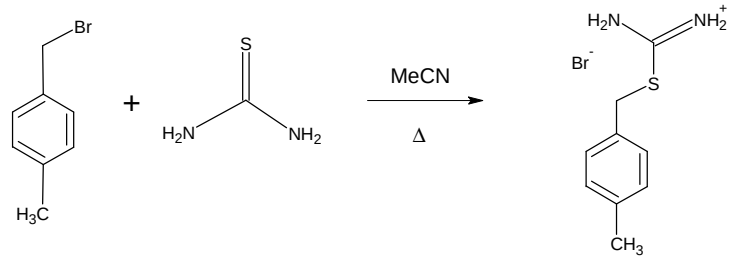
In einen 250 ml Erlenmeyerkolben wurden 1,6691 g 1-Naphthalinmethanthiol in 40 ml Chloroform vorgelegt, dazu 1,47 ml Triethylamin als Base. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde mit einer Pipette während 25 Minuten eine rotviolette Lösung von 1,2766 g Iod in 60 ml Chloroform dazugetropft. Erst am Ende der Reaktion färbte sich die sonst farblose Lösung wegen des Iodüberschusses orangebraun. Das Reaktionsgemisch wurde nun in einen 500 ml Scheidetrichter mit etwa 50 ml Chloroform überführt. Die organische Phase wurde mit 1*100 ml w=10% $Na_2S_2O_3*5H_2O_{(aq)}$, 1*100 ml w=10% $HCl_{(aq)}$, 1*200 ml w=10% $Na_2CO_{3(aq)}$ und 1*100 ml Wasser gewaschen. Die gewaschene organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das etwas gelbliche Öl wurde auf RT abgekühlt, worauf es mit einem Metallspatel angerieben wurde, was zur Verfestigung zu einem beigeweißen Feststoff führte. Der Feststoff wurde in 50 ml Methanol suspendiert und drei Mal für fünf Minuten aufgekocht und auf RT abgekühlt. Am Schluß wurde die Suspension auf -5°C abgekühlt, der Feststoff abgesaugt und mit 4*15 ml Methanol von -5°C gewaschen. Das Produkt trocknete über Nacht an der Luft.
Es wurden 1,3365 g (81%) eines weißen, mikrokristallinen Pulvers von etwas herb schwefligem Geruch erhalten.
Smp.: 105°C-106°C

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ= 4.05 (s, 4H, C**H_2**SSC**H_2**) , 7.21-8.09 (m, 14H, 14*C**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) : δ= 41.2 (**C**H_2SS**C**H_2) , 124.0/125.1/125.7/126.1/128.1/128.4/128.7/131.2/ 132.6/133.8 (14***C**H + 6***C**)

ATR-IR (cm^{-1}) : 536, 583, 741, 779, 802, 864, 906, 955, 974, 1014, 1138, 1166, 1225, 1266, 1353, 1394, 1442, 1510, 1595, 1813, 1940, 2932,2962, 3010, 3043, 3084

A 2.16. S-(4-Methylbenzyl)-Isothiuroniumbromid



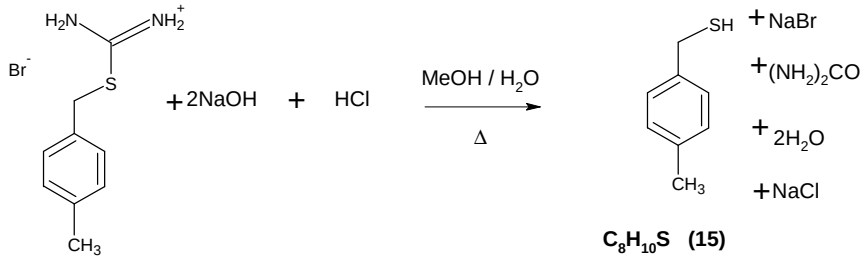
$C_9H_{13}N_2SBr$ (14)

M=185,05946 g/mol	M=76,12224 g/mol	M= 261,1817 g/mol
m=3,2830 g	m=1,3504 g	$m_{Th.}$=4,6334 g
n=17,7 mmol	n=17,7 mmol	

In einen 100 ml Einhalsrundkolben wurden 3,2830 g 4-Methylbenzylbromid und 1,3504 g Thioharnstoff eingewogen. Als Lösungsmittel sind 50 ml Acetonitril dazugegeben worden. Der Ansatz wurde unter Rühren 4,0 h lang refluxiert. Es hat sich dann ein weißer, kristalliner Feststoffniederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wurde quantitativ direkt aus dem Reaktionskolben am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt.
Es wurden 4,5824 g - 4,6330 g (99%-100%) an feinen Nadeln eines weißen, kristallinen Feststoffes von nur schwach würzigem Geruch erhalten.
Smp.: 146°C-147°C
Das Produkt wurde gleich nach ***A 2.17.*** zur Endsubstanz **(15)** weiterverarbeitet.

ATR-IR (cm^{-1}) **:** 602, 670, 724, 748, 809, 1109, 1190, 1250, 1445, 1514, 1647, 2700, 2856, 2914, 2954, 3081, 3164, 3246, 3277, 3402

A 2.17. 4-Methylbenzylmercaptan



$C_8H_{10}S$ (15)

M=261,1817 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M= 138,2334 g/mol
m=4,1791 g	m=2,56 g	w=37%	$m_{Th.}$=2,2117 g
n=16,0 mmol	n=64,0 mmol (2 eq)	ρ=1,19 g/ml	
		n=64 mmol (4 eq)	
		V=5,5 ml	

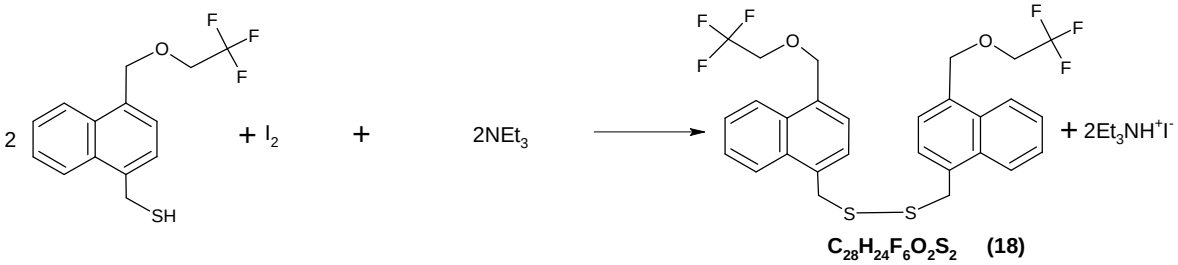
In einen 100 ml Einhalsrundkolben wurden 4,1791 g S-(4-Methylbenzyl)-Isothiuroniumbromid eingewogen, um zum Lösen 25 ml Methanol und dann eine Lösung von 2,56 g Natriumhydroxid in 25 ml Wasser zuzugeben. Die klare Lösung wurde unter Rühren 4,0 Stunden zum Sieden erhitzt. Nun wurde das Gemisch auf RT abgekühlt und mit 5,5 ml $HCl_{(aq)}$ w=37% versetzt. Das Produkt wurde im Scheidetrichter mit 4*60 ml Dichlormethan extrahiert, nachdem das angesäuerte Gemisch mit 60 ml Wasser und 120 ml $NaCl_{(aq,\ gesättigt)}$ versetzt worden ist. Die vereinigten organischen Phasen wurden zum Schluß mit 1*200 ml $NaHCO_{3\ (aq,gesättigt)}$ neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer quantitativ vom Methylenchlorid befreit.
Es wurden 2,0742 g (94%) einer farblosen Flüssigkeit von typisch lauchartigem bzw. mercaptanartigem und anhaftendem Geruch erhalten. Das Produkt muß unter Schutzgas wie z.B. Stickstoff oder Argon aufbewahrt werden.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 1.85 (t, 1H, $CH_2S\mathbf{H}$, J=7.5 Hz), 2.45 (s, 3H, $C\mathbf{H_3}$), 3.80 (d, 2H, $C\mathbf{H_2}SH$, J=7.2 Hz), 7.24 (d, 2H, $C\mathbf{H}^{3,5}$, J=7.8 Hz), 7.32 (d, 2H, $C\mathbf{H}^{2,6}$, J=7.8 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 20.9 ($\mathbf{C}H_3$), 28.4 ($\mathbf{C}H_2SH$), 127.7 ($\mathbf{C}H^{2,6}$), 129.1 ($\mathbf{C}H^{3,5}$), 136.3 ($\mathbf{C}CH_2SH$), 138.0 ($\mathbf{C}CH_3$)

ATR-IR (cm^{-1}) : 666, 719, 742, 815, 970, 1024, 1040, 1108, 1210, 1250, 1318, 1378, 1435, 1513, 1612, 1898, 2563, 2861, 2921, 3020, 3048, 3087

A 2.18. Bis-(4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthylmethyl)-Disulfid



$C_{28}H_{24}F_6O_2S_2$ **(18)**

M=286,32202 g/mol	M=253,8 g/mol	M=101,19184 g/mol	M=570,62816 g/mol
m=0,3583 g	m=0,1826 g	ρ=0,726 g/ml	m_{Th}= 0,3570 g
n=1,25 mmol	n=0,72 mmol (1,15 eq)	V=0,30 ml	
		m=0,218 g	
		n=2,15 mmol (1,7 eq)	

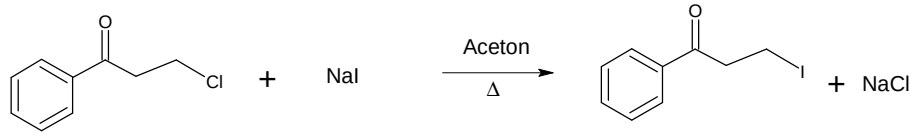
In einem 200 ml Erlenmeyerkolben wurden 358,3 mg 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol in 30 ml trockenem Chloroform (über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert) gelöst und 0,30 ml Triethylamin dazugegeben. Unter Rühren bei RT wurde eine Lösung von 182,6 mg Iod in 20ml trockenem Chloroform hinzugetropft. Nach beendeter Zugabe war die vormals farblose Lösung orange gefärbt wegen des Iodüberschusses. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit 1*50 ml Natriumthiosulfatlösung w($Na_2S_2O_3$)=10% und 1*50 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Das ölige Rohprodukt wurde mit 20 ml Methanol versetzt und mit einem Spatel angerieben, wobei eine Verfestigung zu einem weißen Produkt eintrat. Die erste Fraktion wurde abgesaugt, das Filtrat wurde dann durch Verdunstung (z.B. im Stickstoffstrom) auf etwa 10 ml eingeengt. Es wurde erneut mit einem Spatel angerieben und der Ansatz für 2 h bei -20ºC im Tiefkühlschrank belassen. Die zweite Feststofffraktion wurde abgesaugt und mit 1*5 ml Methanol von -20ºC gewaschen. Die beiden Feststofffraktionen wurden vereint und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.
Es wurden 174,1 mg (49%) an geruchlosem, grauweißem und feinkristallinem Feststoff erhalten.
Smp.: 48ºC-49ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ= 3.85 (q, 4H, 2*$CH_2OC\mathbf{H}_2CF_3$, $^3J_{HF}$=8.8 Hz) , 3.99 (s, 4H, $C\mathbf{H}_2SSC\mathbf{H}_2$) , 5.10 (s, 4H, 2*$C\mathbf{H}_2OCH_2CF_3$) , 7.08-8.14 (m, 12H, 12*C**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) : δ= 41.3 ($\mathbf{C}H_2SS\mathbf{C}H_2$) , 66.9 (q, 2*$CH_2O\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=34 Hz) , 72.5 (2*$\mathbf{C}H_2OCH_2CF_3$) , 124.1 (q, 2*$CH_2OCH_2\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=278 Hz) , 124.5/124.7/126.2/126.3/126.5/127.4/131.5/132.0/132.2/133.9 (12***C**H + 8***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 546, 571, 669, 719, 756, 779, 840, 877, 965, 1001, 1060, 1131, 1169, 1278, 1366, 1393, 1439, 1462, 1477, 1516, 1595, 2846, 2901, 2928, 2950, 3014, 3045, 3062, 3080

A 2.19. 3-Iodpropiophenon



C_9H_9IO (19)

M=168,61986 g/mol	M=149,889768 g/mol	M=260,06986 g/mol
n=36,6 mmol	n=73,2 mmol (2,0 eq)	m_{Th}= 9,5230 g
m=6,1744 g	m=10,9719 g	

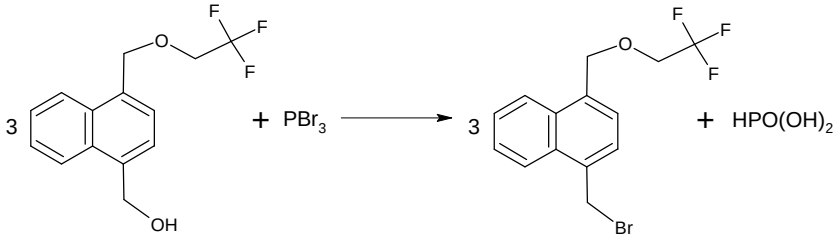
In einen 250 ml Einhalsrundkolben wurden 6,1744 g 3-Chlorpropiophenon eingewogen und in 50 ml Aceton gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 10,9719 g Natriumiodid in 70 ml Aceton gegeben. Unter Rühren wurde 3,0 h refluxiert. Nach Abkühlen auf RT wurde das ausgefallene Natriumchlorid abgesaugt und mit 2*30 ml Aceton gewaschen. Das Filtrat wurde am ROTI eingeengt und dann verteilt zwischen 200 ml Wasser und 200 ml MTBE. Die organische Phase wurde abgetrennt, während die wäßrige Phase mit nocheinmal 1*100 ml MTBE extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Scheidetrichter mit 100 ml Natriumthiosulfatlösung w($Na_2S_2O_3$)=10% geschüttelt, wobei sich die vormals rotorange organische Phase völlig entfärbte. Die organische Phase wurde nun über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am ROTI bis zur Trockene eingeengt. Es wurde ein Öl erhalten, was sich beim Abkühlen und Ankratzen verfestigte. Das Rohprodukt in Form von hellbeigebraunen Kristallen wurde aus 50 ml n-Hexan umkristallisiert, wobei nach dem Lösen in der Siedehitze auf -18ºC im Tiefkühler abkühlt worden ist. Dann wurden die Kristalle absaugt und der Filterkuchen mit 2*25 ml n-Hexan von -18ºC gewaschen. Das Produkt wurde im Abzug über Nacht an der Luft getrocknet. Es wurden als Reinprodukt 7,7492 g (81 %) weiße, aromatisch süßlich riechende, plättchenförmige Kristalle erhalten.
Smp.: 63ºC-64ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.43 (t, 2H, $COCH_2C\mathbf{H}_2I$, J=6.9 Hz) , 3.59 (t, 2H, $COC\mathbf{H}_2CH_2I$, J=7.2 Hz) , 7.45 (t, 2H, C$\mathbf{H}^{3,5}$, J=7.8 Hz) , 7.56 (t, 1H, C$\mathbf{H}^4$, J=7.5 Hz) , 7.91 (d, 2H, $CH^{2,6}$, J=7.2 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= -3.9 ($COCH_2\mathbf{C}H_2I$) , 42.3 ($CO\mathbf{C}H_2CH_2I$) , 127.8 ($\mathbf{C}H^{2,6}$) , 128.6 ($\mathbf{C}H^{3,5}$) , 133.3 ($\mathbf{C}H^4$) , 135.9 ($\mathbf{C}COCH_2CH_2I$) , 197.3 ($C\mathbf{C}OCH_2CH_2I$)

ATR-IR [cm^{-1}] : 545, 572, 685, 728, 770, 800, 915, 971, 1024, 1058, 1078, 1104, 1157, 1162, 1173, 1183, 1226, 1269, 1333, 1412, 1426, 1446, 1578, 1593, 1602, 1675, 2908, 2940, 2981, 3001, 3058, 3095

A 2.20. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Brommethylnaphthalin



		$C_{14}H_{12}BrF_3O$ (20)
M=270,25542 g/mol	M=270,674 g/mol	M=333,14808 g/mol
m=2,6514 g	ρ=2,88 g/ml	m_{Th}= 3,2684 g
n=9,81 mmol	V=0,40 ml	
	m=1,16 g	
	n=4,3 mmol (1,3 eq)	

Es wurden 2,6514 g 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanol in einen 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und 25 ml trockenem THF gelöst. Dazu sind dann 0,40 ml Phosphortribromid hinzugespritzt worden, wonach noch 4,5 h bei RT nach Verschließen des Erlenmeyerkolbens mit einem Plastikstopfen gerührt wurde. Nun wurden 50 ml Ethylacetat hinzugegeben, um dann im Scheidetrichter mit 1*100 ml Wasser und 1*100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung auszuschütteln. Die vereinten wäßrigen Phasen wurden mit 1*75 ml Ethylacetat reextrahiert. Die organischen Phase wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Das hellbraune Öl wurde mit 50 ml n-Hexan versetzt und angerieben nach Abkühlen. Es bildete sich ein hellbraunes Pulver. Es wurde abgesaugt und mit 2*20 ml n-Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde bei 40ºC auf etwa 15 ml – 20 ml eingeengt. Wieder wurde abgesaugt und der erhaltene Feststoffvereinigt mit der ersten Fraktion vereinigt. Das Reinprodukt wurde für 2 h bei 45ºC - 50ºC im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 2,1345 g (65 %) hellbraunes bis weißliches feines Kristallpulver von nur sehr schwachem Geruch erhalten.

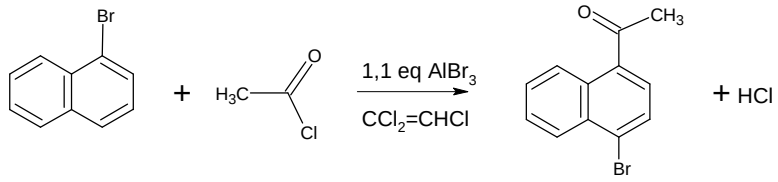
Smp.: 75ºC-76ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.88 (q, 2H, $CH_2OC\mathbf{H}_2CF_3$, $^3J_{HF}$=8.8 Hz), 4.95 (s, 2H, $C\mathbf{H}_2Br$), 5.11 (s, 2H, $C\mathbf{H}_2OCH_2CF_3$), 7.43 (d, 1H, C**H**, J=7.2 Hz), 7.52 (d, 1H, C**H**, J=7.2 Hz), 7.62 (ddd, 1H, C**H**, ^{3}J=8.1 Hz, ^{3}J=7.5 Hz, ^{4}J=0.6 Hz), 7.67 (ddd, 1H, C**H**, ^{3}J=7.8 Hz, ^{3}J=7.2 Hz, ^{4}J=0.6 Hz), 8.15 (d, 1H, C**H**, J=8.4 Hz), 8.21 (d, 1H, C**H**, J=8.4 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 31.3 ($\mathbf{C}H_2Br$), 67.0 (q, $\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=34.3 Hz), 72.4 ($\mathbf{C}H_2OCH_2CF_3$), 124.1 (q, $CH_2\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=279.4 Hz), 124.4/124.5/126.4/126.7/126.8/127.0/131.3/132.0/133.6/134.5 (6***C**H+4***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 535, 606, 664, 712, 735, 754, 780, 804, 835, 868, 985, 1018, 1045, 1132, 1154, 1179, 1201, 1250, 1273, 1313, 1337, 1361, 1392, 1401, 1412, 1443, 1451, 1455, 1463, 1518, 1592, 1618, 2868, 2898, 2939, 2974, 3047, 3075

A 2.21. 4-Brom-1-Acetonaphthon



$C_{12}H_9BrO$ (21)

M=207,06558 g/mol	M=78,49522 g/mol	M=249,10286 g/mol
ρ=1,48 g/ml	ρ=1,104 g/ml	m_{Th}= 71,1936 g
m=59,20 g	V=21,33 ml	
n=285,8 mmol	m=23,549 g	
V=40,00 ml	n=300 mmol (1,05 eq)	

In einem 1l Erlenmeyerschliffkolben mit langem, flachem Magnetrührrstäbchen wurden 84,0 g wasserfreies Aluminiumbromid (315 mmol) vorgelegt und in 500 ml Trichlorethylen gelöst. Die rötliche Lösung wurde auf 0ºC abgekühlt. Dann wurde auf den Schliff ein 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr aufgesetzt, in dem sich 21,33 ml Acetylchlorid befanden. Unter starkem Rühren wurde das Acetylchlorid bei 0ºC Innentemperatur zum Aluminiumbromid in Trichlorethylen zugetropft. Der Tropftrichter wurde mit 10 ml Trichlorethylen gespült. Nun wurde der Tropftrichter mit 40,00 ml 1-Bromnaphthalin beschickt, um jenes während 20 Minuten unter starkem Rühren ebenfalls bei 0ºC zur Reaktionslösung zu tropfen. Während der Reaktion entstand Chlorwasserstoff (Salzsäurenebel!) und aus der vormals braunroten Lösung entstand eine gelbbraungrüne Suspension. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Tropftrichter mit 10 ml Trichlorethylen gespült und das Reaktionsgemisch wurde binnen 30 Minuten auf RT aufgetaut, wonach 1,5 h bei RT weitergerührt wurde..

