Röntgenabsorptionsspektroskopie an Phthalocyaninen, an polymergebundenem Aluminiumtrichlorid und an Ziegler-Natta-Komplexen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

> Vorgelegt von Achim Weber aus Altbach am Neckar

Hauptberichter: Mitberichter: Prof. Dr. H. Bertagnolli PD Dr. K. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1999

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart 1999

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, daß ich diese Dissertation selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, den 15. Juli 1999

Prüfungsvorsitzender:Prof. Dr. K. BrederekHauptberichter:Prof. Dr. H. BertagnolliMitberichter:PD Dr. K. MüllerTag der mündlichen Prüfung:21. Juni 1999

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von Januar 1996 bis Dezember 1998 am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Stuttgart unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli.

Für die interessante Themenstellung und die guten Arbeitsbedingungen bedanke ich mich vielmals bei Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli, der mit seinen Anregungen, seinem persönlichem Engagement und seinen Hilfestellungen maßgeblich zum Erfolg dieser Dissertation beigetragen hat.

Für die bereitwillige Zurverfügungstellung aller erforderlichen finanziellen Mittel, ohne die diese Arbeit nicht so schnell und erfolgreich zu Ende geführt worden wäre, möchte ich mich herzlich bei Herrn Dr. D. Leicht bedanken. Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Damen der Chemotechnik (D. Zauser und C. Ansorge) und den Herren der mechanischen Werkstatt (J. Graf, W. Ottmüller, G. Anastasiadis und P. Haller).

Bei Prof. Dr. M. Hanack und seiner Arbeitgruppe, bei Prof. Dr. E. Bayer und Dr. M. Kutubuddin von den Instituten für Organische Chemie I und II der Universität Tübingen und bei Frau Kühnemann vom MPI für Materialforschung in Stuttgart möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Hervorheben möchte ich die gute Zusammenarbeit mit meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis. Der freundschaftliche Umgang schafft eine angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gebührt Frau Dr. R. Merkle für die wissenschaftliche Unterstützung und Einarbeitung in die IR-, RAMAN-, sowie DTA-Meßtechnik. Besonderer Dank gebührt ebenfalls meinen EXAFS-Kollegen, Herrn Dr. T. S. Ertel und Herrn U. Reinöhl, die mich auf den vielen gemeinsamen und anstrengenden Meßreisen begleitet und mir durch zahlreiche Gespräche und Diskussionen manche wissenschaftliche Hürde erniedrigt haben.

Bei P. Beier möchte ich mich vielmals für die redaktionelle Mitarbeit an dieser Dissertation und an meinen Veröffentlichungen bedanken.

Zudem gilt mein Dank meinen Eltern, Evelyn und Albert Weber. Sie haben mir dieses Studium und die Promotion durch ihre finanziellen Hilfen überhaupt erst ermöglicht.

Veröffentlichungen in Zeitschriften

H. Bertagnolli, A. Weber, W. Hörner, T. S. Ertel, U. Reinöhl, M. Hanack, M. Hees, R. Polley: Structural Investigations of Ruthenium Phthalocyanines with EXAFS-Spectroscopy; *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 6399.

U. Reinöhl, T. S. Ertel, W. Hörner, A. Weber, H. Bertagnolli: EXAFS Investigation of Mixed Zirconium-Titanium Alkoxides; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 144.

A. Weber, H. Bertagnolli, T. S. Ertel, U. Reinöhl, M. Leuze, Hees, M. Hanack: Structural Investigations of Tetra- and Octasubstituted Ruthenium Phthalocyanines by EXAFS Spectroscopy; *Inorg. Chem.*, **1998**, (eingereicht).

E. Lindner, A. Baumann, F. Auer, P. Wegner, U. Reinöhl, A. Weber, H. Bertagnolli, T. S. Ertel: Chemistry in Interphases: Characterization of a Rhodium Complex Bound to an Inorganic-Organic Hybrid Polymer and its Application in Hydroformylation; *Inorg. Chem.*, **1998**, (eingereicht).

E. Lindner, W. Wielandt, A. Baumann, H. A. Mayer, U. Reinöhl, A. Weber, H. Bertagnolli, T. S. Ertel: Sol-Gel Phosphine Ligands with two T- or D-Silyl Functionalities and their $(\eta^5 C_5 Me_5 Ru(II) \text{ Complexes}; Chem. Mat., 1999, 11, \# (akzeptiert).$

A. Weber, H. Bertagnolli, U. Reinöhl, E. Bayer, M. Kutubuddin: Fluorescence EXAFS Studies on Polymer Bound Friedel-Crafts Catalysts - Part I; *Polym. Bull.*, **1999**, (eingereicht).

A. Weber, H. Bertagnolli, U. Reinöhl, E. Bayer, M. Kutubuddin: Fluorescence EXAFS Studies on Polymer Bound Friedel-Crafts Catalysts - Part II; *Polym. Bull.*, **1999**, (eingereicht).

Veröffentlichungen in Jahresberichten

A. Weber, I. Abraham, H. Bertagnolli: EXAFS Investigations of Al-, Mg- and Na₂-Phthalocyanines; BESSY Jahresbericht **1996**, 467.

H. Bertagnolli, U. Reinöhl, T. S. Ertel, W. Hörner, A. Weber: Structural Investigation of PZT Precursors in the Sol-Gel Process by EXAFS-Spectroscopy; HASYLAB Jahresbericht **1996**, 755.

H. Bertagnolli, A. Weber, T. S. Ertel, W. Hörner, U. Reinöhl, M. Hanack, M. Hees: EXAFS-Investigations of Ruthenium Phthalocyanines; HASYLAB Jahresbericht 1996, 807. A. Weber, U. Reinöhl, H. Bertagnolli: FLEXAFS Investigations of Polymer Bound Aluminium Trichloride; BESSY Jahresbericht **1997**, 466.

A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, R. Merkle, H. Bertagnolli: EXAFS Investigations of Sol-Gel prepared Zirconium Titanium Oxides; HASYLAB Jahresbericht **1997**, 847.

A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, R. Merkle, H. Bertagnolli: EXAFS Investigations of catalytic active 1,2-bisphosphane complexes of rhodium and palladium; HASYLAB Jahresbericht **1997**, 849.

A. Weber, U. Reinöhl, H. Bertagnolli: FLEXAFS Investigations of Polymer Bound Aluminium Trichloride; BESSY Jahresbericht **1998**.

A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, U. Reinöhl, R. Merkle, M. Hanack, M. Leuze: EXAFS Investigations of Polymeric Bridged Ruthenium Phthalocyanines; HASYLAB Jahresbericht **1998**, 771.

A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, H. Bertagnolli, W. Wielandt, E. Lindner: EXAFS Investigation of polymer-bound organometallic ruthenium complexes; HASYLAB Jahresbericht **1998**, 801.

Poster

U. Reinöhl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli ,,EXAFS-Investigations of Catalytic Active Interphases"HASYLAB Nutzertreffen 30. bis 31. Januar 1998 in Hamburg

Vorträge

,,Fluoreszenz-EXAFS an polymergebundenen Friedel-Crafts-Katalysatoren" Forschergruppenseminar: ,,Chemie in Interphasen - Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter Reaktionszentren" 18. bis 20. November 1997 in Blaubeuren

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis 9							
1	Einleitung						
	1.1	l Allgemeines					
	1.2	Proble	emstellung	12			
		1.2.1	Weiterentwicklung der experimentellen Methodik	13			
		1.2.2	Ziegler-Natta-Katalysatoren	13			
		1.2.3	Polymergebundene Friedel-Crafts-Systeme	13			
		1.2.4	Phthalocyanine	14			
2	Theorie 15						
	2.1	Die Gi	rundlagen der EXAFS-Spektroskopie	15			
3	Pra	xis der	Röntgenabsorptionsspektroskopie	22			
	3.1	EXAF	S-Messungen in Transmission	22			
		3.1.1	Experiment	22			
		3.1.2	Datenreduktion	23			
	3.2	EXAF	S-Messungen in Fluoreszenz	24			
		3.2.1	Messungen am HEPGM2 bei BESSY in Berlin	24			
		3.2.2	FLEXAFS-Messungen an der 7.1 beim SRS in Daresbury	27			
		3.2.3	Datenreduktion	29			
	3.3	Ergänz	zende Meßmethoden	30			
		3.3.1	FT-IR-Spektroskopie	30			
		3.3.2	FT-RAMAN-Spektroskopie	30			
		3.3.3	Röntgenbeugung	30			
4	Ziegler-Natta-Katalysatoren 3						
	4.1	Allgen	neines	32			
	4.2	Mecha	nismen der Ziegler-Natta-Polymerisation	33			
		4.2.1	Polymerisation mit komplexen Initiatoren	33			

	4.2.2	Polymerisation mit löslichen Ti-Al-Komplexen
4.3	Ti-Cl-	und Ti-C-Bindungsabstände in tetra- und oktaedrischer Umgebung 38
4.4	Refere	enzverbindungen
	4.4.1	Kristallines Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
	4.4.2	Kristallines Cyclopentadienyltitantrichlorid
	4.4.3	Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid
		4.4.3.1 Messungen am Festkörper
		4.4.3.2 Messungen in Toluol
	4.4.4	$Bis(cyclopentadienyl)^n$ butyl titan chlorid
	4.4.5	Diskussion der Ergebnisse
4.5	Katal	ytisch aktive Mischungen
	4.5.1	Die 1:1-Mischung
		4.5.1.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung
		4.5.1.2 Al-K-Fluoreszenzmessung
		4.5.1.3 Diskussion der Ergebnisse
	4.5.2	Die 1:1-Mischung mit 1-Penten
		4.5.2.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung
		4.5.2.2 Diskussion der Ergebnisse
	4.5.3	Die 1:5-Mischung \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 61
		4.5.3.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung
		4.5.3.2 Al-K-Fluoreszenzmessung
		4.5.3.3 Diskussion der Ergebnisse
5 Po	lymerg	ebundene Friedel-Crafts-Katalysatoren 67
5.1	Allger	neines \ldots \ldots \ldots \ldots 67
5.2	Vortei	ile der Polymerbindung
5.3	Polyet	thylenimin als Polymerbasis
	5.3.1	Polyethylenimin
	5.3.2	Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat
		5.3.2.1 Kurze Ketten \ldots 72
		5.3.2.2 Lange Ketten $\ldots \ldots 74$
	5.3.3	Polyethylenimin/Polystyrol
	5.3.4	Diskussion der Ergebnisse
5.4	Polyv	inylalkohol und Polyethylenglykol als Polymerbasis
	5.4.1	Polyvinylalkohol
	5.4.2	Polyethylenglykol
	5.4.3	Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin
5.5	Disku	ssion der Ergebnisse

