

# Separation von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte  
DISSERTATION  
von

Dipl.-Chem. Stefanie Klumpp

aus  
Bühl (Baden),  
Deutschland

KIT-Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky  
Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes  
Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster  
Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015



Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2011 bis Juli 2015 am Institut für Physikalische Chemie in der Abteilung Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Manfred M. Kappes durchgeführt.

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst habe, dass die verwendeten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die aus anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, entsprechend kenntlich gemacht wurden.

Karlsruhe, 17. Juni 2015

---

(Stefanie Klumpp)



Success is not final, failure is not fatal:  
it is the courage to continue that counts.

Winston Churchill



# Zusammenfassung

Kohlenstoffnanoröhren besitzen interessante Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind abhängig vom Durchmesser und der Struktur der Nanoröhren, welche durch das Indexpaar  $(n, m)$  der zugehörigen Graphenschicht eindeutig beschrieben werden kann. Zur optimalen Verwendung sollten die einzelnen Typen, aus denen die Kohlenstoffnanoröhren nach den herkömmlichen Synthesen bestehen, separiert vorliegen.

In dieser Arbeit wurden zur Separation einerseits Polymere, die auf ihre Dispergierfähigkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren untersucht wurden und andererseits die Flüssigchromatographie eingesetzt.

Bei den Polymeren handelt es sich um in der Arbeitsgruppe Barner-Kowollik synthetisierte Fluorenyl-Derivate, welche mit sich selbst, mit Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen polymerisiert wurden. Die Verknüpfung der Bausteine erfolgte über Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition, Aza-Wittig-Kupplung und Sonogashira-Kreuzkupplung, so dass Triazolyl-, Azomethinyl- beziehungsweise Ethinyl-Verbrückungen generiert wurden. Die Polymere wurden mit Kohlenstoffnanoröhren in Toluol dispergiert und anschließend wurden Absorptionsspektren und Photolumineszenz-Karten aufgenommen. Diese wurden verwendet um zu zeigen, ob die Polymere die Nanoröhren solubilisieren konnten und wie selektiv diese Solubilisierung war. Die experimentellen Daten wurden durch Moleküldynamik-Simulationen bestätigt, welche in der Arbeitsgruppe Wenzel durchgeführt wurden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Auftrennung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Flüssigchromatographie. Die flüssigchromatographische Separation erfolgte in präparativen Maßstab über Änderung der Tensid-Konzentration beziehungsweise über Änderung der Säulentemperatur. Bei den Experimentreihen über Konzentrations- und Temperaturkontrolle wurde Sephacryl-Gel S-200 verwendet, welches normalerweise klassisch als Größenausschlussgel genutzt wird aber unter den gegebenen Bedingungen mit Kohlenstoffnanoröhren in nicht-klassischer Art Einsatz findet. Die nicht-klassische Separation wird als non-SEC bezeichnet.

Um die flüssigchromatographische Trennung unter Verwendung des Sephacryl-Gels zu verbessern und Hinweise auf den Mechanismus zu erhalten, wurde das Gel chemisch

modifiziert. Die Gelfunktionalisierung erfolgte durch Steglich-Veresterung der Alkohol-Funktionalitäten des Gels mit der Säuregruppe von Cholsäure. Es wurden zwei Gele mit unterschiedlichen Porengrößen chemisch verändert und im Vergleich zu den unbehandelten Gelen auf ihre Separationswirkung untersucht.



# Abstract

Carbon nanotubes exhibit interesting properties. These features depend on diameter and structure of nanotubes, which can be identified by the integers  $(n, m)$  of the appropriate graphene sheet. In order to generate ideal conditions for further usage the different types of carbon nanotubes should be separated according to these integers.

In the current thesis two different separation methods are investigated: polymer wrapping and liquid chromatography.

The fluorene-based polymers were polymerized in the group of Barner-Kowollik as homopolymer or copolymerized with monomers bearing biphenyl, stilbene or azobenzene groups. Copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition, Aza-Wittig and Sonogashira coupling were employed as synthetic conjugation methods to result in triazole, azomethine and ethynyl linkage. The polymers are dispersed with carbon nanotubes in toluene and characterized via absorption spectroscopy and photoluminescence-maps. These spectra are employed in order to investigate the ability of certain polymers to disperse the nanotubes and to estimate their selectivity. The experimentally observed data was supported by molecular dynamic simulations, which were done in the group of Wenzel.

The second part of the present thesis concerns the separation of carbon nanotubes by liquid chromatography. Liquid chromatographic based separation was investigated by varying the concentration of the surfactant and by changing the temperature of the column. Within these experimental series Sephacryl gel S-200 was employed, which is commonly known as a gel for size exclusion chromatography. Under the given conditions this gel interacts with carbon nanotubes in a non-SEC mode with unidentified mechanism.

In order to improve the liquid chromatographic separation and to achieve additional information about the mechanism, the gel was chemically modified. The gel functionalization was performed via a Steglich-type esterification between the alcohol groups of the gel and the carboxyl moieties of cholic acid. Two gels with different pore sizes have been employed for the modification. The separation of carbon nanotubes employing unmodified and modified gels was investigated and compared.



# Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| 1. Einleitung .....   | 1  |
| 2. Theoretische Grundlagen .....                                | 3  |
| 2.1. Kohlenstoffnanoröhren .....                                | 3  |
| 2.1.1. Struktur .....   | 3  |
| 2.1.2. Spektroskopische Eigenschaften .....                     | 7  |
| 2.1.3. Synthesemethoden .....                                   | 12 |
| 2.1.3.1. Laserverdampfung .....                                 | 12 |
| 2.1.3.2. Lichtbogen-Synthese .....                              | 13 |
| 2.1.3.3. Chemische Gasphasenabscheidung .....                   | 14 |
| 2.1.3.4. Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid-Disproportionierung ..... | 15 |
| 2.1.3.5. Weitere Methoden .....                                 | 16 |
| 2.2. Flüssigchromatographie .....                               | 17 |
| 2.2.1. Einführung .....   | 17 |
| 2.2.2. Separationsmethoden .....                                | 18 |
| 2.2.2.1. Adsorptionschromatographie .....                       | 18 |
| 2.2.2.2. Umkehrphasen-Chromatographie .....                     | 19 |
| 2.2.2.3. Ionenaustausch-Chromatographie .....                   | 19 |
| 2.2.2.4. Ionen-Chromatographie .....                            | 20 |
| 2.2.2.5. Ionenpaar-Chromatographie .....                        | 20 |
| 2.2.2.6. Affinitätschromatographie .....                        | 21 |
| 2.2.2.7. Größenausschlusschromatographie .....                  | 21 |
| 2.2.2.8. Reale Trennmechanismen .....                           | 23 |
| 2.2.3. Bestandteile und Aufbau eines LC-Systems .....           | 23 |
| 2.2.3.1. Detektoren .....                                       | 25 |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.4. Chromatogramme und ihre Aussagen .....   | 26 |
| 2.2.5. Tailing .....  | 27 |
| 2.2.6. Temperatureinfluss .....   | 28 |
| 3. Separation mit Hilfe von Polymeren in organischen<br>Lösungsmitteln .....  | 29 |
| 3.1. Einleitung .....   | 29 |
| 3.2. Polymere.....  | 30 |
| 3.2.1. Polymersynthesen.....  | 30 |
| 3.2.1.1. Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition .....   | 30 |
| 3.2.1.2. Aza-Wittig-Reaktion.....   | 32 |
| 3.2.1.3. Sonogashira-Kupplung .....   | 33 |
| 3.2.2. Bausteine und Strukturen .....   | 33 |
| 3.3. Behandlung der Nanoröhren mit Polymeren .....  | 36 |
| 3.3.1. Selektivität der Ethinyl-Polymere .....  | 36 |
| 3.3.2. Selektivität der Triazolyl-Polymere .....  | 38 |
| 3.3.3. Selektivität der Azomethinyl-Polymere .....  | 40 |
| 3.4. Bestätigung der Ergebnisse durch Molekül-dynamik-Simulationen .....  | 42 |
| 3.4.1. Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell .....   | 42 |
| 3.4.2. Modell-Näherungen.....   | 43 |
| 3.4.3. Anwendung des CG-PW-Modells.....   | 46 |
| 3.5. Zusammenfassung.....   | 48 |
| 3.6. Experimentalteil .....   | 48 |
| 3.6.1. Polymersynthesen.....  | 48 |
| 3.6.2. Herstellung von SWCNT-Polymer-Suspensionen .....   | 49 |
| 4. Konzentrations- und temperaturkontrollierte,<br>flüssigchromatographische Separation wässriger Suspensionen...51 |    |

|  |    |
|--|----|
| 4.1. Einleitung .....  | 51 |
| 4.2. Grundlagen .....  | 53 |
| 4.2.1. Das Gel .....   | 53 |
| 4.2.2. Tenside .....   | 55 |
| 4.2.2.1. Natriumdodecylsulfat.....   | 55 |
| 4.2.2.2. Natriumcholat .....   | 56 |
| 4.3. Ergebnisse und Diskussion .....   | 58 |
| 4.3.1. Flüssigchromatographische Trennung mittels Änderung der Tensid-Konzentration .....        | 58 |
| 4.3.1.1. Durchführung der Trennung mittels Änderung der Tensid-Konzentration .                   | 58 |
| 4.3.1.2. Konzentrationskontrollierte Flüssigchromatographie.....                                 | 62 |
| 4.3.2. Flüssigchromatographische Separation mittels Änderung der Säulentemperatur. 70            |    |
| 4.3.2.1. Durchführung der flüssigchromatographischen Separation mittels Temperaturänderung ..... | 70 |
| 4.3.2.2. Temperaturkontrollierte Flüssigchromatographie .....                                    | 71 |
| 4.4. Zusammenfassung .....   | 74 |
| 4.5. Experimentalteil der Gradientenuntersuchungen.....  | 76 |
| 4.5.1. Herstellung von SWCNT-Suspensionen .....  | 76 |
| 4.5.2. Flüssigchromatographische Untersuchungen.....   | 77 |
| 5. Funktionalisierung des für die Separation verwendeten Sephacryl-Gels .....                    | 79 |
| 5.1. Die Idee/Einleitung .....   | 79 |
| 5.2. Grundlagen .....  | 81 |
| 5.2.1. Veresterung .....   | 81 |
| 5.2.2. Schutzgruppen .....   | 83 |
| 5.2.2.1. Allgemeines .....   | 83 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2.2.2. Silylschutzgruppen.....   | 83  |
| 5.2.2.3. TBDMS.....  | 85  |
| 5.3. Ergebnisse .....  | 86  |
| 5.3.1. Gel-Funktionalisierung.....   | 86  |
| 5.3.1.1. Schützung der Cholsäure mit TBDMSOTf.....                           | 86  |
| 5.3.1.2. Schütteln nicht Rühren.....   | 91  |
| 5.3.1.3. Esterbildung zwischen Sephacryl-Gel und geschützter Cholsäure.....  | 91  |
| 5.3.1.4. Entschützung der TBDMS-geschützten OH-Gruppen der Cholsäure .....   | 93  |
| 5.3.2. Verwendung des funktionalisierten Gels als Säulenmaterial .....       | 94  |
| 5.3.2.1. Vorgegebene Bedingungen.....  | 94  |
| 5.3.2.2. Separation der Kohlenstoffnanoröhren durch Gelchromatographie ..... | 96  |
| 5.3.2.3. Gelchromatographie mit den großporigen Gelen (S-500 und StK5).....  | 99  |
| 5.3.2.4. Gelchromatographie mit den kleinporigen Gelen.....                  | 104 |
| 5.3.2.5. Vergleich der funktionalisierten Gele .....                         | 108 |
| 5.3.2.6. Vergleich der Intensitäten .....                                    | 110 |
| 5.3.2.7. Gelchromatographische Untersuchung mit Cholat-Proben .....          | 111 |
| 5.3.3. Hinweise auf den Separationsmechanismus.....                          | 112 |
| 5.4. Zusammenfassung.....  | 115 |
| 5.5. Experimenteller Teil der Gel-Funktionalisierung .....                   | 116 |
| 5.5.1. Materialien.....  | 116 |
| 5.5.2. Silylierung der Cholsäure (2) .....                                   | 116 |
| 5.5.3. Veresterung der Cholsäure mit dem Gel (3) .....                       | 117 |
| 5.5.4. Entschützung (4).....   | 118 |
| 5.5.5. Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen .....                               | 118 |
| 5.5.6. Flüssigchromatographische Untersuchungen.....                         | 119 |
| 6. Zusammenfassung und Ausblick .....  | 121 |

|  |     |
|--|-----|
| 7. Charakterisierungsmethoden.....                         | 123 |
| 7.1. UV-VIS-NIR-Spektroskopie.....                         | 123 |
| 7.2. Photolumineszenz- (PL-)Spektroskopie .....            | 123 |
| 7.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....              | 123 |
| 7.4. Massenspektrometrie.....                              | 124 |
| 7.5. Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) ..... | 124 |
| 7.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....                | 124 |
| 8. Danksagung .....  | 125 |
| I. Anhang .....  | 129 |
| II. Abkürzungsverzeichnis .....                            | 139 |
| III. Abbildungsverzeichnis .....                           | 141 |
| IV. Tabellenverzeichnis.....                               | 153 |
| V. Literaturverzeichnis.....                               | 155 |





# 1. Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren sind eines der vielseitigsten Materialien, die in den letzten 30 Jahren entdeckt wurden.<sup>[1, 2]</sup> Sie können in verschiedensten Gebieten angewendet werden. Dazu gehören beispielsweise die Verwendung als Baumaterial,<sup>[3, 4, 5]</sup> der Einsatz in Solarzellen,<sup>[6, 7]</sup> in Transistoren,<sup>[8, 9]</sup> und in der Mikroelektronik unter anderem durch ausgerichtete Filme.<sup>[10, 11, 12]</sup>

Die für die derzeitige Forschung interessante Gruppe von Kohlenstoffnanoröhren sind die einwandigen Röhren, die 1993 unabhängig von Iijima et al. und Bethune et al. entdeckt wurden.<sup>[13, 14]</sup> Zwei Jahre früher wurden die mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren von Iijima untersucht.<sup>[1]</sup>

Kohlenstoffnanoröhren können als aufgewickelte Graphitlagen betrachtet werden und lassen sich daher durch Graphen-Gittervektoren beschreiben. Eine eindeutige Identifizierung der Kohlenstoffnanoröhren erfolgt durch die ganzzahligen Indexpaare  $(n, m)$ .<sup>[15, 16]</sup>

Die faszinierenden optischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind abhängig von den Strukturen und dem molekularen Aufbau der Kohlenstoffzylinder.<sup>[15, 16, 17]</sup> Bei der Produktion durch herkömmliche Synthesemethoden entstehen immer Mischungen von verschiedenen  $(n, m)$ -Spezies. Für eine optimale und zielgerichtete Verwendung sollten die einzelnen Typen separiert vorliegen. Seit der Identifizierung verschiedener Spezies der Kohlenstoffnanoröhren wurde daran geforscht die unterschiedlichen Typen zu separieren oder spezifische  $(n, m)$ -Nanoröhren herzustellen.<sup>[10, 15, 18]</sup>

Die untersuchten Separationsmethoden reichen von Umwicklung der Kohlenstoffnanoröhren mit Desoxyribonucleinsäuren (DNS)<sup>[19, 20, 21]</sup> und Polymeren,<sup>[22, 23, 24]</sup> über Dichtegradientenzentrifugation,<sup>[25, 26, 27]</sup> Elektrophorese<sup>[28, 29]</sup> bis zur Flüssigchromatographie unter Verwendung von Sephacryl-Gelen.<sup>[30, 31, 32]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden zur  $(n, m)$ -Typen-Separation untersucht. Zum einen wurde die Separation in organischen Lösungsmitteln mittels Polymeren analysiert, zum anderen die Trennung in einem flüssigchromatographischen System unter Verwendung von Sephacryl-Gel durchgeführt.

Kapitel 2 gibt einen kurzen Einblick in die theoretischen Grundlagen der Kohlenstoffnanoröhren und der Flüssigchromatographie.

In Kapitel 3 wurden konjugierte 9,9-Dioctylfluorenyl-Derivat-Polymere auf ihre Dispergierfähigkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren getestet. Das Kapitel beginnt mit einem Überblick über die aktuelle Literatur. Anschließend werden die verwendeten Synthesemethoden beschrieben. Nach den vorgestellten Ergebnissen der Untersuchungen von Dispergierfähigkeit und Selektivität der Polymere von Kohlenstoffnanoröhren, wird das theoretische Modell aufgeführt, welches die experimentellen Daten bestätigt.

In den Kapiteln 1 und 1 wurde die Flüssigchromatographie zur (n, m)-spezifischen Trennung der Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Kapitel 1 befasst sich mit der präparativen, hochskalierten Separation durch konzentrations- und temperaturkontrollierte Experimentreihen im flüssigchromatographischen System unter Verwendung von Sephacryl-Gel. Nach einem Überblick der aktuellen Literatur, sind die nötigen Grundlagen zum verwendeten Gel und den genutzten Tensiden aufgeführt. Im Anschluss werden die erhaltenen Ergebnisse präsentiert.

In Kapitel 5 wurde das verwendete Sephacryl-Gel zur Verbesserung der Separation chemisch modifiziert und die Wirkung der Funktionalisierung untersucht. Nach der Erklärung der zugrundeliegenden Idee, folgen die Beschreibung der Grundlagen und die Diskussion der Ergebnisse.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Kohlenstoffnanoröhren

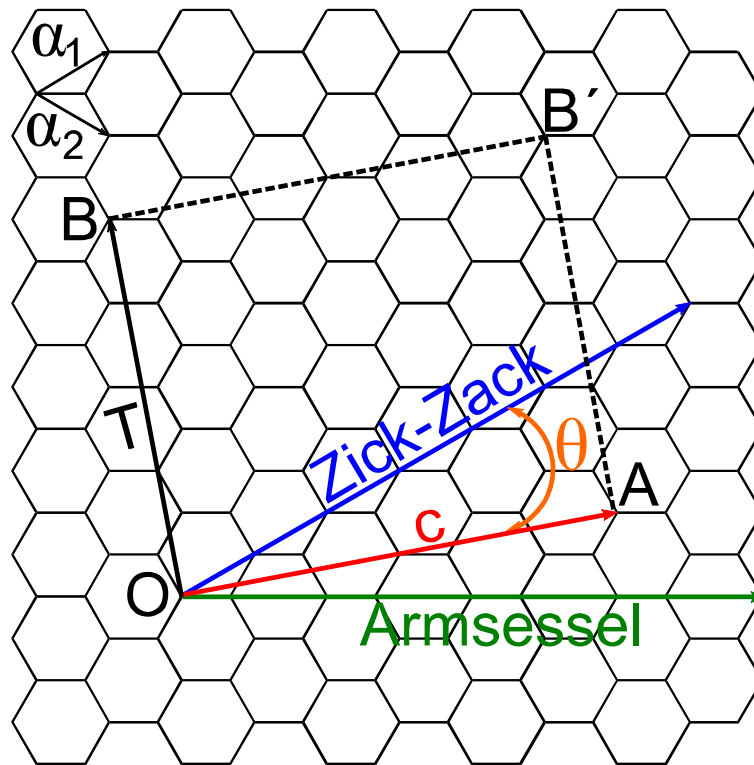
#### 2.1.1. Struktur

Kohlenstoffnanoröhren sind hohle Zylinder, die aus aufgerolltem Graphen bestehen und daher als eindimensional mit axialer Symmetrie beschrieben werden können.<sup>[15, 16]</sup> Die Kohlenstoff-Atome sind somit auch bei den Kohlenstoffnanoröhren  $sp^2$ -hybridisiert. Eine Kohlenstoffnanoröhre mit mehreren, konzentrisch angeordneten Graphitschichten wird als mehrwandig bezeichnet (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT), ein Kohlenstoffzylinder aus einer einzelnen, gewundenen Graphenlage als einwandig (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT).<sup>[2, 15]</sup>

Die Längen von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren sind vergleichbar (einige Mikrometer bis mehrere Millimeter), während sich die Durchmesser deutlich unterscheiden. Mehrwandige Kohlenstoffzylinder sind mit äußeren Durchmessern von 5 nm bis 100 nm merklich größer als die einwandigen, welche herkömmlicherweise Durchmesser unter 2 nm aufweisen.<sup>[15]</sup> Als Folge von van-der-Waals- und  $\pi$ -Bindungsattraktion lagern sich einwandige Kohlenstoffnanoröhren zu hexagonal-dichtgepackten Bündeln zusammen.<sup>[2, 15]</sup>

In mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren liegen die Abstände der ineinander gestellten Röhren ( $3,40 \text{ \AA}$ ) im Bereich der Abstände zwischen Graphitschichten ( $3,35 \text{ \AA}$ ). Unter anderem aus diesem Grund sind viele Eigenschaften mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren denen von Graphit sehr ähnlich. Aufgrund der großen möglichen Anzahl an Schichten sind Struktur und elektronische Eigenschaften mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren nur wenig bestimmt.<sup>[2, 15]</sup> In dieser Arbeit wurden ausschließlich einwandige Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Die mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren werden hier der Vollständigkeit halber aufgeführt. In den weiteren Kapiteln sind mit dem Ausdruck Kohlenstoffnanoröhren ausschließlich die einwandigen gemeint.

Da Kohlenstoffnanoröhren aufgewickelte Graphitlagen sind, können die Röhren durch Graphen-Gittervektoren beschrieben werden.<sup>[15]</sup> Abbildung 2.1 zeigt das Graphen-Bienenwabengitter.



**Abbildung 2.1:** Bienenwabengitter von Graphen mit zugehörigen Gittervektoren:  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ : Basisvektoren,  $c$ : chiraler Vektor,  $T$ : Translationsvektor,  $\theta$ : chiraler Winkel. Das Beispiel zeigt  $c=(4,2)$ ,  $T=(4,-5)$  und  $\theta=40^\circ$ . Die Abbildung ist in Anlehnung an die angegebenen Quellen erstellt. <sup>[10, 15, 16]</sup>

Die zwei Vektoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  spannen eine Elementarzelle auf, wobei die Basisvektoren bei einer Länge von  $|\alpha_1|=|\alpha_2|=\alpha_0=2,461 \text{ \AA}$  einen Winkel von  $60^\circ$  bilden.<sup>[15]</sup> Das Graphen-Gitter wird so aufgerollt, dass der Graphen-Gittervektor  $c$  zum Umfang der Kohlenstoffnanoröhre wird. Durch die Basisvektoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  wird der Gittervektor folgendermaßen ausgedrückt:<sup>[15, 16]</sup>

$$c=n\alpha_1+m\alpha_2 \quad (1)$$

Dieser Umfangsvektor  $c$  wird durch die ganzen Zahlen  $(n, m)$  bezeichnet und chiraler Vektor genannt. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie gilt:  $0 \leq |m| \leq n$ . Durch diesen Vektor, beziehungsweise dem zugehörigen Indexpaar  $(n, m)$ , können bestimmte Kohlenstoffnanoröhren eindeutig festgelegt werden.<sup>[10, 15]</sup>

Als Elementvektor der eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhre ist der Translationsvektor  $T$  definiert. Dieser Vektor ist in der ausgebreiteten Bienenwabenschicht parallel zur Röhren-Achse und senkrecht zum chiralen Vektor  $c$ . Der Translationsvektor  $T$  kann durch die Basisvektoren wie folgt ausgedrückt werden:<sup>[16]</sup>

$$T=t_1\alpha_1+t_2\alpha_2\equiv(t_1,t_2) \quad (2)$$

$t_1$  und  $t_2$  sind ganzzahlig.

Der Translationsvektor  $T$  bezieht sich auf den ersten Gitterpunkt der zweidimensionalen Graphenschicht, durch welchen der chirale Vektor führt. Daher haben  $t_1$  und  $t_2$  nur einen gemeinsamen Divisor  $d_R$ . Für  $t_1$  und  $t_2$  ergeben sich folgende Ausdrücke:<sup>[16]</sup>

$$t_1=\frac{2m+n}{d_R}, t_2=-\frac{2n+m}{d_R} \quad (3)$$

In Abbildung 2.1 ist das Bienenwabengitter einer Graphenschicht mit den zugehörigen Gittervektoren und dem chiralen Winkel gezeigt.

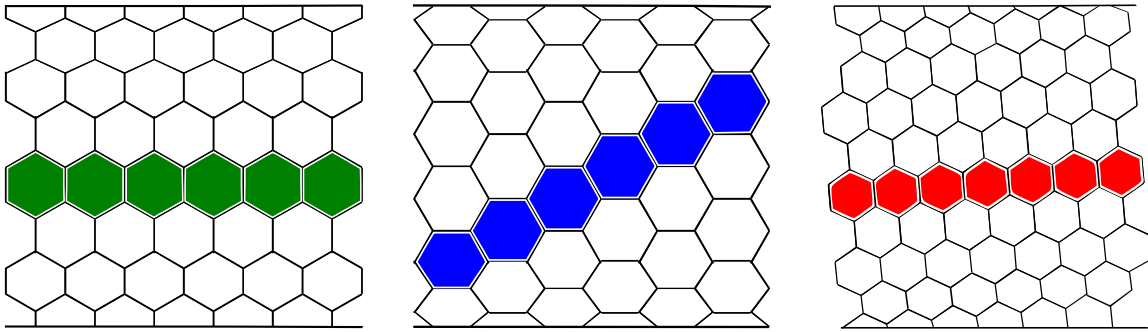
Die Vektoren  $\overrightarrow{OA}$  (senkrecht zur Nanoröhren-Achse) und  $\overrightarrow{OB}$  (Richtung der Achse) in Abbildung 2.1 definieren den chiralen Vektor  $c$  und den Translationsvektor  $T$ . In der Abbildung ist als Beispiel der chirale Vektor  $c=4\alpha_1+2\alpha_2$  einer (4,2)-Röhre aufgeführt. Der Translationsvektor ist dabei  $T=(4,-5)$ .<sup>[16]</sup> Der chirale Winkel  $\theta$ , welcher die Spiralsymmetrie spezifiziert und die Richtung der Hexagone in Bezug auf die Nanoröhren-Achse angibt, ist definiert als Winkel zwischen  $\alpha_1$  und  $c$ . Der Winkel kann berechnet werden durch:<sup>[15, 16]</sup>

$$\cos\theta = \frac{c \cdot \alpha_1}{|c| \cdot |\alpha_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (4)$$

Zu jeder Kohlenstoffnanoröhre mit einem Winkel  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$  existieren Nanoröhren mit Winkeln zwischen  $30^\circ$  und  $60^\circ$ , dabei wechselt die Richtung der Graphenschicht um die Röhrenachse von rechts- zu linkshändig. Es genügt somit eine Beschreibung von chiralen Vektoren zwischen  $0^\circ$  und  $30^\circ$ .<sup>[15]</sup>

Nanoröhren des Typs  $(n, 0)$  und einem Winkel von  $\theta=0^\circ$  werden Zick-Zack-Röhren genannt, da sie entlang der Peripherie ein Zick-Zack-Muster aufweisen.  $(n, n)$ -Kohlenstoffnanoröhren besitzen einen chiralen Winkel von  $\theta=30^\circ$  und werden als Armsessel-Röhren bezeichnet.<sup>[2, 15]</sup>

Sowohl die Zick-Zack-, als auch die Armsessel-Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine Spiegelebene und sind daher achiral.<sup>[10, 15]</sup> Die Kohlenstoffnanoröhren, die einen Winkel  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  besitzen, sind chirale Nanoröhren.<sup>[15, 16]</sup> Sie werden auch helicale Röhren genannt.<sup>[2]</sup> In Abbildung 2.2 sind exemplarisch je eine Zick-Zack- (links), eine Armsessel- (Mitte) und eine chirale Kohlenstoffnanoröhre (rechts) gezeigt.



**Abbildung 2.2:** Klassifizierung von Kohlenstoffnanoröhren. Von links nach rechts: Zick-Zack-, Armsessel- und chirale Kohlenstoffnanoröhre. Die Zick-Zack- und die Armsessel-Nanoröhren sind achiral. Sie besitzen eine Spiegelebene. Die Abbildung ist modifiziert nach den angegebenen Quellen.<sup>[2, 10, 16]</sup>

Die Geometrie der Graphitschicht und der chirale Vektor der Kohlenstoffnanoröhre bestimmen die Strukturparameter wie Durchmesser, Elementarzelle mit der zugehörigen Anzahl an Kohlenstoffatomen und die Brillouin-Zone.<sup>[15]</sup>

So ist der Durchmesser einer Kohlenstoffnanoröhre gegeben durch:<sup>[10, 15, 16]</sup>

$$d = \frac{|c|}{\pi} = \frac{\alpha_0}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (5)$$

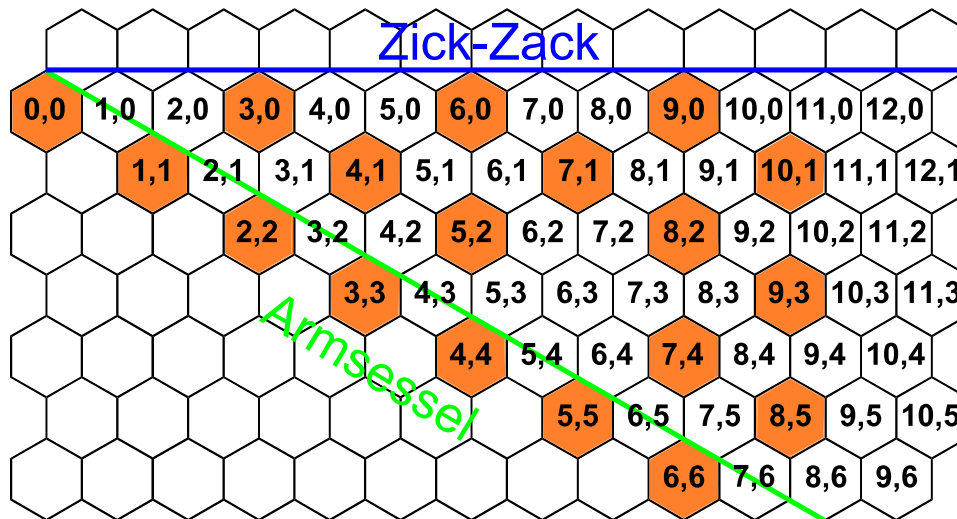
Die Anzahl der Hexagone in einer Elementarzelle wird erhalten, wenn die Fläche der Elementarzelle einer eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhre, das Vektorprodukt  $|c \times T|$ , durch die Fläche der Hexagone  $|\alpha_1 \times \alpha_2|$  der zweidimensionalen Graphitlage dividiert wird:

$$N = \frac{|c \times T|}{|\alpha_1 \times \alpha_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (6)$$

$d_R$  ist dabei wieder der größte Divisor von  $(2m+n)$  und  $(2n+m)$ .<sup>[10, 16]</sup>

Informationen zur Brillouin-Zone können der Literatur entnommen werden.<sup>[10, 15, 16]</sup>

Viele Eigenschaften, wie die elektronische Bandstruktur und die räumliche Symmetriegruppe, sind auch bei gleichem Durchmesser und gleicher Richtung des chiralen Vektors deutlich von diesem Vektor  $c$  abhängig.<sup>[15]</sup> So sind beispielsweise alle Armsessel-Röhren metallische Leiter, Zick-Zack- und chirale Kohlenstoffnanoröhren sind teilweise metallisch sowie teilweise halbleitend.<sup>[2]</sup> Einige mögliche Kohlenstoffnanoröhren, die durch ihre Indexpaare  $(n, m)$  benannt sind, sind mit der Zuordnung zu halbleitenden (weiß) oder metallischen Röhren (orange) in Abbildung 2.3 dargestellt.



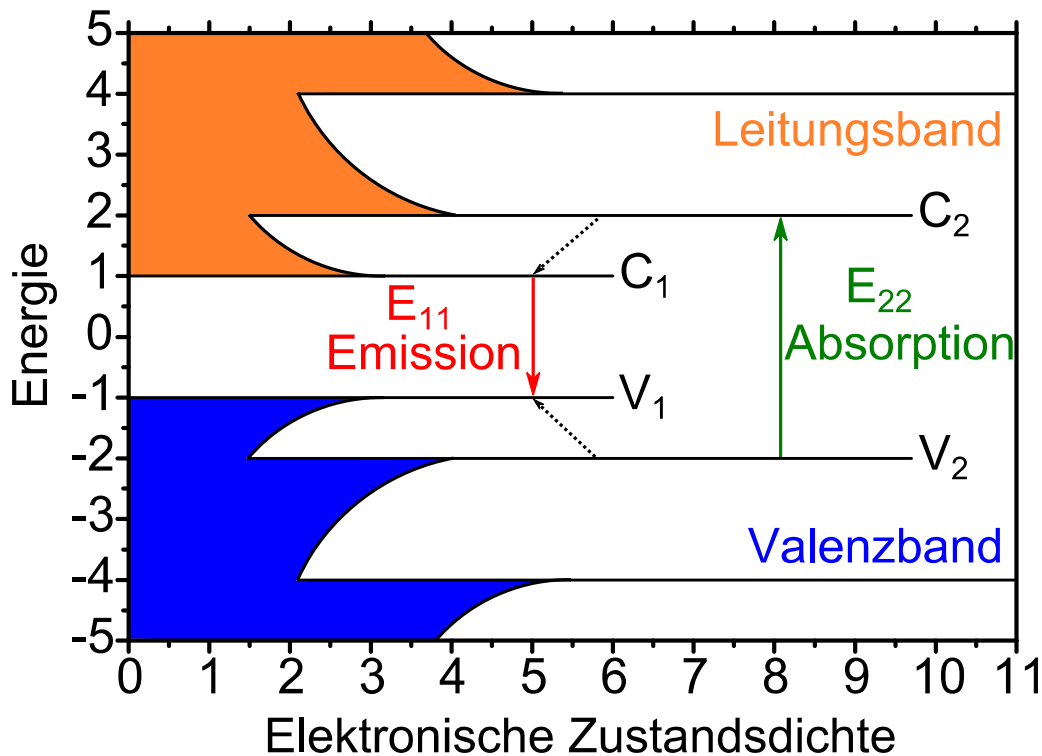
**Abbildung 2.3:** Mögliche Kohlenstoffnanoröhren spezifiziert durch das Indexpaar  $(n, m)$  und deren Zuordnung zu metallisch leitenden (orange) oder halbleitenden (weiß) Nanoröhren, abgewandelt nach der aufgeführten Quelle.<sup>[10]</sup>

## 2.1.2. Spektroskopische Eigenschaften

Nach elektronischer Anregung von Materie, findet eine Relaxation statt, die normalerweise durch Emission von Licht erfolgt. Ein solcher Lumineszenz-Prozess legt Informationen über die elektronische Struktur der Probe offen. Dadurch ergibt sich die praktische Möglichkeit von sensitiver qualitativer und quantitativer Analyse von spezifischen Substanzen in komplexen Gemischen.<sup>[33]</sup> So ist es möglich einzelne  $(n, m)$ -Typen in einer Mischung von verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren durch spektroskopische Methoden, wie Absorptions-, Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie, zuzuordnen, da ihre elektronische Struktur von der physikalischen Röhrenstruktur abhängig ist.<sup>[10, 15, 16]</sup>

Durch den quasi-eindimensionalen Charakter der Nanoröhren ist die Zustandsdichte der elektronischen Struktur singulär. Diese Singularitäten werden van-Hove-Singularitäten (VHS) genannt.<sup>[10, 16, 33]</sup> Die Singularitäten sind dimensionsabhängig. Bei einem eindimensionalen System, wie es bei Kohlenstoffnanoröhren vorliegt, ergeben sich scharfe Peaks.<sup>[10, 33]</sup>

Optische Spektren von Kohlenstoffnanoröhren werden von Übergängen zwischen van-Hove-Singularitäten passender Valenz- (V) und Leitungsbänder (C), welche Dipol-erlaubt sind und eine Polarisation entlang der Röhrenachse bewirken, dominiert. Sie werden als  $E_{ij}$ -Übergänge mit  $i=1,2,3,\dots$  bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt ideale, elektronische Zustandsdichten und den zugehörigen niederenergetischen Übergängen einer halbleitenden, einwandigen Kohlenstoffnanoröhre.



**Abbildung 2.4:** Schema von elektronischen Zustandsdichten einer halbleitenden SWCNT. Die vertikalen Pfeile zwischen den van-Hove-Singularitäten des Valenz- (V) und denen des Leitungsbands (C) stehen für intensive, optische Übergänge von Licht, welches entlang der Röhrenachse polarisiert ist. Die Abbildung ist geändert der aufgeführten Quelle entnommen.<sup>[33]</sup>

Da Kohlenstoffnanoröhren aufgrund von van-der-Waals-Bindungen als Bündel auftreten, sind die resultierenden, optischen Spektren sehr diffus und wenig aussagekräftig. So verlaufen die Absorptionsspektren von stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren unstrukturiert und breit.<sup>[2, 15, 33]</sup> Erst nach erfolgreicher Entbündelung konnten Absorptionsspektren mit scharfen Peaks<sup>[34]</sup> und Photolumineszenz-Spektren im NIR-Bereich erhalten werden.<sup>[33, 35]</sup>

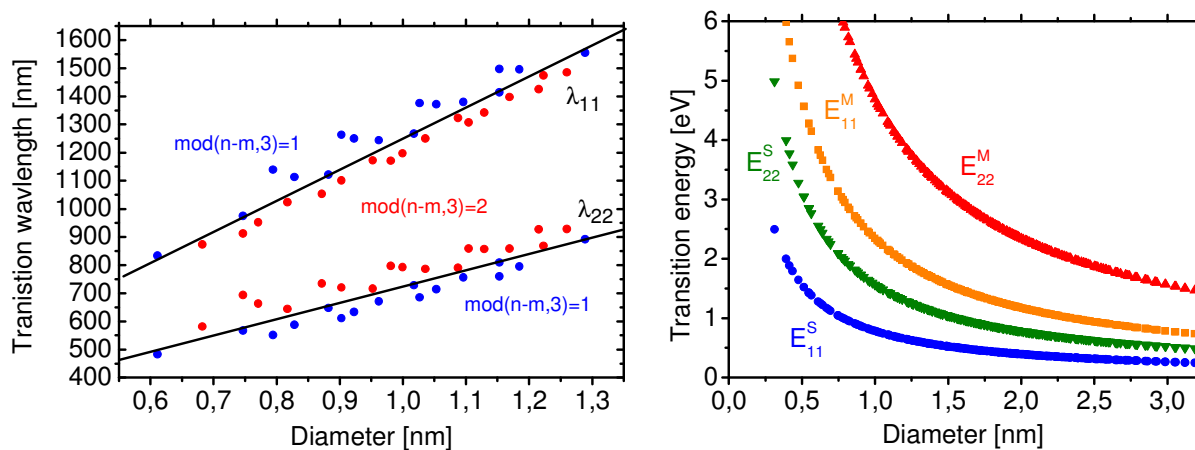
Die erhaltenen Photolumineszenz-Spektren sind dabei sehr strukturiert. Jeder Emissionspeak liegt nah an einem Absorptionspeak bei Übergängen von  $E_{11}$ . Analog zur Kasha-Regel in der molekularen, elektronischen Spektroskopie konnten keine Emission in  $E_{22}$ - oder höheren Übergängen detektiert werden.<sup>[33]</sup>

Die Entdeckung von Nanoröhren Bandlücken-Fluoreszenz ermöglichte die Entwicklung der zweidimensionalen Photolumineszenz-Messung, einem wichtigen Instrument zur praktischen Aufnahme von optischen Übergängen von spezifischen (n, m)-Kohlenstoffnanoröhren. Dabei wird die Intensität einer Bandlücken-Emission in Abhängigkeit von der Emissions-  $E_{11}$  und der Extinktionswellenlänge  $E_{22}$  gemessen. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.7 (rechts)



dargestellt. Mit dieser Methode können nur halbleitende Kohlenstoffnanoröhren detektiert werden, weil nur diese Emission aufweisen.<sup>[33]</sup>

Die gemessenen Übergangswellenlängen  $\lambda$  der Emission  $E_{11}$  und der Extinktion  $E_{22}$  als Funktion des Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhre, wie in Abbildung 2.5 links gezeigt, ergibt einen linearen Anstieg der Wellenlänge mit dem Durchmesser. Die Auftragung zeigt eine Einteilung in zwei Gruppen:  $\text{mod}(n-m, 3)=1$  und  $\text{mod}(n-m, 3)=2$ . Diese Gruppen werden aufgrund der Ergebnisse als mod1 oder mod2 bezeichnet.<sup>[33, 36]</sup>



**Abbildung 2.5:** Links: Gemessene Wellenlängen der  $E_{11}$ - und des  $E_{22}$ -Übergänge als Funktion des Durchmessers in einer wässrigen SDS-NT-Suspension.<sup>[36]</sup> Rechts: Übergangsenergien durch die *Tight-Binding*-Methode als Funktion des Durchmessers berechnet.<sup>[34]</sup> Beide Abbildungen sind in Anlehnung an die angegebenen Quellen erstellt.

Die Auftragung der Übergangsenergie über den Durchmesser, ist seit der Einführung durch Kataura et al. (Vergleich Abbildung 2.5 rechts) ein wichtiges Instrument zur Interpretation von Absorptions- und Resonanz-Raman-Spektren. In ihrer Veröffentlichung wurden die Übergangswellenlängen als Funktion des Durchmessers durch ein einfaches *Tight-Binding*-Model mit  $\gamma_0=2,75\text{eV}$  berechnet. Die Energien sind in Abhängigkeit von den Übergängen  $E_{11}$  oder  $E_{22}$  und im Hinblick darauf, ob es sich um metallische oder halbleitende Kohlenstoffnanoröhren handelt, unterschiedlich groß. Allerdings werden zur Auswertung empirische Auftragungen bevorzugt, da diese eine höhere Genauigkeit aufweisen.<sup>[33]</sup>

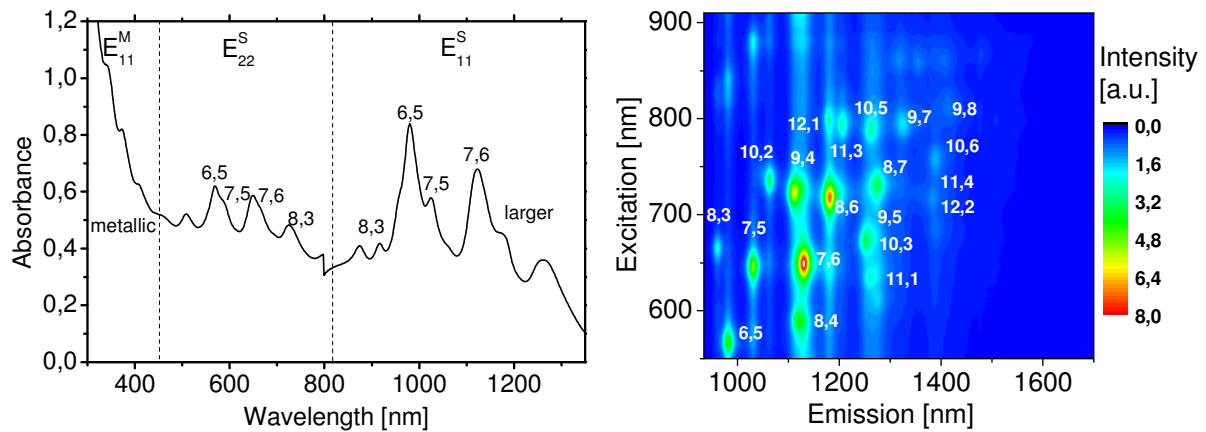
Eine Tabelle mit empirisch erhaltenen Übergangswellenlängen veröffentlichten 2003 Weisman und Bachilo. Durch Aufführung von Wertetabellen, wie in Tabelle 2.1 dargestellt, sind  $(n, m)$ -Spezies in Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren einfach identifizierbar. In

der Tabelle sind exemplarisch die Werte für Kohlenstoffnanoröhren aufgeführt, die durch den HiPCO-Prozess entstehen (Synthesemethode siehe Kapitel 2.1.3).<sup>[37]</sup>

**Tabelle 2.1:** Empirische gefundene Übergangswellenlängen von Kohlenstoffnanoröhren in wässriger SDS-Suspension. Die Wellenlängen sind den Indexpaaren (n, m) zugeordnet.<sup>[37]</sup>

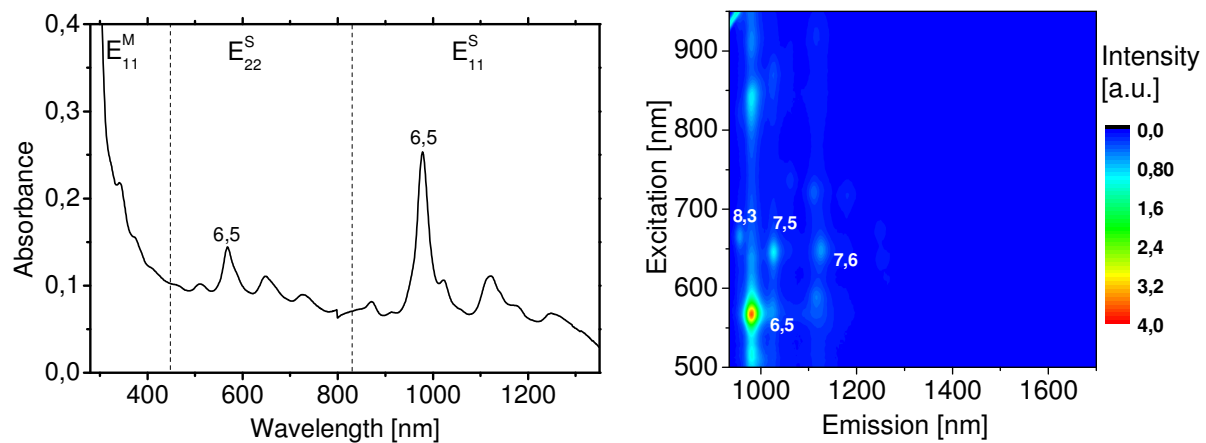
| (n, m)-Typ | Durchmesser [nm] | E <sub>11</sub> [nm] | E <sub>22</sub> [nm] |
|------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 6,5        | 0,747            | 982                  | 568                  |
| 8,3        | 0,771            | 962                  | 664                  |
| 7,5        | 0,817            | 1031                 | 646                  |
| 8,4        | 0,829            | 1121                 | 589                  |
| 7,6        | 0,882            | 1131                 | 649                  |
| 10,2       | 0,872            | 1064                 | 736                  |
| 9,4        | 0,903            | 1112                 | 724                  |
| 8,6        | 0,952            | 1181                 | 718                  |
| 11,1       | 0,903            | 1275                 | 613                  |
| 10,3       | 0,923            | 1260                 | 634                  |
| 9,5        | 0,962            | 1252                 | 673                  |
| 8,7        | 1,018            | 1275                 | 730                  |
| 12,1       | 0,981            | 1179                 | 799                  |
| 11,3       | 1,000            | 1206                 | 793                  |
| 12,2       | 1,027            | 1388                 | 688                  |
| 10,5       | 1,036            | 1262                 | 787                  |
| 11,4       | 1,053            | 1384                 | 715                  |
| 10,6       | 1,096            | 1389                 | 757                  |
| 9,8        | 1,153            | 1416                 | 811                  |

In Abbildung 2.6 sind ein UV-Vis-Spektrum (links) und eine Photolumineszenz- (PL-)Karte (rechts) von HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren in einer wässrigen Natriumcholat-Suspension gezeigt. Mit Hilfe der veröffentlichten Übergangswellenlängen wurden die auftretenden (n, m)-Typen anhand ihre Signale in den Spektren identifiziert.<sup>[37]</sup> Das HiPCO-Material beinhaltet die (n, m)-Röhren, die in Tabelle 2.1 aufgelistet sind. Zur Übersichtlichkeit wurden nur exemplarisch die Signale im Absorptionsspektrum den jeweiligen Spezies zugeordnet.



**Abbildung 2.6:** Absorptionsspektrum (links) und Photolumineszenz-Karte (rechts) einer Natriumcholat-SWCNT-Suspension mit verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren. Die (n, m)-Spezies sind den zugehörigen Signalen zugeordnet.

Die Absorptionsspektren können in drei Bereiche unterteilt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten HiPCO-Material können die Wellenlängenbereiche zwischen ungefähr 810 nm und 1350 nm und zwischen etwa 450 nm und 810 nm dem  $E_{11}$ - und dem  $E_{22}$ -Übergang der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren zugeordnet werden. Der  $E_{11}$ -Übergang der metallischen Röhren erstreckt sich bis zu einer Wellenlänge von etwa 450 nm.<sup>[15, 34]</sup>



**Abbildung 2.7:** UV-Vis-Spektrum (links) und PL-Karte (rechts) einer SDS-SWCNT-Suspension der (6, 5)-Nanoröhre. Aufgrund des  $E_{11}$ - und des  $E_{22}$ -Übergang bei einer Wellenlänge von 982 nm und 568 nm kann diese Spezies eindeutig identifiziert werden.<sup>[37]</sup>

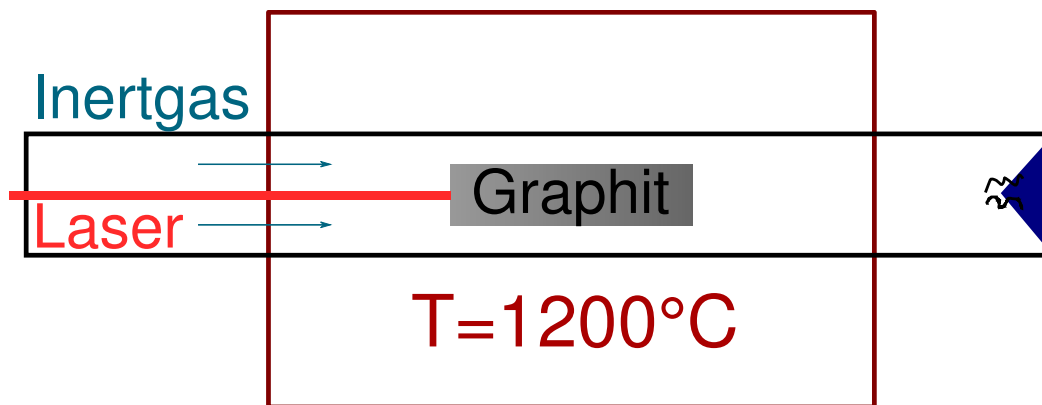
Um die Identifikation einzelner (n, m)-Spezies von Kohlenstoffnanoröhren zu verdeutlichen sind in Abbildung 2.7 exemplarisch ein Absorptionsspektrum und eine PL-Karte einer wässrigen SDS-SWCNT-Suspension mit Anreicherung der (6, 5)-Nanoröhre in Gegenwart

der (8, 3)-, der (7, 5)- und der (7, 6)-Röhre gezeigt. Der (6, 5)-Typ mit einem Durchmesser von 0,75 nm weist einen  $E_{11}$ - und einen  $E_{22}$ -Übergang bei 982 nm beziehungsweise 568 nm Wellenlänge auf.

## 2.1.3. Synthesemethoden

### 2.1.3.1. Laserverdampfung

Bei der Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Laserverdampfung (LV) werden Presslinge aus Graphitpulver und feinteiligen Metallen, die auf 1200 °C erhitzt sind, durch intensive Laserstrahlen verdampft.<sup>[2]</sup> Die in der Gasphase gebildeten Spezies werden durch einen Strom von Inertgas aus dem Reaktor gespült.<sup>[2, 10]</sup> In einem kälteren Bereich werden die Kohlenstoffzylinder entweder abgeschieden oder aus dem Gasstrom herausgefiltert.<sup>[2, 38]</sup> In den ersten Veröffentlichungen aus der Gruppe von Smalley, in denen die Laserverdampfung zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren verwendet wurde, wurde ein wassergekühlter Kupferkollektor zur Abscheidung eingesetzt. In Abbildung 2.8 ist der apparative Aufbau skizziert.<sup>[16, 38]</sup>



**Abbildung 2.8:** Skizze des Aufbaus der Laserverdampfungsapparatur, modifiziert nach den angegebenen Quellen. Durch intensive Laserstrahlen (rot) werden Presslinge aus Graphitpulver und feinteiligen Metallen verdampft. Die entstehenden Kohlenstoffnanoröhren werden in einem kälteren Bereich (blau) abgeschieden oder herausgefiltert.<sup>[16, 38]</sup>

Im Vergleich zur ihrer ersten Veröffentlichung konnte die Gruppe um Smalley in einer weiteren Publikation die Umsetzung von Graphit zu Kohlenstoffnanoröhren deutlich erhöhen.

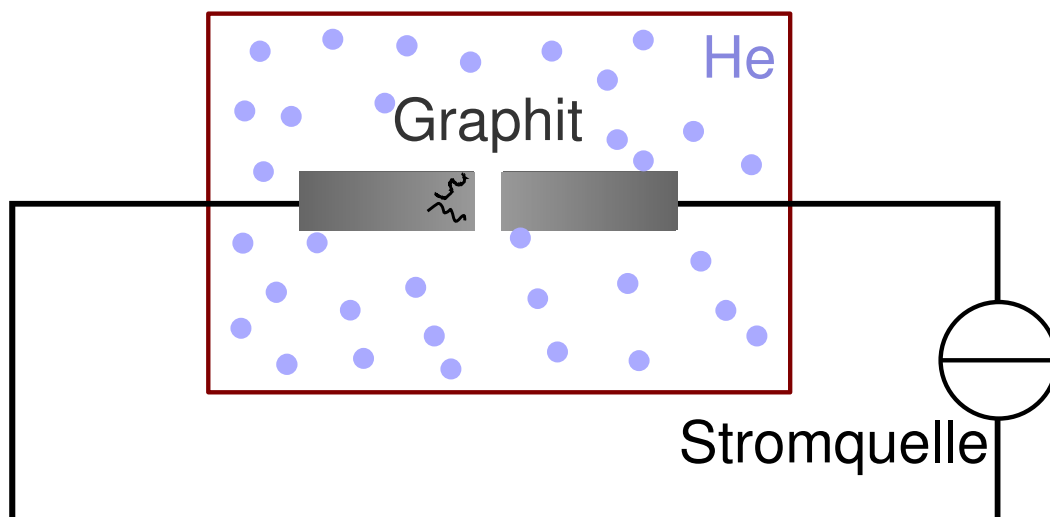
Dies gelang durch Optimierung der Zusammensetzung von Kobalt-Nickel-Graphit-Presslingen.<sup>[38, 39]</sup>

Die Laserverdampfung ist eine effiziente Methode um Bündel von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit geringer Durchmesser-Verteilung zu erzeugen.<sup>[16]</sup> Durch geschickte Einstellung der Bedingungen kann der Durchmesser der entstehenden Kohlenstoffnanoröhren beeinflusst werden. So konnten Kohlenstoffzylinder mit Durchmessern von 2 nm bis 5,6 nm synthetisiert werden.<sup>[40]</sup>

### 2.1.3.2. Lichtbogen-Synthese

Die Methode durch Lichtbogenentladung (*arc-discharge*) wird zur Synthese von einwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren genutzt.<sup>[10, 16]</sup>

Bei der Lichtbogen-Synthese von Kohlenstoffnanoröhren werden Graphitstäbe als Elektroden verwendet.<sup>[2, 16]</sup> Die Graphitstäbe befinden sich in einem Abstand von etwa 1 mm. An ihnen liegt eine Spannung von 20-25 V an und es fließt ein Gleichstrom von 50-120 A. Der Lichtbogen wird in einer Heliumumgebung betrieben.<sup>[16]</sup> In Abbildung 2.9 ist der schematische Aufbau der Apparatur gezeigt.



**Abbildung 2.9:** Schematischer Aufbau der Apparatur zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Lichtbogenentladung, abgewandelt nach der aufgeführten Quelle. Als Elektroden (grau) werden Graphitstäbe verwendet. Die Lichtbogen-Methode wird in Heliumatmosphäre (hellblau) betrieben.<sup>[10]</sup>

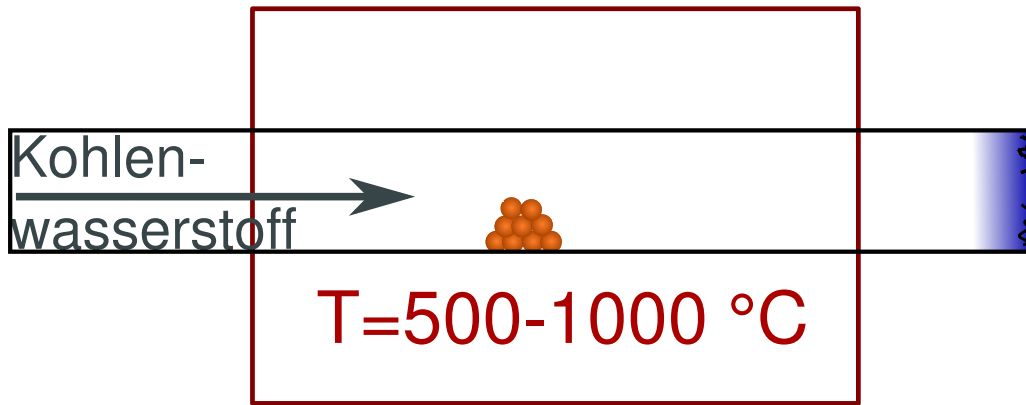
Während des Betriebes des Lichtbogens vermindert sich die positive Elektrode. An der negativen Elektrode scheidet sich Kohlenstoff ab. Zur Synthese von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren sind keine Katalysatoren nötig. Die gebildeten Kohlenstoffstrukturen finden sich im Inneren der Kathodenablagerung, am Punkt der höchsten Temperatur, wieder.<sup>[16]</sup>

Zur Herstellung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren werden hohle Graphitstäbe mit einem Pulvergemisch aus Graphit, Übergangsmetallen wie Eisen, Kobalt oder Nickel und zusätzlich Yttrium oder Lanthanoiden wie Lanthan, Gadolinium oder Neodym gefüllt.<sup>[2, 16]</sup> Die Durchmesser und die Verteilung der Durchmesser sind von den Synthesebedingungen wie Temperatur und Wahl des Katalysators abhängig. Im Normalfall weisen die mit dieser Methode produzierten, einwandigen Nanoröhren kleine Durchmesser (unter 1,5 nm) und eine geringe Verteilung der Durchmesser auf.<sup>[16]</sup>

Die erste erfolgreiche Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren durch Lichtbogenentladung stammt von Bethune und Mitarbeitern. Bei deren Experiment wurde Kobalt als Katalysator eingesetzt.<sup>[14]</sup> Journet et al. gelang die Optimierung der Lichtbogenmethode, indem sie Nickel und Yttrium im richtigen Verhältnis als Katalysator in der Graphitanode verwendeten.<sup>[41]</sup>

### 2.1.3.3. Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapour deposition*, CVD) ist die thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethen oder Acetylen an sehr kleinen katalytisch wirkenden Metallteilchen. Die Metallteilchen sind entweder auf keramisches Material oder Aluminium aufgetragen oder können in der Gasphase durch Thermolyse geeigneter metallorganischer Verbindungen erzeugt werden.<sup>[2, 10]</sup> Das Katalysatormaterial wird in einem Reaktor auf hohe Temperaturen gebracht und Kohlenwasserstoff-Gas wird über einen gewissen Zeitraum darüber geleitet. Die Produkte, die sich am Katalysator gebildet haben, werden gesammelt, nachdem das System auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.<sup>[10]</sup> In Abbildung 2.10 ist der Aufbau schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.10:** Schematischer Aufbau der chemischen Gasphasenabscheidung in Anlehnung an die aufgeführten Publikationen. Bei dieser Methode werden Kohlenstoffnanoröhren durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an sehr kleinen katalytisch wirkenden Metallteilchen synthetisiert.<sup>[2, 10]</sup>

Die chemische Gasphasenabscheidung wird zur Synthese von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Die MWCNTs, die auf diese Art hergestellt sind, weisen allerdings meist ein hohes Maß an Defekten auf.<sup>[10]</sup>

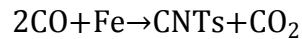
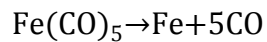
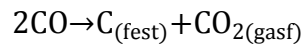
Bei einwandigen Kohlenstoffnanoröhren konnte mittels CVD ein Wachstum mit struktureller Perfektion erreicht werden. Dazu ist die Verwendung von Methan als Kohlenstoffquelle geeignet, Temperaturen zwischen 850-1000 °C sind notwendig und geeignete Katalysatoren und Flussbedingungen müssen gewählt werden, wie die Gruppe um Dai demonstrieren konnte.<sup>[10, 42, 43]</sup> Eine Alternative, die von Hafner et al. gefunden wurde, ist die Verwendung von Ethan bei einer Temperatur von 800 °C.<sup>[44]</sup>

#### 2.1.3.4. Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid-Disproportionierung

Eine weitere Methode zur Gewinnung von Kohlenstoffnanoröhren ist die Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid-Disproportionierung (*high pressure carbon monoxide disproportionation*, HiPCO). Bei dieser Methode wird Kohlenstoffmonoxid als Kohlenstoffquelle und Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) als Katalysator-Vorstufe genutzt. Beim HiPCO-Prozess, welcher von Nicolaev et al. konstruiert wurde, handelt es sich um ein Durchlaufprozess.<sup>[45]</sup> Daher sind mit dieser Methode Produktionen im Großmaßstab möglich.<sup>[45, 46]</sup>

Während des Prozesses wird Eisenpentacarbonyl durch einen Zerstäuber in einen Strom von Kohlenstoffmonoxid (CO) mit einer hohen Temperatur von 800-1200 °C und einem Druck

von 1 bis 40 bar injiziert.<sup>[45, 46]</sup> Das Eisen bildet Cluster, welche als Katalysatoren die Boudouard-Reaktion fördern.<sup>[46]</sup>



Durchmesser, Durchmesserverteilung und Ausbeute können abhängig von den Prozessparametern wie Temperatur, CO-Gasflussrate und -Druck oder Injektionsspannung am Zerstäuber variiert werden. Die durchschnittlichen Durchmesser von Kohlenstoffnanoröhren, die durch den HiPCO-Prozess produziert werden liegen unter 1 nm. Die Kohlenstoffnanoröhren sind kleiner und reiner als Röhren, die mittels Laserverdampfung hergestellt werden.<sup>[45, 46]</sup>

Die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffnanoröhren wurden durch den HiPCO-Prozess hergestellt. Die kleinen Durchmesser und die große Durchmesserverteilung sind am besten geeignet zur Quantifizierung der verwendeten Separationsmethoden.