DC KG 60 C:E 9:1 (V/V) Edukt R_f=0,75 Produkt R_f=0,29.

Zur Aufarbeitung wurde die Suspension langsam unter Rühren auf ein Gemisch aus 500 ml Eis, 250 ml Wasser und 200 ml konz. Salzsäure w(HCl)=37% gegossen. Die untere organische Phase wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde dann mit nocheinmal 1*200 ml Trichlorethylen reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Das schwarzbraune, flüssige Rohprodukt wurde weiter gereinigt durch Elution an einer Silicagelschicht (Glasfilternutsche mit Rundfilter, Schichtdicke h=5 cm, Schichtdurchmesser d=10 cm) mit Petrolether (Sdp. 40ºC - 60ºC) :Ethylacetat 19:1 (V/V). Die Hauptfraktion wurde mit 2,0 g Aktivkohlepulver versetzt, 5 Minuten gerührt und dann filtriert und am Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Es wurden 63,396 g (89%) einer bräunlichen, etwas öligen Flüssigkeit von süßlich phenolisch aromatischem Geruch erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 2.61 (s, 3H, COC**H**$_3$), 7.52-7.57 (m, 3H, 3*C**H**), 7.64 (d, 1H, C**H**, J=7.8 Hz), 8.20 (dd, 1H, C**H**, ^{3}J=8.1 Hz, ^{4}J=3.3 Hz), 8.68 (dd, 1H, C**H**, ^{3}J=7.5 Hz, ^{4}J=2.1 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 29.7 (CO**C**H$_3$), 126.2/127.2/127.5/127.9/128.2/128.36/128.41/130.9/131.9 /134.8 (6***C**H+4***C**), 200.6 (**C**OCH$_3$)

ATR-IR [cm^{-1}] : 593, 622, 650, 681, 762, 793, 826, 869, 951, 1015, 1104, 1137, 1180, 1200, 1240, 1274, 1307, 1351, 1377, 1418, 1505, 1563, 1584, 1681, 2335, 2358, 2921, 3000, 3049, 3061

A 2.22. 4-Brom-1-Naphthoesäure

$C_{11}H_7BrO_2$ **(22)**

M=249,10286 g/mol	M=159,8 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=251,07538 g/mol
m=62,9553 g	ρ=3,12 g/ml	m=104,0 g	w(HCl aq)=37%	m_{Th}= 63,4538 g
n=252,7 mmol	V=39,2 ml	n=2,60 mol (2,57 eq)	ρ(Lsg.)=1,19 g/ml	
	m=122,4 g		V=224 ml	
	n=765,9 mmol (1,01 eq)		m(Lsg.)=266 g	
			n(HCl)=2,70 mol (10,7 eq)	

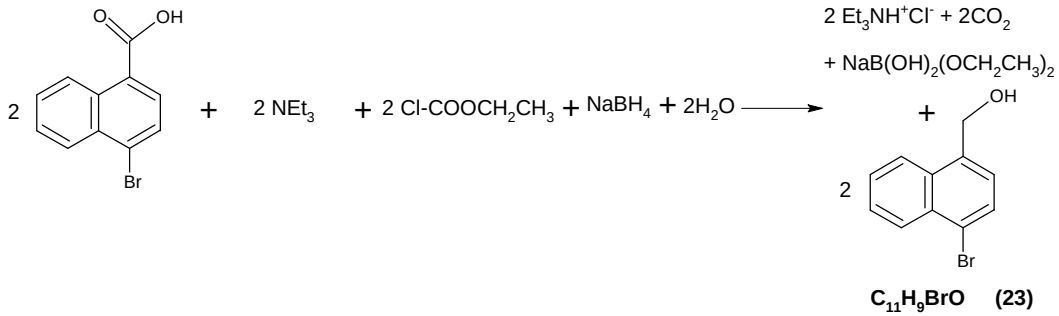
In einem 1 Liter Erlenmeyerschliffkolben mit langem, breitem Magnetrührstäbchen wurden 104 g NaOH in 400 ml Wasser gelöst. Es wurde auf 0ºC-5ºC abgekühlt und ein 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr wurde auf den Schliff gesetzt. Die im Tropftrichter enthaltenen 39,2 ml Brom wurden dann bei 0ºC-5ºC Innentemperatur unter starkem Rühren binnen 30 Minuten zugetropft. Danach wurde ein 100 ml Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr aufgesetzt, welcher eine Lösung von 62,9553 g 4-Brom-1-Acetonaphthon in 30 ml 1,4-Dioxan enthielt. Diese Lösung wurde bei 0ºC-5ºC Innentemperatur unter starkem Rühren binnen 15 Minuten zur gelben Reaktionslösung zugetropft. Der Tropftrichter wurde mit 10 ml 1,4-Dioxan nachgespült. Das Eisbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung noch 2,5 h bei RT nachgerührt.
Es ist eine graugrüne Suspension entstanden, die auf ein Gesamtvolumen von 3 Litern mit Wasser verdünnt wurde. Dazu kann man eventuell auf zwei 2 Liter Bechergläser genau aufteilen. Die verdünnte Suspension wurde mit 224 ml Salzsäure w(HCl)=37% langsam versetzt (bzw. 2*112 ml). Der weiße,dicke und klumpige Feststoff wurde nun abgesaugt und wieder zum Teil gelöst in 1 Liter Ethylacetat. Es wurden noch 500 ml Wasser zur Phasentrennung- bzw. Bildung dazugegeben. Da die organische Phase noch suspendiertes, ungelöstes Rohprodukt enthielt, wurden zudem noch ca.
500 ml Diethylether bis zur vollständig klaren organischen Phase hinzugegeben. Die obere organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Das Rohprodukt wurde in 500 ml Methanol heiß aufgekocht. Die Suspension wurde heiß abgesaugt. Der Filterkuchen ist ein Teil der Produktausbeute und wurde aufgehoben. Das Filtrat wurde langsam aber kontinuierlich in 750 ml Wasser eingerührt. Es entstand eine dicke, weißliche Suspension, die abgesaugt und trockengepreßt wurde. Diese Feststofffraktion wurden mit dem ersten abgesaugten und trockengepreßten Filterkuchen vereint. Der Feststoff wurde im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Es wurden 49,5364 g (78 %) hellgrauweißes Pulver von aromatisch naphthalinartigem Geruch erhalten.
Smp.: 169ºC-170ºC

^{1}H-NMR (DMSO-d_6 , 600 MHz) : δ= 7.67 (m, 2H, 2*C**H**), 7.90 (d, 1H, C**H**, J=7.8 Hz), 8.01 (d, 1H, C**H**, J=7.8 Hz), 8.17 (dd, 1H, C**H**, ^{3}J=7.8 Hz, ^{4}J=1.2 Hz), 8.94 (dd, 1H, C**H**, ^{3}J=8.4 Hz, ^{4}J=1.2 Hz), 13.28 (s, 1H, COO**H**)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6 , 150 MHz) : δ= 126.2/126.9/127.0/127.9/128.0/128.3/129.2/ 130.0/131.3/131.8 (6***C**H+4***C**), 168.1 (**C**OOH)

ATR-IR [cm^{-1}] : 554, 598, 660, 737, 762, 784, 833, 902, 956, 1002, 1036, 1121, 1147, 1165, 1189, 1205, 1251, 1279, 1311, 1356, 1375, 1406, 1428, 1454, 1508, 1565, 1576, 1580, 1695, 2974

A 2.23. 4-Brom-1-Naphthalinmethanol



$C_{11}H_9BrO$ (23)

M=251,07538 g/mol	M=101,19184 g/mol	M=108,5215 g/mol	M=37,831528 g/mol	M=237,09186 g/mol
m=48,4282 g	ρ=0,726 g/ml	ρ=1,135 g/ml	m=10,95 g	m_{Th}= 45,7310 g
n=192,9 mmol	V=26,9 ml	V=18,48 ml	n=289,4 mmol (3,0 eq)	
	m=19,53 g	m=20,98 g		
	n=193,0 mmol (1,001 eq)	n=193,3 mmol (1,002 eq)		

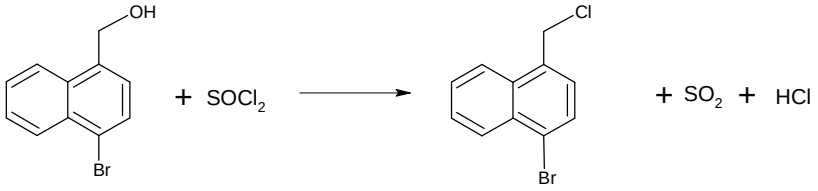
In einem 1 Liter Erlenmeyerschliffkolben mit langem und breitem Magnetrührstäbchen wurden 48,4282 g 4-Brom-1-Naphthoesäure in 350 ml trockenem THF gelöst zusammen mit 26,9 ml Triethylamin. Die Lösung wurde auf 0ºC abgekühlt unter Rühren. Ein 50 ml Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr wurde auf den Schliff gesetzt, um über jenen bei 0ºC unter Rühren binnen 10 Minuten 18,48 ml Chlorameisensäureethylester zur Reaktionslösung dazuzutropfen, der Tropftrichter wurde nach der Zugabe mit 5 ml THF gespült. Es fiel langsam Triethylammoniumchlorid aus, weswegen die Reaktionsmischung eine breiige Konsistenz annahm. Es wurde noch 3 h bei 0ºC gerührt. Nebenbei ist eine Lösung von 10,95 g Natriumborhydrid in 500 ml Eiswasser im 2 L Becherglas hergestellt worden.
Das Reaktionsgemisch wurde nach den 3 h abgesaugt. Der Filterkuchen ($Et_3NH^+Cl^-$) wurde mit 4*50 ml trockenem, eiskaltem THF gewaschen. Das auf 0ºC gehaltene Filtrat wurde langsam bei 0ºC unter starkem Rühren zur $NaBH_4$-Lösung gegeben. Nach einiger Wartezeit setzte eine lebhafte Kohlendioxidentwicklung ein. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension noch 30 Minuten bei RT gerührt, wonach unter starkem Rühren 50 ml Salzsäure w(HCl)=37% hinzugegeben wurden (Wasserstoffentwicklung wegen Hydrolyse überschüssigem Natriumborhydrids). Es wurden dann noch 150 ml Wasser und 250 ml Diethylether hinzugegeben. Die Phasen wurden im Scheidetrichter getrennt. Die wäßrige Phase wurde mit nochmal 1*250 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 200ml Natronlauge w(NaOH)=10% gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer quantitativ vom Lösungsmittel befreit. Zum erhaltenen Öl wurden 250 ml Petrolether (Sdp. 40ºC-60ºC) gegeben, danach wurde mit einem Glasstab angerieben. Es bildete sich ein festes Rohprodukt. Der Petroletherüberstand wurde sorgfältig abdekantiert. Das feste Rohprodukt wurde nun in 80 ml Ethylacetat heiß gelöst. Dazu wurden 950 ml n-Heptan gegeben, mit einem Glasstab oder Metallspatel kurz angerieben und einige Minuten gewartet bis zur Bildung erster Kristallnadeln. Dann wurde die Mischung für 4 h bei -21ºC gelagert. Die nun ausgefallenen Kristallnadeln wurden abgesaugt und mit 2*100 ml n-Heptan von -21ºC gewaschen. Der Filterkuchen wurde an der Luft über Nacht getrocknet. Das Filtrat wurde im Abzug stehengelassen, bis sich das Volumen durch Verdunstung auf etwa 250 ml verringert hatte. Es ist eine zweite Kristallfraktion ausgefallen, welche abgesaugt und mit 2*50 ml n-Heptan (RT) gewaschen wurde. Nach Lufttrocknung wurde mit der ersten Fraktion vereint. Es wurden insgesamt 29,7855 g (65 %) hellbraune bis beigefarbene, schwach süßlich riechende Kristallnadeln erhalten.
Smp.: 39ºC-40ºC

^{1}H-NMR (DMSO-d6 , 600 MHz) : δ= 4.98 (s, 2H, C**H**$_2$OH) , 5.51 (s, 1H, CH$_2$O**H**), 7.50 (d, 1H, J=7.8 Hz, C**H**^{2}) , 7.62 (ddd, 1H , ^{3}J=8.4 Hz , ^{3}J=7.1 Hz , ^{4}J=1.1 Hz , C**H**^{7}) , 7.66 (ddd, 1H, ^{3}J=8.4 Hz , ^{3}J=6.9 Hz, ^{4}J=0.9 Hz, C**H**^{6}), 7.84 (d, 1H, J=7.2 Hz, C**H**^{3}) , 8.12 (d, 1H, ^{3}J=8.4 Hz, C**H**^{8}) , 8.17 (d, 1H, ^{3}J=8.4 Hz, C**H**^{5})

^{13}C-NMR (DMSO-d6 , 150 MHz) : δ= 60.7 (**C**H$_2$OH), 120.8/124.3/124.8/126.76/126.77/127.3/129.5/130.9/131.8/138.3 (6***C**H+4***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 564, 631, 749, 787, 825, 901, 934, 997, 1031, 1073, 1109, 1155, 1195, 1226, 1257, 1284, 1311, 1371, 1448, 1506, 1567, 1594, 2858, 2914, 2968, 3049, 3074, 3285

A 2.24. 4-Brom-1-Chlormethylnaphthalin



$C_{11}H_8BrCl$ (24)

M=237,09186 g/mol	M=118,9654 g/mol	M=255,53452 g/mol
m=29,3651 g	ρ=1,64 g/ml	m_{Th}= 31,6493 g
n=123,9 mmol	V=9,89 ml	
	m=16,215 g	
	n=136,3 mmol (1,1 eq)	

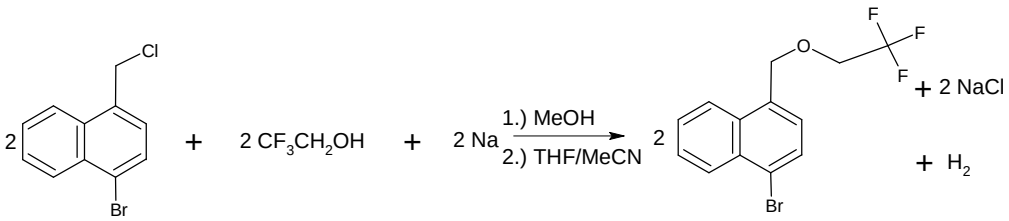
In einem 500 ml Einhalsrundkolben wurden 29,3651 g 4-Brom-1-Naphthalinmethanol in 200 ml Chloroform/THF 1:1 (V/V) suspendiert. Bei RT wurden dann unter Rühren 9,89 ml Thionylchlorid hinzugetropft. Bereits nach Zugabe weniger Tropfen $SOCl_2$ entstand aus der Suspension eine klare Lösung. Es wurde noch 2,5 h bei RT weitergerührt. DC KG 60 Cy:EE 4:1 R_f (Edukt)=0,22 R_f(Produkt)=0,76.
Das Lösungsmittelgemisch wurde quantitativ am Rotationsverdampfer entfernt. Das dunkle Öl verfestigte sich langsam beim Abkühlen und Anreiben mit einem Spatel. Das dunkle, feste Rohprodukt wurde aus 70 ml Diisopropylether umkristallisiert. Dazu wurde nach Lösen in der Hitze über Nacht bei -21ºC belassen. Der Feststoff wurde abgesaugt und mit 3*50 ml Diisopropylether (-21ºC) gewaschen. Der kristalline Feststoff wurde in 100 ml n-Heptan aufgenommen und gut mit einem Spatel zwecks Aufschlämmung zerkleinert. Der Feststoff wurde erneut abgesaugt und mit 3*50 ml n-Heptan gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer quantitativ vom Lösungsmittel befreit. Das dunkle Öl wurde auf RT abgekühlt und mit einem Spatel angerieben, bis sich alles verfestigt hatte. Diese zweite Rohproduktfraktion wurde ebenfalls bei RT in 50 ml n-Heptan aufgeschlämmt und mit einem Spatel sehr gut zerkleinert. Es wurde wieder abgesaugt und mit 2*50 ml n-Heptan von RT gewaschen. Die vereinigten Filterkuchen wurden im Abzug an der Luft getrocknet.
Es wurden 18,5287 g (59%) hellbeigefarbenes bis weißes Kristallpulver von würzigem Geruch erhalten.
Smp.: 69ºC-70ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 4.97 (d, 2H, J=7.8 Hz, C**H**$_2$Cl), 7.30-8.36 (m, 6H, 6*C**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 43.9 (**C**H_2Cl), 123.9-133.3 (6***C**H+4***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 544, 571, 609, 654, 688, 716, 737, 759, 781, 829, 874, 898, 920, 943, 1025, 1116, 1163, 1200, 1234, 1256, 1325, 1381, 1423, 1451, 1510, 1519, 1567, 1577, 1589, 1622, 1659, 1815, 1842, 1866, 1910, 1934, 1962, 2980, 3013, 3046, 3062, 3083

A 2.25. 4-Brom-1-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-Naphthalin



			$C_{13}H_{10}BrF_3O$ (25)
M=255,53452 g/mol	M=100,04462 g/mol	M=22,989768 g/mol	M=319,1212 g/mol
m=17,9180 g	ρ=1,39 g/ml	m=6,89 g	m_{Th}= 22,3767 g
n=70,1 mmol	V=26,0 ml	n=300 mmol (4,3 eq)	
	m=36,14 g		
	n=361,8 mmol (5,2 eq)		