6	Strukturuntersuchungen an Phthalocyaninen			86		
	6.1	Allgen	neines	86		
	6.2	2 Struktur und Darstellung				
	6.3	3 Phthalocyaninatoruthenium-Verbindungen				
	6.4	Ohne Liganden am zentralen Ruthenium				
		6.4.1	Dimeres Phthalocyaninatoruthenium	92		
		6.4.2	Dimeres Tetrakis(^{t} butyl)phthalocyaninatoruthenium	94		
		6.4.3	Diskussion der Ergebnisse	96		
	6.5	Mit Liganden am zentralen Ruthenium				
		6.5.1	$Bis(^n butylamin)$ phthalocyaninatoruthenium	97		
		6.5.2	$Bis (3-chlorpyridin) tetrakis ({}^t butyl) phthalocyaninator uthenium . \ . \ .$	101		
		6.5.3	$Bis (3-fluor pyridin) phthalocyaninator uthenium \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ .$	103		
		6.5.4	${\rm Bis} (3\mbox{-}{\rm chlorpyridin}) oktakis ({\rm pentyloxy}) {\rm phthalocyaninatoruthenium} .$	105		
		6.5.5	Diskussion der Ergebnisse	106		
6.6 Oligomere Rutheniumphthalocyanine		nere Rutheniumphthalocyanine	108			
		6.6.1	$(\mu$ -s-Tetrazin)phthalocyaninatoruthenium	108		
		6.6.2	$(\mu$ -Pyrazin)phthalocyaninatoruthenium	111		
		6.6.3	(μ -1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium	113		
		6.6.4	Diskussion der Ergebnisse	115		
	6.7	Dinatr	iumphthalocyanin	117		
	6.8	Magnesiumphthalocyanin		119		
	6.9 Aluminiumphthalocyanine		niumphthalocyanine	121		
		6.9.1	$A luminium phthalo cyaninchlorid \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	121		
		6.9.2	Trisulfoniertes Aluminium phthalocyaninchlorid $\ \ .\ .\ .\ .\ .$.	124		
	6.10	6.10 Oktakis(^{<i>n</i>} butyl) phthalocyaninatotitanoxid $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$				
	6.11 Überblick über die untersuchten Phthalocyanine					
7	Zusa	usammenfassung 13		131		

Symbolverzeichnis

Variablen

$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
Δ	Kernlochradius
λ_n	Wellenlänge
$\mu(E)$	energieabhängiger, linearer Röntgenabsorptionskoeffizient
μ_B	temperaturabhängiges magnetisches Moment
$\sigma(E)$	energieabhängiger Streukoeffizient
$\tau(E)$	wahrer, energieabhängiger Absorptionskoeffizienten
$ heta_B$	Bragg-Winkel
$\varphi_{ij}^l(k)$	Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons
$\varphi_i^l(k)$	Phasenverschiebung durch das Absorberatom
$\varphi_j(k)$	Phase der Rückstreuer
C	Konstante
d	Netzebenenabstand
E	Photonenenergie
E_0	Ionisationsenergie der Photoelektronen
$F_j(k)$	Rückstreuamplitude
$I_0(E)$	einfallende Intensität
$I_1(E)$	transmittierte Intensität
k	Photoelektronenwellenzahl
m_e	Elektronenmasse
N_j	Anzahl der Rückstreuatome
r_j	Radius der Koordinationsschale
$S_{0,j}^2(k)$	amplitudenreduzierender Faktor
x	Probendicke
Ζ	Ordnungszahl
\hbar	Plancksches Drehimpulsquantum
Abkürzungen	
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrah-
	lung
CLRC	Central Laboratory Of The Research Councils
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
dib	Diisocyanobenol
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FLEXAFS	Fluorescence Extended X-ray Absorption Fine Structure
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor

HEPGM2	Plangittermonochromator
HMDC	Hexamethylendiisocyanat
iqnl	Isochinolin
ΚZ	Koordinationszahl
LAXS	Large Angle X-Ray Scattering
MO	Molekülorbital
MOSTAB	Monochromatorstabilisierung
MPI	Max Planck Institut
NcRu	Rutheniumnaphthalocyanin
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
PcRu	Rutheniumphthalocyanin
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PEHA	Pentaethylenhexamin
PEI	Polyethylenimin
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
ру	Pyridin
pyz	Pyrazin
RT	Raumtemperatur
SERC	Science and Engineering Research Council
SRS	Synchrotron Radiation Source
THF	Tetrahydrofuran
tz	Tetrazin
UHV	Ultrahochvakuum
UV/VIS	Spektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Allgemeines

Eine wichtige Methode zur Erforschung der atomaren Nahordnung ist die Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur, XAFS, im Bereich von K- und L-Absorptionskanten. Sie ermöglicht eine elementspezifische Untersuchung der atomaren Nahordnung in kristallinen und amorphen Festkörpern sowie eine Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten. Man unterscheidet die kantennahe Absorptionsstruktur, $XANES^{a}$, und den sich anschließenden Bereich, $EXAFS^{b}$. Die kantennahe Struktur enthält stereochemische Informationen wie die Koordinationsgeometrie und die Bindungswinkel, sie ist aber quantitativ nur schwer auswertbar. Es lassen sich jedoch durch die verbindungsspezifische Struktur des XAFS-Spektrums gerade im kantennahen Bereich qualitative Vergleiche mit anderen Spektren anstellen, um über vorhandene oder nicht vorhandene Strukturelemente wie oktaedrische oder tetraedrische Umgebungen Aussagen machen zu können. Aus dem kantenfernen EXAFS-Signal können Art, Anzahl und Abstand von Nachbaratomen um eine ausgesuchte Atomsorte ermittelt werden.

Die Auswertung der Absorptionsfeinstruktur ermöglicht eine direkte Bestimmung der Umgebung derjenigen Atomsorte, deren Absorptionskante ausgewählt wurde. Dies ist insbesondere bei Viel-Komponenten-Systemen interessant, da sich jeweils gezielt die lokale Struktur einer Komponente bestimmen läßt. Mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie hat man eine Untersuchungsmethode zur Hand, die einen Einblick in die atomare Nahordnung gewährleistet. Mit der Röntgenfluoreszenzabsorptionsspektroskopie kann man bei ausreichend sensitivem Detektor sehr verdünnte Systeme und Metallzentren im weichen Röntgengebiet (z. B. Natrium, Magnesium und Aluminium) erfassen.

Die genannten Vorteile scheinen die EXAFS-Spektroskopie zur Methode der Wahl bei

^a \overline{X} -ray Absorption Near Edge Structure

^b Extended X-ray Absorption Fine Structure

Strukturbestimmungen zu machen. Es sind jedoch einige Nachteile aufzuführen. Die Auswertung der EXAFS-Messungen ist sehr komplex und schwierig. So müssen das Rückstreuvermögen und die Phasenverschiebung der umgebenden Atome bekannt sein. Die zur Zeit verwendeten Auswerteprogramme sind in der Lage, das Rückstreuvermögen und die Phasenverschiebung theoretisch zu berechnen. Bis heute ist jedoch nicht zweifelsfrei geklärt, ob bei der Anderung in der chemischen Umgebung die theoretisch berechneten Werte verwendbar sind. Einige Autoren sind dieser berzeugung, andere bestimmen diese Größen aus der röntgenographischen Struktur von Modellverbindungen [1]. Die mittlere freie Weglänge des durch die Absorption der Röntgenstrahlen erzeugten Photoelektrons ist nicht bekannt, ebenso nicht die thermische Verbreiterung der Abstände zwischen den Atomen um das Absorberatom. Dadurch steigt die Zahl der frei wählbaren Parameter schnell an. Es muß deshalb das Ziel bei jeder Auswertung von EXAFS-Messungen sein, die Zahl der Parameter durch Verwendung von geeigneten Modellverbindungen möglichst klein zu halten. Deswegen ist es notwendig, Zusatzinformationen, die man durch theoretische Berechnungen und andere ergänzende Untersuchungsmethoden erhalten kann, bei der Auswertung der Daten entsprechend einzubeziehen.

1.2 Problemstellung

Das Auffinden neuer selektiver Reaktionen und die Aufklärung bekannter Reaktionen stellen einen wichtige Aspekt chemischer Forschung dar. Metallkomplexe und Organometallverbindungen spielen dabei als Werkzeuge und Mittler für die Realisierung selektiver chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle. Zentraler Bezugspunkt ist das Metall und seine Wirkung auf die mit ihm in Wechselwirkung tretenden Moleküle. In diesem Zusammenhang spielen die im Reaktionsmedium vorliegenden molekularen Strukturen eine außerordentlich wichtige Rolle für das Verständnis von selektiven Reaktionen metallgebundener Moleküle, insbesondere ist die Struktur direkt um das Metallatom von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die für die *EXAFS*-Spektroskopie charakteristischen Vorteile, d. h. die Elementspezifität, die hohe Empfindlichkeit und die Unabhängigkeit vom Aggregatzustand der Probe eingesetzt werden. Es sollen Bindungsabstände sowie die Art und die Koordinationszahlen bestimmt werden. Wenn möglich soll daraus die Struktur der metallgebundenen Moleküle abgeleitet werden, um so zu einem besseren Verständnis von metallinduzierten Reaktionen beizutragen.