### 2.1.3.5. Weitere Methoden

Neben den oben genannten, hauptsächlich verwendeten Methoden zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren wurden noch weitere Herstellungsarten entwickelt. Ein Beispiel ist die Verwendung von Kohlenstoff-Ionen-Beschuss entsprechend der Synthese von sogenannten Kohlenstoffwhiskern (einkristalline Fasern).<sup>[2, 16]</sup> In dieser Methode wird Kohlenstoff durch Ionen- oder Elektronenstrahlung verdampft. An einer kalten Oberfläche können abgeschiedene Kohlenstoffnanoröhren und andere Verbindungen gesammelt werden.<sup>[16, 47]</sup>

Ein weiteres Beispiel nutzt Solarenergie zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren. Die Solarenergie wird hierbei genutzt, um in einem Tiegel Temperaturen bis zu 3000 °C zu erzeugen. Als Katalysator wird ein Gemisch von Nickel und Yttrium verwendet. Diese Methode benötigt jedoch weitere Untersuchungen, um den Prozess besser zu kontrollieren und eine Optimierung zu ermöglichen.<sup>[16, 48]</sup>

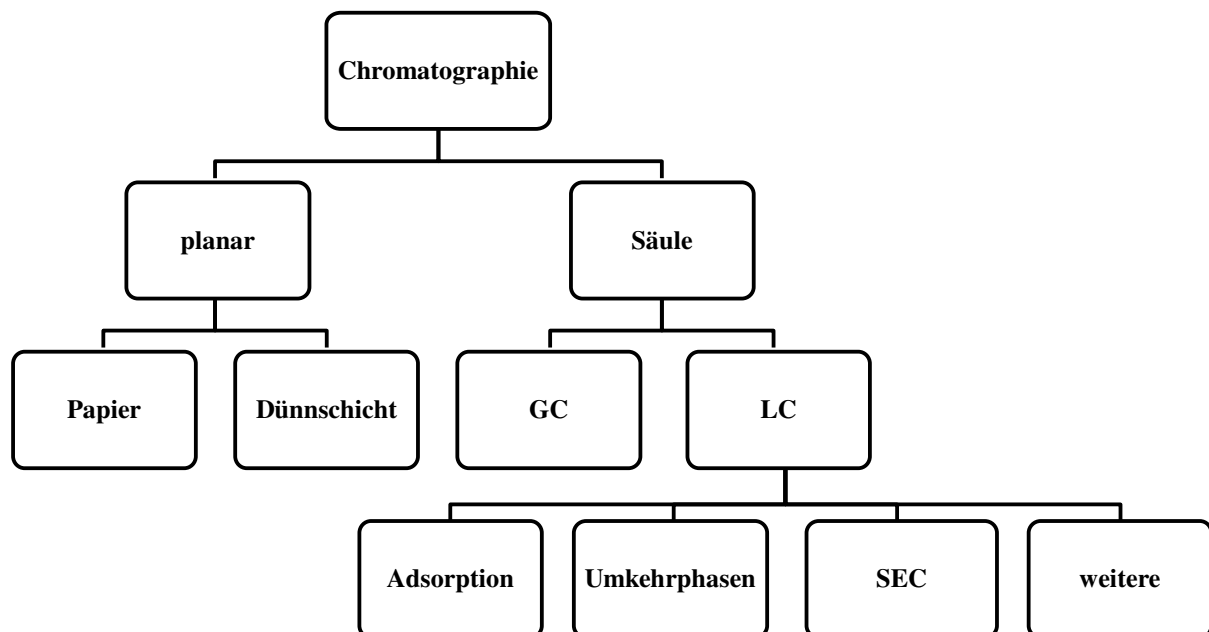


## 2.2. Flüssigchromatographie

### 2.2.1. Einführung

Bei der Chromatographie handelt es sich um einen Trennprozess, bei dem Stoffgemische durch Verteilung in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen separiert werden. Eine Phase ist stationär und im weitesten Sinne zur Wechselwirkung mit dem Stoffgemisch befähigt. Die andere Phase strömt an der ruhenden im chromatographischen Bett vorbei und wird daher als mobile Phase bezeichnet.<sup>[49, 50]</sup> Der stationäre Teil besteht aus festem Material, behandelten Oberflächen oder flüssigkeitsbelegten Trägern. Die mobile Phase kann ein Gas oder eine Flüssigkeit sein, so dass von Gas- (GC) oder Flüssigchromatographie (LC) gesprochen wird.<sup>[49]</sup>

Neben der Unterscheidung von Chromatographie-Arten durch die mobile Phase können auch Einteilungen durch die Aufbringung und die Wirkungsweise der stationären Phase gemacht werden. Die Aufbringung der ruhenden Phase kann beispielsweise planar oder in einer Säule geschehen.<sup>[50]</sup> Eine Skizze zu möglichen Aufteilungen der Chromatographie-Methoden ist in Abbildung 2.11 zu sehen.



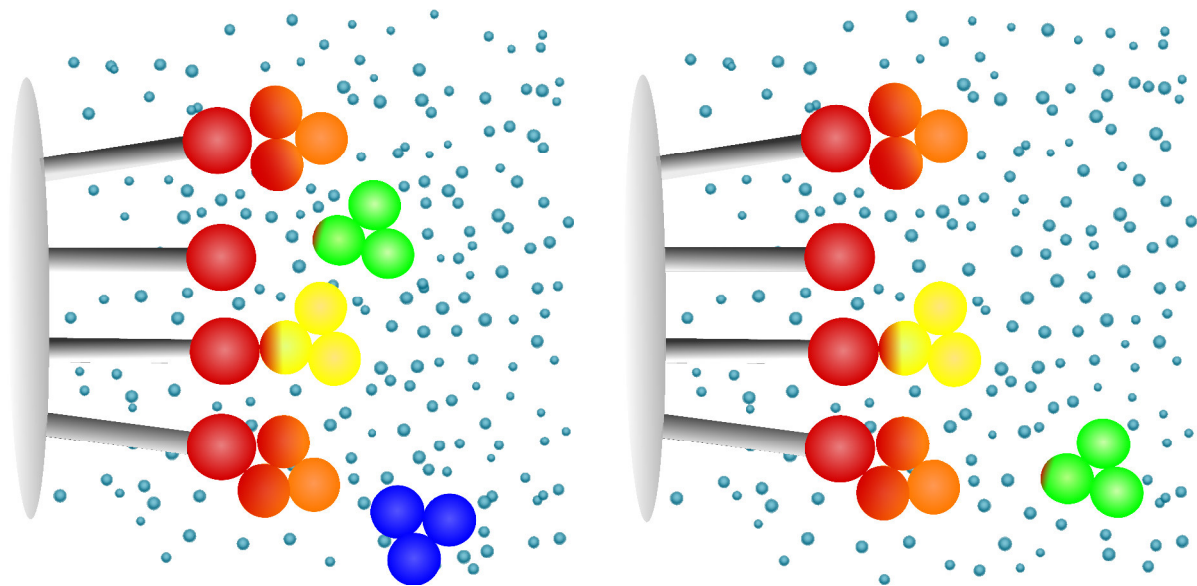
**Abbildung 2.11:** Übersicht über eine mögliche Einteilung chromatographischer Methoden, abgeändert von der angegebenen Quelle. Es kann zwischen der Aufbringung der stationären Phase (planar oder in Säule), der Art der mobilen Phase (gasförmig oder flüssig) und der Trennweise unterschieden werden.<sup>[50]</sup>

Zu den flüssigchromatographischen Trennmethode n gehören die Adsorptions-, die Umkehrphasen-, die Ionenaustausch-, die Ionenpaar-, die Ionen-, die Affinitäts- und die Größenausschlusschromatographie (SEC).<sup>[49]</sup> Die Separationsverfahren sind in Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

## 2.2.2. Separationsmethoden

### 2.2.2.1. Adsorptionschromatographie

Die Adsorptionschromatographie oder auch Normalphasen-Chromatographie trennt Moleküle aufgrund ihrer Hydrophobizität.<sup>[49, 51]</sup> Die stationäre Phase ist ein relativ polares Molekül mit hoher spezifischer Oberfläche, wie zum Beispiel Kieselgel (Silicagel), Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid. Die mobile Phase ist im Gegensatz zur stationären relativ unpolar. Die Separation erfolgt durch unterschiedlich starke Adsorption der Moleküle an die stationäre Phase. Je hydrophiler die Stoffe sind, desto später werden sie eluiert.<sup>[49]</sup> Abbildung 2.12 zeigt schematisch den Trennvorgang.

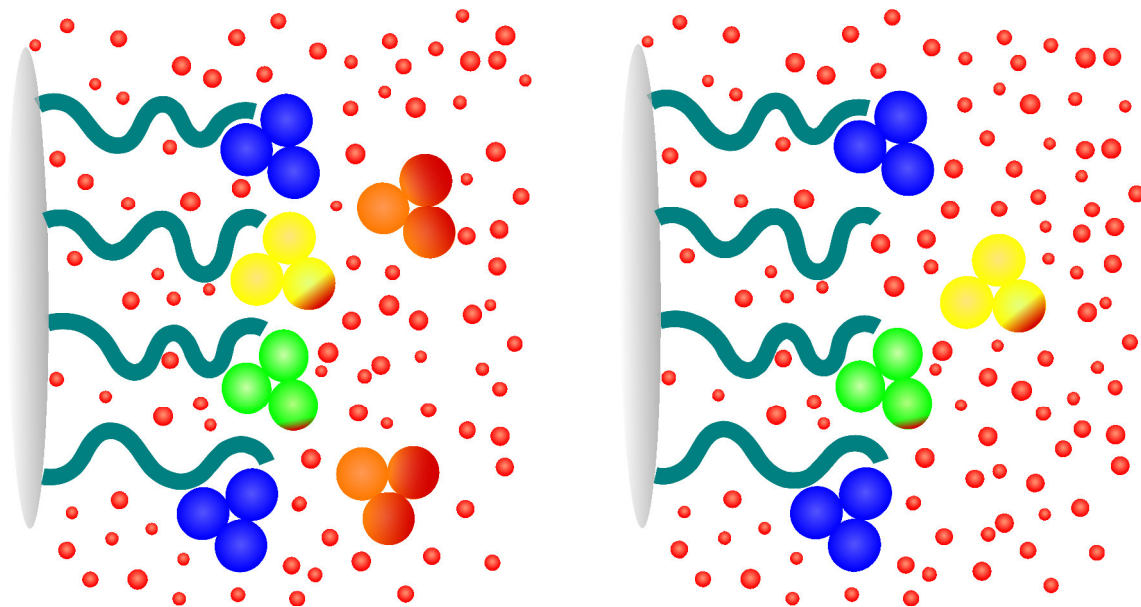


**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der Adsorptionschromatographie modifiziert nach den aufgeführten Quellen.<sup>[49, 51]</sup> Die stationäre Phase besteht aus polarem Material (rot). Je hydrophiler (größere Rotfärbung) die Moleküle des Stoffgemischs, desto stärker die Adsorption an die stationäre Phase und desto langsamer die Eluierung.<sup>[49, 51]</sup>

Für die mobile Phase gilt, dass apolare Lösungsmittel wie Hexan langsamer eluieren als polare wie Diethylether. Die dadurch gegebene Elutionskraft von verschiedenen Lösungsmitteln wurde empirisch bestimmt und in sogenannten elutropen Reihen angeordnet.<sup>[49]</sup>

### 2.2.2.2. Umkehrphasen-Chromatographie

Bei der Umkehrphasen-Chromatographie wird ebenfalls nach Hydrophobizität getrennt.<sup>[51]</sup> Hierbei ist allerdings die stationäre Phase sehr apolar und die mobile Phase ist relativ polar. Bei der Verwendung der Umkehrphasen-Chromatographie gilt: Hydrophile Substanzen werden schneller eluiert als hydrophobe. Polare Lösungsmittel wie Wasser eluieren langsamer als weniger polare wie beispielsweise Acetonitril.<sup>[49]</sup> Es ist die meistbenutzte Trennmethode für Peptide und Proteine.<sup>[52]</sup> In Abbildung 2.13 ist das Trennverfahren schematisch dargestellt.

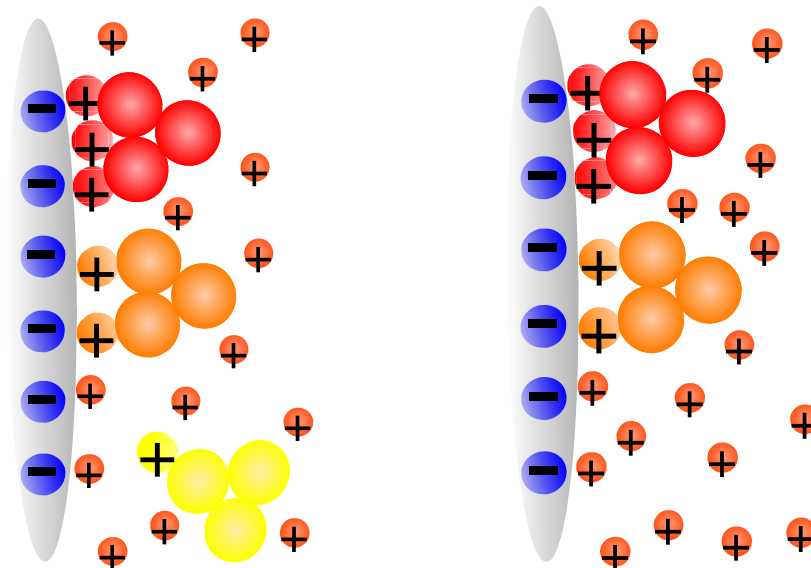


**Abbildung 2.13:** Umkehrphasen-Chromatographie schematisch dargestellt, abgewandelt nach den angegebenen Quellen. Die ruhende Phase ist apolar (blaugrün) und die mobile polar (rot). Apolare Moleküle (blau und grün) werden stärker adsorbiert und werden daher auch später eluiert.<sup>[49, 51]</sup>

### 2.2.2.3. Ionenaustausch-Chromatographie

Die Separation durch elektrostatische Wechselwirkungen findet bei der Ionenaustausch-Chromatographie statt.<sup>[51, 52]</sup> An die stationäre Phase sind ionische Liganden wie  $-\text{NO}_3^+$  oder

$-\text{SO}_3^-$  immobilisiert. Diese Liganden treten mit den geladenen Gruppen der Probemoleküle in Wechselwirkung. Ungeladene oder gleichgeladene Teilchen werden schnell eluiert, da keine beziehungsweise repulsive Wechselwirkungen auftreten. Die Methode ist unter anderem geeignet zur Separation von Aminosäuren und ionischen Stoffwechselprodukten. In Abbildung 2.14 ist das Trennverfahren schematisch abgebildet.<sup>[49, 50]</sup>



**Abbildung 2.14:** Ionenaustausch-Chromatographie in schematischer Darstellung in Anlehnung an die aufgeführte Quelle. Zwischen den ionischen Gruppen der stationären Phase und den gegensätzlich geladenen Gruppen der Probeteilchen treten starke Wechselwirkungen auf. Daher werden diese deutlich später eluiert als ungeladene Teilchen oder Moleküle mit der gleichen Ladung wie die stationäre Phase.<sup>[51]</sup>

#### 2.2.2.4. Ionen-Chromatographie

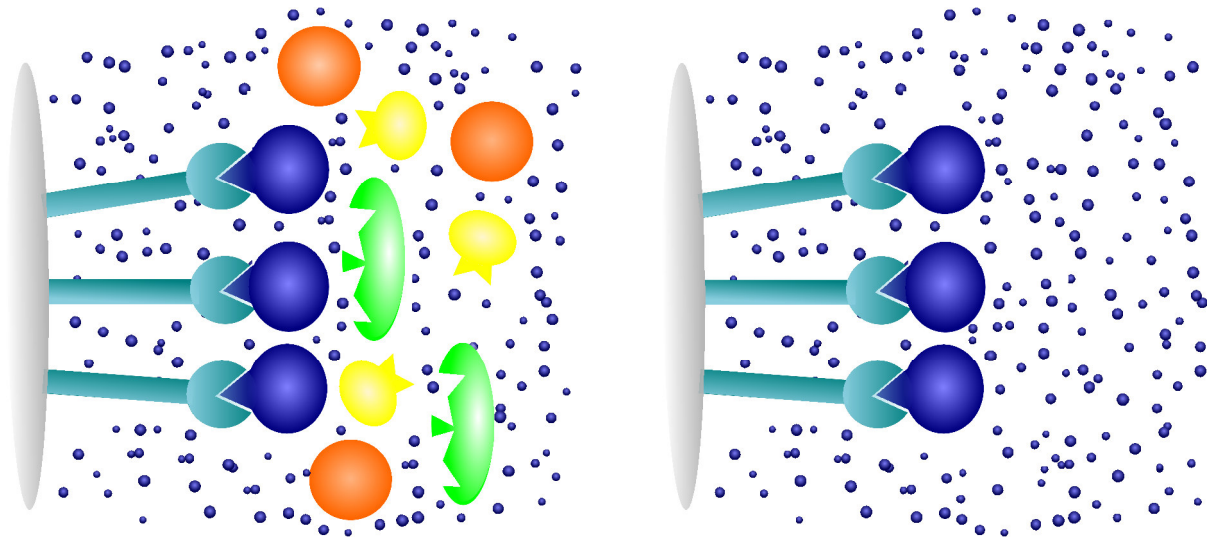
Die Ionen-Chromatographie ist ein Spezialfall der Ionenaustausch-Chromatographie zur Separation von Ionen starker Säuren und Basen. Der Unterschied zur Ionenaustausch-Chromatographie besteht in apparativen Besonderheiten.<sup>[49]</sup>

#### 2.2.2.5. Ionenpaar-Chromatographie

Bei der Ionenpaar-Chromatographie werden die ionischen Probeteilchen durch geeignete Gegenionen maskiert. Es wird kein Ionenaustauscher benötigt, sondern ein Umkehrphasensystem. Mit dieser Methode ist es möglich Säuren, Basen und Neutralstoffe gleichzeitig zu analysieren.<sup>[49]</sup>

### 2.2.2.6. Affinitätschromatographie

Die Ursache der Trennung mittels Affinitätschromatographie sind biochemische Wechselwirkungen.<sup>[49, 51]</sup> Bestimmte Molekülgruppen sind an die stationäre Phase gebunden. Die Teilchen des Stoffgemisches können nur dann adsorbiert werden, wenn diese den expliziten sterischen und ladungsmäßigen Bedingungen der gebundenen Molekülgruppen entsprechen. Exemplarisch für solch eine Entsprechung ist die Wechselwirkung zwischen Antigen und Antikörper oder Enzym und Inhibitor. Durch die Affinitätschromatographie können beispielsweise Proteine aus komplexen Mischungen ohne großen Aufwand abgetrennt werden.<sup>[49, 50]</sup> Abbildung 2.15 zeigt die Wirkungsweise der Affinitätschromatographie.



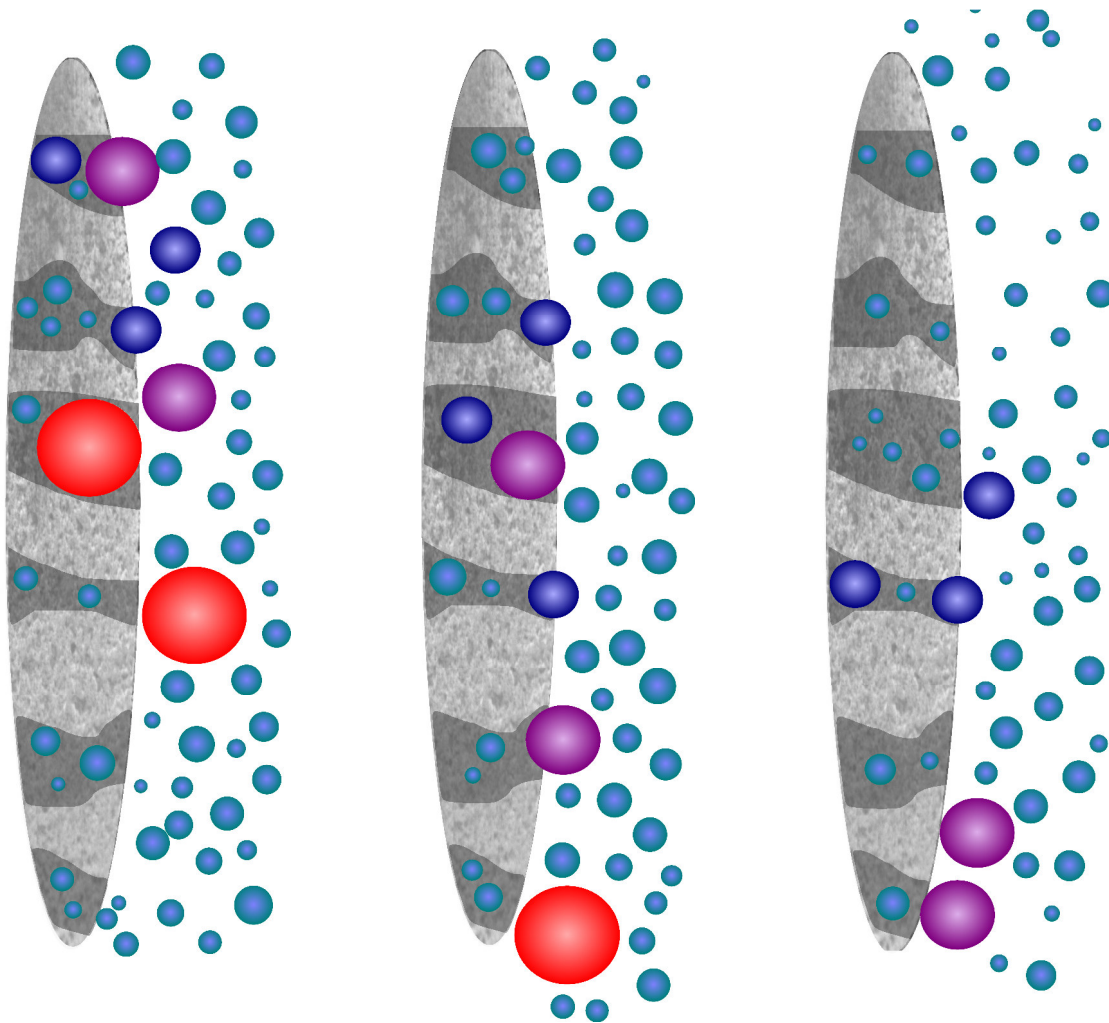
**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung der Affinitätschromatographie, umgestaltet nach den gegebenen Publikationen. Die Trennung erfolgt durch spezifische biochemische Wechselwirkungen. Ladung und sterischer Aufbau zwischen Probemolekülen und an die stationäre Phase gebundenen Gruppen müssen zueinander passen.<sup>[49, 51]</sup>

### 2.2.2.7. Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie (*size exclusion chromatography*, SEC) wird auch als Gelpermeationschromatographie (GPC) bezeichnet.<sup>[49, 51, 52]</sup> Als Separationseigenschaft dient bei der Größenausschlusschromatographie der hydrodynamische Radius von Molekülen beziehungsweise die Molekülmasse, da diese den Radius beeinflusst.<sup>[49, 50, 51]</sup>

Im Gegensatz zu den bisher genannten flüssigchromatographischen Trennverfahren werden die Moleküle nicht an die stationäre Phase adsorbiert. Die Trennung geschieht durch

unterschiedliche Permeation der stationären Phase <sup>[51, 52]</sup> Das stationäre Medium besteht aus einer porösen Matrix in Form von Mikrokugeln, welche sich inert verhalten und hohe physikalische und chemische Stabilität aufweisen. Die Poren dieser Mikrokugeln weisen eine Verteilung von unterschiedlichen Größen auf. Die Probemoleküle dringen in diese Poren ein. Je kleiner die Probeteilchen sind, in desto mehr Poren können sie eindringen. Das heißt ihnen steht vermehrt Volumen in der stationären Phase zur Verfügung.<sup>[51]</sup> Kleine Moleküle werden dadurch später eluiert als große Moleküle.<sup>[49, 51]</sup> In Abbildung 2.16 findet sich eine schematische Darstellung der SEC.



**Abbildung 2.16:** Trennverfahren der Größenausschlusschromatographie (SEC) modifiziert nach den aufgeführten Quellen. Je größer die Moleküle im zu separierenden Stoffgemisch, desto schneller werden sie eluiert, da kleinen Teilchen mehr Volumen in der porösen Matrix zur Verfügung steht. Die Probemoleküle können mit apolaren oder polaren Lösungsmitteln (hellblau) eluiert werden.<sup>[49, 51]</sup>

Da Biomoleküle empfindlich auf Änderungen des pH-Werts, auf die Präsenz von Metallionen oder Ko-Faktoren und auf schwierige äußere Bedingungen reagieren, ist die Größenausschlusschromatographie gut als Trennmethode für diese Moleküle geeignet. Es ist möglich die Gelpermeationschromatographie im Beisein von nötigen Metallionen oder Ko-Faktoren und im Beisein von Detergenzien, Harnstoff und Guanidin-Hydrochlorid durchzuführen.<sup>[51]</sup>

### 2.2.2.8. Reale Trennmechanismen

Die oben genannten Separationsmethoden sind als ideale Mechanismen beschrieben. So besitzt die SEC im optimalen Fall keine Adsorptionskapazität.<sup>[52]</sup> In der Praxis sind für eine Trennung jedoch meistens mehrere Mechanismen verantwortlich.<sup>[50]</sup>

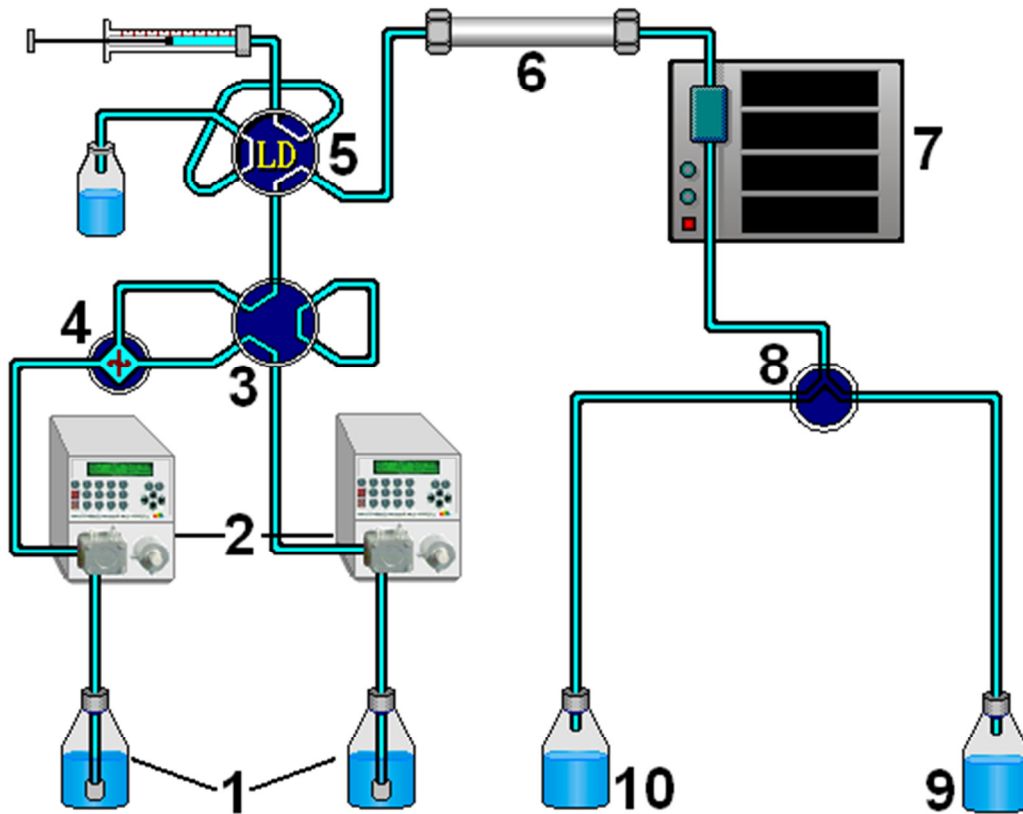
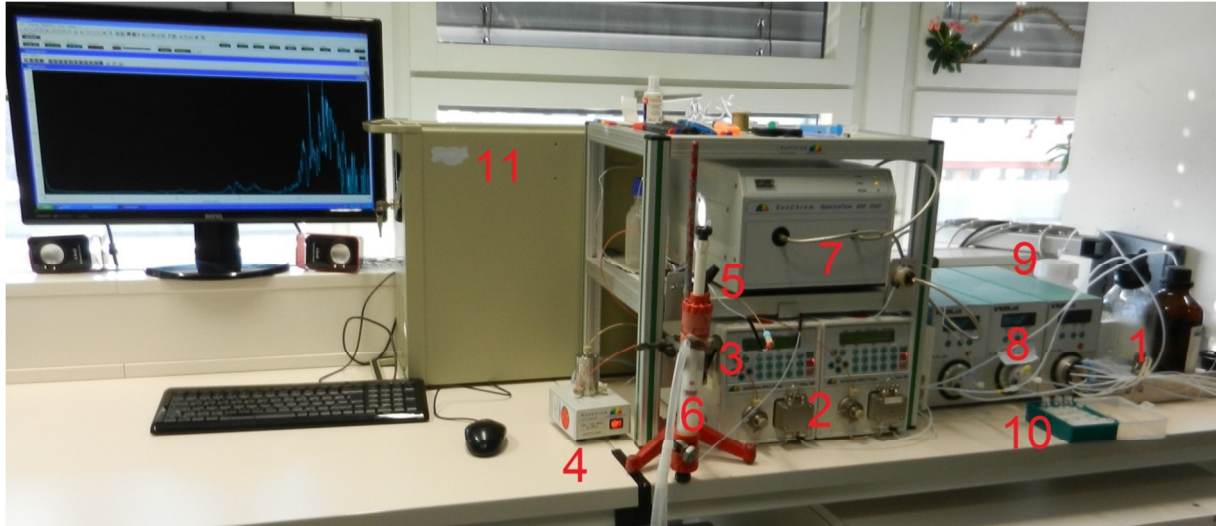
Bei der Separation von einwandigen und doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit dem Sephacryl-Gel tritt einerseits der Mechanismus der Größenausschlusschromatographie auf<sup>[28]</sup> und andererseits spielen Adsorptionswechselwirkungen mit noch nicht geklärtem Mechanismus eine Rolle.<sup>[31, 32, 53]</sup> Der separationsbestimmende Mechanismus ändert sich mit der Wahl der Porengröße des Gels. Während bei einem Gel mit großen Poren die SEC-Wirkungsweise die Trennung bestimmt, wird bei kleineren Poren die Adsorptionsfähigkeit des Gels der bestimmende Faktor. Die Gele werden in Kapitel 4.2.1 näher beschrieben.

### 2.2.3. Bestandteile und Aufbau eines LC-Systems

Eine Flüssigchromatographie-Apparatur kann modular aufgebaut sein oder es ist ein Kompaktgerät. Der modulare Aufbau bietet den Vorteil, dass die einzelnen Elemente nach Bedarf zusammengestellt und ausgetauscht werden können. Es ist auch möglich Bestandteile verschiedener Hersteller zu kombinieren.<sup>[49]</sup>

Ein LC-System besteht mindestens aus einem Lösungsmittelvorrat, einer Pumpe, einem Injektionssystem, einer Säule mit stationärer Phase, einem Detektor und einer Auswerteeinheit.<sup>[49, 50]</sup> Zudem kann das System um diverse Ventile beispielsweise zur Fraktionierung ergänzt werden. Werden mehrere Pumpen zum Ändern der Laufmittel

verwendet, muss ein Pumpensystem gewählt werden, bei dem eine Durchmischung der Lösungsmittel stattfindet oder das System muss um eine Mischkammer erweitert werden.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 2.17:** Bestandteile des flüssigchromatographischen Systems als Fotografie (oben) und schematische Zeichnung (unten). 1: Lösungsmittelvorrat, 2: Pumpen, 3: Ventil, 4: Mischkammer, 5: Injektor, 6: Säule, 7: Detektor, 8: Ventil, 9:Abfall, 10: Fraktion, 11: Computer



Abbildung 2.17 zeigt das in dieser Arbeit verwendete Flüssigchromatographie-System als Fotografie (oben) und schematisch (unten). Die Apparatur ist modular aufgebaut und besteht aus zwei Lösungsmittelvorratsgefäßen (1), zwei Pumpen (2), einem Ventil (3) um zwischen isokratischen Bedingungen und solchen mit Gradient umzustellen, einer Mischkammer (4), einem Injektor (5), der mit Sephacryl-Gel gefüllten Säule (6), einem Detektor (7), einem Ventil zur Fraktionierung beziehungsweise Entsorgung (8), einem Abfallbehälter (9), Gefäßen zur Fraktionierung (10) und einem Computer zur Auswertung und Steuerung (11).

### 2.2.3.1. Detektoren

Mit einem Detektor soll es möglich sein zu erkennen, wann eine Substanz aus der Säule eluiert wird.<sup>[49]</sup> Das Laufmittel wird nach der Säule durch eine Flusszelle geleitet, in welcher der Detektor physikalische oder chemische Eigenschaften misst, in elektronische Signale umwandelt und diese an einen Schreiber weiterleitet.<sup>[49, 50]</sup> Zur Beurteilung der Eignung eines Detektors für ein System werden vor allem der lineare Bereich, das Rauschen und die Selektivität betrachtet.<sup>[50]</sup> Typische Detektoren sind UV-, Diodenarray-, Brechungsindex-, Fluoreszenz-, elektrochemische und Lichtstreuungsdetektoren. Immer beliebter wird die Kopplung des Flüssigchromatographie-System mit einem Massespektrometer. Weniger oft genutzt werden Leitfähigkeits-, Infrarot- und Radioaktivitätsdetektoren.<sup>[49, 50]</sup>

Zum Aufzeichnen der Chromatogramme wurde in dieser Arbeit ein Diodenarray-Detektor (DAD) verwendet. Bei diesem Detektor handelt es sich um einen UV-Detektor, welcher das gesamte UV-Spektrum scannt.<sup>[50]</sup> Der schematische Aufbau eines DADs ist in Abbildung 2.18 gezeigt.



**Abbildung 2.18:** Skizze des Aufbaus eines Diodenarray-Detektors, abgeändert nach den aufgeführten Quellen. Polychromatisches Licht strahlt durch eine Flusszelle, auf ein Gitter, das dieses Licht spektral aufteilt. Der Lichtfächer wird auf das Diodenarray (DA) geleitet.<sup>[49, 50]</sup>

Polychromatisches Licht einer Deuterium- und einer Wolframlampe führt durch eine Flusszelle und wird anschließend durch ein Gitter (oder ein Prisma) spektral aufgeteilt. Der Lichtfächer fällt auf das Diodenarray (DA). Dies ist ein Chip mit zahlreichen, nebeneinander angeordneten Photodioden, welche lichtempfindlich sind. Jede Diode empfängt nur einen Teil der spektralen Information und gibt sie an die Datenverarbeitung weiter.<sup>[49]</sup>

Die Detektion bei ausgewählten Wellenlängen ist durch die Kenntnis der Absorptionsspektren der beteiligten Stoffe möglich.<sup>[49]</sup> Zur Identifizierung von unterschiedlichen (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren wurden drei Wellenlängenbereiche festgelegt. Der erste Kanal zeichnete Chromatogramme zwischen 350 nm und 400 nm auf, der zweite von 500 nm bis 550 nm und der dritte zwischen 600 nm und 650 nm.

## 2.2.4. Chromatogramme und ihre Aussagen

Eluierte Substanzen, welche von der mobilen Phase transportiert werden, werden vom Detektor als Gauß-Kurven registriert. Diese Kurven werden als Peaks bezeichnet. Die Aufnahme solcher Signale über die Zeit ist ein Chromatogramm.<sup>[49]</sup> In Abbildung 2.19 ist ein exemplarisches Chromatogramm dargestellt.

Die in Chromatogrammen auftretenden Peaks liefern qualitative und quantitative Informationen über untersuchte Proben.

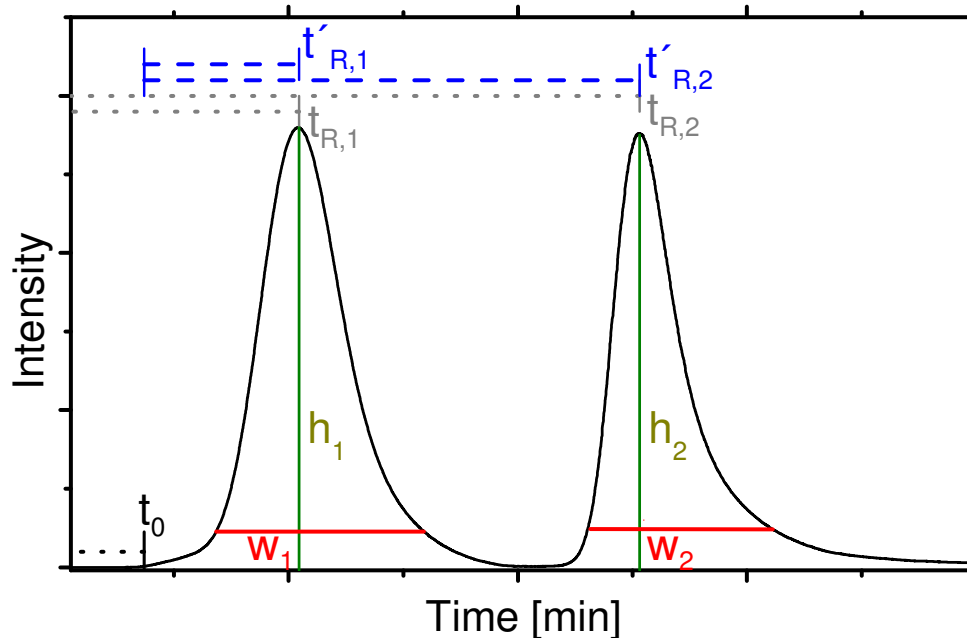
Quantitative Informationen geben Peakhöhe und -breite. Diese sind zur Stoffmenge proportional. Durch eine Kalibrierungskurve mit bekannten Konzentrationen kann die Stoffmenge einer unbekannt Substanz bestimmt werden.<sup>[49]</sup>

Die Retentionszeit  $t_R$ , das ist die Zeit zwischen dem Aufgeben der Probe und dem Erscheinen des Signalmaximums, ist eine qualitative Information. Die Retentionszeit einer Komponente ist bei gleichen chromatographischen Bedingungen immer identisch. Sie ist abhängig von der Trennsäule, der Zusammensetzung und der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase, der Temperatur und der Probengröße. Da die Retentionszeit abhängig von der Fließgeschwindigkeit der mobilen Phase und der Länge der Säule ist, ist die Zeit nicht geeignet für die Charakterisierung einer Substanz. Geschickter ist der Retentionsfaktor, der von den beiden genannten Faktoren unabhängig ist.

Der Retentionsfaktor ist gegeben als:<sup>[49]</sup>

$$k = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (7)$$

Die Symbole sind in Abbildung 2.19 dargestellt und darunter erklärt.



**Abbildung 2.19:** Chromatogramm und die zugehörigen Kenngrößen, in Anlehnung an Quelle<sup>[49]</sup> erstellt:

w: Basisbreite eines Peaks

h: Höhe eines Peaks

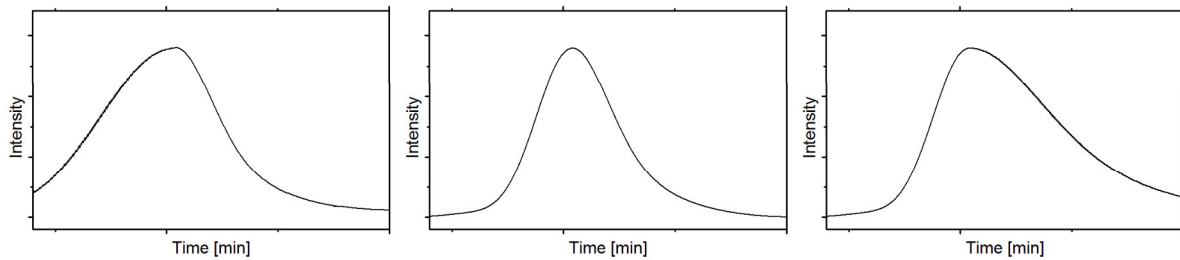
$t_0$ : Totzeit: Zeit, die die mobile Phase benötigt um durch Säule zu wandern

$t_R$ : Retentionszeit: Zeit zwischen Eingabe eines Stoffes und Auftreten seines Peakmaximums

$t'_R = t_R - t_0$ : Nettoretentionszeit

## 2.2.5. Tailing

Beim genaueren Betrachten von Chromatogrammen fällt auf, dass die meisten Peaks keine symmetrischen Gauß-Kurven sind. Ist die Vorderseite flacher als die Rückseite, wird dies als Fronting bezeichnet. Im Falle, dass die Rückseite verbreitert ist, wird von Tailing gesprochen. In Abbildung 2.20 sind die auftretenden Peakformen skizziert.<sup>[49, 50]</sup>



**Abbildung 2.20:** Peakformen, die in einem Chromatogramm auftreten können, abgeändert nach den angegebenen Quellen. Im idealen Fall ist der Peak eine symmetrische Gauß-Kurve (mitte). Verläuft die Vorderseite flacher, wird dies Fronting genannt (links). Bei einer abgeflachten Rückseite, wird von Tailing gesprochen (rechts).<sup>[49, 50]</sup>

Geringe Asymmetrien von Peaks sind normal und bedürfen keiner weiteren Beachtung. Treten stärkere Abweichungen auf, ist das chromatographische System nicht optimiert und die Ursachen sollten behoben werden.<sup>[49]</sup>

Die Ursachen können sehr unterschiedliche Ursprünge haben. Auch die Probe selbst kann eine Asymmetrie der Peaks verursachen.<sup>[54]</sup> Neben nicht optimierten, chromatographischen Bedingungen können auch die Kohlenstoffnanoröhren für ein Fronting oder Tailing verantwortlich sein, da die (n, m)-Spezies in unterschiedlichen Längen und verschiedenen Bündelungen vorliegen.

## 2.2.6. Temperatureinfluss

Für den Temperatureinfluss auf die Flüssigchromatographie gibt es keine allgemein gültigen Regeln. Oft wird die Trennleistung einer Säule besser mit Zunahme der Temperatur, da die Viskosität der mobilen Phase abnimmt und der Stoffaustausch dadurch erleichtert wird. In selteneren Fällen nimmt die Trennleistung mit Erhöhung der Temperatur ab.<sup>[49]</sup>

Bei der flüssigchromatographischen Trennung von Kohlenstoffnanoröhren unter Verwendung von Sephacryl-Gel ist es möglich eine gewisse Trennung der (n, m)-Spezies durch die Einstellung der Temperatur zu erreichen.<sup>[55]</sup>

Um die Temperatur bei einzelnen Experimenten einzustellen und konstant zu halten, wurde die mit einem Thermomantel umgebene Säule an ein Temperiergerät angeschlossen.

# 3. Separation mit Hilfe von Polymeren in organischen Lösungsmitteln

## 3.1. Einleitung

Da die physikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren eine Abhängigkeit von der Länge und vom chiralen Index aufweisen, ist eine Trennung der verschiedenen Spezies nötig, um diese Eigenschaften bestmöglich nutzen zu können.<sup>[15, 16]</sup> Eine Separationsmöglichkeit der unterschiedlichen (n, m)-Typen von Kohlenstoffnanoröhren ist die Umwicklung einzelner Spezies mit Polymeren. Aus der Ummantelung resultiert eine Löslichkeit der Kohlenstoffnanoröhren in organischen Lösungsmitteln.<sup>[22, 56]</sup>

Im Jahr 2007 gelang es Nish et al. erstmals halbleitende, einwandige Kohlenstoffnanoröhren durch  $\pi$ -konjugierte Polymere mit Fluoren-Einheiten (Poly-9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl, PFO) zu lösen. Ein Teil der Polymere wies eine (n, m)-Spezifität auf.<sup>[24, 56]</sup> Seit dieser Zeit wurden die Dispergierfähigkeiten von verschiedenen Variationen dieses Polymers mit Kohlenstoffnanoröhren getestet. Der Einfluss der Seitenketten wurde von Gao et al. und Ozawa et al. untersucht.<sup>[57, 58]</sup> Andere Arbeitsgruppen haben weitere aromatische Systeme mit Fluoren-Gruppen copolymerisiert und die Selektivität dieser Polymere auf Kohlenstoffnanoröhren betrachtet.<sup>[59, 60, 61]</sup> In den Gruppen von Mayor, Zaumseil und Adronov wurde der Einfluss der Polymerlänge auf die Dispergierfähigkeit und die Selektivität von SWCNTs getestet.<sup>[62, 63, 64]</sup>

Zur Bestätigung und Erklärung der experimentell gefundenen Daten, wurden verschiedene theoretische Modelle erstellt und der Einfluss der Polymere auf die Löslichkeit von Kohlenstoffnanoröhren berechnet.<sup>[65, 66, 67]</sup>

In dieser Arbeit wurden die Dispergierfähigkeiten und die Selektivitäten von konjugierten 9,9-Dioctylfluorenyl-Derivat-Polymeren, welche in der Arbeitsgruppe von Barner-Kowolik synthetisiert wurden, bezogen auf Kohlenstoffnanoröhren systematisch untersucht. Das Dioctylfluoren wurde zur kombinatorischen Studie an der 2- und 7-Position über Triazolyl-, Azomethinyl- oder Ethinyl-Verknüpfung mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen polymerisiert. Zur Polymerisation wurden die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-

Cycloaddition, die Aza-Wittig-Kupplung und die Sonogashira-Kreuzkupplung verwendet. Die entstehenden Polymere wurden mit HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren in Toluol dispergiert. Von den erhaltenen Dispersionen wurden Absorptions- und Photolumineszenz-Spektren aufgenommen. Die Polymere zeigten unterschiedliche Dispergierfähigkeiten und Selektivitäten gegenüber den SWCNTs, welche in vier Kategorien unterteilt werden konnten. Die erste Kategorie bestand aus Polymeren, die keine Löslichkeit von Kohlenstoffnanoröhren in Toluol bewirkten. Die Polymere der zweiten Kategorie wiesen nur geringes Dispergiervermögen auf. Die Kategorien drei und vier sorgten für eine gute Löslichkeit von Nanoröhren, dabei wies die letzte Gruppe zusätzlich eine hohe Selektivität für bestimmte (n, m)-Typen auf. Es wurden Selektivitäten für die (9, 5)-, die (8, 7)- und die (7, 6)-Kohlenstoffnanoröhren gefunden.<sup>[68]</sup>

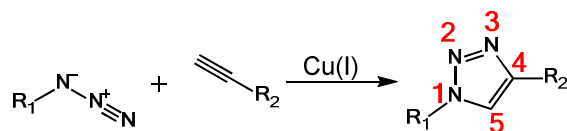
Die erhaltenen, experimentellen Daten wurden durch theoretische Berechnungen gestützt. Dazu wurde eine Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell spezifisch für die untersuchten Polymere von der Arbeitsgruppe Wenzel erstellt und die berechneten Selektivitäten mit den experimentellen Daten verglichen.<sup>[68]</sup>

## 3.2. Polymere

### 3.2.1. Polymersynthesen

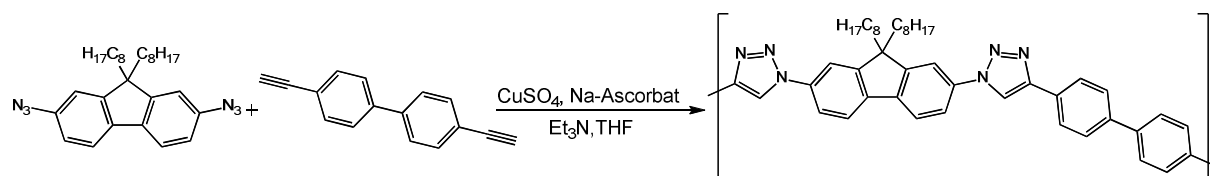
#### 3.2.1.1. Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition

Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ist eine verbesserte Variante der Huisgen-Cycloaddition, einer 1,3-dipolaren Ringschlussreaktion, die unabhängig voneinander von den Gruppen um Sharpless und Meldal gefunden wurde. Im Gegensatz zu der klassischen Huisgen-Reaktion, in welcher 1,5- und 1,4-Regioisomere von 1,2,3-Triazolen entstehen, werden in der über ein Kupfer(I)-Intermediat verlaufenden Variante fast ausschließlich 1,4-Regioisomere gebildet.<sup>[69, 70, 71, 72]</sup> Die schematische Reaktionsgleichung ist in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1:** Schematische Reaktionsgleichung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition. Bei dieser Variante bildet sich fast vollständig das 1,4-Regioisomer von 1,2,3-Triazolen.<sup>[69, 72]</sup> Die Nummerierung der Atome im Triazolring ist rot markiert.

Das Kupfer(I)-Intermediat, wurde analog zu der von Sharpless und Mitarbeitern publizierte Reaktion aus Kupfersulfat durch Reduktion mit Natriumascorbat gebildet.<sup>[69]</sup> Die Reaktion fand in Tetrahydrofuran (THF) unter Zugabe der Hilfsbase Triethylamin (Et<sub>3</sub>N) statt.<sup>[73]</sup> Einen Überblick über verschiedene Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionen gibt der ausführliche Übersichtsartikel von Meldal und Tornøe.<sup>[72]</sup> Die verwendete Reaktion ist in Abbildung 3.2 exemplarisch anhand des 1,2,3-Triazol-Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Einheiten gezeigt. Diese Reaktion wurde in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Die genauen synthetischen Bedingungen können in den Zusatzinformationen der Publikation nachgelesen werden.<sup>[68]</sup>



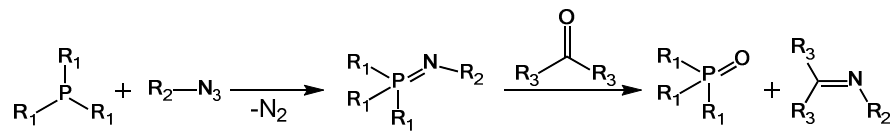
**Abbildung 3.2:** Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zur Synthese der 1,2,3-Triazol-Polymere am Beispiel des Copolymers aus den Gruppen 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl und Biphenyl. Das Kupfer(I)-Intermediat wird durch die Reduktion von Kupfersulfat durch Natriumascorbat gebildet.<sup>[68]</sup>

Die Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition ist ein hervorragendes Beispiel für eine Reaktion, welche die Kriterien einer Klick-Reaktion erfüllt. Der Ausdruck Klick-Chemie wurde 2001 von Sharpless und seinen Mitarbeitern eingeführt. Damit eine Reaktion als Klick-Reaktion gilt, muss sie eine Reihe von Eigenschaften erfüllen: Die Reaktion muss modular sein, hohe Ausbeuten ergeben, in einem breiten Bereich anwendbar sein, eine hohe Stereospezifität aufweisen, einfach durchzuführen sein, mit gut zugänglichen Reaktanten stattfinden und in leicht entfernbaren oder umweltfreundlichen Lösungsmitteln ablaufen. Daneben sollten potentiell auftretende Nebenprodukte keinen Einfluss auf die Reaktion haben und gut abtrennbar sein. Die gewünschten Produkte sollten einfach isolierbar sein.<sup>[74]</sup>

Diese Kriterien wurden von Barner-Kowollik et al. für die Polymerchemie angepasst: Reaktionen sollen zusätzlich mit äquimolaren Reaktanten stattfinden, schnell ablaufen, hohe Ausbeuten ergeben, stabile Verbindungen liefern und eine Aufreinigung in großem Maßstab sollte möglich sein.<sup>[75]</sup>

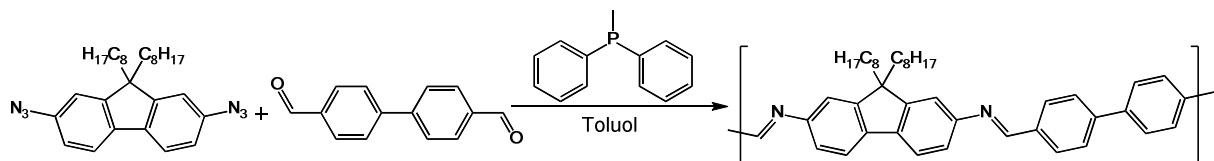
### 3.2.1.2. Aza-Wittig-Reaktion

Die Aza-Wittig-Reaktion ist eine effiziente Methode um Polymere mit Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindungen herzustellen.<sup>[76]</sup> Die Aza-Wittig-Reaktion verläuft über Phosphazene, die auch als Iminophosphorane, Phosphin-Imine oder Aza-Wittig-Reagenzien bezeichnet werden.<sup>[77]</sup> Der Mechanismus der Aza-Wittig-Reaktion ist schematisch in Abbildung 3.3 aufgeführt.



**Abbildung 3.3:** Skizzierter Mechanismus der Aza-Wittig-Reaktion. Über ein Phosphazene-Intermediat entstehen Moleküle mit Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.<sup>[76, 77]</sup>

Die Verwendung der Aza-Wittig-Reaktion bietet verschiedene Vorteile. Die Reaktion kann unter milden Temperaturen, ohne Zugabe eines Katalysators, in neutralen Lösungsmitteln durchgeführt werden und führt meist zu hohen Ausbeuten. Zudem kann durch die Wahl der Liganden am Phosphor die Stereoselektivität beeinflusst werden. So bildet sich bei der Verwendung von Phenyl-Substituenten, wie in dieser Arbeit verwendet, hauptsächlich das E-Alken.<sup>[77, 78]</sup> In Abbildung 3.4 ist exemplarisch die Reaktionsgleichung der Synthese von Azomethinyl-Polymeren anhand des Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Bausteinen dargestellt.



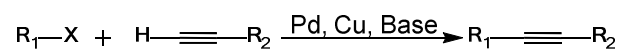
**Abbildung 3.4:** Reaktionsgleichung der Aza-Wittig-Synthese der Azomethinyl-Polymere am Beispiel des Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Bausteinen.<sup>[68]</sup>



Genauere Informationen zur Synthese können dem Zusatz der Veröffentlichung von Gerstel et al. entnommen werden.<sup>[68]</sup>

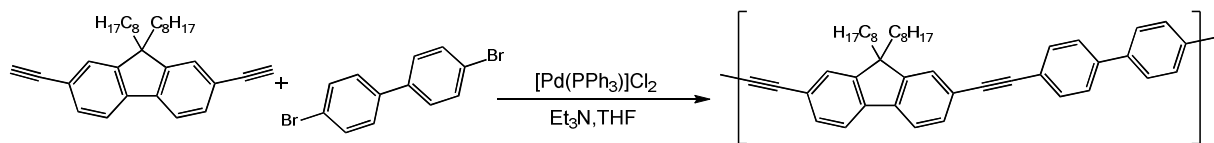
### 3.2.1.3. Sonogashira-Kupplung

Die Sonogashira-Reaktion ist eine Kupplungsreaktion von endständigen Alkinen mit Aryl-, Heteroaryl- oder Vinyl-Verbindungen, welche als Halogen- oder Triflat-Spezies vorliegen. Die Kupplung verläuft mit Hilfe von Palladium-Kupfer-Katalyse und Zusatz einer Base.<sup>[79, 80]</sup> Schematisch ist die Sonogashira-Kupplung in Abbildung 3.5 dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Sonogashira-Reaktion. Endständige Alkine werden mit Aryl-, Heteroaryl- oder Vinyl-Verbindungen unter Palladium-Kupfer-Katalyse und Zugabe einer Base gekuppelt.<sup>[79, 80]</sup>

Der Palladium-Katalysator wird oft als Palladium-Phosphor-Verbindung eingebracht, das Kupfer als Halogenid oder Triflat, so auch in der vorliegenden Arbeit.<sup>[79, 80, 81]</sup> Exemplarisch ist die Synthese der Ethinyl-Copolymere mit den Bausteinen 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl und Biphenyl durch die Sonogashira-Kupplung in Abbildung 3.6 gezeigt. Genaueres zu den Synthese-Vorschriften kann in den Zusatzinformationen zur Publikation entnommen werden.<sup>[68]</sup>

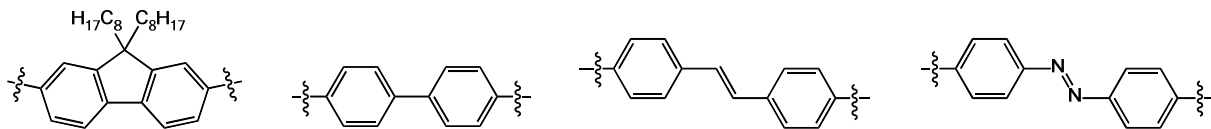


**Abbildung 3.6:** Synthese der Ethinyl-Polymere durch die Sonogashira-Kreuzkupplung exemplarisch gezeigt an der Darstellung des Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Gruppen.<sup>[68]</sup>

### 3.2.2. Bausteine und Strukturen

Zur systematischen Untersuchung wurde 9,9-Dioctylfluoren (DOF) an der 2- und 7-Position über Triazolyl-, Azomethinyl- oder Ethinyl-Verknüpfung mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben-

oder Azobenzyl-Gruppen polymerisiert. Zusätzlich wurden zwei Polymere hergestellt, die ausschließlich aus Fluoren-Bausteinen aufgebaut wurden, welche alternierend über Triazolyl- und Azolyl- beziehungsweise über Ethinyl- und Azolyl- Verknüpfungen verbunden wurden.<sup>[68]</sup> Die Synthesegruppen sind in Abbildung 3.7 dargestellt und die Verknüpfungen in Abbildung 3.8.

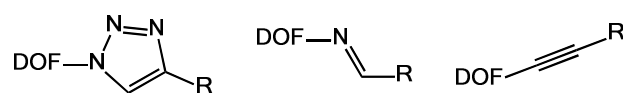


**Abbildung 3.7:** Synthese-Bausteine für die untersuchten Polymere. 9,9-Dioctylfluoren wurde mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen über die in Abbildung 3.8 gezeigten Verknüpfungen verbunden.<sup>[68]</sup>

In einer früheren Veröffentlichung konnte unsere Gruppe zeigen, dass 1,2,3-Triazol-1,4-yl-Polymere mit 9,9-Didodecylfluoren-Gruppen ein ähnliches Verhalten gegenüber Kohlenstoffnanoröhren aufweisen wie Polyoctylfluoren (PFO), ein häufig eingesetztes Polymer zur selektiven Umwicklung und Solubilisierung von SWCNTs.<sup>[82]</sup>

Polyazamethine sind  $\pi$ -konjugierte Polymere, die eine hohe thermische Stabilität aufweisen, nichtlineare, optische Eigenschaften und elektrische Leitfähigkeit besitzen und mit Metallen Chelat-Komplexe bilden.<sup>[83, 84, 85]</sup> Wechselwirkungen dieses Polymertyps mit Kohlenstoffnanoröhren wurden, soweit es den Autoren bekannt ist, erstmalig von den Gruppen um Barner-Kowolik und Kappes untersucht.<sup>[68]</sup>

Lineare und starre Ethinyl-Polymere können Kohlenstoffnanoröhren in organischen Lösungsmitteln solubilisieren, wie Chen et al. in ihrer Publikation gezeigt haben.<sup>[86]</sup>



**Abbildung 3.8:** Verknüpfungsarten der verwendeten Polymere. Es wurden Triazolyl-, Azomethinyl- und Ethinyl-Polymere durch die CuAAC-, die Aza-Wittig- und die Sonogashira-Reaktionen dargestellt. 9,9-Dioctylfluoren (DOF) ist als Baustein in allen Polymeren zu finden. Der zweite Baustein (R) kann eine weitere Dioctylfluorenyl-, eine Biphenyl-, eine Stilben- oder eine Azobenzyl-Gruppe sein.<sup>[68]</sup>

**Tabelle 3.1:** Systematisch untersuchte Polymere aufgeteilt nach den Verknüpfungsarten.

| Gruppe      | Polymer | Struktur |
|-------------|---------|----------|
| Triazolyl   | P01     |          |
|             | P02     |          |
|             | P03     |          |
|             | P04     |          |
|             | P05     |          |
| Azomethinyl | P06     |          |
|             | P07     |          |
|             | P08     |          |
|             | P09     |          |
| Ethinyl     | P10     |          |
|             | P11     |          |
|             | P12     |          |
|             | P13     |          |
|             | P14     |          |

Durch die CuAAC-, die Aza-Wittig- und die Sonogashira-Reaktionen entstanden 14 Polymere mit Triazolyl-, Azomethinyl- und Ethinyl-Verknüpfungen – inklusive den beiden Polymeren, die alternierend Triazolyl- und Azolyl- beziehungsweise Ethinyl- und Azolyl- verknüpft waren. Die Polymere sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Synthesen der einzelnen Bausteine und der Polymere wurden von der Gruppe von Barner-Kowolik durchgeführt und können in der Zusatzinformation der Veröffentlichung nachgelesen werden.<sup>[68]</sup>

### 3.3. Behandlung der Nanoröhren mit Polymeren

Zur Überprüfung der Selektivität der Polymere wurden diese mit Kohlenstoffnanoröhren in Toluol zunächst mit einem Ultraschallfänger beschallt, um eine Dispersion zu erhalten. Daraufhin wurden unlösliche Rückstände durch Zentrifugation entfernt. Die genauen Bedingungen sind in Kapitel 3.6.2 zu finden. Von der Dispersion wurden Absorptionsspektren und Photolumineszenz-Karten aufgenommen. Die Identifikation einzelner Kohlenstoffnanoröhren-Spezies durch die Spektren erfolgte wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben.