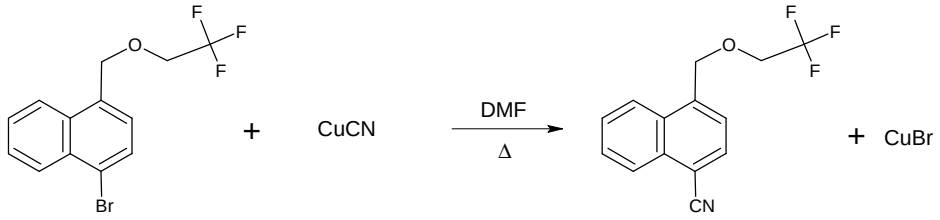
Zuerst wurden 6,89 g Natrium in 300 ml Methanol im 1L Einhalsrundkolben chemisch gelöst unter Bildung von Natriummethanolat in Methanol. Daraufhin wurden 26,0 ml 2,2,2-Trifluorethanol unter Rühren dazugegeben und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vakuum möglichst quantitativ entfernt. Der Rest Lösungsmittel (MeOH) wurde entfernt, indem der Kolben mitsamt Inhalt für 5 h bei 115ºC im Vakuumtrockenschrank unter Vakuum getrocknet wurde. Es darf kein Methanol mehr vorhanden sein, um die störende Nebenreaktion der Methyletherbildung zu vermeiden. Das feste, weiße Natriumtrifluorethanolat wurde in 200 ml trockenem THF gelöst. Dazu wurde bei RT unter Rühren eine Lösung von 17,9180 g 4-Brom-1-Chlormethylnaphthalin in 250 ml MeCN:THF 3:2 (V/V) gegossen. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Bereits innerhalb von Minuten begann Natriumchlorid auszufallen, es bildete sich eine Suspension.
DC KG 60 Cy:EE 9:1 R_f(Edukt)=0,70 , R_f(Produkt)=0,59.
Zur Aufarbeitung wurden 500 ml Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben. Es fand eine Phasentrennung statt. Es wurde im Scheidetrichter ausgeschüttelt und die organische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit nochmal 2*200 ml Ethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch mit Petrolether (Sdp.:40ºC-60ºC) an einer Silicagelschicht (KG 60) gereinigt (h=5 cm , d=10 cm , R_f=0,19). Nach Entfernen des Lösungsmittels Petrolether am Rotationsverdampfer wurde die Reinproduktfraktion erhalten. Die Ausbeute betrug 19,2861 g (86%) an hellgelblicher Flüssigkeit von schwach benzinartigem Geruch.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.89 (q, 2H, $^3J_{HF}$=8.8 Hz , OC**H**$_2$CF$_3$) , 5.05 (s, 2H, C**H**$_2$OCH$_2$CF$_3$) , 7.31 (d, 1H, J=7.2 Hz, C**H**^{2}) , 7.63 (ddd, 1H , ^{3}J=7.6 Hz , ^{3}J=7.2 Hz , ^{4}J=1.0 Hz , C**H**^{7}) , 7.66 (ddd, 1H, ^{3}J=7.2 Hz , ^{3}J=5.4 Hz, ^{4}J=1.8 Hz, C**H**^{6}), 7.76 (d, 1H, J=7.8 Hz, C**H**^{3}) , 8.09 (dd, 1H, ^{3}J=7.8 Hz, ^{4}J=1.2 Hz, C**H**^{8}) , 8.35 (dd, 1H, ^{3}J=7.8 Hz, ^{4}J=1.2 Hz, C**H**^{5})

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 66.9 (q, $^2J_{CF}$=34.3 Hz, **C**H$_2$CF$_3$) , 72.0 (**C**H$_2$OCH$_2$CF$_3$), 124.0/124.1 (1***C**H+1***C**) , 124.1 (q, $^1J_{CF}$=280 Hz, **C**F$_3$), 127.1/127.3/127.4/127.7/129.1/131.9/132.0/132.6 (5***C**H+3***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 553, 579, 619, 671, 727, 758, 783, 829, 913, 963, 997, 1055, 1122, 1165, 1230, 1280, 1379, 1436, 1460, 1510, 1541, 1568, 1596, 1610, 2873, 2928, 3052, 3075

A 2.26. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthonitril



$C_{14}H_{10}F_3NO$ (26)

M=319,1212 g/mol	M=89,56674 g/mol	M=265,23894 g/mol
m=18,3126 g	m=51,40 g	m_{Th}= 15,2206 g
n=57,4 mmol	n=574 mmol (10 eq)	

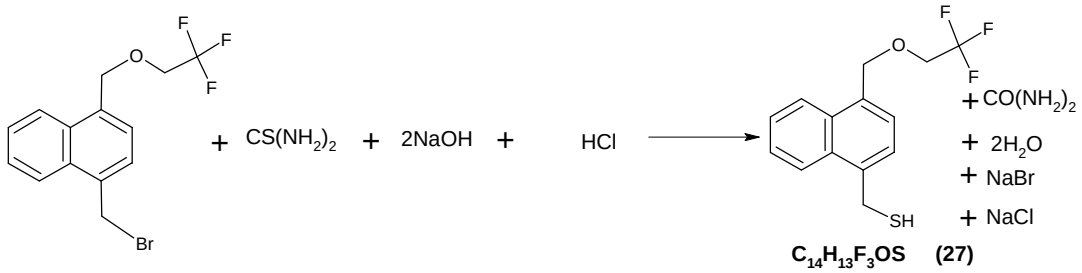
In einen 1 Liter Einhalsrundkolben wurden 18,3126 g 4-Brom-1-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-Naphthalin eingewogen und in 400 ml DMF gelöst. Dazu sind noch 51,4 g Kupfer-I-Cyanid als weißes Pulver hinzugegeben worden. Die grasgrüne Suspension wurde für 7 h bei 137ºC bis Siedetemperatur gerührt. DC KG 60 Cy:EE 9:1 (V/V) R_f(Edukt)=0,59 R_f(Produkt)=0,24.
Nun hatte die Suspension eine grünlichbraune Farbe angenommen wegen des gebildeten Kupfer-I-Bromids CuBr. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung zunächst im Wasserbad auf RT abgekühlt. Zur Reaktionssuspension wurden nun 500 ml Chloroform gegeben, wobei die Hauptmenge an CuBr und überschüssigem CuCN ausfiel. Die Kupfer-I-Salze wurden dann abgesaugt und der Filterkuchen wurde mit 2*50 ml Chloroform gewaschen. Das Filtrat wurde quantitativ in einen 2 Liter Scheidetrichter überführt, mit 500 ml Wasser und 60ml Ethylendiamin versetzt und gut geschüttelt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die obere, blaue wäßrige Phase abgetrennt. Alle wäßrigen Phasen müssen als schwermetallhaltiger Abfall gesondert entsorgt werden ($Cu^{+}_{(aq)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}$ und $CN^{-}_{(aq)}$-haltig).
Die organische Chloroformphase wurde nocheinmal mit 60 ml Ethylendiamin in 500 ml Wasser extrahiert. Nun wurde die organische Phase mit 6*1 Liter Wasser geschüttelt, um die Hauptmenge des DMF zu entfernen. Dann wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Chloroform wurde am Rotationsverdampfer. Das ölige Rohprodukt wurde in 550 ml Petrolether (40ºC-60ºC Sdp.) : Chloroform 4:1 (V/V) eingerührt und für 1,5 h bei -21ºC gekühlt. Nach Absaugen wurde ein grauvioletter Feststoff als Verunreinigung isoliert. Das Filtrat wurde wieder einrotiert und chromatographisch über eine Silicagelschicht (KG 60) d=10 cm h=5 cm gereinigt mit dem Eluens Petrolether (40ºC-60ºC Sdp.) : Methylacetat 9:1 (V/V). Die Produktfraktionen wurden einrotiert.
Es wurden 12,9911 g (85 %) einer gelblichen, intensiv aromatisch süßlich riechenden und etwas öligen Flüssigkeit erhalten. Nach einigen Minuten Stehen bei RT kristallisierte das Öl langsam durch, es bildeten sich beigegelbe Kristalle. Da der Schmelzpunkt nur knapp oberhalb RT liegt, kann das Produkt je nach Temperatur auch als schmieriger Kristallbrei vorliegen.
Smp.: 31ºC-32ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.97 (q, 2H, $^{3}J_{HF}$=8.8 Hz , OC**H**$_2$CF$_3$) , 5.15 (s, 2H, C**H**$_2$OCH$_2$CF$_3$) , 7.57 (d, 1H, J=7.2 Hz, C**H**^{2}) , 7.66 (ddd, 1H , ^{3}J=8.1 Hz , ^{3}J=6.9 Hz , ^{4}J=1.2 Hz , C**H**^{7}) , 7.69 (ddd, 1H, ^{3}J=8.4 Hz , ^{3}J=7.2 Hz, ^{4}J=1.2 Hz, C**H**^{6}), 7.85 (d, 1H, J=7.8 Hz, C**H**^{3}) , 8.07 (d, 1H, ^{3}J=8.4 Hz, C**H**^{8}) , 8.24 (d, 1H, ^{3}J=7.8 Hz, C**H**^{5})

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 67.7 (q, $^{2}J_{CF}$=34.5 Hz, **C**H$_2$CF$_3$) , 71.7 (**C**H$_2$OCH$_2$CF$_3$), 110.8 (**C**CN), 117.5 (**C**N), 123.9 (q, $^{1}J_{CF}$=279 Hz, **C**F$_3$), 124.0/124.7/125.8/128.0/128.5/130.6/132.0/132.3/138.0 (6***C**H+3***C**)

ATR-IR [cm^{-1}] **:** 550, 667, 741, 761, 772, 776, 842, 852, 859, 966, 974, 977, 1031, 1037, 1061, 1070, 1138, 1153, 1170, 1213, 1236, 1297, 1365, 1385, 1444, 1455, 1476, 1516, 1590, 1680, 2226, 2851, 2901, 2929, 2966, 3065

A 2.27. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanthiol



$C_{14}H_{13}F_3OS$ (27)

M=333,14808 g/mol	M=76,12224 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=286,32202 g/mol
m=1,0836 g	n=3,25 mmol	n=19,5 mmol (3 eq)	n=26 mmol (8 eq)	m_{Th}= 0,9313 g
n=3,25 mmol	m=0,2476 g	m=0,78 g	$m_{Lsg.}$=2,56 g	
			V=2,2 ml	

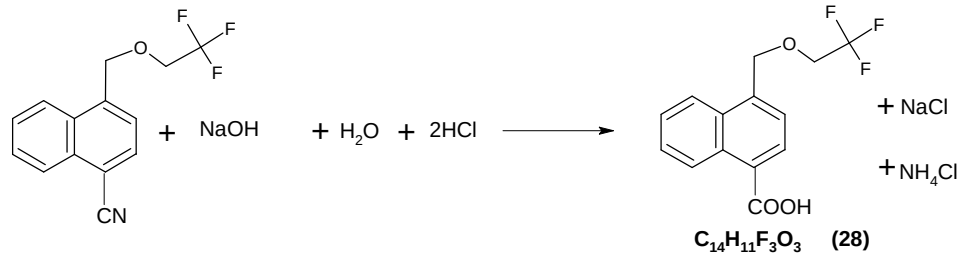
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 1,0836 g 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Brommethylnaphthalin in 50 ml Acetonitril gelöst und mit einer warmen Lösung von 247,6 mg Thioharnstoff in 20 ml Acetonitril versetzt. Die Lösung wurde für 2,5 h unter Rühren refluxiert.
Dann wurde das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff in 50 ml Methanol gelöst. Dazu wurde wiederum eine Lösung von 0,78 g NaOH in 15 ml Wasser gegeben und das Gemisch wurde dann unter Rühren für 4,0 h refluxiert.
Nun wurde die Hauptmenge an Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene basische Emulsion wurde mit 2,2 ml Salzsäure w(HCl)=37 % angesäuert und das Produkt wird mit 3*50 ml Chloroform im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine Kieselgelschicht (Silicagel 60) d=10 cm h=5 cm mit Chloroform als Eluens gesäubert. Die Produktfraktion wurden einrotiert. Es wurden 704,6 mg (76 %) eines mercaptanartig süßlich etherisch riechenden und fast farblosen Öls erhalten. Dieses Öl verfestigte sich bei RT langsam binnen etwa 2 Tagen zu einem hellbeigeweißen, wachsartigen Feststoff.
Smp.: 42ºC-43ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ= 1.91 (t, 1H, $CH_2S\mathbf{H}$, J=7.0 Hz) , 3.87 (q, 2H , $CH_2OC\mathbf{H}_2CF_3$, $^3J_{HF}$=8.8 Hz) , 4.20 (d, 2H, $C\mathbf{H}_2SH$, J=7.2 Hz) , 5.11 (s, 2H, $C\mathbf{H}_2OCH_2CF_3$) , 7.43-8.18 (m, 6H, 6*C**H**)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) : δ= 26.6 ($\mathbf{C}H_2SH$) , 66.9 (q, $CH_2O\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=34 Hz) , 72.5 ($\mathbf{C}H_2OCH_2CF_3$) , 124.1 (q, $CH_2OCH_2\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=278 Hz) , 124.2/124.7/125.3/126.4/126.5/126.8/131.0/131.8/132.2/138.2 (6***C**H + 4*****C**)

ATR-IR[cm^{-1}] : 550, 669, 758, 797, 843, 965, 994, 1056, 1116, 1164, 1279, 1367, 1390, 1436, 1516, 1592, 1689, 2873, 2929, 3015, 3044, 3075

A 2.28. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoesäure



$C_{14}H_{11}F_3O_3$ (28)

M=265,23894 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=284,23894 g/mol
m=7,5420 g	m=23 g	w=37%	m_{Th}= 8,0823 g
n=28,4 mmol	n=575 mmol (20,2 eq)	ρ=1,19 g/ml	
		n=650 mmol (11,4 eq)	
		V=53,8 ml	

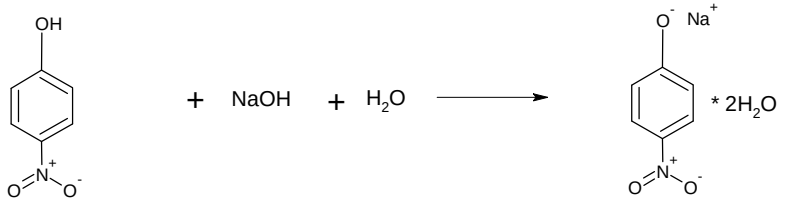
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 7,5420 g 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthonitril vorgelegt. Dazu wurde eine Lösung von 23 g NaOH in 150 ml EtOH : H_2O 7:8 (V/V) gegeben. Es entstand zunächst eine Suspension. Sie wurde unter Rühren für 24 Stunden refluxiert. Daraus wurde wiederum mit der Zeit eine klare Lösung. Nach 24 h Kochen am Rückfluß wurde die noch warme Reaktionsmischung langsam in eine Lösung von 53,8 ml Salzsäure w(HCl)=37% in 1,2 L Wasser gegossen. Es fiel ein weißer bis hellockerweißer flockiger Niederschlag aus. Nach Abkühlen auf RT wurde dieser abgesaugt und gründlich mit destilliertem Wasser neutral und chloridfrei gewaschen. Der Filterkuchen wurde mit einem Glasstopfen gut abgepreßt. Das Produkt trocknete über Nacht (14 h) im Exsikkator über P_2O_5 vor. Die Haupttrocknung erfolgte über 7 h bei 105ºC im Vakuumtrockenschrank.
Es wurden 7,4696 g (92 %) hellsandfarbenes Pulver von schwach süßlichem Geruch erhalten.
Smp.: 132 ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.94 (q, 2H, $CH_2OC\mathbf{H}_2CF_3$, $^3J_{HF}$=8.6 Hz) , 5.20 (s, 2H, $C\mathbf{H}_2OCH_2CF_3$), 7.61 (d, 1H, C**H**, J=7.2 Hz), 7.64 (ddd, 1H, C**H**, ^{3}J=7.8 Hz, ^{3}J=7.2 Hz, ^{4}J=0.6 Hz) , 7.69 (ddd, 1H, C**H**, ^{3}J=7.5 Hz, ^{3}J=6.9 Hz, ^{4}J=0.6 Hz), 8.11 (d, 1H, C**H**, J=8.4 Hz) , 8.37 (d, 1H, C**H**, J=7.2 Hz) , 9.13 (d, 1H, C**H**, 8.4 Hz), **Das COO*H*-Proton ist nicht sichtbar (schneller H-Austausch durch Säurespuren im $CDCl_3$?)**

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 67.5 (q, $CH_2O\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=34.1 Hz) , 72.3 ($\mathbf{C}H_2OCH_2CF_3$), 124.0 (q, $CH_2OCH_2\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=278.6 Hz),
123.8/124.9/126.5/126.7/126.9/128.0/130.9/131.6/131.7/
138.3 (6***C**H+4***C**), 172.8 (**C**OOH)

ATR-IR [cm^{-1}] : 560, 603, 650, 672, 748, 782, 785, 803, 827, 858, 876, 966, 988, 1066, 1119, 1152, 1175, 1204, 1260, 1269, 1273, 1286, 1300, 1334, 1361, 1386, 1414, 1438, 1464, 1519, 1595, 1618, 1677, 2534, 2626, 2796, 2856, 2888, 2932, 3076, 3169

A 2.29. Natrium-4-Nitrophenolat-Dihydrat



$C_6H_8NO_5Na$ (29)

M=139,11064 g/mol	M=39,997108 g/mol	M=197,123028 g/mol
m=4,1733 g	c=1,0000 mol/l	m_{Th}= 5,9137 g
n=30,00 mmol	V= 30,00 ml	
	n= 30,00 mmol	

In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 4,1733 g 4-Nitrophenol in 25 ml Wasser suspendiert, dazu wurden 30,00 ml c=1,0000 mol/l wäßrige Natriumhydroxidlösung per Vollpipette gegeben, wobei eine gelborange Suspension entstand. Schließlich wurden noch 50 ml Ethanol hinzugefügt. Es wurde erwärmt, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt, bis ein noch schwach feuchter, orangegelber Feststoff übrigblieb. Dieser wurde wiederum bei RT in 50 ml Methanol gelöst. Diese Lösung wurde dann langsam unter Rühren mit einem Glasstab in 600 ml Diethylether eingegossen. Dabei entstand ein zitronengelber, feiner Niederschlag, welcher noch 30 Minuten im Diethylether altern sollte, um ihn dann abzusaugen. Der Filterkuchen wurde mit 3*25 ml Diethylether gewaschen und mit einem Glasstopfen gut trockengepreßt. Der Feststoff wurde über Nacht während 18 h im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Es wurde als Reinprodukt ein geruchloses, zitronengelbes Pulver in einer Ausbeute von 5,5166 g (93 %) erhalten.
Smp.: > 256 ºC (Sdp. von der Heizflüssigkeit Diethylenglykoldi-n-Butylether)
Zwischen ca. 110ºC und 150ºC trat eine irreversible Verfärbung von gelb nach orangerot ein.