Die vorliegende Arbeit gibt einen knappen Einblick in die Theorie, die experimentellen Voraussetzungen für die *EXAFS*-Untersuchungen und das Vorgehen bei der Datenanalyse. Im einzelnen wurden folgende Problemstellungen ausführlich bearbeitet.

1.2.1 Weiterentwicklung der experimentellen Methodik

Da einige der *FLEXAFS*^c-Messungen an chemisch sehr aggressiven luft- und feuchtigkeitsempfindichen Proben in Lösung durchgeführt werden sollten, war der Bau einer neuen Fluoreszenzküvette notwendig. Vor allem für Messungen im weichen Röntgenbereich sollten geeignete Fenstermaterialien gefunden werden, die einerseits chemisch resistent sind, andererseits aber die Absorption der Röntgenstrahlung gering halten.

Um die Strahlzeiten effizienter nutzen zu können, sollte das bestehende Küvettensystem für Röntgenfluoreszenzmessungen an Flüssigkeiten im weichen Röntgenbereich erweitert werden.

1.2.2 Ziegler-Natta-Katalysatoren

Bis 1953 waren nahezu alle wirtschaftlich bedeutenden Olefin-Polymerisationen Radikalreaktionen. Seit dieser Zeit hat jedoch eine neue Art der Polymerisation, die Koordinationspolymerisation, das Gebiet völlig verändert. Es wurden Katalysatoren entwickelt, welche die Kontrolle des Polymerisationsprozesses in einem nie gekannten Ausmaß gestatteten. Die bekanntesten unter ihnen sind die Ziegler-Natta-Katalysatoren. Sie bestehen aus einem Übergangsmetallsalz (meistens einer Titanchloridverbindung) und einer Organometallverbindung (z. B. Ethylaluminiumdichlorid). Diese beiden Komponenten reagieren zu einem aktiven Katalysator.

Eines der am besten untersuchten Ziegler-Natta-Katalysatoren ist das Gemisch aus Bis-(cyclopentadienyl)titan(IV)dichlorid und Ethylaluminiumdichlorid [2]. Aus diesem Grund sollten diese und ähnliche Verbindungen rein und in Mischungen mittels *EXAFS*-Spektroskopie untersucht werden.

1.2.3 Polymergebundene Friedel-Crafts-Systeme

Neben der Isolierung aus Steinkohle und Petroleum oder der katalytischen Aromatisierung von Alkanen ist besonders die Alkylierung von Aromaten mit Halogenalkanen, Alkoholen oder Alkenen zur Gewinnung alkylsubstituierter Aromaten von Bedeutung. So entstehen bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart katalytischer Mengen von wasserfreiem Aluminiumtrichlorid alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe. Ein wesentlicher Nachteil der Friedel-Crafts-Alkylierungen besteht darin, daß die Reaktion wegen der Aktivierung beim Eintritt des Substituenten nicht auf der Primärstufe stehen bleibt. Das Monoalkylierungsprodukt reagiert meist rascher mit Alkylhalogeniden als mit Benzol, so daß daneben höheralkylierte Homologe gebildet werden. Ferner kann Aluminiumtrichlorid je nach den Reaktionsbedingungen auch

 $^{^{\}rm c}~$ FLuorescence Extended X-ray Absorption Fine Structure

dehydrierend oder isomerisierend wirken. Zudem ist die Friedel-Crafts-Alkylierung reversibel; daher können Isomerisierungen sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen, so daß am Ende stets ein thermodynamisch gesteuertes Stoffgemisch vorliegt. Friedel-Crafts-Acylierungen benötigen im Gegensatz zu Friedel-Crafts-Alkylierung eine überstöchiometrische Menge an Katalysator, da das Acylierungsprodukt ein Keton ist, das selbst basische Eigenschaften besitzt und daher die Reaktion durch Fixierung des Katalysators hemmen kann.

Ein neuer Weg, diese Nachteile zu umgehen, besteht darin, daß man katalytische Mengen an wasserfreien Aluminiumtrichlorid auf speziell entworfene Polymere aufträgt. Hiermit erreicht man bei geeigneter Wahl des Polymers eine große Selektivität und erhöht die Ausbeute des gewünschten Friedel-Crafts-Produktes. Es zeigte sich, daß die Wahl des Polymers großen Einfluß auf das Reaktionsverhalten hat [3]. Als Ursache vermutete man die unterschiedliche strukturelle Umgebung um das polymerfixierte Aluminiumtrichlorid. *FLEXAFS*-Messungen an der Al-K-Kante sollten darüber Aufklärung bringen.

1.2.4 Phthalocyanine

Die Anwendungsgebiete der Phthalocyanine sind vielfältig. So werden sie aufgrund ihres intensiven klaren Farbtones zum Färben in der Textilchemie verwendet. Phthalocyanine mit Aluminium als Zentralatom finden als Photokatalysatoren in der Textilindustrie und Waschmittelherstellung zur Bleiche und zur Farbauffrischung Verwendung; aber auch bei der Desinfektion von Textilien werden sie eingesetzt [4]. Bei den Rutheniumphthalocyaninen sind neuere Forschungsschwerpunkte auf die Darstellung und Charakterisierung ungewöhnlich verbrückter Oligomere ausgerichtet, andere beschäftigen sich mit der Erforschung einer neuen Klasse von Halbleitern [5]. Unsubstituierte Metallphthalocyanine sind wegen der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Es stehen damit nur Festkörpermethoden zur Charakterisierung der Verbindungen zur Verfügung. Es besteht großes Interesse daran, die Löslichkeit dieser Verbindungsklasse zu erhöhen, zumal dann diese Systeme in neuen Anwendungsgebieten eingesetzt werden können (z. B. Präparation von Langmuir-Blodgett-Filmen aus löslichen Phthalocyaninen oder die Synthese flüssigkristalliner Systeme). Eine Erhöhung der Löslichkeit der Phthalocyanine wird durch Einführung von Substituenten in der Peripherie des Ringsystems erreicht. Allerdings gelinget es dann in den meisten Fällen nicht, die dann löslichen, substituierten Phthalocyanine zu kristallisieren. Dadurch scheidet die Röntgenstrukturanalyse zur Untersuchung der Struktur dieser Phthalocyanine aus.

Es sollten in dieser Arbeit mittels *EXAFS*-Spektroskopie die Einflüsse der Substituenten am Metall und der Peripherie auf die Struktur der Phthalocyanine untersucht werden.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Die Grundlagen der EXAFS-Spektroskopie

Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur im Bereich von K- und L-Absorptionskanten gibt wichtige Informationen über den Bindungszustand und die atomare Nahordnung des absorbierenden Atoms. Eine grundlegende theoretische Behandlung der XAFS-Theorie findet sich in den Büchern von Teo und Joy [6], Teo [7] und Konigsberger und Prins [1]. Einen guten Überblick über die Theorie sowie über Meßprinzipien und Anwendungsmöglichkeiten der EXAFS-Spektroskopie gibt der Übersichtsartikel von Bertagnolli und Ertel [8]. Bei der Analyse von Röntgenabsorptionsspektren werden einerseits kantennahe Feinstrukturen, die etwa zehn eV unterhalb der Absorptionskanten beginnen und sich bis zu einigen zehn eV oberhalb der Absorptionskanten erstrecken, und andererseits kantenferne Feinstrukturen, die sich von einigen zehn eV bis zu etwa 1000 eV oberhalb der Absorptionskanten erstrecken, unterschieden (XANES und den sich anschließenden Bereich der EXAFS).

EXAFS-Messungen werden im allgemeinen an Meßplätzen von Synchrotronlaboren (z. B. HASYLAB, Hamburg; BESSY, Berlin; SRS, Daresbury) mit sehr intensiver Synchrotronstrahlung durchgeführt. Synchrotronstrahlung wird durch sehr schnelle Elektronen oder Positronen, die im Speicherring von Magneten abgelenkt werden, erzeugt. Die Synchrotronstrahlung tritt zunächst durch einen Silicium-Doppelkristallmonochromator mit horizontalen und vertikalen Eintrittsblenden. Die Wellenlängen λ_n in der Synchrotronstrahlung werden hinter dem Monochromator nach der Bragg-Gleichung [9]

$$n\lambda_n = 2d \cdot \sin \theta_B \tag{2.1}$$

durch den Bragg-Winkel θ_B zwischen der einfallenden Synchrotronstrahlung und den Gitterebenen der durch Piezokristalle um einige Zehntel Bogensekunden gegeneinander verkippten Siliciumkristalle bestimmt. Durch die geringfügige Verkippung der beiden Kristalle werden höhere Harmonische, die an den Gitterebenen mit einer wesentlich geringeren Winkeldivergenz reflektiert werden als die Grundwelle, in der monochromatisierten Synchrotronstrahlung stark unterdrückt.

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist die zu messende Größe der Röntgenabsorptionskoeffizient $\mu(E)$. Dies wird aus Gleichung 2.2 ersichtlich.

$$I_1(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)x}$$
(2.2)

Dabei wird der monochromatisierte Röntgenstrahl der einfallenden Intensität $I_0(E)$ und der Energie E durch die Materie der Dicke x abgeschwächt, wobei $\mu(E)$ der energieabhängige, lineare Röntgenabsorptionskoeffizient ist. Mit steigender Energie E, also abnehmender Wellenlänge λ , nimmt der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ entsprechend einem λ^3 -Gesetz [10] monoton ab.



Abbildung 2.1: Typische kantennahe (XANES) und kantenferne (EXAFS) Feinstrukturen des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ oberhalb und unterhalb einer Absorptionskante. Hier ist das experimentelle Ti-K-Absorptionsspektrum von Oktakis(^t butyl)phthalocyaninatotitanoxid abgebildet (siehe Kapitel 6.10).

Die Feinstruktur des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ oberhalb und unterhalb einer Absorptionskante zeigt schematisch die Abbildung 2.1. Der starke Anstieg des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ in der Umgebung der Absorptionskante wird in theoretischen Beschreibungen auf der Grundlage unabhängiger Elektronen durch Übergänge innerer Elektronen erklärt. Die Absorptionskante wird nach den beteiligten inneren Elektronenschalen mit K, L, etc. bezeichnet. Die elementspezifischen Absorptionskanten, die im allgemeinen als die ersten Wendepunkte des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ im Anstieg zur Kontinuumsabsorption definiert werden, unterliegen in chemischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe des Zentralatoms und der Elektronegativität der Nachbaratome chemischen Verschiebungen ΔE von bis zu 13 eV [11].