Die Selektivität der Polymere, die in dieser Arbeit untersucht wurden, konnte in vier Kategorien eingeteilt werden:<sup>[68]</sup>

Kategorie 1: Polymere, die keine Kohlenstoffnanoröhren dispergieren konnten.

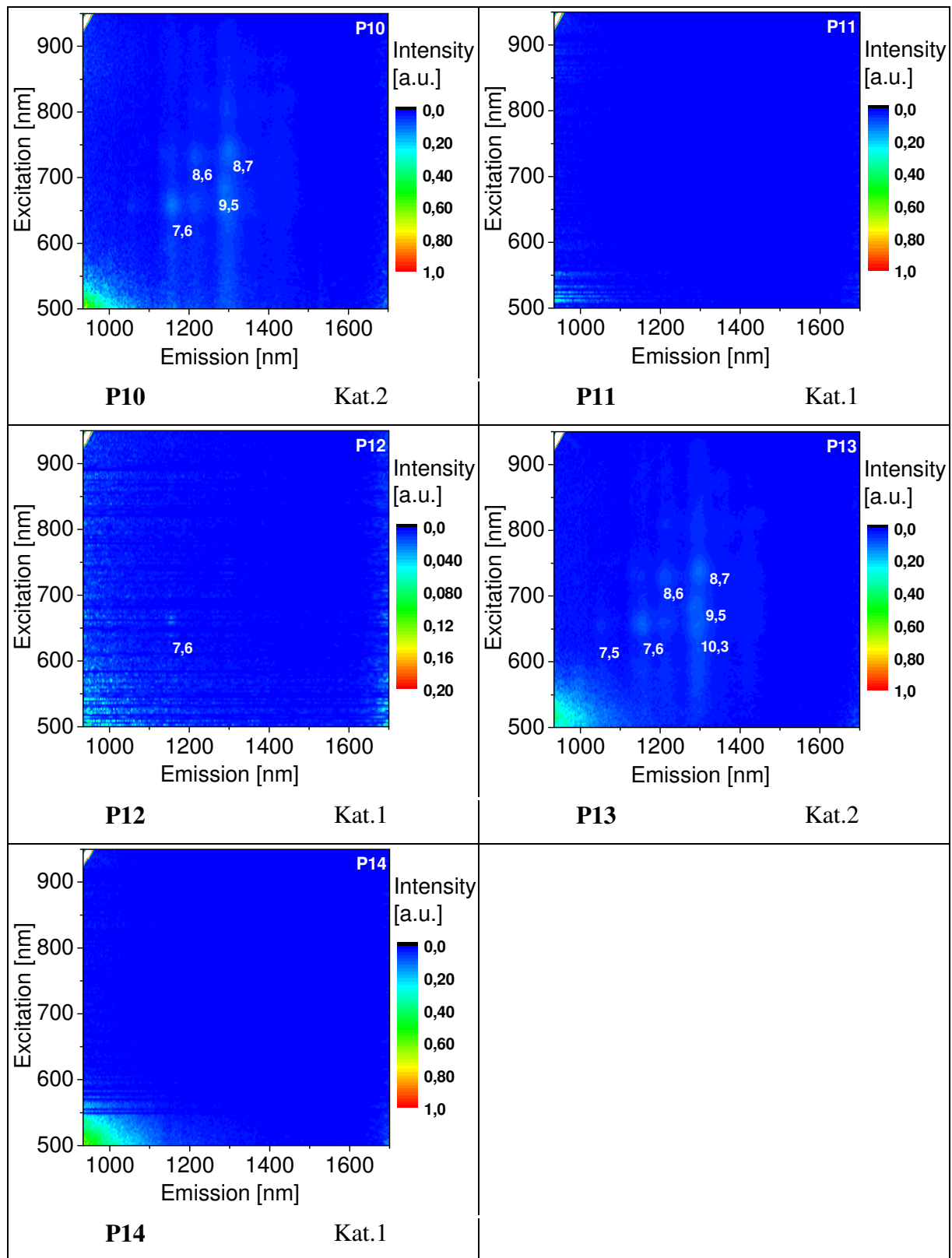
Kategorie 2: Polymere mit geringer Löslichkeit von SWCNTs.

Kategorie 3: Polymere mit hoher Dispergierfähigkeit, aber geringer Selektivität.

Kategorie 4: Polymere mit hoher Löslichkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren.

#### 3.3.1. Selektivität der Ethinyl-Polymere

Die Ethinyl-Polymere besitzen die geringste Dispergierfähigkeit für Kohlenstoffnanoröhren, wie die Photolumineszenz-Karten in Abbildung 3.9 und die UV-Vis-Spektren im Anhang in Abbildung I.1 zeigen. Die Polymere **P11**, **P12** und **P14** weisen keine Solubilisierung von SWCNTs auf und gehören somit zur Kategorie 1. Nur die Ethinyl-Polymere **P10** und **P13** können eine geringe Menge an Kohlenstoffnanoröhren in Toluol lösen und werden dadurch der Kategorie 2 zugeteilt.



**Abbildung 3.9:** Photolumineszenz-Karten der mit Ethynyl-Polymeren umwickelten Kohlenstoffnanoröhren. Die Polymere dieser Verknüpfungsart weisen keine oder nur geringe Löslichkeit von SWCNTs auf.<sup>[68]</sup>

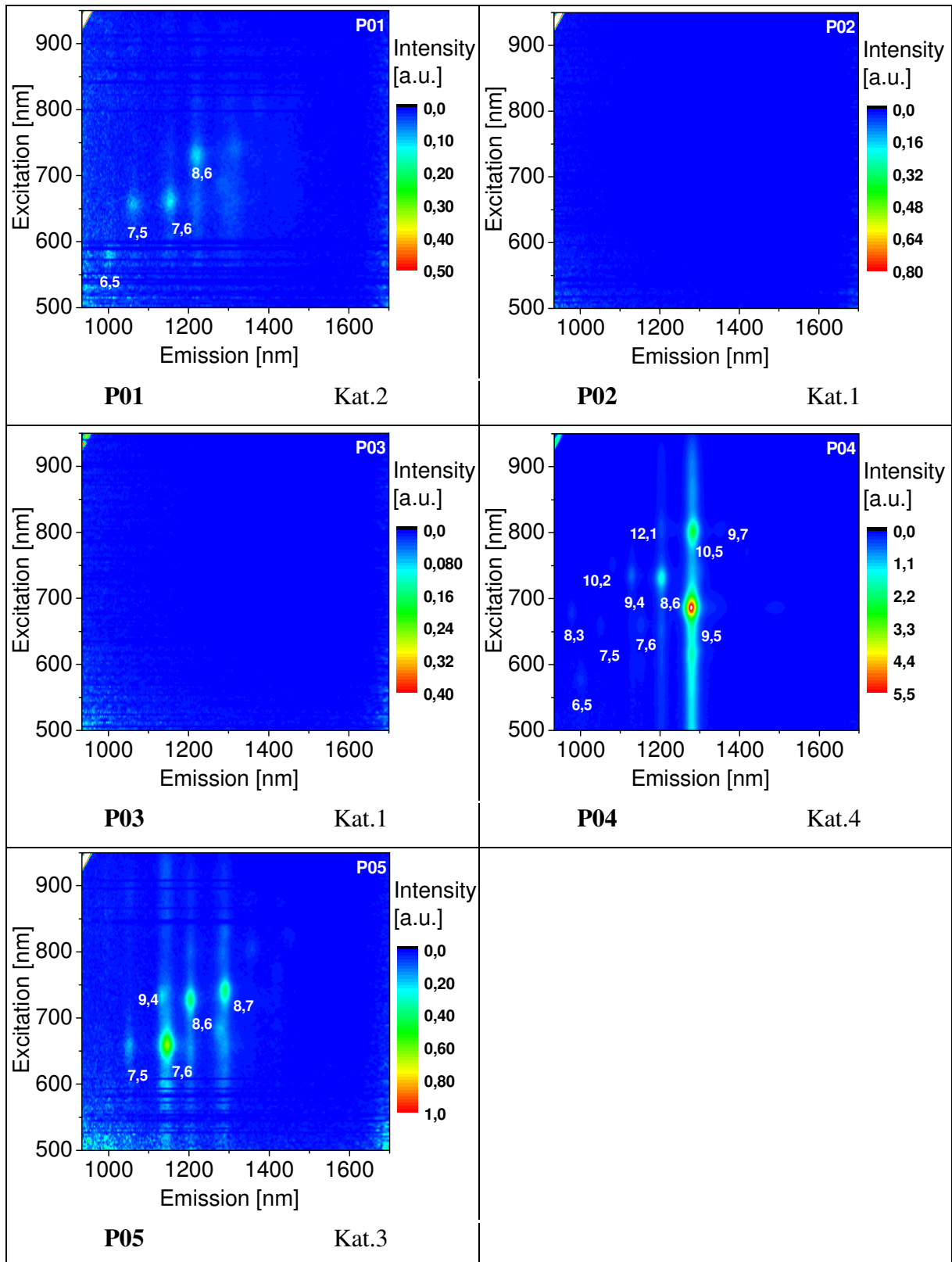
Die geringe bis nicht vorhandene Dispergierfähigkeit der Ethynyl-Polymere legt die Vermutung nahe, dass eine Umwicklung aufgrund der linearen und starren Ethynyl-

Verknüpfungen sehr schwierig und eine alleinige lineare Ummantelung (parallel zur Zylinderachse) zu schwach ist um SWCNTs effektiv zu lösen.<sup>[68]</sup>

### 3.3.2. Selektivität der Triazolyl-Polymere

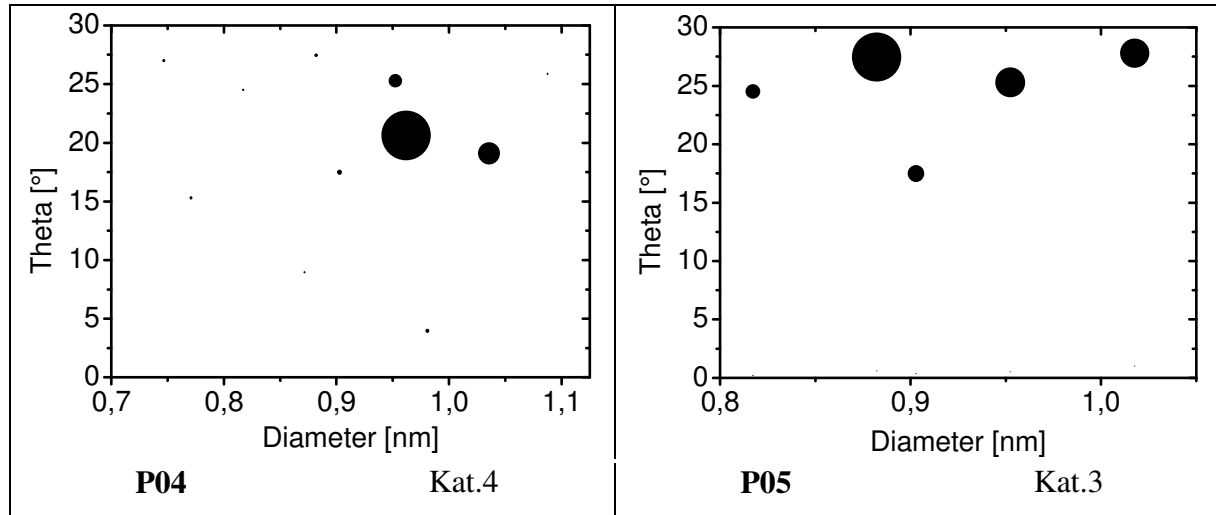
Die Löslichkeit und die Selektivität der Polymere der Triazolyl-Gruppe sind sehr unterschiedlich, was aus Abbildung 3.10 und Abbildung I.2 im Anhang hervorgeht. Jeder der vier genannten Kategorien kann mindestens ein Polymer zugeteilt werden.

Die Triazolyl-Copolymere **P02** und **P03** ermöglichen keine Solubilisierung von Kohlenstoffnanoröhren und gehören somit zu Kategorie 1. Das Triazolyl-Dioctylfluorenyl-Homopolymer **P01** besitzt ein sehr geringes Dispergierpotential für SWCNTs (Kategorie 2). Nur eine geringe Menge kann durch Umwicklung in Toluol gelöst werden. Das Polymer **P05**, welches alternierend Triazolyl- und Azolyl-Verknüpfungen zwischen den Dioctylfluoren-Bausteinen aufweist, gehört zu Kategorie 3. Es löst wenig selektiv Kohlenstoffnanoröhren im organischen Lösungsmittel. Das Polymer besitzt eine Präferenz zu Kohlenstoffnanoröhren mit einem Winkel  $\theta > 20^\circ$ , inklusive des bevorzugten (7, 6)-Typs. Zur Kategorie 4 zählt das Triazolyl-Copolymer **P04** mit Dioctylfluorenyl- und Azobenzyl-Bausteinen. Das Polymer umwickelt mit einer starken Selektivität die (9, 5)-Nanoröhre. Es wurde mit dem Polymer **P04** eine Anreicherung von 47% dieses Typs erreicht.



**Abbildung 3.10:** Photolumineszenz-Karten der mit Triazolyl-Polymeren umgebenen SWCNTs. Die zu dieser Gruppe gehörigen Polymere zeigen sehr unterschiedliche Dispergierfähigkeiten. Jeder Kategorie (rechts unter der PL-Karte) kann mindestens eines der Polymere zugeordnet werden.

Zur Veranschaulichung der Selektivitäten sind in Abbildung 3.11 die Winkel-Durchmesser-Diagramme der Polymere **P04** und **P05** mit einem hohen Dispergierpotential dargestellt. Die Durchmesser der schwarzen Kreise sind proportional zu den Intensitäten in den PL-Karten.



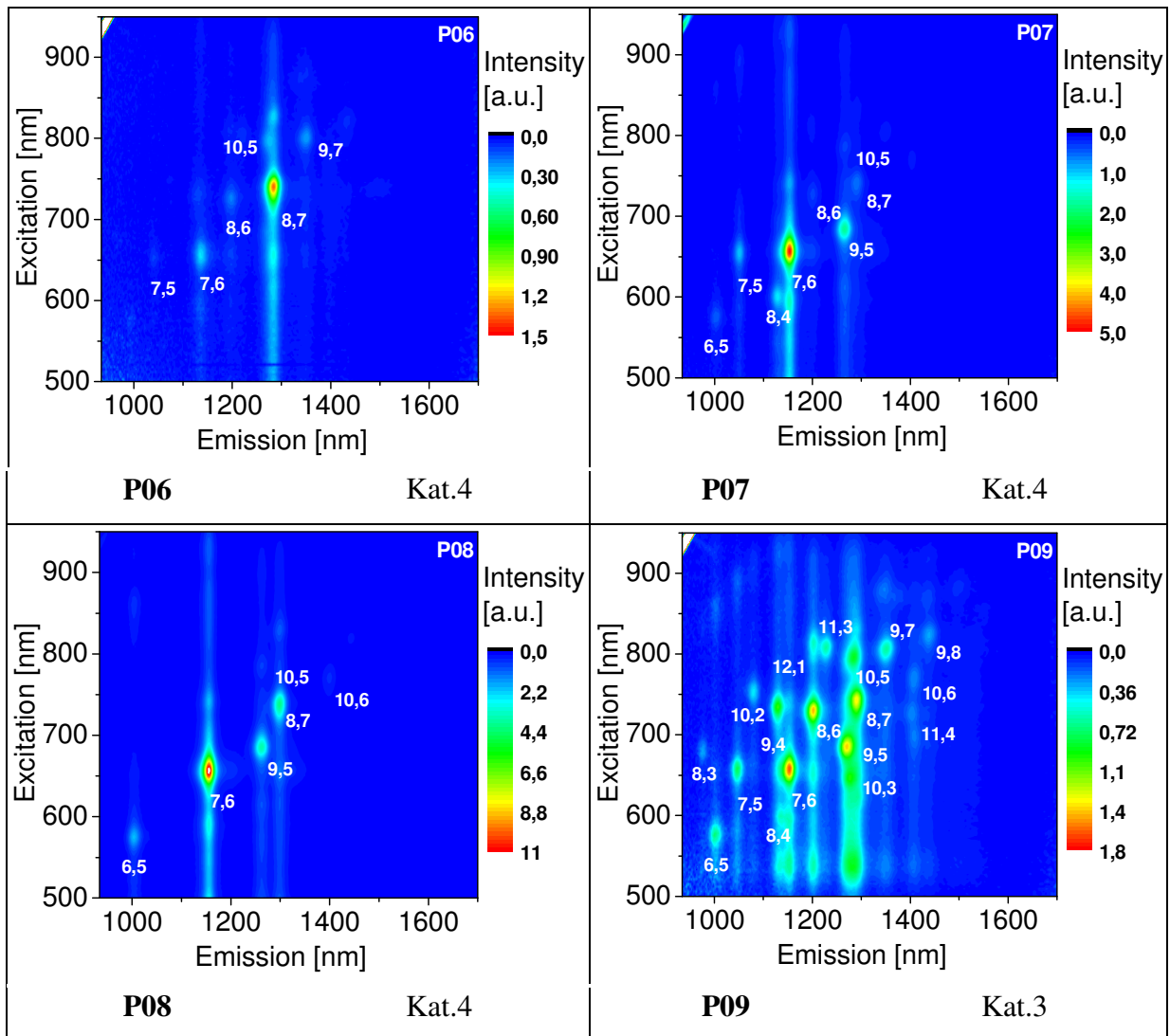
**Abbildung 3.11:** Winkel-Durchmesser-Diagramm der Polymere (**P04** und **P05**), die eine hohe Löslichkeit von Kohlenstoffnanoröhren besitzen. Die Intensitäten der Photolumineszenz-Spektren entsprechen den Durchmessern der schwarzen Kreise.

### 3.3.3. Selektivität der Azomethinyl-Polymere

Die höchste Dispergierfähigkeit und Selektivität für Kohlenstoffnanoröhren besitzen die Azomethinyl-Polymere, wie die Photolumineszenz-Karten (Abbildung 3.12) und die UV-Vis-Spektren (Abbildung I.3 im Anhang) zeigen.

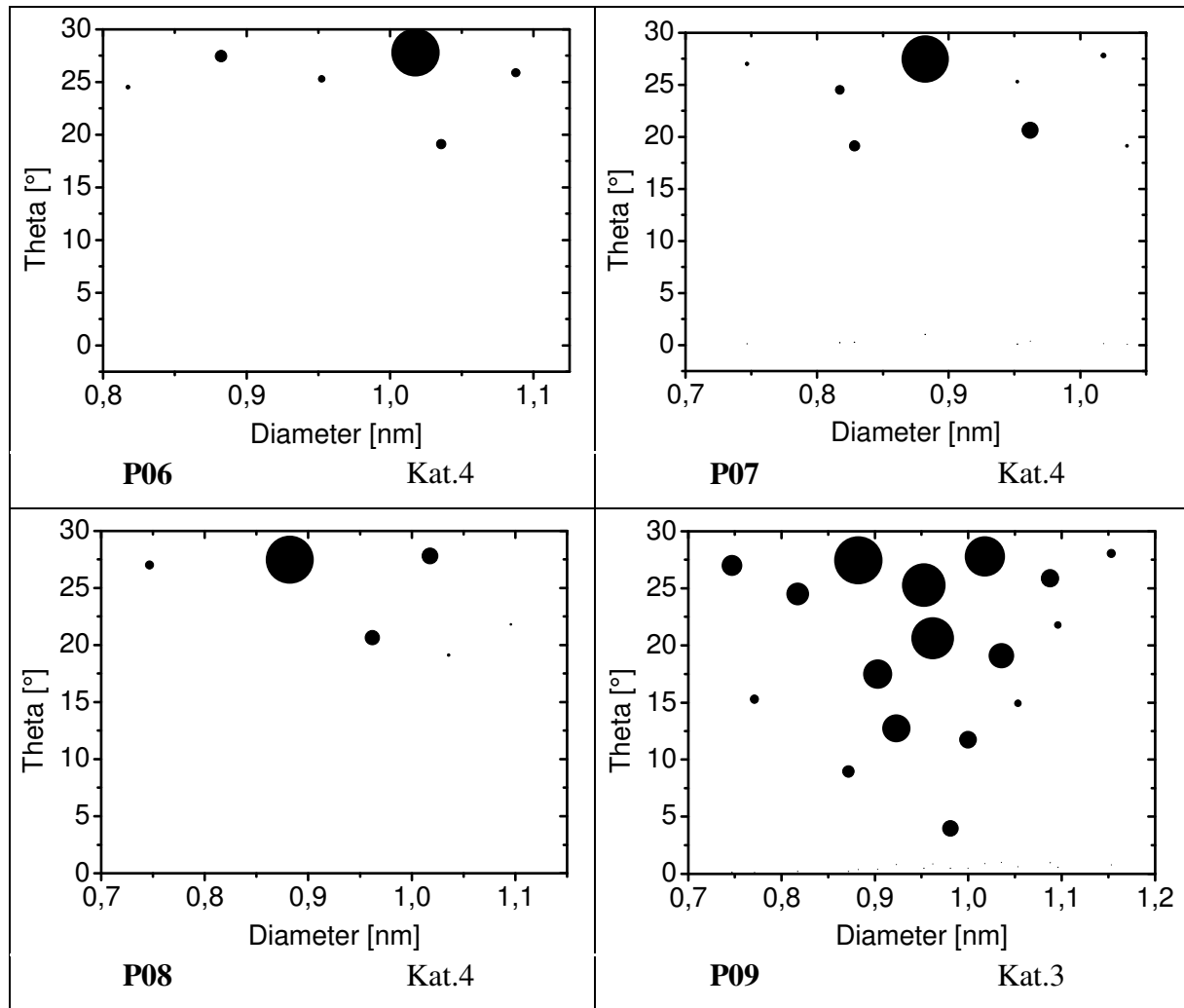
Einzig das Azomethinyl-Copolymer **P09** mit Dioctylfluorenyl- und Azobenzyl-Bausteinen zeigt eine hohe Dispergierfähigkeit, aber keine besondere Selektivität (Kategorie 3). Es löst verschiedene (n, m)-Spezies, vor allem jene, die einen Durchmesser größer als 0,85 nm besitzen. Die anderen drei Polymere dieser Gruppe weisen deutliche Selektivitäten auf. Sie werden somit der Kategorie 4 zugeteilt. Die Azomethinyl-Copolymere **P07** und **P08** weisen eine hohe Selektivität für die (7, 6)-Nanoröhre auf. Es konnte eine Anreicherung von 46% beziehungsweise 51% erhalten werden. Der (8, 7)-Typ wird selektiv von dem Azomethinyl-Dioctylfluorenyl-Homopolymer **P06** gelöst. Diese Kohlenstoffnanoröhre wird zu 53% angereichert.





**Abbildung 3.12:** Photolumineszenz-Karten der mit Azomethinyl-Polymeren umwickelten SWCNTs. Die Polymere dieser Gruppe weisen die höchste Löslichkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren auf. **P07** und **P08** sind selektiv für die (7, 6)-Nanoröhre, **P06** für den (8, 7)-Typ.

In Abbildung 3.13 sind die Winkel gegen die Durchmesser der gelösten Kohlenstoffnanoröhren aufgetragen, um die Fähigkeit zur Solubilisierung und die Selektivität der Polymere zu verdeutlichen.



**Abbildung 3.13:** Winkel-Durchmesser-Diagramm der Azomethinyl-Polymere. Alle Polymere dieser Gruppe zeigen eine hohe Dispergierfähigkeit von SWCNTs. Die Kreisdurchmesser entsprechen den Intensitäten aus den PL-Spektren.

## 3.4. Bestätigung der Ergebnisse durch Moleküldynamik-Simulationen

### 3.4.1. Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell

Den Moleküldynamik- (MD-) Simulationen lag das sogenannte Grobkörnigkeitsmodell (*coarse-grained*, CG) zu Grunde. Dieses Modell ist geeignet um komplexe Systeme in der Größe von mehreren hundert Nanometern bis mehreren hundert Mikrometern zu berechnen. Bei der Erstellung eines CG-Modells werden hochabstrakte Einheiten verwendet und viele

Details ausgelassen. Die Körnigkeit muss vorsichtig gewählt werden, um den Verlust von relevanten Aspekten zu vermeiden. Durch die Einteilung des Systems in einzelne Einheiten werden die Simulationen aufgrund der verminderten Menge an Objekten und der dadurch reduzierten Anzahl an Freiheitsgraden weniger ressourcenintensiv bei bleibender Genauigkeit. Da die Grobkörnigkeitsmodelle auf die Systeme und Probleme der Experimente speziell angepasst sind, ist die Übertragbarkeit auf andere Modellsysteme stark eingeschränkt.<sup>[87, 88]</sup> Daher wurden viele verschiedene CG-Modelle entwickelt.<sup>[89, 90, 91, 92, 93]</sup> Ein Spezialfall wurde für die Polymerumwicklung von Kohlenstoffnanoröhren erstellt: Das Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell (*coarse-grained polymer wrapping model*, CG-PWM).<sup>[68, 87]</sup> Das Modell wurde von der Gruppe von Wenzel erstellt.

Das CG-PWM wird unter der Annahme, dass im Konfigurationsraum nur eine begrenzte Anzahl an Konformationen von Polymerumwicklungen existiert, entwickelt. Die Summe aller Konformere einer mit Polymer umwickelten Kohlenstoffnanoröhre kann über die großkanonische Zustandssumme  $Z$  ausgedrückt werden:<sup>[87]</sup>

$$Z = \sum_i e^{\frac{N_i \mu - E_i}{k_B T}} \quad (8)$$

Dabei ist  $N_i$  die Belegungszahl der Konformation  $i$ ,  $E_i$  die totale Energie,  $\mu$  das chemische Potential,  $T$  die Temperatur und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

Die Wahrscheinlichkeit  $p_i$  eine Umwicklungskonformation  $i$  eines bestimmten Polymers und einer spezifischen Kohlenstoffnanoröhre zu finden ist gegeben durch:<sup>[87]</sup>

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{\frac{N_i \mu - E_i}{k_B T}} \quad (9)$$

Die Gleichung zeigt, dass Formationen mit niedrigerer Energie bevorzugt gebildet werden, da die Wahrscheinlichkeit  $p_i$  mit erniedrigter Energie  $E_i$  zunimmt.

### 3.4.2. Modell-Näherungen

Die erste Näherung ist die Vernachlässigung des Lösungsmittels, welches die Entfaltung des dispergierten Polymers und die Umwicklung um die Kohlenstoffnanoröhre ermöglicht.<sup>[87]</sup>

Mehrere Veröffentlichungen von molekular dynamischen Berechnungen von Polymerumwicklungen haben gezeigt, dass Seitenketten von Polymeren für die Löslichkeit wichtig

sind, aber für die Ummantelung eine untergeordnete Rolle spielen. Daher können diese in Näherung weggelassen werden.<sup>[87]</sup>

Eine weitere Näherung ist die Darstellung der Kohlenstoffnanoröhren als Zylinder. Der Durchmesser, welcher für den jeweiligen Zylinder gewählt wird, ist der effektive Durchmesser  $D_{\text{eff}}$ . Bei dem effektiven Durchmesser ist die räumliche Überlappung zwischen dem konjugierten Elektronensystem des Polymers und der SWCNT-Oberfläche maximal.  $D_{\text{eff}}$  ist definiert als Summe des Kohlenstoffnanoröhren-Durchmessers  $D_{\text{NT}}$  und des effektiven van-der-Waals-Abstands  $d_{\text{vdW}}$  zwischen Polymer und SWCNT.<sup>[87, 94]</sup>

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{NT}} + 2d_{\text{vdW}} \quad (10)$$

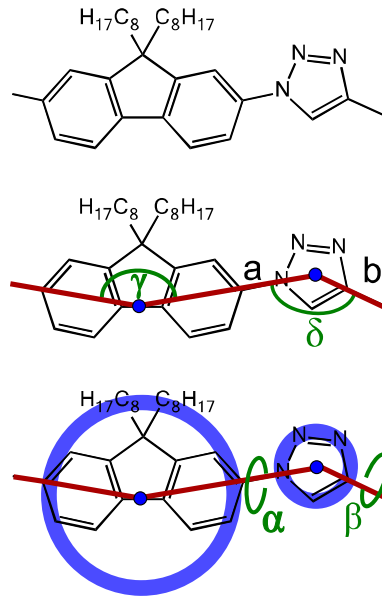
In Abbildung 3.14 ist der effektive Durchmesser des Zylinders, durch welchen die Kohlenstoffnanoröhre angenähert wird, dargestellt.



**Abbildung 3.14:** Als Näherung wird die Kohlenstoffnanoröhre durch einen Zylinder mit einem effektiven Durchmesser  $D_{\text{eff}}$  ersetzt. Dieser Durchmesser ist die Summe des Kohlenstoffnanoröhren-Durchmessers  $D_{\text{NT}}$  und des effektiven van-der-Waals-Abstands  $d_{\text{vdW}}$  zwischen Polymer und SWCNT.<sup>[87, 94]</sup>

Die meisten der bisher bekannten konjugierten Systeme bilden stabile Konformationen. Dadurch ist es möglich Schwingungsmoden zu vernachlässigen und relative Koordinaten zu fixieren. Die funktionellen Gruppen können in Näherung durch starre Objekte dargestellt werden. Für den Prozess der Umwicklung muss das Grundgerüst flexibel sein und die beiden positionellen Beschränkungen benötigen zwei passende Freiheitsgrade.<sup>[87]</sup> Eine Darstellung von Polymeren durch theoretische Bausteine ist in Abbildung 3.15 dargestellt.

Die Ersetzung der Polymere durch theoretische Bausteine erfolgt in drei Schritten. Im ersten Schritt wird die molekulare Geometrie, wie beispielsweise Bindungen und Winkel fixiert. Im zweiten Schritt werden die Rotationsachsen a und b, die in den festgelegten Winkeln  $\gamma$  und  $\delta$  verbunden sind, bestimmt. Der letzte Schritt besteht in der Erstellung eines Bausteins aus zwei zusammengefügt Bestandteilen, da zwei Rotationsfreiheitsgrade nötig sind. Die Bestandteile sind über rotierbare Einfachbindungen verbundene Scheiben. Die beiden auftretenden Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  sind die einzigen Freiheitsgrade ab diesem Punkt.<sup>[68, 87]</sup>



**Abbildung 3.15:** Die Ersetzung von Polymeren durch theoretische Bausteine. Im ersten Schritt wird die Geometrie des Polymers festgesetzt. Im zweiten Schritt werden die Achsen und Gelenke bestimmt. Im letzten Schritt entstehen die Bausteine für die Darstellung der Polymere. Es verbleiben zwei Freiheitsgrade: die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ .<sup>[87]</sup>

Eine weitere Näherung betrifft die Energie-Beiträge. Durch die Nichtbeachtung des Lösungsmittels kann die gesamte Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{ges}}$  zwischen einem Polymer und einer Kohlenstoffnanoröhre zusammengefasst werden als:<sup>[87]</sup>

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{NT}} + E_{\text{P}} + E_{\text{P,NT}} \quad (11)$$

Da die Kohlenstoffnanoröhre als ein Zylinder und somit als starre Form angesehen wird, ist ihr Energiebeitrag  $E_{\text{NT}}$  konstant.<sup>[87]</sup>

Ebenso ist die Energie der Wechselwirkung zwischen Polymer und SWCNT  $E_{\text{P,NT}}$  konstant, da diese unabhängig von der Orientierung des konjugierten Polymers ist.<sup>[87, 95]</sup>

Die innere Energie des Polymers  $E_{\text{P}}$  kann bei der Darstellung durch Bausteine zu einer Separation dieser Energie führen:<sup>[68, 87]</sup>

$$E_{\text{P}} = E_{\text{P,D}} + E_{\text{P,R}} \quad (12)$$

Dabei ist  $E_{\text{P,D}}$  der Beitrag der freien Dieder und  $E_{\text{P,R}}$  der Rest der inneren Polymerenergie.

Verbleiben pro Baustein nur zwei Diedergruppen, so ist  $E_{\text{P,R}}$  konstant. Für Gleichung (11) der Gesamtenergie ergibt sich:<sup>[87]</sup>

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{NT}} + E_{\text{P,D}} + E_{\text{P,R}} + E_{\text{P,NT}} \approx E_{\text{P,D}} + \text{konst} \quad (13)$$

Die einzige Energie, die den Umwicklungsprozess entscheidend beeinflusst, ist die Energie zur Biegung des Polymers aus seiner Ruheposition. Diese Energie kann aus dem Energiepotential der Dieder-Rotation berechnet werden. Jeder Baustein trägt zwei Energien entsprechend der Diederwinkel bei. So kann jeder Konformation eine intrinsische Gesamtenergie zugeteilt werden.<sup>[87]</sup>

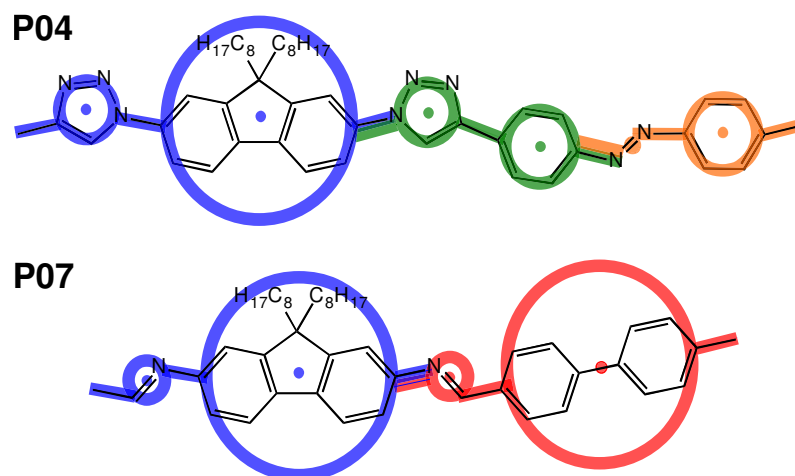
### 3.4.3. Anwendung des CG-PW-Modells

Bei der geometrischen Darstellung von Polymeren im Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell ist zuerst die Identifikation von Bausteinen nötig. In dem Modell besitzt jeder Baustein zwei Freiheitsgrade und sollte eine große, konjugierte Struktur beinhalten, um eine günstige Überlappung von Elektronenorbitalen zu erreichen.<sup>[87]</sup>

Nach der Bestimmung der intrinsischen Bausteine muss die optimierte, molekulare Struktur gefunden und die Dieder-Energieoberflächen berechnet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Polymere wurden mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimiert. Dabei wurden die Austausch-Korrelation B3-LYP und das Basis-Set TZVP verwendet.<sup>[87]</sup>

Die effektiven van-der-Waals-Abstände der Kohlenstoffnanoröhren wurden aufgrund der Publikation von Wang mit einem Abstand von 0,31 nm zwischen Polymer und SWCNT gewählt.<sup>[68, 87, 94]</sup>

Die Strukturen der Polymere **P04** und **P07** mit den zugehörigen CG-Bausteinen sind in Abbildung 3.16 dargestellt.



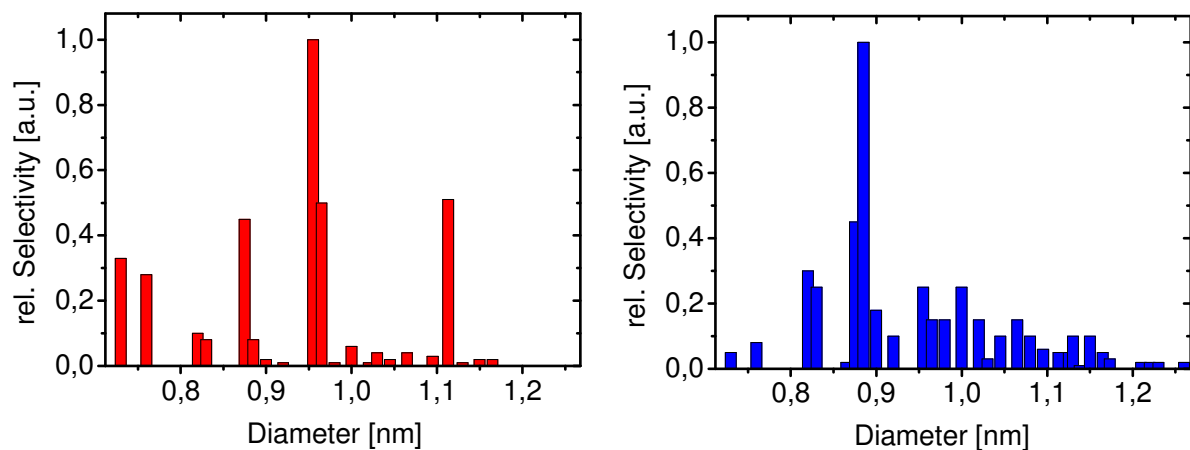
**Abbildung 3.16:** Die Polymere **P04** und **P07**: molekulare Strukturen und zugehörige CG-Bausteine. Ein Baustein besteht aus zwei Scheiben, die über rotierbare Einfachbindungen verbunden sind. Jeder Baustein ist zur Unterscheidung in einer anderen Farbe eingefärbt.<sup>[68]</sup>

Mit dem gegebenen Aufbau wurde der Winkel  $\alpha$ , welcher die Orientierung der ersten Einheit zur Zylinderachse bestimmt, in  $1^\circ$  Schritten und 27 Zylinder mit Durchmessern zwischen 0,72 nm und 1,24 nm in 2 nm-Schritten untersucht. Die Verteilung der Dieder-Energiebeiträge wurde durch eine Boltzmann-ähnliche Gewichtung  $w$  berechnet:<sup>[68]</sup>

$$w = e^{-\omega E_{p,D}} \quad (14)$$

Dabei ist  $\omega=3$  für das Polymer **P04** und  $\omega=6$  für das Polymer **P07**.

Durch Integration über den gesamten Energiebereich und durch Gewichtung der Verteilung der  $(n, m)$ -Spezies in einer wässrigen HiPCO-Natriumcholat-Suspension, wurde die Selektivität der untersuchten Polymere erhalten. Die Selektivitäten in Abhängigkeit von den gegebenen Durchmessern ist in den Histogrammen in Abbildung 3.17 zu sehen.<sup>[68]</sup>



**Abbildung 3.17:** Histogramme der Selektivitäten für Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Durchmessern der Polymere **P04** und **P07**. Die Selektivitäten sind nach der Menge der vorkommenden  $(n, m)$ -Typen in einer wässrigen HiPCO-Suspension mit Natriumcholat gewichtet.<sup>[68]</sup>

Die berechnete, durchmesserabhängige Selektivität zeigt bei Polymer **P04** ein Maximum bei einem Durchmesser von 0,96 nm der Kohlenstoffnanoröhre. Das entspricht dem Durchmesser der  $(9, 5)$ -Röhre. Die Selektivität des Polymers **P07** ist bei einem Durchmesser von 0,88 nm maximal. Das entspricht dem Durchmesser der gelösten  $(7, 6)$ -Nanoröhre. Das Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell entspricht somit sehr gut den experimentell gefundenen Selektivitäten.<sup>[68]</sup>

## 3.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Dispergierfähigkeit und die Selektivität von verschiedenen Polymeren auf Kohlenstoffnanoröhren systematisch untersucht. Die untersuchten Polymere bestanden aus 9,9-Dioctylfluorenyl-Gruppen, die an der 2- und 7-Position über Triazolyl-, Azomethinyl- oder Ethinyl-Verbrückungen mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen verknüpft wurden.<sup>[68]</sup>

Die Ethinyl-Polymere zeigten das geringste Dispergiervermögen. Diese Polymere bewirken keine oder eine geringe Lösung von Kohlenstoffnanoröhren in Toluol.<sup>[68]</sup>

Die Azomethinyl-Polymere besaßen die höchste Fähigkeit Kohlenstoffnanoröhren zu dispergieren. Drei der vier Polymere dieser Gruppe zeigten dabei noch eine Selektivität zu einem bestimmten (n, m)-Typ. Das Polymer **P06** war selektiv für die (8, 7)-Röhren und die Polymere **P07** und **P08** für die (7, 6)-Spezies.<sup>[68]</sup>

Die Polymere mit der Triazolyl-Verknüpfung wiesen unterschiedliche Dispergiervermögen und Selektivitäten auf. Das Polymer **P04** dieser Gruppe konnte durch die hauptsächliche Umwicklung der (9, 5)-Nanoröhre die Löslichkeit von dieser in Toluol bewirken. Ein anderes Polymer der Triazolyl-Gruppe konnte SWCNTs gut lösen, allerdings ohne Selektivität für einen bestimmten (n, m)-Typ. Die weiteren Triazolyl-Polymere zeigten keine oder kaum Dispergierfähigkeiten für Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[68]</sup>

Die experimentellen Daten wurden durch ein simuliertes Modell, ein speziell erstelltes Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell, bestätigt. Die berechneten, durchmesser-abhängigen Selektivitäten entsprachen den angereicherten (n, m)-Spezies in den Polymer-Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen.<sup>[68]</sup>

## 3.6. Experimentalteil

### 3.6.1. Polymersynthesen

Die Polymere wurden von der Gruppe um Prof. Barner-Kowollik (KIT) synthetisiert. Die Synthese-Vorschriften finden sich in den Zusatzinformationen der Veröffentlichung.<sup>[68]</sup>



### 3.6.2. Herstellung von SWCNT-Polymer-Suspensionen

HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren (100 mg) wurden mit dem Polymer (8,0 mg) in 100 mL Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 6 h kontinuierlich bei 20 % Leistung beschallt (*Bandelin Sonoplus*, Sonotrode *VS 70 T*). Um unlösliche Rückstände abzutrennen wurde die Suspension 2 h bei 4.000 g (*Beckman Coulter, Optima Max E*) zentrifugiert.



# 4. Konzentrations- und temperaturkontrollierte, flüssigchromatographische Separation wässriger Suspensionen

## 4.1. Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren besitzen faszinierende Eigenschaften.<sup>[17]</sup> Um die unterschiedlichen Eigenschaften der Nanoröhren optimal auszunutzen, sollten sie anhand dieser beziehungsweise nach ihren Strukturen separiert werden. Daher wird seit der Entdeckung der zylinderförmigen Kohlenstoffverbindung und deren Identifizierung an deren Separation geforscht.<sup>[18]</sup>

Die Trennverfahren im wässrigen System, die hierfür verwendet und entwickelt wurden, reichen von Dichtegradientenzentrifugation,<sup>[25, 26, 27]</sup> über Elektrophorese<sup>[28, 29]</sup> bis zur Chromatographie mittels Sephacryl-Gelen.<sup>[30, 31, 96]</sup> Die Separationsmethoden gelingen allerdings nur unzureichend oder in einem kleinen, nahezu analytischen Maßstab. Während dieser Arbeit wurde nach einem Verfahren gesucht, welches es ermöglicht größere Mengen in einem präparativen Maßstab an Kohlenstoffnanoröhren zu erhalten, welche nach ihren (n, m)-Typen separiert wurden.

Für eine einfache Hochskalierung scheint die Methode der Chromatographie mit Hilfe des Sephacryl-Gels geeignet. Sephacryl-Gel ist ein hydrophiles Gel für die Größenausschlusschromatographie von Biomolekülen.<sup>[51, 97, 98]</sup> Im Jahr 2009 zeigten Moshhammer et al., dass es möglich ist unter Verwendung von Sephacryl-Gel halbleitende und metallische Kohlenstoffnanoröhren zu trennen. Die metallischen Röhren wurden direkt eluiert, während die halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren auf dem Säulenmaterial verblieben.<sup>[28]</sup> Seitdem wird versucht eine (n, m)-spezifische Separation einzelner Typen von Kohlenstoffnanoröhren durch das Sephacryl-Gel unter Variation verschiedenster Bedingungen zu erreichen.<sup>[31, 55, 99, 100]</sup>

In verschiedenen Veröffentlichungen haben Liu et al. gezeigt, dass die Separation von Kohlenstoffnanoröhren in ihre (n, m)-Spezies mittels Chromatographie durch Sephacryl-Gele

bestmöglich funktioniert, wenn mehrere Säulen hintereinander geschaltet werden<sup>[96]</sup> oder die direkt eluierten Kohlenstoffsuspensionen mehrfach aufgegeben werden.<sup>[31]</sup> Die auf den Gelen verbleibenden Kohlenstoffnanoröhren können mit anderen Tensiden oder höheren Konzentrationen der verwendeten Tenside von den Säulen eluiert werden.<sup>[101, 102]</sup>

Aus der Literatur ist zudem bekannt, dass der Einfluss der Temperatur<sup>[55]</sup> und die Tensid-Konzentration<sup>[100]</sup> zur Trennung der (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren genutzt werden können, ohne dass jedoch der Mechanismus geklärt ist.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde zur Hochskalierung der (n, m)-spezifischen Separierung die Mehrfach-Aufgabe der SWCNT-Suspension in einem für diesen Zweck zum ersten Mal verwendeten Flüssigchromatographie-System gewählt. Die Verwendung eines LC-Systems ermöglicht eine bessere Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Zudem wurden Chromatogramme während der Experimente aufgenommen. Es wurde eine Säule angeschlossen, die mit Sephacryl-Gel gefüllt wurde. Sephacryl-Gele werden normalerweise klassisch als Größenausschlussgele verwendet. Bei der (n, m)-spezifischen Trennung wird das S-200-Gel in nicht-klassischer Art benutzt. Diese Wirkungsweise mit unbekanntem Mechanismus wird in dieser Arbeit als non-SEC bezeichnet. Die Kohlenstoffnanoröhren treten in Wechselwirkung mit dem Gel und werden unter bestimmten Bedingungen festgehalten.

Bei den Chromatographie-Experimenten wurde eine präparative Menge einer wässrigen Tensid-SWCNT-Suspension hergestellt und vollständig bei einer konstanten Temperatur auf die mit Sephacryl-Gel gefüllte Säule aufgegeben. Die Kohlenstoffzylinder, die nicht mit dem Gel wechselwirkten und direkt eluiert wurden, wurden gesammelt. Die Kohlenstoffnanoröhren, die auf dem Gel verblieben, wurden mit Hilfe eines festgelegten Tensid-Gradienten eluiert

Die gesammelten, direkt eluierten Kohlenstoffnanoröhren wurden erneut aufgegeben. Die wiederholte Aufgabe erfolgte während des Konzentrationsgradienten auf eine Säule mit verringerter Tensid-Anfangskonzentration. Die anfänglichen SDS-Konzentrationen lagen zwischen 2,0 % und 0,6 %.

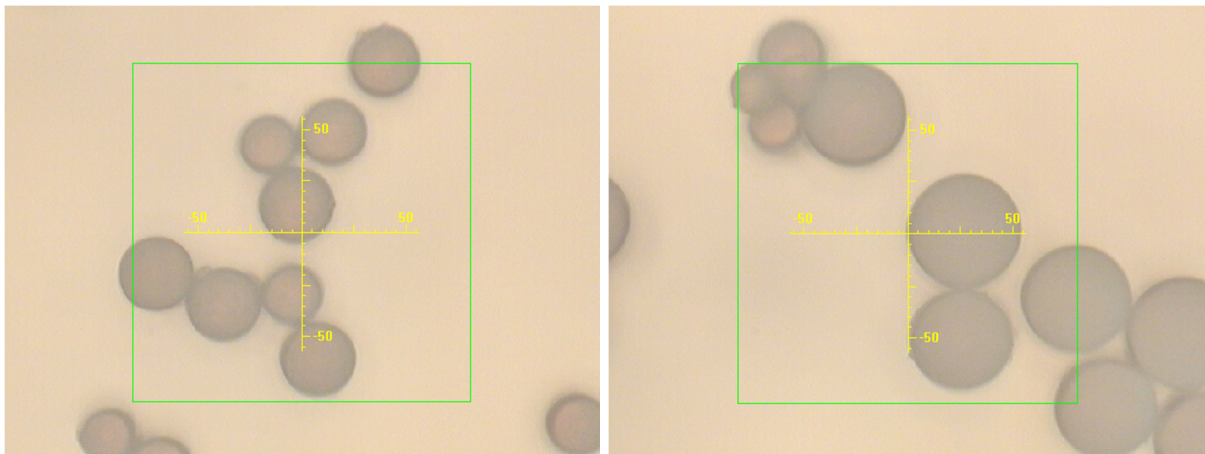
Bei den Versuchen innerhalb des Temperaturgradienten erfolgte die erneute Aufgabe auf eine Säule mit höherer Temperatur. Die Temperatur wurde in 4 °C-Schritten von 10 °C auf 26 °C erhöht.

Als Tensid wurde Natriumdodecylsulfat verwendet, da dieses die bestmögliche (n, m)-Typen-Separation unter der Verwendung von Sephacryl-Gel ergibt.<sup>[31, 32]</sup>

## 4.2. Grundlagen

### 4.2.1. Das Gel

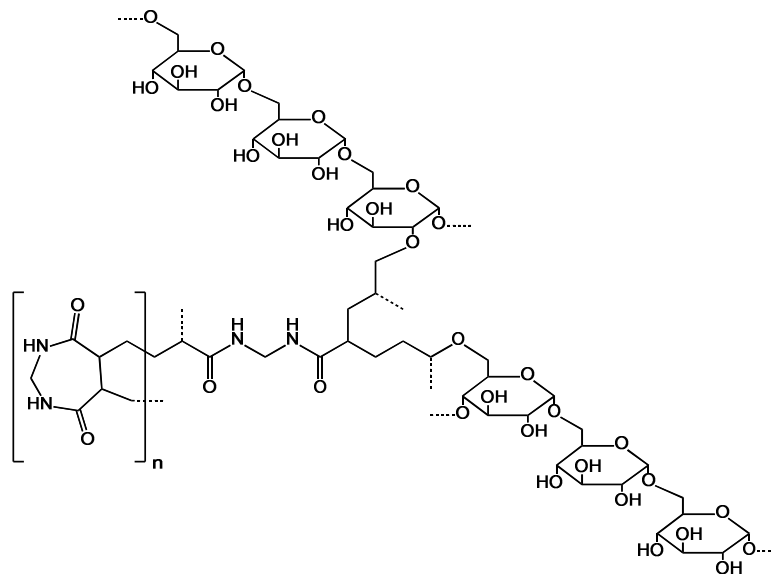
Das verwendete Sephacryl-Gel (*Sephacryl High Resolution*) besteht aus Mikrokugeln, die einen Durchmesser von 25-75  $\mu\text{m}$  aufweisen.<sup>[51, 103]</sup> Der Durchmesser wird aufgrund der Herstellung in einem gewissen Maße von der Porosität beeinflusst, wie die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.1 zeigen. Die Mikrokugeln des kleinporigeren Sephacryl-Gels S-200 weisen einen um etwa 10  $\mu\text{m}$  kleineren Durchmesser auf als die Kugeln des großporigeren S-500.



**Abbildung 4.1:** Mikroskopische Aufnahme der Mikrokugeln, aus denen das Sephacryl-Gel besteht (200-fache Vergrößerung). Links das kleinporigere S-200, rechts das großporigere S-500. Das Gel mit den kleineren Poren ist durchschnittlich um etwa 10  $\mu\text{m}$  kleiner als das mit den größeren Poren.

Die meisten Gele, die für chromatographische Trennungen eingesetzt werden, bestehen im Grundgerüst aus Dextran, Agarose oder Acrylamid.<sup>[104]</sup> Beim Sephacryl-Gel ist Allyl-Dextran mit N,N'-Methylen-Bisacrylamid vernetzt.<sup>[51]</sup> Die Struktur ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Durch die kovalente Verknüpfung von zwei der wichtigsten Grundbausteine für chromatographische Gele wird ein hydrophiles Gel für die Größenausschlusschromatographie erhalten, das eine hohe mechanische und chemische Stabilität besitzt.<sup>[51, 103]</sup> Die Porosität des

Sephacryl-Gels wird durch den Dextrananteil bestimmt. Die Firma *GE Healthcare* bietet aktuell fünf Gele mit verschiedenen Porengrößen an, die für unterschiedlich schwere (Bio-) Polymere geeignet sind. So ist das Sephacryl S-200 beispielsweise für die Größenausschlusschromatographie von Dextranen mit Molekulargewichten von  $10^3$  bis  $10^4$  u und das S-500 für die Größenausschlusschromatographie von Dextranen mit  $10^4$  bis  $10^7$  u geeignet.<sup>[51]</sup> Da in dieser Arbeit nur das S-200- und das S-500-Gel verwendet wurden, wird das Sephacryl-Gel S-200 als kleinporiges Gel und das S-500 als großporiges Gel bezeichnet. Die Sephacryl-Gele werden zur Separation von Kohlenstoffnanoröhren verwendet. Je nach Porengröße fungieren diese Gele als klassische Größenausschlussgele oder als Gele, die Wechselwirkungen mit Nanoröhren eingehen und deren Trennungsmechanismus noch unbekannt ist. Verläuft die Separation der Kohlenstoffnanoröhren durch den klassischen Mechanismus der Gelpermeationschromatographie, wie im Falle des S-500-Gels<sup>[30]</sup>, wird diese von nun an als GPC beziehungsweise SEC bezeichnet. Erfolgt die Trennung der Kohlenstoffzylinder durch Gel-SWCNT-Wechselwirkungen in nichtklassischen Modus mit unbekanntem Mechanismus, wie im Falle des S-200-Gels, wird diese als non-GPC beziehungsweise als non-SEC bezeichnet.

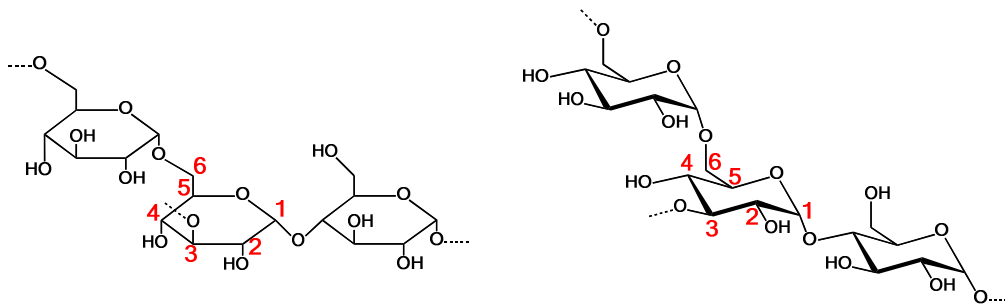


**Abbildung 4.2:** Aufbau des Sephacryl-Gels. Das Gel besteht aus Allyl-Dextran, das mit *N,N'*-Methylen-Bisacrylamid kovalent vernetzt ist. Die Porosität des Gels wird durch den Dextran-Anteil festgelegt.<sup>[51]</sup>

Dextran ist ein hochmolekulares Homoglykan, das aus D-Glucose-Einheiten aufgebaut ist, die vor allem  $\alpha$ -1,6-, aber auch  $\alpha$ -1,2-;  $\alpha$ -1,3- und  $\alpha$ -1,4-verknüpft sind. In Abbildung 4.3 ist die

Struktur von Dextran gezeigt. Die verzweigten Polysaccharide werden durch Mikroorganismen, insbesondere aus der *Leuconostoc*-Gruppe, aus Sucrose gebildet.<sup>[105, 106, 107]</sup>

Die kommerzielle Produktion durch verschiedene Hersteller beträgt etwa 2000 Tonnen pro Jahr,<sup>[106]</sup> da es neben der Grundlage für chromatographische Gele auch medizinische und biomedizinische Einsatzgebiete gibt.<sup>[105, 106]</sup>



**Abbildung 4.3:** Struktur von Dextran, links in der Haworth-Formel und rechts in der Konformationsformel dargestellt. Dextran besteht aus Glucose-Einheiten, die  $\alpha$ -1,6-;  $\alpha$ -1,4.;  $\alpha$ -1,3- und  $\alpha$ -1,2-verknüpft sind. Zur Übersicht sind die Kohlenstoffatome in beiden Formeln rot nummeriert.<sup>[105, 106]</sup>

N,N'-Methylen-Bisacrylamid ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der keinen Geruch besitzt.<sup>[108]</sup> Es besteht aus 2 Acrylamid-Gruppen, die über eine Methylen-Gruppe an den Stickstoff-Atomen verknüpft sind. Acrylamid ist das Amid-Derivat der Propensäure.<sup>[109]</sup>

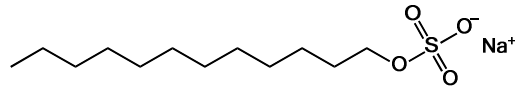
## 4.2.2. Tenside

### 4.2.2.1. Natriumdodecylsulfat

Bei Natriumdodecylsulfat (SDS), auch als Natriumlaurylsulfat bezeichnet, handelt es sich um das Natriumsalz von Dodecylsulfat. Dodecylsulfat ist ein Monoester von Schwefelsäure und Dodecanol. Das Salz ist ein weißes, geruchloses Pulver.<sup>[110]</sup>

Natriumdodecylsulfat ist ein amphiphiles Molekül (vgl. Abbildung 4.4) und wird daher als Seife eingesetzt.<sup>[107, 109]</sup> Zudem ist SDS ein Detergens, das stark denaturierend auf Proteine wirkt. Aufgrund von Denaturierung, Solubilisierung und Dissoziation von Proteinen wird Natriumdodecylsulfat häufig bei biochemischen Arbeiten eingesetzt.<sup>[107, 111]</sup> Ein wichtiges Beispiel ist die Auftrennung von Proteinen durch eine SDS-haltige Polyacrylamidgelelektrophorese, der so genannten SDS-PAGE.<sup>[107, 112]</sup> Natriumdodecylsulfat

wird von vielen Proteinen in einem konstanten Verhältnis von 1,4 g SDS/1 g Protein gebunden. Durch SDS werden die Proteine in eine stabähnliche Form gezwungen. Die große negative Ladung, die durch SDS auf die umlagerten Proteine übertragen wird, maskiert die eigentliche Ladung des Proteins. Die mit SDS umgebenen Proteine, welche nahezu ein identisches Ladung-Masse-Verhältnis und eine ähnliche Form aufweisen, können aufgrund von Siebeffekten anhand ihrer unterschiedlichen, molaren Massen getrennt werden.<sup>[107]</sup>



**Abbildung 4.4:** Natriumdodecylsulfat, das Natriumsalz des Monoesters von Schwefelsäure und Dodecanol.<sup>[107]</sup>

Natriumdodecylsulfat ist das meist benutzte Detergens für Kohlenstoffnanoröhren.<sup>[113]</sup> Eine besondere Rolle spielt das Tensid in der flüssigchromatographischen Auftrennung von Kohlenstoffnanoröhren. Untersucht wurden neben der Längenseparation von SDS-SWCNT-Suspensionen auf S-500,<sup>[30]</sup> der Einfluss der SDS-Konzentration,<sup>[100]</sup> der Einfluss des pH-Werts<sup>[99]</sup> und der Einfluss der Temperatur<sup>[55]</sup> auf die Qualität der Separation von einzelnen (n, m)-Spezies von Kohlenstoffnanoröhren.

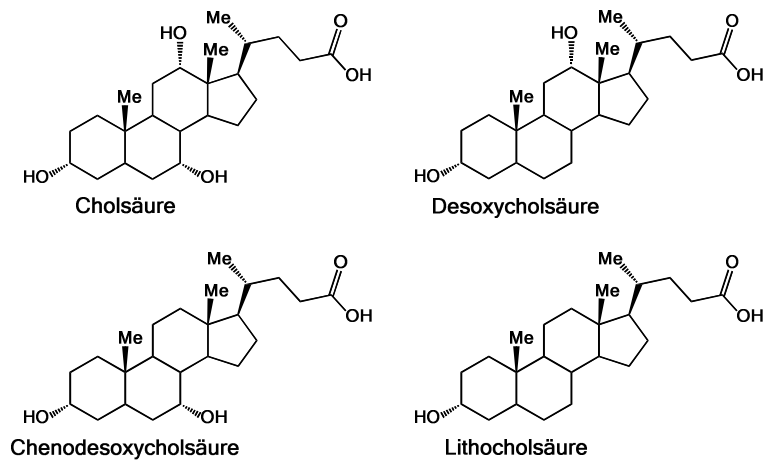
#### 4.2.2.2. Natriumcholat

Natriumcholat ist das Natriumsalz der Cholsäure.