^{1}H-NMR (DMSO-d6 , 600 MHz) : δ= 3.84 (s, 4H, 2**H**$_2$O) , 6.10 (d, 2H, C**H**^{2,6}, J=9.6 Hz) , 7.80 (d, 2H, C**H**^{3,5}, J=9.0 Hz)

^{13}C-NMR (DMSO-d6 , 150 MHz) : δ= 119.6 (**C**H^{2,6}) , 127.6 (**C**H^{3,5}) , 129.2 (**C**NO_2) , 180.4 (**C**O$^-$Na$^+$)

ATR-IR [cm^{-1}] : 646, 681, 698, 758, 815, 854, 993, 1113, 1117, 1128, 1174, 1184, 1302, 1404, 1437, 1461, 1487, 1586, 1680, 3271

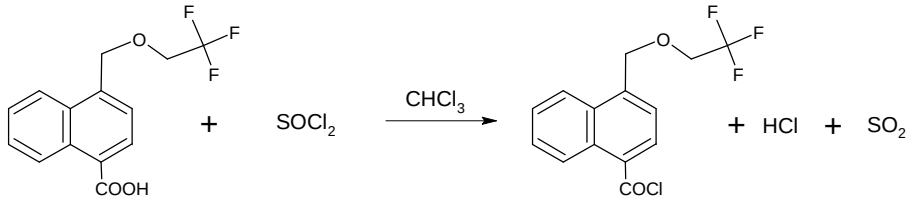
Titration zur Hydratwasserbestimmung :

Allgemein liegt das Salz als Hydrat p-$NO_2C_6H_4ONa$ * aH_2O vor. Zur Bestimmung von a werden ca. m=300 mg bis m=350 mg des Produktes genau in einen 300 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und in 150 ml MeOH:H_2O 1:2 (V/V) gelöst. Unter Rühren wird mit c_{HCl}=0,1000 mol/l $HCl_{(aq)}$ tropfenweise bis zum Farbumschlag von intensiv gelb nach sehr schwach gelblich bis farblos titriert. Der Verbrauch des Titrators V in ml wird notiert. Allgemein wird a berechnet nach:

$$a = \frac{m}{c_{HCl} V M_{H_2O}} - \frac{M_{NO_2C_6H_4ONa}}{M_{H_2O}} = \frac{m}{V} \cdot 0{,}56 \frac{ml}{mg} - 8{,}94 \qquad \textit{(Gl. 208.1)}$$

Bei einer Einwaage von m=319,9 mg wurde ein Verbrauch von V=16,33 ml gefunden, somit konnte a zu a=1,932 ≈ 2 berechnet werden. Daher ist die Existenz des Dihydrates zusammen mit den IR- und NMR-Daten gesichert, obwohl das Produkt zur Trocknung über Diphosphorpentoxid im Exsikkator gelagert wurde.

A 2.30. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoylchlorid



$C_{14}H_{10}ClF_3O_2$ **(30)**

M=284,23894 g/mol	M=118,9654 g/mol	M=302,6816 g/mol
m=7,2476 g	ρ=1,64 g/ml	m_{Th}= 7,7179 g
n=25,5 mmol	V=3,0 ml	
	m=4,92 g	
	n=41,4 mmol (1,6 eq)	

Es wurden 7,2476 g 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoesäure im 250 ml Einhalsrundkolben vorgelegt, wonach 50 ml über $MgSO_4$ getrocknetes Chloroform sowie 3,0 ml Thionylchlorid zugegeben wurden. Der Ansatz wurde zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel quantitativ am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde in quantitativer Ausbeute eine stechend riechender, bräunlicher Kristallbrei erhalten, der beim Stehenlassen bei RT langsam durchkristallisierte.

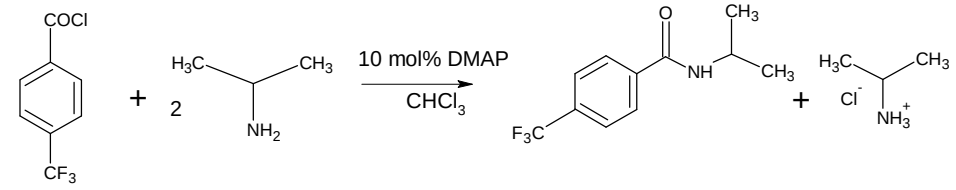
Smp.: 37ºC-38ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 3.97 (q, 2H, $CH_2OC\mathbf{H_2}CF_3$, $^3J_{HF}$=8.8 Hz) , 5.20 (s, 2H, $C\mathbf{H_2}OCH_2CF_3$), 7.63-7.73 (m, 3H, 3*C**H**) , 8.08 (d, 1H, C**H**, J=8.4 Hz), 8.53 (d, 1H, C**H**, J=7.8 Hz) , 8.78 (d, 1H, C**H**, J=9.0 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 67.8 (q, $CH_2O\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=34.2 Hz), 71.9 (**C**$H_2OCH_2CF_3$), 123.9 (q, **C**F_3, $^1J_{CF}$=279.8 Hz) , 123.8/124.3/125.7/127.5/129.3/130.3/130.6/131.2/134.4/ 140.4 (6***C**H+4***C**), 167.4 (**C**OCl)

ATR-IR [cm^{-1}] : 535, 560, 586, 654, 739, 774, 806, 837, 967, 990, 1030, 1054, 1161, 1215, 1238, 1279, 1368, 1411, 1434, 1473, 1519, 1580, 1583, 1592, 1621, 1645, 1758, 2850, 2930, 3085, 3181, 3370

A 2.31. 4-Trifluormethylbenzoesäure-N-Isopropylamid



$C_{11}H_{12}F_3NO$ (31)

M=208,56856 g/mol	M=59,1112 g/mol	M=231,22182 g/mol
ρ=1,404 g/ml	ρ=0,688 g/ml	m_{Th}= 3,1215 g
V=2,00 ml	V=3,00 ml	
m=2,808 g	m=2,064 g	
n=13,5 mmol	n=34,9 mmol (1,3 eq)	

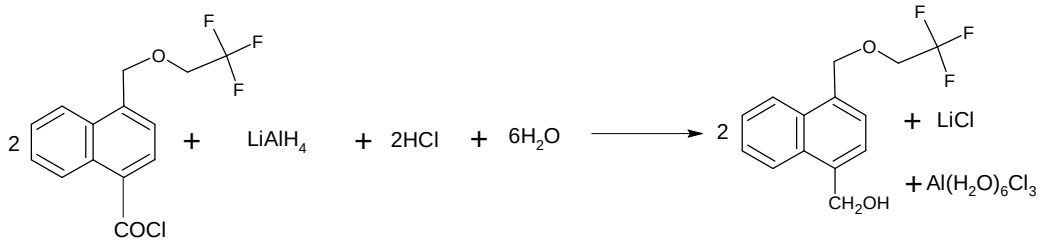
In einem 50ml Einhalsrundkolben wurden 165 mg DMAP in 20 ml über $MgSO_4$ getrocknetem Chloroform gelöst und mittels Eisbad auf 0ºC gekühlt. Mittels Vollpipette wurden unter Rühren 3,00 ml Isopropylamin dazugegeben. Unter Rühren bei 0ºC wurden jetzt binnen 20 Minuten 2,00 ml 4-(Trifluormethyl)-Benzoylchlorid dazugetropft. Es wurde für fünf Minuten bei 0ºC weitergerührt und dann unter Auftauen drei Stunden bei RT zuendegerührt.
Das Gemisch wurde dann unter Nachspülen mit 15 ml Chloroform in einen Scheidetrichter überführt. Die Chloroformphase wurde mit 1*50 ml Salzsäure w(HCl)=10% und dann mit 1*100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt.
Als Ausbeute wurden 2,9228 g (94 %) eines weißen Kristallpulvers von nur sehr schwachem Geruch erhalten.
Smp.: 94ºC-95ºC

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : δ= 1.25 (d, 6H, $[C\mathbf{H}_3]_2CH$, J=6.8 Hz) , 4.25 (oct, 1H, $[CH_3]_2C\mathbf{H}$, J=6.7 Hz) , 6.30 (d, 1H, CON**H**, J=3.2 Hz) , 7.62 (d, 2H, C$\mathbf{H}^{3,5}$, J=8.4 Hz) , 7.83 (d, 2H, C$\mathbf{H}^{2,6}$, J=8.0 Hz)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) : δ= 22.6 ($[\mathbf{C}H_3]_2CH$) , 42.2 ($[CH_3]_2\mathbf{C}H$) , 123.6 (q, $\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=272 Hz) , 125.4 (q, $\mathbf{C}H^{3,5}$, $^3J_{CF}$=3.7 Hz) , 127.3 ($\mathbf{C}H^{2,6}$) , 132.9 (q, $CF_3\mathbf{C}$, $^2J_{CF}$=32.7 Hz) , 138.3 (**C**CONH) , 165.5 (**C**ONH)

ATR-IR [cm^{-1}] : 539, 597, 631, 682, 728, 770, 834, 857, 880, 1017, 1026, 1065, 1110, 1133, 1158, 1162, 1247, 1294, 1324, 1351, 1365, 1406, 1456, 1550, 1577, 1641, 1695, 1978, 2009, 2031, 2051, 2878, 2938, 2981, 3076, 3305

A 2.32. 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthalinmethanol



$C_{14}H_{13}F_3O_2$ **(32)**

M=302,6816 g/mol	M=37,91376 g/mol	M=36,45794 g/mol	M=270,25542 g/mol
m=3,9249 g	c=2,0 mol/l	w=37%	m_{Th}= 3,5044 g
n=13,0 mmol	V=4,3 ml	ρ=1,19 g/ml	
	n=8,5 mmol (1,3 eq)	$m_{Lsg.}$=2,56 g	
		V=2,2 ml	
		n=26 mmol (2 eq)	

In einem 250 ml Rundkolben wurden unter Stickstoff 3,9249 g 4-(2,2,2-Trifluorethoxymethyl)-1-Naphthoylchlorid in 60 ml trockenem THF gelöst. Bei RT wurden dann unter Rühren während 5 Minuten langsam 4,3 ml 2,0 mol/l Lithiumaluminiumhydridlösung in THF hinzugespritzt. Die Lösung wurde bei RT unter Stickstoff für weitere 6,5 h gerührt. Zum Quenchen der Reaktion wurde nun tropfenweise unter Wasserbadkühlung eine Lösung von 2,2 ml Salzsäure w(HCl)=37% in 10 ml Wasser hinzugegeben. Dabei bildete sich zunächst ein dicker Niederschlag, der sich bei weiterer Säurezugabe unter Rühren wieder löste. Zur besseren Phasentrennung wurden noch 30 ml Wasser hinzugegeben. Ebenso wurden noch 75 ml Diethylether hinzugegossen, um dann das Produkt im Scheidetrichter zu extrahieren. Nach Trennung der Phasen wurde die untere wäßrige Phase verworfen und die obere organische Phase mit 2*50 ml Wasser und 1*50 ml Natriumcarbonatlösung w(Na_2CO_3)=10% gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und einrotiert. Das Rohprodukt als Öl kristallisierte beim Abkühlen schnell durch. Es wurde in 25 ml Diethylether resuspendiert, wobei der Feststoff mit einem Spatel sehr gut zerkleinert wurde. Dann wurden 200 ml n-Hexan dazugegeben und die Suspension wurde über Nacht bei -21ºC im Tiefkühler belassen, worauf der Feststoff abgesaugt und mit 3*20 ml n-Hexan von -21ºC gewaschen wurde. Das Produkt wurde dann an der Luft getrocknet. Es wurden 2,7821 g (79 %) hellsandfarbenes Kristallpulver von schwach würzigem Geruch erhalten.

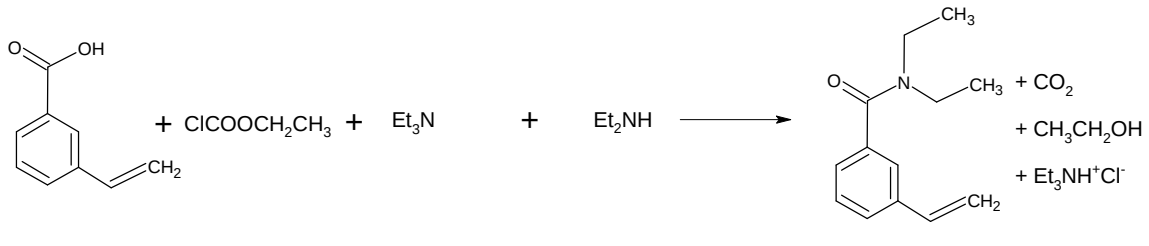
Smp.: 87ºC-88ºC

^{1}H-NMR (DMSO-d_6 , 600 MHz) : δ= 4.15 (q, 2H, $CH_2OC\mathbf{H}_2CF_3$, $^3J_{HF}$=9.4 Hz), 4.99 (d, 2H, $C\mathbf{H}_2OH$, J=5.4 Hz) , 5.10 (s, 2H, $C\mathbf{H}_2OCH_2CF_3$), 5.36 (t, 1H, $CH_2O\mathbf{H}$, J=5.4 Hz), 7.52-7.62 (m, 4H, 4*C**H**) , 8.11-8.13 (m, 2H, 2*C**H**)

^{13}C-NMR (DMSO-d_6 , 150 MHz) : δ= 61.1 ($\mathbf{C}H_2OH$), 66.3 (q, $CH_2O\mathbf{C}H_2CF_3$, $^2J_{CF}$=32.9 Hz), 71.7 ($\mathbf{C}H_2OCH_2CF_3$), 124.5 (q, $CH_2OCH_2\mathbf{C}F_3$, $^1J_{CF}$=279.2 Hz), 123.3/124.2/124.3/125.8/125.9/126.6/130.9/131.2/131.5/ 138.8 (6***C**H+4*****C**)

ATR-IR [cm^{-1}] : 557, 643, 666, 688, 709, 751, 780, 836, 964, 997, 1068, 1117, 1156, 1271, 1280, 1373, 1413, 1440, 1467, 1517, 1646, 2849, 2884, 2903, 929, 3081, 3183, 3367

A 2.33. 3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid



$C_{13}H_{17}NO$ (33)

M=148,16132 g/mol	M=108,5215 g/mol	M=101,19184 g/mol	M=73,13808 g/mol	M=203,28412 g/mol
m=4,7577 g	ρ=1,14 g/ml	ρ=0,726 g/ml	ρ=0,707 g/ml	m_{Th}=6,5278 g
n=32,1 mmol	m=3,4848 g	m=3,2494 g	m=4,9317 g	
	n=32,1 mmol	n=32,1 mmol	n=67,4 mmol(2,1eq)	
	V=3,06 ml	V=4,48 ml	V=6,98 ml	

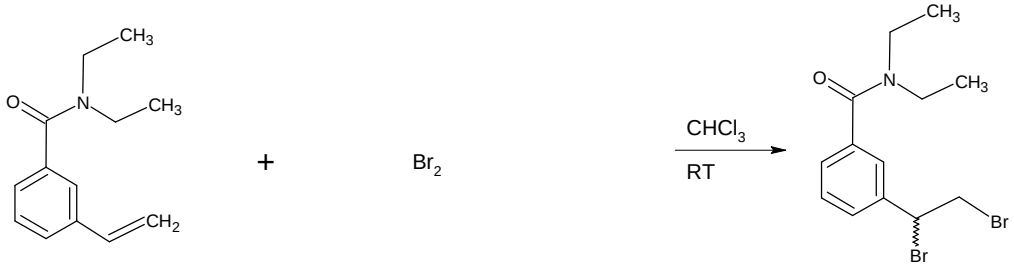
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 4,7577 g 3-Vinylbenzoesäure vorgelegt und in 70 ml Acetonitril gelöst. Dazu wurden 4,48 ml Triethylamin gespritzt. Die Lösung wurde unter Rühren im Eisbad auf 0°C-1°C abgekühlt, worauf unter stetigem Rühren 3,06 ml Chlorameisensäureethylester hinzuspritzt wurden. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag von Triethylammmoniumchlorid. Es wurde noch zwei Stunden bei 0°C nachgerührt, um dann bei dieser Temperatur 6,98 ml Diethylamin hinzuzuspritzen. Dann wurde noch drei Stunden unter Eiskühlung bei 0°C weitergerührt. DC KG 60 n-Octan:Ethylacetat 7:3 (V/V) R_f(3-Vinylbenzoesäure)= 0,41 R_f(Zwischenprodukt gemischtes Anhydrid)=0,57 R_f(Produktamid)=0,29
Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz am Rotationsverdampfer auf etwa 30 ml Gesamtvolumen eingeengt. Dazu wurden dann 50 ml Wasser und 75 ml Ethylacetat und 50 ml $NaCl_{(aq,\ gesättigt)}$ gegeben. Die Mischung wurde in einen Scheidetrichter überführt und ausgeschüttelt, die wäßrige Phase wurde abgetrennt und entsorgt. Die obere, organische Phase wurde noch mit 1*50 ml Salzsäure w(HCl)=10%, 2*50 ml Wasser und 1*75 ml $NaHCO_{3(aq,\ gesättigt)}$ gewaschen. Die organische Phase wurde dann über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer quantitativ vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 5,479 g (84 %) an gelblichem, herb süßlich menthonartig riechendem Öl erhalten.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 0.99 (t, 3H, N[$CH_2C\mathbf{H}_3$][CH_2CH_3] , J=7.2 Hz) , 1.13 (t , 3H, N[CH_2CH_3][$CH_2C\mathbf{H}_3$] , J=7.2 Hz) , 3.13 (s, 2H, N[$C\mathbf{H}_2CH_3$][CH_2CH_3]) , 3.42 (s, 2H, N[CH_2CH_3][$C\mathbf{H}_2CH_3$]) , 5.15 (d, 1H, CH=$C\mathbf{H}_{cis}H_{trans}$, $^3J_{HH}$=10.8 Hz) , 5.65 (d, 1H, CH=$CH_{cis}\mathbf{H}_{trans}$, $^3J_{HH}$=17.4 Hz) , 6.57 (dd, 1H, C**H**=CH_2, $^3J_{HH\ trans}$=17.4 Hz , $^3J_{HH\ cis}$=10.8 Hz) , 7.11 – 7.30 (m, 4H, C$\mathbf{H}^{2,4,5,6}$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 12.5 (N[$CH_2\mathbf{C}H_3$][CH_2CH_3]) , 13.8 (N[CH_2CH_3][$CH_2\mathbf{C}H_3$]) , 38.9 (N[$\mathbf{C}H_2CH_3$][CH_2CH_3]) , 42.9 (N[CH_2CH_3][$\mathbf{C}H_2CH_3$]) , 114.3 (CH=$\mathbf{C}H_2$) , 123.7/125.1/126.5/128.2/135.8/137.1/137.4 (**C**H=CH_2 + **C**CH=CH_2 + **C**CO N[CH_2CH_3][CH_2CH_3] + C$\mathbf{H}^{2,4,5,6}$) , 170.7 (**C**O N[CH_2CH_3][CH_2CH_3])

ATR-IR [cm^{-1}] : 564, 631, 713, 753, 776, 805, 910, 993, 1023, 1093, 1173, 1219, 1276, 1314, 1364, 1381, 1429, 1460, 1462, 1579, 1633, 1696, 2876, 2934, 2975, 3055, 3088

A 2.34. (±)-3-(1,2-Dibromethyl)-Benzoesäure-N,N-Diethylamid



$C_{13}H_{17}Br_2NO$ (34)