Die Kante verschiebt sich mit steigender Ordnungszahl zu höheren Energien, und der Absorptionssprung, d. h. die Differenz der Absorptionskoeffizienten vor und nach der Kante, nimmt ab [12]. Der in Gleichung 2.2 verwendete lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ setzt sich aus dem wahren Absorptionskoeffizienten $\tau(E)$ und dem Streukoeffizienten $\sigma(E)$ zusammen [7]:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) \tag{2.3}$$

Der wahre Absorptionskoeffizient $\tau(E)$ läßt sich auf den photoelektrischen Effekt zurückführen. So wird ein Elektron aus einer inneren Schale herausgeschlagen und führt die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie mit sich. Hierfür gilt:

$$\tau(E) = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n \tag{2.4}$$

Bei dieser Gleichung ist C eine von der Ordnungszahl Z und der Kantenlage abhängige Konstante mit λ als Wellenlänge des eingestrahlten Photons. Dabei beträgt m ungefähr 4 und n ungefähr 3. Die Werte für m und n hängen von der Lage der Absorptionskante ab [13,14]. Der Streukoeffizient berücksichtigt, daß ein Photoelektron beim Durchdringen eines Absorberatoms durch Kollision mit einem Elektron oder Atomkern, mit oder ohne Energieverlust, von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt werden kann. Man unterscheidet zwischen kohärenter elastischer Streuung (Rayleigh-Streuung), wobei einfallende Photoelektronen an kernnahen Elektronen gestreut werden, ohne daß es zu Anregungsprozessen kommt, und inkohärenter inelastischer Streuung (Compton-Streuung). Hierbei führt die Wechselwirkung der eingestrahlten Welle mit relativ schwach gebunden Elektronen des Absorberatoms zu einer Energie- und Impulsänderung.

Im Vorkantenbereich, einige eV vor dem eigentlichen Absorptionssprung [15], kann es auch zur Absorption kommen. Liegen bei Übergangsmetallen 3d-Molekülorbitale mit p-artigem Charakter vor, z. B. bei einer tetraedrischen Umgebung des absorbierenden Atoms, so kann es auch hier zu starken Absorptionsmaxima kommen. Bei oktaedrischen Strukturen sind derartige Absorptionsmaxima nicht oder nur sehr schwach vorhanden. Dieser Effekt kann zur Analyse der lokalen Nahordnung verwendet werden [16].

Die deutliche Modulation oberhalb der Absorptionskanten wird durch die Streuung des vom absorbierenden Atom ausgehenden Photoelektrons an den Nachbaratomen hervorgerufen. Die Interferenz zwischen auslaufender und zurückgestreuter Photoelektronenwelle kann konstruktiv oder destruktiv sein, wodurch sich gegenüber einem mittleren Absorptionskoeffizienten $\mu_0(E)$, der sich ohne Nachbaratome ergeben würde, eine erhöhte bzw. reduzierte Absorptionswahrscheinlichkeit ergibt (siehe Abbildung 2.2). Ist die Interferenz konstruktiv, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, das Photoelektron außerhalb des absorbierenden Atoms anzutreffen, so daß $\mu > \mu_0$ ist [17]. Die Amplitude der Modulation beträgt



Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der konstruktiven und destruktiven Interferenz von emittierten und rückgestreuten Photoelektronenwellen für Photoelektronen mit kinetischen Energien E_1 bzw. E_2 .

im allgemeinen 1% bis 20% des Wertes des Absorptionssprungs. Amplitude und Frequenz der gedämpften, sinusförmigen Schwingung sind von der Art des Absorberatoms, der Art der Bindung und den interatomaren Abständen abhängig. Somit enthält die Absorptionsfeinstruktur Informationen über Bindungsabstände und Koordinationszahlen und durch die elementspezifische Energieabhängigkeit der Rückstreuamplitude für Photoelektronen auch über die Art der Nachbaratome. Die Stärke der Modulation des Absorptionskoeffizienten ist außerdem für Atomabstände, die durch eine enge Abstandsverteilung charakterisiert sind, besonders groß und wächst deshalb auch mit sinkender Temperatur, weil die interatomaren Schwingungen reduziert werden. Kristalline Festkörper zeigen aufgrund ihrer geringeren statischen Unordnung und ihrer schärferen Abstandsverteilung wesentlich ausgeprägtere XAFS-Modulationen als amorphe Substanzen.

Es werden die kantennahe Absorptionsstruktur, die sich bis etwa 40 eV oberhalb der Kante erstreckt, und der kantenferne Bereich der XAFS unterschieden (siehe dazu auch Abbildung 2.1). Diese beiden Bereiche gehen kontinuierlich ineinander über und unterscheiden sich durch die jeweilig dominierenden Streuprozesse der Photoelektronen. Die niederenergetischen Photoelektronen im XANES-Bereich besitzen eine große mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ und werden stark an Nachbaratomen gestreut [18]. Im EXAFS-Bereich dominiert die Rückstreuung, d.h. Streuwinkel von ca. 180°, während im XANES-Bereich auch andere Streuwinkel auftreten. Hierdurch werden mehrere Streuwege über mehrere Nachbaratome möglich, bevor sich die zurückgestreute Photoelektronenwelle mit der auslaufenden Welle überlagert und so den Absorptionskoeffizienten moduliert. Durch diese Mehrfachstreueffekte enthält die XANES Informationen über die Koordinationsgeometrie und die Bindungswinkel. Diese Informationen sind jedoch in nur wenigen Oszillationen oberhalb der Kante enthalten. Zudem ist die theoretische Interpretation von XANES sehr komplex und schwierig, aber nicht unmöglich. Ausführliche Informationen zur Theorie, Analyse und den Anwendungsbereichen von XANES finden sich in [7].

Die kantenferne Feinstruktur kann auf der Grundlage eines 1975 von Lytle, Sayers und Stern [19] und Eisenberger und Kincaid [20] vorgestellten Streuformalismus für die emittierten Photoelektronen zur Bestimmung von Strukturparametern der Umgebungen des die Röntgenstrahlung absorbierenden Zentralatoms herangezogen werden. Für die Berechnung der energieabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten in der Dipolnäherung wird der gegenüber den Photoelektronenendzustand des freien Atoms modifizierte Photoelektronenendzustand des Zentralatoms in diesem Schema durch Überlagerung der vom Zentralatom emittierten und der an dem Rückstreuatom gestreuten Photoelektronenwelle bestimmt. Maxima und Minima des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ treten in diesem Streuformalismus bei konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz der emittierten und der rückgestreuten Photoelektronenenwelle auf (Abbildung 2.2). Da die inelastische freie Weglänge eines Photoelektrons mit einer kinetischen Energie von einigen zehn bis einigen hundert eV nur wenige Å beträgt, genügt im *EXAFS*-Bereich im allgemeinen die Berücksichtigung der einmaligen Streuung des Photoelektrons an dem Rückstreuatom für die Berechnung des Photoelektronenendzustandes des Zentralatoms.

Für die Bestimmung von Strukturparametern aus *EXAFS*-Spektren, z. B. oberhalb der K-Absorptionskante des Zentralatoms, muß zunächst der auf Übergänge von Elektronen aus der K-Elektronenschale des Zentralatoms zurückzuführende Anteil $\mu_K(E)$ des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ bestimmt werden. Dazu wird die durch andere Elektronenübergänge verursachte strukturlose Grundabsorption durch ein Victoreen-Polynom [10, 21, 22]

$$\mu_B(E) = A \cdot E^{-3} + B \cdot E^{-4} \tag{2.5}$$

approximiert und vom Absorptionskoeffizienten abgezogen,

$$\mu_K(E) = \mu(E) - \mu_B(E).$$
(2.6)

Das Victoreen-Polynom wird dabei unterhalb des Zentralatoms an den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ angepaßt. Anschließend wird $\mu_K(E)$ oberhalb der K-Absorptionskante des Zentralatoms durch ein Polynom oder eine Spline-Funktion $\mu_{0,K}(E)$ approximiert, die den auf Übergänge von Elektronen aus der K-Elektronenschale des freien Atoms zurückzuführenden Anteil $\mu_{0,K}(E)$ des Absorptionskoeffizienten $\mu_0(E)$ des freien Atoms beschreibt. Aus der *EXAFS*-Funktion

$$\chi(E) = \frac{\mu_K(E) - \mu_{0,K}(E)}{\mu_{0,K}(E)}$$
(2.7)

können schließlich nach Übergang zu Photoelektronenwellenzahlen k,

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e(E - E_0)},$$
(2.8)

- \hbar : Plancksches Drehimpulsquantum
- m_e : Elektronenmasse
- E : Photonenenergie
- E_0 : Ionisationsenergie der Photoelektronen

gemäß Gleichung 2.9

$$\chi_{theo}(k) = \sum_{j=1}^{n} \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) \cdot S_{0,j}^2(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2(r_j - \Delta)/\lambda_j(k)} \sin(2kr_j + \varphi_{ij}^l(k))$$
(2.9)

wichtige Strukturparameter der Umgebungen der Zentralatome bestimmt werden [1, 19, 23–25]. Dabei steht N_j für die Anzahl der Atome des Typs j in der Entfernung r_j vom Absorberatom des Typs i. $F_j(k)$ ist die Rückstreuamplitude der Atome vom Typ j. Der exponentielle Term $e^{-2\sigma_j^2k^2}$ beinhaltet einen Debye-Waller ähnlichen Faktor, der die statische und thermische Unordnung berücksichtigt. Der Ausdruck $e^{-2(r_j-\Delta)/\lambda_j(k)}$ beschreibt inelastische Effekte. Der Parameter Δ ist der Kernlochradius des Absorberatoms. Der Abstand zum nächsten Nachbarn ist eine hinreichende Näherung für den Kernlochradius Δ [1]. $\varphi_{ij}^l(k)$ stellt die Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons dar und setzt sich aus der Phasenverschiebung durch das Absorberatom $\varphi_i^l(k)$ und der Phase der Rückstreuer der Atome des Typs $j \varphi_j(k)$ zusammen:

$$\varphi_{ij}^l(k) = \varphi_i^l(k) + \varphi_j(k) - l\pi.$$
(2.10)