Cholsäure ist eine der vier hauptsächlich auftretenden Gallensäuren. Die anderen drei sind Desoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure und Lithocholsäure. Alle Gallensäuren sind Hydroxyderivate der Cholansäure, welche selbst in der Natur jedoch noch nicht gefunden wurde.<sup>[105]</sup> Die vier Gallensäuren sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Die Vorstufe für Gallensäuren und für Steroidhormone ist das Cholesterin. Dessen Umsetzung zu Gallensäuren, welches der wichtigste Ausscheidungsweg für Cholesterin ist, erfolgt in der Leber.<sup>[107, 114]</sup> Als Konjugate mit Glycin und Taurin werden die Gallensäuren in die Gallenblase abgegeben. Von dort gelangen die Konjugate, welche als Glyko- und Taurogallensäuren bezeichnet werden, in den Dünndarm.<sup>[105, 107]</sup> Dort wirken sie als Emulgatoren bei der Verdauung und bewirken die Adsorption von Fetten und fettlöslichen Vitaminen.<sup>[107, 115]</sup>





**Abbildung 4.5:** Die vier wichtigsten Gallensäuren: Chol-, Desoxychol- Chenodesoxychol- und Lithocholsäure. Alle gezeigten Gallensäuren sind Hydroxyderivate der in der Natur noch nicht gefundenen Cholansäure.<sup>[105, 114]</sup>

Die Gallensäuren werden gewonnen, indem sie aus der Galle von Tieren extrahiert werden.

Die Abtrennung von Taurin beziehungsweise Glycin erfolgt durch Hydrolyse.<sup>[105, 115]</sup>

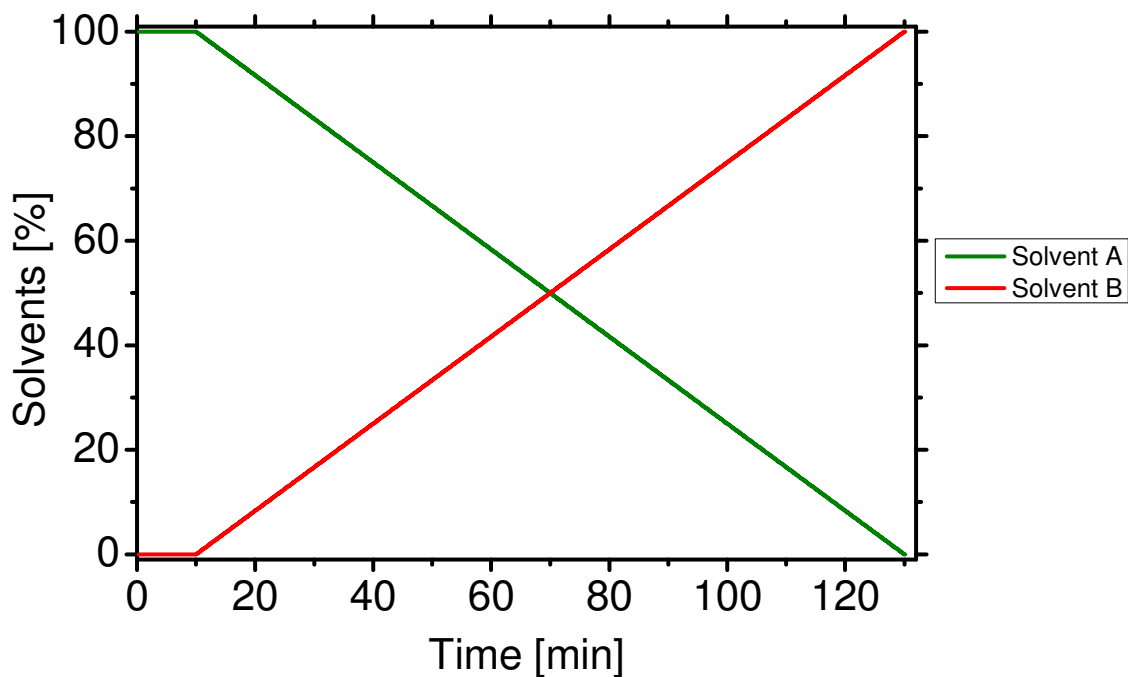
Natriumchololat ist wie die Natrium- und Kaliumsalze von langkettigen Carbonsäuren oberflächenaktiv und weist detergenzienartige Eigenschaften auf.<sup>[109]</sup> Aus diesem Grund sind sie besonders zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen geeignet. Suspensionen von Kohlenstoffnanoröhren und Natriumchololat wurden meist im Vergleich zu Suspensionen mit Natriumdodecylsulfat auf spektroskopische Eigenschaften,<sup>[116, 117]</sup> Qualität,<sup>[118]</sup> Bindungsaffinitäten und thermodynamisches Verhalten untersucht.<sup>[119]</sup>

## 4.3. Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1. Flüssigchromatographische Trennung mittels Änderung der Tensid-Konzentration

#### 4.3.1.1. Durchführung der Trennung mittels Änderung der Tensid-Konzentration

Die Experimente zur flüssigchromatographischen Trennung mittels Änderung der Tensid-Konzentration wurden mit dem Sephacryl-Gel S-200 durchgeführt. Bei der Verwendung dieses Gels erfolgt die Separation durch non-SEC mit unbekanntem Mechanismus.

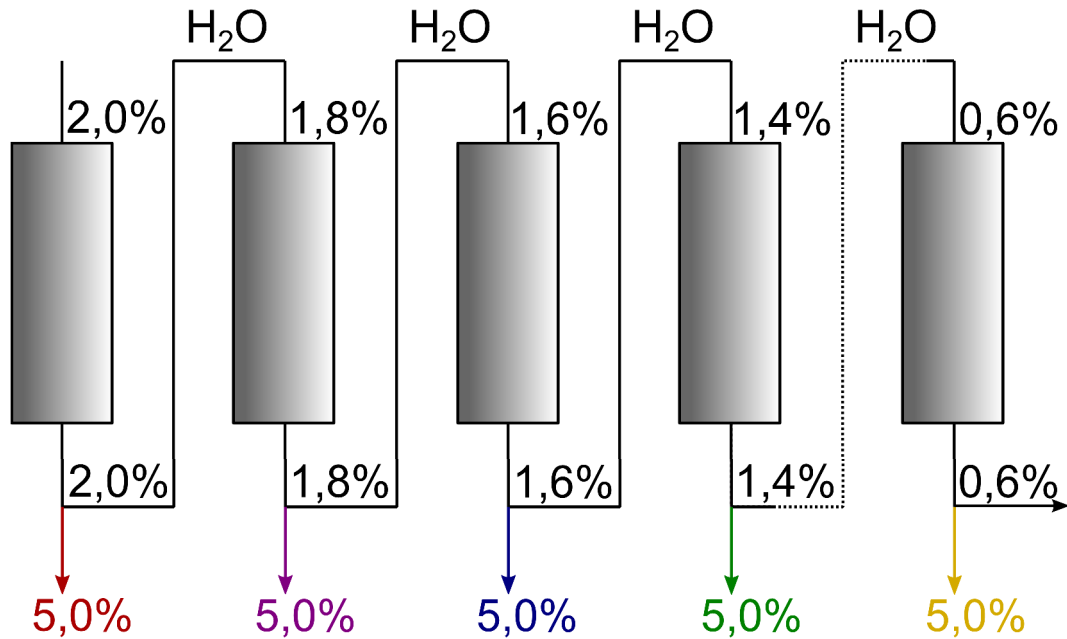


**Abbildung 4.6:** Verlauf der Lösungsmittelzusammensetzung während der Experimente mit Konzentrations- und Temperaturkontrolle. Pumpe A fördert die Lösung mit niedriger SDS-Anfangskonzentration, Pumpe B eine 5,0 %ige SDS-Lösung. Die Lösungsmittelzusammensetzung wurde bei jeder Konzentration und jeder Temperatur in dieser Art durchlaufen.

Die konzentrationskontrollierte, flüssigchromatographische Separation wurde mit einer wässrigen Kohlenstoffnanoröhren-Suspension begonnen, welche 2,0 % Natriumdodecylsulfat

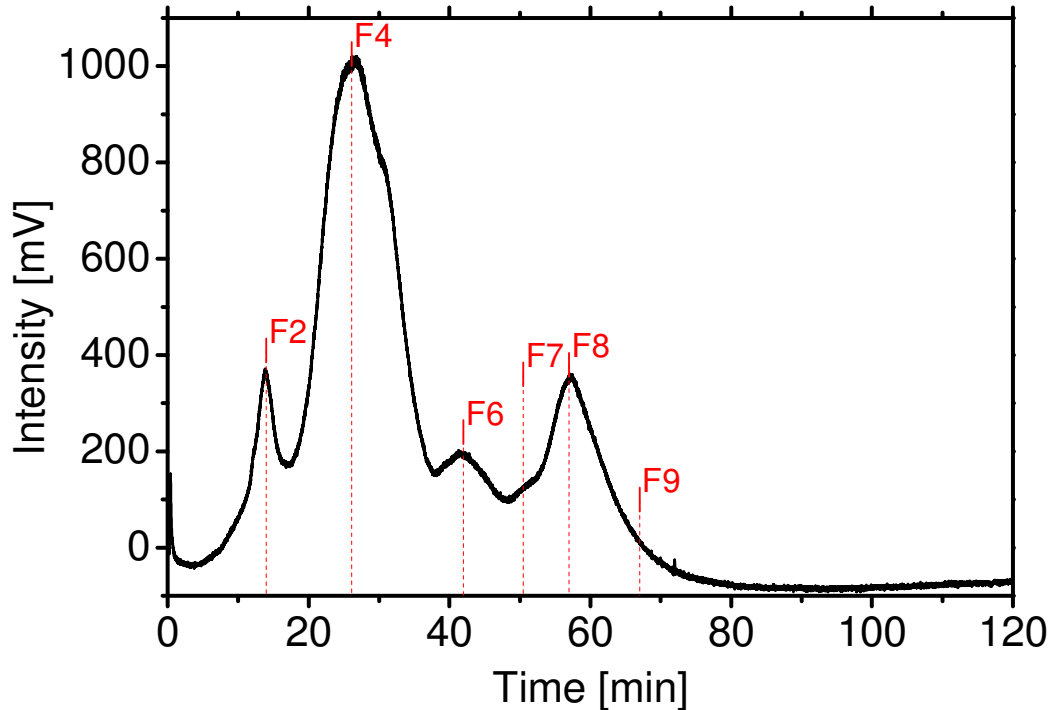
beinhaltete. Diese Suspension wurde auf die zuvor mit einer wässrigen SDS-Lösung der gleichen Konzentration gespülte Säule gegeben und mit dieser SDS-Lösung (Pumpe A) eluiert. Das Chromatogramm einer solchen Aufgabe ist in Abbildung I.4 im Anhang zu sehen. Nach der Probenaufgabe folgte ein Gradient auf 5,0 % SDS in wässriger Lösung, welche mit Pumpe B aufgegeben wurde, um auf der Säule verbliebene Kohlenstoffnanoröhren zu eluieren. In Abbildung 4.6 ist dieser Tensid-Gradient gezeigt. Während eines solchen Experiments wurden Chromatogramme aufgezeichnet und Fraktionen gesammelt, die mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht wurden.

Zur weiteren Separation wurden die Kohlenstoffnanoröhren, die direkt von der Säule gespült wurden, gesammelt, verdünnt und erneut auf die Säule gegeben. Es wurde so verdünnt, dass die Tensid-Konzentration bei 1,8 % lag. Das LC-System wurde mit einer wässrigen SDS-Lösung der identischen Konzentration mit Pumpe A gespült. Die Kohlenstoffnanoröhren-Tensid-Suspension, welche von der ersten Säule gespült und verdünnt wurde, wurde erneut aufgegeben. Es folgte wiederholt der Gradient, der in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Analog erfolgten die chromatographische Dokumentation und die Aufnahme von Absorptionsspektren der gesammelten Fraktionen. Die SWCNTs, welche keine Wechselwirkungen mit dem Gel zeigten und die Säule direkt wieder verließen, wurden gesammelt und erneut verdünnt. Der Ablauf wurde wie in Abbildung 4.7 gezeigt für SDS-Konzentrationen von 2,0 %; 1,8 %; 1,6%; 1,4 %; 1,2 %; 1,0 % und 0,6 % durchgeführt. Während der Flüssigchromatographie mit Änderung der Tensid-Konzentration wurden die Säulen auf einer konstanten Temperatur belassen. Die konzentrationskontrollierten Experimentreihen wurden bei 10 °C, 14 °C, 18 °C, 22 °C und 26 °C durchgeführt.



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung des Trennverlaufs mit Hilfe konzentrationskontrollierter Flüssigchromatographie. Die SWCNT-SDS-Startsuspension wurde bei einer Tensid-Konzentration von 2,0% aufgegeben. Die durchlaufenden Kohlenstoffnanoröhren wurden gesammelt, verdünnt und erneut aufgegeben. Die Kohlenstoffnanoröhren, die mit dem Gel wechselwirkten, wurden mit einem Tensid-Gradienten von der Säule eluiert. Die Farben sind nur symbolisch für verschiedene Fraktionen gewählt und repräsentieren nicht die wirkliche Färbung der gesammelten Fraktionen. Die Säulentemperatur wurde während der kompletten, konzentrationskontrollierten Experimentserie bei einer konstanten Temperatur gehalten.

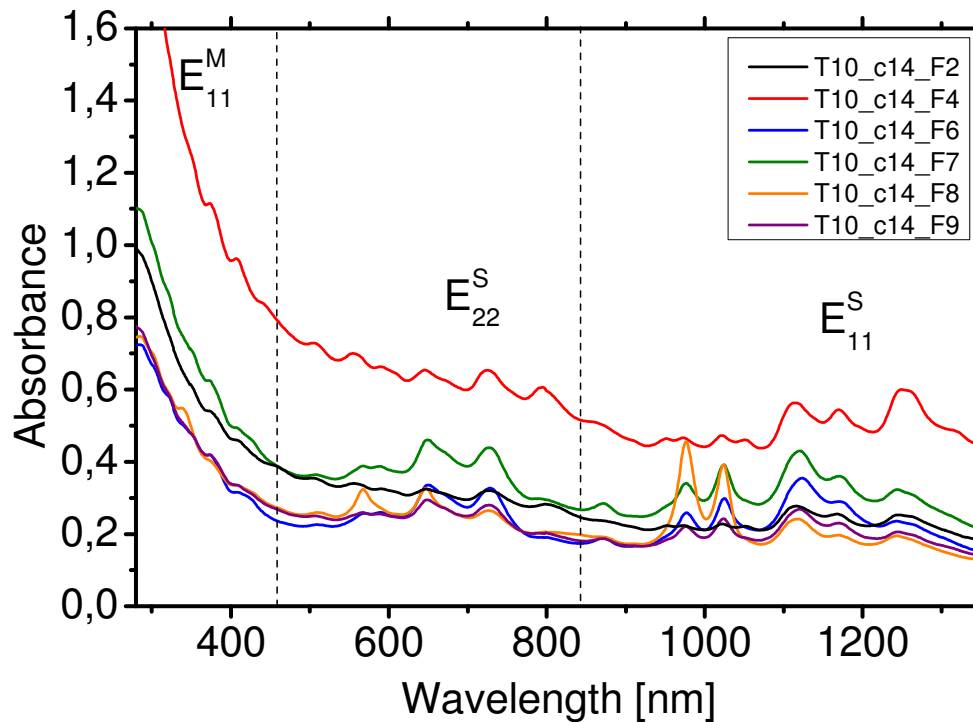
In Abbildung 4.8 ist das Chromatogramm gezeigt, welches bei einer SDS-Startkonzentration von 1,4% und bei einer Säulentemperatur von 10 °C aufgenommen wurde. Das Chromatogramm wurde, wie die weiteren in Kapitel 1 gezeigten, in Kanal 1 im Wellenlängenbereich zwischen 350 nm und 400 nm aufgenommen. Die Absorptionsspektren von ausgewählten Fraktionen, die während der Aufnahme des Chromatogramms gesammelt wurden sind in Abbildung 4.9 zu sehen. Die Fraktionen wurden so getrennt, dass jeder symmetrisch verlaufende Peak im Chromatogramm einzeln gesammelt wurde. Beim Auftreten unsymmetrischen Peaks wurde ab der Abweichung vom symmetrischen Verlauf eine neue Fraktion begonnen.



**Abbildung 4.8:** Chromatogramm während der konzentrationskontrollierten Flüssigchromatographie bei 10 °C Säulentemperatur und 1,4 % SDS-Startkonzentration aufgenommen. Das Chromatogramm zeigt mehrere Peaks, was auf eine SWCNT-Separation hindeutet.

In Abbildung 4.9 sind exemplarisch einige zu dem Chromatogramm gehörige UV-Vis-Spektren gezeigt. Die Identifizierung der unterschiedlichen Kohlenstoffnanoröhrenspezies ist aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften möglich, was in Kapitel 2.1.2 aufgeführt wurde. Es ist erkennbar, dass die ersten Fraktionen, die während des ersten Peaks im Chromatogramm gesammelt wurden, hauptsächlich metallische und stark gebündelte Kohlenstoffnanoröhren enthalten, wie exemplarisch an dem Spektrum (schwarz) von Fraktion 2 (T10\_c1.4\_F2) gezeigt. Die anderen Fraktionen, die während dem Auftreten der weiteren Peaks gesammelt wurden, beinhalten vor allem halbleitende Kohlenstoffnanoröhren. Bei einer Säulentemperatur von 10 °C und einer SDS-Anfangskonzentration von 1,4 % sind das in den Fraktionen 6, 7 und 8 (T10\_c1.4\_F6/F7/F8) (blau, grün und gelb) vor allem die (6, 5)- und (7, 5)-Röhren und Spezies mit größerem Durchmesser als 0,9 nm. Beim Vergleich der Absorptionsspektren der verschiedenen Fraktionen stellt sich auch heraus, dass sich viele Fraktionen, selbst wenn sie während unterschiedlicher Peaks im Chromatogramm gesammelt wurden, deutlich ähneln. Da nicht jeder Peak eine andere Zusammensetzung an (n, m)-Spezies aufweist, basiert die Separation auch auf anderen Eigenschaften der

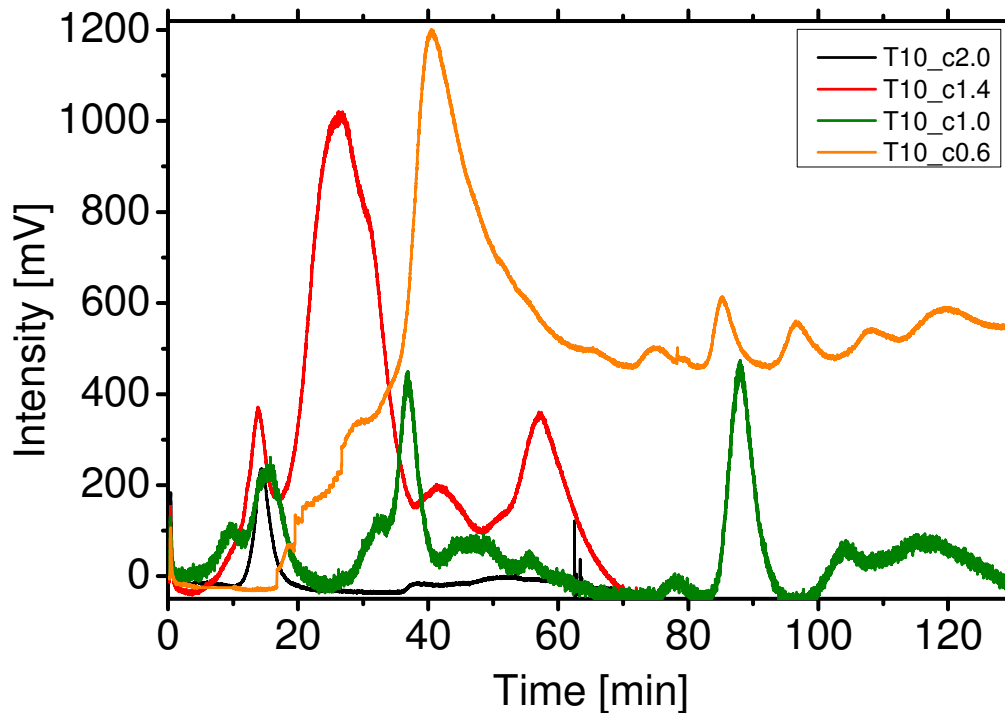
Kohlenstoffnanoröhren. So können die Kohlenstoffzylinder unterschiedliche Längen aufweisen oder verschieden stark gebündelt sein.



**Abbildung 4.9:** Absorptionsspektren der Fraktionen, die während der Aufzeichnung des Chromatogramms in Abbildung 4.8 gesammelt wurden. In Fraktion F2, die während des ersten Peaks im Chromatogramm gewonnen wurde, sind hauptsächlich metallische und stark gebündelte Kohlenstoffnanoröhren enthalten. In den Fraktionen (F4-F9), die bei den späteren Peaks gesammelt wurden, sind vermehrt halbleitende SWCNTs beinhaltet.

### 4.3.1.2. Konzentrationskontrollierte Flüssigchromatographie

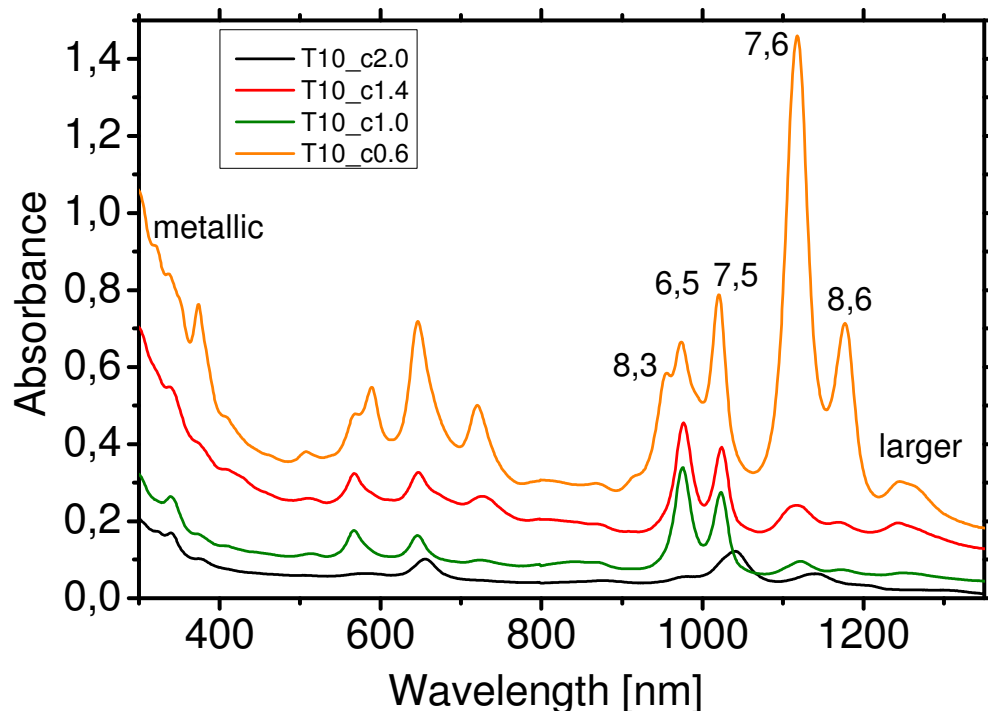
In Abbildung 4.10 sind exemplarisch Chromatogramme einer vollständigen konzentrationskontrollierten, flüssigchromatographischen Experimentreihe gezeigt. Die Säulentemperatur betrug bei allen Durchgängen 10 °C. Die SDS-Startkonzentration wurde in 0,2 %-Schritten nach jeder Aufgabe von 2,0 % (schwarz) auf 1,0 % (grün) gesenkt. Anschließend wurde die SDS-Anfangskonzentration auf 0,6 % (gelb) reduziert und die SWCNT-SDS-Suspension wurde nochmals aufgegeben.



**Abbildung 4.10:** Chromatogramme einer konzentrationskontrollierten Experimentserie bei einer konstanten Säulentemperatur von 10 °C. Alle Chromatogramme weisen einen Peak für metallische (bei etwa 15 min) und mindestens einen Peak für halbleitende Kohlenstoffnanoröhren auf. Einzige Ausnahme bildet das gelbe Chromatogramm, das bei einer SDS-Startkonzentration von 0,6 % gewonnen wurde. Dieses zeigt einen deutlichen Peak für die halbleitenden Kohlenstoffzylinder, aber keinen der metallischen und stark gebündelten.

Die Chromatogramme scheinen recht unterschiedlich, zeigen aber bei näherer Betrachtung Gemeinsamkeiten. So weisen alle Chromatogramme mehrere Peaks auf. Das deutet auf eine Separation der Kohlenstoffnanoröhren während eines Experiments bei der jeweiligen Konzentration hin. Der erste Peak bei etwa 15 min, welcher von den metallischen und stark gebündelten Nanoröhren stammt, tritt bei allen Chromatogrammen mit Ausnahme desjenigen, das bei 0,6 % SDS-Anfangskonzentration (gelb) aufgenommen wurde, auf. Die metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffzylinder, welche geringe Wechselwirkungen mit dem Gel zeigten, wurden schon bei den vorigen Experimenten mit höheren SDS-Konzentrationen aus der SWCNT-Suspension abgetrennt. Das Experiment des Konzentrationsgradienten, das bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % durchgeführt wurde, zeigt bei den metallischen und stark gebündelten Nanoröhren einen Doppelpik.

Jedes Chromatogramm besitzt mindestens einen Peak für die halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren. Bei einer SDS-Startkonzentration von 2,0 % (schwarze Kurve) ist dieser Peak flach und breit. Dieser erstreckt sich über einen Retentionszeitraum von 32 min bis 72 min. Bei den anderen Chromatogrammen sind die Peaks der halbleitenden Röhren deutlich intensiver und schmaler. Besonders hohe Intensität zeigen die Chromatogramme, die bei einer SDS-Startkonzentration von 1,4 % beziehungsweise 0,6 % aufgenommenen wurden. Die Peaks weisen auch etwa die gleiche Basisbreite von 20 min auf. Die Peakbreiten der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren bei anderen SDS-Startkonzentrationen liegen in einem Bereich von 5 min bis 10 min. Mehrere Peaks weist das Chromatogramm mit einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % auf. Allerdings entspricht vor allem in diesem Beispiel nicht jeder Peak einer anderen (n, m)-Zusammensetzung an Kohlenstoffnanoröhren. Um dies zu veranschaulichen sind mehrere UV-Vis-Spektren dieses Experiments in Abbildung I.7 im Anhang zu finden. Auch andere Trenneffekte wie Bündelung und Länge der Röhren ergeben eine Häufung der Signale im Chromatogramm.



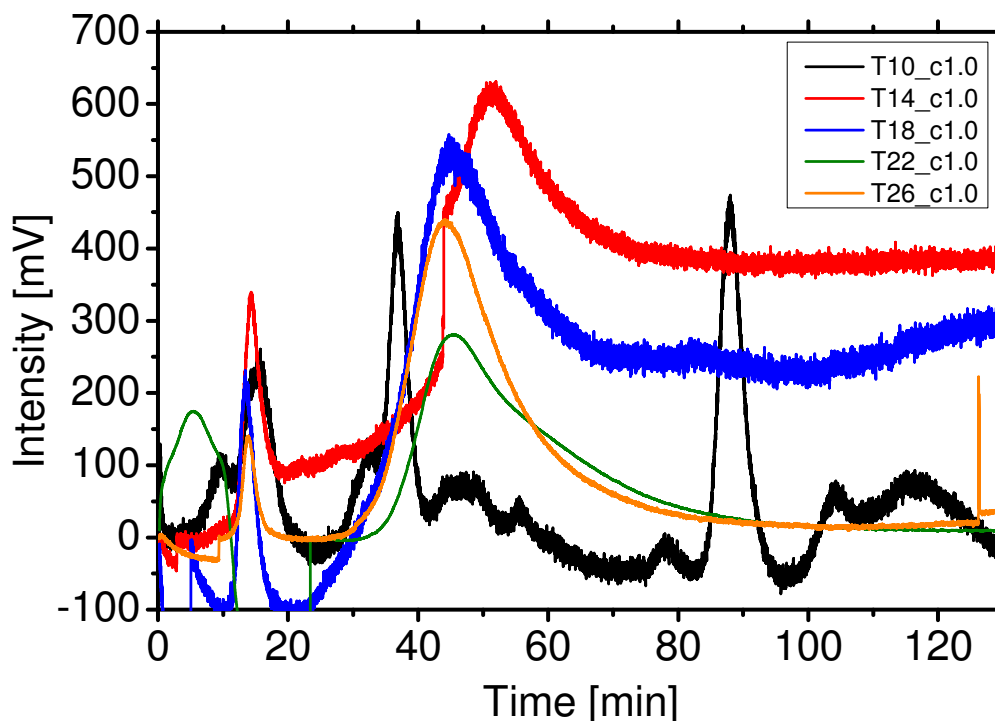
**Abbildung 4.11:** Exemplarische UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während der konzentrationskontrollierten Experimente bei verschiedenen SDS-Anfangskonzentrationen erhalten wurden. Die Säulentemperatur bei dieser Experimentreihe lag bei 10 °C. Die Farben entsprechen denen der Chromatogramme in Abbildung 4.10.



In Abbildung 4.11 sind exemplarisch die zugehörigen Absorptionsspektren der Chromatogramme aufgeführt, wobei die Farbencodierung der Spektren denen der Chromatogramme entspricht. Aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften können, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, die verschiedenen Signale in den Spektren unterschiedlichen (n, m)-Typen zugeordnet werden.

Die UV-Vis-Spektren demonstrieren, dass bei verschiedenen SDS-Anfangskonzentrationen teilweise unterschiedliche (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren angehäuft werden konnten. Bei einer SDS-Startkonzentration von 2,0 % (schwarzes Spektrum) konnte vor allem die (8, 1)-Spezies angereichert werden. Bei 0,6 % SDS-Anfangskonzentration (gelbes Spektrum) konnte die (7, 6)-Röhre in erhöhter Konzentration erhalten werden. Bei den weiteren, gezeigten Absorptionsspektren konnten die (6, 5)-, und die (7, 5)-Spezies angereichert werden.

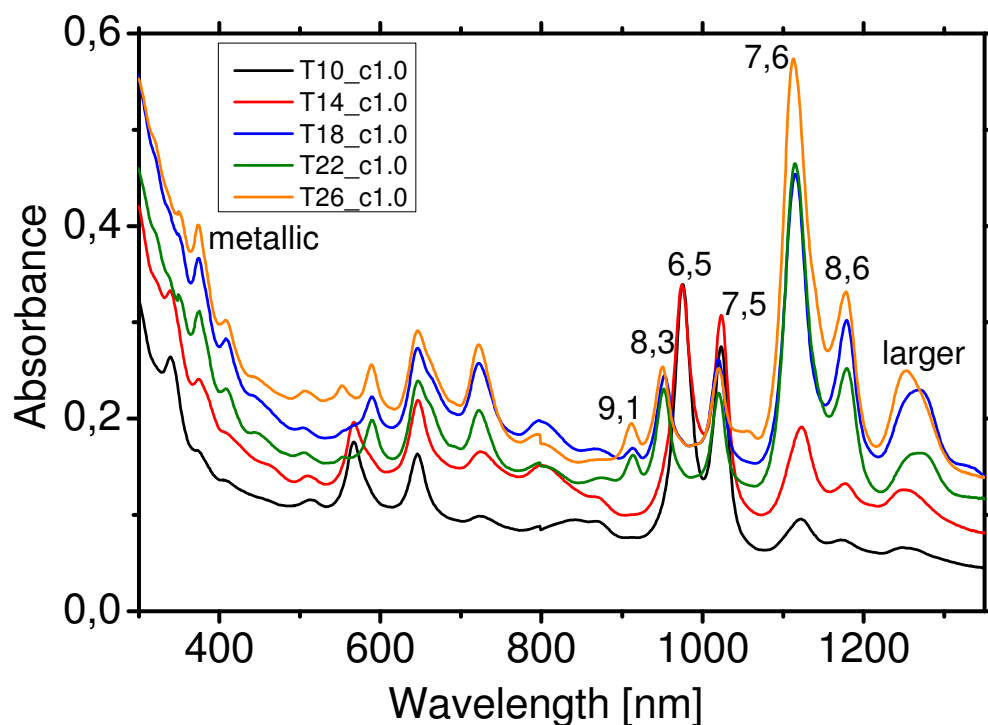
Abbildung 4.12 zeigt einen Vergleich von Chromatogrammen verschiedener konzentrationskontrollierter Experimentreihen, die bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Die Chromatogramme wurden bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % aufgezeichnet.



**Abbildung 4.12:** Vergleich von Chromatogrammen, die während verschiedener, konzentrationskontrollierter Experimentserien bei unterschiedlichen Säulentemperaturen aufgezeichnet wurden. Die SDS-Startkonzentration betrug 1,0 % bei den aufgeführten Chromatogrammen.

Beim Vergleich der Chromatogramme der gleichen SDS-Anfangskonzentration ist erkennbar, dass alle einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.12 bei einer 1,0 %igen Startkonzentration von SDS demonstriert. Die fünf Chromatogramme weisen den Peak der metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren bei etwa 15 min auf. Zudem besitzen alle einen zweiten Peak, der den halbleitenden Röhren zugewiesen werden kann. Das Aufkommen dieses Peaks liegt in einem Elutionszeitraum von 37 min bis zu etwa 52 min. Der Konzentrationsgradient mit einer Säulentemperatur von 10 °C (schwarzes Chromatogramm) zeigt weitere Peaks von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren. Allerdings können nur bei dem Peak um eine Retentionszeit von 89 min Fraktionen mit ausreichend hoher Konzentration an Kohlenstoffnanoröhren gesammelt werden.

In Abbildung 4.13 ist exemplarisch zu jedem der oben aufgeführten Chromatogramme ein Absorptionsspektrum einer Fraktion von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren aufgezeigt. Die Farben der Spektren entsprechen denen der Chromatogramme. Weitere Spektren befinden sich im Anhang (Abbildung I.7 und Abbildung I.9 bis Abbildung I.12). Sie sind den jeweiligen Konzentrationsgradienten bei unterschiedlichen Säulentemperaturen zugeordnet



**Abbildung 4.13:** Absorptionsspektren exemplarisch ausgewählter Fraktionen, die während der jeweiligen konzentrationskontrollierten Experimente gesammelt wurden. Die konzentrationskontrollierten Experimentserien der flüssigchromatographischen Separation wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Farben sind entsprechend der Chromatogramme gewählt.

Die UV-Vis-Spektren zeigen, dass bei verschiedenen Temperatureinstellungen der Säule teilweise unterschiedliche (n, m)-Spezies an Kohlenstoffnanoröhren angereichert werden konnten. Zur Identifizierung der verschiedenen (n, m)-Typen im Absorptionsspektrum wird hier auf Kapitel 2.1.2 verwiesen. Bei Säulentemperaturen von 10 °C und 14 °C (schwarzes beziehungsweise rotes Spektrum) konnten zwei identische Typen an Kohlenstoffnanoröhren in höherer Konzentration erhalten werden. Es handelt sich hierbei um die (6, 5)- und die (7, 5)-Röhren. In den Fraktionen, die bei höheren Säulentemperaturen gesammelt wurden, konnte die (7, 6)- und die (8, 6)-Spezies angereichert werden. Zudem zeigt die (10, 5)-Spezies eine erhöhte Konzentration in den Fraktionen, die bei Säulentemperaturen von 18 °C und 26 °C gewonnen wurden (gelbes und blaues Spektrum). Die Konzentrationen von Kohlenstoffnanoröhren mit größerem Durchmesser und die der metallischen Kohlenstoffzylinder sind in den Fraktionen, die bei unterschiedlichen Konzentrationsgradienten erhalten wurden, ähnlich.

**Tabelle 4.1:** Separationsfähigkeit der Konzentrationsgradienten mit unterschiedlichen Säulentemperaturen und den zugehörigen geeigneten SDS-Anfangskonzentrationen.

| Temperatur [°C] | SDS-Konzentration [%] | angereicherte SWCNTs                     |
|-----------------|-----------------------|--|
| 10              | 2,0                   | (7,5), (7,6)                             |
|                 | 1,4                   | (6,5), (7,5)                             |
|                 | 1,2                   | (6,5), (7,5)                             |
|                 | 1,0                   | (6,5), (7,5)                             |
|                 | 0,6                   | (7,6), [(6,5), (7,5) (8,3), größere]     |
| 14              | 2,0                   | (7,6), [(6,5), (7,5)]                    |
|                 | 1,2                   | (6,5), [(7,5)]                           |
|                 | 1,0                   | (6,5), [(7,5), (7,6), größere]           |
|                 | 0,6                   | (8,3), (6,5), (7,5), (7,6), größere      |
| 18              | 1,8                   | (7,6)                                    |
|                 | 1,6                   | (6,5)                                    |
|                 | 1,0                   | (9,4), (8,4)                             |
|                 | 0,6                   | (9,4), (9,5), (10,3), (10,5), [kleinere] |
| 22              | 2,0                   | (6,5)                                    |
|                 | 1,2                   | (7,6), größere, [(6,5), (7,5)]           |
|                 | 1,0                   | (7,6), größere, [(6,5), (7,5)]           |
|                 | 0,6                   | (9,4), [(7,6), (8,4), größere]           |
| 26              | 2,0                   | (6,5), [(7,5), (7,6)]                    |
|                 | 1,4                   | (7,5), [(6,5), (7,6), größere]           |
|                 | 1,0                   | (9,4), [(6,5), (7,5), (7,6), größere]    |
|                 | 0,6                   | (9,4), größere, [(6,5), (7,5), (7,6)]    |

Bei den unterschiedlichen Experimentreihen mittels Konzentrationskontrolle, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, konnten bei bestimmten SDS-Anfangskonzentrationen einige (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren angereichert werden. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse findet sich in Tabelle 4.1 wieder. Die (n, m)-Typen in eckigen Klammern repräsentieren hierbei eine Anreicherung, welche gegenüber den maximal angehäuften Spezies deutlich geringer ist.

Die Tabelle zeigt, dass im Laufe der konzentrationskontrollierten Experimentreihen, die mit verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden, bei verschiedenen SDS-Anfangskonzentrationen unterschiedliche (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren angereichert werden konnten.

Bei der flüssigchromatographischen Separation mit Hilfe der Konzentrationskontrolle, die mit einer Säulentemperatur von 10 °C durchgeführt wurde, konnten bei einer SDS-Konzentration von 2,0 % die (7, 5)- und (7, 6)-Röhren akkumuliert werden. Bei den SDS-Startkonzentrationen von 1,4 %, 1,2 % und 1,0 % konnten die (6, 5)- und (7, 5)-SWCNTs angehäuften werden. Bei der SDS-Anfangskonzentration von 0,6 % konnte die Konzentration der (7, 6)-Spezies im Beisein der (6, 5)-, (7, 5)-Typen und weiteren Kohlenstoffnanoröhren mit größeren Durchmessern deutlich gesteigert werden.

Im Laufe der konzentrationskontrollierten Experimentreihe, welche bei 14 °C Säulentemperatur stattgefunden hat, konnten bei einer SDS-Anfangskonzentration von 2,0 % die (7, 6)-Spezies unter paralleler Erhöhung der (6, 5)- und (7, 5)-Röhre gewonnen werden. Bei den SDS-Startbedingungen von 1,2 %, 1,0 % und 0,6 % war es möglich die (6, 5)-Spezies anzureichern, wobei mit der Abnahme der Konzentration die Anzahl an zusätzlich angehäuften Kohlenstoffnanoröhren-Typen zunahm.

Während der konzentrationskontrollierten Flüssigchromatographie mit einer Säulentemperatur von 18 °C konnten bei verschiedenen SDS-Anfangskonzentrationen unterschiedliche (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren gewonnen werden. Bei 1,8 % SDS-Konzentration wurden die (7, 6)-Röhren, bei 1,6 % die (6, 5)-Spezies, bei 1,0 % die (8, 4)- und (9, 4)-Typen und bei 0,6 % die (9, 4)-, (9, 5)-, (10, 3)-, (10, 5)-Röhren im Beisein von Kohlenstoffnanoröhren mit kleineren Durchmessern angereichert.

Bei den Experimenten mittels Konzentrationskontrolle, die bei 22 °C Säulentemperatur durchgeführt wurden, konnten bei 2,0 % SDS-Startkonzentration die (6, 5)-Spezies gewonnen werden. Bei einer anfänglichen SDS-Konzentration von 1,2 % und 1,0 % konnten die (7, 6)-Röhren und Typen mit größerem Durchmesser unter Anhäufung der (6, 5)- und der (7, 5)-Spezies angereichert werden. Die Konzentration der (9, 4)-Röhren konnte unter Beisein der (7, 6)-, (8, 4)-Typen und Spezies mit größerem Radius bei einer SDS-Anfangskonzentration von 0,6 % erhöht werden.

Bei einer Säulentemperatur von 26 °C konnten im Laufe der konzentrationskontrollierten Experimentreihe bei 2,0 % SDS-Startkonzentration die (6, 5)-, (7, 5)- und (7, 6)-Typen aufkonzentriert werden. Bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,4 % konnte die (7, 5)-Röhre unter Vorkommen der (6, 5)-, (7, 6)- Spezies und Röhren mit größerem Durchmesser erhöht werden. Bei einer anfänglichen Konzentration des Tensids von 1,0 % wurde der (9, 4)- Typ zusammen mit den ebengenannten Kohlenstoffnanoröhren angereichert. Bei der SDS-Start-Konzentration von 0,6 % nahm die Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren mit größerem Durchmesser zu, während die Konzentration der (9, 4)-Röhre abnahm.

Mit konzentrationskontrollierter Flüssigchromatographie, die bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, konnten verschiedene (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren auch in großem, präparativem Maßstab separiert werden. Es ist allerdings nur in wenigen Fällen gelungen einen einzelnen (n, m)-Typ in hoher Konzentration zu gewinnen. Zudem ist es mit dieser Separationsmethode, der non-SEC, nicht möglich jede der vorkommenden Spezies in irgendeiner Fraktion anzureichern. Es konnten nur bestimmte Typen angehäuft werden. Die Separation der Kohlenstoffnanoröhren zeigt an dieser Stelle ein deutliches Potential zur Optimierung.

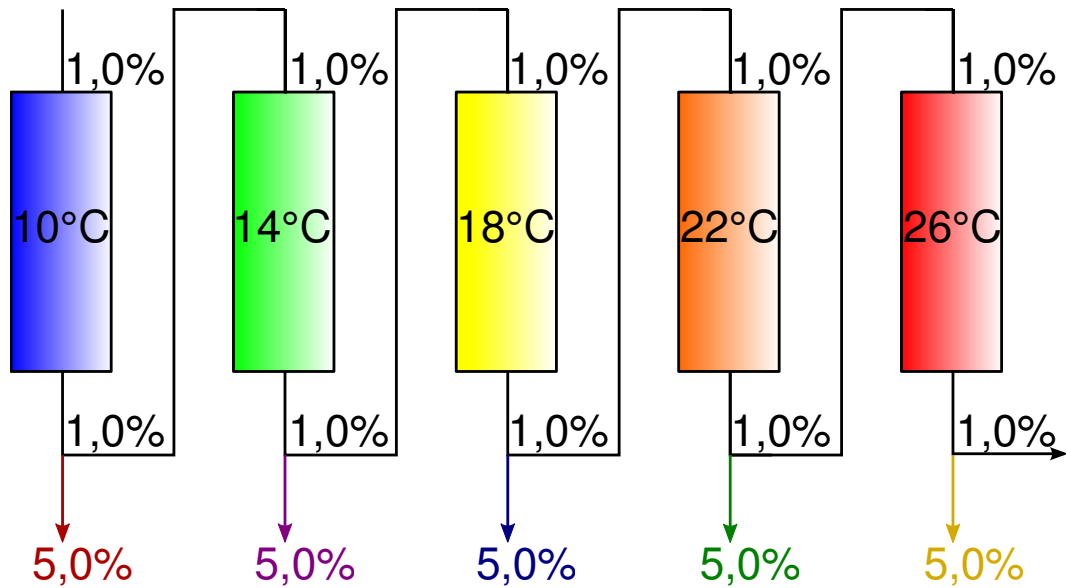
## **4.3.2. Flüssigchromatographische Separation mittels Änderung der Säulentemperatur**

### **4.3.2.1. Durchführung der flüssigchromatographischen Separation mittels Temperaturänderung**

Für die Experimente der Separation mittels Temperaturänderung wurde, wie bei der Durchführung der konzentrationskontrollierten Experimentreihen, das Sephacryl-Gel S-200 verwendet, dessen Separationseffekt der non-SEC-Art unterliegt.

Die Durchführung der temperaturkontrollierten Experimentserie verlief mit einem Unterschied analog zu der der konzentrationskontrollierten Flüssigchromatographie in Kapitel 4.3.1. Anstelle einer Reduzierung der Konzentration des eingesetzten Tensids wurde in dieser Experimentreihe die Temperatur erhöht, um eine Separation der einzelnen Kohlenstoffnanoröhrentypen zu erzielen. Der Ablauf der vollständigen, temperaturkontrollierten Experimentserie ist in Abbildung 4.14 graphisch dargestellt. Wobei die Farben, in denen die Säulen eingefärbt sind, lediglich die unterschiedlichen Temperaturen hervorheben und keine Einfärbung des Säulenmaterials darstellen.

Die Kohlenstoffnanoröhren, die keine Wechselwirkungen mit der Säule zeigten und direkt eluiert wurden, wurden gesammelt und erneut auf eine Säule gegeben. Die Temperatur der Säule lag bei dem nachfolgenden Durchlauf um 4 °C höher. Die temperaturkontrollierte Flüssigchromatographie wurde bei 10 °C begonnen und bis zu einer Säulentemperatur von 26 °C durchgeführt. Die SDS-Anfangskonzentration lag bei dem in 4.3.2.2 gezeigten Temperaturgradienten bei 1,0 %.



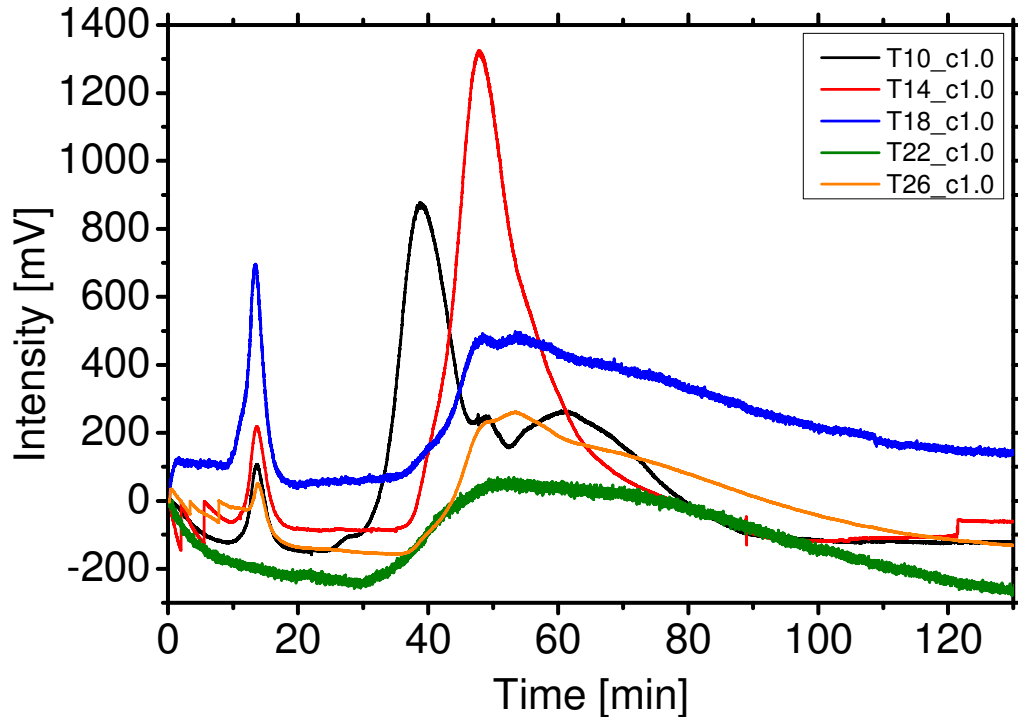
**Abbildung 4.14:** Ablauf der temperaturkontrollierten Flüssigchromatographie. Die direkt durchgeflossenen Kohlenstoffnanoröhren wurden gesammelt und erneut auf eine Säule mit höherer Temperatur gegeben. Die Farben stellen keinen Anspruch auf Färbung der gesammelten Fraktionen oder Färbung des Säulenmaterials dar. Sie dienen nur zur Verdeutlichung von unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Fraktionen.

Die Kohlenstoffnanoröhren, die während eines Experiments mit dem Gel wechselwirkten und auf diesem verblieben, wurden durch Tensid-Gradienten von 1,0 % auf 5,0 % SDS eluiert. Dieser verlief wie in Abbildung 4.6 dargestellt. Die in Abbildung 4.14 verwendeten Farben der Fraktionen repräsentieren nicht die Färbung der real erhalten Proben.

### 4.3.2.2. Temperaturkontrollierte Flüssigchromatographie

Die Chromatogramme der temperaturkontrollierten Experimentreihe sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Experimente mittels Änderung der Temperatur wurden bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % durchgeführt. Die Säulentemperatur wurde im Laufe des Gradienten stufenweise um 4 °C erhöht. Der Temperaturgradient verlief zwischen 10 °C und 26 °C.

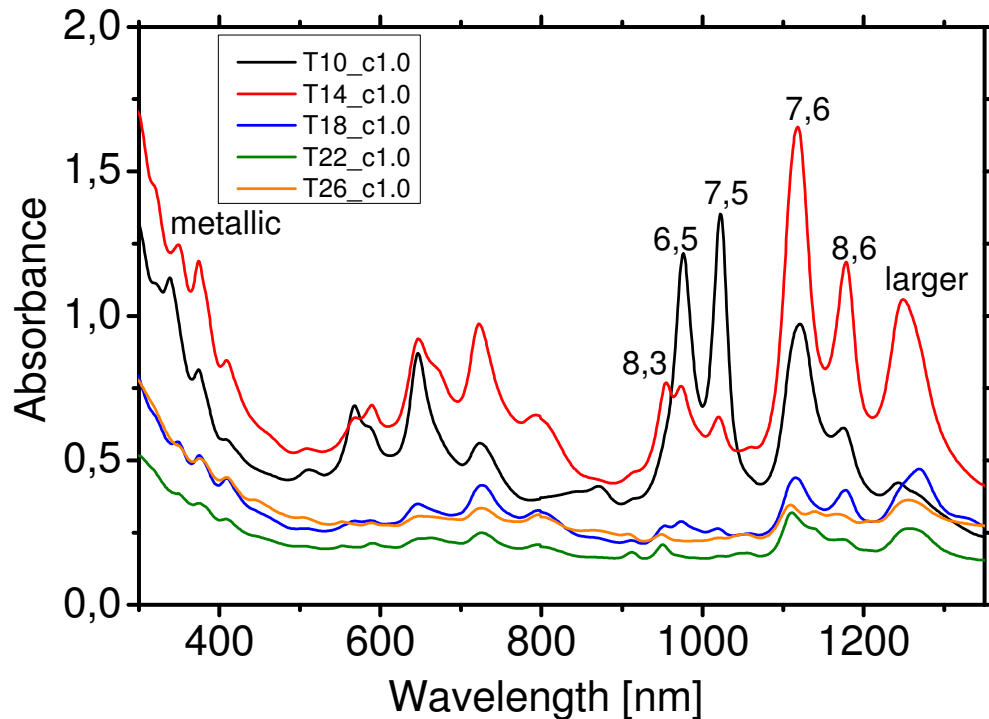
Jeder symmetrisch verlaufende Peak im Chromatogramm wurde wie bei der konzentrationskontrollierten Separation einzeln gesammelt. Bei unsymmetrischen Peaks wurde eine neue Fraktion begonnen sobald eine Abweichung vom symmetrischen Verlauf auftrat.



**Abbildung 4.15:** Chromatogramme einer temperaturkontrollierten Experimentreihe, der bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % aufgenommen wurde. Die Säulentemperatur wurde im Laufe des Gradienten von 10 °C auf 26 °C erhöht. Der sukzessive Temperaturanstieg betrug jeweils 4 °C.

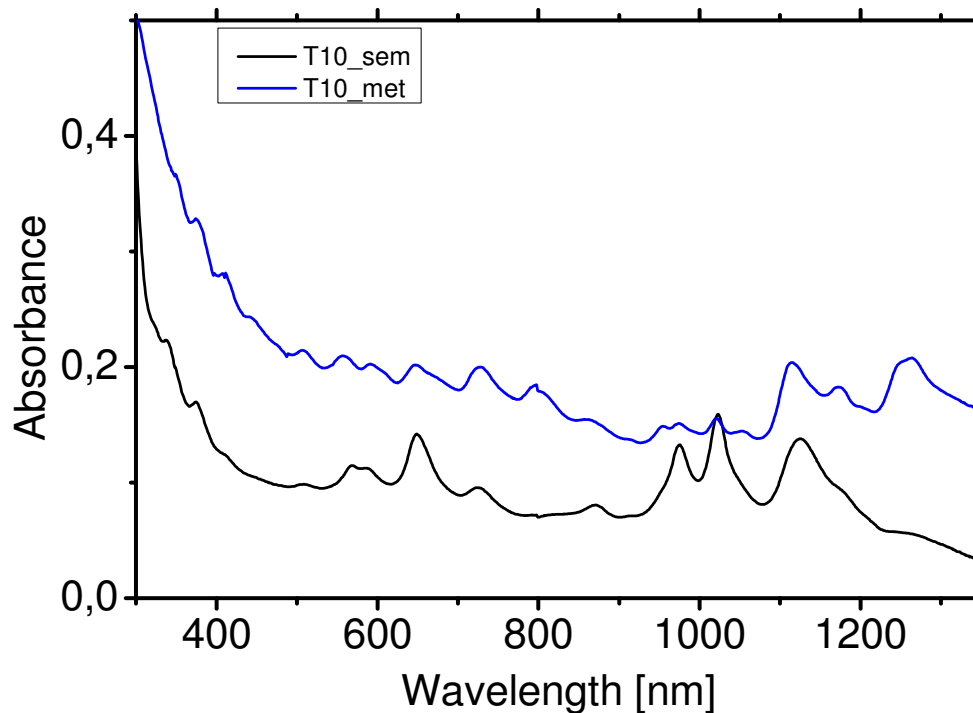
Der erste Peak, der bei etwa 13 min auftritt, ist den metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren zuzuordnen. Er tritt, mit Ausnahme des grünen Chromatogramms, welches bei einer Säulentemperatur von 22 °C gewonnen wurde, in jedem Chromatogramm mit unterschiedlicher Intensität auf. Jedes Chromatogramm besitzt neben dem Signal der metallischen und stark gebündelten auch mindestens ein Signal der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren. Dieses Signal verläuft in den Fällen von 18 °C (blau), 22 °C (grün) und 26 °C (gelb) sehr breit. Der Peak beginnt zwischen 35 min und 40 min und zeigt ein starkes Tailing. Die Signale der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren der Chromatogramme bei 14 °C (rot) und 10 °C (schwarz) verlaufen deutlich schmaler. In beiden Chromatogrammen sind zwei Peaks der halbleitenden Kohlenstoffzylinder überlagert. Im Chromatogramm des Experiments bei 14 °C Säulentemperatur zeigt sich der zweite Peak nur als Schulter des ersten. Das Chromatogramm, das bei 10 °C Säulentemperatur aufgenommen wurde, weist die Spitzen der zwei Peaks auf. Zudem tritt ein weiterer Peak bei 63 min auf. In Abbildung 4.16 sind die zu den Chromatogrammen gehörigen Absorptionsspektren gezeigt. Die Farben der Spektren entsprechen denen der Chromatogramme.





**Abbildung 4.16:** UV-Vis-Spektren exemplarischer Fraktionen, die bei verschiedenen Säulentemperaturen während der temperaturkontrollierten Flüssigchromatographie erhalten wurden. Die Farben der Spektren entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme in Abbildung 4.15.

Die Absorptionsspektren der Fraktionen, die während der temperaturkontrollierten Experimentreihe bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen wurden, zeigen Unterschiede in den Zusammensetzungen der (n, m)-Spezies. Die Identifizierung der verschiedenen Typen ist in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Die Spektren, die von Fraktionen stammen, welche bei den niedrigeren Säulentemperaturen 10 °C und 14 °C (schwarzes und rotes Spektrum) aufgenommen wurden, weisen deutlich höhere Konzentrationen an Kohlenstoffnanoröhren auf als die Spektren von Fraktionen der höheren Säulentemperaturen. Sie beinhalten, wie die anderen Fraktionen der höheren Säulentemperaturen viele verschiedene (n, m)-Typen der Nanoröhren. Eine deutliche Anreicherung weniger Spezies konnte im Vergleich zu der Konzentrationskontrolle mit der Temperaturkontrolle der flüssigchromatographischen Trennung nicht erreicht werden. Eine Separation der (n, m)-Typen der Kohlenstoffnanoröhren ist durch die Änderung der Säulentemperatur nicht einfach und hinreichend gut zu erlangen. Eine Trennung der metallischen und stark gebündelten von den halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren durch die Kontrolle der Temperatur gelang in einem ausreichenden Maß, wie Abbildung 4.17 zeigt.



**Abbildung 4.17:** Absorptionsspektren von Fraktionen der temperaturkontrollierten, chromatographischen Trennung von Kohlenstoffnanoröhren bei 10 °C Säulentemperatur und 1,0 %iger SDS-Startkonzentration. Das zugehörige Chromatogramm (schwarz) ist in Abbildung 4.15 aufgezeigt. Die Fraktion der metallischen und stark gebündelten SWCNTs wurde während des ersten Peaks gesammelt, die exemplarische Fraktion der halbleitenden SWCNTs während einer der späteren Peaks.

Eine Separation von halbleitenden und metallischen mit stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren mittels Temperaturkontrolle der Flüssigchromatographie gelingt. Allerdings ist eine Trennung einzelner (n, m)-Typen nicht einfach und hinreichend gut zu erreichen. Zudem ist die Temperatur der Säule nur langsam einzustellen (mindestens 30 min) und die Bestimmung der Temperatur der Lösungsmittel nach der Säule und des Gels ist nur schwierig möglich. Die temperaturkontrollierte Flüssigchromatographie ist daher zur Separation der (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren in großem, präparativem Maßstab ungeeignet.

## 4.4. Zusammenfassung

Die verschiedenen (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren besitzen unterschiedliche Eigenschaften, weshalb intensiv an Trennungsmethoden geforscht wird. Die

Separationsmethoden, die bisher in der Literatur aufgeführt wurden, funktionieren allerdings nicht ausreichend gut oder nur in kleinem Maßstab. Daher wurde in diesem Kapitel versucht die Flüssigchromatographie unter Verwendung von Sephacryl-Gel für einen großen, präparativen Maßstab zu entwickeln.

Es wurde eine Mehrfachaufgabe der Kohlenstoffnanoröhren-Suspension gewählt, da dies in der Literatur als vielversprechende Methode zu finden ist. Da Temperatur und Tensid-Konzentration einen deutlichen Einfluss auf die Trennung haben, wurden diese Bedingungen zur Separation genutzt. Es wurden konzentrations- und temperaturkontrollierte, flüssigchromatographische Experimentreihen durchgeführt.

Während der konzentrationskontrollierten Flüssigchromatographie blieb die Säulentemperatur konstant. Das Aufbringen der Kohlenstoffnanoröhren erfolgte durch Verminderung der SDS-Konzentration bei jeder erneuten Aufgabe. Im Lauf der temperaturkontrollierten Experimentserie wurde die Säulentemperatur bei jeder erneuten Aufgabe erhöht, um eine Trennung der verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren-Spezies zu erzielen.

Es stellte sich heraus, dass die Änderung der Temperatur nicht geeignet ist, um die unterschiedlichen (n, m)-Typen der Kohlenstoffnanoröhren voneinander zu trennen. In keiner der gesammelten Fraktionen konnten eine oder wenige Spezies mit deutlich erhöhtem Relativanteil erhalten werden. Außerdem ist die Einstellung oder Änderung der Säulentemperatur nur über einen längeren Zeitraum möglich, da das gesamte System auf die gewünschte Temperatur equilibriert werden muss. Des Weiteren ist die Messung der Gel- und Fraktionen-Temperatur nicht einfach zu realisieren, da das Gel nicht zugänglich ist und sich die aus der Säule kommende Lösung schnell der Umgebungstemperatur anpasst.

Mit Hilfe des Konzentrationskontrolle konnte hingegen eine Separation der (n, m)-Typen der Kohlenstoffnanoröhren in großen Mengen erzielt werden. Bei der Durchführung der konzentrationskontrollierten, flüssigchromatographischen Experimentserien, die bei verschiedenen Temperaturen stattfanden, konnten bei unterschiedlichen SDS-Anfangskonzentrationen bestimmte (n, m)-Spezies angereichert werden. So wurde beispielsweise während der konzentrationskontrollierten Experimentreihe mit einer Säulentemperatur von 22 °C bei dem Experiment mit einer SDS-Startkonzentration von 2,0 % die (6, 5)-Röhre in großer Menge gewonnen. Die (7, 6)-Spezies ließ sich im Laufe der konzentrationskontrollierten Separation bei einer Säulentemperatur von 18 °C und einer

anfänglichen SDS-Konzentration von 1,8 % anreichern. Bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % konnte während der Konzentrationskontrolle, die mit einer Säulentemperatur von 26 °C betrieben wurde, der (9, 4)-Typ im Beisein der (6, 5)-, (7, 5)-, (7, 6)-Röhren und Kohlenstoffnanoröhren mit größerem Durchmesser akkumuliert werden.