M=203,28412 g/mol
m=3,0405 g
n=14,96 mmol

M=159,8 g/mol
ρ=3,12 g/ml
m=3,12 g
n=19,5 mmol (1,30 eq)
V=1,00 ml

M=363,08412 g/mol
m_{Th}=5,4306 g

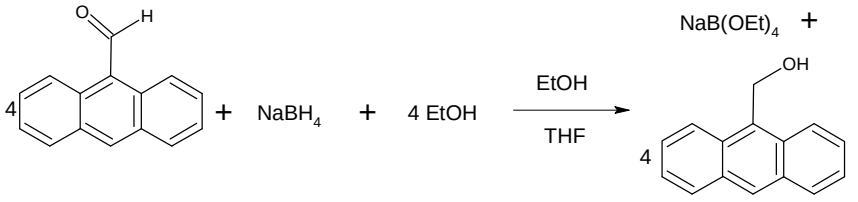
Es wurden 3,0405 g 3-Vinylbenzoesäure-N,N-Diethylamid im 250 ml Einhalsrundkolben in 50 ml über $MgSO_4$ getrocknetem Chloroform gelöst. Dazu wurden unter Rühren bei RT während 5 Minuten tropfenweise 1,00 ml Brom gegeben, worauf noch 10 Minuten bei Raumtemperatur nachgerührt wurde. DC KG 60 Octan:Ethylacetat 7:3 (V/V) R_f(Edukt)=0,29 R_f(Produkt)=0,20
Die organische Phase wurde quantitativ in einen 250 ml Scheidetrichter überführt und zunächst mit 100 ml Natriumthiosulfatlösung w($Na_2S_2O_3$)=5% ausgeschüttelt. Zur besseren Phasentrennung wurden noch 50 ml gesättigte Natriumchloridlösung hinzugegeben. Die organische Phase wurde dann abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch mit 75 ml Chloroform reextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden darauffolgend über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel wurde im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt.
Es wurde ein schwach reizend bis süßlich chloroformartig riechendes gelbliches zähes Öl in einer Ausbeute von 5,0405 g (93 %) erhalten. Das Produkt liegt racemisch vor. Das Öl kristallisierte nach tage- bis wochenlangem Stehenlassen bei RT oder im Tiefkühler bei -21°C langsam durch zu einem besonders bei Raumtemperatur etwas schmierigem Kristallbrei, da die Schmelztemperatur unterhalb etwa +29°C liegt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) : δ= 0.98 (t, 3H, N[$CH_2C\mathbf{H}_3$][CH_2CH_3], J=7.2 Hz) , 1.12 (t, 3H, N[CH_2CH_3][$CH_2C\mathbf{H}_3$], J=7.2 Hz) , 3.11 (s, 2H, N[$C\mathbf{H}_2CH_3$][CH_2CH_3]) , 3.42 (s, 2H, N[CH_2CH_3][$C\mathbf{H}_2CH_3$]) , 3.87 (dd, 1H, CHBr-$CBrH_{cis}\mathbf{H_{trans}}$, $^2J_{HH}$=10.5 Hz , $^3J_{HH}$=10.5 Hz) , 3.94 (dd, 1H, CHBr-$CBr\mathbf{H_{cis}}H_{trans}$, $^2J_{HH}$=10.2 Hz , $^3J_{HH}$=5.4 Hz) , 5.03 (dd, 1H, $C\mathbf{H}$Br-$CBrH_{cis}H_{trans}$, $^3J_{HH\ trans}$=10.8 Hz , $^3J_{HH\ cis}$=5.4 Hz) , 7.22-7.32 (m, 4H, $C\mathbf{H}^{2,4,5,6}$)

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 150 MHz) : δ= 12.6 (N[$CH_2\mathbf{C}H_3$][CH_2CH_3]) , 13.9 (N[CH_2CH_3][$CH_2\mathbf{C}H_3$]) , 34.6 (CHBr$\mathbf{C}H_2$Br) , 39.1 (N[$\mathbf{C}H_2CH_3$][CH_2CH_3]) , 43.0 (N[CH_2CH_3][$\mathbf{C}H_2CH_3$]) , 49.7 ($\mathbf{C}$HBrCH_2Br) , 125.3/126.7/128.2/128.7 ($\mathbf{C}H^{2,4,5,6}$) , 137.2 ($\mathbf{C}$CHBrCH_2Br) , 138.5 ($\mathbf{C}$CO N[CH_2CH_3][CH_2CH_3]) , 170.1 ($\mathbf{C}$O N[CH_2CH_3][CH_2CH_3])

ATR-IR [cm^{-1}] : 574, 614, 630, 705, 752, 803, 843, 880, 930, 973, 1022, 1097, 1132, 1172, 1217, 1285, 1313, 1364, 1367, 1381, 1428, 1469, 1630, 1692, 2008, 2033, 2056, 2875, 2934, 2975, 3028, 3055

A 2.35. 9-Anthracenmethanol



$C_{15}H_{12}O$ (35)

M=206,2438 g/mol	M=37,832528 g/mol	M= 208,25968 g/mol
m=1,4216 g	m=0,2608 g	$m_{Th.}$=1,4355 g
n=6,89 mmol	n=6,89 mmol (4 eq)	

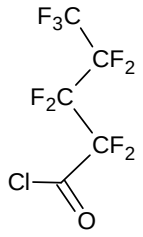
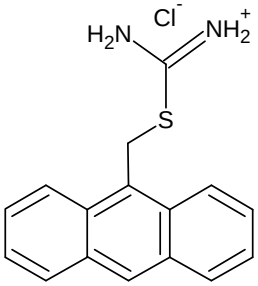
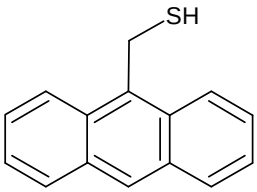
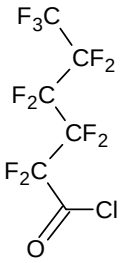
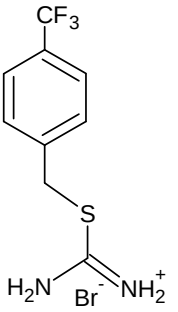
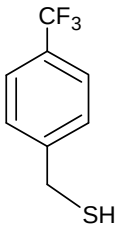
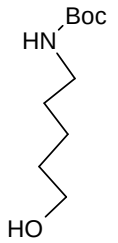
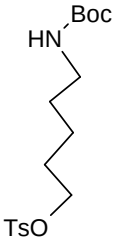
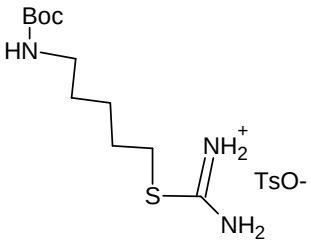
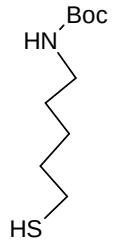
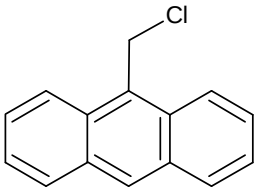
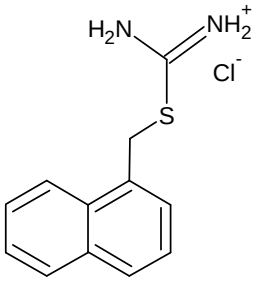
In einem 250 ml Einhalsrundkolben wurden 1,4216 g 9-Anthracencarbaldehyd in 100 ml THF:EtOH 1:1 (V/V) gelöst. Unter Rühren bei RT wurden nun portionsweise 260,8 mg Natriumborhydrid hinzugegeben, wonach noch 2,5 h bei RT weitergerührt wurde..
DC KG 60 Octan:Ethylacetat 7:3 (V/V) R_f(Aldehyd)=0,56 R_f(Alkohol)=0,33
Die Reaktionsmischung wurde dann mit 25 ml Wasser verdünnt und langsam wurden tropfenweise 3,0 ml Salzsäure w(HCl)=37% hinzugetropft, wobei es zu einer recht stürmischen Wasserstoffentwicklung durch saure Zersetzung überschüssigen Natriumborhydrids kam. Die gequenchte Reaktionslösung wurde nun am Rotationsverdampfer auf ca. 45 ml Restvolumen eingeengt, wobei ein grauhellgrünlichgelber Feststoff ausfiel. Dazu wurden jetzt 100 ml Ethylacetat gegossen, wobei sich wieder alles löste. Die organische Phase wurde im Scheidetrichter mit 1*100 ml Wasser und 1*100 ml $NaHCO_{3\ (aq,\ gesättigt)}$ ausgeschüttelt.
Die organische Phase wurde nun über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockene einrotiert. Es wurden als Ausbeute 1,3530 g (94 %) hellgraugelbes Pulver bzw. feine Plättchen von schwachem Geruch erhalten.
Smp.: 145°C

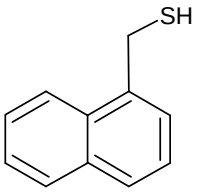
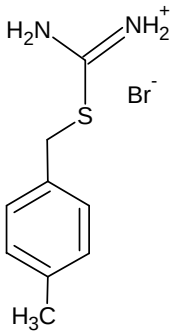
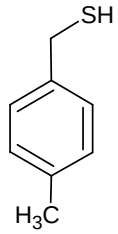
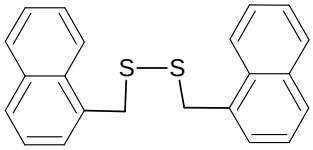
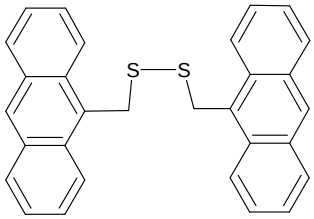
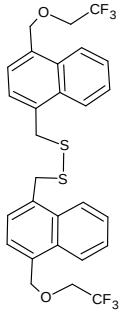
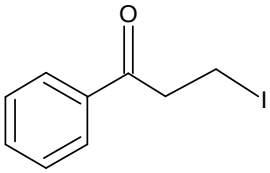
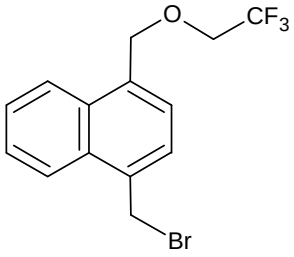
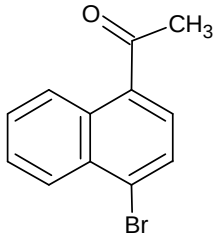
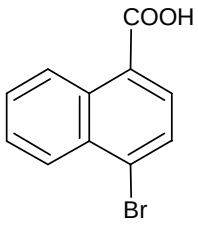
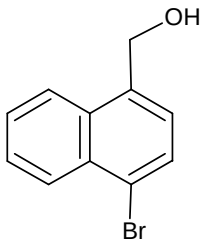
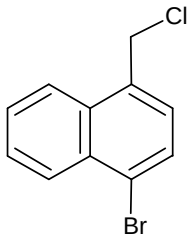
^{1}H-NMR (DMSO-d6 , 600 MHz) : δ= 5.41 (t, 1H, $CH_2O\mathbf{H}$, J=5.4 Hz) , 5.50 (d, 2H, $C\mathbf{H}_2OH$, J=4.8 Hz) , 7.52 (t, 2H, 2*$C\mathbf{H}^{2,7}$, J=7.2 Hz) , 7.59 (ddd, 2H, 2*$C\mathbf{H}^{3,6}$, $^{3}J_{HH}$=9.0 Hz , $^{3}J_{HH}$=6.9 Hz , $^{4}J_{HH}$=1.5 Hz) , 8.08 (d, 2H, 2*$C\mathbf{H}^{4,5}$, J=8.4 Hz) , 8.51 (d, 2H, 2*$C\mathbf{H}^{1,8}$, J=9.0 Hz) , 8.55 (s, 1H, $C\mathbf{H}^{10}$)

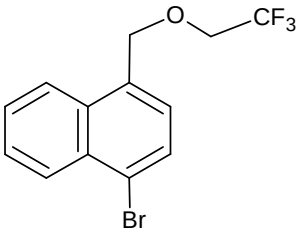
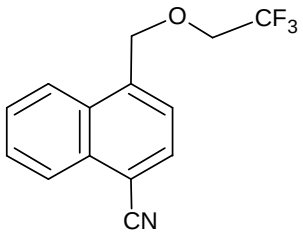
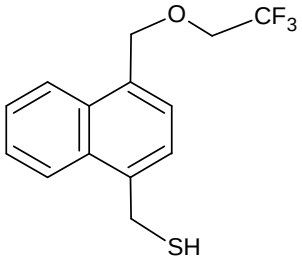
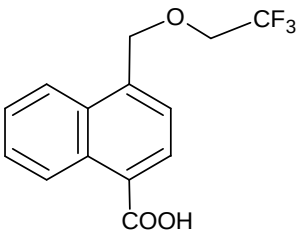
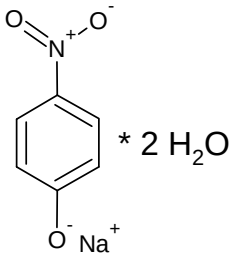
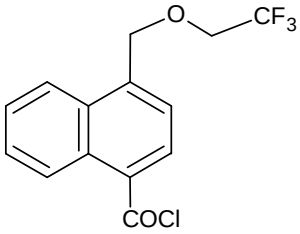
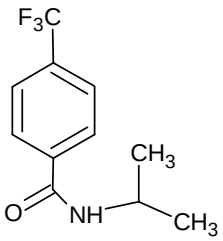
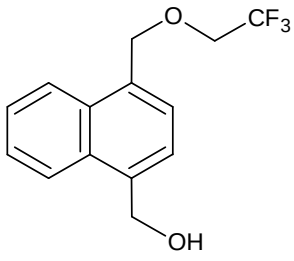
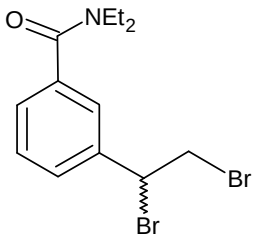
^{13}C-NMR (DMSO-d6 , 150 MHz) : δ= 55.3 ($\mathbf{C}H_2OH$) , 124.8/125.0/125.7/127.0/128.7/129.8/131.0/132.9 (2*$\mathbf{4}$*$\mathbf{C}H^{1,2,3,4,5,6,7,8}$+$\mathbf{1}$*$\mathbf{C}H^{10}$+ 2*$\mathbf{2}$*$C^{4a,8a,9a,10a}$, $\mathbf{1}$*$\mathbf{C}CH_2OH$)

ATR-IR (cm^{-1}) : 572, 604, 647, 698, 731, 761, 790, 844, 860, 881, 909, 976, 1044, 1156, 1179, 1257, 1304, 1338, 1405, 1440, 1475, 1504, 1524, 1579, 1621, 1646, 1692, 1733, 1768, 1811, 1839, 1923, 1942, 1961, 2010, 2030, 2045, 2707, 2855, 2914, 2953, 3019, 3044, 3418

A3. Substanzstrukturverzeichnis

 **(1)** **A 2.1.**	 **(2)** **A 2.6.**	 **(3)** **A 2.7.**
 **(4)** **A 2.2.**	 **(5)** **A 2.3.**	 **(6)** **A 2.4.**
 **(7)** **A 2.9.**	 **(8)** **A 2.10.**	 **(9)** **A 2.11.**
 **(10)** **A 2.12.**	 **(11)** **A 2.5.**	 **(12)** **A 2.13.**

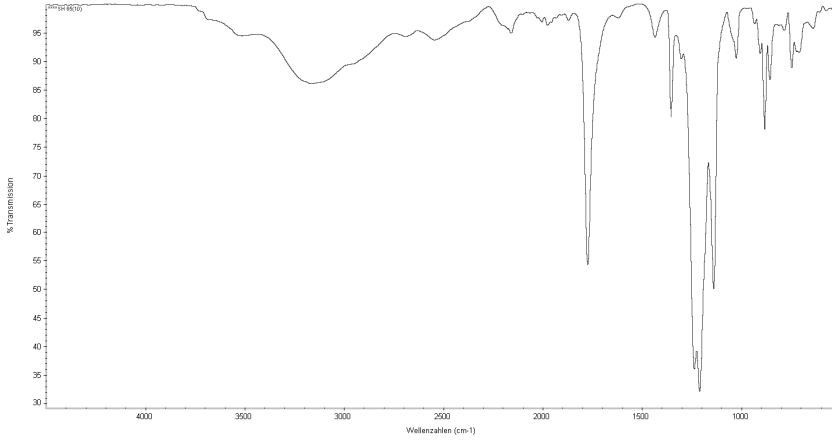
 **(13)** **A 2.14.**	 **(14)** **A 2.16.**	 **(15)** **A 2.17.**
 **(16)** **A 2.15.**	 **(17)** **A 2.8.**	 **(18)** **A 2.18.**
 **(19)** **A 2.19.**	 **(20)** **A 2.20.**	 **(21)** **A 2.21.**
 **(22)** **A 2.22.**	 **(23)** **A 2.23.**	 **(24)** **A 2.24.**

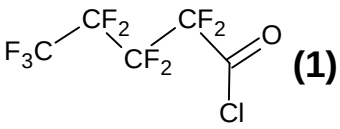
		
(25)	**(26)**	**(27)**
A 2.25.	**A 2.26.**	**A 2.27.**
		
(28)	**(29)**	**(30)**
A 2.28.	**A 2.29.**	**A 2.30.**
		
(31)	**(32)**	**(33)**
A 2.31.	**A 2.32.**	**A 2.33.**
		
(34)	**(35)**	
A 2.34.	**A 2.35.**	

A4. Summenformelverzeichnis

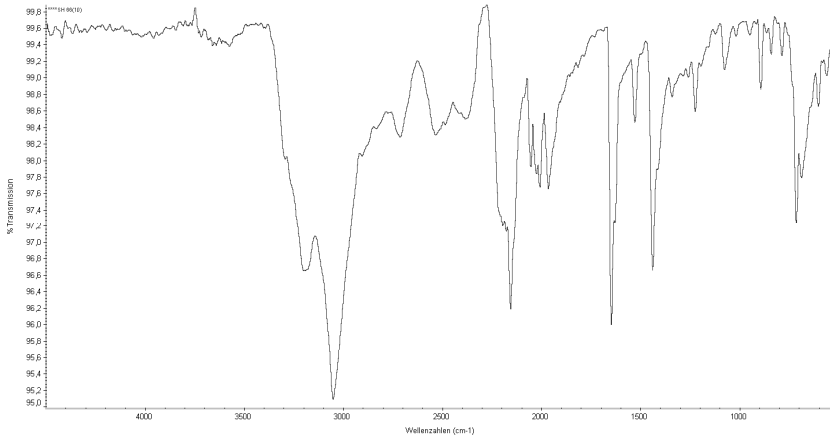
Summenformel	Synthese in Kapitel	Strukturnummer
C_5ClF_9O	A 2.1.	**(1)**
$C_6H_8NNaO_5$	A 2.29.	**(29)**
$C_6ClF_{11}O$	A 2.2.	**(4)**
$C_8H_7F_3S$	A 2.4.	**(6)**
$C_8H_{10}S$	A 2.17.	**(15)**
C_9H_9IO	A 2.19.	**(19)**
$C_9H_{10}BrF_3N_2S$	A 2.3.	**(5)**
$C_9H_{13}BrN_2S$	A 2.16.	**(14)**
$C_{10}H_{21}NO_2S$	A 2.12.	**(10)**
$C_{10}H_{21}NO_3$	A 2.9.	**(7)**
$C_{11}H_7BrO_2$	A 2.22.	**(22)**
$C_{11}H_8BrCl$	A 2.24.	**(24)**
$C_{11}H_9BrO$	A 2.23.	**(23)**
$C_{11}H_{10}S$	A 2.14.	**(13)**
$C_{11}H_{12}F_3NO$	A 2.31.	**(31)**
$C_{12}H_9BrO$	A 2.21.	**(21)**
$C_{12}H_{13}ClN_2S$	A 2.13.	**(12)**
$C_{13}H_{10}BrF_3O$	A 2.25.	**(25)**
$C_{13}H_{17}NO$	A 2.33.	**(33)**
$C_{13}H_{17}Br_2NO$	A 2.34.	**(34)**
$C_{14}H_{10}F_3NO$	A 2.26.	**(26)**
$C_{14}H_{10}ClF_3O_2$	A 2.30.	**(30)**
$C_{14}H_{11}F_3O_3$	A 2.28.	**(28)**
$C_{14}H_{12}BrF_3O$	A 2.20.	**(20)**
$C_{14}H_{13}F_3OS$	A 2.27.	**(27)**
$C_{14}H_{13}F_3O_2$	A 2.32.	**(32)**
$C_{15}H_{11}Cl$	A 2.5.	**(11)**
$C_{15}H_{12}O$	A 2.35.	**(35)**
$C_{15}H_{12}S$	A 2.7.	**(3)**
$C_{16}H_{15}ClN_2S$	A 2.6.	**(2)**
$C_{17}H_{27}NO_5S$	A 2.10.	**(8)**
$C_{18}H_{31}N_3O_5S_2$	A 2.11.	**(9)**
$C_{22}H_{18}S_2$	A 2.15.	**(16)**
$C_{28}H_{24}F_6O_2S_2$	A 2.18.	**(18)**
$C_{30}H_{22}S_2$	A 2.8.	**(17)**