Für K- und L(I)-Kanten gilt l = 1, bei L(II)- und L(III)-Kanten ist l = 2 bzw. l = 0. Der amplitudenreduzierende Faktor $S_{0,j}^2(k)$ trägt der Tatsache Rechnung, daß im Absorberatom auch Mehrfach- und nicht nur Einfachanregungen der Elektronen stattfinden können. Dabei führt die Mehrfachanregung in Form einer Zweitionisation oder als Anregung eines zweiten Elektrons in eine höhere Schale zu einer Änderung des Potentials, das auf die nicht beteiligten Elektronen des Absorberatoms wirkt. Diese Effekte treten jedoch nur auf, wenn die kinetische Energie des Photoelektrons um ein Vielfaches größer ist als die Bindungsenergie $(E - E_0 = 20 \text{ eV})$ der äußeren Elektronen. Daher kann der amplitudenreduzierende Faktor $S_{0,j}^2(k)$ für kleine k-Werte gleich 1,0 gesetzt werden. Erst für $k \gtrsim 7$ Å⁻¹ nimmt er Werte von 0,6 bis 0,8 je nach Absorberatom an [6, 26–28].

Die theoretische EXAFS-Funktion (Gleichung 2.9) im k-Raum enthält zwar die gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Durch Fourier-Transformation von $\chi(k)$ ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion F(r), die Maxima bei $R_j = r_j - a_j$ $(a_j \approx 0.2 \text{ Å} - 0.3 \text{ Å})$ und damit die Verteilung der Rückstreuer anzeigt:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot \omega(k) \cdot e^{2ikr} dk.$$
(2.11)

Aufgrund des Phasenterms in $\chi(k)$ sind die Maxima R_j in der Betragsfunktion gegenüber den reellen Abständen r_j um ca. 0,2 Å - 0,3 Å verkürzt. Daher muß die eigentliche Anpassung im k-Raum erfolgen. Die radiale Verteilungsfunktion kann allenfalls als Hilfsmittel zur Spektrenanalyse verwendet werden. Da die Funktion nur im Intervall k_{min} bis k_{max} transformiert wird, können in der Transformierten auch nicht reelle Maxima auftreten. Diese lassen sich aber durch Einführung einer Fensterfunktion $\omega(k)$, die den zu transformierenden Bereich und die Wichtung der Punkte festlegt, stark dämpfen. Die Multiplikation der EXAFS-Funktion mit k^n (n = 1 - 3) wird eingeführt, um die Abnahme der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ mit zunehmendem k-Wert aufgrund des Verlaufs der Rückstreuamplitude $F_j(k)$ und des Faktors $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ zu kompensieren. Man wählt n = 1 für Rückstreuer mit Ordnungszahl Z \downarrow 57, n = 2 für Elemente mit 36 \downarrow Z \downarrow 57 und n = 3 für Z \downarrow 36 [29]. Die Wichtung mit k^3 setzt eine sehr gute Qualität der Daten voraus, da bei hohen k-Werten das Signal-Rauschverhältnis ungünstig wird.

Die EXAFS-Funktion nach Gleichung 2.9 enthält einige Vereinfachungen. Zum einen setzt man voraus, daß der Atomdurchmesser sehr viel kleiner ist als die Abstände zwischen den Atomen (small atom approximation [30]), so daß man die Krümmung von ausgehender und rückgestreuter sphärischer Welle vernachlässigen und eine ebene Welle (plane wave approximation) annehmen kann. Dies ist gerade bei kleinen k-Werten nicht erfüllt. Zum anderen wird angenommen, daß nur Einfachstreuereignisse auftreten, die Welle also nur ein einziges Mal rückgestreut wird, bevor sie interferiert. Neuere Auswerteprogramme, wie FEFF [31-33] und das vom SERC^a entwickelte Programm EXCURV90, sowie deren Folgeversionen können Mehrfachstreueffekte berücksichtigen [34–38]. Allerdings muß man bei der Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten exakte Strukturinformationen besitzen, da alle möglichen Streuwege angegeben werden müssen. Trotz der Näherungen ermöglicht die EXAFS-Gleichung eine akzeptable Beschreibung der untersuchten Systeme. Abstände können bis zu 1%, Koordinationszahlen mit einem Fehler zwischen 10% und 30% bestimmt werden. Ist die Nahordnung durch eine breite Abstandsverteilung charakterisiert oder liegen unterschiedliche Rückstreuer im nahezu gleichen Abstandsbereich vor, so kann die EXAFS-Spektroskopie keine eindeutigen Ergebnisse liefern.

^a Science and Engineering Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, Großbritannien

Kapitel 3

Praxis der Röntgenabsorptionsspektroskopie

3.1 EXAFS-Messungen in Transmission

3.1.1 Experiment

Die EXAFS-Messungen in Transmission wurden an den Strahlrohren X1.1, sowie A1 am HASYLAB beim DESY und beim CLRC am Strahlrohr 7.1 am SRS Laboratory in Daresbury, Großbritannien, im Zeitraum vom Juli 1996 bis September 1998 aufgenommen. In Abbildung 3.1 ist der Strahlengang einer Transmissionsmessung schematisch aufgezeichnet.



Abbildung 3.1: Schematischer Strahlengang einer Transmissionsmessung (SR: Synchrotronstrahlung, B: Blenden, M: Doppelkristallmonochromator, P: Probe, I: Ionisationskammern).

SR bezeichnet die Synchrotronstrahlung, M den Doppelkristallmonochromator, B die Blenden, P die Probe, I_0 die Ionisationskammer zur Messung der Intensität des einfallenden Strahls und I_1 die Ionisationskammer zur Messung der Intensität des Strahls nach der Probe. Die Ionisationskammern werden je nach dem zu messenden Energiebereich mit verschiedenen Gasen (Stickstoff, Argon) oder Gasmischungen (Stickstoff, Edelgase) gespült. Die Mischung der Gase sollte so gewählt werden, daß 10% der einfallenden Strahlung in der ersten Kammer und 90% der Strahlung in der zweiten Kammer absorbiert werden [39]. Die Ströme der Ionisationskammern wurden mit Stromverstärkern der Firma Keithley verstärkt, in Spannungssignale konvertiert, in Frequenzen umgewandelt und als Zählraten registriert. Durch die Verkippung des zweiten Kristalls um geringe Winkel wurde Strahlung mit Wellenlängen höherer Ordnung weitgehend unterdrückt. Dies wurde mittels einer MOSTAB-Einheit [40] bewerkstelligt.

3.1.2 Datenreduktion

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu prüfen, wurde jedes EXAFS-Spektrum oberhalb der K-Absorptionskante des Zentralatoms mindestens zweimal gemessen. Bei der Datenauswertung wurden zunächst offensichtlich irreguläre Meßwerte der Intensitäten $I_0(E)$ und $I_1(E)$ der Primärstrahlung beziehungsweise der transmittierten Strahlung durch lineare Interpolation zwischen benachbarten regulären Meßwerten korrigiert. Die Energieabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ wurde gemäß

$$\mu(E)d = \ln \frac{I_0(E)}{I_1(E)}$$
(3.1)

berechnet, wobei d die Probendicke bezeichnet. Die $\mu(E)$ -Funktionen wurden mit den von T. S. Ertel et al. erstellten Programmen EXRD, EXBR, EXFT [41], sowie mit AUTOBK aus dem Programmpaket UWXAFS der Universität Washington [42] und dem Programm EXCURV90 bzw. EXCURV92 [34–38] analysiert. EXRD existient in der Version 1.6, mit der alle Dateiformate der Rechner an den verschiedenen Strahlrohren verarbeitet werden können. Im ersten Schritt wird der auf Übergänge von Elektronen aus der K-Elektronenschale des Zentralatoms zurückzuführende Anteil $\mu_K(E)$ des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ bestimmt. Wie im theoretischen Teil beschrieben, wird nach Gleichung 2.6 die Grundabsorption $\mu_B(E)$ durch ein Victoreen-Polynom vom Absorptionskoeffizienten abgezogen. Danach wird der Nullpunkt E_0 der Photoelektronenenergieskala festgelegt. Für Anpassungen mit XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen des Programms EXCURV90 bzw. EXCURV92 [34–38] werden entweder dazu das Maximum der ersten Ableitung der $\mu_K(E)$ -Funktion in der K-Absorptionskante des Zentralatoms, oder der gemeinsame Schnittpunkt einer Folge gedämpfter $\mu_K(E)$ -Funktionen, die zuvor mit Gauss-Funktionen zunehmender Breite gefaltet wurden, oder der erste Wendepunkt der $\mu_K(E)$ -Funktion des kristallinen Metalls herangezogen. Die so festgelegten Nullpunkte E_0 der Photoelektronenenergieskala sind um einige eV von den wahren Ionisationsenergien $E_{0,K}$, die nicht bestimmt werden, verschieden.

Das Programm EXBR (z. Z. in der Version 2.0) und AUTOBK (Version 2.61) finden den Untergrund der experimentellen EXAFS-Funktion auf ähnliche Weise. Hier wird durch Ausschließen unrealistischer Abstände im r-Raum der Untergrund im k-Raum gesucht. Dazu wird im Fall von EXBR eine modifizierten Smoothing-Spline-Funktion [41] nach einem Algorithmus von Reinsch [43], bei AUTOBK eine zusammengesetzte Smoothing-Spline-Funktion verwendet. Bei AUTOBK kann der k-Bereich am Ende des Spektrums besser angepaßt werden, und die auswertbare Länge des k-Bereichs wird größer.