Die Separation mittels konzentrationskontrollierter Flüssigchromatographie ist allerdings bei der Verwendung von großen Mengen an Kohlenstoffnanoröhren-Suspensionen sehr zeitaufwendig, da viel Zeit zum Aufgeben der Probe und zum Eluieren nötig ist. Zudem ist die Anreicherung nur von bestimmten (n, m)-Typen ergiebig, wie zum Beispiel die Anhäufung der (6, 5)-Röhren. Andere Kohlenstoffnanoröhren, wie beispielsweise solche mit größerem Durchmesser als 0,9 nm, konnten nicht als separierte Spezies gewonnen werden. Darüber hinaus blieben nach jedem Experiment Kohlenstoffnanoröhren auf dem Gel zurück, welche permanent gebunden waren. Diese irreversibel gebundenen SWCNTs beeinflussen die Trennung und erhöhen die Kosten, weil das Gel oft ausgetauscht werden muss.

Daneben ist eine Optimierung sehr schwierig bis unmöglich, da sich sehr viele Faktoren wie Umgebungstemperatur, Probenvorbereitung und Anlagerung der Kohlenstoffnanoröhren am Gel auf die Separation auswirken. Da vor allem die dauerhafte Bindung der Kohlenstoffnanoröhren an das Sephacryl-Gel einen nicht weiter definierbaren Einfluss auf die Trennung bewirkt, wurde versucht ein System zu entwickeln, dass dieses Problem umgeht und eine bessere und/oder schnellere Spezies-Trennung ermöglicht. Durch die chemische Modifikation des Gels, welche im nächsten Kapitel beschrieben ist, sollte dies erreicht werden. Zudem bestand die Möglichkeit, dass die Gelfunktionalisierung Hinweise auf den non-GPC-Mechanismus ergeben könnte.

## 4.5. Experimentaltteil der Gradientenuntersuchungen

### 4.5.1. Herstellung von SWCNT-Suspensionen

HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren (200 mg) wurden in 100 mL 2 %iger Tensid-Lösung gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht dispergiert (*IKA T18 basic*, Stufe 1,5) und anschließend 6 h kontinuierlich bei 20 % Leistung mit einem Ultraschallfänger (*Bandelin Sonoplus*, Sonotrode

VS 70 T) beschallt. Um unlösliche Rückstände abzutrennen wurde die Suspension 16 h bei 20.000 g zentrifugiert (*Sigma 6K 15*).

## 4.5.2. Flüssigchromatographische Untersuchungen

Das Sephacryl-Gel S-200 wurde in der Herstellerverpackung mit einer 20 %igen Ethanol-Wasser-Lösung aufgeschüttelt. Eine Säule (*xk16/20, GE Healthcare*) mit einem Durchmesser von 16 mm wurde jeweils mit dem aufgeschlammten Gel so gefüllt, dass eine Füllhöhe von etwa 65 mm des abgesetzten Gels erreicht wurde. Die gefüllte und verschlossene Säule wurde an das LC-System angeschlossen und vor jedem Experiment mindestens 30 min mit SDS-Lösung entsprechender Konzentration gespült. Parallel wurde die Säule mit einem Umwälzkühler verbunden und auf die jeweilige Temperatur gebracht. Die Tensid-Konzentration während eines Experiments wurde durch einen voreingestellten Gradienten geregelt. Bei den Experimentreihen der Konzentrations- und Temperaturkontrolle wurde die komplette Menge an Kohlenstoffnanoröhren-Suspension, die direkt von der Säule eluiert und verdünnt wurde, erneut aufgegeben. Das bedeutet, es wurde mit 100 mL einer wässrigen SDS-SWCNT-Suspension begonnen und das Volumen nahm im Laufe des Gradienten ständig zu.



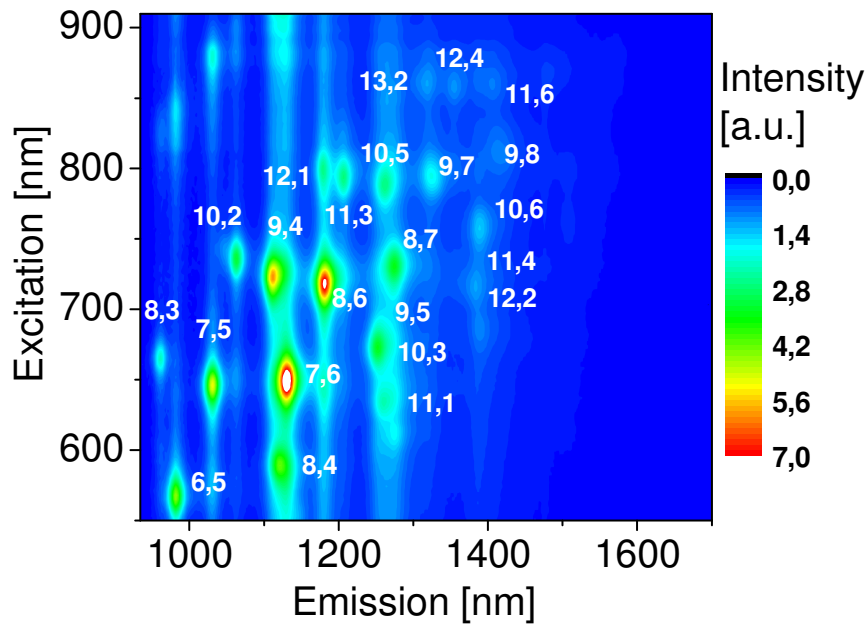
# 5. Funktionalisierung des für die Separation verwendeten Sephacryl-Gels

## 5.1. Die Idee/Einleitung

Die Auftrennung der (n, m)-Spezies der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit Sephacryl-Gel S-200 gelingt, wie im Kapitel zuvor demonstriert, in großem Maßstab nicht hinreichend. Um einerseits zu zeigen, dass es sich bei der flüssigchromatographischen Trennung nicht um eine reine Größenausschlusschromatographie handelt und andererseits die Separation zu verbessern, sollte eine chemische Modifikation des Sephacryl-Gels durchgeführt werden. Die bisher einzige Publikation, in welcher beschrieben ist, dass das verwendete Sephacryl-Gel modifiziert wurde, stammt aus der Gruppe um Strano. Das Gel wurde bei dieser Veröffentlichung mit magnetischen Nanopartikeln dotiert.<sup>[120]</sup>

In dieser Arbeit sollte die zukünftige, stationäre Phase chemisch verändert werden und zwar so, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Gel und den Kohlenstoffnanoröhren verstärkt werden. Als funktionelle Gruppe zur Modifikation des Allyl-Dextran-N,N'-Methylen-Bisacrylamidgels wurde Cholsäure gewählt, da das Natriumsalz der Cholsäure, das Natriumcholat, starke Wechselwirkungen mit Kohlenstoffnanoröhren aufweist. In einer wässrigen Suspension aus Nanoröhren und der Gallensäure sind nahezu alle vorkommenden (n, m)-Typen gelöst, wie aus der Photolumineszenz-Karte in Abbildung 5.1 hervorgeht.

Als Kupplungsmethode für Cholsäure mit dem Sephacryl-Gel wurde die Veresterung nach Steglich gewählt. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine Veresterung zwischen den Alkoholgruppen des Dextrans und der Säurefunktion der Cholsäure möglich ist.<sup>[121, 122]</sup>



**Abbildung 5.1:** Photolumineszenz-Karte einer Kohlenstoffnanoröhren-Natriumcholatsuspension in Wasser. Bei den Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um HiPCO-Röhren. Nahezu alle (n, m)-Spezies, die in diesem Material vorkommen, sind gelöst.

Als Ausgangsgel wurden zwei verschiedene Sphacryl-Gele gewählt. Zum einen das großporige S-500, das mit den Kohlenstoffnanoröhren keine Wechselwirkungen zeigt und als klassisches SEC-Gel wirkt. Zum anderen das kleinporige S-200, welches deutlich mit den Kohlenstoffzylindern wechselwirkt und als non-SEC-Gel mit unbekanntem Mechanismus fungiert. Bei der Separation der Kohlenstoffnanoröhren durch Größenausschlusschromatographie mit dem S-500-Gel sollte die Trennung durch die Funktionalisierung keinen deutlichen Effekt haben. Bei der Verwendung des S-200 sollte sich die chemische Modifikation des Gels auf die Separation auswirken und idealerweise sogar Hinweise auf den Mechanismus geben.

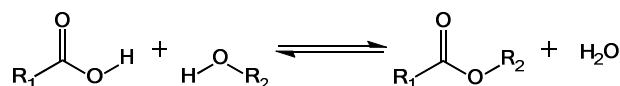
Die funktionalisierten Gele wurden in das Flüssigchromatographie-System implementiert. Bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Tensid-Konzentrationen wurden Chromatogramme aufgenommen. Die gesammelten Fraktionen wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Zum direkten Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen neben den chemisch modifizierten Gelen die unveränderten Gele verwendet.



## 5.2. Grundlagen

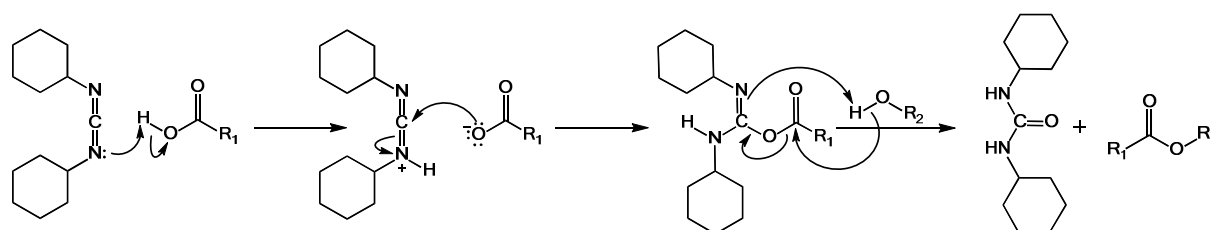
### 5.2.1. Veresterung

Die Veresterung, auch als Esterbildung bezeichnet, ist die Reaktion einer Säure mit einem Alkohol.<sup>[105]</sup> Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsreaktion der allgemeinen Form:



**Abbildung 5.2:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Veresterung. Eine Carbonsäure reagiert in einer Gleichgewichtsreaktion mit einem Alkohol zu dem entsprechenden Ester und Wasser. Die Rückreaktion wird als Verseifung bezeichnet.<sup>[105]</sup>

Die Umsetzung von freien Carbonsäuren mit Alkoholen führt zu Carbonsäureestern. Freie Carbonsäuren reagieren mit Alkoholen aufgrund ihrer geringen Carbonylaktivität allerdings nur langsam und durch das gegebene Gleichgewicht nur unvollständig. Dadurch spielen Katalysatoren und Vermittler für diese Reaktionen eine wichtige Rolle.<sup>[123]</sup> Die mit Säure katalysierte Esterbildung von Carbonsäuren wird als Fischer-Veresterung bezeichnet.<sup>[124]</sup> Wird Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Kupplungsreagenz unter Zusatz von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator verwendet, handelt es sich um eine Steglich-Veresterung. Die Reaktion nach Steglich findet Anwendung bei Esterbildungen von sterisch anspruchsvollen und säurelabilen Ausgangssubstanzen.<sup>[125]</sup>



**Abbildung 5.3:** Der Steglich-Mechanismus. Die Carbonsäure reagiert mit DCC zu einem O-Acylisoharnstoff, welcher von dem zugegebenen Alkohol angegriffen wird. Als Endprodukte entstehen Dicyclohexylharnstoff und der Carbonsäureester.<sup>[124, 126]</sup>

Der Mechanismus der Steglich-Veresterung verläuft über einen O-Acylisoharnstoff, der durch die Reaktion der Carbonsäure mit DCC entsteht. Nach der Aktivierung der Carbonsäure mit

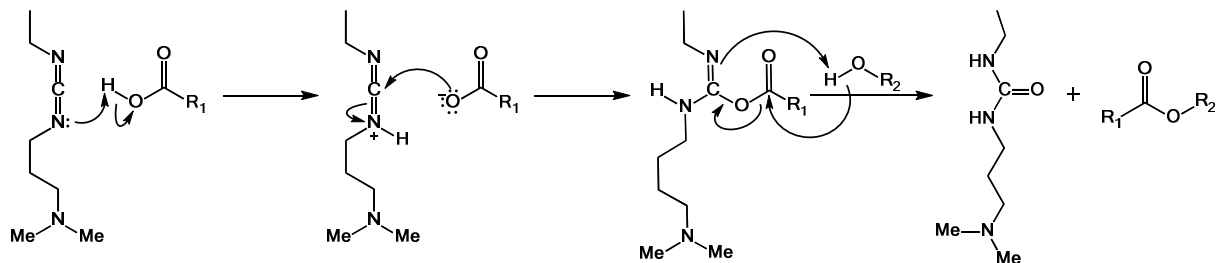
DCC greift der Alkohol am Carbonylkohlenstoff an. Es entstehen der gewünschte Ester und der stabile Dicyclohexylharnstoff.<sup>[124, 126]</sup>

Durch die Verwendung von DMAP wird die Acylierung beschleunigt, zudem bewirkt es die Verhinderung der Nebenreaktion von DCC zu einem unreaktiven N-Acylharnstoff.<sup>[124, 127]</sup>

Die Gruppe um Nichifor konnte in ihren Veröffentlichungen zeigen, dass die Steglich-Veresterung gut geeignet ist um Dextran zu funktionalisieren. Nichifor und Mitarbeiter verwendeten die Kupplung nach Steglich um Gallensäuren und ihre Konjugate mit Aminosäuren an Dextran zu binden.<sup>[121, 122]</sup>

Nach Bamford et al. ist als Katalysator bei der Dextran-Veresterung besonders 4-(1-PyrrolidinyI-)pyridin (PYP) geeignet, da sich bei dessen Verwendung ein höherer Anteil an Säure zum Ester umsetzen lässt. Dies demonstrierten sie an der Reaktion von Dextran mit Buttersäure.<sup>[128]</sup>

Bei einer Variante der Steglich Veresterung wird statt DCC 1-Ethyl-3-(3'-dimethylaminopropyl-)carbodiimid-Hydrochlorid (EDCI) verwendet. Das Carbodiimid reagiert ähnlich wie das 1,3-Dicyclohexyldiimid, bietet aber den Vorteil, dass der entstehende Harnstoff wasserlöslich und somit einfach zu entfernen ist.<sup>[127]</sup> Der Mechanismus der Esterbildung mit EDCI ist in Abbildung 5.4 gezeigt.



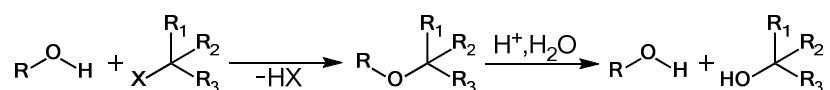
**Abbildung 5.4:** Variante der Steglich-Veresterung mit EDCI. Der Mechanismus verläuft analog zur Aktivierung mit DCC. Der Vorteil an der Verwendung von EDCI liegt an der Wasserlöslichkeit des entstehenden Harnstoffs.

## 5.2.2. Schutzgruppen

### 5.2.2.1. Allgemeines

Schutzgruppen sind Atomgruppen, die reversibel in ein Molekül eingebracht werden um funktionelle Gruppen vor ungewollten Reaktionen zu schützen, während das Molekül an anderer Stelle chemisch modifiziert wird.<sup>[109, 115]</sup> Damit eine funktionelle Gruppe als Schutzgruppe geeignet ist, muss diese eine Reihe von Eigenschaften erfüllen. So sollte die Schutzgruppe nach Gebrauch selektiv und in guter Ausbeute abgespalten werden können, ohne dass das erhaltene Molekül beschädigt wird. Moleküle, welche geschützt sind, sollten einfach von Nebenprodukten und ungeschützten Molekülen abtrennbar sein. Um zusätzliche Nebenreaktionen zu vermeiden, sollten Schutzgruppen ein Minimum an eigenen funktionellen Stellen besitzen.<sup>[129]</sup>

Für Alkohole stellen Ether eine geeignete Schutzfunktion dar. Die Schützung kann erfolgen, indem die OH-Gruppe mit tertiären Halogenalkanen umgesetzt wird. Die Entschützung zum Alkohol erfolgt durch Hydrolyse mit Säuren (Abbildung 5.5). Weitere geschützte Formen der Alkoholgruppen sind Ester und Silylether.<sup>[109]</sup>

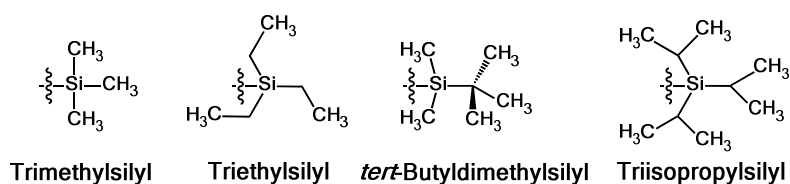


**Abbildung 5.5:** Schematische Reaktionsgleichung zur Schützung und Entschützung eines Alkohols als Ether. Der Alkohol wird mit einem tertiären Halogenalkan zu dem entsprechenden Ether umgesetzt. Die Abspaltung erfolgt durch Hydrolyse mit einer Säure.<sup>[109]</sup>

### 5.2.2.2. Silylschutzgruppen

Silylschutzgruppen bezeichnen eine Klasse von Schutzgruppen, deren Gemeinsamkeit die Silylgruppe ist, welche meist direkt an Heteroatome gebunden wird.<sup>[130]</sup> Die Silylschutzgruppen sind ein wichtiges Reagenz zur Schützung von Aminen, Carbonsäuren, Ketonen, Amiden, Thiolen, Phenolen und besonders von Alkoholen.<sup>[127]</sup> Seit den 1970er Jahren sind sie eine der wichtigsten Schutzgruppen für die OH-Funktionalität an Molekülen.<sup>[131]</sup>

In Abbildung 5.6 sind typische Vertreter für Silylschutzgruppen gezeigt: Trimethylsilyl, Triethylsilyl, *tert*-Butyldimethylsilyl und Triisopropylsilyl.



**Abbildung 5.6:** Typische Vertreter für Silylschutzgruppen. Von links nach rechts: Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, *tert*-Butyldimethylsilyl- und Triisopropylsilyl-Schutzgruppe. Je größer die Substituenten gewählt werden, desto stabiler ist die Schutzgruppe.

Die Gründe für die Beliebtheit der Silylschutzgruppen liegen zum einen darin, dass sie unter milden Bedingungen an die zu schützende Funktion gebunden und ebenso von dieser entfernt werden können. Zum anderen kann ihre Stabilität einfach variiert werden, indem passende Substituenten am Silicium-Atom gewählt werden.<sup>[129, 131]</sup> Es gilt: Je größer die Substituenten sind, desto höher ist die Stabilität. So sind die bei der Schützung entstehenden TBDMS-Ether  $10^4$ -fach stabiler gegenüber Hydrolyse als die analogen TMS-Ether.<sup>[127]</sup>

Neben den sterischen Eigenschaften der Substituenten spielen auch elektronische Eigenschaften eine wichtige Rolle bei der Stabilität. Elektronenziehende Gruppen am Silicium erhöhen die Stabilität unter sauren Bedingungen und vermindern sie unter basischen Bedingungen.<sup>[131]</sup>

Neben den elektronischen Eigenschaften der Schutzgruppe haben auch elektronische Faktoren des zu schützenden Moleküls Auswirkungen auf die Stabilität. Dieser Einfluss kann zur Selektivität genutzt werden. Bei gleicher sterischer Umgebung zeigen verschiedene Elektronendichten unterschiedliche Deprotonierungsgeschwindigkeiten. So sind beispielsweise Alkyl-Silyl-Ether schneller durch Säuren abspaltbar als phenolische Silyl-Ether und phenolische Silyl-Ether schneller durch Basen.<sup>[129]</sup>

Die Abspaltung der Silyl-Schutzgruppen gelingt nicht nur durch Zugabe von Säuren und Basen sondern auch durch Anwesenheit von Fluorid-Ionen. Die hohe Affinität des Siliciums zum Fluor zeigt sich in der Stärke der Si-F-Bindung. Die Bindungsenergie der Si-F-Bindung ist 125 kJ/mol höher als die Bindungsenergie von Si-O-Bindungen. Die Abspaltung durch Fluorid-Ionen ist eine sehr sanfte und selektive Möglichkeit die Silyl-Gruppen abzutrennen.<sup>[129, 131]</sup>

### 5.2.2.3. TBDMS

Die *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe (TBDMS, TBS) ist seit ihrer Entdeckung 1972 die meist genutzte Schutzgruppe in der organischen Chemie.<sup>[127, 129]</sup> Die Schützung durch eine TBDMS-Gruppe ist einfach zu erhalten, die Gruppe ist stabil gegenüber einer Reihe organischer Reaktionen und kann unter milden Bedingungen entfernt werden.<sup>[129]</sup> Die *tert*-Butyldimethylsilylether sind stabil bei chromatographischer Aufreinigung und sie sind unterhalb 0 °C stabil gegen nicht-protische Basen wie beispielsweise Grignard-Reagenzien oder Enolate. Die Ether mit TBDMS sind außerordentlich stabil gegenüber Basen, aber relativ labil in Gegenwart von milden Säuren.<sup>[129, 131]</sup> Neben der hohen Reaktionsbeständigkeit sind *tert*-Butyldimethylsilylether auch sehr temperaturbeständig. Sie überstehen Temperaturen bis zu 230 °C.<sup>[129]</sup>

Neben den chemischen Vorteilen bietet die TBDMS-Schutzgruppe noch die positive Eigenschaft der einfachen Auswertung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.<sup>[131]</sup>

Das reaktivste Silylierungsmittel ist *tert*-Butyldimethylsilyltrifluoromethansulfonat, welches bei primären, sekundären und auch tertiären Alkoholen zu guten Ausbeuten an TBDMS-Ethern führt. Die Substanz sollte wegen ihrer Reaktivität unter Inertgas bei 0 °C gelagert werden. In Wasser und anderen protischen Lösungsmitteln tritt eine rasche Zersetzung ein.<sup>[127]</sup>

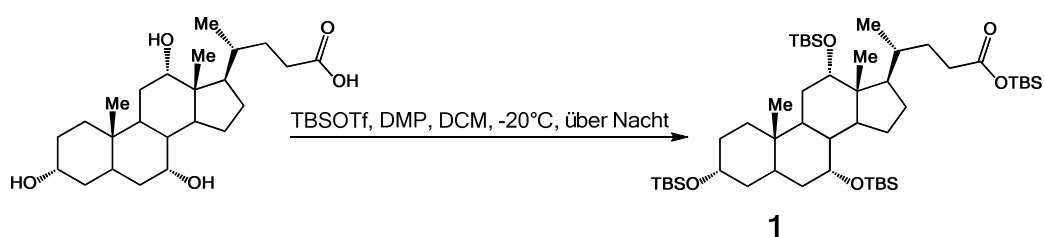
Als Schutzgruppe für die Schützung der Alkohol-Gruppen in Cholsäure wurde die TBDMS-Schutzgruppe gewählt, welche durch Verwendung von *tert*-Butyldimethylsilyltrifluoromethansulfonat eingebracht wurde, da es sehr reaktiv ist und auch zu guten Ausbeuten an geschützten, tertiären Alkoholen führt. Zudem besitzt es die oben genannten, positiven Eigenschaften der TBDMS-Schutzgruppen.

## 5.3. Ergebnisse

### 5.3.1. Gel-Funktionalisierung

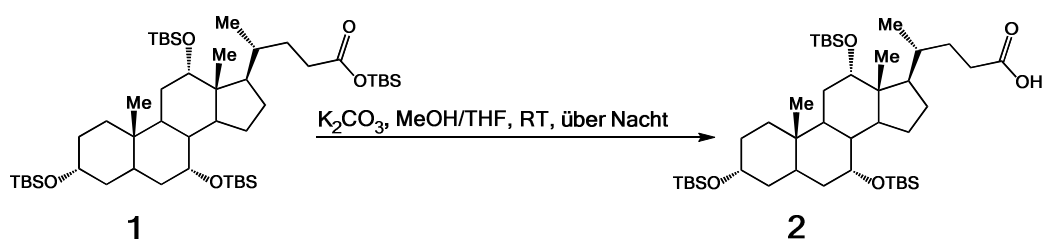
#### 5.3.1.1. Schützung der Cholsäure mit TBDMSOTf

Im ersten Schritt wurden die drei OH-Gruppen der Cholsäure mit *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppen als Ether geschützt, damit diese keine unerwünschten Nebenreaktionen eingehen konnten.



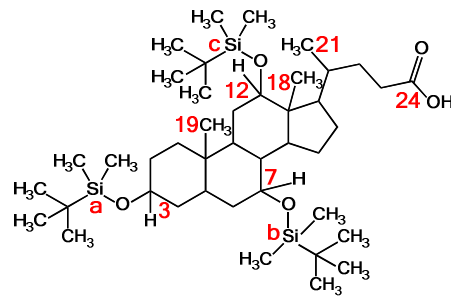
**Abbildung 5.7:** Schützung der drei OH-Gruppen der Cholsäure. Die Gruppen wurden als TBDMS-Ether geschützt.

Die Schützung verlief in zwei Teilschritten. Im ersten Teilschritt wurden sowohl die Alkohol-Gruppen als auch die Säuregruppe der Cholsäure mit TBDMS geschützt. Die Reaktion resultiert im vierfach TBDMS-geschützten Produkt 1, was in Abbildung 5.7 gezeigt ist.



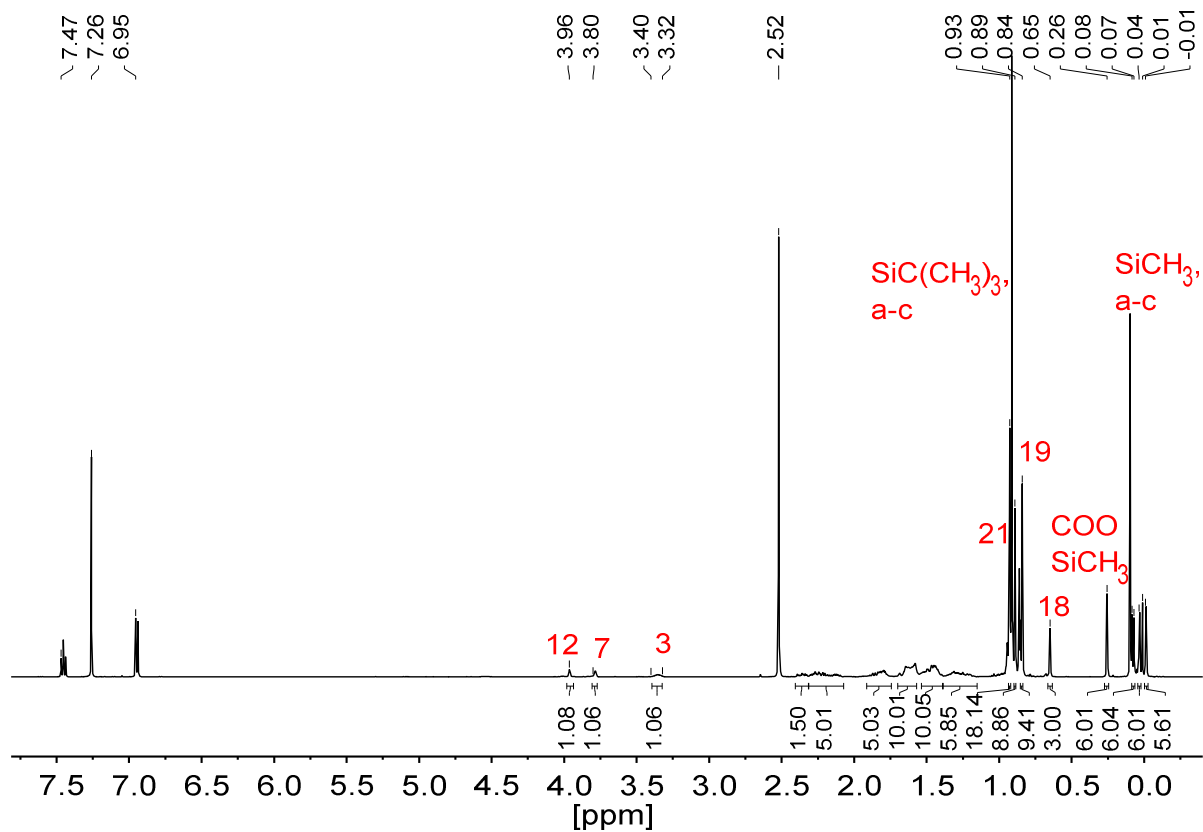
**Abbildung 5.8:** Teilschritt 2 der ersten Stufe. Die TBDMS-geschützte Säuregruppe wurde unter Zusatz von Kaliumcarbonat entschützt.

Der zweite Teilschritt bestand darin die Säuregruppe zu entschützen, da dieser Teil der weiteren Modifikation unterzogen werden sollte. Dazu wurde 1 mit einer 1 molaren Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und gerührt. Abbildung 5.8 zeigt den Verlauf dieser Reaktion.



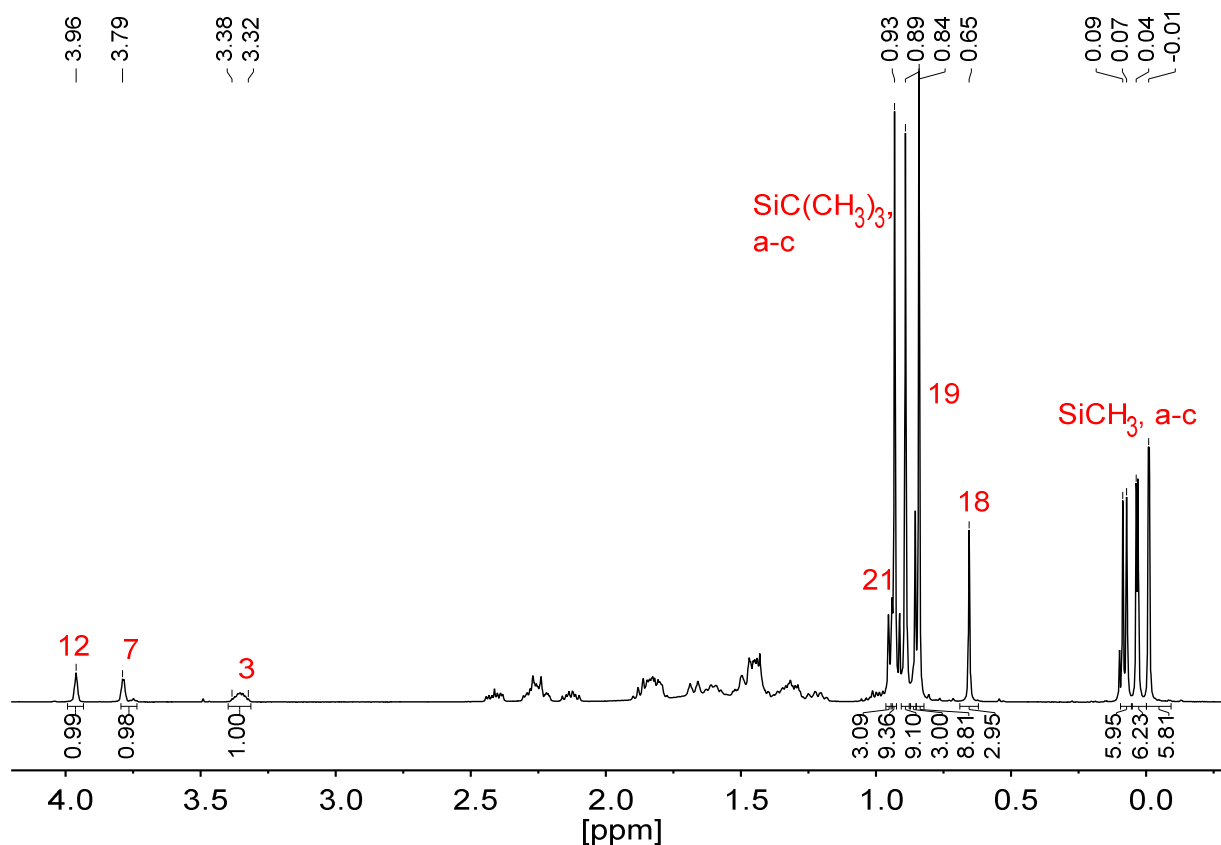
**Abbildung 5.9:** Trisilylierte Cholsäure (**2**) mit Nummerierung der Kohlenstoffatome und Benennung der Siliciumatome zur Identifizierung der Signale im NMR-Spektrum.

In Abbildung 5.9 ist die dreifach geschützte Cholsäure (**2**) mit Nummerierung der Kohlenstoffatome und Benennung der Siliciumatome gezeigt, mit welcher die Wasserstoffatome im  $^1\text{H-NMR}$  zugeordnet werden können.



**Abbildung 5.10:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der vierfach TBDMS-geschützten Cholsäure. Neben den drei OH-Gruppen ist auch die Carboxylgruppe mit einer *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe versehen.

Das NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), welches in Abbildung 5.10 zu sehen ist, macht ersichtlich, dass neben den drei Alkoholgruppen der Cholsäure auch die Säuregruppe geschützt ist. Die Signale zwischen -0,01 und 0,08 ppm sind Dubletts, die den insgesamt sechs Methylgruppen der TBDMS-Schutzgruppe an den drei Alkoholgruppen zugeordnet werden können ( $\text{Si-CH}_3$ , a-c). Das weitere Dublett bei 0,26 ppm zeigt die sechs Wasserstoffe der Methylgruppe der TBDMS-Schutzgruppe an der Säurefunktion ( $\text{COO-Si-CH}_3$ ). Die Singulets im Bereich von 0,84 ppm und 0,93 ppm gehören zu den 36 Wasserstoffatomen der vier *tert*-Butylgruppen der vier angebrachten Schutzgruppen, wobei sich zwei bei 0,93 ppm überlagern ( $\text{TBDMS-C}(\text{CH}_3)_3$ , a-c). Die Signale bei 2,52 ppm, 6,95 ppm und 7,47 ppm treten auf, da sich noch 2,6-Dimethylpyridin (DMP) in der Reaktionsmischung befindet. Das Singulett bei 0,65 ppm und die Multipletts zwischen 1,16 ppm und 2,43 ppm können der Cholsäure zugeordnet werden. Zum Vergleich wird das  $^1\text{H-NMR}$  dieser Gallensäure im Anhang in Abbildung I.13 angeführt.



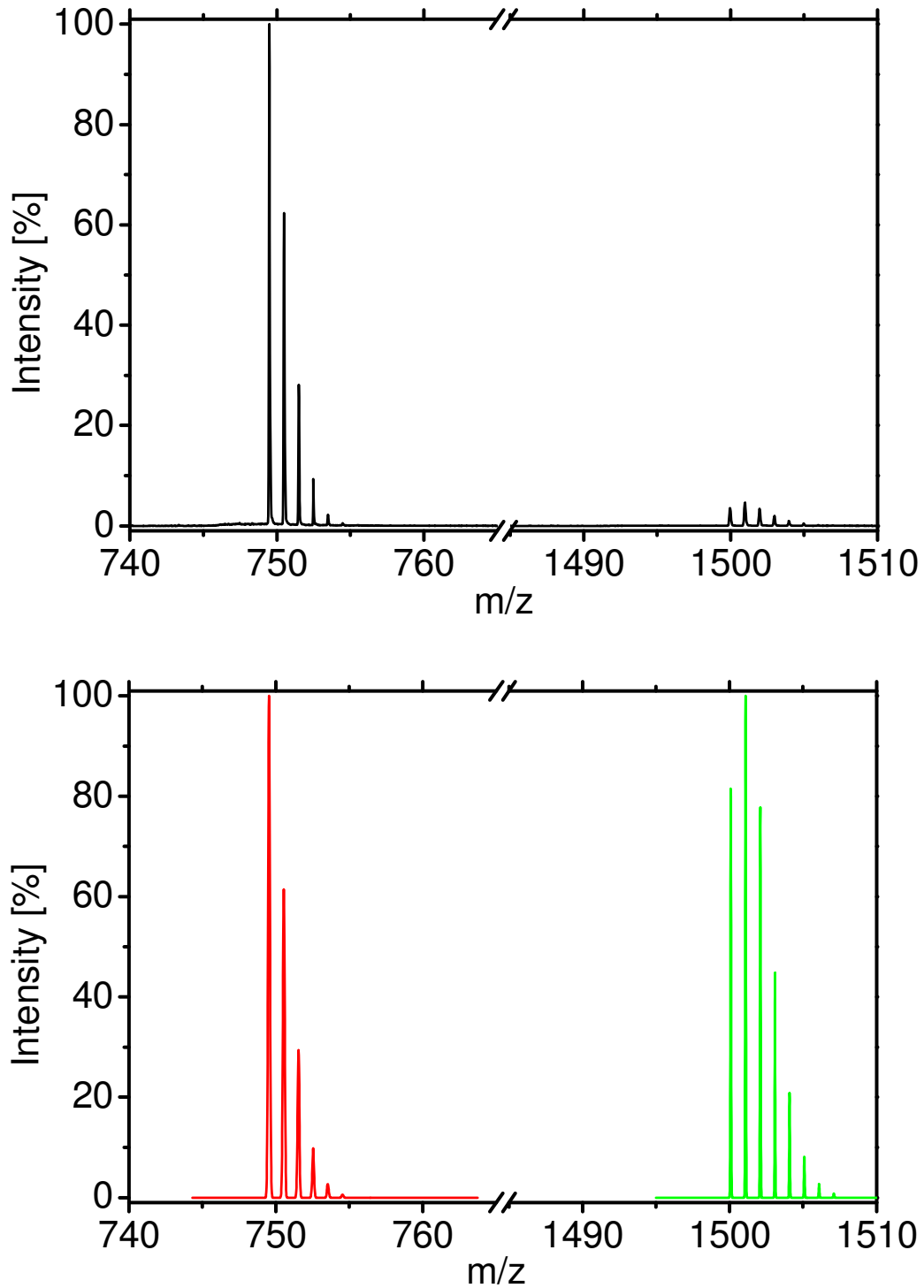
**Abbildung 5.11:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der trisilylierten Cholsäure. Die Signale zeigen, dass die Säuregruppe entschützt wurde, aber die drei Alkoholgruppen der Gallensäure weiterhin als TBDMS-Ether geschützt sind.



Das zweite NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), welches in Abbildung 5.11 dargestellt ist, zeigt die erfolgreiche Schützungen der Alkoholgruppen und das erfolgreiche Entschützen der Säuregruppe der Cholsäure. Bei 0,01-0,09 ppm sind drei Dubletts zu sehen, die den jeweiligen sechs Wasserstoffatomen der Silicium-Methylgruppen der TBDMS-Schutzgruppe zugeordnet werden können ( $\text{Si-CH}_3$ , a-c). Die Singulets bei 0,84; 0,89 und 0,93 ppm gehören zu den jeweiligen neun Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppen der Schutzgruppen ( $\text{TBDMS-C(CH}_3)_3$ , a-c). Der Vergleich mit Abbildung 5.10 zeigt, dass die Signale bei 0,26 ppm und 0,93 ppm nicht mehr auftreten, was auf eine selektive Entschützung der Carboxylgruppe hinweist.

Das aufgenommene Elektrosprayionisation-Massenspektrum (ESI-MS), welches in Abbildung 5.12 dargestellt ist, bestätigt das Ergebnis der NMR-Spektren einer erfolgreichen Schützungen der drei Alkoholgruppen und Entschützung der Säuregruppe.

Bei einem Masse-Ladungsverhältnis von etwa  $m/z=749,48$  tritt das Monomer der dreifach TBDMS-geschützten Cholsäure auf, bei  $m/z=1499,98$  das Dimer. Die rote und grüne Kurve entsprechen den theoretisch berechneten Massensignalen des Mono- und Dimers der trisilylierten Cholsäure. Das theoretische Masse-Ladungsverhältnis liegt bei  $m/z=749,54$  für das Monomer und bei  $m/z=1500,08$  für das Dimer. Ebenso entsprechen sich die experimentellen und theoretischen Isotopenverteilungen.

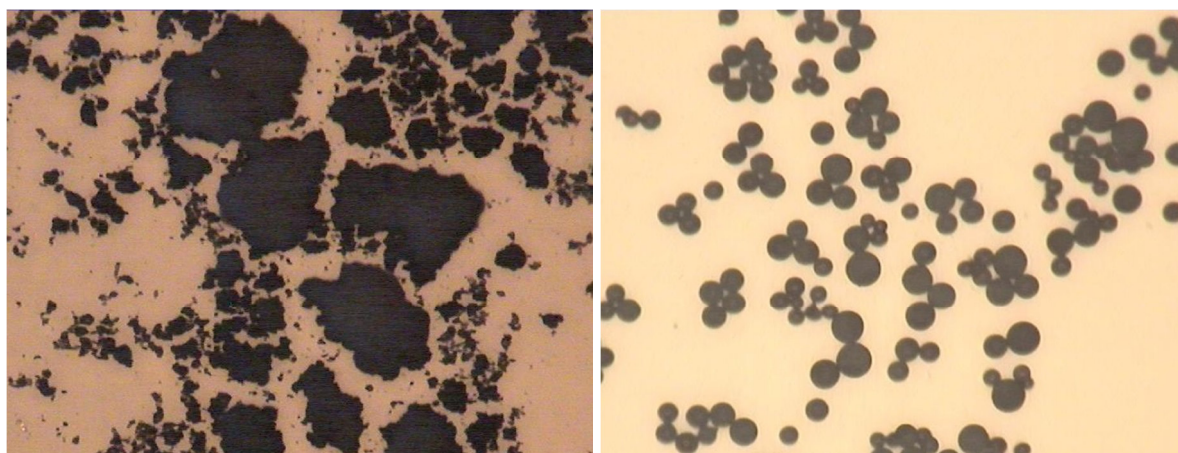


**Abbildung 5.12:** Massenspektrum der dreifach geschützten Cholsäure. Die schwarze Kurve ist das gemessene Spektrum, die rote entspricht dem theoretisch berechneten Massenspektrum des Monomers und die grüne des berechneten Dimers.

### 5.3.1.2. Schütteln nicht Rühren

Beim Umgang mit den Mikrokugeln des Sephacryl-Gels muss einiges beachtet werden. Neben der chemischen Stabilität ist auch die mechanische Stabilität des Gels eingeschränkt. So dürfen das Gel und auch dessen Derivate nicht mit einem Magnetrührer behandelt werden, da ansonsten die Mikrokugeln, aus denen das Gel besteht, durch die Scherkräfte zerstört werden. Die Zerstörung durch Rühren bei der Herstellung von Mikrokugeln wurde schon von der Gruppe um Barner-Kowollik beobachtet.<sup>[132]</sup>

Um die Zerstörung des Gels, das dann nicht mehr für die Chromatographie geeignet ist, zu verhindern, wurde während den Reaktionen, in denen Gel anwesend war (die Veresterung und die anschließende Entschützung), geschüttelt. Die Kugeln blieben bei dieser Mischungsmethode erhalten. In Abbildung 5.13 sind mikroskopische Aufnahmen von gerührtem und geschütteltem Gel, nach der Entschützung gezeigt.

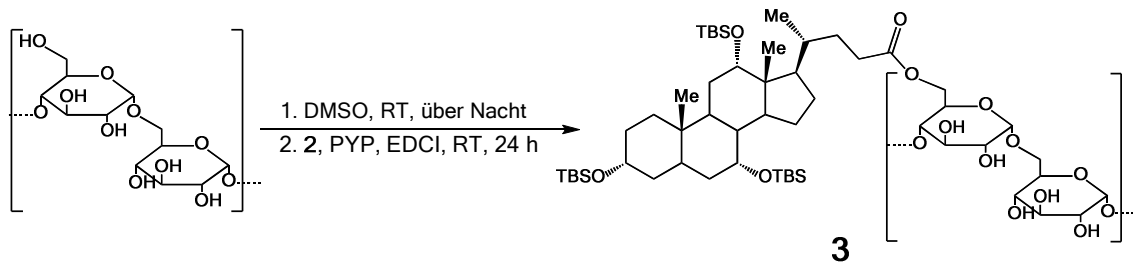


**Abbildung 5.13:** Mikroskopische Aufnahmen des funktionalisierten Gels mit 50-facher Vergrößerung. Links mit einem Magnetrührer gerührt und rechts auf einem Schüttler geschüttelt. Die Durchmischung durch Rühren führt zur Zerstörung der Mikrokugel des Gels, während sie beim Schütteln erhalten bleiben.

### 5.3.1.3. Esterbildung zwischen Sephacryl-Gel und geschützter Cholsäure

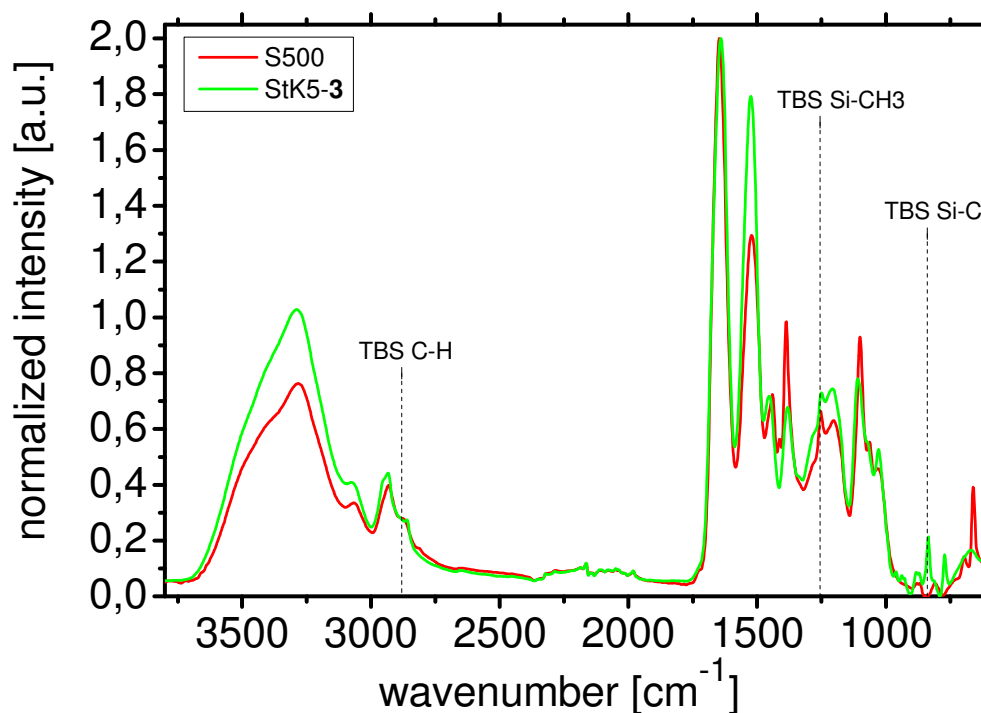
Sowohl das S500-Sephacryl-Gel als auch das S200-Gel wurden mit TBDMS-geschützter Cholsäure unter Verwendung von EDCI und PYP zu den entsprechenden Cholsäure-Dextranestern (**3**) umgesetzt (siehe Abbildung 5.14). In den folgenden Darstellungen wird die Funktionalisierung am C6-Kohlenstoffatom des Dextrans gezeigt. Dies dient der

Erleichterung der Lesbarkeit und stellt keinen Anspruch einer regioselektiven oder gar regiospezifischen Reaktionsführung dar.



**Abbildung 5.14:** Veresterung von Sphacryl mit TBDMS-geschützter Cholsäure **2** zu Ester **3**.

Der erfolgreiche Verlauf der Reaktion konnte mit Hilfe von abgeschwächter Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-ATR) nachgewiesen werden, was in Abbildung 5.15 für Sphacryl S-500 gezeigt ist. Das Spektrum für das S-200 ist in Abbildung I.15 im Anhang aufgeführt.

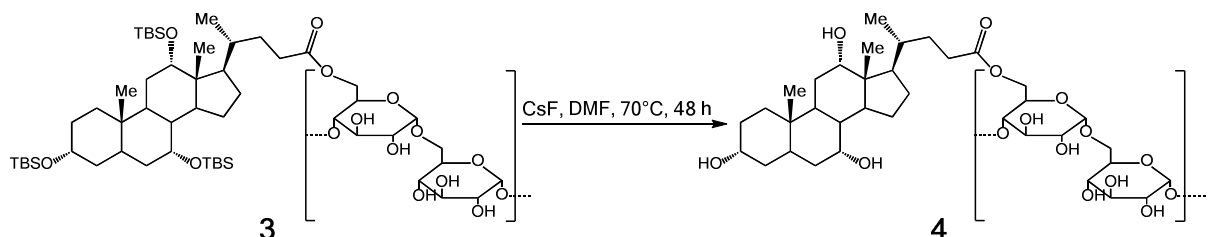


**Abbildung 5.15:** FTIR-ATR-Spektrum des geschützten Sphacryl-Cholsäureesters (grün, StK5-3) und des reinen Sphacryls S-500 (rot, S-500) im Vergleich.

Die Veresterung des Sphacryl-Gels mit der Cholsäure ist am einfachsten an den Signalen der noch vorhandenen TBDMS-Schutzgruppen zu sehen. Nach der Veresterung des Dextrangels mit der TBDMS-geschützten Cholsäure sind im FTIR-ATR-Spektrum die Signale der Schutzgruppen zu erkennen. Das Signal für die Silicium-Kohlenstoff-Streckschwingung der TBDMS-Gruppe tritt bei Wellenlängen von  $835\text{ cm}^{-1}$  und  $765\text{ cm}^{-1}$  auf. Bei einer Wellenlänge von  $1250\text{ cm}^{-1}$  ist die Silicium-Methyl-Streckschwingung und bei  $2855\text{ cm}^{-1}$  die Kohlenstoff-Wasserstoff-Streckschwingung zu sehen. Im Spektrum sind die Schwingungen von TBDMS eingezeichnet, die aus der Literatur bekannt sind.<sup>[133, 134]</sup>

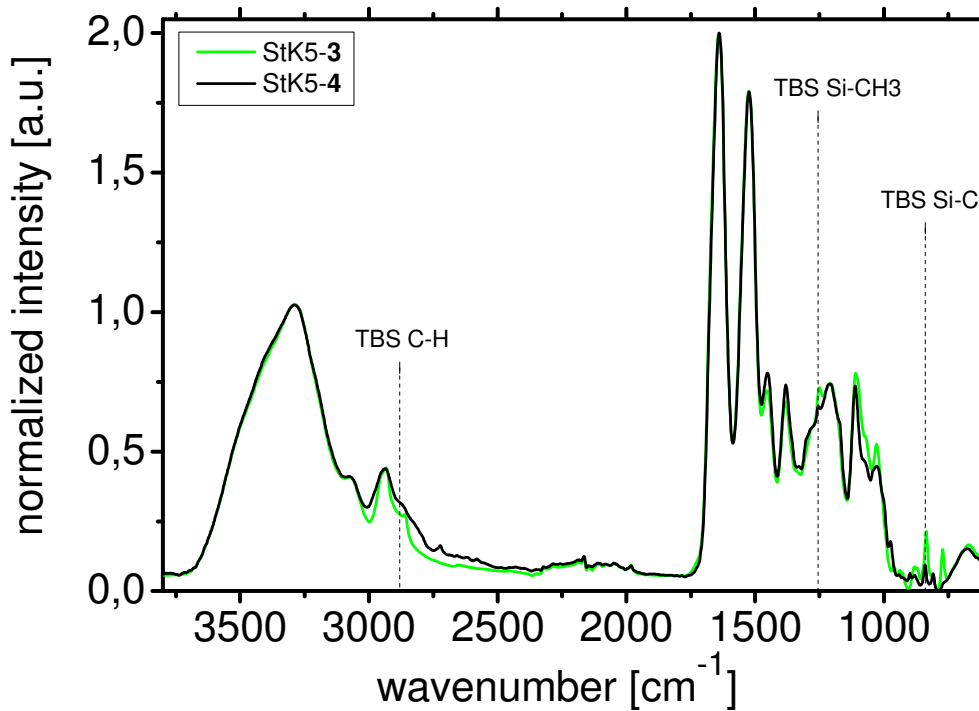
### 5.3.1.4. Entschützung der TBDMS-geschützten OH-Gruppen der Cholsäure

Nach der Veresterung wurde **3** mit Hilfe von Cäsiumfluorid (CsF) in Dimethylformamid (DMF) entschützt um den freien Cholsäureester (**4**) zu erlangen, wie in Abbildung 5.16 grafisch dargestellt.



**Abbildung 5.16:** Entschützung der OH-Gruppen des Sphacryl-Cholsäureesters (**3**). Die TBDMS-Gruppe wurde unter Zugabe von Cäsiumfluorid abgetrennt. Als Resultat wurde Verbindung **4** erhalten.

Die Umsetzung zu **4** wurde unter Verwendung von FTIR-ATR überprüft, welche für das verwendete Sphacryl S-500 in Abbildung 5.17 und für das S-200 in Abbildung I.15 im Anhang aufgeführt sind.



**Abbildung 5.17:** FTIR-ATR-Spektrum des geschützten (grün, StK5-3) und des entschützten Sephacryl-Cholsäureester (schwarz, StK5-4).

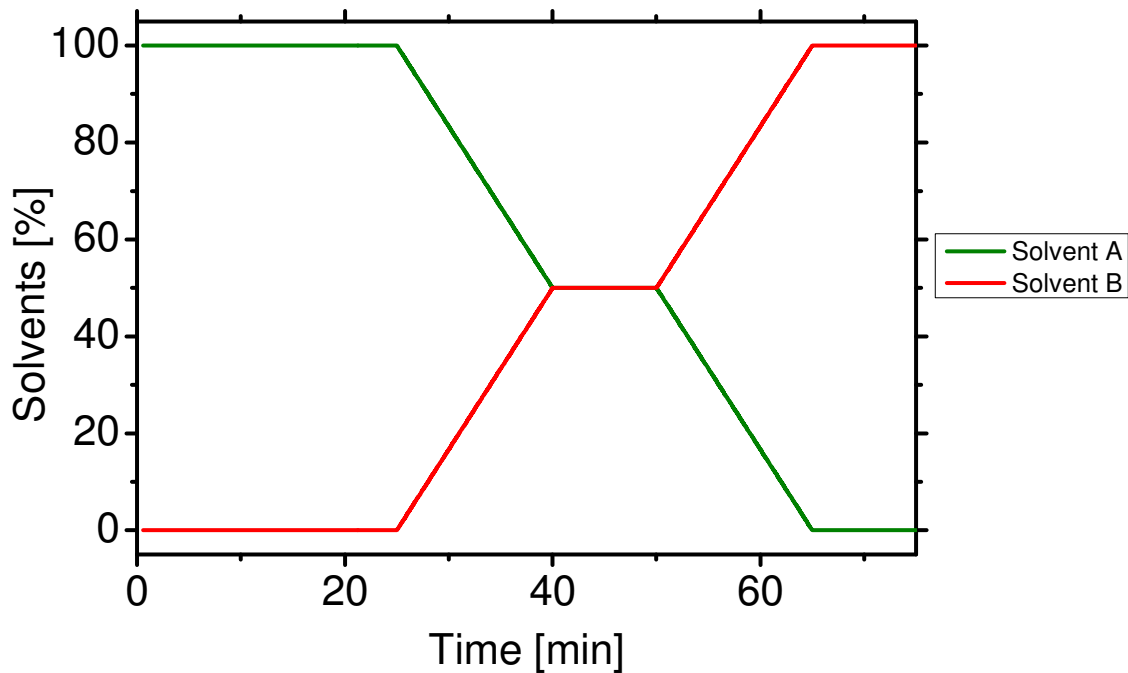
Beim Vergleich der Spektren des funktionalisierten Gels vor (Stk5-3) und nach der Reaktion mit Cäsiumfluorid (StK5-4), ist das Verschwinden der charakteristischen TBDMS-Signale bei  $835\text{ cm}^{-1}$ ,  $765\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $2855\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu sehen. Das bestätigt die erfolgreiche Durchführung der Entschützung.

## 5.3.2. Verwendung des funktionalisierten Gels als Säulenmaterial

### 5.3.2.1. Vorgegebene Bedingungen

Das Flüssigchromatographie-System wurde mit wässriger SDS-Lösung festgelegter Startkonzentration mit Pumpe A gespült. Die anfänglichen SDS-Konzentrationen betragen 2,0 %; 1,8 %; 1,6 %; 1,4 %; 1,2 %; 1,0 % und 0,6 %. Die Kohlenstoffnanoröhren-Tensid-Suspensionen wurden so verdünnt, dass sie die gleiche SDS-Konzentration wie die SDS-Lösung aufwiesen, die von Pumpe A gepumpt wurde. Anschließend wurden 2 mL der SWCNT-SDS-Suspension aufgegeben. 30 min wurde das System mit SDS-Lösung

entsprechend der Startkonzentration durchflossen, um Nanoröhren, welche kaum Wechselwirkungen mit dem Gel besitzen, zu eluieren. Anschließend begann ein Gradient mit einer Stufe zwischen 60 min und 80 min. Die Stufe entsprach einer SDS-Konzentration von etwa 3,0 %. Der Gradient endete bei einer Konzentration von 5,0 %, welche durch Pumpe B gefördert wurde. In Abbildung 5.18 ist der verwendete Gradient dargestellt.

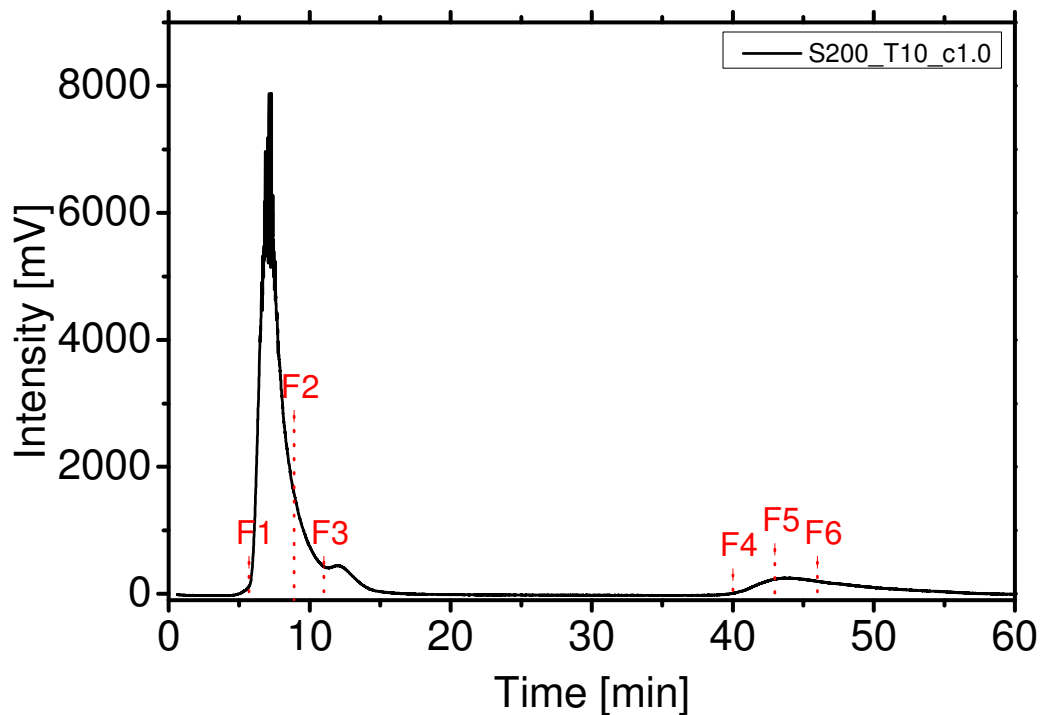


**Abbildung 5.18:** Gradient der Pumpen A und B. Pumpe A förderte eine wässrige SDS-Lösung mit der festgelegten Startkonzentration Pumpe B eine 5,0 %ige SDS-Lösung.

Es wurden Experimente mit allen genannten SDS-Anfangskonzentrationen bei konstanten Säulentemperaturen von 26 °C, 18 °C, 10 °C und 8 °C durchgeführt.

Während der Experimente wurden Chromatogramme aufgezeichnet und Fraktionen gesammelt. Die in diesem Kapitel gezeigten Chromatogramme wurden in Kanal 3 im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 650 nm detektiert.

Das Aufsammeln der Fraktionen erfolgte ab dem Auftreten eines Peaks im Chromatogramm in 3 mL Schritten. Die Aufteilung der Fraktionen ist schematisch im Chromatogramm in Abbildung 5.19, das bei einer SDS-Konzentration von 1,0 % und einer Säulentemperatur von 10 °C aufgenommen wurden, eingezeichnet. Von den gesammelten Fraktionen wurden Absorptionsspektren aufgenommen, die zur Identifikation der (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, dienen.