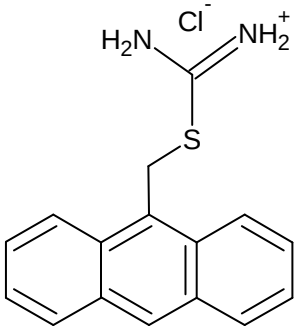
A5. ATR-IR Spektrengrafiken



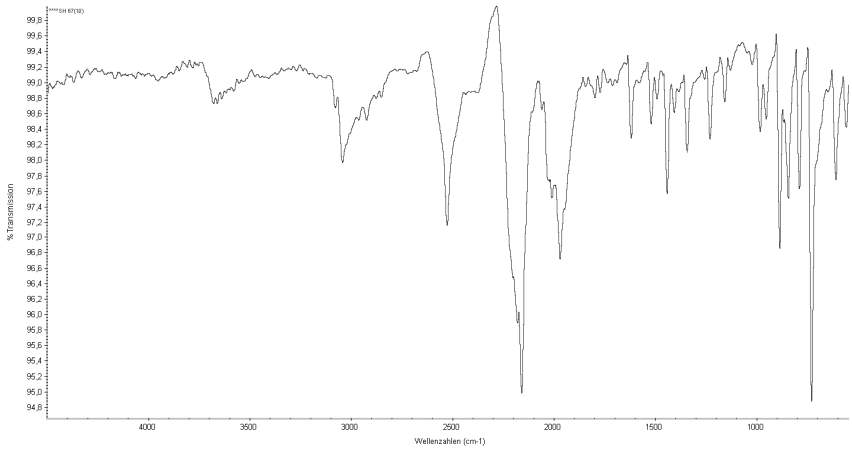


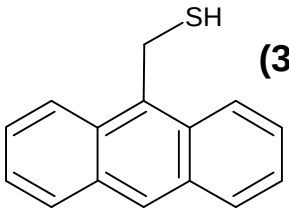
(1)



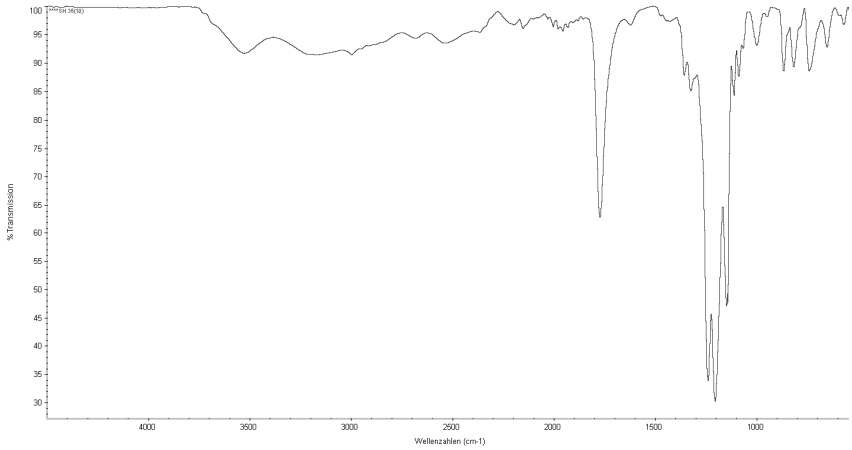


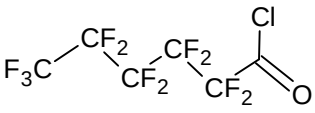
(2)



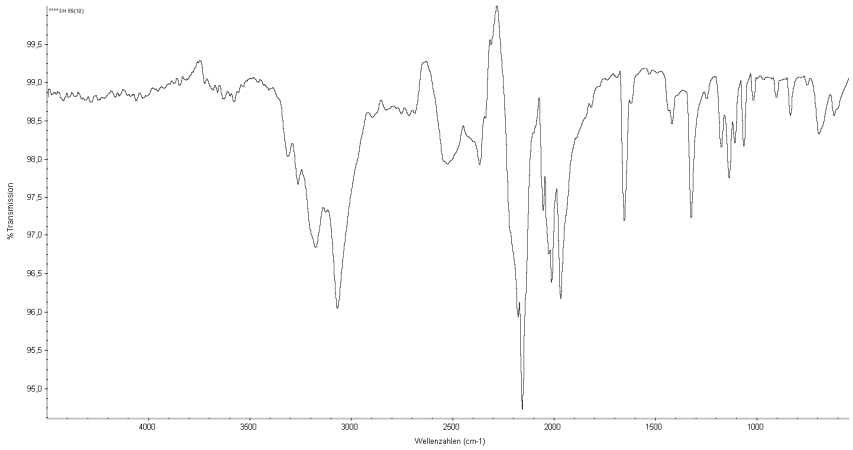


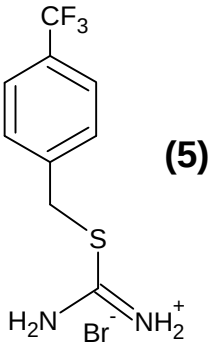
(3)



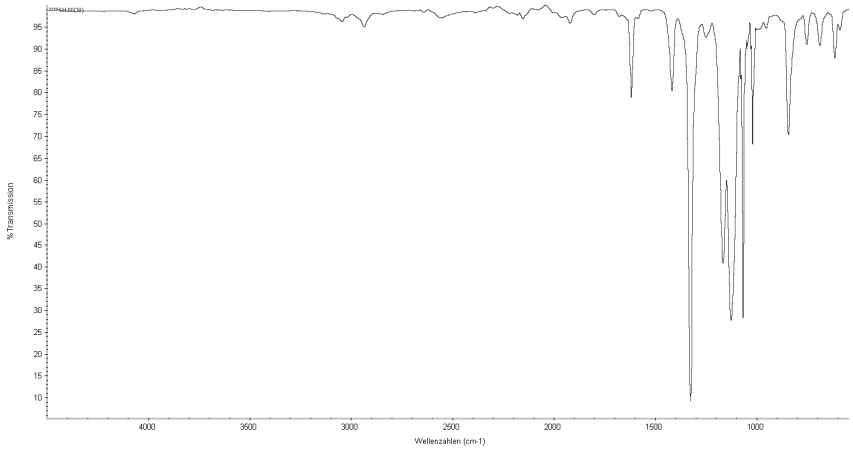


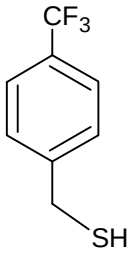
(4)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

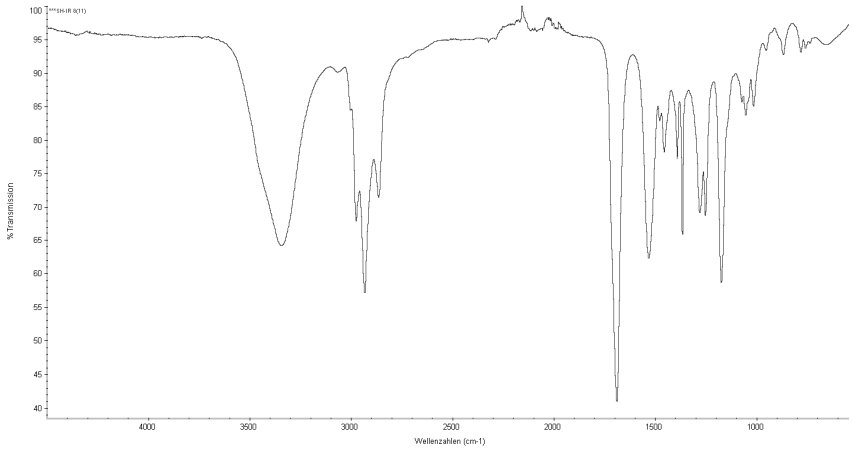

CF3
S
H2N
Br-
NH2+

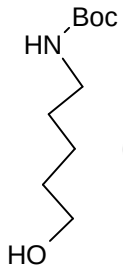
(5)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

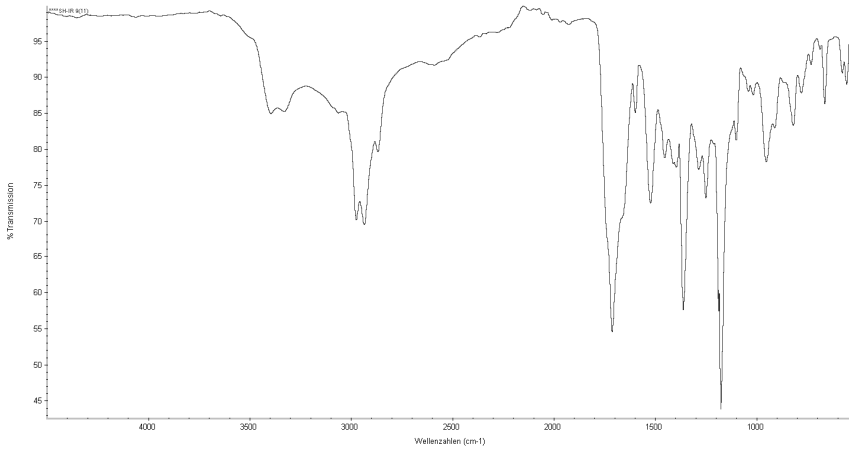

CF3
SH

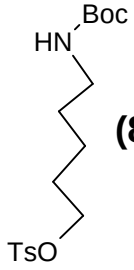
(6)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

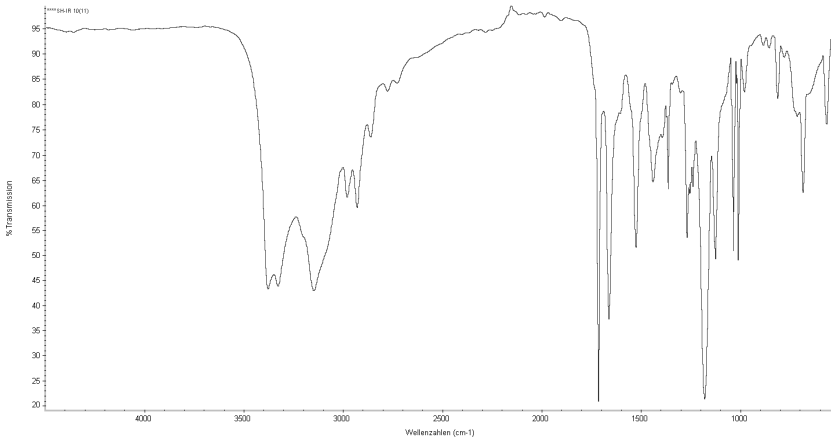

Boc
HN
HO

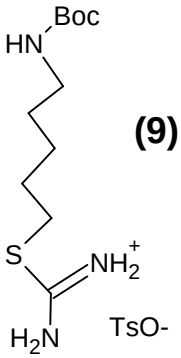
(7)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

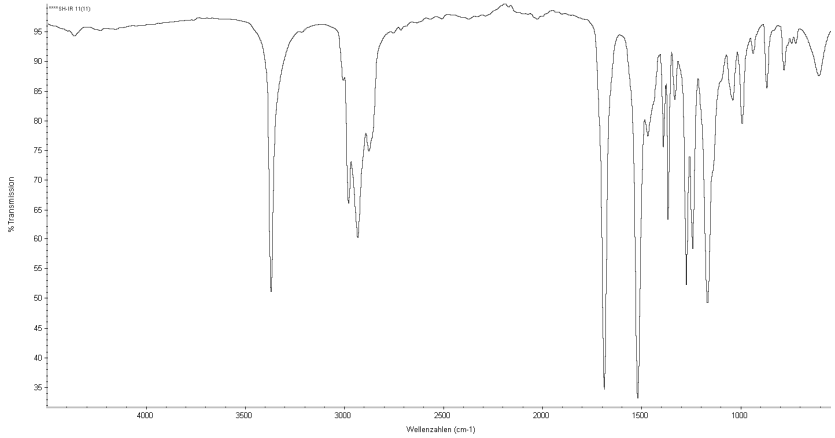

Boc
HN
TsO

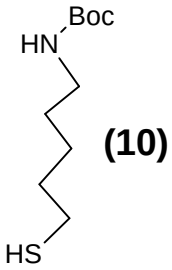
(8)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

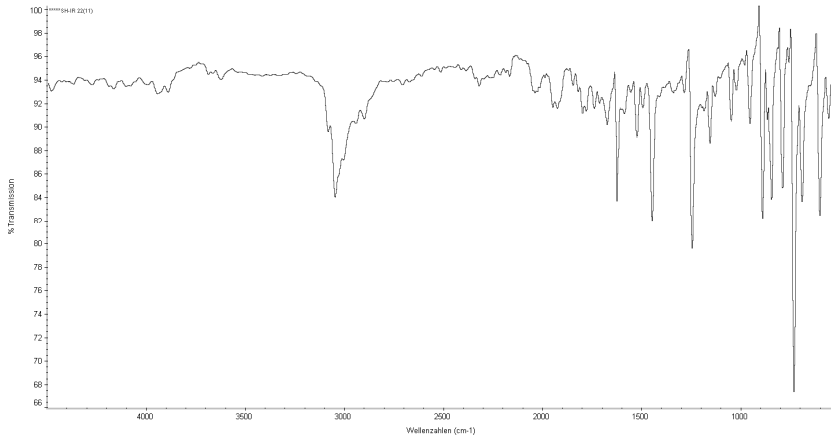

Boc
HN
S
NH2+
H2N
TsO-

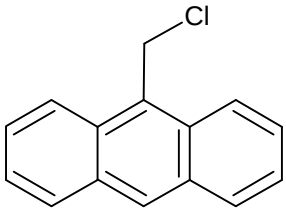
(9)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

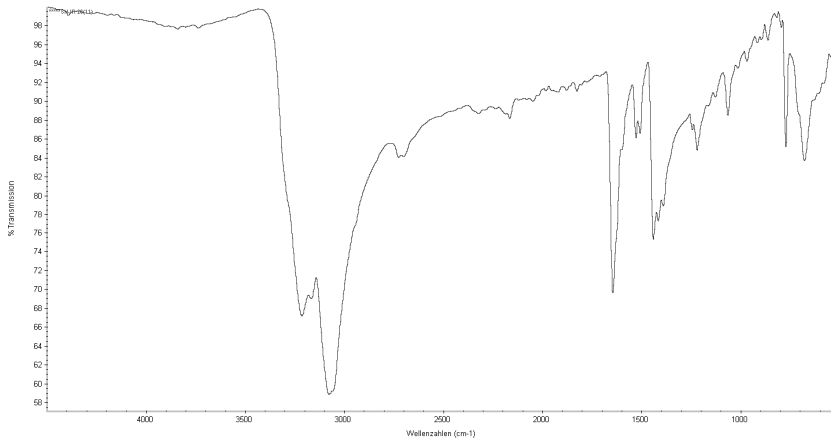

Boc
HN
HS

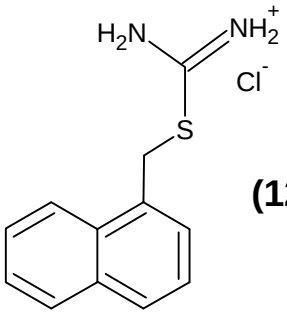
(10)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

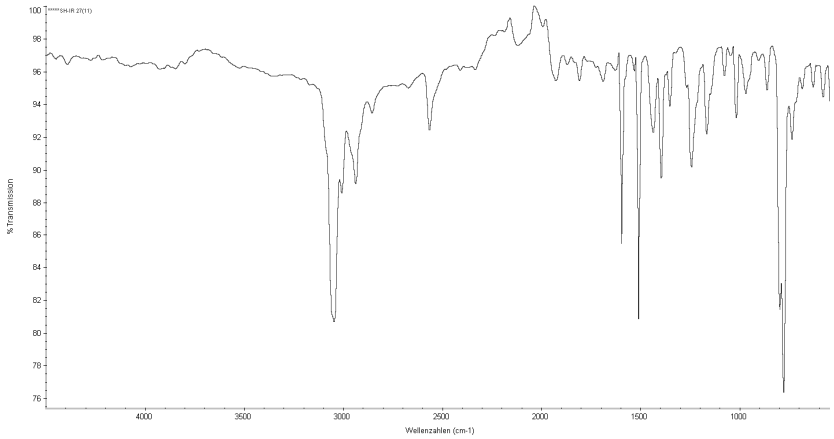

Cl

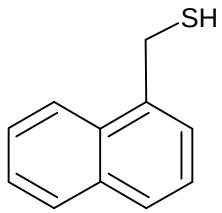
(11)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

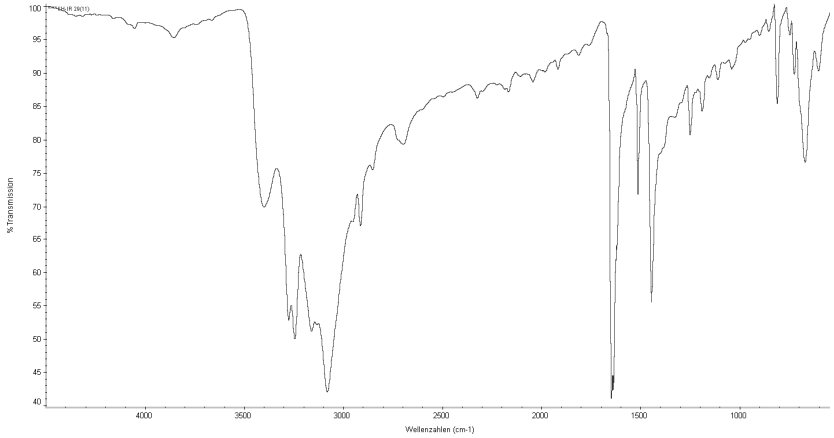

H2N
NH2+
Cl-
S

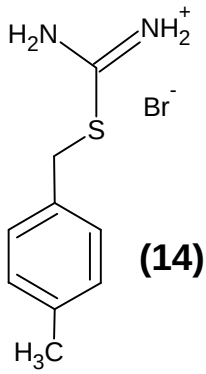
(12)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