Nach der Konvertierung der Photonenenergieskala zur Photoelektronenwellenzahlskala (siehe Gleichung 2.8) wird die resultierende EXAFS-Funktion $\chi(k)$ mit k^3 gewichtet. Durch die k^3 -Wichtung werden alle Datenpunkte bei der Anpassung etwa gleich berücksichtigt.

Die Anpassung der gewichteten $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen im k-Raum wurde mit dem Formalismus der Einfachstreuung von gekrümmten Photoelektronenwellen mit dem Programm EXCURV90 bzw. EXCURV92 durchgeführt. Bei den Aluminiumphthalocyaninen reichte der Formalismus der Einfachstreuung nicht mehr aus, um die *EXAFS*-Funktion richtig zu beschreiben, deshalb wurden in diesem Fall Mehrfachstreubeiträge berücksichtigt. Für jede Koordinationsschale wurden der Abstand r zwischen den Zentralatomen und den Rückstreuatomen, die Zahl N der Rückstreuatome und der Debye-Waller σ analysiert. Mit dem Programm EXCURV92 kann man für die Berechnung der Potential- und Phasenfunktionen zusätzlich zu den XALPHA- die von Barth [44] und Hedin-Lundquist-Methodik [45] verwenden.

3.2 EXAFS-Messungen in Fluoreszenz

3.2.1 Messungen am HEPGM2 bei BESSY in Berlin

An verdünnten Proben ($\mu(E) \ll 10\mu m^{-1}$) und im weichen Röntgengebiet (200 eV bis 2000 eV) können befriedigende Transmissions-*EXAFS*-Spektren im allgemeinen nicht aufgenommen werden. In diesen Fällen bieten im weichen Röntgengebiet energieabhängige Fluoreszenzausbeutemessungen für Strukturuntersuchungen bessere Möglichkeiten. Da jedoch die Fluoreszenzausbeuten leichter Atome wesentlich kleiner als eins sind, konnten sich energieabhängige Fluoreszenzausbeutemessungen für Strukturuntersuchungen im weichen Röntgengebiet erst in den letzten zehn Jahren mit der Entwicklung leistungsfähiger Fluoreszenzdetektoren durchsetzen [46–49].



Abbildung 3.2: Schematischer Strahlengang einer Fluoreszenzmessung (SR: Synchrotronstrahlung, B: Blenden, M: Monochromator, P: Probe, I₀: Ionisationskammer, I_F: Fluoreszenzdetektor).

In Abbildung 3.2 ist ein allgemeingültiger Strahlengang einer FLEXAFS-Messung sche-

matisch aufgezeichnet. Dabei ist während der Durchführung des Experiments die Normale der Probenoberfläche um 45° relativ zur einfallenden Synchrotronstrahlung und dem Detektor ausgerichtet. Die *FLEXAFS*-Messungen bei BESSY wurden mit dem HEPGM2^a [50] mit einer Energieauflösung von 5 - 10 eV aufgenommen. Die Experimente wurden in der BESSY-eigenen Fluoreszenzkammer bei einem Druck von ca. 10^{-9} mbar (UHV) durchgeführt. Die Intensität der Primärstrahlung wurde anhand des Photoelektronenstroms verfolgt, der von einem hinter dem Monochromator angebrachten Goldnetz mit 80% Transmission emittiert wurde. Um die Fluoreszenzstrahlung zu detektieren, die die Probe abstrahlt, wurde ein hochreiner Germaniumdetektor mit einer Auflösung von ca. 100 eV und ein Multikanalanalysator verwendet. Die Element-K-Fluoreszenzstrahlung wurde von anderen Fluoreszenzlinien durch einen Pulshöhenanalysator abgetrennt. Der Detektor befand sich 90° relativ zur einfallenden Stahlung in einem UHV tauglichen Metallfaltenschlauch auf einer beweglichen Schiene. So konnte der Detektor im Abstand zur Probe variiert (5 bis 140 mm) werden und damit die maximale Zählrate auf $1,5\cdot10^4$ counts pro Sekunde eingestellt werden.



Abbildung 3.3: Flansch mit Be-Fenster für die von Abraham et al. [51, 52] für Messungen am HEPGM2 bei BESSY entwickelte Flüssigkeitsküvette (S: Stützring, b: 4 mm breiter Durchmesser, α : 45° Öffnungswinkel, t: ca. 5 μ m dünne mit B₂O₃ und Au beschichtete Be-Folie, a: Flanschgröße CF16).

Für die *FLEXAFS*-Messungen an Flüssigkeiten an der Al-K-Absorptionskante wurde die von Abraham et al. entwickelte Flüssigkeitsküvette [51,52] mit modifiziertem Fensterflansch verwendet. In Abbildung 3.3 ist der für UHV-Bedingungen verwendete Flansch aufgezeichnet. Als Fenstermaterial wurde 5 μ m dünnes DuraBeryllium[®] der Firma MOXTEC verwendet. Diese Fenster wurden vom MPI Stuttgart mit einer 200 bis 400 Å dicken Schicht Gold auf der Innenseite bedampft. Dadurch wird eine deutliche Verbesserung der chemischen Resistenz gegenüber den verwendeten Chemikalien (Ethylaluminiumdichlorid und Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid in Toluol) erreicht. Zusätzlich wurde noch ein Stütz-

^a Hochenergieplangittermonochromator

ring (S) eingearbeitet. Das hatte zwar zur Folge, daß der freie Durchmesser nur noch 4 mm betrug (b), aber dafür war die Stabilität gegenüber dem Druckunterschied zwischen Normaldruck in der Küvette und dem UHV in der Fluoreszenzkammer größer.



Abbildung 3.4: Links: Feststoffprobenhalter für bis zu 18 Proben für den UHV-Manipulator am HEPGM2. Rechts: Feststoffprobenhalter für zwei Proben zum Anschrauben an die Flüssigkeitsküvette von Abraham et al. [51,52]. Alle Angaben sind in mm. Die Proben werden auf den schraffierten Flächen festgeschraubt oder festgeklebt.

Für *FLEXAFS*-Messungen an Festkörpern wurden zwei verschieden Probenträger verwendet. In Abbildung 3.4 sind diese dargestellt. Der links abgebildete Probenträger wurde für bis zu 18 Proben ausgelegt und wurde nach einem Vorschlag von W.Frentrup^b angefertigt. Der rechts abgebildete Probenträger wurde entwickelt, um neben *FLEXAFS*-Messungen mit der Flüssigkeitsküvette auch Messungen an Festkörpern durchführen zu können. Die Kombination von Flüssigkeitsküvette mit Feststoffprobenträger bringt eine gewaltige Zeitersparnis (3 - 4 Tage), da das Belüften auf Normaldruck und Wieder-Evakuieren der Probenkammer auf 10^{-9} mbar, nach dem Probenträgerwechsel entfällt. Die UHV-Kammer wurde durch eine Turbomolekularpumpe (240 l/s) und einen Titansubliminator gepumpt. Dieser niedrige Druck ist notwendig, da die Messungen bei niedrigen Energien ohne Fenster zwischen Speicherring und Experiment stattfinden müssen. Beide Probenträger wurden aus reinem Kupfer hergestellt. Vor jeder Verwendung wurde die Oberfläche der Probenträger gereinigt. Die Feststoffprobenträger wurden in der Glove-Box

 $^{^{\}rm b}~$ Strahlrohrbetreuer am HEPGM2 bei BESSY

unter trockener Stickstoffatmosphäre bestückt und mit Stickstoff gefüllten Schlenkrohren zu BESSY nach Berlin transportiert.

3.2.2 FLEXAFS-Messungen an der 7.1 beim SRS in Daresbury

Dieses Strahlrohr wurde für Transmissionsexperimente konstruiert. An diesem Strahlrohr wird ein Si_i111ⁱ Doppelkristallmonochromator verwendet. Die Experimente fanden nicht im Vakuum statt, dadurch wurde die Intensität der Synchrotronstrahlung durch Absorption durch die Luft vermindert. Ein behelfsmäßiger Umbau des Experimentierplatzes erlaubte jedoch auch *FLEXAFS*-Messungen an Flüssigkeiten und Festkörpern. Die Intensität der Primärstrahlung wurde mit einer Ionisationskammer gemessen. Zur Registrierung der Fluoreszenzstrahlung wurde ein NaI-Detektor mit einer Energieauflösung von 3500 eV verwendet [1, 53, 54]. Eine Filterung der unerwünschten Fluoreszenzlinien mit mechanischen Filtern (dünne Metallfolien oder gelatisierte Metalloxide) direkt vor dem quadratischen 2,5 cm² großen Detektorfenster scheiterte an der geringen Intensität der Fluoreszenzstrahlung der vermessenen Proben.



Abbildung 3.5: Explosionszeichnung der Reaktionsküvette für FLEXAFS-Messungen.

Deshalb wurde der Untergrund mitgemessen und anschließend durch die Untergrundkorrektur entfernt. Der NaI-Detektor (Szintillationszähler) und die dazugehörige Elektronik verarbeiteten eine maximale Zählrate von $4 \cdot 10^5$ Photonen pro Sekunde. Diese Zählrate wurde am letzten Meßpunkt durch den Abstand des Detektors zur Probe des Spektrums eingestellt. Die Wahl des letzten Meßpunktes ist wichtig, da die Intensität der Fluoreszenzstrahlung im Bereich der Ti-K-Absorptionskante mit zunehmender Energie ansteigt, und somit die Intensität am Maximum des Kantensprungs niedriger ist als am letzten Datenpunkt des Spektrums. Dadurch wird eine Überlastung des Detektors vermieden und die maximale Zählrate des Detektors nie überschritten. Für die Durchführung von *FLEXAFS*-Messungen an den Ziegler-Natta-Komplexen mußte eine druckstabile und chemisch-resistente Küvette mit genügend großem Reaktionsraum entwickelt werden. Die Küvette sollte sowohl für Messungen im UHV, als auch für Messungen unter Normaldruck geeignet sein. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau der dafür konstruierten Küvette wiedergegeben. Bei Messungen unter UHV-Bedingungen bei BESSY in Berlin wird statt den Teilen (5) bis (8) der schon beschriebene Flansch (Abbildung 3.3) verwendet. Zusätzlich wird um den Küvettenkörper ein passender Kupferträger mit Heizpatrone geschoben, um temperaturabhängige Messungen durchführen zu können. Die Rückseite der Küvette wird mit einem CF40-Blindflansch oder mit einem an die Fluoreszenzkammerwand reichenden Metallschlauch mit CF40-Flansch verschraubt (sechs M5-Schrauben). Die Flüssigkeitsmessungen an der Al-K-Absorptionskante bei BESSY in Berlin wurden mit der in [51] und [52] beschrieben Küvette und dem Flansch aus Abbildung 3.3 durchgeführt.