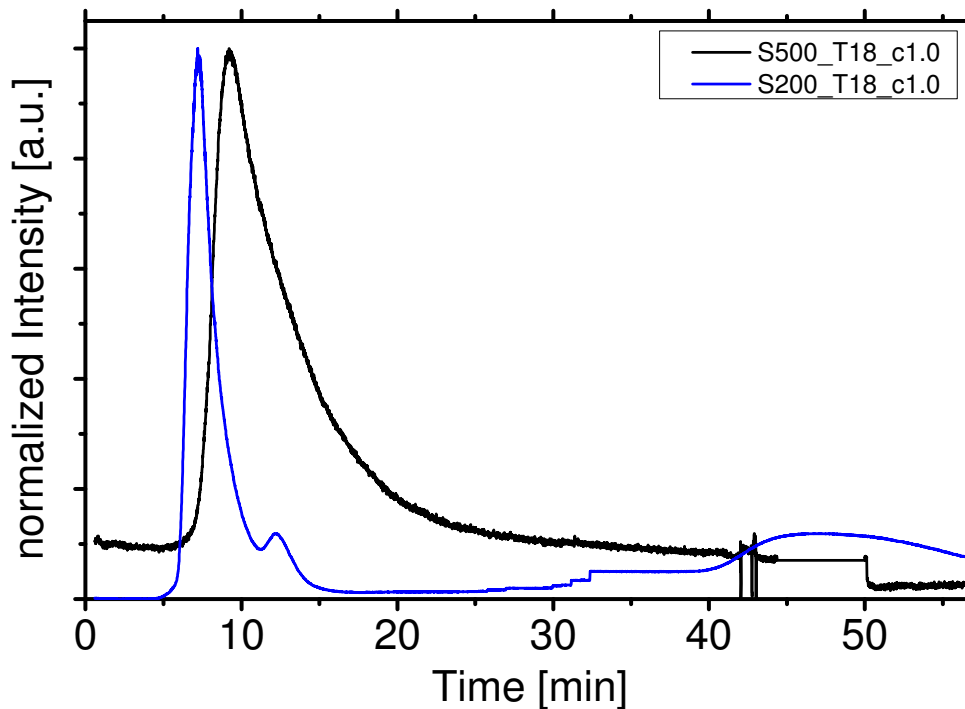
**Abbildung 5.19:** Chromatogramm mit Positionen der gesammelten Fraktionen. Die Aufteilung der Fraktionen erfolgte in 3 mL Schritten bei Auftreten eines Peaks. Das exemplarisch gezeigte Chromatogramm wurde bei 1,0 % SDS-Konzentration und 10 °C Säulentemperatur erhalten.

### 5.3.2.2. Separation der Kohlenstoffnanoröhren durch Gelchromatographie

Zur Funktionalisierung wurden zwei Sephacryl-Gele mit unterschiedlichen Porengrößen gewählt: Das großporige S-500 und das kleinporige S-200. Bei der Verwendung des unveränderten S-500 treten keine Wechselwirkungen zwischen dem Säulenmaterial und den Kohlenstoffnanoröhren auf. Die Trennung erfolgt durch klassische Größenausschlusschromatographie. Es gelingt keine Separation der verschiedenen (n, m)-Typen, wie das Chromatogramm in Abbildung 5.20 und die Absorptionsspektren in Abbildung 5.21 darstellen. Im Gegensatz dazu treten beim S-200 Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffnanoröhren und dem Gel auf. Die Separation von Nanoröhren erfolgt nur noch im untergeordneten Teil durch Gelpermeationschromatographie und zum größeren Teil durch einen non-GPC-Modus mit unbekanntem Mechanismus. Unter Verwendung des



S-200-Gels wird eine gewisse Separation der (n, m)-Spezies ermöglicht wie das Chromatogramm und UV-Vis-Spektren in Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21 zeigen.



**Abbildung 5.20:** Chromatogramme des großporigeren Sephacryl-Gels S-500 (schwarz) und des kleinporigeren S-200 (blau), welche bei einer Anfangskonzentration von 1,0 % SDS und einer Temperatur von 18 °C erhalten wurden.

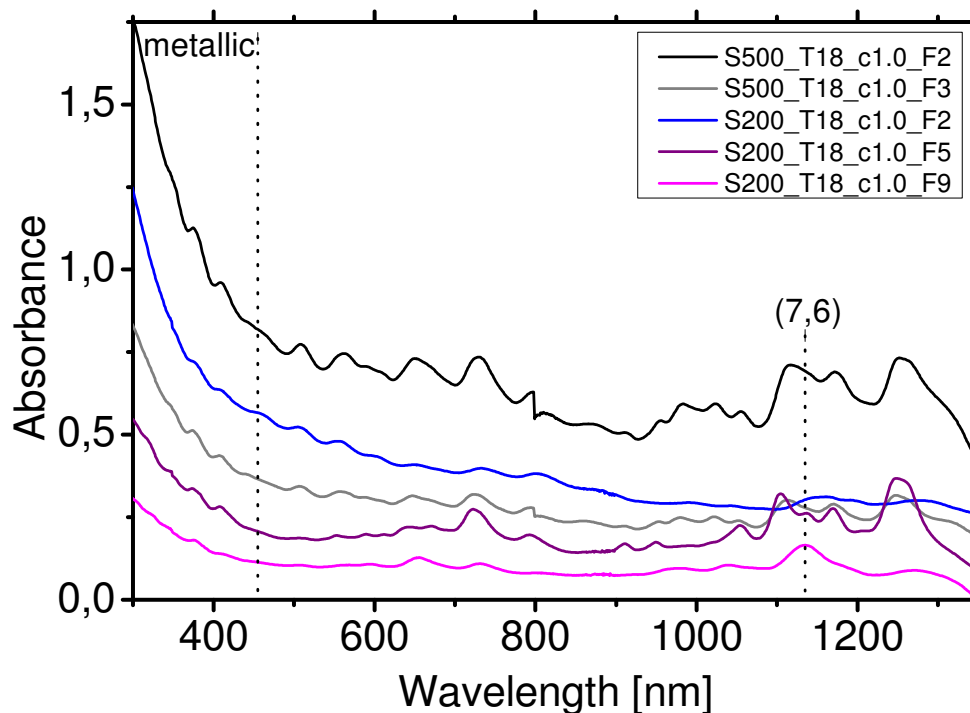
Zum besseren Vergleich der Verläufe wurden die Intensitäten der Chromatogramme an einander angepasst indem sie auf den Peak mit maximaler Intensität normiert wurden. Der Vergleich der Intensitäten erfolgt in Kapitel 5.3.2.6.

Die schwarze Kurve in Abbildung 5.20 zeigt ein typisches Chromatogramm für S-500 als Säulenmaterial bei der Auftrennung von Kohlenstoffnanoröhren. Das Chromatogramm wurde bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % und einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen. Beim Betrachten des schwarzen Chromatogramms ist zu sehen, dass die Kohlenstoffnanoröhren keine (n, m)-spezifischen Wechselwirkungen mit dem Gel aufweisen. Es tritt nur ein Peak auf. Das Tailing, welches das Chromatogramm aufweist, entsteht durch eine Längenseparation durch Größenausschlusschromatographie, wie sie schon in der Literatur beschrieben ist.<sup>[30]</sup> Die Eluierung der Kohlenstoffnanoröhren beginnt bei Verwendung des S-500-Gels bei etwa 7 min, während die Eluierung beim S-200-Gel schon nach etwa 6 min beginnt. Der Grund für die verzögerte Eluierung liegt an den größeren Poren

des S-500. Den Kohlenstoffnanoröhren bleiben somit mehr Poren, in die sie eindringen können.

Die blaue Kurve in Abbildung 5.20 zeigt das Chromatogramm von S-200, aufgenommen bei einer Startkonzentration des SDS von 1,0 % und einer Temperatur von 18 °C. Das Chromatogramm weist drei Peaks auf. Aus den UV-Vis-Spektren ist zu erkennen, dass die metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren zuerst eluiert werden (Peak bei 7 min). Anschließend werden die halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren eluiert (Peaks bei 12 min und 41 min).

In Abbildung 5.21 sind exemplarisch Absorptionsspektren von Fraktionen gezeigt, die während der Aufzeichnung der oben abgebildeten Chromatogramme gesammelt wurden. Die Zuteilung der Spezies erfolgt wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben.



**Abbildung 5.21:** UV-Vis-Spektren einzelner Fraktionen, die zu den Chromatogrammen der Experimente mit einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % und einer Temperatur von 18 °C gehören. Die schwarze und graue Kurve sind Spektren des großporigeren Sephacryl-Gels S-500 und die blaue Kurve und die lila Kurven sind Spektren des kleinporigeren S-200.

Das schwarze und das graue Spektrum gehören zu Fraktionen, die während des Experiments mit S-500 gesammelt wurden. Beim Vergleich der beiden UV-Vis-Spektren fällt auf, dass

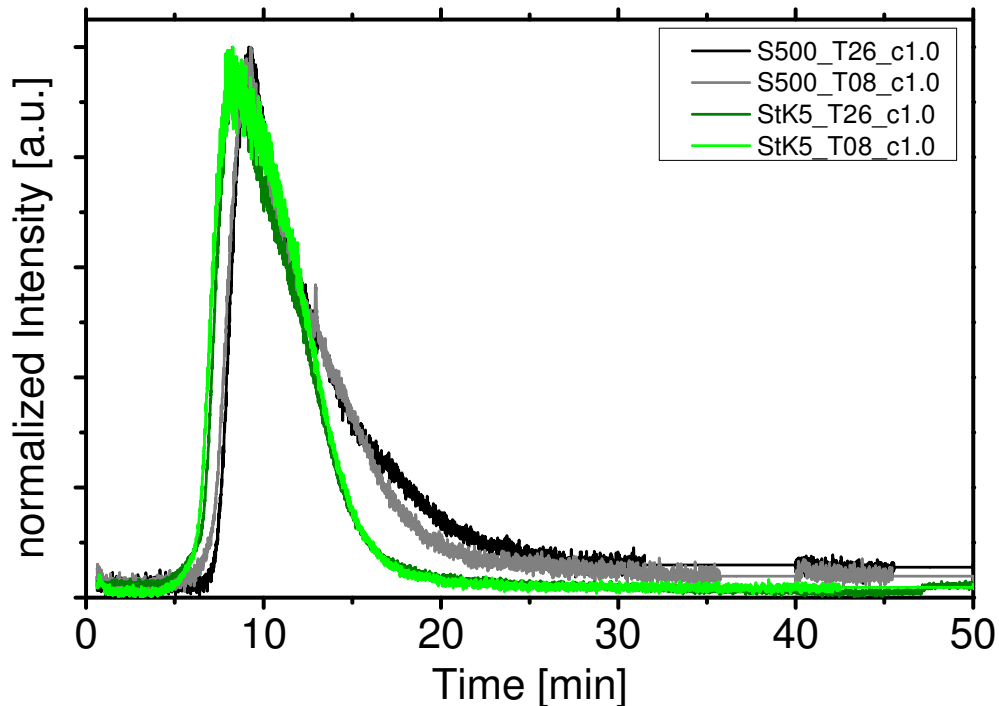
beide sehr ähnlich verlaufen. Das bedeutet die Zusammensetzung der erhaltenen Fraktionen ändert sich durch die flüssigchromatographischen Trennung nur minimal. Dies spricht dafür, dass es keine (n, m)-spezifische Separation von Kohlenstoffnanoröhren gibt, sondern nur eine Trennung aufgrund der Länge oder Bündelung entsprechend dem klassischen Größenausschlussmechanismus.

Das blaue Spektrum und die lila Spektren stammen von Fraktionen, die bei der Flüssigchromatographie mit dem S-200-Gel erhalten wurden. Die Absorptionsspektren und somit die Zusammensetzungen der (n, m)-Spezies verändern sich deutlich. In Fraktion 2, die während dem ersten Peak (bei 7 min) des zugehörigen Chromatogramms gesammelt wurde, sind hauptsächlich metallische und stark gebündelte Kohlenstoffnanoröhren beinhaltet. Die für den zweiten Peak des Chromatogramms exemplarische Fraktion 5 besteht aus unselektierten halbleitenden Nanoröhren. Die Fraktion 9, die während des letzten Peaks im Chromatogramm gewonnen wurde, zeigt eine (n, m)-spezifische Anreicherung. Diese Fraktion konnte erst durch eine erhöhte SDS-Konzentration erhalten werden. In dem gezeigten Experiment bei 18 °C Säulentemperatur und 1,0 % SDS-Konzentration konnte die Konzentration der (7, 6)-Spezies erhöht werden. Die Anreicherung erfolgte durch Wechselwirkungen einiger SWCNTs mit dem Gel durch den non-GPC-Modus.

### **5.3.2.3. Gelchromatographie mit den großporigen Gelen (S-500 und StK5)**

Um den Einfluss der Säulentemperatur auf die flüssigchromatographischen Trennungen unter Verwendung der großporigen Gele, zwischen dem unveränderten S-500- und dem funktionalisierten StK5-Gel zu analysieren, wurden Chromatogramme verglichen, die bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen (26 °C und 8 °C) erhalten wurden. Ein Vergleich der Chromatogramme des S-500 und des StK5 bei unterschiedlichen Säulentemperaturen und gleichen Tensid-Konzentrationen von 1,0 % ist in Abbildung 5.22 gezeigt.

Die graue und die schwarze Kurve in Abbildung 5.22 sind Chromatogramme des unveränderten S-500-Gels, die grünen sind Chromatogramme des funktionalisierten Gels StK5. Die dunkleren Chromatogramme wurden bei einer Temperatur von 26 °C aufgenommen, die helleren bei 8 °C.



**Abbildung 5.22:** Chromatogramm des unveränderten S-500 (schwarz + grau) und des funktionalisierten Gels StK5 (grün) im Vergleich. Es ist ein Vergleich von Experimenten bei jeweils zwei Temperaturen dargestellt. Die dunkleren Chromatogramme wurden bei 26 °C und die helleren bei 8 °C aufgezeichnet.

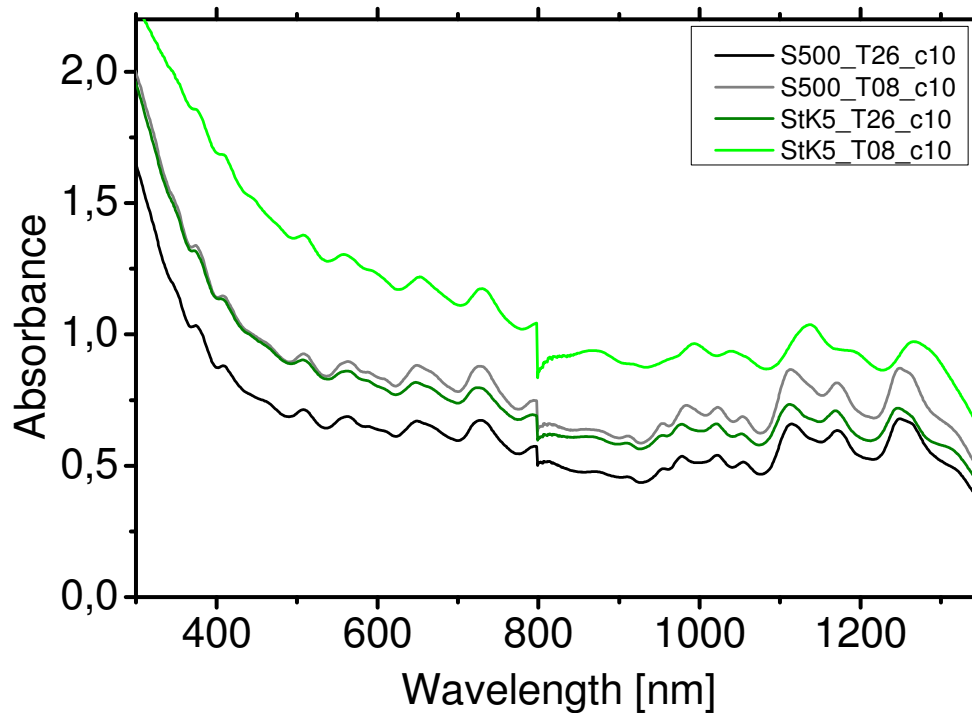
Der Vergleich in Abbildung 5.22 zeigt zwei Chromatogramme von den beiden großporigen Gelsorten, die bei verschiedenen Temperaturen und gleichen SDS-Startkonzentrationen von 1,0 % im LC-System eingesetzt wurden. Die Temperatur der Säule hat keinen Einfluss auf den Verlauf der Chromatogramme. Die Chromatogramme mit S-500 als Säulenmaterial weisen im Vergleich zu dem funktionalisierten Gel StK5 ein leicht verstärktes Tailing auf, was einerseits durch minimal höhere Wechselwirkungen zwischen dem unveränderten Gel S-500 und den Kohlenstoffnanoröhren und andererseits durch größere Poren bedingt sein kann.

In Abbildung 5.23 ist exemplarisch für jedes Chromatogramm ein Absorptionsspektrum aufgeführt. Die Farben der Chromatogramme und der Spektren sind dabei identisch.

Die Temperatur der Säule hat auf die Zusammensetzung der Kohlenstoffnanoröhren in den gesammelten Fraktionen bei Verwendung des unveränderten S-500 keinen Effekt. Beide Fraktionen beinhalten die gleichen Röhren in vergleichbarer Konzentration.

Bei der Verwendung des funktionalisierten Gels StK5 hat die Temperatur einen leichten Einfluss auf die Zusammensetzung der gewonnenen Fraktionen. Das UV-Vis-Spektrum der

exemplarischen Fraktion, die bei 26 °C Säulentemperatur gewonnen wurde, zeigt die gleiche Zusammensetzung wie die Fraktionen, die mit dem unveränderten Gel erhalten wurden. Die Fraktion, die unter Verwendung des chemisch modifizierten Gels bei einer Temperatur von 8 °C gesammelt wurde, zeigt eine leicht veränderte Zusammensetzung der verschiedenen (n, m)-Spezies. Die Menge der (9, 4)-Röhre ist reduziert und die des (7, 6)-Typs ist erhöht im Vergleich zu den anderen gezeigten Spektren.



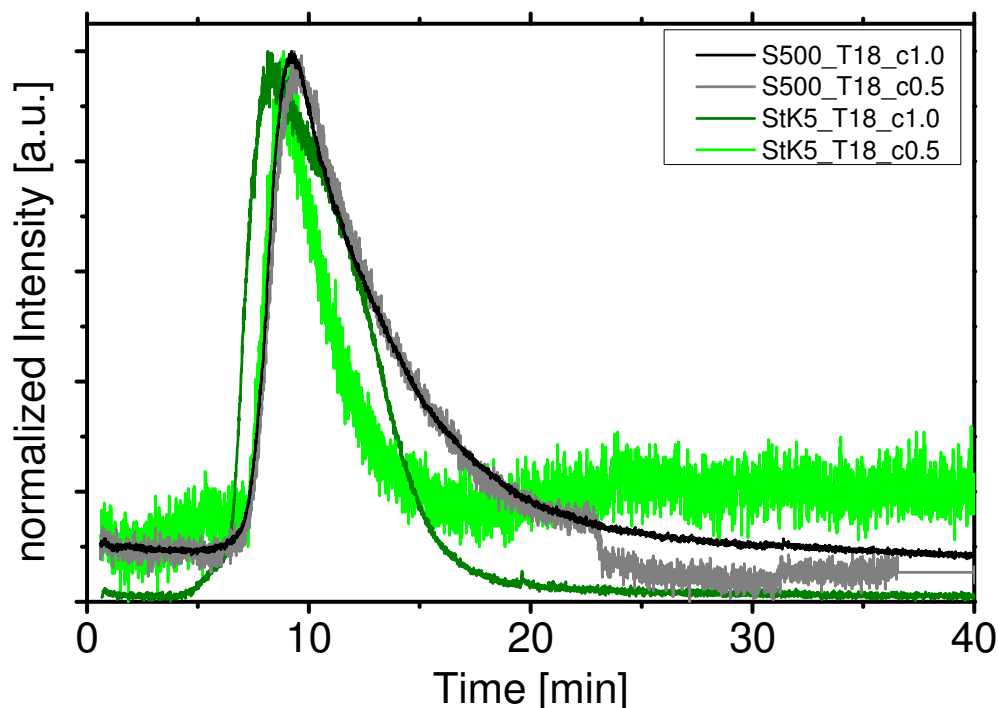
**Abbildung 5.23:** Exemplarische UV-Vis-Spektren zu den oben gezeigten Chromatogrammen zum Temperatureinfluss (Abbildung 5.22). Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme.

Der Einfluss der Konzentration auf die flüssigchromatographische Separation ist im Vergleich von vier normierten Chromatogrammen in Abbildung 5.24 zu sehen. Die Chromatogramme wurden bei unterschiedlichen Startkonzentrationen aufgenommen. Die Temperatur betrug bei diesen Experimenten 18 °C. Die Startkonzentrationen von SDS lagen bei den dunklen Chromatogrammen bei 1,0 % und bei den hellen bei 0,5 %. Neben der Halbierung der SDS-Konzentration wurde auch die Nanoröhrenkonzentration halbiert.

Beim Einsatz des unfunktionalisierten Gels S-500 in der Flüssigchromatographie hat die Konzentration des Tensids und der Kohlenstoffnanoröhren keinen Einfluss auf die Chromatogramme. Die beiden gezeigten Chromatogramme weisen je einen Peak auf, der bei

9 min sein Maximum erreicht. Der Verlauf der Peaks ist identisch und zeigt das gleiche Tailing.

Bei Verwendung des chemisch veränderten Gels StK5 beeinflusst die Konzentration des Tensids und der Kohlenstoffnanoröhren die flüssigchromatographische Trennung. In beiden Chromatogrammen des funktionalisierten StK5 tritt jeweils ein Peak auf. Dieser wird mit verringerter Konzentration deutlich schmaler. Bei einer SDS-Konzentration von 1,0 % erstreckt er sich von 5 min bis 18 min, bei einer Tensid-Konzentration von 0,5 % nur zwischen 7 min und 15 min. Auch das Maximum der Chromatogramme verschiebt sich zu höheren Retentionszeiten von 8,5 min auf 9 min. Diese geringe Verschiebung kann allerdings durch apparative Gegebenheiten entstehen.

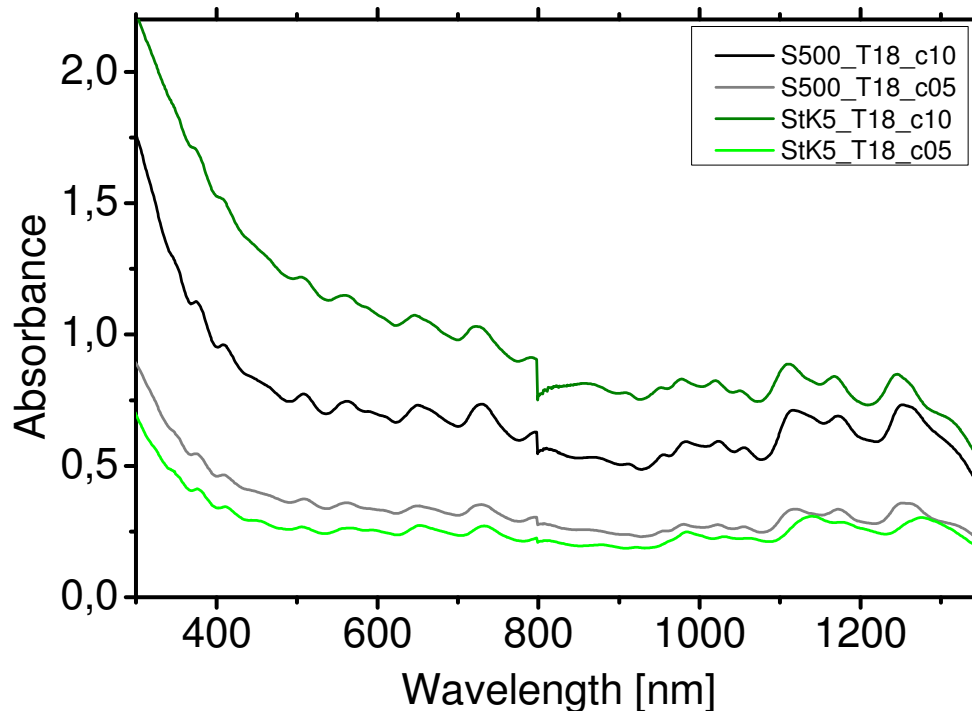


**Abbildung 5.24:** Chromatogramme des unveränderten S-500 (schwarz + grau) und des funktionalisierten Gels StK5 (grün) im Vergleich. Verglichen werden Chromatogramme, die jeweils bei zwei unterschiedlichen SDS-Anfangskonzentrationen aufgenommen wurden. Die dunkleren wurden bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 %, die helleren bei einer von 0,5 % aufgezeichnet.

Für jedes Chromatogramm wurde ein exemplarisches Absorptionsspektrum ausgewählt. Der Vergleich der Beispielspektren zum Konzentrationseinfluss ist in Abbildung 5.25 zu sehen.

Die UV-Vis-Spektren zeigen, dass alle gezeigten Fraktionen eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Die Konzentration hat weder bei der Verwendung des unveränderten Gels noch bei Verwendung des chemisch modifizierten Gels einen Einfluss auf

die flüssigchromatographische Separation von Kohlenstoffnanoröhren. Keine (n, m)-Spezies konnte unter Einsatz der großporigen Gel angereichert werden.

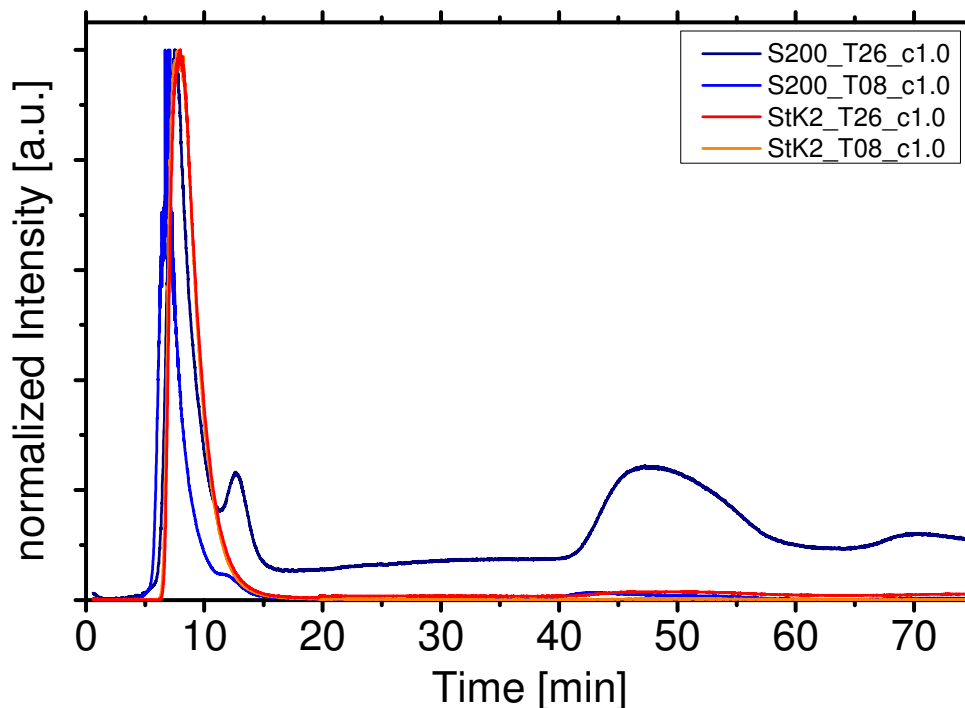


**Abbildung 5.25:** Absorptionsspektren der großporigen Gele im Vergleich des Konzentrationseinflusses. Die Spektrenfarben entsprechen den Farben der Chromatogramme. Die Spektren bestätigen die Ergebnisse aus den Chromatogrammen.

Die Vergleiche der Chromatogramme und der dazugehörigen UV-Vis-Spektren zeigen, dass die großporigen Gele nicht zur (n, m)-spezifischen Separation von Kohlenstoffnanoröhren geeignet sind. Die Temperatur der Säule sowie die Konzentration des Tensids und der Kohlenstoffnanoröhren haben keinen Einfluss auf den Verlauf der Chromatogramme, die unter Verwendung des unveränderten Gels S-500 aufgezeichnet wurden. Beim Einsatz des funktionalisierten Gels StK5 wird der Verlauf der Chromatogramme durch die Konzentration verändert. Allerdings konnte auch dadurch keine Anreicherung einzelner oder weniger (n, m)-Typen erzielt werden. Sowohl die Spektren des unveränderten S-500 als auch die Spektren des funktionalisierten StK5 in Abbildung 5.25 gleichen sich untereinander sehr stark. Das bedeutet, dass die Fraktionen, die bei den unterschiedlichen chromatographischen Experimenten gewonnen wurden, die gleichen (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren beinhalten. Bei keinen der gewählten Bedingungen konnte eine deutliche Anreicherung einer (n, m)-Sorte im Vergleich zum Ausgangsmaterial (vgl. Absorptionsspektren in Abbildung I.16 im Anhang) erzielt werden.

### 5.3.2.4. Gelchromatographie mit den kleinporigen Gelen

Um den Einfluss der Temperatur auf die flüssigchromatographische Trennung unter Verwendung der kleinporigen Gele S-200 und StK2 festzustellen werden zwei Chromatogramme jeder kleinporigen Gelsorte, die bei zwei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden, verglichen. In Abbildung 5.26 sind die Chromatogramme des unveränderten Sephacryl-Gels S-200 (blau) und die des funktionalisierten Gels StK2 (rot und orange) gezeigt, die bei 26 °C und 8 °C Säulentemperatur aufgenommen wurden.



**Abbildung 5.26:** Chromatogramme des unveränderten S-200 (blau) und des funktionalisierten StK2 (rot + orange) im Vergleich. Das dunkelblaue und rote Chromatogramm wurden bei einer Säulentemperatur von 26 °C erhalten. Das hellblaue und orange bei 8 °C. Bei allen lag die SDS-Startkonzentration bei 1,0 %.

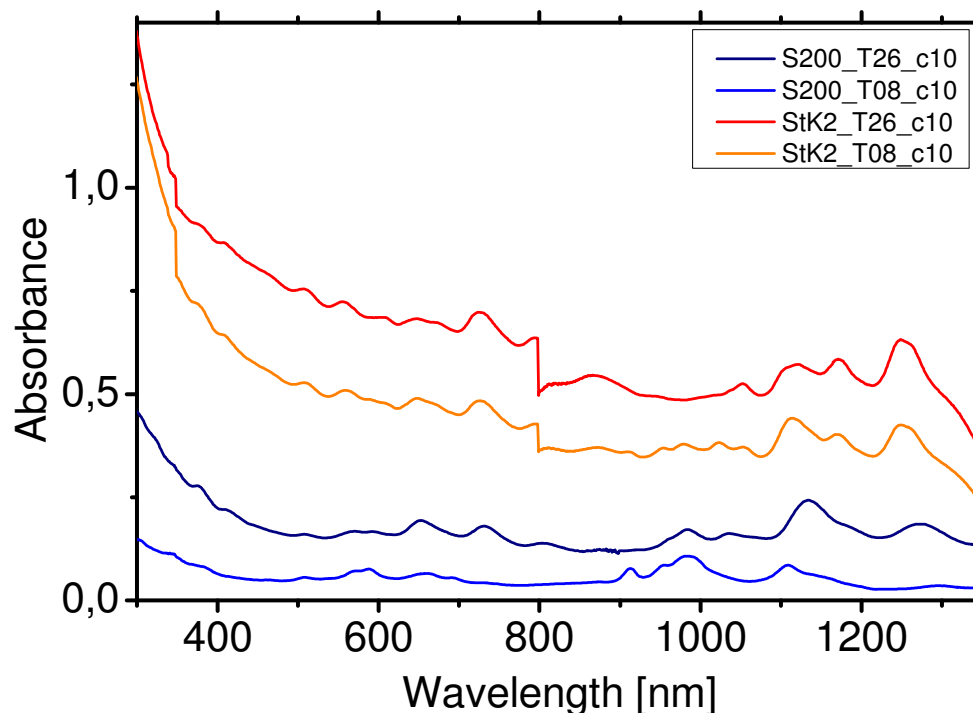
Beim Betrachten der Chromatogramme in Abbildung 5.26 fällt auf, dass unter Verwendung des unveränderten Sephacryl-Gel S-200 (blaue Kurven) mehrere Peaks zu sehen sind. Das weist auf eine gewisse Separationsfähigkeit des Gels hin. Der erste Peak ist wie in Abschnitt 5.3.2.2 beschrieben das Signal der metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren. Die weiteren Peaks sind Signale von hauptsächlich halbleitenden Röhren. Die Chromatogramme, die bei der Implementierung des funktionalisierten Gels StK2 entstanden (rot und orange), weisen je nur einen Peak bei 9 min auf. Die Temperatur hat



keinen Einfluss auf den Verlauf und das zeitliche Auftreten der Peaks des Chromatogramms bei der Verwendung des veränderten Gels.

Einen deutlichen Effekt hat die Temperatur auf die Chromatogramme, die bei der flüssigchromatographischen Separation mit dem unveränderten S-200 aufgezeichnet wurden, wie schon in Kapitel 4.3.2 aufgeführt wurde. Das Chromatogramm, das mit dem unveränderten Gel bei einer Temperatur von 26 °C erhalten wurde (dunkelblau), weist dabei deutlichere Peaks der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren auf als das Chromatogramm, das bei 8 °C aufgezeichnet wurde (hellblau).

Die zu den Chromatogrammen gehörigen Absorptionsspektren sind exemplarisch in Abbildung 5.27 aufgetragen. Für den Vergleich wurden charakteristische Fraktionen der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren gewählt.



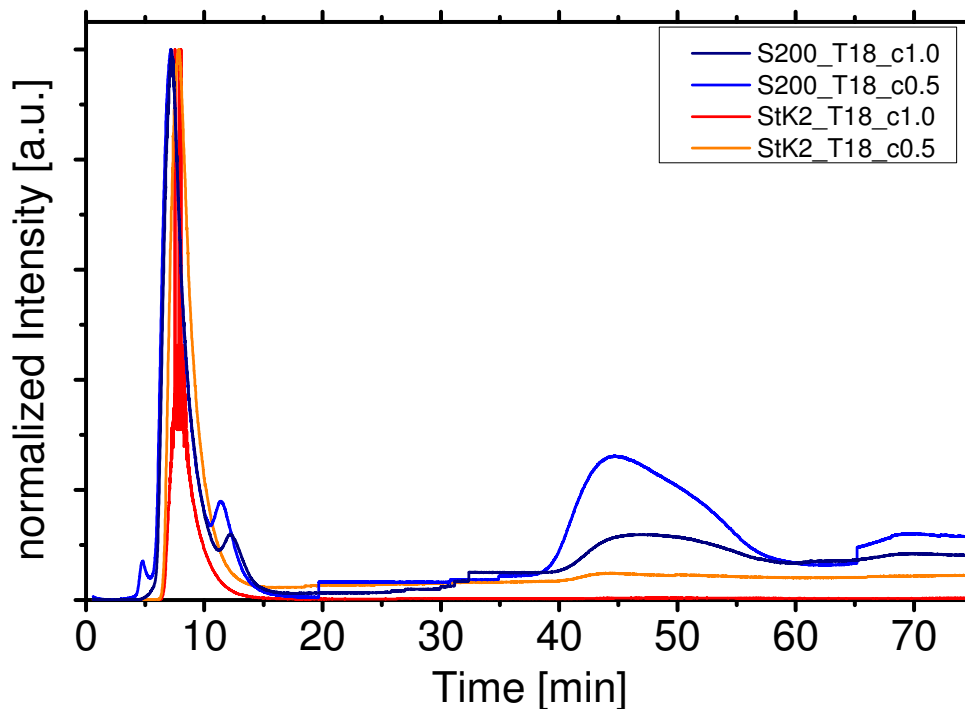
**Abbildung 5.27:** Absorptionsspektren der kleinporigen Gele, das unveränderte S-200 und das funktionalisierte StK2 unter Einfluss der Temperatur bei Experimenten der Flüssigchromatographie. Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme aus Abbildung 5.26.

Die UV-Vis-Spektren der Fraktionen der Flüssigchromatographie mit Hilfe des chemisch modifizierten Gels zeigen, dass viele verschiedene (n, m)-Spezies in den exemplarischen Fraktionen vorliegen. Die Temperatur hat nur einen sehr geringen Effekt auf die

Zusammensetzung der verschiedenen Typen. So ist der prozentuale Anteil der (9, 4)-Röhre in der Fraktion, die bei einer Säulentemperatur von 8 °C erhalten wurde, leicht erhöht im Vergleich zu der Fraktion, die bei 26 °C gesammelt wurde.

Die Spektren von Fraktionen, die unter Verwendung des unveränderten Gels S-200 gesammelt wurden, zeigen auch in diesem Kapitel, dass der Einfluss der Temperatur bei diesem Gel eine große Rolle spielt. Bei einer Säulentemperatur von 26 °C konnte die (7, 6)-Röhre angereichert werden, bei 8 °C liegt der (6, 5)-Typ in leicht erhöhter Konzentration vor.

Abbildung 5.28 zeigt den Vergleich von Chromatogrammen, die mit den kleinporigen Gelen, unfunktionalisiert und funktionalisiert, bei je zwei verschiedenen SDS-Startkonzentrationen aufgenommen wurden, um den Einfluss der Tensid- und SWCNT-Konzentration analysieren zu können. Das hellblaue und das orange Chromatogramm wurden bei einer SDS-Anfangskonzentration von 0,5 % erhalten, die anderen beiden bei 1,0 %. Die gezeigten Chromatogramme wurden bei Experimenten mit 18 °C Säulentemperatur aufgezeichnet.

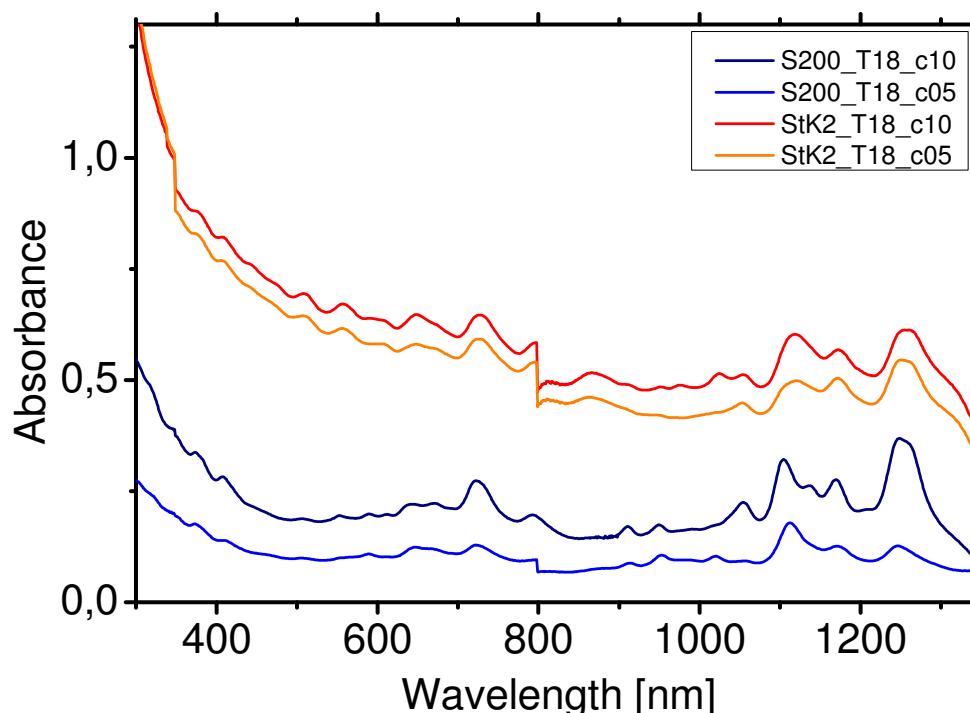


**Abbildung 5.28:** Vergleich der Chromatogramme der kleinporigen Gele. Die Chromatogramme des unveränderten S-200 sind blau, die des funktionalisierten Gels StK2 sind rot/orange. Die Chromatogramme wurden bei einer Temperatur von 18 °C und bei zwei verschiedenen SDS-Startkonzentrationen aufgenommen. Die dunkelblaue und rote Kurve wurden bei einer Startkonzentration von 1,0 % und die anderen zwei bei einer von 0,5 % erhalten.

Das rote und das orange Chromatogramm wurden unter Verwendung des funktionalisierten Gels StK2 bei 18 °C Säulentemperatur aufgezeichnet. Die Chromatogramme weisen nur einen Peak auf, welcher bei 7,5 min jeweils sein Maximum besitzt. Der Verlauf dieses Peaks ist in beiden Chromatogrammen gleich. Die Konzentration des Tensids und der Kohlenstoffnanoröhren hat keinen Einfluss auf die Chromatogramme.

Die Konzentration besitzt einen geringen Einfluss bei den Chromatogrammen, die unter Verwendung des unveränderten S-200-Gels dokumentiert wurden. Der Verlauf der zwei Chromatogramme ist sehr ähnlich. Der erste Peak, das Signal der metallischen und stark gebündelten Kohlenstoffnanoröhren, zeigt bei beiden Chromatogrammen den gleichen Verlauf und auch das Maximum liegt jeweils bei 7 min. Der zweite Peak ist bei verminderter Tensid- und SWCNT-Konzentration erhöht und das Maximum tritt eine Minute früher auf. Ebenso ist es beim letzten Peak. Der Peak im Chromatogramm mit höherer Konzentration ist geringer und das Maximum wird zwei Minuten später erreicht.

In Abbildung 5.29 sind exemplarische UV-Vis-Spektren zu den oben aufgeführten Chromatogrammen des Konzentrationseinflusses gezeigt.



**Abbildung 5.29:** Absorptionsspektren der kleinsten Gele bei unterschiedlichen SDS-Startkonzentrationen. Das rote (1,0 %) und das orange (0,5 %) Spektrum sind die des chemisch veränderten Gels StK2 und die blauen Spektren des unfunktionalisierten Gels S-200 (dunkelblau 1,0 % SDS und hellblau 0,5 % SDS). Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme aus Abbildung 5.28.

Die Absorptionsspektren, die unter Verwendung des funktionalisierten Gels StK2 erhalten wurden, bestätigen die zugehörigen Chromatogramme. Die SDS- und SWCNT-Konzentration hat kaum einen Einfluss auf die Flüssigchromatographie. Die Zusammensetzung in beiden Fraktionen ist sehr ähnlich und weist keine signifikante Anreicherung einer (n, m)-Spezies auf.

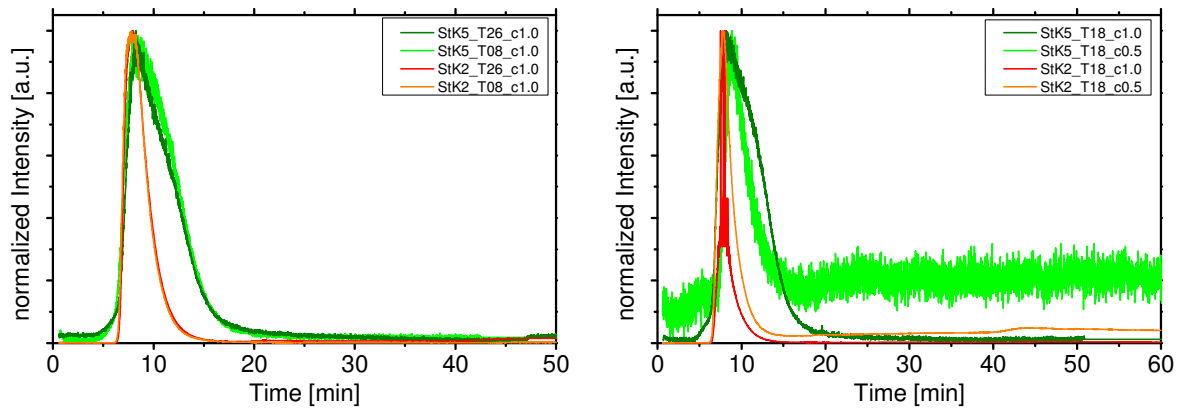
Bei Verwendung des unveränderten Gels S-200 hat die Konzentration einen gewissen Einfluss. In den beiden gezeigten exemplarischen UV-Vis-Spektren ist zu sehen, dass jeweils die (7, 6)-Röhre angereichert werden konnte. Bei der niedrigeren Konzentration war die relative Anreicherung deutlicher.

Die Chromatogramme der verschiedenen Experimente mit dem funktionalisierten Gel sind nahezu identisch. Die UV-Vis-Spektren des chemisch veränderten Gels StK2 sind einander sehr ähnlich. Keine Spezies liegt nach der Flüssigchromatographie deutlich vermehrt vor. Weder Säulentemperatur noch die Konzentration des Tensids und der Kohlenstoffnanoröhren können den Verlauf der Chromatogramme oder die Zusammensetzung der gesammelten Fraktionen deutlich beeinflussen. Es ist nicht möglich verschiedene (n, m)-Spezies von Kohlenstoffnanoröhren über Flüssigchromatographie unter Einsatz des chemisch modifizierten kleinporigen Gels zu separieren.

Die Separation mit dem unveränderten Sephacryl-Gel gelingt zu einem gewissen Grad, wie in diesem Kapitel und in Kapitel 4.3 dargestellt wurde. Bei unterschiedlichen äußeren Bedingungen können verschiedene (n, m)-Sorten der Kohlenstoffzylinder angereichert werden.

### **5.3.2.5. Vergleich der funktionalisierten Gele**

In Abbildung 5.30 sind die Chromatogramme der beiden funktionalisierten Gele StK5 (grün) und StK2 (rot und orange) dargestellt. Die Chromatogramme im linken Graphen wurden bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % erhalten. Die dunkleren Kurven wurden bei einer Säulentemperatur von 26 °C erhalten, die helleren bei 8 °C. Im rechten Diagramm sind Chromatogramme gezeigt, die bei einer Säulentemperatur von 18 °C bei Verwendung der beiden veränderten Gele erhalten wurden. Die helleren Chromatogramme wurden bei einer Startkonzentration des Tensids SDS von 0,5 %, die dunkleren bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % aufgenommen.



**Abbildung 5.30:** Vergleich der beiden funktionalisierten Gele StK2 (rot + orange) und StK5 (grün). Links: Die Chromatogramme wurden bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % aufgenommen. Die helleren wurden bei einer Säulentemperatur von 8 °C, dunkleren von 26 °C erhalten. Rechts: Die Chromatogramme wurden jeweils bei einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen. Die Anfangskonzentration des SDS lag bei dem roten und dunkelgrünen Chromatogramm bei 1,0 %, bei den anderen beiden bei 0,5 %.

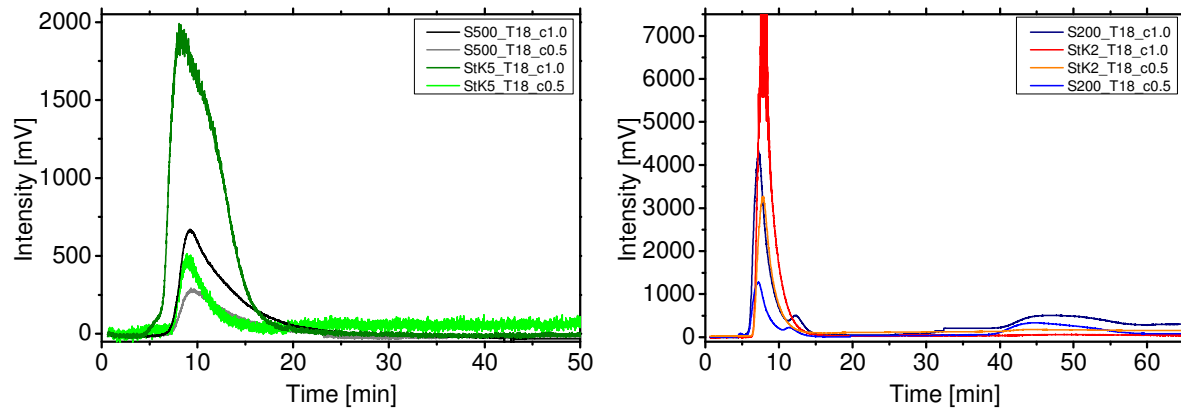
Der Vergleich der Chromatogramme, die bei gleichen Konzentrationen aufgenommen wurden (Abbildung 5.30 links), zeigt, dass die Temperatur auf die Chromatogramme der jeweiligen Gele kein Einfluss hat, weder auf die Intensität noch auf den Verlauf. Die Chromatogramme des großporigeren Gels StK5 verlaufen flacher und breiter als die des kleinporigeren Gels StK2. Das entspricht der Vorstellung einer Größenausschlusschromatographie. Da die Poren des StK5 größer sind als die des StK2, können die Kohlenstoffnanoröhren in mehr Poren dringen und weisen somit eine längere Retentionszeit auf.

Die Chromatogramme der chemisch veränderten Gele StK5 (grün) und StK2 (rot und orange), die in Abbildung 5.30 rechts verglichen werden, wurden jeweils bei einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen. Die Anfangskonzentrationen des SDS und der Kohlenstoffnanoröhren entsprachen in den helleren Chromatogrammen der Hälfte der Startkonzentrationen der dunkleren. Auch bei diesem Vergleich zeigt sich, dass die Chromatogramme des großporigeren Gels StK5 flacher und breiter verlaufen als die des kleinporigeren Gels StK2. Bei verminderter Konzentration verschmälert sich der Peak der Chromatogramme des StK5, bleibt aber breiter als beim StK2.

Bei keinem der funktionalisierten Gele tritt unter den gegebenen Bedingungen eine (n, m)-Separation auf. Weder die Säulentemperatur noch die Konzentrationen von SDS und den SWCNTs haben einen signifikanten Einfluss auf die flüssigchromatographische Trennung.

### 5.3.2.6. Vergleich der Intensitäten

In Abbildung 5.31 sind die Chromatogramme mit den detektierten Intensitäten aufgetragen. Die Chromatogramme im linken Graphen sind von flüssigchromatographischen Experimenten mit den großporigen Gelen, die im rechten von Experimenten mit den kleinporigen Gelen. Die SDS-Konzentration der dunklen Chromatogramme lag bei 1,0 % und bei den hellen bei 0,5 %. Bei allen Experimenten betrug die Säulentemperatur 18 °C.



**Abbildung 5.31:** Vergleich der Intensitäten der Chromatogramme der verschiedenen Gele: links die der großporigen Gel, rechts die der kleinporigen Gele. Die dunklen Chromatogramme wurden bei einer SDS-Konzentration von 1,0 % und die hellen bei einer Konzentration von 0,5 % dokumentiert. Alle Chromatogramme wurden bei einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen.

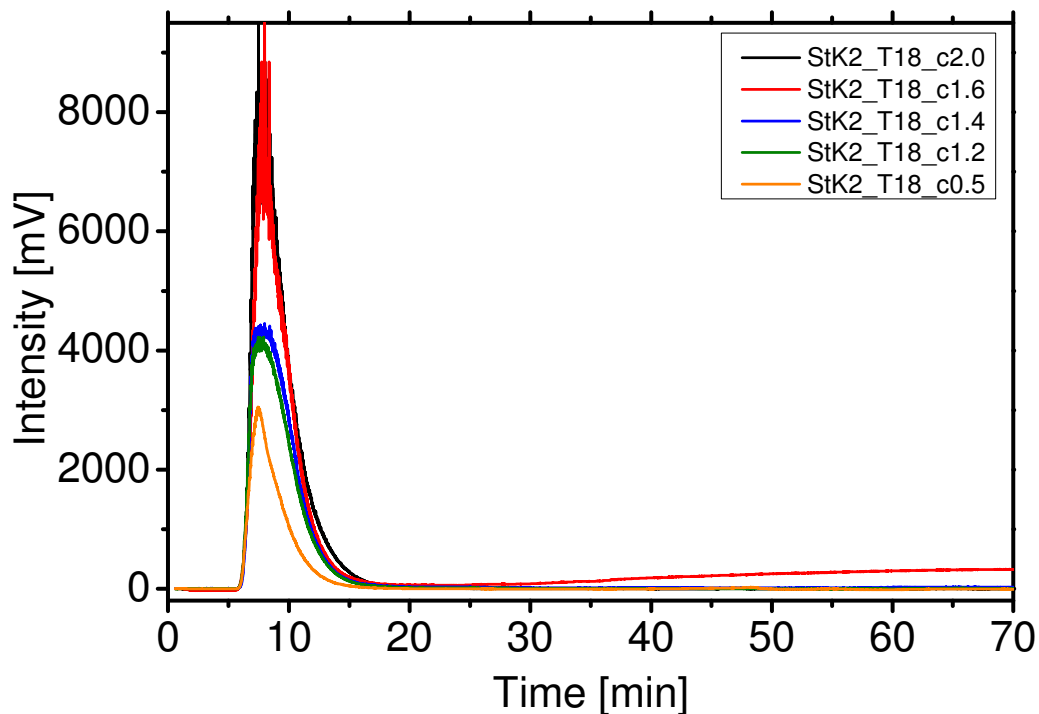
Beim Betrachten der Vergleiche fällt auf, dass die Intensitäten sehr unterschiedlich sind. Die Intensitäten der unveränderten Gele sind geringer als die der funktionalisierten Gele. Bei den großporigen Gelen kann der Intensitätsunterschied zu einem großen Teil dadurch erklärt werden, dass die Konzentration der SDS-SWCNT-Startsuspension, die während der Experimente mit dem chemisch modifizierten Gel StK5 eingesetzt wurde deutlich höher lag als die Konzentration der Anfangssuspension der Experimente mit dem unveränderten Gel. Die Absorptionsspektren der verdünnten Anfangssuspensionen sind in Abbildung I.16 im Anhang gezeigt.

Bei den kleinporigen Gelen waren die Tensid-Nanoröhren-Startsuspensionen recht ähnlich konzentriert. Der Unterschied kommt durch einen weiteren Einfluss zustande. Auf allen Gelen bleibt ein Anteil an Kohlenstoffnanoröhren zurück, die irreversibel gebunden sind. Die Menge an permanent gebundenen SWCNTs ist im Falle des kleinporigen, unveränderten Sephacryl-Gels S-200 größer als bei dem chemisch modifizierten StK2. Dadurch wird die

Konzentration der Kohlenstoffnanoröhren, die vom Detektor gemessen werden, verringert. Daraus resultiert eine geringere Intensität in den Chromatogrammen.

### 5.3.2.7. Gelchromatographische Untersuchung mit Cholat-Proben

Um auszuschließen, dass die Trennung mit den funktionalisierten Gelen durch Natriumdodecylsulfat gestört und dadurch die Trennung verhindert wird, wurde eine wässrige Kohlenstoffnanoröhrensuspension mit Natriumcholat hergestellt. Die Chromatogramme wurden bei der Verwendung des kleinporigeren Gels StK2 bei 18 °C und verschiedenen Natriumcholat-Startkonzentrationen aufgenommen.



**Abbildung 5.32:** Chromatogramme von Natriumcholat-Proben aufgenommen bei einer Temperatur von 18 °C und unterschiedlichen Natriumcholat-Startkonzentrationen.

Beim Vergleich der verschiedenen Chromatogramme in Abbildung 5.32 ist schnell ersichtlich, dass auch der Wechsel zu einem anderen Tensid keine Trennung der Kohlenstoffnanoröhren mit dem funktionalisierten StK2 ermöglicht.

### 5.3.3. Hinweise auf den Separationsmechanismus

Für das Verschwinden der Separationsfähigkeit mit der Funktionalisierung gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder wurden die Poren durch die chemische Modifikation verschlossen oder die Alkohol-Gruppen des Dextrangels ermöglichen Wechselwirkungen zwischen Gel und Kohlenstoffnanoröhren und sind für eine (n, m)-spezifische Trennung notwendig. Aufgrund der Veresterung ist ein ausreichender Teil für diese nötigen Wechselwirkungen nicht mehr zugänglich.

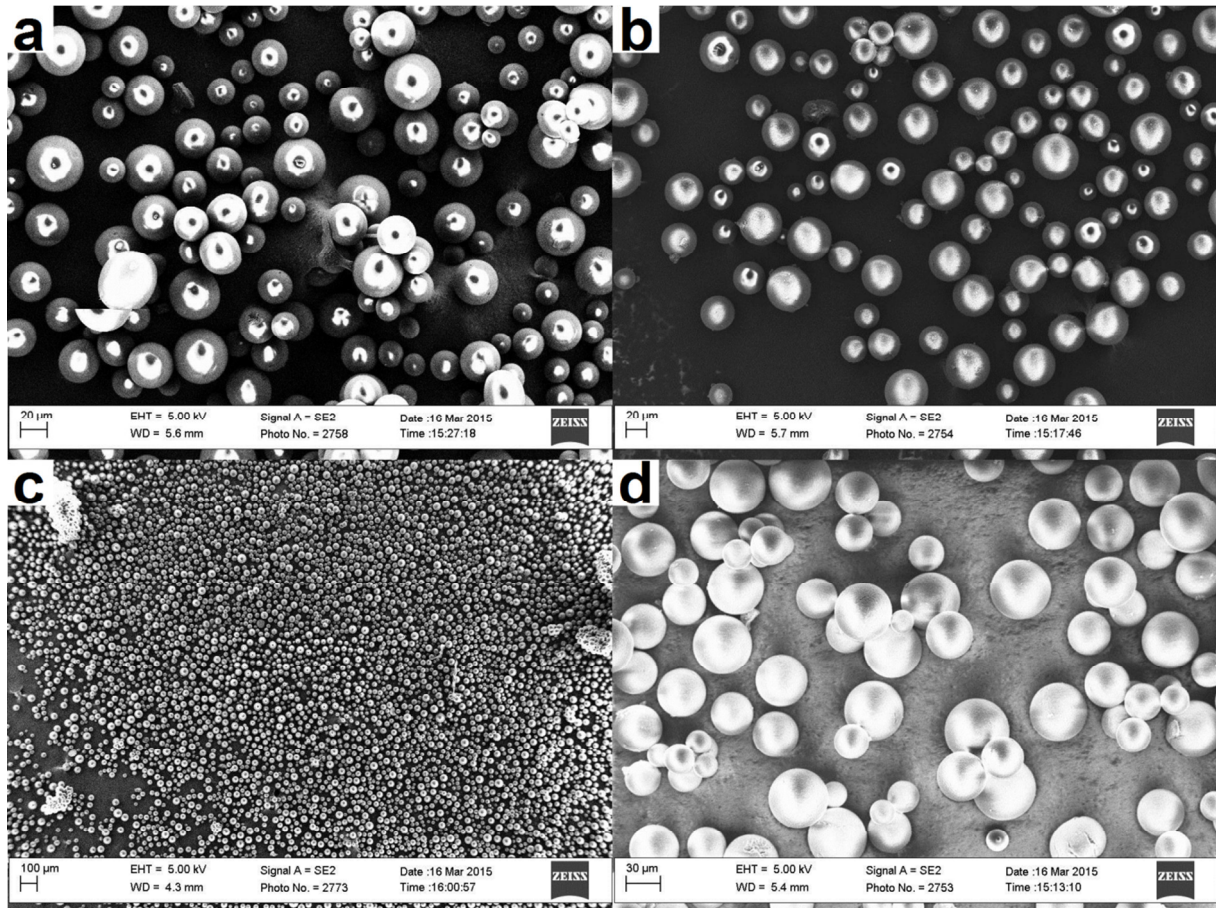
Um eine durch die Funktionalisierung verursachten Porenverschluss zu untersuchen, welche die erfolgreiche (n, m)-Separation stören könnte, wurden die Mikrokugeln der Gele mit Rasterelektronenspektroskopie (SEM) charakterisiert.

In Abbildung 5.33 sind Aufnahmen gezeigt, in denen die Mikrokugeln vollständig zu sehen sind. Abbildung 5.34 zeigt die Poren einzelner Kugeln.

Bei der Betrachtung der Gelkugeln in Abbildung 5.33 sind keine Unterschiede in den Strukturen der Oberflächen zu sehen.

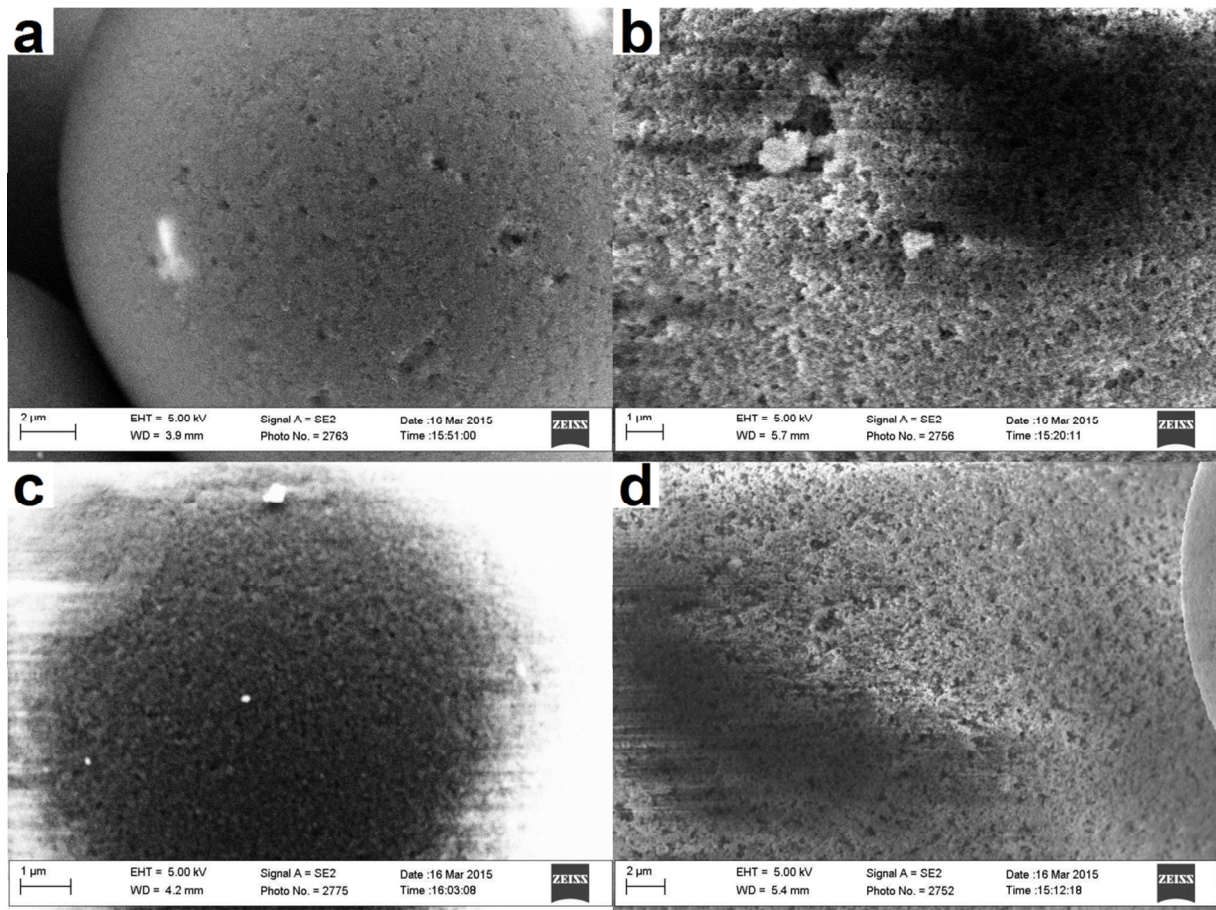
Beim Vergleich der Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen, die die Poren der Gelkugeln zeigen (Abbildung 5.34), ist zu sehen, dass die Porosität keinen messbaren Unterschied aufweisen. Ein vollständiger Verschluss der Poren durch die Funktionalisierung kann ausgeschlossen werden. Dem entspricht auch die Beobachtung des Drucks am LC-System. Bei Verwendung der chemisch modifizierten Gele blieb der Druck auf dem Stand des Drucks bei Verwendung der unveränderten Gele. Wäre ein vollständiger Verschluss der Poren durch die chemische Modifikation der Gele aufgetreten, hätte der Druck aufgrund eines deutlich verminderten Querschnitts, der zum Stofftransport zur Verfügung steht, ansteigen müssen.