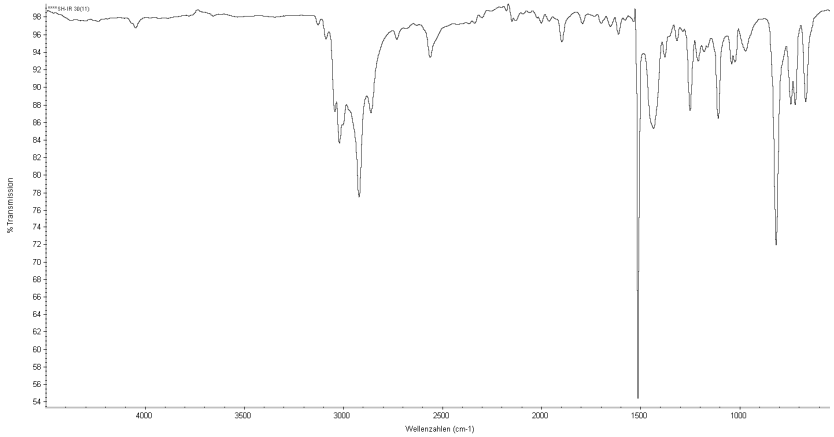

SH

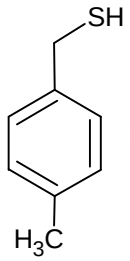
(13)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

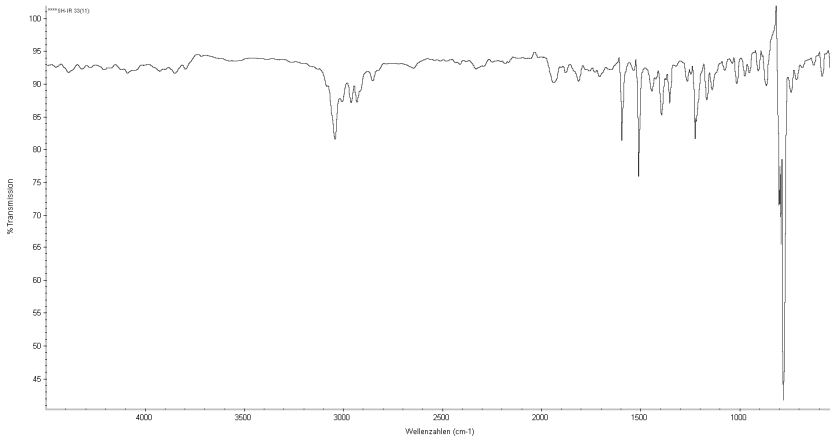

H2N
NH2+
Br-
S
H3C

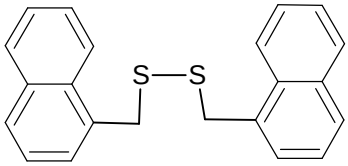
(14)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

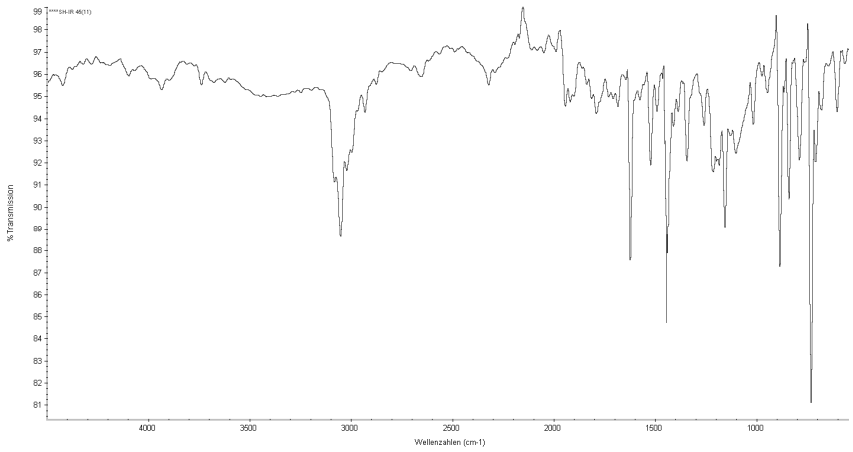

SH
H3C

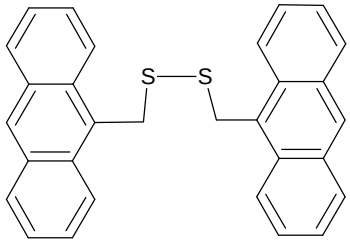
(15)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

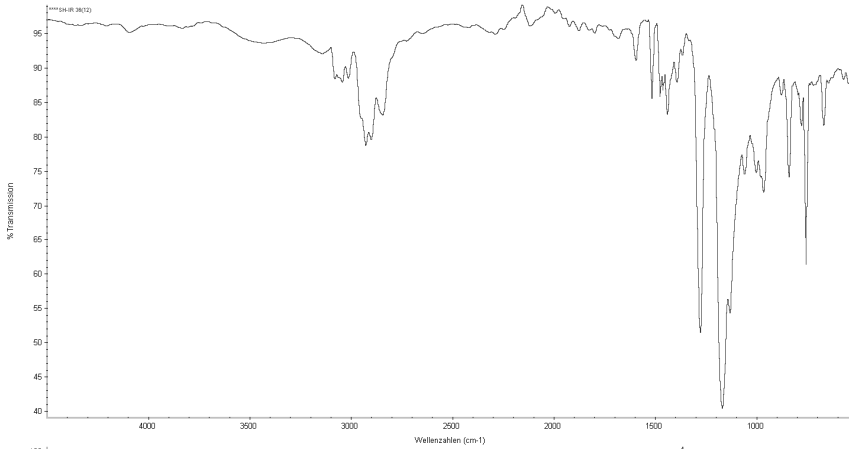

S
S

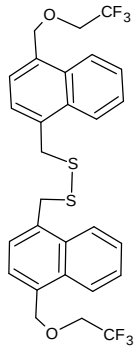
(16)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

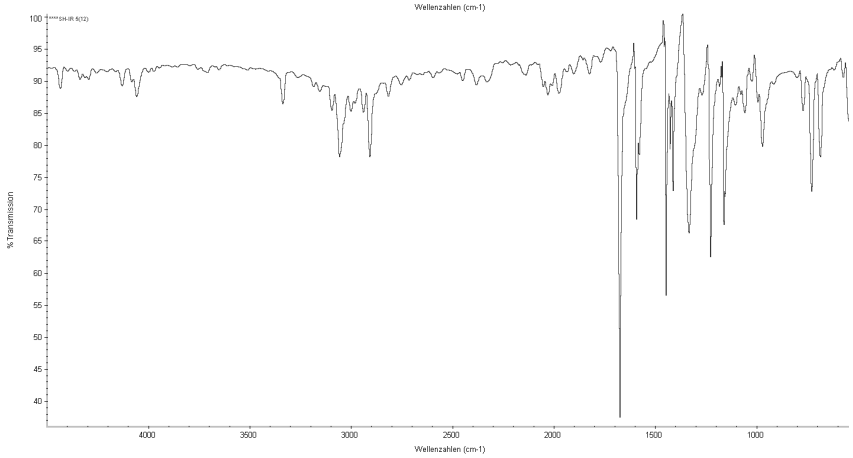

S
S

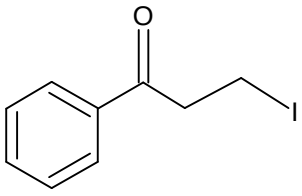
(17)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

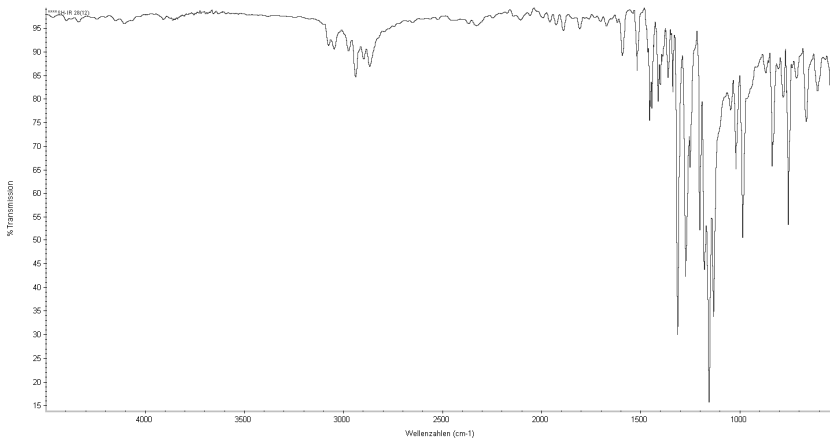

O
CF3
S
S
O
CF3

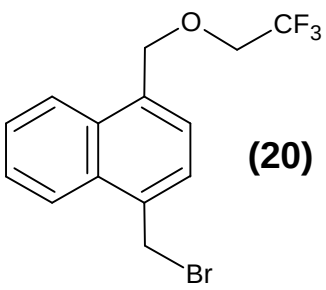
(18)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

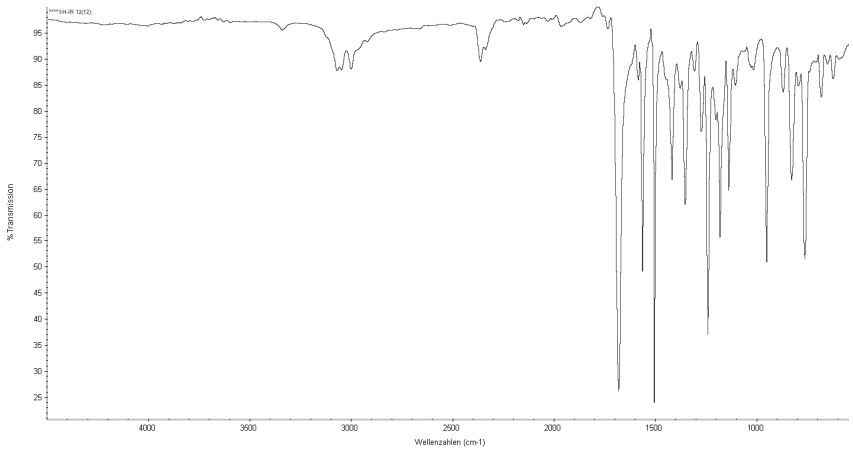

O
I

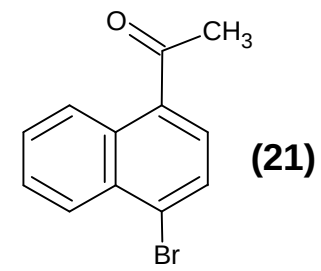
(19)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

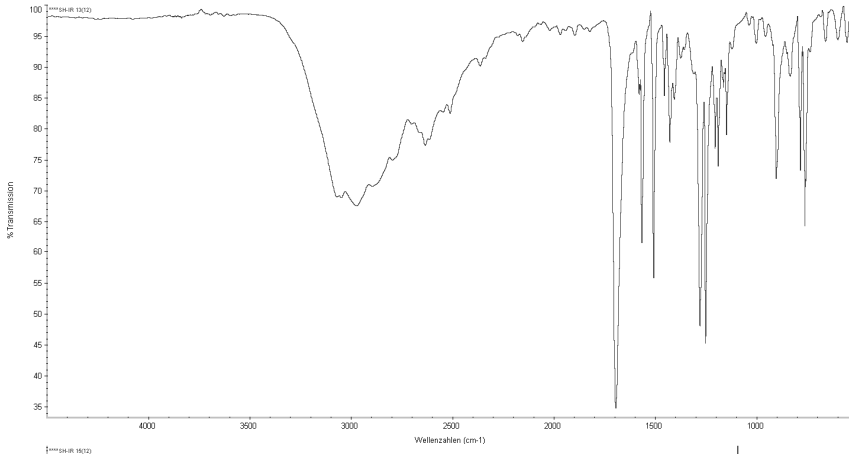

O
CF3
Br

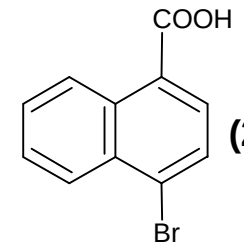
(20)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

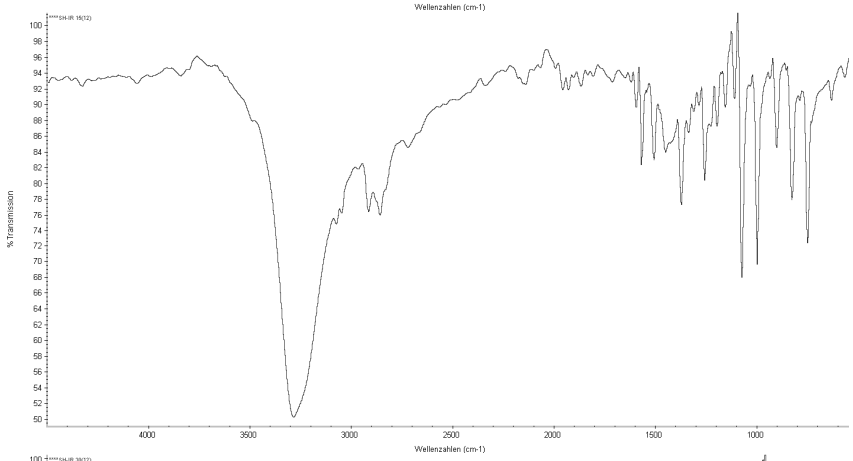

O
CH3
Br

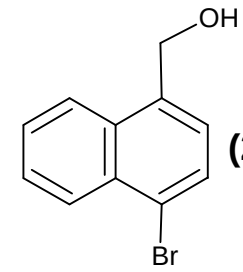
(21)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

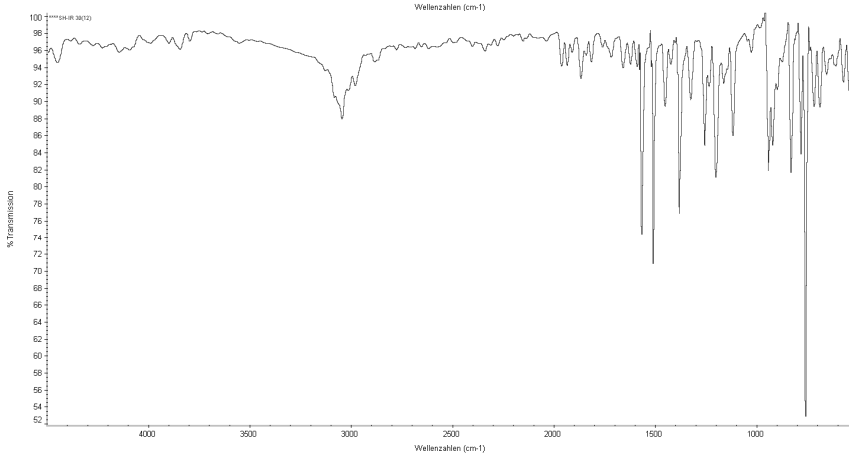

COOH
Br

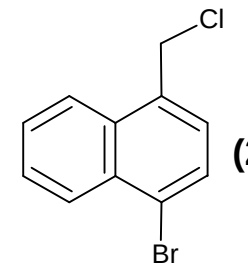
(22)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

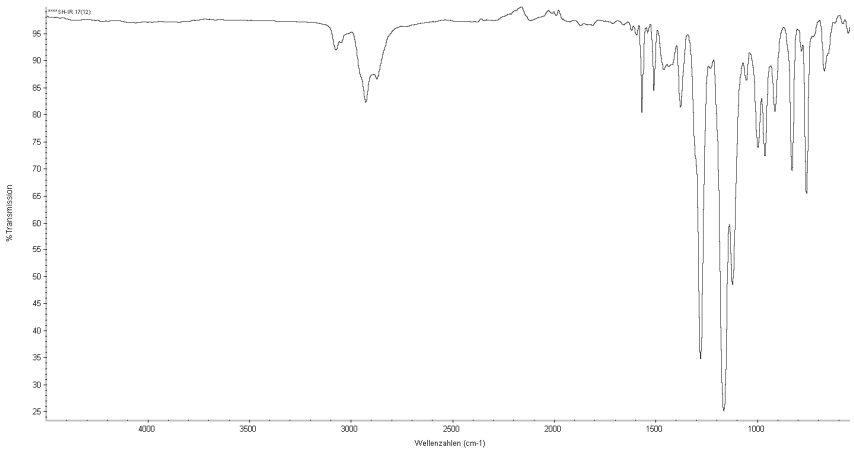

OH
Br

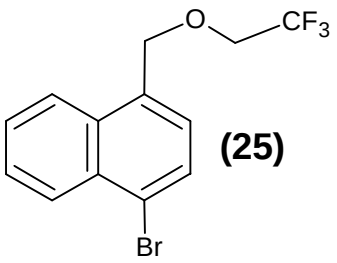
(23)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

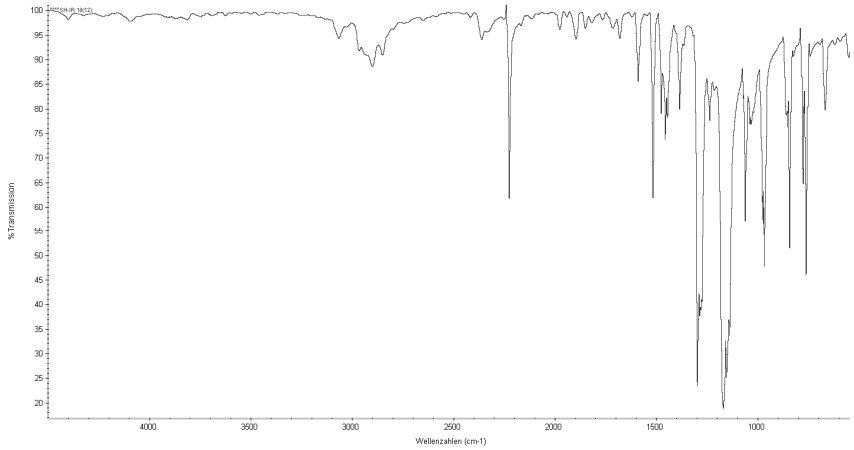

Cl
Br

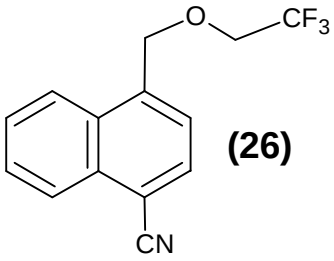
(24)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

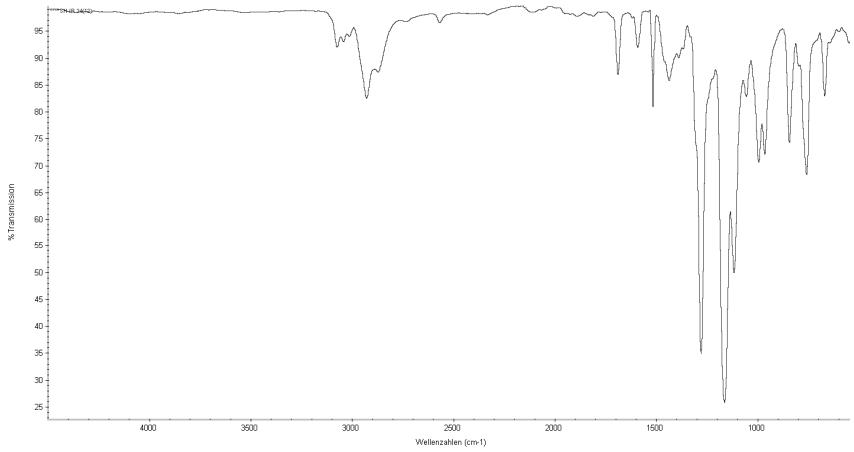

O
CF3
Br

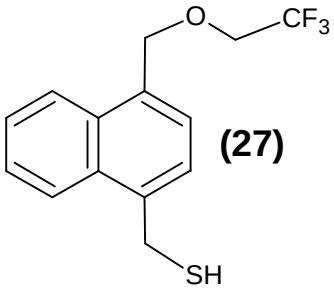
(25)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