Abbildung 3.6: Detailzeichnungen des offenen V2A-Flansches (5) und des V2A-Distanzstücks (8).

Die Küvette wurde vollständig aus V2A-Stahl hergestellt. An der Rückseite befindet sich ein CF40-Endstück (1), damit die Küvette durch einen Blindflansch vollständig verschlossen werden kann. In einer Vertiefung (1,2 cm) an der Rückseite sind gegenüberliegend zwei Gewindetöpfchen (2) für Teflonschrauben mit oder ohne Teflonschlauch nach dem Bohlender[®]-Prinzip angebracht. Die Gewindetöpfchen sind über eine Bohrung (Durchmesser 1,2 mm) mit dem Reaktionsraum (3) verbunden. Die Küvette kann über dieses System befüllt, entleert und gereinigt werden, ohne daß die Küvette zerlegt werden muß. Der Reaktionsraum (3) hat ein Volumen von 5 ml und wird zunächst über einen Kupferdichtring (4) und einen offenen V2A-Flansch (5) (CF16, Öffnungsdurchmesser: 13 mm, 4 mm breite Auflagefläche (5a)) verschraubt. Auf die Auflagefläche (5a) wird dann eine zurechtgeschnittene Kaptonfolie (6) (Durchmesser: 18 mm) aufgelegt. Diese Kaptonfolie (6) wurde über einen Vitondichtring (7) und einem weiteren Distanzstück (8) aus V2A-Stahl auf der Auflagefläche (5a) befestigt.

In Abbildung 3.6 sind der offene V2A-Flansch (5) und das Distanzstück (6) in einer Schnittzeichnung genauer dargestellt. Der offene V2A-Flansch mit der Auflagefläche für die Kaptonfolie wird mit drei M4 Imbusschrauben über einen Kupferdichtring (4) mit der eigentlichen Küvette fest verschraubt (jeweils ein Schraubenloch muß abwechselnd verwendet werden). Dann wird die Kaptonfolie, der Vitondichtring und das Distanzstück auf die Auflagefläche aufgelegt. Es muß darauf geachten werden, daß die Aussparungen des Distanzstücks über den drei Schrauben des offenen V2A-Flansches zum Liegen kommen (siehe Abbildung 3.5). Das Distanzstück wird nun mit den restlichen drei Schrauben auf der Küvette fest verschraubt. Wird die Kaptonfolie undicht, so ist es ein leichtes, nur das Distanzstück abzuschrauben und eine neue Kaptonfolie einzusetzen.

3.2.3 Datenreduktion

Da die Intensität der Synchrotronstrahlung an den energetisch niedrigen K-Absorptionskanten bei BESSY relativ gering ist, wurden für jede Probe innerhalb einer Meßzeit von etwa 24 Stunden 40 bis 70 Spektren aufgenommen, so daß die Meßzeit an jedem Meßpunkt 150 - 250 Sekunden betrug. Alle Spektren $(I_0(E) \text{ und } I_F(E))$ wurden auf offensichtlich irreguläre Meßpunkte untersucht, korrigiert und anschließend zu $I_{0_{tot}}(E)$ und $I_{F_{tot}}(E)$ aufsummiert. An der Station 7.1 in Daresbury mußten die Spektren nur 5 - 7 mal wiederholt werden, um eine ausreichende Menge an Photonen zu erfassen.

Bei der Auswertung von *FLEXAFS*-Experimenten, zum Beispiel oberhalb der K-Absorptionskante des Zentralatoms, wird die Energieabhängigkeit von $\mu_K(E)$ aus den Intensitäten $I_0(E)$ und $I_F(E)$ der Primärstrahlung bzw. der mit einem energieauflösenden Detektor gemessenen K-Fluoreszenzstrahlung des Zentralatoms im allgemeinen gemäß

$$\mu_K(E) \propto \mu_F(E) \propto \frac{I_F(E)}{I_0(E)}$$
(3.2)

berechnet [55]. Wenn nur ein geringer Teil der Primärstrahlung von der Probe absorbiert wird

$$\mu d \ll 1, \tag{3.3}$$

oder wenn der auf Übergänge von Elektronen aus der K-Elektronenschale des Zentralatoms zurückzuführende Anteil $\mu_K(E)$ des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ klein gegenüber dem Absorptionskoeffizienten ist,

$$\mu_K(E) \ll \mu(E), \tag{3.4}$$

dann sind die $\mu_K(E)$ - und $\mu_F(E)$ -Funktionen einander tatsächlich proportional [55]. Der weitere Weg zur Ermittlung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion und deren Auswertung entspricht der Beschreibung aus Kapitel 3.1.2.

3.3 Ergänzende Meßmethoden

3.3.1 FT-IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 66 aufgenommen, der Wellenzahlbereich umfaßte 400 - 5000 cm⁻¹ (MIR) bzw. 80 - 500 cm⁻¹ (FIR). Feste und flüssige Proben wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen. Feststoffe wurden mit Kaliumbromid (MIR) bzw. Polyethylen (FIR) verrieben, zu Tabletten gepreßt und in Transmission vermessen.

3.3.2 FT-RAMAN-Spektroskopie

RAMAN-Spektren wurden mit dem FT-RAMAN-Spektrometer Bruker RA 106 aufgenommen. Zur Anregung wurde ein Nd:YAG-Laser im NIR-Bereich mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Das gestreute Licht wurde durch Kollektorspiegel in 180°-Stellung auf den Detektor reflektiert und durch ein Interferenzfilter die Anregungswellenlänge entfernt. Der Germanium-Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Durch die Detektorempfindlichkeit und den Arbeitsbereich des Filters wurde der Wellenbereich auf 50 - 3200 cm⁻¹ (Stokes-Linien) begrenzt. Die Auflösung betrug 4 cm⁻¹. Die Proben wurden gepreßt in einem Probenträger, in Glaskapillaren oder in Küvetten aus Quarzglas vermessen.

3.3.3 Röntgenbeugung

Für die Messungen stand das Röntgengerät STADI P der Firma STOE zur Verfügung. Der Meßplatz besteht aus einem Gonoimeter in Debye-Scherrer-, Transmissions- oder Reflexionsgeometrie. Das Grundgerät besteht aus einem Röntgengenerator (Kristalloflex 710 von Siemens) und einem Computerinterface, das die Verbindung zu einer Microvax 3300 herstellt. Als Strahlungsquelle diente eine Cu-Röhre, deren Röntgenstrahlung mit einem gekrümmten, fokusierenden Gei111*i*-Kristall auf die Wellenlänge der Cu-K_{α}-Strahlung monochromatisiert wurde. Hinter dem Monochromator befanden sich Schlitzblenden, die den Strahl begrenzten. Zur Detektion wurde ein gebogener ortsempfindlicher Detektor (PSD) verwendet, der einen effektiven Winkelbereich von ca. 40° gleichzeitig erfaßte und eine Ortsauflösung von 0,03° besaß. Gefüllt wurde er mit einem Gasgemisch (5 bar), das zu 90% aus Argon und zu 10% aus Methan bestand. Zwischen Zählrate betrug 10³ s⁻¹ pro Kanal. Für ein Diffraktogramm wurden in mehreren überlappenden Winkelbereichen Diffraktogramme aufgenommen und nach der Messung vereinigt.

Kapitel 4

Ziegler-Natta-Katalysatoren

4.1 Allgemeines

Besonders für die Polymerisation von Ethen, Propen und Butadien haben komplexe Initiatoren große technische Bedeutung erlangt, die eine Kombination von Haupt- und Nebengruppenelementen (IV.-VIII.) enthalten [56–59]. Unpolare Olefine und Diene werden besonders leicht an bergangsmetallen der IV.-VIII. Nebengruppe komplex gebunden. Diese Metalle haben unaufgefüllte d-Orbitale, auf die die Elektronendichte der π -Bindung der Olefine übergehen kann. Die technisch wichtigste Kombination von Haupt- und Nebengruppenelementen ist die von Titanchloriden mit Aluminiumalkylen. Beim Vermischen von Lösungen der Komplexbestandteile fällt zumeist der wirksame Initiator in Form einer feinteiligen Suspension aus, ohne daß indessen die feste Oberfläche für die Initiatorwirksamkeit unbedingt erforderlich wäre. Vielmehr sind auch eine Reihe von löslichen Komplexverbindungen beschrieben worden, die ebenfalls in der Lage sind, Ethen und Propen zu polymerisieren, so vor allem Cyclopentadienylkomplexe des Titans in Verbindung mit Aluminiumalkylen, z. B. diejenigen, die aus Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und Ethylaluminiumdichlorid entstehen [2]. Die mit den komplexen Initiatoren hergestellten Polymerisate zeichnen sich gegenüber den radikalisch und ionisch hergestellten Polymerisate vielfach durch besonders hohe Schmelzpunkte aus, da diese Polymere mehr oder weniger stark kristallin sind. Die Neigung zur Kristallisation wiederum ist die Folge einer besonders regelmäßigen räumlichen Anordnung der Struktureinheiten der Kette.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lösungen in Toluol aus Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und dem äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ethylaluminiumdichlorid mit *EXAFS*- und *FLEXAFS*-Messungen an der Ti-K-Absorptionskante und an der Al-K-Absorptionskante durchgeführt. Dazu wurde das schon bestehende Küvettensystem für Flüssigkeitsmessungen an der Al-K-Absorptionskante verbessert und eine neue Küvette für die Messungen der Röntgenfluoreszenz an der Ti-K-Absorptionskante entwickelt (siehe Kapitel 3.2). Als ergänzende Messungen wurden kristallines Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und Cyclopentadienyltitantrichlorid sowie die amorphen Verbindungen Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid und Bis(cyclopentadienyl)butyltitanchlorid als Festkörper und in Lösung (Toluol) untersucht.