**Abbildung 5.33:** Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der vier verwendeten Gele für die (n, m)-Trennung von Kohlenstoffnanoröhren. a) S-200, b) S-500, c) StK2 und d) StK5. Die Vergrößerungen wurden so gewählt, dass mehrere Kugeln vollständig zu sehen sind.

Allerdings ist eine Verengung der Poren durch die Funktionalisierung sehr gut möglich. Dafür sprechen die Vergleiche der großporigen Gele S-500 und StK5. Bei gleichen Bedingungen treten die Peaks in den Chromatogrammen, die bei Verwendung der chemisch modifizierten Gele aufgenommen wurden, früher auf und sind schmaler. Im Mechanismus der Größenausschlusschromatographie kann dies durch kleinere Poren erklärt werden. Den Kohlenstoffnanoröhren steht dadurch ein geringeres Volumen in der stationären Phase zur Verfügung, in das sie eindringen können. Dadurch werden sie schneller eluiert und in einem bestimmten Porengrößen-Bereich erfolgt eine verringerte Separation.



**Abbildung 5.34:** Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der Oberflächen bzw. der Poren der Mikrokugeln der vier verwendeten Gele a) S-200, b) S-500, c) StK2 und d) StK5.

Der Vergleich der Chromatogramme und der Spektren der kleinporigen Gele weist auf einen Einfluss der Alkohol-Gruppen im Gel hin. Bei Verwendung der unbehandelten Gele werden Kohlenstoffnanoröhren zurück gehalten und teilweise erst durch eine erhöhte Tensid-Konzentration eluiert. Diese Wechselwirkungen weisen die Nanoröhren mit dem funktionalisierten Gel nicht auf. Sie werden direkt wieder eluiert. Die OH-Funktionalitäten, die möglicherweise für diese Wechselwirkungen verantwortlich sind, wurden durch die Veresterung reduziert. So könnte der Mechanismus der Separation durch Modifikation von non-SEC zu SEC wechseln.

Neben den genannten möglichen Einflüssen der Gelfunktionalisierung auf die Flüssigchromatographie, also Porenverkleinerung und der Reduzierung der freien Alkohol-Gruppen, können sich weitere Effekte, die nicht bestimmt werden können, auf die Separation auswirken. Es wäre zum Beispiel möglich, dass bestimmte Reaktanten während der Funktionalisierungsreaktionen permanent in den Poren gebunden wurden.

## 5.4. Zusammenfassung

Da eine (n, m)-Separation der Kohlenstoffnanoröhren mit dem Sephacryl-Gel nur bedingt gelingt, wurde das Allyl-Dextran-N,N'-Methylen-Bisacrylamidgel mit Cholsäure funktionalisiert. Zwei Gele mit unterschiedlichen Porengrößen wurden chemisch modifiziert: Das kleinporige S-200 und das großporige S-500.

Die Funktionalisierung verlief über die Steglich-Veresterung der Alkohol-Gruppen des Gels mit der Säurefunktion der Cholsäure, deren OH-Gruppen zuvor geschützt werden mussten. Bei den Reaktionen, an denen das Gel beteiligt war, musste die Vermischung durch Schütteln erfolgen, um eine Zerstörung der Mikrokugeln des Gels durch Scherkräfte zu vermeiden. Nach erfolgreicher Veresterung wurden die Schutzgruppen abgespalten. Das Gelingen der Reaktionen wurde mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen.

Die chemisch modifizierten Gele wurden, wie ebenfalls die unveränderten Gele, in ein Flüssigchromatographie-System implementiert. Beim großporigen Sephacryl-Gel bewirkte die Funktionalisierung keine deutliche Änderung des Trennverhaltens. Sowohl das unveränderte (S-500) als auch das funktionalisierte Gel (StK5) sind für eine (n, m)-Separation von Kohlenstoffnanoröhren ungeeignet. Die Gele separieren nach dem Mechanismus der Größenausschlusschromatographie.

Bei dem kleinporigeren Gel hatte die Funktionalisierung einen deutlichen Effekt auf die (n, m)-Trennung der Kohlenstoffnanoröhren. Während das unveränderte Sephacral-Gel S-200 eine gewisse Separation der (n, m)-Spezies der Kohlenstoffnanoröhren ermöglicht, weist das chemisch modifizierte Gel keine (n, m)-spezifischen Trennungseigenschaften mehr auf. Der Trennmechanismus wechselt durch die Modifikation von non-SEC zu SEC. Für den Wechsel des Mechanismus gibt es zwei mögliche Erklärungen: Entweder wurden die Poren durch die Funktionalisierung verringert oder durch den Verlust der Alkohol-Gruppen im Allyl-Dextran-N,N'-Methylen-Bisacrylamidgel sind die für die Separation nötigen Wechselwirkungen reduziert. Wahrscheinlich spielen beide Effekte eine gewisse Rolle. Sind die Poren wie im S-500 zu groß, gelingt die Trennung der (n, m)-Spezies trotz vorhandener OH-Gruppen im Gel nicht.

## 5.5. Experimenteller Teil der Gel-Funktionalisierung

### 5.5.1. Materialien

Die Herstellung der Cholsäure erfolgte, indem Natriumcholat mit Salzsäure umgesetzt wurde. Diese Reaktion gehört zum Standardrepertoire der organischen Chemie und ist in Grundlehrbüchern, wie dem Lehrbuch der organischen Chemie von Beyer und Walter,<sup>[105]</sup> zu finden. Alle anderen Ausgangsmaterialien wurden wie vom Hersteller geliefert verwendet.

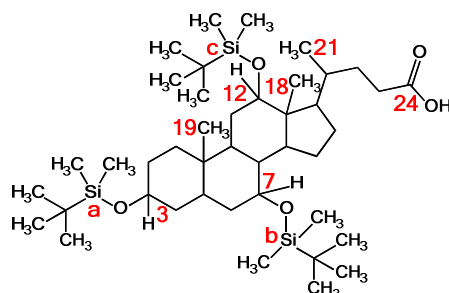
### 5.5.2. Silylierung der Cholsäure (2)

Cholsäure (2,00 g, 4,9 mmol, 1,0 Äq) wurde unter Schutzgas in trockenem 100 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst. Anschließend wurde 2,6-Dimethylpyridin (8,80 mL, 75,9 mmol, 15,5 Äq) zugegeben. Daraufhin erfolgte die Kühlung der Reaktionslösung mit einer Eis-Salz-Mischung auf -20 °C. Nach dem Abkühlen wurde *tert*-Butyldimethylsilyl-trifluoromethansulfonat (TBDMSOTf) (7,30 mL, 29,4 mmol, 6,5 Äq) tropfenweise zugegeben. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Am nächsten Tag wurde die Lösung zu 200 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde 2 Mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden zusammengeführt und 3 Mal mit 150 mL gesättigter Kochsalzlösung und einmal mit 150 mL destilliertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das vierfach geschützte Rohprodukt (1) wurde in 160 mL einer Mischung von Methanol und Tetrahydrofuran (THF) mit einem Volumenverhältnis von 3:1 gelöst. Zu dem gelösten Rohmaterial wurden 16 mL einer 1 molaren Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und 1 h gerührt. Die Mischung wurde auf 0 °C gekühlt. Tropfenweise wurde 0,5 molare Salzsäure zugegeben bis sich ein pH-Wert von 5 einstellte. An diesem Punkt stoppte die Gasentwicklung. Die Mischung wurde 3 Mal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Blieb die Phasentrennung aus, wurden einige Milliliter gesättigter Kochsalzlösung zugegeben. Die

organischen Phasen wurden gesammelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt.



$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm]: 3,79 (1H, d, 7-CH); 3,32-3,39 (1H, m, 3-CH); 2,37-2,47 (1H, m, Chol); 2,20-2,34 (3H, m, Chol); 2,08-2,17 (1H, m, Chol); 1,76-1,92 (5H, m, Chol); 1,55-1,73 (5H, m, Chol); 1,38-1,53 (8H, m, Chol); 1,28-1,37 (4H, m, Chol); 1,17-1,28 (1H, m, Chol); 0,95 (3H, d, 21- $\text{CH}_3$ ); 0,93 (9H, d, c-TBS- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,89 (9H, d, b-TBS- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,84 (3H, s, 19- $\text{CH}_3$ ); 0,84 (9H, d, a-TBS- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 0,65 (3H, s, 18- $\text{CH}_3$ ); 0,09 (6H, d, c-Si- $\text{CH}_3$ ); 0,07- 3,96 (1H, s, 12-CH); 0,03 (6H, d, b-Si- $\text{CH}_3$ ); 0,01 (6H, d, a-Si- $\text{CH}_3$ ).

### 5.5.3. Veresterung der Cholsäure mit dem Gel (3)

Sephacryl-Gel wurde abfiltriert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Verbliebene Lösungsmittel wurden bei 150 °C unter vermindertem Druck entfernt.

Getrocknetes Sephacryl-Gel (1,50 g) wurde unter Schutzgas in einen Erlenmeyer-Kolben mit Septum gegeben. Es wurden 100 mL Dimethylformamid hinzugefügt und die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur geschüttelt.

Am nächsten Tag wurden 12 mL trockenes Dichlormethan unter Argon in einen 2-Halskolben gegeben und auf 0 °C gekühlt. Es wurde geschützte Cholsäure (**2**) (1,40 g, 1,9 mmol, 10 Äq), PYP (15,0 mg, 0,1 mmol, 0,5 Äq) und EDCI (196 mg, 1,0 mmol, 5,5 Äq) zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Reaktionslösung wurde anschließend in den Erlenmeyer-Kolben mit dem gequollenen Sephacryl-Gel überführt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h geschüttelt.

Anschließend wurde die heterogene Mischung abfiltriert und 3 Mal mit 100 mL Dichlormethan, 3 Mal mit 100 mL DMF, 3 Mal mit 200 mL destilliertem Wasser und 5 Mal mit 200 mL Aceton gewaschen.

Da ein größerer Ansatz zu einer unvollständigen Umsetzung führte, wurde die Reaktion 4 Mal pro Gelsorte wiederholt. Die einzelnen Ansätze wurden nach der Entschützung zusammengeführt, gemischt und die Mischung für die flüssigchromatographischen Experimente genutzt.

#### 5.5.4. Entschützung (4)

Mit Cholsäure funktionalisiertes S500-Gel (**3**) (1,50 g) wurde unter Argon in einen ausgeheizten Erlenmeyerkolben gegeben. Es wurden 100 mL absolutes Dimethylformamid und CsF (4,20 g, 27,6 mmol) zugeführt. Die Mischung wurde bei 70 °C für 48 h geschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das heterogene Gemisch abfiltriert. Anschließend wurde 3 Mal 100 mL DMF, 6 Mal mit 100 mL destilliertem Wasser und 6 Mal mit 100 mL Aceton gewaschen. Das entschützte Gel (**4**) wurde anschließend an Luft getrocknet.

Das funktionalisierte S-200-Gel wurde analog entschützt. Abweichend zur obenstehenden Vorschrift wurde das Gel (1,50 g) in 70 mL DMF suspendiert und mit CsF (2,30 g, 15 mmol) umgesetzt.

#### 5.5.5. Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen

HiPCO-Kohlenstoffnanoröhren wurden 1 h in Aceton geschüttelt und anschließend über einen Filter mit einer Porengröße von 4-7 µm gefiltert. Diese Kohlenstoffnanoröhren (100 mg) wurden in 100 mL 2 %ige Tensid-Lösung (SDS oder Natriumcholat) gegeben. Das Gemisch wurde 2 h dispergiert (*IKA T18 basic*, Stufe 1, 5) und anschließend 6 h kontinuierlich mit einem Ultraschallfinger bei 20 % Leistung beschallt (*Bandelin Sonoplus*, Sonotrode *VS 70 T*). Um unlösliche Rückstände abzutrennen wurde die Suspension 16 h bei 20.000 g zentrifugiert (*Sigma 6 K15*).

### 5.5.6. Flüssigchromatographische Untersuchungen

Das unfunktionalisierte Gel wurde in der Herstellerpackung mit einer 20 %iger Ethanol-Wasser-Lösung aufgeschüttelt. Das funktionalisierte Gel wurde mit ausreichend ultrapurem Wasser ( $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) aufgenommen. Eine Säule mit einem Durchmesser von 16 mm wurde jeweils mit dem aufgeschlämmten Gel so gefüllt, dass eine Füllhöhe von 65 mm des abgesetzten Gels erreicht wurde. Die gefüllte und verschlossene Säule wurde an das LC-System angeschlossen und vor jedem Experiment mindestens 30 min mit der entsprechenden Tensid-Lösung gespült. Parallel wurde die Säule mit einem Umwälzkühler verbunden und auf die jeweilige Temperatur gebracht. Die Tensid-Konzentration wurde durch einen voreingestellten Gradienten geregelt. Von jeder Tensid-SWCNT-Suspension wurden während des Experiments 2 ml auf in das LC-System injiziert.





## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Separationsmethoden für Kohlenstoffnanoröhren untersucht, da ihre interessanten optischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften von der Struktur und dem molekularen Aufbau abhängig sind und zur optimalen Verwendung in separierten (n, m)-Typen vorliegen sollten.

In Kapitel 3 wurden die Untersuchungen von konjugierten Dioctylfluorenyl-Derivat-Polymeren auf ihre Dispergierfähigkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren dargestellt. Die Polymere bestanden aus 9,9-Dioctylfluorenyl-Einheiten, die zur kombinatorischen Studie an der 2- und 7-Position über Triazolyl-, Azomethinyl- oder Ethinyl-Verknüpfung mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen verknüpft wurden. Die verschiedenen Polymere wurden mit HiPCO-Röhren in Toluol dispergiert. Die Polymere der Ethinyl-Gruppe wiesen die geringste Löslichkeit von Kohlenstoffnanoröhren auf. Die Azomethinyl-Polymere zeigten das höchste Dispergiervermögen und die größte Selektivität gegenüber den SWCNTs. Die erhaltenen, experimentellen Selektivitäten konnten mit einem speziell erstellten Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell bestätigt werden.

In Kapitel 1 wurde die präparative, hochskalierte Separation durch konzentrations- und temperaturkontrollierte Experimentreihen im flüssigchromatographischen System demonstriert. Die Experimentserien der konzentrationskontrollierten, flüssigchromatographischen Trennung wurden mit Sephacryl-Gel unter verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Während einer Experimentreihe wurde die Temperatur konstant gehalten und die Tensid-Konzentration nach jedem Experiment verringert. Bei den verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Tensid-Konzentrationen konnten einzelne oder wenige (n, m)-Spezies von Kohlenstoffnanoröhren angereichert werden. Bei der flüssigchromatographischen Separation durch Änderung der Temperatur, die bei konstanter Tensid-Konzentration durchgeführt wurden, konnten die halbleitenden und stark gebündelten von den halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren abgetrennt werden.

In Kapitel 5 wurden die chemische Modifikation des verwendeten Sephacryl-Gels und der Einfluss dieser Gelfunktionalisierung auf die Separation der Kohlenstoffnanoröhren beschrieben. Die Alkoholgruppen der Mikrokugeln des Gels wurden mit Cholsäure verestert.

Die Reaktion mit dieser Gruppe wurde gewählt, da das Natriumsalz der Cholsäure in der Lage ist viele verschiedene Nanoröhren in Wasser zu lösen und starke Wechselwirkungen mit ihnen aufweist. Das Einbringen der Säuregruppe hatte bei dem Sephacryl-Gel mit größeren Poren (S-500) nur einen geringen Effekt. Bei dem Gel mit den kleineren Poren (S-200) hatte die Modifikation einen großen Einfluss auf die Trennung. Die Separation mit dem unveränderten S-200 erfolgt nach nicht-klassischer Art, dem non-SEC-Modus, mit unbekanntem Mechanismus. Bei dem chemisch modifizierten, kleinporigen Gel erfolgt die Trennung nach der klassischen Größenausschlusschromatographie.

Beide in dieser Arbeit verwendeten Separationsmethoden, sowohl die Umwicklung mit Polymeren als auch die Flüssigchromatographie mit Sephacryl-Gel, sind noch nicht optimiert. Die Polymere sind meist schwierig herzustellen, teuer oder solubilisieren oft nicht besonders selektiv ohne weitere Aufreinigung.<sup>1</sup> Die in dieser Arbeit systematisch untersuchten Dispergiereigenschaften von konjugierten Dioctylfluorenyl-Derivat-Polymeren ermöglichten allerdings die Entwicklung eines Multiskalenmodells der Polymerumwicklung von Kohlenstoffnanoröhren um derartige Selektivitäten vorhersagen zu können. Die flüssigchromatographische Separation kann mit großen Mengen an Kohlenstoffnanoröhren unter Verwendung der bisher verwendeten Gele noch nicht zur (n, m)-selektiven Trennung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, da viele Effekte einen unbekanntem Einfluss auf die Separationsfähigkeit haben. Zu diesen Effekten gehören vor allem die Probenvorbereitung per Ultraschall-Dispergierung und die durch permanente Bindung von Kohlenstoffnanoröhren an das Gel verursachte graduelle Veränderung der Trenneigenschaften, welche bisher nur unzureichend verstanden beziehungsweise ungenügend kontrollierbar ist. Es bleibt für die Zukunft noch viel Raum zur Optimierung der Verfahren zur Separation von Kohlenstoffnanoröhren. Eine derzeit neue vielversprechende Option ist die Kombination der beiden untersuchten Trennverfahren: die flüssigchromatographische Trennung von polymerumwickelten Kohlenstoffnanoröhren in organischen Lösungsmitteln.

<sup>1</sup> Ausnahmen sind in der Literatur bekannt.<sup>[135]</sup>

## 7. Charakterisierungsmethoden

### 7.1. UV-VIS-NIR-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem *Cary 500* UV-VIS-NIR-Spektrophotometer von *Agilent* (vormals *Varian*) in einer 10 mm Küvette aufgenommen. Die Spektren wurden von 200 nm bis 1700 nm aufgenommen. Als Basislinie diente eine reine Tensid-Lösung (Natriumcholat oder Natriumdodecylsulfat) mit passender Konzentration des Tensids.

### 7.2. Photolumineszenz- (PL-)Spektroskopie

Die Photolumineszenz-Karten wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer *Bruker IFS66*, kombiniert mit einer Flüssigstickstoff gekühlten, im Bereich von 800-1700 nm sensitiven Germanium-Photodiode und einer monochromatischen Anregungslichtquelle mit einer 250 W Lampe, gemessen. Die PL-Karten wurden innerhalb von 1,5 h, durch Anfahren der Anregungswellenlängen von 500 nm bis 950 nm in 3 nm Schritten, erhalten. Weitere Informationen können der Veröffentlichung von Lebedkin et al. entnommen werden.<sup>[136]</sup>

### 7.3. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernspinresonanzspektren wurden von Dr. Fabien Lemasson am KIT an einem *Bruker DPX Avance 500* MHz gemessen. Als Referenznullpunkt für die chemische Verschiebung diente TMS ( $\delta = 0.00$  ppm). Die Abkürzungen für die Multiplizität der  $^1\text{H}$ -Signale sind: s=Singulett; d=Dublett; t=Triplett und m=Multipllett. Die Spektren wurden in DMF- $d_7$  und  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen.

## 7.4. Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden von Dr. Fabien Lemasson am KIT mit einem *micrOTOF-Q II* Massenspektrometer von *Bruker* aufgenommen, das mit einer Atmosphärendruck-Ionisationsquelle ausgestattet war. Es wurde eine konstante Sprühspannung von 1,2 kV und eine Gasflussrate von 3 L/min verwendet. Die Proben wurden mit einer Flussrate von 10  $\mu$ L/min eingegeben.

## 7.5. Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR)

Die Infrarot-Spektren und die mikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. Thomas Tischer am KIT mit einem FTIR-Mikroskop *Hyperion 3000* gekoppelt an ein Spektrometer *Vertex 80* von *Bruker* aufgenommen. Die Spektren wurden mit 64 Scans und einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Alle gezeigten Spektren wurden einer Basislinienkorrektur, einer atmosphärischen Kompensation und Normierung unterzogen.

## 7.6. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wurden von Dr. Sharali Malik an einem *Zeiss Ultra-plus* am KIT unter Verwendung eines Sekundärionen-Detektors aufgenommen. Während der Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV bei einem Arbeitsabstand von 4 mm angelegt.

## 8. Danksagung

Um niemanden zu vergessen möchte ich zuerst einmal allgemein allen danken, die zu dieser Arbeit in irgendeiner Weise beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. M.M. Kappes für das interessante Thema, durch das ich Einblicke in die verschiedensten Gebiete der Chemie bekommen habe. Wenn die Ergebnisse nur auch so positiv gewesen wären.

Großen Dank an Frank Hennrich, der diese Arbeit mit der gelassenen Art eines Musikers betreut hat und mir mit seinem Wissen und seiner Erfahrung im Umgang mit den Nanoröhren immer zur Seite stand.

Merci an Fabien Lemasson für das Messen der NMR- und Masse-Spektren und das Teilen seiner Fachkenntnisse und Erweitern meines Wissen in der organischen Chemie. Während der Zusammenarbeit hat er mir vieles beigebracht, so dass ich glaube, dass er auch für andere ein guter Lehrer sein wird.

Sergei Lebedkin danke ich für seine hilfsbereite Art, mit der er Fragen zur Spektroskopie in Windeseile beantwortete und auch Aufgaben in diesem Bereich mit seiner riesigen Erfahrung und seinem Ideenreichtum erledigte.

Regina Fischer danke ich für die vielen beruflichen und privaten Gespräche. Im Labor wurde es nie langweilig und ich fühlte mich immer verstanden, wenn ich mit Schwierigkeiten und Problemen konfrontiert war. Ich hoffe sie kann sich trotz der wissenschaftlichen Arbeit ihre Musikerseele und ihr Tierschützerherz bewahren.

Ich danke auch allen anderen im Arbeitskreis für alles was ihr für mich getan habt. Danke für die aufbauende Worte, das Verständnis, Ablenkung durch angeregte Diskussionen im Kaffeezimmer oder durch gemeinsame sportliche Aktivitäten. Es kann kaum einen besseren Arbeitskreis geben.

## 8.Danksagung

Auch Personen aus anderen Arbeitskreisen habe ich zu danken. Zum einen, weil es möglich war Messungen durchzuführen und Geräte zu benutzen. Ohne diese Hilfe und die Angebote wäre die Durchführung der Arbeit so nie möglich gewesen. Zum anderen richtet sich mein Dank an die Mitarbeiter, die mit mir im Organiklabor am INT tätig waren. Zudem auch ein großes Danke an alle, die beim Fuß- oder Volleyball mitgespielt haben und so für weitere Motivation sorgten.

Mein Danke gilt ebenfalls den Mitarbeiter der mechanischen Werkstatt in der physikalischen Chemie. Durch sie wurden unserer Ideen und Pläne schnell realisiert.

Ein Dank an alle Mitarbeiter, die an der Universität und am INT alles am Laufen gehalten haben und die mir bei Problemen zur Seite standen.

Thomas Tischer spreche ich ein Dank aus für das Messen der IR-Spektren und das Aufnehmen der Mikroskop-Bilder. Zudem danke ich für die Hilfe beim Erstellen der Bilder.

Thanks to Ali for measuring of SEM-spectra.

Der Arbeitsgruppe von Prof. Barner-Kowollik danke ich für die Synthese der Polymere.

Eine Danke an die Arbeitsgruppe von Prof. W. Wenzel für die Erstellung des theoretischen Modells.

Danke an meine hilfreichen und fleißigen Korrekturleser. Besonders bedanke ich mich hierbei bei Fleur McKeverne, die Künstlerin in Wort und Bild ist.

Ein Dank gebührt meinen Freunden, die immer verständnisvoll waren, wenn meine Zeit für gemeinsame Aktivitäten nicht für sie gereicht hat. Es ist ein beruhigendes Gefühl, trotzdem zu wissen, dass ich mich auf sie verlassen kann und sie sich mit einem freuen.

Danke an Peggy Bohländer für die motivierenden Worte zwischendurch und die Planungen für die Zukunft.

## 8.Danksagung

Meiner Familie danke ich dafür, dass sie mich immer unterstützt hat und bei denen ich mich immer geborgen gefühlt habe.

Danke an Reinhard Tischer für die beruhigenden, verständnisvollen und aufbauenden Worte.

Ein großes Danke an meinen Bruder, der immer an meiner Seite war, egal wie schwierig ich wurde und wie wenig Zeit er hatte. Auch Neckerei kann motivierend und unterstützend sein.

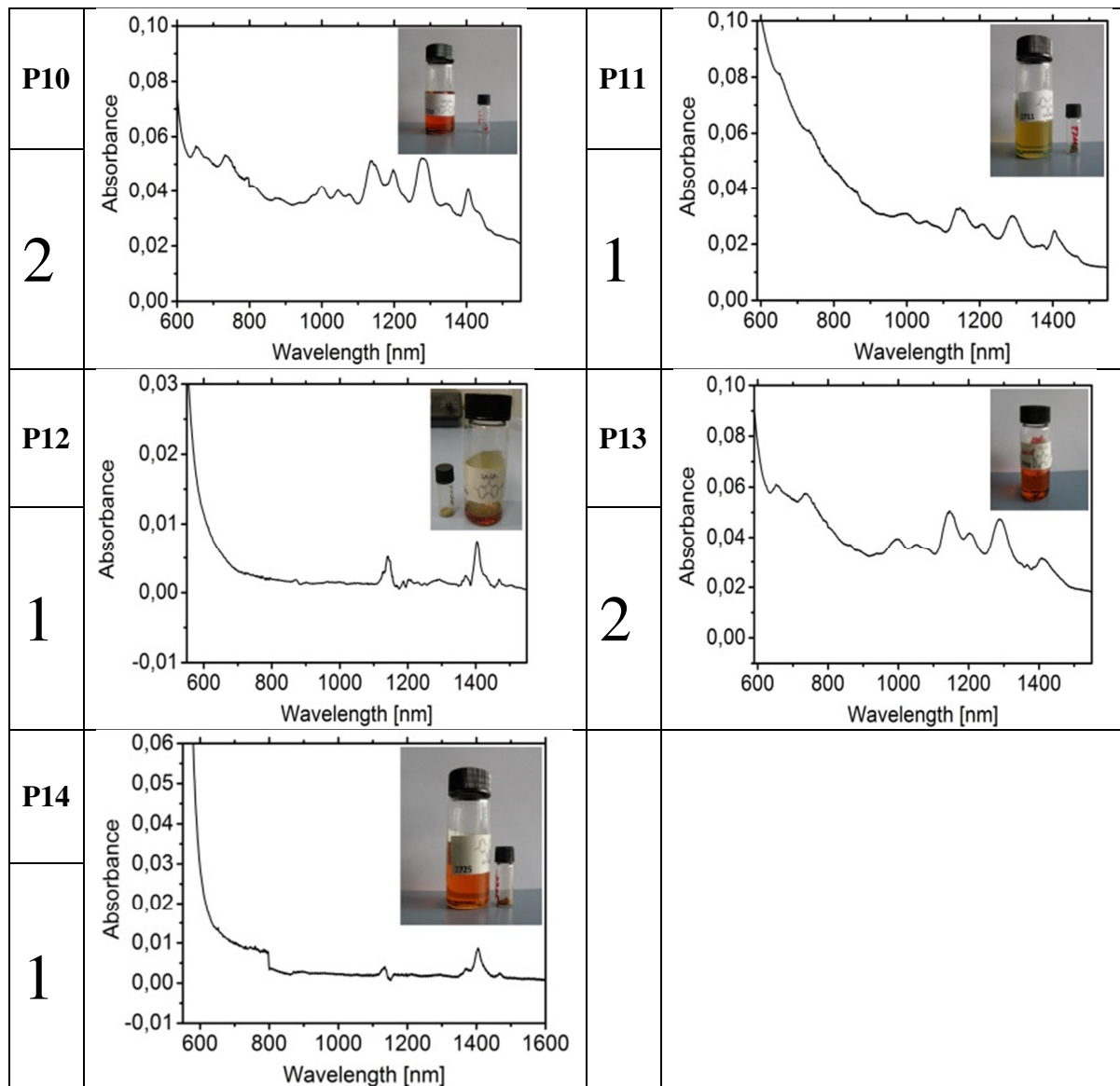
Meinen Eltern gilt ein sehr großes Danke. Neben der finanziellen Unterstützung waren der starke, ungebrochene Glaube an mich und die aufbauenden Worte sehr wichtig für mich.

Der wertvollste Dank geht an Thomas Tischer. Ohne seine Unterstützung und Motivation hätte ich diese Arbeit nicht beendet. Da wir diese anstrengende Zeit zusammen überstanden haben, gelingt uns sicher eine gemeinsame Zukunft.

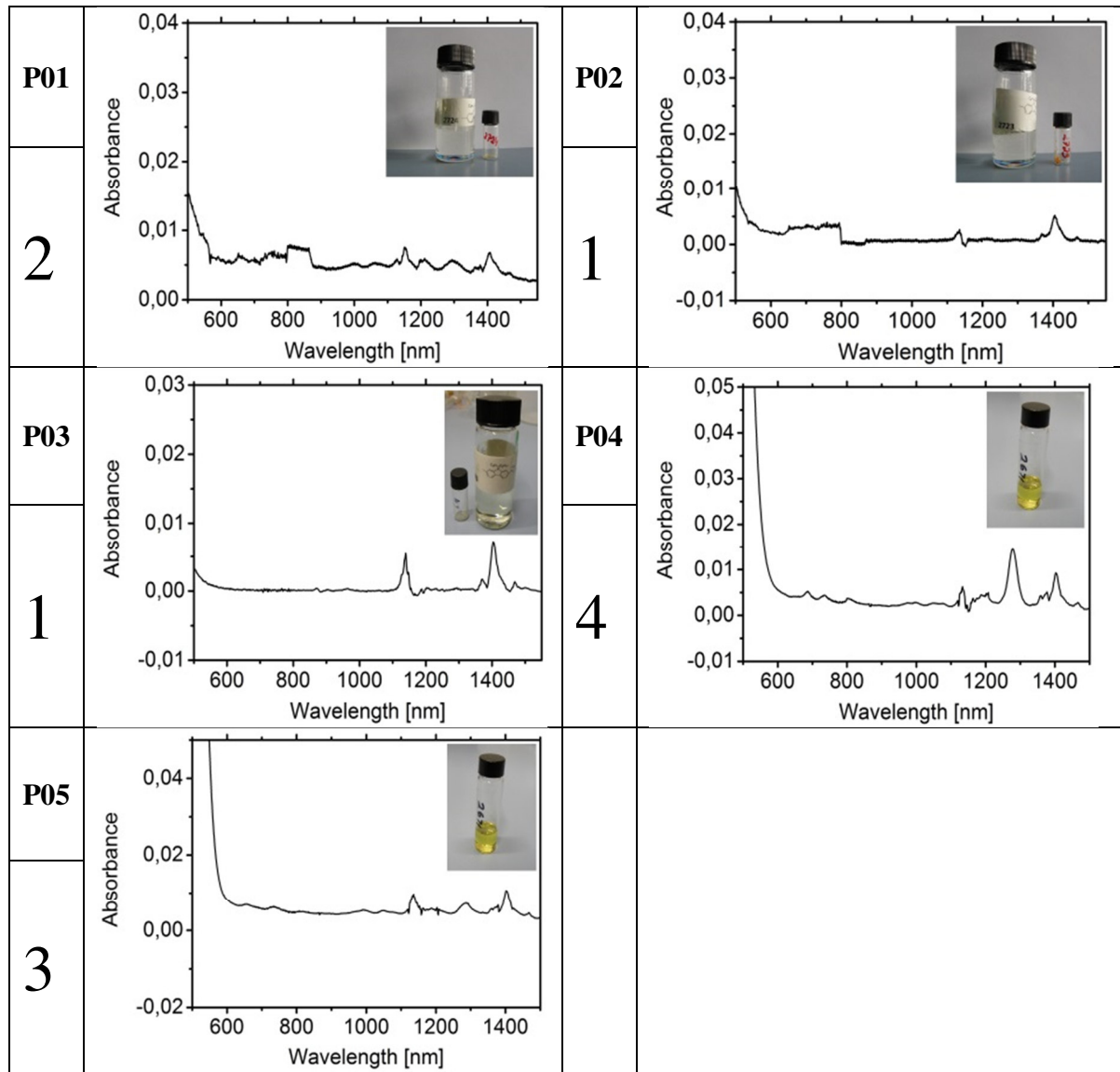




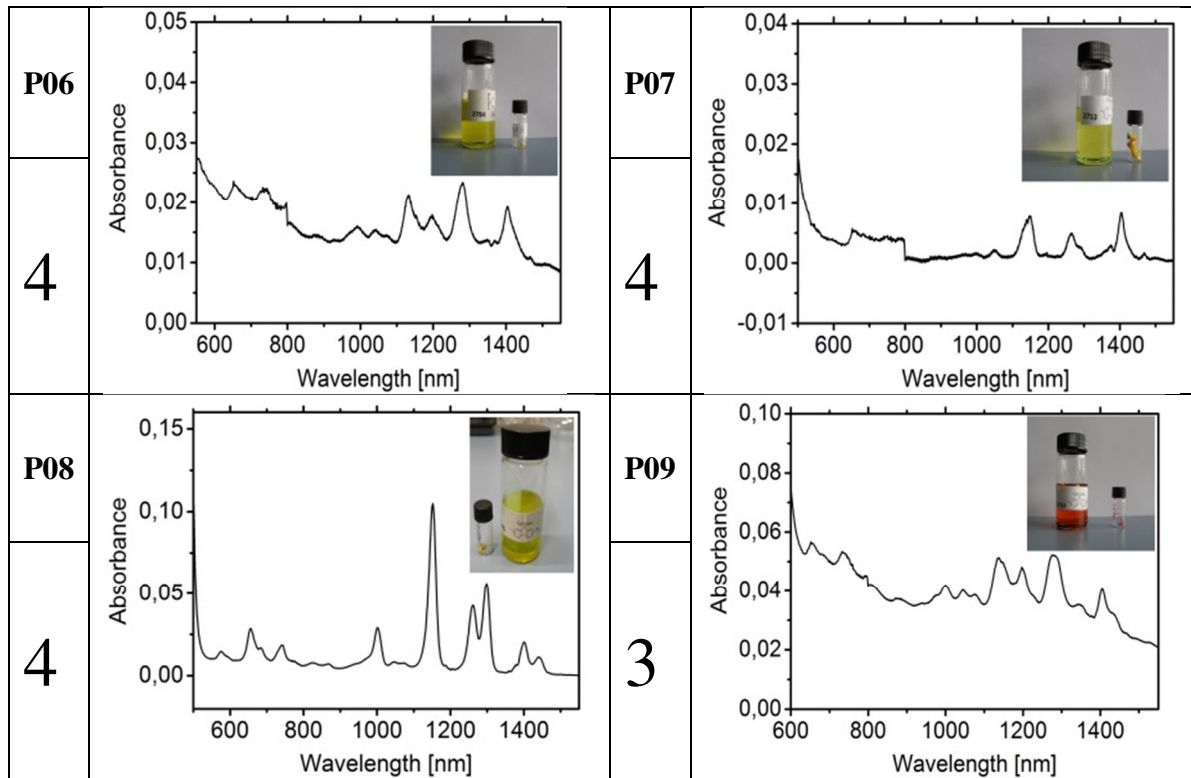
# I. Anhang



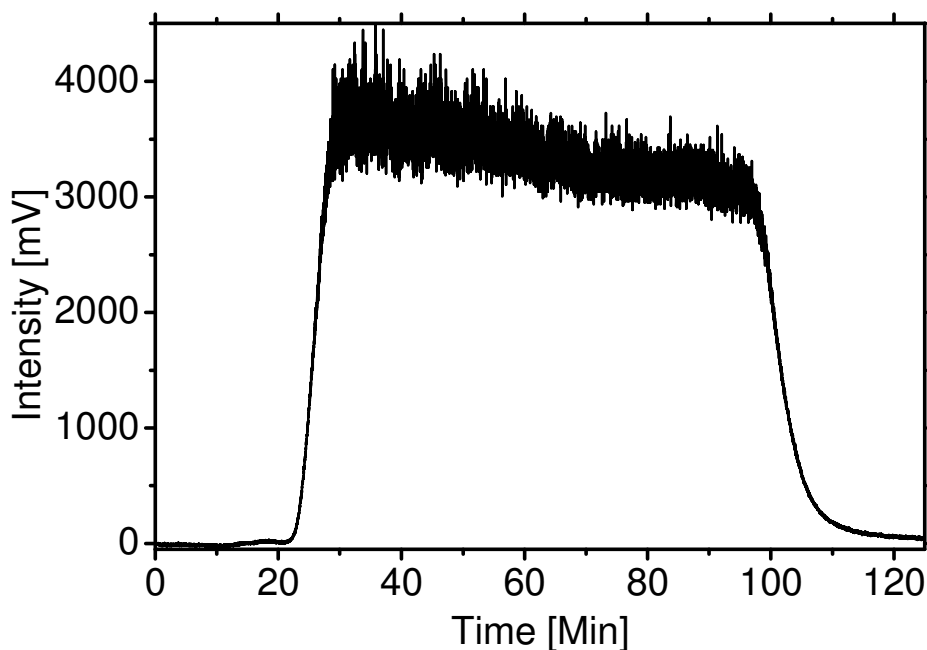
**Abbildung I.1:** UV-Vis-Spektren der mit Ethinyl-Polymeren umwickelten Kohlenstoffnanoröhren inklusive ihrer Kategorie und Fotografien der Polymere und Suspensionen. Die zugehörigen Photolumineszenz-Karten sind in Abbildung 3.9 gezeigt.



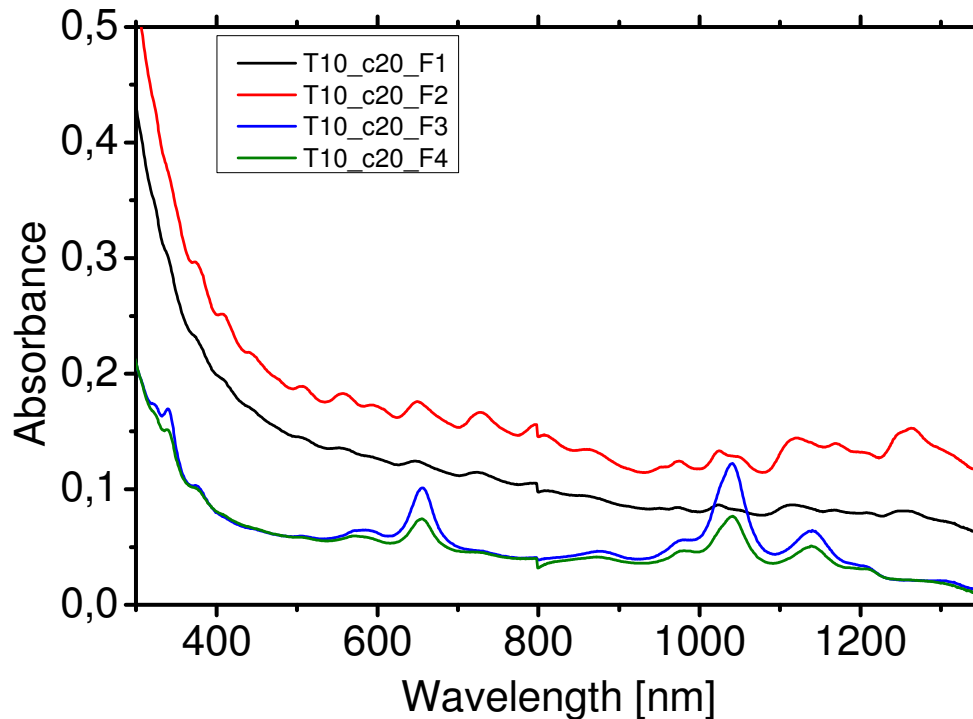
**Abbildung I.2:** Absorptionsspektren der mit Triazolyl-Polymeren ummantelten Nanoröhren mit Zuteilung zur jeweiligen Kategorie und Fotografie der Polymere und der Polymer-SWCNT-Suspensionen. In Abbildung 3.10 sind die passenden Photolumineszenz-Karten aufgeführt.



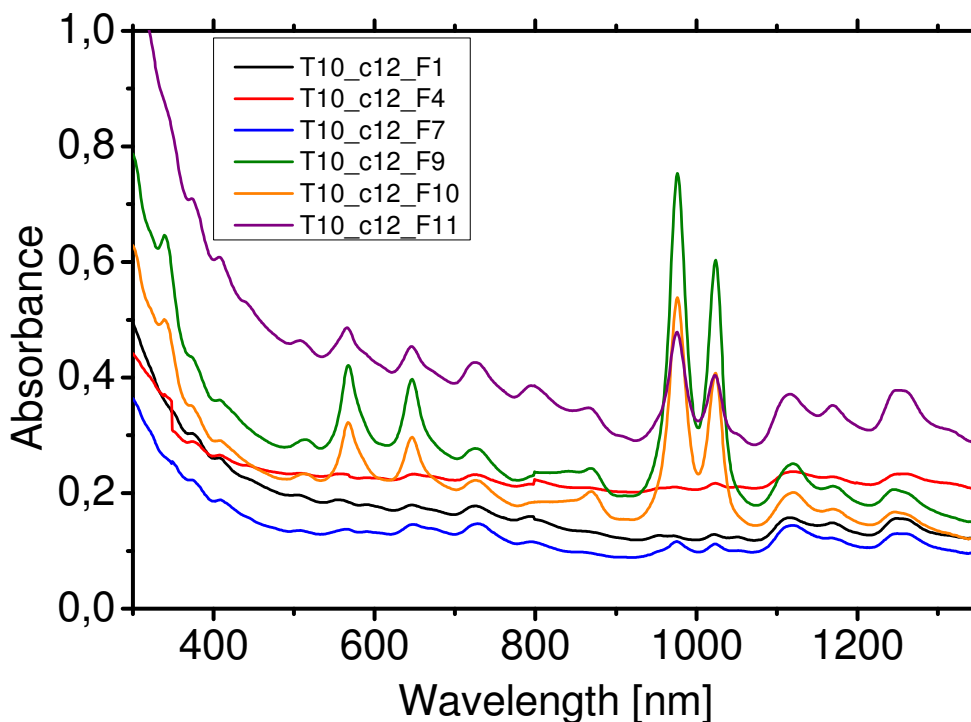
**Abbildung I.3:** : UV-Vis-Spektren der mit Azomethinyl-Polymeren umwickelten SWCNTs inklusive der zugeteilten Kategorie und Fotografien der Polymere und Polymer-SWCNT-Suspensionen. Die zugehörigen PL-Karten finden sich in Abbildung 3.12.



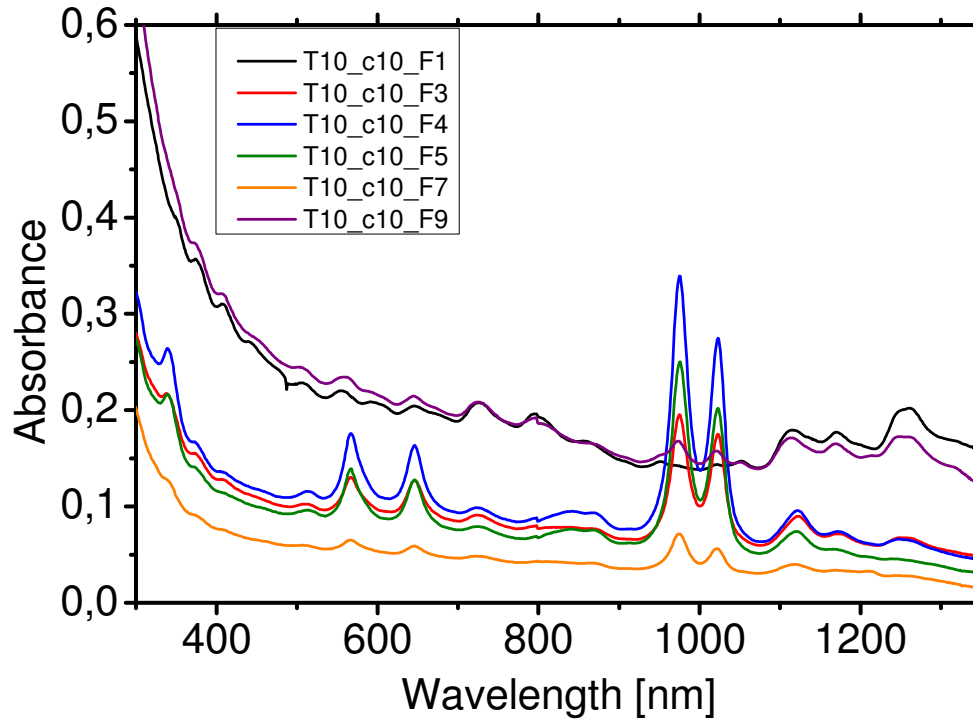
**Abbildung I.4:** Chromatogramm der Aufgabe von 100 mL SDS-SWCNT-Suspension bei einer SDS-Startkonzentration von 2,0 %. Es sind die SWCNTs zu sehen, die bei dieser Tensid-Konzentration direkt von der Säule gespült wurden. Diese wurden gesammelt und erneut bei einer verringerten Konzentration aufgegeben. Der Aufnahmebereich des DAD lag bei diesem Chromatogramm zwischen 350 nm und 500 nm.



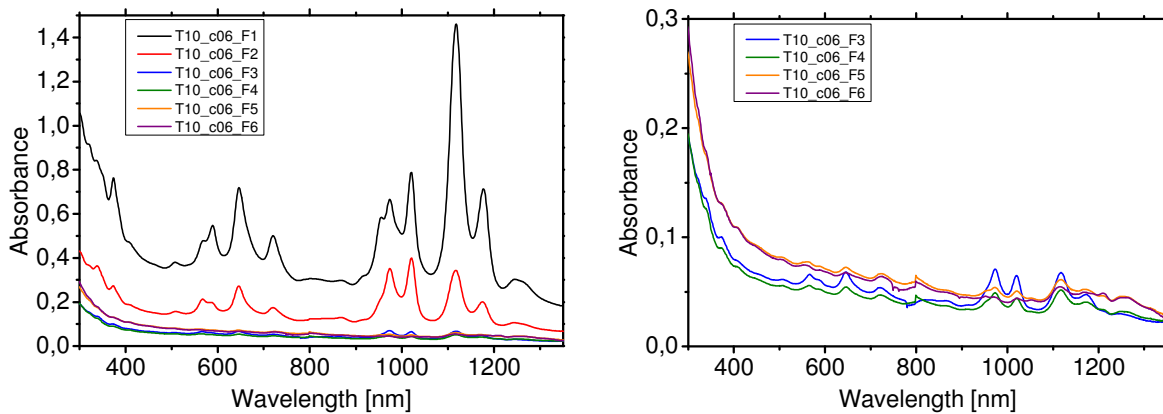
**Abbildung I.5:** Absorptionsspektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C und einer SDS-Startkonzentration von 2,0 % gesammelt wurden. Das passende Chromatogramm (schwarz) ist in Abbildung 4.10 dargestellt.



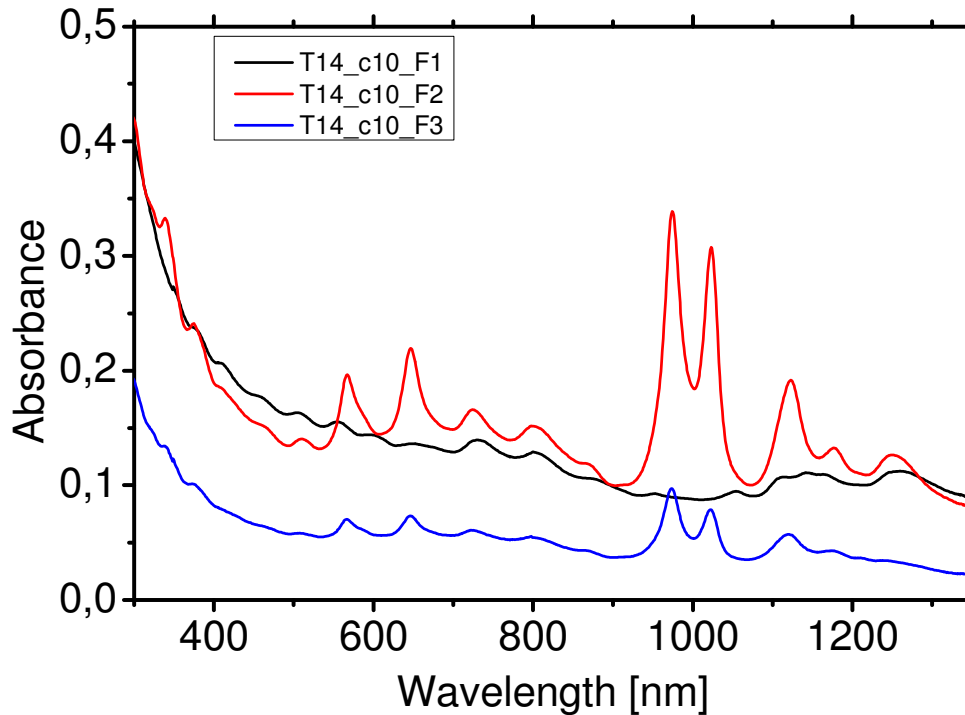
**Abbildung I.6:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C erhalten wurden. Die SDS-Anfangskonzentration lag bei 1,2 %.



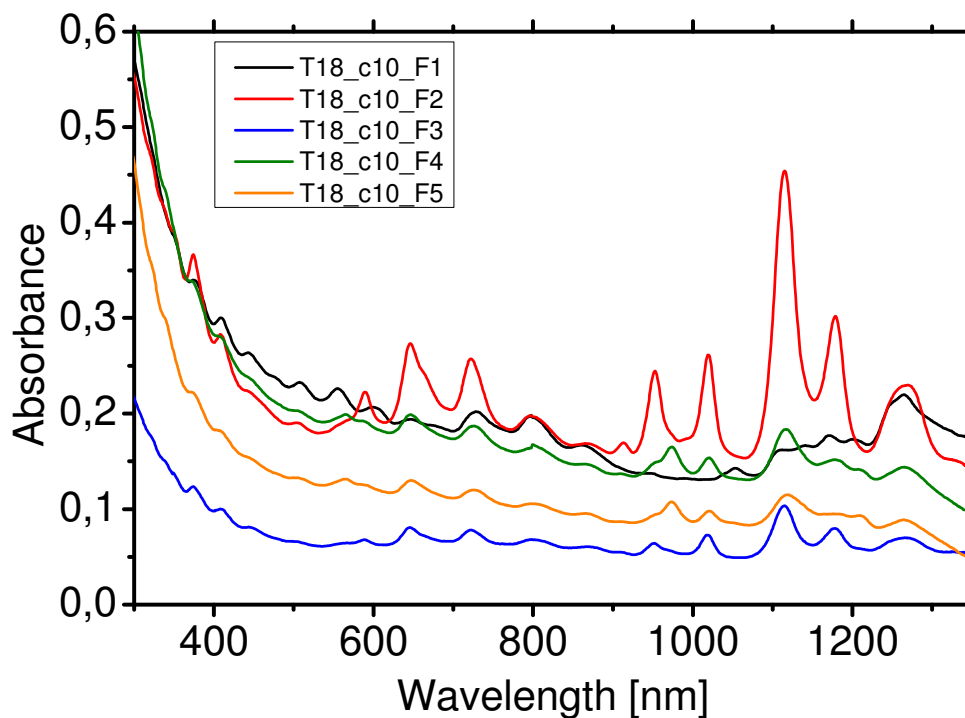
**Abbildung I.7:** Absorptionsspektren von Fraktionen gesammelt während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C und einer SDS-Startkonzentration von 1,0 %. Das zugehörige Chromatogramm (grün) ist in Abbildung 4.10 aufgeführt.



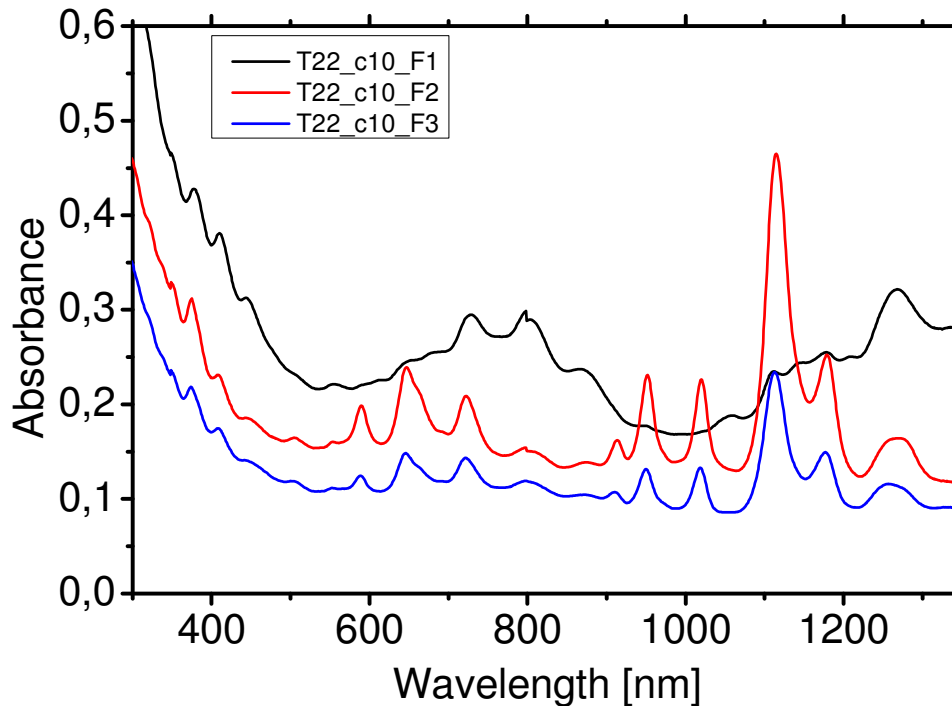
**Abbildung I.8:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten mit 10 °C als Säulentemperatur und 0,6 % SDS-Startkonzentration fraktioniert wurden. Rechts alle Spektren. Links: Zoom in die Spektren, der weniger konzentrierten Fraktionen. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (gelb) gezeigt.



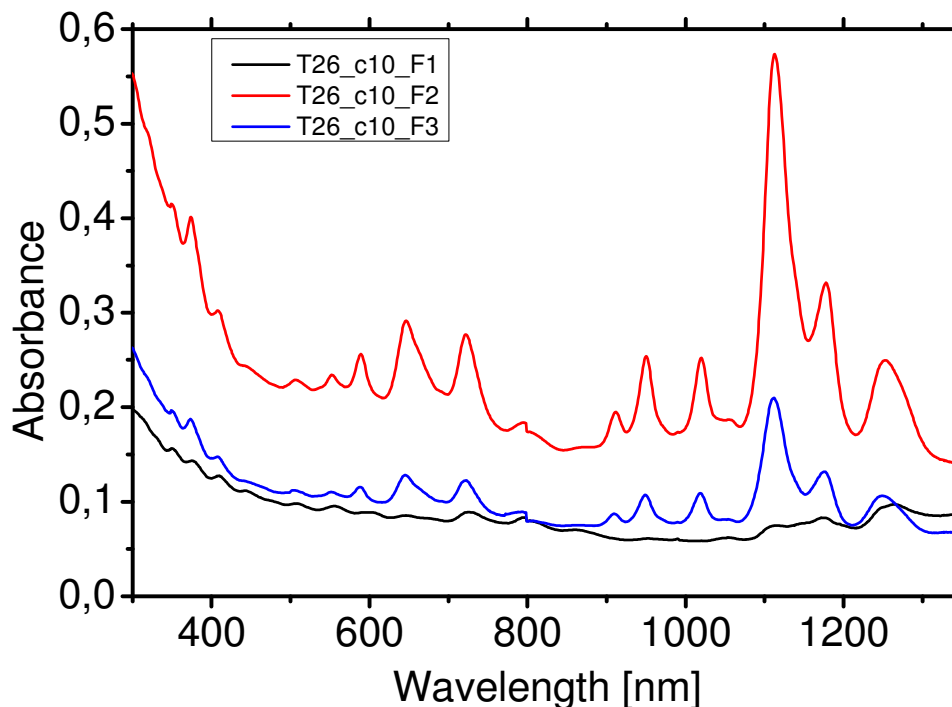
**Abbildung I.9:** Absorptionsspektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 14 °C und einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % gesammelt wurden. Das zugehörige Chromatogramm (rot) findet sich in Abbildung 4.12.



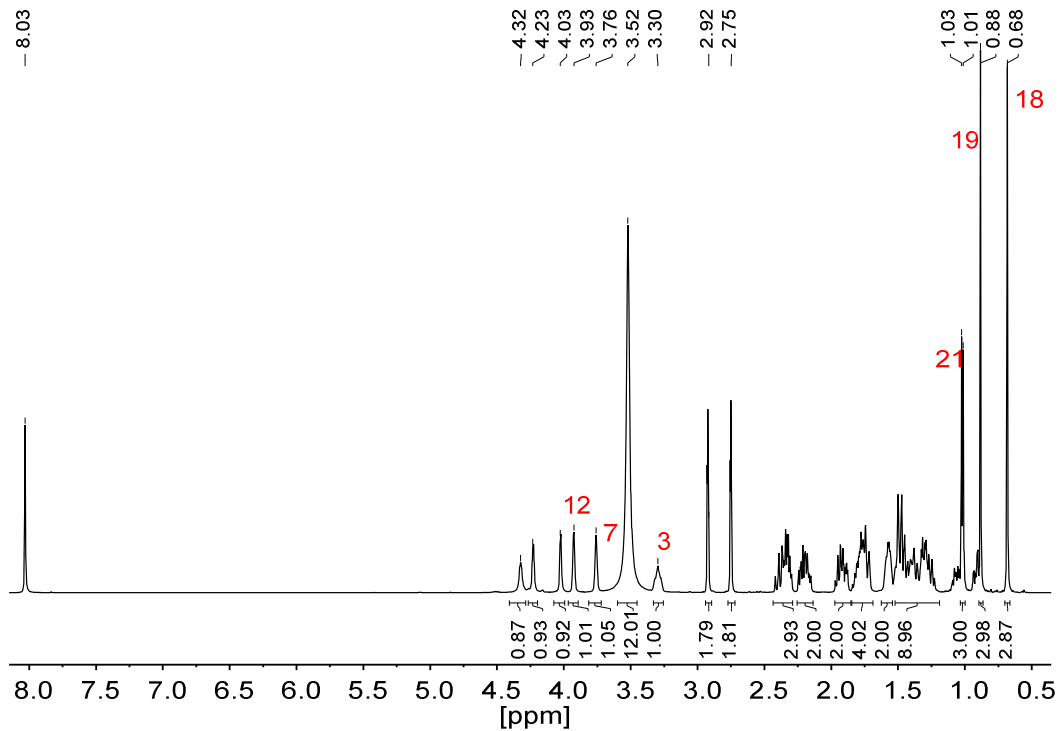
**Abbildung I.10:** Absorptionsspektren von Fraktionen des Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 18 °C. Die SDS-Startkonzentration betrug 1,0 %. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (blau) aufgeführt.