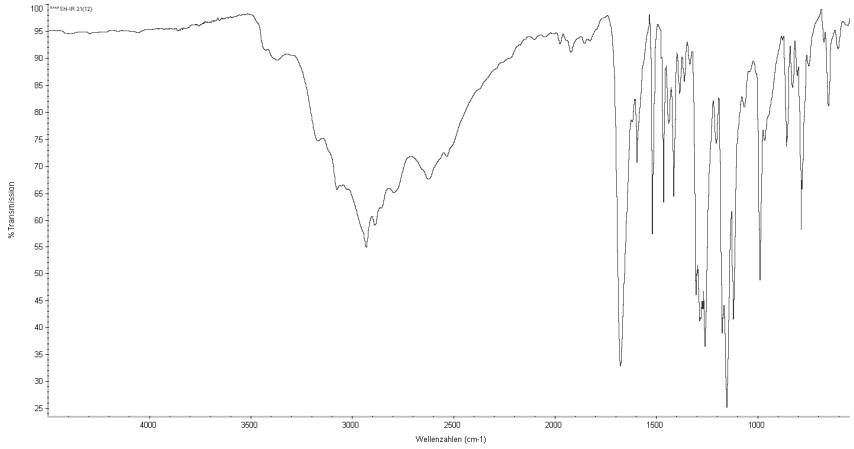

O
CF3
CN

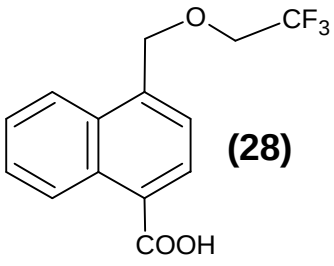
(26)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

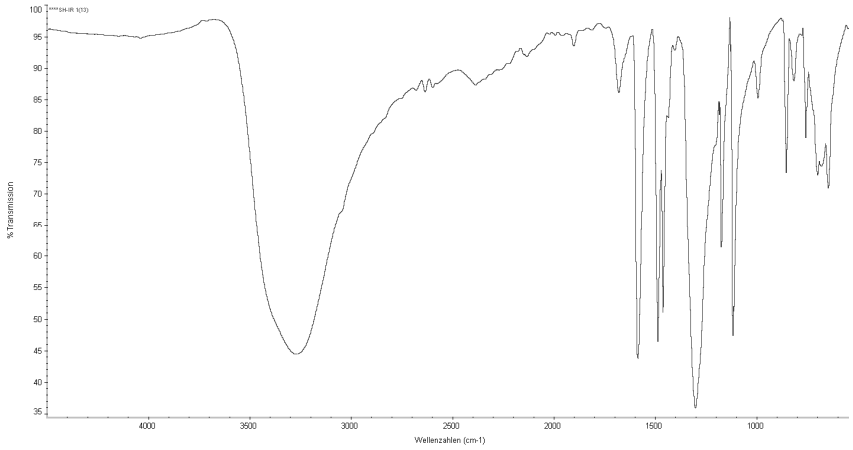

O
CF3
SH

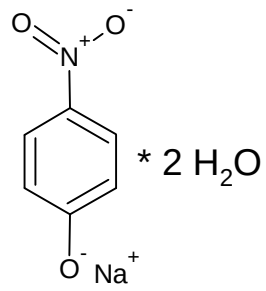
(27)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

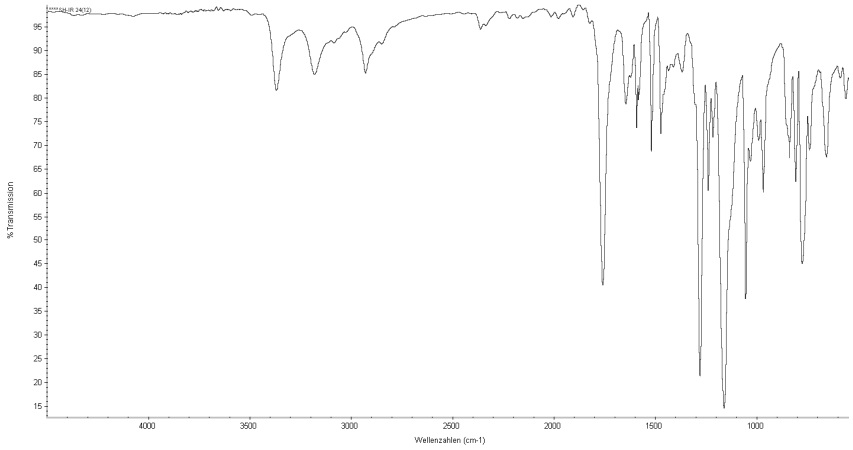

O
CF3
COOH

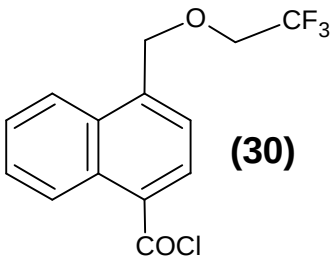
(28)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

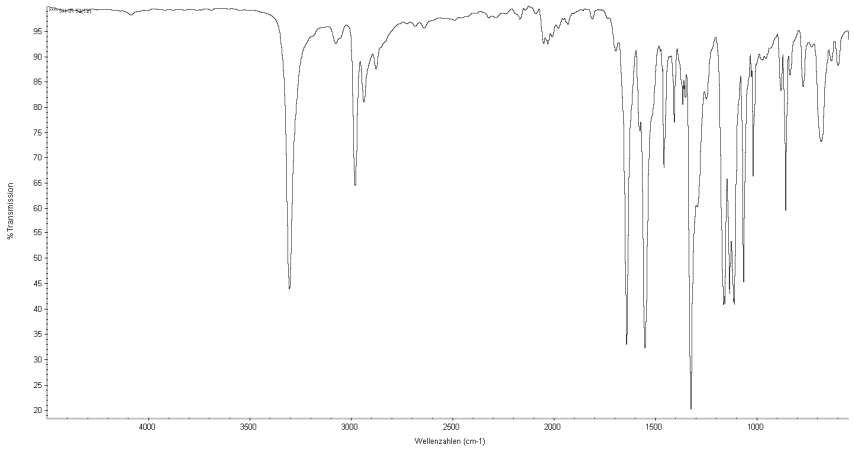

O
N
O
* 2 H2O
O Na

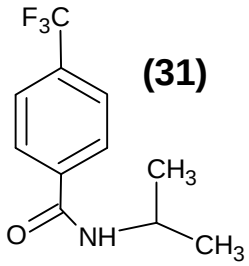
(29)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

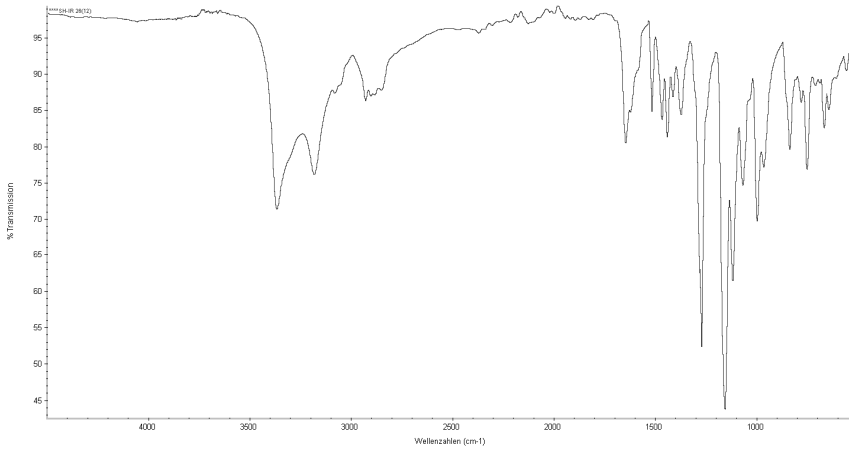

O
CF3
COCl

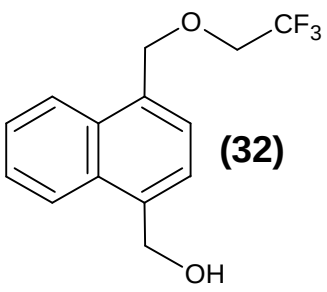
(30)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

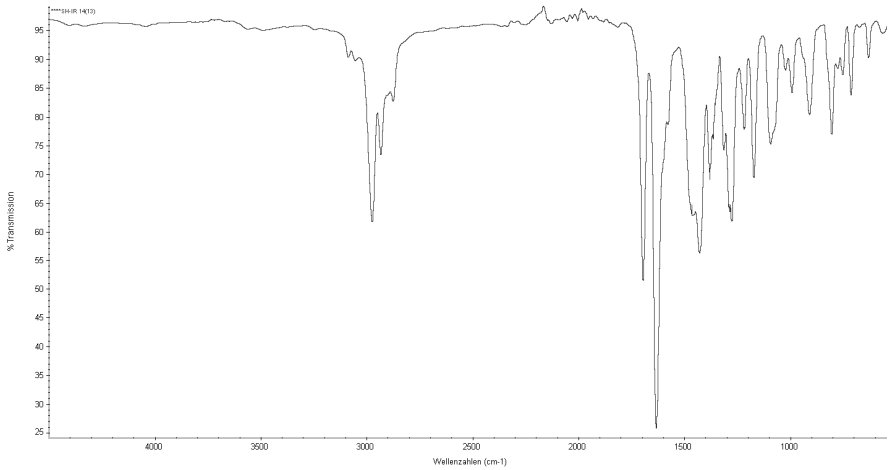

F3C
O
NH
CH3
CH3

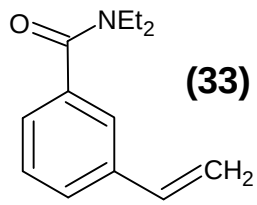
(31)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

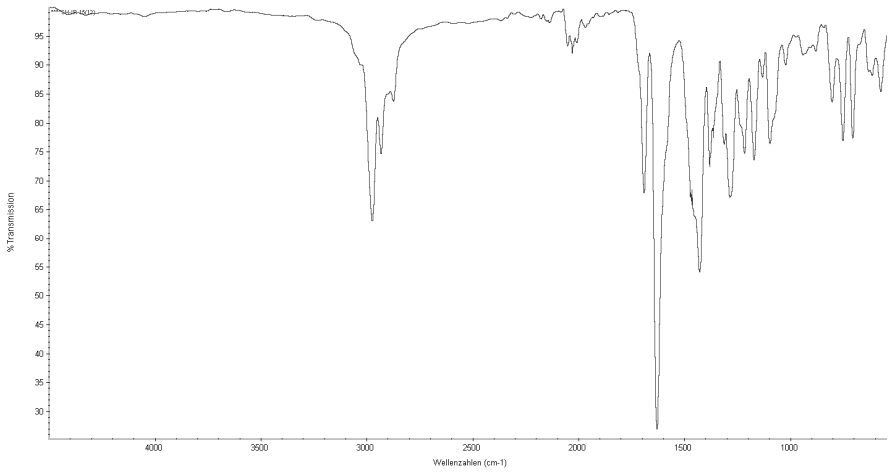

O
CF3
OH

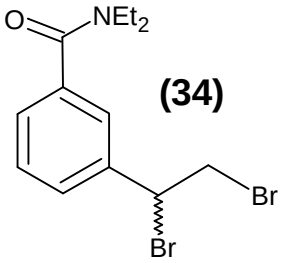
(32)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)

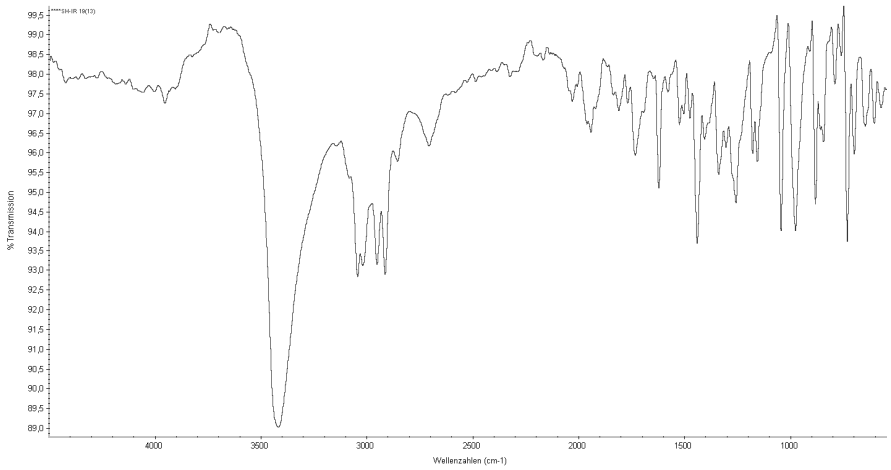

O
NEt2
CH2

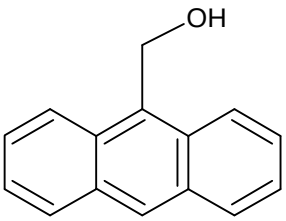
(33)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)


O
NEt2
Br
Br

(34)


% Transmission
Wellenzahlen (cm-1)


OH

(35)

A6. Publikationen aus dieser Dissertation

Publikationen in Journalen

- „Plasma chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules“
  J. F. Friedrich, S. Wettmarshausen, S. Hanelt, R. Mach, R. Mix, E. B. Zeynalov, A. Meyer-Plath, *Carbon* , **2010**, *48(13)*, 3884-3894

- „Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration“
  S. Hanelt, G. Orts-Gil, J. F. Friedrich, A. Meyer-Plath, *Carbon* , **2011**, *49(9)*, 2978-2988

- „Study of Lewis acid catalyzed chemical bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes“
  S. Hanelt, J. F. Friedrich, G. Orts-Gil, A. Meyer-Plath, *Carbon* , **2012**, *50(3)*, 1373-1385

- „UV spectrometric indirect analysis of brominated MWCNTs with UV active thiols and an alkene – reaction kinetics, quantification and differentiation of adsorbed bromine and oxygen“
  S. Hanelt, J. F. Friedrich, A. Meyer-Plath, *Materials* , **2013**, *6(8)*, 3035-3063

Poster-Publikationen

- „Systematic study of Lewis acid-catalyzed bromination and bromoalkylation of multi-walled carbon nanotubes“
  S. Hanelt, J. F. Friedrich, A. Meyer-Plath , *ChemOnTubes* Arcachon (Frankreich) , **11.4.-15.4.2010**

- „Solid state NMR study of multiwalled carbon nanotubes“
  A. Huber, S. Hanelt, A. Meyer-Plath, C. Jäger , *GDCh Fachgruppentagung „Magnetische Resonanzspektroskopie“*, Münster,
  20.9.-23.9.2010

- „Comparison of XPS and solid state ^{19}F-NMR measurements of derivatized oxidized MWCNTs“
  R. Illgen, A. Huber, S. Hanelt, C. Jäger, W. Unger, A. Meyer-Plath, *Berliner Chemie Symposium (Humboldt Universität Berlin)*, Berlin ,
  7.4.2011

- „UV spectroscopic indirect analysis of functional groups on derivatized MWCNTs – quantification and reaction kinetics“
  S. Hanelt, J. F. Friedrich, A. Meyer-Plath , *CARBON 2012* Krakau (Polen) ,
  17.6.-22.6.2012

Lebenslauf

Name:	Sven Hanelt
Geburtsdatum:	07.08.1979
Geburtsort:	Berlin
Familienstand:	Ledig
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Akad. Titel :	Dipl. Chem. Dr. rer. nat.
Wohnort:	Beerbaumstraße 15 , 13125 Berlin
	Telefon : 0151-23860339 (Privat)
	e-mail Privat: SvenHanelt@web.de

Beruflicher Werdegang

03.2012 - **Arbeitssuchend**

10.2008 - 02.2012 **Promotionsstudium zum Dr. rer. nat. an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin** (Fachgruppe 6.6 vormals 6.5) unter der Leitung von Prof. Dr. M. H. Wagner (TU Berlin, Fakultät III)
Thema: „*Qualitative und quantitative Analyse von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren*“ im Rahmen des vom BMBF finanzierten bundesweiten Projektes „Innovationsallianz Carbonnanotubes INNO.CNT“ im Teilprojekt „CarboSafe“

05.2008 - 09.2008 **Arbeitssuchend**

02.2008 - 04.2008 **Wiss. Mitarbeiter AK Prof. Linker Inst. f. Chemie Uni Potsdam** , präparative organische Synthesechemie : „ *Photooxygenierung durch Singulett-O_2 von 1,2-Dialkylcyclohexa-2,5-Dien-1-Carbonsäuren und weitere Umsetzung*“

10.2007 - 01.2008 **Wiss. Mitarbeiter AK Prof. Liebscher Inst. f. Chemie HU Berlin**, präparative organische Synthesechemie : „*Ionische Flüssigkeiten (task specific) durch N-Alkylierung von 1,2,3-Triazolen und deren Synthese*“

10.2002 - 09.2007 **Chemie-Diplomstudium an der Humboldt-Universität zu Berlin,** Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Chemie
Diplomthema (AK Prof. Liebscher, organische Chemie): „*Versuche zur Synthese von geschützten und ungeschützten α-Guanidinocarbonsäurederivaten und deren Kondensationskupplung zu α-N-(α-Guanidinoacyl)-Guanidinocarbonsäurederivaten*“

06.2002 - 09.2002 **Reinigungshilfskraft auf 400€-Basis**
(BGB Ges. Scharmützelsee , Siegfriedstr.184 Berlin-Lichtenberg)

08.2001- 05.2002	**Zivildienst** im Seniorenwohnhaus Mollwitzstr. 8-10 in Berlin-Charlottenburg
09.1998 - 07.2001	**Berufsausbildung zum Chemielaboranten** im Berufsbildungszentrum (BBZ)-Chemie Berlin Adlershof und im Lise-Meitner-OSZ (Berufsschule)

Fachliche Qualifikationen

Bisher selbst angewandte Analysetechniken / Spezielle Arbeitstechniken

FT-IR, Titration/Potentiometrie, GC / GC-MS, Synthese unter Inertbedingungen / Schutzgastechnik, UV/VIS

Nur selbst ausgewertete Analysemethoden / Analyseergebnisse

1D/2D-^{1}H / ^{13}C-NMR, Elementaranalyse, HPLC-MS, HR-MS, XPS, TEM, Raman

Schulbildung

Schulausbildung:	09.1984-07.1991 : Elbe-Grundschule in Berlin-Neukölln 09.1991-06.1998 : Ernst-Abbe-Gymnasium in Berlin-Neukölln
Schulabschluß:	Abitur (Juni 1998) , Note : 1,9
Sprachkenntnisse:	Englisch (Klasse 5 bis 13) Französisch (Klasse 7 bis 10) Latein (Klasse 9 bis 13)