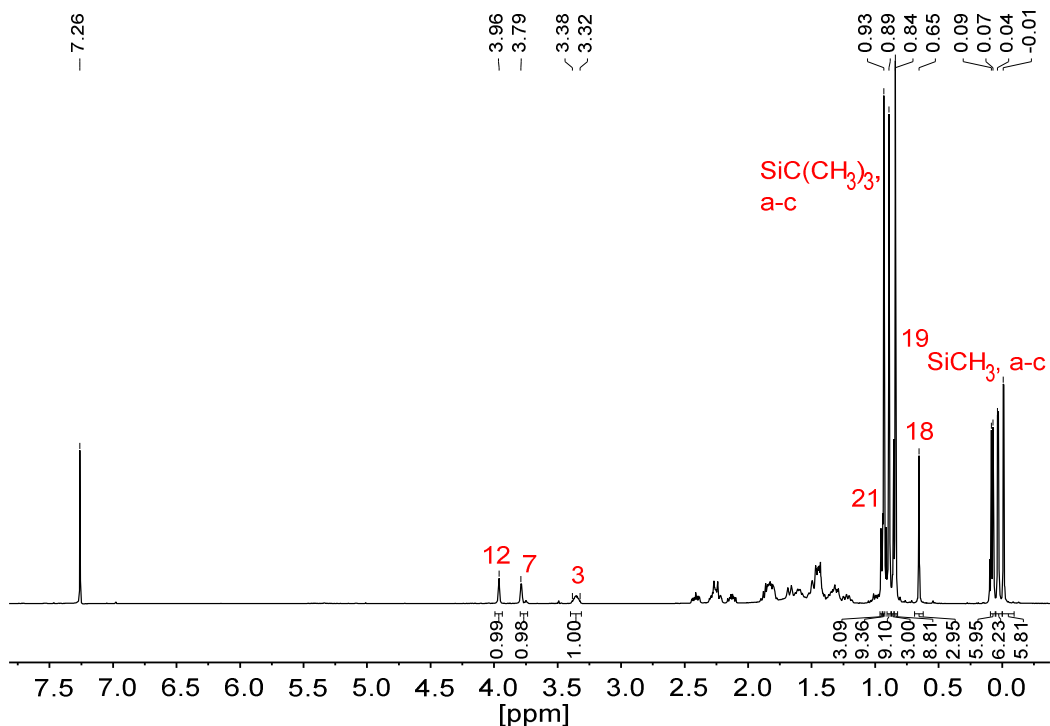
**Abbildung I.11:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei 22 °C Säulentemperatur und einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % erhalten wurden. Das passende Chromatogramm (grün) ist in Abbildung 4.12 zu sehen.



**Abbildung I.12:** Absorptionsspektren von Fraktionen gesammelt während eines Konzentrationsgradienten mit einer Säulentemperatur von 26 °C. Die SDS-Anfangskonzentration betrug 1,0 %. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (gelb) gezeigt.

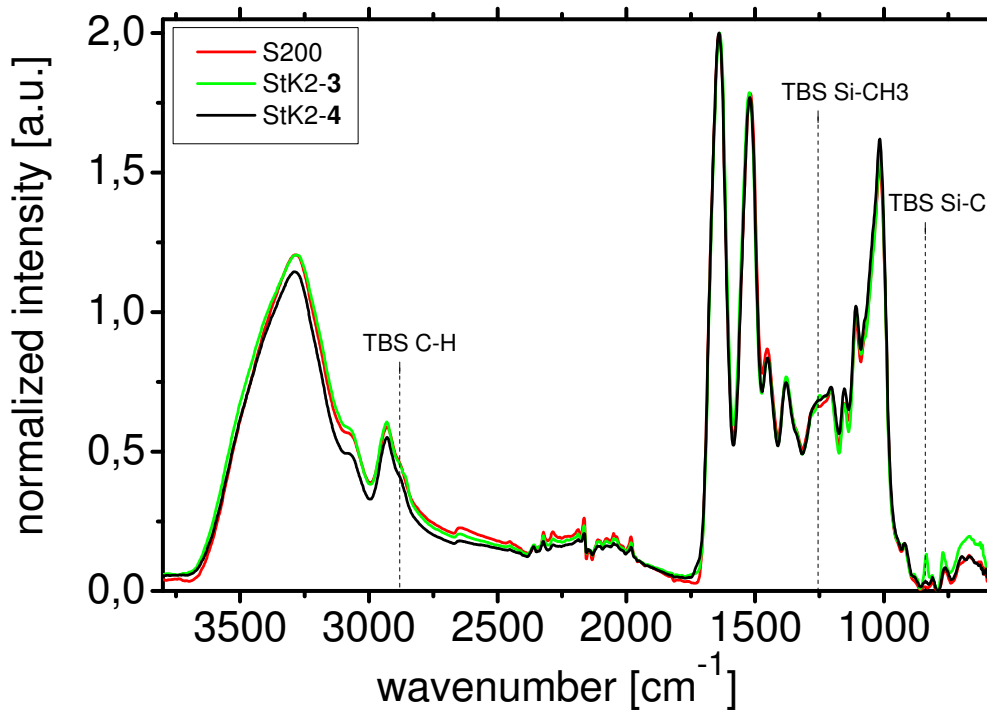


**Abbildung I.13:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, DMF) der Cholsäure inklusive Signal für DMF bei 8,03 ppm. Das Spektrum wurde in deuteriertem DMF aufgenommen, da Cholsäure schlecht in  $\text{CDCl}_3$  löslich ist.

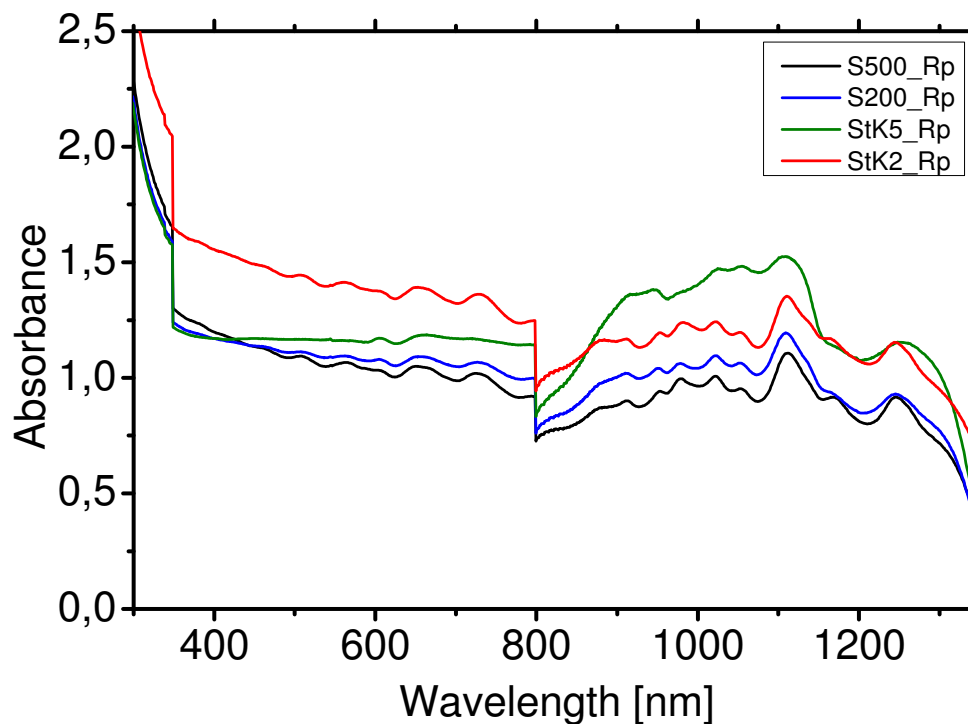


**Abbildung I.14:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der trisilylierten Cholsäure inklusive Signal für  $\text{CDCl}_3$  bei 7,26 ppm. Die Signale zeigen, dass die drei Alkoholgruppen der Gallensäure als TBDMS-Ether geschützt sind. Ein Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet sich in Abbildung 5.11.





**Abbildung I.15:** FTIR-ATR-Spektrum des Sephacryl-Cholsäureesters (geschützt und entschützt) und des reinen Sephacryls S-200 im Vergleich. Die FTIR-ATR-Spektren des großporigen Gels sind in Abbildung 5.15 und in Abbildung 5.17 aufgeführt.



**Abbildung I.16:** Absorptionsspektren der Ausgangssuspensionen (1:7 verdünnt) für die flüssigchromatographischen Experimente mit den unfunktionalisierten und funktionalisierten Gelen.



## II. Abkürzungsverzeichnis

|          |  |
|----------|--|
| FTIR-ATR | abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie |
| Äq       | Äquivalent(e)  |
| a.u.     | willkürliche Einheit(en)   |
| CG       | Grobkörnigkeit   |
| CG-PW    | Grobkörnigkeits-Polymerumwicklung  |
| CG-PWM   | Grobkörnigkeits-Polymerumwicklungsmodell                                     |
| Chol     | Cholsäure  |
| CO       | Kohlenstoffmonoxid   |
| CNT      | Kohlenstoffnanoröhren  |
| CsF      | Cäsiumfluorid  |
| CuAAC    | Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition                                 |
| CVD      | Chemische Gasphasenabscheidung   |
| DA       | Diodenarray  |
| DAD      | Diodenarray-Detektor   |
| DCC      | Dicyclohexylcarbodiimid  |
| DCM      | Dichlormethan  |
| DFT      | Dichtefunktionaltheorie  |
| DMAP     | 4-Dimethylaminopyridin   |
| DMF      | Dimethylformamid   |
| DMP      | 2,6-Dimethylpyridin  |
| DNS      | Desoxyribonucleinsäure   |
| DOF      | 9,9-Dioctylfluoren   |
| EDCI     | <i>N</i> -(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N'</i> -ethylcarbodiimid-Hydrochlorid  |
| ESI      | Elektrospray-Ionisation  |
| ESI-MS   | Elektrosprayionisation-Massenspektrometer                                    |
| GC       | Gaschromatographie   |
| GPC      | Gelpermeationschromatographie  |
| HiPCO    | Hochdruck-Kohlenstoffmonoxid-Disproportionierung                             |
| IR       | Infrarot   |
| LC       | Flüssigchromatographie   |
| LV       | Laserverdampfung   |

## II. Abkürzungsverzeichnis

|          |  |
|----------|--|
| MD       | Moleküldynamik   |
| MHz      | Mega-Hertz   |
| MS       | Massenspektrometer                                     |
| MWCNT    | mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren                      |
| NIR      | Nahinfrarot  |
| NMR      | Kernspinresonanz                                       |
| NT       | Nanoröhre  |
| PFO      | Poly-9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl                       |
| PL       | Photolumineszenz                                       |
| PYP      | 4-(1-Pyrrolidinyl)pyridin                              |
| SChol    | Natriumcholat  |
| SDS      | Natriumdodecylsulfat                                   |
| SDS-Page | SDS-haltige Polyacrylamidgelelektrophorese             |
| SEC      | Größenausschlusschromatographie                        |
| SEM      | Rasterelektronenmikroskopie                            |
| SWCNT    | einwandige Kohlenstoffnanoröhren                       |
| TBDMS    | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe           |
| TBS      | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe           |
| TBSOTf   | <i>tert</i> -Butyldimethylsilyltrifluoromethansulfonat |
| THF      | Tetrahydrofuran  |
| UV       | Ultraviolett   |
| VHS      | van-Hove-Singularitäten                                |
| VIS      | sichtbar   |

## III. Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| <b>Abbildung 2.1:</b> Bienenwabengitter von Graphen mit zugehörigen Gittervektoren: $\alpha_1$ und $\alpha_2$ : Basisvektoren, $c$ : chiraler Vektor, $T$ : Translationsvektor, $\theta$ : chiraler Winkel. Das Beispiel zeigt $c=(4,2)$ , $T=(4,-5)$ und $\theta=40^\circ$ . Die Abbildung ist in Anlehnung an die angegebenen Quellen erstellt. <sup>[10, 15, 16]</sup> .....                | 4  |
| <b>Abbildung 2.2:</b> Klassifizierung von Kohlenstoffnanoröhren. Von links nach rechts: Zick-Zack-, Armsessel- und chirale Kohlenstoffnanoröhre. Die Zick-Zack- und die Armsessel-Nanoröhren sind achiral. Sie besitzen eine Spiegelebene. Die Abbildung ist modifiziert nach den angegebenen Quellen erstellt. <sup>[2, 10, 16]</sup> .....   | 6  |
| <b>Abbildung 2.3:</b> Mögliche Kohlenstoffnanoröhren spezifiziert durch das Indexpaar $(n, m)$ und deren Zuordnung zu metallisch leitenden (orange) oder halbleitenden (weiß) Nanoröhren, abgewandelt nach der aufgeführten Quelle. <sup>[10]</sup> .....  | 7  |
| <b>Abbildung 2.4:</b> Schema von elektronischen Zustandsdichten einer halbleitenden SWCNT. Die vertikalen Pfeile zwischen den van-Hove-Singularitäten des Valenz- (V) und denen des Leitungsbands (C) stehen für intensive, optische Übergänge von Licht, welches entlang der Röhrenachse polarisiert ist. Die Abbildung ist geändert der aufgeführten Quelle entnommen. <sup>[33]</sup> ..... | 8  |
| <b>Abbildung 2.5:</b> Links: Gemessene Wellenlängen der E11- und des E22-Übergänge als Funktion des Durchmessers in einer wässrigen SDS-NT-Suspension. <sup>[36]</sup> Rechts: Übergangsenergien durch die <i>Tight-Binding</i> -Methode als Funktion des Durchmessers berechnet. <sup>[34]</sup> Beide Abbildungen sind in Anlehnung an die angegebenen Quellen erstellt. ....                | 9  |
| <b>Abbildung 2.6:</b> Absorptionsspektrum (links) und Photolumineszenz-Karte (rechts) einer Natriumcholat-SWCNT-Suspension mit verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren. Die $(n, m)$ -Spezies sind den zugehörigen Signalen zugeordnet.....  | 11 |
| <b>Abbildung 2.7:</b> UV-Vis-Spektrum (links) und PL-Karte (rechts) einer SDS-SWCNT-Suspension der $(6, 5)$ -Nanoröhre. Aufgrund des E11- und des E22-Übergang bei einer Wellenlänge von 982 nm und 568 nm kann diese Spezies eindeutig identifiziert werden. <sup>[37]</sup>  | 11 |
| <b>Abbildung 2.8:</b> Skizze des Aufbaus der Laserverdampfungsapparatur, modifiziert nach den angegebenen Quellen. Durch intensive Laserstrahlen (rot) werden Presslinge aus Graphitpulver und feinteiligen Metallen verdampft. Die entstehenden Kohlenstoffnanoröhren werden in einem kälteren Bereich (blau) abgeschieden oder herausgefiltert. <sup>[16, 38]</sup> .....                    | 12 |

**Abbildung 2.9:** Schematischer Aufbau der Apparatur zur Synthese von Kohlenstoffnanoröhren mittels Lichtbogenentladung, abgewandelt nach der aufgeführten Quelle. Als Elektroden (grau) werden Graphitstäbe verwendet. Die Lichtbogen-Methode wird in Heliumatmosphäre (hellblau) betrieben.<sup>[10]</sup> ..... 13

**Abbildung 2.10:** Schematischer Aufbau der chemischen Gasphasenabscheidung in Anlehnung an die aufgeführten Publikationen. Bei dieser Methode werden Kohlenstoffnanoröhren durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an sehr kleinen katalytisch wirkenden Metallteilchen synthetisiert.<sup>[2, 10]</sup> ..... 15

**Abbildung 2.11:** Übersicht über eine mögliche Einteilung chromatographischer Methoden, abgeändert von der angegebenen Quelle. Es kann zwischen der Aufbringung der stationären Phase (planar oder in Säule), der Art der mobilen Phase (gasförmig oder flüssig) und der Trennweise unterschieden werden.<sup>[50]</sup> ..... 17

**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der Adsorptionschromatographie modifiziert nach den aufgeführten Quellen.<sup>[49, 51]</sup> Die stationäre Phase besteht aus polarem Material (rot). Je hydrophiler (größere Rotfärbung) die Moleküle des Stoffgemischs, desto stärker die Adsorption an die stationäre Phase und desto langsamer die Eluierung.<sup>[49, 51]</sup> ..... 18

**Abbildung 2.13:** Umkehrphasen-Chromatographie schematisch dargestellt, abgewandelt nach den angegebenen Quellen. Die ruhende Phase ist apolar (blaugrün) und die mobile polar (rot). Apolare Moleküle (blau und grün) werden stärker adsorbiert und werden daher auch später eluiert.<sup>[49, 51]</sup> ..... 19

**Abbildung 2.14:** Ionenaustausch-Chromatographie in schematischer Darstellung in Anlehnung an die aufgeführte Quelle. Zwischen den ionischen Gruppen der stationären Phase und den gegensätzlich geladenen Gruppen der Probenpartikel treten starke Wechselwirkungen auf. Daher werden diese deutlich später eluiert als ungeladene Teilchen oder Moleküle mit der gleichen Ladung wie die stationäre Phase.<sup>[51]</sup> ..... 20

**Abbildung 2.15:** Schematische Darstellung der Affinitätschromatographie, umgestaltet nach den gegebenen Publikationen. Die Trennung erfolgt durch spezifische biochemische Wechselwirkungen. Ladung und sterischer Aufbau zwischen Probenmolekülen und an die stationäre Phase gebundenen Gruppen müssen zueinander passen.<sup>[49, 51]</sup> ..... 21

**Abbildung 2.16:** Trennverfahren der Größenausschlusschromatographie (SEC) modifiziert nach den aufgeführten Quellen. Je größer die Moleküle im zu separierenden Stoffgemisch, desto schneller werden sie eluiert, da kleinen Teilchen mehr Volumen in der porösen Matrix zur Verfügung steht. Die Probenmoleküle können mit apolaren oder polaren Lösungsmitteln (hellblau) eluiert werden.<sup>[49, 51]</sup> ..... 22

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 2.17:</b> Bestandteile des flüssigchromatographischen Systems als Fotografie (oben) und schematische Zeichnung (unten). 1: Lösungsmittelvorrat, 2: Pumpen, 3: Ventil, 4: Mischkammer, 5: Injektor, 6: Säule, 7: Detektor, 8: Ventil, 9: Abfall, 10: Fraktion, 11: Computer.....  | 24 |
| <b>Abbildung 2.18:</b> Skizze des Aufbaus eines Diodenarray-Detektors, abgeändert nach den aufgeführten Quellen. Polychromatisches Licht strahlt durch eine Fluszzelle, auf ein Gitter, das dieses Licht spektral aufteilt. Der Lichtfächer wird auf das Diodenarray (DA) geleitet. <sup>[49, 50]</sup>   | 25 |
| <b>Abbildung 2.19:</b> Chromatogramm und die zugehörigen Kenngrößen, in Anlehnung an Quelle <sup>[49]</sup> erstellt:.....  | 27 |
| <b>Abbildung 2.20:</b> Peakformen, die in einem Chromatogramm auftreten können, abgeändert nach den angegebenen Quellen. Im idealen Fall ist der Peak eine symmetrische Gauß-Kurve (mitte). Verläuft die Vorderseite flacher, wird dies Fronting genannt (links). Bei einer abgeflachten Rückseite, wird von Tailing gesprochen (rechts). <sup>[49, 50]</sup> ..... | 28 |
| <b>Abbildung 3.1:</b> Schematische Reaktionsgleichung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition. Bei dieser Variante bildet sich fast vollständig das 1,4-Regioisomer von 1,2,3-Triazolen. <sup>[69, 72]</sup> Die Nummerierung der Atome im Triazolring ist rot markiert. ....  | 31 |
| <b>Abbildung 3.2:</b> Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zur Synthese der 1,2,3-Triazol-Polymere am Beispiel des Copolymers aus den Gruppen 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl und Biphenyl. Das Kupfer(I)-Intermediat wird durch die Reduktion von Kupfersulfat durch Natriumascorbat gebildet. <sup>[68]</sup> .....  | 31 |
| <b>Abbildung 3.3:</b> Skizzierter Mechanismus der Aza-Wittig-Reaktion. Über ein Phosphazenen-Intermediat entstehen Moleküle mit Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. <sup>[76, 77]</sup> .....   | 32 |
| <b>Abbildung 3.4:</b> Reaktionsgleichung der Aza-Wittig-Synthese der Azomethinyl-Polymere am Beispiel des Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Bausteinen. <sup>[68]</sup> .....  | 32 |
| <b>Abbildung 3.5:</b> Schematische Darstellung der Sonogashira-Reaktion. Endständige Alkine werden mit Aryl-, Heteroaryl- oder Vinyl-Verbindungen unter Palladium-Kupfer-Katalyse und Zugabe einer Base gekuppelt. <sup>[79, 80]</sup> .....  | 33 |
| <b>Abbildung 3.6:</b> Synthese der Ethinyl-Polymere durch die Sonogashira-Kreuzkupplung exemplarisch gezeigt an der Darstellung des Copolymers aus 9,9-Dioctylfluoren-2,7-yl- und Biphenyl-Gruppen. <sup>[68]</sup> .....   | 33 |
| <b>Abbildung 3.7:</b> Synthese-Bausteine für die untersuchten Polymere. 9,9-Dioctylfluoren wurde mit sich selbst, Biphenyl-, Stilben- oder Azobenzyl-Gruppen über die in Abbildung 3.8 gezeigten Verknüpfungen verbunden. <sup>[68]</sup> .....   | 34 |

- Abbildung 3.8:** Verknüpfungsarten der verwendeten Polymere. Es wurden Triazolyl-, Azomethinyl- und Ethinyl-Polymere durch die CuAAC-, die Aza-Wittig- und die Sonogashira-Reaktionen dargestellt. 9,9-Dioctylfluoren (DOF) ist als Baustein in allen Polymeren zu finden. Der zweite Baustein (R) kann eine weitere Dioctylfluorenyl-, eine Biphenyl-, eine Stilben- oder eine Azobenzyl-Gruppe sein.<sup>[68]</sup> ..... 34
- Abbildung 3.9:** Photolumineszenz-Karten der mit Ethinyl-Polymeren umwickelten Kohlenstoffnanoröhren. Die Polymere dieser Verknüpfungsart weisen keine oder nur geringe Löslichkeit von SWCNTs auf.<sup>[68]</sup> ..... 37
- Abbildung 3.10:** Photolumineszenz-Karten der mit Triazolyl-Polymeren umgebenen SWCNTs. Die zu dieser Gruppe gehörigen Polymere zeigen sehr unterschiedliche Dispergierfähigkeiten. Jeder Kategorie (rechts unter der PL-Karte) kann mindestens eines der Polymere zugeordnet werden. .... 39
- Abbildung 3.11:** Winkel-Durchmesser-Diagramm der Polymere (**P04** und **P05**), die eine hohe Löslichkeit von Kohlenstoffnanoröhren besitzen. Die Intensitäten der Photolumineszenz-Spektren entsprechen den Durchmessern der schwarzen Kreise..... 40
- Abbildung 3.12:** Photolumineszenz-Karten der mit Azomethinyl-Polymeren umwickelten SWCNTs. Die Polymere dieser Gruppe weisen die höchste Löslichkeit und Selektivität von Kohlenstoffnanoröhren auf. **P07** und **P08** sind selektiv für die (7, 6)-Nanoröhre, **P06** für den (8, 7)-Typ. .... 41
- Abbildung 3.13:** Winkel-Durchmesser-Diagramm der Azomethinyl-Polymere. Alle Polymere dieser Gruppe zeigen eine hohe Dispergierfähigkeit von SWCNTs. Die Kreisdurchmesser entsprechen den Intensitäten aus den PL-Spektren. .... 42
- Abbildung 3.14:** Als Näherung wird die Kohlenstoffnanoröhre durch einen Zylinder mit einem effektiven Durchmesser  $D_{eff}$  ersetzt. Dieser Durchmesser ist die Summe des Kohlenstoffnanoröhren-Durchmessers  $D_{NT}$  und des effektiven van-der-Waals-Abstands  $d_{vdW}$  zwischen Polymer und SWCNT.<sup>[87, 94]</sup> ..... 44
- Abbildung 3.15:** Die Ersetzung von Polymeren durch theoretische Bausteine. Im ersten Schritt wird die Geometrie des Polymers festgesetzt. Im zweiten Schritt werden die Achsen und Gelenke bestimmt. Im letzten Schritt entstehen die Bausteine für die Darstellung der Polymere. Es verbleiben zwei Freiheitsgrade: die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ .<sup>[87]</sup> ..... 45
- Abbildung 3.16:** Die Polymere **P04** und **P07**: molekulare Strukturen und zugehörige CG-Bausteine. Ein Baustein besteht aus zwei Scheiben, die über rotierbare Einfachbindungen verbunden sind. Jeder Baustein ist zur Unterscheidung in einer anderen Farbe eingefärbt.<sup>[68]</sup> 46



**Abbildung 3.17:** Histogramme der Selektivitäten für Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen Durchmessern der Polymere **P04** und **P07**. Die Selektivitäten sind nach der Menge der vorkommenden (n, m)-Typen in einer wässrigen HiPCO-Suspension mit Natriumcholat gewichtet.<sup>[68]</sup> ..... 47

**Abbildung 4.1:** Mikroskopische Aufnahme der Mikrokugeln, aus denen das Sephacryl-Gel besteht (200-fache Vergrößerung). Links das kleinporigere S-200, rechts das großporigere S-500. Das Gel mit den kleineren Poren ist durchschnittlich um etwa 10 µm kleiner als das mit den größeren Poren. .... 53

**Abbildung 4.2:** Aufbau des Sephacryl-Gels. Das Gel besteht aus Allyl-Dextran, das mit N,N'-Methylen-Bisacrylamid kovalent vernetzt ist. Die Porosität des Gels wird durch den Dextran-Anteil festgelegt.<sup>[51]</sup> ..... 54

**Abbildung 4.3:** Struktur von Dextran, links in der Haworth-Formel und rechts in der Konformationsformel dargestellt. Dextran besteht aus Glucose-Einheiten, die  $\alpha$ -1,6-;  $\alpha$ -1,4.;  $\alpha$ -1,3- und  $\alpha$ -1,2-verknüpft sind. Zur Übersicht sind die Kohlenstoffatome in beiden Formeln rot nummeriert.<sup>[105, 106]</sup> ..... 55

**Abbildung 4.4:** Natriumdodecylsulfat, das Natriumsalz des Monoesters von Schwefelsäure und Dodecanol.<sup>[107]</sup> ..... 56

**Abbildung 4.5:** Die vier wichtigsten Gallensäuren: Chol-, Desoxychol-, Chenodesoxychol- und Lithocholsäure. Alle gezeigten Gallensäuren sind Hydroxyderivate der in der Natur noch nicht gefundenen Cholansäure.<sup>[105, 114]</sup> ..... 57

**Abbildung 4.6:** Verlauf der Lösungsmittelzusammensetzung während der Experimente mit Konzentrations- und Temperaturkontrolle. Pumpe A fördert die Lösung mit niedriger SDS-Anfangskonzentration, Pumpe B eine 5,0 %ige SDS-Lösung. Die Lösungsmittelzusammensetzung wurde bei jeder Konzentration und jeder Temperatur in dieser Art durchlaufen. .... 58

**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung des Trennverlaufs mit Hilfe konzentrationskontrollierter Flüssigchromatographie. Die SWCNT-SDS-Startsuspension wurde bei einer Tensid-Konzentration von 2,0% aufgegeben. Die durchlaufenden Kohlenstoffnanoröhren wurden gesammelt, verdünnt und erneut aufgegeben. Die Kohlenstoffnanoröhren, die mit dem Gel wechselwirkten, wurden mit einem Tensid-Gradienten von der Säule eluiert. Die Farben sind nur symbolisch für verschiedene Fraktionen gewählt und repräsentieren nicht die wirkliche Färbung der gesammelten Fraktionen. Die Säulentemperatur wurde während der kompletten, konzentrationskontrollierten Experimentserie bei einer konstanten Temperatur gehalten. .... 60

- Abbildung 4.8:** Chromatogramm während der konzentrationskontrollierten Flüssigchromatographie bei 10 °C Säulentemperatur und 1,4 % SDS-Startkonzentration aufgenommen. Das Chromatogramm zeigt mehrere Peaks, was auf eine SWCNT-Separation hindeutet. .... 61
- Abbildung 4.9:** Absorptionsspektren der Fraktionen, die während der Aufzeichnung des Chromatogramms in Abbildung 4.8 gesammelt wurden. In Fraktion F2, die während des ersten Peaks im Chromatogramm gewonnen wurde, sind hauptsächlich metallische und stark gebündelte Kohlenstoffnanoröhren enthalten. In den Fraktionen (F4-F9), die bei den späteren Peaks gesammelt wurden, sind vermehrt halbleitende SWCNTs beinhaltet. .... 62
- Abbildung 4.10:** Chromatogramme einer konzentrationskontrollierten Experimentserie bei einer konstanten Säulentemperatur von 10 °C. Alle Chromatogramme weisen einen Peak für metallische (bei etwa 15 min) und mindestens einen Peak für halbleitende Kohlenstoffnanoröhren auf. Einzige Ausnahme bildet das gelbe Chromatogramm, das bei einer SDS-Startkonzentration von 0,6 % gewonnen wurde. Dieses zeigt einen deutlichen Peak für die halbleitenden Kohlenstoffzylinder, aber keinen der metallischen und stark gebündelten. .... 63
- Abbildung 4.11:** Exemplarische UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während der konzentrationskontrollierten Experimente bei verschiedenen SDS-Anfangskonzentrationen erhalten wurden. Die Säulentemperatur bei dieser Experimentreihe lag bei 10 °C. Die Farben entsprechen denen der Chromatogramme in Abbildung 4.10. .... 64
- Abbildung 4.12:** Vergleich von Chromatogrammen, die während verschiedener, konzentrationskontrollierter Experimentserien bei unterschiedlichen Säulentemperaturen aufgezeichnet wurden. Die SDS-Startkonzentration betrug 1,0 % bei den aufgeführten Chromatogrammen. .... 65
- Abbildung 4.13:** Absorptionsspektren exemplarisch ausgewählter Fraktionen, die während der jeweiligen konzentrationskontrollierten Experimente gesammelt wurden. Die konzentrationskontrollierten Experimentserien der flüssigchromatographischen Separation wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Farben sind entsprechend der Chromatogramme gewählt. .... 66
- Abbildung 4.14:** Ablauf der temperaturkontrollierten Flüssigchromatographie. Die direkt durchgeflossenen Kohlenstoffnanoröhren wurden gesammelt und erneut auf eine Säule mit höherer Temperatur gegeben. Die Farben stellen keinen Anspruch auf Färbung der gesammelten Fraktionen oder Färbung des Säulenmaterials dar. Sie dienen nur zur Verdeutlichung von unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Fraktionen. .... 71

- Abbildung 4.15:** Chromatogramme einer temperaturkontrollierten Experimentreihe, der bei einer SDS-Anfangskonzentration von 1,0 % aufgenommen wurde. Die Säulentemperatur wurde im Laufe des Gradienten von 10 °C auf 26 °C erhöht. Der sukzessive Temperaturanstieg betrug jeweils 4 °C. .... 72
- Abbildung 4.16:** UV-Vis-Spektren exemplarischer Fraktionen, die bei verschiedenen Säulentemperaturen während der temperaturkontrollierten Flüssigchromatographie erhalten wurden. Die Farben der Spektren entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme in Abbildung 4.15. .... 73
- Abbildung 4.17:** Absorptionsspektren von Fraktionen der temperaturkontrollierten, chromatographischen Trennung von Kohlenstoffnanoröhren bei 10 °C Säulentemperatur und 1,0 %iger SDS-Startkonzentration. Das zugehörige Chromatogramm (schwarz) ist in Abbildung 4.15 aufgezeigt. Die Fraktion der metallischen und stark gebündelten SWCNTs wurde während des ersten Peaks gesammelt, die exemplarische Fraktion der halbleitenden SWCNTs während einer der späteren Peaks. .... 74
- Abbildung 5.1:** Photolumineszenz-Karte einer Kohlenstoffnanoröhren-Natriumcholat-Suspension in Wasser. Bei den Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um HiPCO-Röhren. Nahezu alle (n, m)-Spezies, die in diesem Material vorkommen, sind gelöst. .... 80
- Abbildung 5.2:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Veresterung. Eine Carbonsäure reagiert in einer Gleichgewichtsreaktion mit einem Alkohol zu dem entsprechenden Ester und Wasser. Die Rückreaktion wird als Verseifung bezeichnet.<sup>[105]</sup> .... 81
- Abbildung 5.3:** Der Steglich-Mechanismus. Die Carbonsäure reagiert mit DCC zu einem O-Acylisoharnstoff, welcher von dem zugegebenen Alkohol angegriffen wird. Als Endprodukte entstehen Dicyclohexylharnstoff und der Carbonsäureester.<sup>[124, 126]</sup> .... 81
- Abbildung 5.4:** Variante der Steglich-Veresterung mit EDCI. Der Mechanismus verläuft analog zur Aktivierung mit DCC. Der Vorteil an der Verwendung von EDCI liegt an der Wasserlöslichkeit des entstehenden Harnstoffs. .... 82
- Abbildung 5.5:** Schematische Reaktionsgleichung zur Schützung und Entschützung eines Alkohols als Ether. Der Alkohol wird mit einem tertiären Halogenalkan zu dem entsprechenden Ether umgesetzt. Die Abspaltung erfolgt durch Hydrolyse mit einer Säure.<sup>[109]</sup> .... 83
- Abbildung 5.6:** Typische Vertreter für Silylschutzgruppen. Von links nach rechts: Trimethylsilyl-, Triethylsilyl-, *tert*-Butyldimethylsilyl- und Triisopropylsilyl-Schutzgruppe. Je größer die Substituenten gewählt werden, desto stabiler ist die Schutzgruppe. .... 84

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 5.7:</b> Schützung der drei OH-Gruppen der Cholsäure. Die Gruppen wurden als TBDMS-Ether geschützt. ....   | 86 |
| <b>Abbildung 5.8:</b> Teilschritt 2 der ersten Stufe. Die TBDMS-geschützte Säuregruppe wurde unter Zusatz von Kaliumcarbonat entschützt. ....   | 86 |
| <b>Abbildung 5.9:</b> Trisilylierte Cholsäure ( <b>2</b> ) mit Nummerierung der Kohlenstoffatome und Benennung der Siliciumatome zur Identifizierung der Signale im NMR-Spektrum. ....  | 87 |
| <b>Abbildung 5.10:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) der vierfach TBDMS-geschützten Cholsäure. Neben den drei OH-Gruppen ist auch die Carboxylgruppe mit einer <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe versehen. ....   | 87 |
| <b>Abbildung 5.11:</b> $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) der trisilylierten Cholsäure. Die Signale zeigen, dass die Säuregruppe entschützt wurde, aber die drei Alkoholgruppen der Gallensäure weiterhin als TBDMS-Ether geschützt sind. ....  | 88 |
| <b>Abbildung 5.12:</b> Massenspektrum der dreifach geschützten Cholsäure. Die schwarze Kurve ist das gemessene Spektrum, die rote entspricht dem theoretisch berechneten Massenspektrum des Monomers und die grüne des berechneten Dimers. ....   | 90 |
| <b>Abbildung 5.13:</b> Mikroskopische Aufnahmen des funktionalisierten Gels mit 50-facher Vergrößerung. Links mit einem Magnetrührer gerührt und rechts auf einem Schüttler geschüttelt. Die Durchmischung durch Rühren führt zur Zerstörung der Mikrokugel des Gels, während sie beim Schütteln erhalten bleiben. .... | 91 |
| <b>Abbildung 5.14:</b> Veresterung von Sephacryl mit TBDMS-geschützter Cholsäure <b>2</b> zu Ester <b>3</b> . ....  | 92 |
| <b>Abbildung 5.15:</b> FTIR-ATR-Spektrum des geschützten Sephacryl-Cholsäureesters (grün, StK5-3) und des reinen Sephacryls S-500 (rot, S-500) im Vergleich. ....   | 92 |
| <b>Abbildung 5.16:</b> Entschützung der OH-Gruppen des Sephacryl-Cholsäureesters ( <b>3</b> ). Die TBDMS-Gruppe wurde unter Zugabe von Cäsiumfluorid abgetrennt. Als Resultat wurde Verbindung <b>4</b> erhalten. ....  | 93 |
| <b>Abbildung 5.17:</b> FTIR-ATR-Spektrum des geschützten (grün, StK5-3) und des entschützten Sephacryl-Cholsäureester (schwarz, StK5-4). ....   | 94 |
| <b>Abbildung 5.18:</b> Gradient der Pumpen A und B. Pumpe A förderte eine wässrige SDS-Lösung mit der festgelegten Startkonzentration Pumpe B eine 5,0 %ige SDS-Lösung. ....  | 95 |
| <b>Abbildung 5.19:</b> Chromatogramm mit Positionen der gesammelten Fraktionen. Die Aufteilung der Fraktionen erfolgte in 3 mL Schritten bei Auftreten eines Peaks. Das exemplarisch gezeigte Chromatogramm wurde bei 1,0 % SDS-Konzentration und 10 °C Säulentemperatur erhalten. ....                                 | 96 |

- Abbildung 5.20:** Chromatogramme des großporigeren Sephacryl-Gels S-500 (schwarz) und des kleinporigeren S-200 (blau), welche bei einer Anfangskonzentration von 1,0 % SDS und einer Temperatur von 18 °C erhalten wurden. .... 97
- Abbildung 5.21:** UV-Vis-Spektren einzelner Fraktionen, die zu den Chromatogrammen der Experimente mit einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % und einer Temperatur von 18 °C gehören. Die schwarze und graue Kurve sind Spektren des großporigeren Sephacryl-Gels S-500 und die blaue Kurve und die lila Kurven sind Spektren des kleinporigeren S-200. .... 98
- Abbildung 5.22:** Chromatogramm des unveränderten S-500 (schwarz + grau) und des funktionalisierten Gels StK5 (grün) im Vergleich. Es ist ein Vergleich von Experimenten bei jeweils zwei Temperaturen dargestellt. Die dunkleren Chromatogramme wurden bei 26 °C und die helleren bei 8 °C aufgezeichnet. .... 100
- Abbildung 5.23:** Exemplarische UV-Vis-Spektren zu den oben gezeigten Chromatogrammen zum Temperatureinfluss (Abbildung 5.22). Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme. .... 101
- Abbildung 5.24:** Chromatogramme des unveränderten S-500 (schwarz + grau) und des funktionalisierten Gels StK5 (grün) im Vergleich. Verglichen werden Chromatogramme, die jeweils bei zwei unterschiedlichen SDS-Anfangskonzentrationen aufgenommen wurden. Die dunkleren wurden bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 %, die helleren bei einer von 0,5 % aufgezeichnet. .... 102
- Abbildung 5.25:** Absorptionsspektren der großporigen Gele im Vergleich des Konzentrationseinflusses. Die Spektrenfarben entsprechen den Farben der Chromatogramme. Die Spektren bestätigen die Ergebnisse aus den Chromatogrammen. .... 103
- Abbildung 5.26:** Chromatogramme des unveränderten S-200 (blau) und des funktionalisierten StK2 (rot + orange) im Vergleich. Das dunkelblaue und rote Chromatogramm wurden bei einer Säulentemperatur von 26 °C erhalten. Das hellblaue und orange bei 8 °C. Bei allen lag die SDS-Startkonzentration bei 1,0 %. .... 104
- Abbildung 5.27:** Absorptionsspektren der kleinporigen Gele, das unveränderte S-200 und das funktionalisierte StK2 unter Einfluss der Temperatur bei Experimenten der Flüssigchromatographie. Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme aus Abbildung 5.26. .... 105
- Abbildung 5.28:** Vergleich der Chromatogramme der kleinporigen Gele. Die Chromatogramme des unveränderten S-200 sind blau, die des funktionalisierten Gels StK2 sind rot/orange. Die Chromatogramme wurden bei einer Temperatur von 18 °C und bei zwei verschiedenen SDS-Startkonzentrationen aufgenommen. Die dunkelblaue und rote Kurve

wurden bei einer Startkonzentration von 1,0 % und die anderen zwei bei einer von 0,5 % erhalten..... 106

**Abbildung 5.29:** Absorptionsspektren der kleinporigen Gele bei unterschiedlichen SDS-Startkonzentrationen. Das rote (1,0 %) und das orange (0,5 %) Spektrum sind die des chemisch veränderten Gels StK2 und die blauen Spektren des unfunktionalisierten Gels S-200 (dunkelblau 1,0 % SDS und hellblau 0,5 % SDS). Die Farben entsprechen denen der zugehörigen Chromatogramme aus Abbildung 5.28..... 107

**Abbildung 5.30:** Vergleich der beiden funktionalisierten Gele StK2 (rot + orange) und StK5 (grün). Links: Die Chromatogramme wurden bei einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % aufgenommen. Die helleren wurden bei einer Säulentemperatur von 8 °C, dunkleren von 26 °C erhalten. Rechts: Die Chromatogramme wurden jeweils bei einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen. Die Anfangskonzentration des SDS lag bei dem roten und dunkelgrünen Chromatogramm bei 1,0 %, bei den anderen beiden bei 0,5 %..... 109

**Abbildung 5.31:** Vergleich der Intensitäten der Chromatogramme der verschiedenen Gele: links die der großporigen Gel, rechts die der kleinporigen Gele. Die dunklen Chromatogramme wurden bei einer SDS-Konzentration von 1,0 % und die hellen bei einer Konzentration von 0,5 % dokumentiert. Alle Chromatogramme wurden bei einer Säulentemperatur von 18 °C aufgenommen..... 110

**Abbildung 5.32:** Chromatogramme von Natriumcholat-Proben aufgenommen bei einer Temperatur von 18 °C und unterschiedlichen Natriumcholat-Startkonzentrationen..... 111

**Abbildung 5.33:** Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der vier verwendeten Gele für die (n, m)-Trennung von Kohlenstoffnanoröhren. a) S-200, b) S-500, c) StK2 und d) StK5. Die Vergrößerungen wurden so gewählt, dass mehrere Kugeln vollständig zu sehen sind... 113

**Abbildung 5.34:** Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop der Oberflächen bzw. der Poren der Mikrokugeln der vier verwendeten Gele a) S-200, b) S-500, c) StK2 und d) StK5..... 114

**Abbildung I.1:** UV-Vis-Spektren der mit Ethinyl-Polymeren umwickelten Kohlenstoffnanoröhren inklusive ihrer Kategorie und Fotografien der Polymere und Suspensionen. Die zugehörigen Photolumineszenz-Karten sind in Abbildung 3.9 gezeigt. . 129

**Abbildung I.2:** Absorptionsspektren der mit Triazolyl-Polymeren ummantelten Nanoröhren mit Zuteilung zur jeweiligen Kategorie und Fotografie der Polymere und der Polymer-SWCNT-Suspensionen. In Abbildung 3.10 sind die passenden Photolumineszenz-Karten aufgeführt. .... 130

**Abbildung I.3:** : UV-Vis-Spektren der mit Azomethinyl-Polymeren umwickelten SWCNTs inklusive der zugeteilten Kategorie und Fotografien der Polymere und Polymer-SWCNT-Suspensionen. Die zugehörigen PL-Karten finden sich in Abbildung 3.12..... 131

**Abbildung I.4:** Chromatogramm der Aufgabe von 100 mL SDS-SWCNT-Suspension bei einer SDS-Startkonzentration von 2,0 %. Es sind die SWCNTs zu sehen, die bei dieser Tensid-Konzentration direkt von der Säule gespült wurden. Diese wurden gesammelt und erneut bei einer verringerten Konzentration aufgegeben. Der Aufnahmebereich des DAD lag bei diesem Chromatogramm zwischen 350 nm und 500 nm. .... 131

**Abbildung I.5:** Absorptionsspektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C und einer SDS-Startkonzentration von 2,0 % gesammelt wurden. Das passende Chromatogramm (schwarz) ist in Abbildung 4.10 dargestellt. .... 132

**Abbildung I.6:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C erhalten wurden. Die SDS-Anfangskonzentration lag bei 1,2 %. .... 132

**Abbildung I.7:** Absorptionsspektren von Fraktionen gesammelt während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 10 °C und einer SDS-Startkonzentration von 1,0 %. Das zugehörige Chromatogramm (grün) ist in Abbildung 4.10 aufgeführt. .... 133

**Abbildung I.8:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten mit 10 °C als Säulentemperatur und 0,6 % SDS-Startkonzentration fraktioniert wurden. Rechts alle Spektren. Links: Zoom in die Spektren, der weniger konzentrierten Fraktionen. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (gelb) gezeigt. .... 133

**Abbildung I.9:** Absorptionsspektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 14 °C und einer SDS-Startkonzentration von 1,0 % gesammelt wurden. Das zugehörige Chromatogramm (rot) findet sich in Abbildung 4.12..... 134

**Abbildung I.10:** Absorptionsspektren von Fraktionen des Konzentrationsgradienten bei einer Säulentemperatur von 18 °C. Die SDS-Startkonzentration betrug 1,0 %. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (blau) aufgeführt. .... 134

**Abbildung I.11:** UV-Vis-Spektren von Fraktionen, die während eines Konzentrationsgradienten bei 22 °C Säulentemperatur und einer SDS-Startkonzentration von

1,0 % erhalten wurden. Das passende Chromatogramm (grün) ist in Abbildung 4.12 zu sehen.  
 ..... 135

**Abbildung I.12:** Absorptionsspektren von Fraktionen gesammelt während eines Konzentrationsgradienten mit einer Säulentemperatur von 26 °C. Die SDS-Anfangskonzentration betrug 1,0 %. In Abbildung 4.10 ist das zugehörige Chromatogramm (gelb) gezeigt. .... 135

**Abbildung I.13:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, DMF) der Cholsäure inklusive Signal für DMF bei 8,03 ppm. Das Spektrum wurde in deuteriertem DMF aufgenommen, da Cholsäure schlecht in CDCl<sub>3</sub> löslich ist. .... 136

**Abbildung I.14:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der trisilylierten Cholsäure inklusive Signal für CDCl<sub>3</sub> bei 7,26 ppm. Die Signale zeigen, dass die drei Alkoholgruppen der Gallensäure als TBDMS-Ether geschützt sind. Ein Ausschnitt aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet sich in Abbildung 5.11. .... 136

**Abbildung I.15:** FTIR-ATR-Spektrum des Sephacryl-Cholsäureesters (geschützt und entschützt) und des reinen Sephacryls S-200 im Vergleich. Die FTIR-ATR-Spektren des großporigen Gels sind in Abbildung 5.15 und in Abbildung 5.17 aufgeführt. .... 137

**Abbildung I.16:** Absorptionsspektren der Ausgangssuspensionen (1:7 verdünnt) für die flüssigchromatographischen Experimente mit den unfunktionalisierten und funktionalisierten Gelen. .... 137



## IV.Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabelle 2.1:</b> Empirische gefundene Übergangswellenlängen von Kohlenstoffnanoröhren in wässriger SDS-Suspension. Die Wellenlängen sind den Indexpaaren (n, m) zugeordnet. <sup>[37]</sup> | 10 |
| <b>Tabelle 3.1:</b> Systematisch untersuchte Polymere aufgeteilt nach den Verknüpfungsarten.....   | 35 |
| <b>Tabelle 4.1:</b> Separationsfähigkeit der Konzentrationsgradienten mit unterschiedlichen Säulentemperaturen und den zugehörigen geeigneten SDS-Anfangskonzentrationen. ....                 | 67 |



## V. Literaturverzeichnis

- [1] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [2] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, Vol. 102*, de Gruyter Berlin, **2007**.
- [3] S. B. Jain, P. Kang, Y.-H. Yun, T. He, S. L. Pammi, A. Muskin, S. Narasimhadevara, D. Hurd, M. J. Schulz, J. Chase, S. Subramaniam, V. Shanov, F. J. Boerio, D. Shi, R. Gilliland, D. Mast, C. Sloan, *Vol. 5389*, **2004**, pp. 167-175.
- [4] G. Yakovlev, G. Pervushin, I. Maeva, J. Keriene, I. Pudov, A. Shaybadullina, A. Buryanov, A. Korzhenko, S. Senkov, *Procedia Eng.* **2013**, 57, 407-413.
- [5] N. M. Pugno, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, 1971-1990.
- [6] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, B. Pignataro, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 5919-5940.
- [7] B. J. Landi, R. P. Raffaele, S. L. Castro, S. G. Bailey, *Prog. Photovoltaics Res Appl* **2005**, 13, 165-172.
- [8] M. C. LeMieux, M. Roberts, S. Barman, Y. W. Jin, J. M. Kim, Z. Bao, *Science* **2008**, 321, 101-104.
- [9] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, 393, 49-52.
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, *Carbon nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [11] T. A. Shastry, J.-W. T. Seo, J. J. Lopez, H. N. Arnold, J. Z. Kelter, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Small* **2013**, 9, 45-51.
- [12] E. Van Hooijdonk, C. Bittencourt, R. Snyders, J.-F. Colomer, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, 4, 129-152.
- [13] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603-605.
- [14] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, 363, 605-607.
- [15] S. Reich, C. Thomson, J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes. Basics Concepts and Physical Properties*, Wiley- VCH, Weinheim, **2004**.
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.
- [17] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, 61, 1899-1912.
- [18] M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 387-394.
- [19] W. Schmucker, S. Klumpp, F. Hennrich, M. Kappes, H.-A. Wagenknecht, *RSC Advances* **2013**, 3, 6331-6333.
- [20] D. Roxbury, J. Mittal, A. Jagota, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1464-1469.
- [21] X. Tu, A. R. Hight Walker, C. Y. Khripin, M. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**.
- [22] S. K. Samanta, M. Fritsch, U. Scherf, W. Gomulya, S. Z. Bisri, M. A. Loi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2446-2456.
- [23] W. Gomulya, G. D. Costanzo, E. J. F. de Carvalho, S. Z. Bisri, V. Derenskiy, M. Fritsch, N. Fröhlich, S. Allard, P. Gordiichuk, A. Herrmann, S. J. Marrink, M. C. dos Santos, U. Scherf, M. A. Loi, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2948-2956.
- [24] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 640-646.
- [25] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 443-450.
- [26] F. Bonaccorso, T. Hasan, P. H. Tan, C. Sciascia, G. Privitera, G. Di Marco, P. G. Gucciardi, A. C. Ferrari, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17267-17285.
- [27] C. Blum, N. Stürzl, F. Hennrich, S. Lebedkin, S. Heeg, H. Dumlich, S. Reich, M. M. Kappes, *ACS nano* **2011**, 5, 2847-2854.

- [28] K. Moshhammer, F. Hennrich, M. Kappes, *Nano Res.* **2009**, 2, 599-606.
- [29] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, *Science* **2003**, 301, 344-347.
- [30] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 1932-1937.
- [31] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, H. Kataura, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 309.
- [32] K. Tvrđy, R. M. Jain, R. Han, A. J. Hilmer, T. P. McNicholas, M. S. Strano, *ACS nano* **2013**, 7, 1779-1789.
- [33] S. V. Rotkin, S. Subramoney, *Applied Physics of Carbon Nanotubes*, Springer Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [34] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.* **1999**, 103, 2555-2558.
- [35] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science* **2002**, 297, 593-596.
- [36] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, 298, 2361-2366.
- [37] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1235-1238.
- [38] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49-54.
- [39] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483-487.
- [40] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. M. Kappes, *Carbon* **2002**, 40, 417-423.
- [41] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Nature* **1997**, 388, 756-758.
- [42] J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 567-574.
- [43] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature* **1998**, 395, 878-881.
- [44] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 195-202.
- [45] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91-97.
- [46] D. Selbmann, B. Bendjemil, A. Leonhardt, T. Pichler, C. Täschner, M. Ritschel, *Appl. Phys. A* **2008**, 90, 637-643.
- [47] Z. Y. Kosakovskaya, L. A. Chernozatonskii, E. A. Fedorov, *JETP Lett.* **1992**, 56, 26-30.
- [48] D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard, A. Loiseau, *Carbon* **1998**, 36, 685-688.
- [49] V. R. Meyer, *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, Vol. 10*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- [50] K. Kaltenböck, *Chromatographie für Einsteiger, Vol. 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [51] GE Healthcare, General Electric Company, Uppsala, **2002**.
- [52] F. Lottspeich, L. W. Engels, *Bioanalytik*, 3 ed., Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [53] K. E. Moore, M. Pfohl, D. D. Tune, F. Hennrich, S. Dehm, V. S. K. Chakradhanula, C. Kübel, R. Krupke, B. S. Flavel, *ACS Nano* **2015**, 9, 3849-3857.
- [54] S. Kromidas, *HPLC richtig optimiert*, WILEY-VCH Verlag GmbH&KGaA, Weinheim, **2006**.
- [55] H. Liu, T. Tanaka, Y. Urabe, H. Kataura, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1996-2003.

- [56] W. Gomulya, J. Gao, M. A. Loi, *Eur. Phys. J. B* **2013**, *86*, 1-13.
- [57] J. Gao, M. Kwak, J. Wildeman, A. Herrmann, M. A. Loi, *Carbon* **2011**, *49*, 333-338.
- [58] H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2651-2657.
- [59] N. Berton, F. Lemasson, J. Tittmann, N. St, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Chem. Mater.* **2011**.
- [60] K. S. Mistry, B. A. Larsen, J. L. Blackburn, *ACS nano* **2013**.
- [61] M. Tange, T. Okazaki, S. Iijima, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6458-6462.
- [62] N. Berton, F. Lemasson, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2516-2518.
- [63] P. Imin, F. Cheng, A. Adronov, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1404-1408.
- [64] F. Jakubka, S. P. Schießl, S. Martin, J. M. Englert, F. Hauke, A. Hirsch, J. Zaumseil, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 815-819.
- [65] N. Berton, F. Lemasson, A. Poschlad, V. Meded, F. Tristram, W. Wenzel, F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Mayor, *Small* **2014**, *10*, 360-367.
- [66] J. Gao, M. A. Loi, E. J. F. de Carvalho, M. C. dos Santos, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3993-3999.
- [67] F. Lemasson, T. Strunk, P. Gerstel, F. Hennrich, S. Lebedkin, C. Barner-Kowollik, W. Wenzel, M. M. Kappes, M. Mayor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 652-655.
- [68] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, A. Poschlad, V. Meded, E. Blasco, W. Wenzel, M. M. Kappes, C. Barner-Kowollik, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 10-15.
- [69] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [70] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [71] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- [72] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- [73] D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2005**, 4333-4335.
- [74] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [75] C. Barner-Kowollik, F. E. Du Prez, P. Espeel, C. J. Hawker, T. Junkers, H. Schlaad, W. Van Camp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 60-62.
- [76] J. Miyake, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5671-5673.
- [77] F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J. M. de los Santos, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 523-575.
- [78] F. P. Cossío, C. Alonso, B. Lecea, M. Ayerbe, G. Rubiales, F. Palacios, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2839-2847.
- [79] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- [80] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874-922.
- [81] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [82] P. Gerstel, S. Klumpp, F. Hennrich, O. Altintas, T. R. Eaton, M. Mayor, C. Barner-Kowollik, M. M. Kappes, *Polym. Chem.* **2012**.
- [83] J.-S. Cho, K. Takanashi, M. Higuchi, K. Yamamoto, *Synth. Met.* **2005**, *150*, 79-82.
- [84] S. A. Jenekhe, C. J. Yang, H. Vanherzeele, J. S. Meth, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 985-987.
- [85] C. J. Yang, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 878-887.
- [86] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9034-9035.
- [87] A. Poschlad, PhD-thesis thesis, Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe), **2014**.
- [88] R. Faller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1867-1868.
- [89] H. Gohlke, M. F. Thorpe, *Biophys. J.* **2006**, *91*, 2115-2120.

- [90] Y. C. Kim, G. Hummer, *J. Mol. Biol.* **2008**, *375*, 1416-1433.
- [91] G. Milano, F. Müller-Plathe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18609-18619.
- [92] Y. Wang, W. G. Noid, P. Liu, G. A. Voth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2002-2015.
- [93] S. Izvekov, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2469-2473.
- [94] Y. J. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 3897-3903.
- [95] Y. K. Kang, O.-S. Lee, P. Deria, S. H. Kim, T.-H. Park, D. A. Bonnell, J. G. Saven, M. J. Therien, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1414-1418.
- [96] H. Liu, T. Tanaka, H. Kataura, *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*, 2524-2527.
- [97] H. Schlüter, W. Zidek, *J. Chromatogr. A* **1993**, *639*, 17-22.
- [98] P. R. Brown, E. Grushka, *Advances in Chromatography: Volume 41*, CRC Press, London, **2001**.
- [99] B. S. Flavel, M. M. Kappes, R. Krupke, F. Hennrich, *ACS nano* **2013**, *7*, 3557-3564.
- [100] A. J. Blanch, J. S. Quinton, J. G. Shapter, *Carbon* **2013**, *60*, 471-480.
- [101] H. Gui, H. Li, F. Tan, H. Jin, J. Zhang, Q. Li, *Carbon* **2012**, *50*, 332-335.
- [102] I. Ryuji, O. Takako, A. Takayuki, A. Seiji, *Nanotechnol.* **2012**, *23*, 235708.
- [103] S. van Tomme, PhD thesis, Utrecht University (Utrecht), **2007**.
- [104] T. Fujimori, K. Urita, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6764-6767.
- [105] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 24. ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [106] T. Heinze, T. Liebert, B. Heublein, S. Hornig, in *Polysaccharides II, Vol. 205* (Ed.: D. Klemm), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 199-291.
- [107] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [108] Carl Roth GmbH+Co.KG, 2 ed., Karlsruhe, **2014**.
- [109] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. ed., Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [110] Carl Roth GmbH+Co.KG, 4 ed., Karlsruhe, **2013**.
- [111] L. E. Henderson, S. Oroszlan, W. Konigsberg, *Anal. Biochem.* **1979**, *93*, 153-157.
- [112] U. K. Laemmli, *Nature* **1970**, *227*, 680-685.
- [113] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, A. Bouwen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1105-1112.
- [114] G. Löffler, *Biochemie und Pathochemie*, 6. ed., Springer Medizin Verlag, Heidelberg, **2005**.
- [115] L. F. Fieser, M. Fieser, *Organische Chemie*, 2. ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.
- [116] T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, E. Flahaut, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 511-514.
- [117] I. Singh, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, L. M. Bharadwaj, *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 632-636.
- [118] R. Haggemueller, S. S. Rahatekar, J. A. Fagan, J. Chun, M. L. Becker, R. R. Naik, T. Krauss, L. Carlson, J. F. Kadla, P. C. Trulove, D. F. Fox, H. C. DeLong, Z. Fang, S. O. Kelley, J. W. Gilman, *Langmuir* **2008**, *24*, 5070-5078.
- [119] H. Oh, J. Sim, S.-Y. Ju, *Langmuir* **2013**, *29*, 11154-11162.
- [120] T. P. McNicholas, V. Cantu, A. J. Hilmer, K. Tvrđy, R. Jain, R. Han, D. Bellisario, J. Ahn, P. W. Barone, B. Mu, M. S. Strano, *Part. Part. Syst. Char.* **2014**, *31*, 1097-1104.
- [121] M. Nichifor, A. Carpov, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 2125-2129.
- [122] M. Nichifor, M. C. Stanciu, X. X. Zhu, *React. Funct. Polym.* **2004**, *59*, 141-148.
- [123] K. Schwetlik, e. al, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1976**.

- [124] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. ed., Spektrum Akademischer Verlag - Springer Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [125] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522-524.
- [126] B. P. Mundy, M. G. Ellerd, F. G. Favaloro Jr., *Name Reaktionen and Reagents in Organic Synthesis*, 2. ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2005**.
- [127] A. J. Pearson, R. Roush, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Activating Agents and Protecting Groups*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2004**.
- [128] C. H. Bamford, I. P. Middleton, K. G. Al-Lamee, *Polym. Chem.* **1986**, *27*.
- [129] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's protective groups in organic synthesis*, 4. ed., Wiley-Interscience, Hoboken, **2007**.
- [130] S. Kubik, Georg Thieme Verlag KG, **2006**.
- [131] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, 3. ed., Thieme, Stuttgart, **2004**.
- [132] A. P. Vogt, V. Trouillet, A. M. Greiner, M. Kaupp, U. Geckle, L. Barner, T. Hofe, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1108-1113.
- [133] H. J. Chaves das Neves, A. M. P. Vasconcelos, *Chromatographia* **1989**, *27*, 233-237.
- [134] Ö. V. Rúnarsson, C. Malainer, J. Holappa, S. T. Sigurdsson, M. Másson, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 2576-2582.
- [135] N. Stürzl, F. Hennrich, S. Lebedkin, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14628-14632.
- [136] S. Lebedkin, F. Hennrich, O. Kiowski, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*.





# Publikationsliste

- **Highly Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes via Polymer Wrapping: A Combinatorial Study via Modular Conjugation**

Peter Gerstel,\* Stefanie Klumpp,\* Frank Hennrich, Angela Poschlad, Velimir Meded, Eva Blasco, Wolfgang Wenzel, Manfred M. Kappes, Christopher Barner-Kowollik, *ACS Macro Letters* **2014**, 3, 10-15.

- **Novel Micro-Raman Setup with Tunable Laser Excitation for Time-Efficient Resonance Raman Microscopy and Imaging**

Ninette Stuerzl, Sergei Lebedkin, Stefanie Klumpp, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, *Analytical Chemistry* **2013**, 85, 4554-4559.

- **A simple pyrene “click”-type modification of DNA affects solubilisation and photoluminescence of single-walled carbon nanotubes**

Wolfgang Schmucker, Stefanie Klumpp, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, Hans-Achim Wagenknecht, *RSC Advances* **2013**, 3, 6331-6333.

- **Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes via easily accessible conjugated click polymers**

Peter Gerstel,\* Stefanie Klumpp,\* Frank Hennrich, Ozcan Altintas, Thomas R. Eaton, Marcel Mayor, Christopher Barner-Kowollik, Manfred M. Kappes, *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 1966-1970.

\*These authors have contributed equally to this study.