4.2 Mechanismen der Ziegler-Natta-Polymerisation

4.2.1 Polymerisation mit komplexen Initiatoren

Man hat zunächst vermutet, daß die Polymerisation mit komplexen Initiatoren nach Art der Ziegler-Katalysatoren eine ionische Polymerisation ist. Da Aluminiumalkyle ihrer Natur nach eine anionische, Titanhalogenide aber eine kationische Kettenreaktion auslösen, würden sich die beiden Initiatorkomponenten in ihrer polymerisierenden Wirkung durch gegenseitigen Kettenabbruch aufheben. Nach Untersuchungen von Patat und Sinn [60] sind Komplexe mit Elektronenmangelbindungen (Ti···C···Al) die eigentlich wirksamen Initiatoren (siehe Abbildung 4.1). Allerdings sind die nachfolgend beschriebenen Reaktionsschritte noch nicht bis ins letzte Detail aufgeklärt.



Abbildung 4.1: Bildung eines aktiven, aber nicht isolierbaren Ziegler-Natta-Komplexes mit $Ti \cdots C \cdots Al$ -Elektronenmangelbindung aus Ti Cl_3 und $Al(C_2H_5)_3$ nach [60].

Unter Aufspaltung einer Ti···C-Bindung tritt zunächst ein Olefinmolekül in den Komplex ein, indem das π -Elektronensystem des Olefins mit dem 3d-Elektron des Titans unter Ausbildung einer neuen Ti···C-Bindung reagiert, wobei an zwei Kohlenstoffatomen nicht abgesättigte Restvalenzen auftreten (siehe Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Eintritt eines Olefinmoleküls in den aktiven Komplex und Ausbildung einer neuen Ti. C-Bindung nach [60].

Das Olefin wirkt dabei also als σ -Donorligand, und es bildet sich eine koordinative σ -Bindung aus. Dadurch wird die olefinische Doppelbindung geschwächt, was eine Aktivierung des Olefins für den Insertionsschritt bedeutet [61].

Wichtig für die Erklärung der stereospezifischen Wirksamkeit der Katalysatoren ist dabei, daß die freie Drehbarkeit der nur teilweise aufgelösten C-C-Doppelbindung des Olefins aufgehoben bleibt. Ebenso besteht um die Ti···C-Bindung (planare 2p-3d-berlappung) keine freie Drehbarkeit, so daß bei den weiteren Reaktionsstufen der Substituent R in seiner räumlichen Stellung festgelegt bleibt. In einem weiteren Reaktionsschritt sättigen sich die freien Restvalenzen zu einem Ring ab (2p-2p-berlappungen). Die (2p-2p)-berlappung (C_{α}, C_{γ}) geht in exothermer Reaktion unter Hybridisierung in eine σ -Hybridbindung über. Zugleich wird die Al···C_{γ}-Bindung gelöst und am Aluminium und am β -Kohlenstoff treten Restvalenzen auf, so daß sich nunmehr die dem ursprünglichen Komplex entsprechende Struktur ausbildet und in gleicher Weise eine weitere Addition eines Olefinmoleküls erfolgen kann (siehe Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3: Weiterer Reaktionsverlauf zur vollständigen Insertion eines Olefins nach [60].

Als mögliche Kettenabbruchsreaktionen werden die Ausbildung eines Metallhydrids und einer Doppelbindung am Kettenende sowie homolytischer Zerfall der Ti···C-Bindung angegeben. Seit der Veröffentlichung von Patat und Sinn [60] sind eine Vielzahl von Arbeiten bekannt geworden, die sich mit dem Mechanismus der Ziegler-Natta-Polymerisation beschäftigen, ohne daß man heute schon sagen könnte, die Reaktionen seien bis ins einzelne aufgeklärt und ein bestimmter Mechanismus sei durch Versuche eindeutig bewiesen. Doch scheint sich das Grundkonzept der Einbeziehung der Monomeren in einen Ti-Al-Komplex mit Elektronenmangelbindungen, aus dem die Polymerkette als Alkylligand herauswächst, bestätigt zu haben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid und Ethylaluminiumdichlorid in den Verhältnissen 1:1 und 1:5 in Toluol gemischt und an der Al-Kund Ti-K-Absorptionskante gemessen. Die toluolische 1:1-Mischung wurde anschließend zusätzlich mit 1-Penten versetzt und nur an der Ti-K-Absorptionskante gemessen. Alle Messungen an der Ti-K-Kante wurden beim CLRC^{a} am SRS^{b} in Daresbury durchgeführt. Die Mischungen mit einem molaren Verhältnis von 1:1 und 1:5 (Cp₂TiCl₂ : EtAlCl₂) wurden zusätzlich an der Al-K-Kante bei BESSY in Berlin gemessen.

4.2.2 Polymerisation mit löslichen Ti-Al-Komplexen

Durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (1) als Ti-Komponente erhält man mit Diethylaluminiumdichlorid oder Ethylaluminiumdichlorid (2) lösliche (homogene) Initiatoren, die Ethen schon bei 0°C polymerisieren.



Abbildung 4.4: Ti-Al-Komplexe aus Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (1) und Ethylaluminiumdichlorid (2).

- ^a Central Laboratory of the Research Councils
- ^b Synchrotron Radiation Source

Henrici-Olive und Olive [62, 63] gelang es, durch vergleichende kinetische Messungen von Reduktion und Polymerisation bei Normaldruck und 0°C ein konkretes Bild vom Ablauf der Reaktion zu gewinnen, das den von Cossee [64, 65] entwickelten theoretischen Vorstellungen sehr nahe kommt.

Bringt man in Toluol ein Mol Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (1) mit ca. 2 Mol Ethylaluminiumdichlorid (2) zusammen, bilden sich unter Farbumschlag Komplexe (siehe Abbildung 4.4). Im ersten Schritt entsteht Bis(cyclopentadienyl)titanethylchlorid (5). Diese Verbindung ist isolierbar und enthält die für die Polymerisation erforderliche bergangsmetall-Kohlenstoffbindung. Sie kann für sich allein die Polymerisation nicht auslösen. Durch den Zusatz von Ethylaluminiumdichlorid (2) bildet sich über die Zwischenstufe eines 1:1-Komplexes (6) die katalytisch aktive Verbindung, deren genaue Struktur man bisher noch nicht kennt. Diese Katalysatoren verlieren schnell ihre Aktivität, weil der katalytisch aktive Ti^{+IV}-Komplex (6) zu inaktiven dreiwertigen Titanverbindungen reduziert wird. Der reduzierte Komplex (9) wurde durch sein ESR-Spektrum nachgewiesen.

Da die Reduktion des Titans über die Eliminierung einer exocyclisch an Titan gebundenen Ethylgruppe verläuft, wobei Ethen und Ethan entstehen, kann (9) nur über (4), (5) und (7) entstanden sein. Die Verbindung (5) kann statt mit AlCl₃ ebensogut auch mit dem im berschuß anwesenden Ethylaluminiumdichlorid (2) reagieren unter Bildung von Komplex (6), der durch Reduktion zunächst in (8) und schließlich auch in (9) übergeht [66].



Abbildung 4.5: Übergang vom tetraedrischen Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid zum oktaedrischen Ti-Al-Initiatorkomplex.

Mit dem bergang von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (Tetraederstruktur im Kristall) zu den Ti-Al-Mischkomplexen (siehe Abbildung 4.5), der mit der Aufnahme eines Liganden des Aluminiums in die Koordinationssphäre des Titans verbunden ist, ist ein Übergang zu oktaedrischer Konfiguration verbunden, bei dem das Aluminiumatom über eine Dreizentrenbindung (über das Chlor) mit dem Titanatom verknüpft ist. Dadurch erhalten die Ethyl- und Chlorliganden von Titan und Aluminium eine planare Anordnung, und die Titan-Ethyl-Bindung wird um so mehr geschwächt, je mehr Chlor am Aluminium durch die Elektronen liefernden Ethylgruppen ersetzt werden. Die Komplexe (7) und (6)
neigen zur Abspaltung des Ethylradikals am Titan und reduzieren dadurch Ti $^{+IV}$ nach Ti $^{+III}$



Abbildung 4.6: Reduktion von Ti^{+IV} nach Ti^{+III} . Dies entspricht einer Disproportionierungsreaktion zweier Radikale.

Diese Reaktion verläuft streng nach der zweiten Ordnung und entspricht ganz einer Disproportionierungsreaktion zweier Radikale, die hier zwar nicht als freie Radikale vorliegen, aber doch als nur locker an Titan gebundene Ethylgruppen mit der Bereitschaft, wie Ethylradikale zu reagieren (siehe Abbildung 4.6). Die Abspaltung der Ethylgruppe spielt auch bei der Polymerisation (siehe Abbildung 4.7 oben) eine entscheidende Rolle. Die unbesetzte sechste Koordinationsstelle am oktaedrisch umgebenen Titan wird vorübergehend bei der Reduktionsreaktion von der Ethylgruppe eines zweiten Komplexmoleküls eingenommen.



Abbildung 4.7: Kettenwachstum (oben) und Kettenabruch (unten).

Das Ethen bringt für die Komplexbildung mit bergangsmetall auf Grund seiner Elektronenkonfiguration besonders günstige Voraussetzungen mit. Die Titan-Ethyl-Bindung wird durch die Koordination von Ethen weiter geschwächt. Ethen kann nun mit der Ethylgruppe unter Bildung einer Butylgruppe reagieren, die nun die Stelle der Ethylgruppe als Ligand am Titan einnimmt. Damit ist die sechste Koordinationsstelle wieder für ein neues Ethen frei, das in gleicher Weise mit der Butylgruppe zur Hexylgruppe reagiert. So wächst unter Hin- und Herwanderung (cis-Wanderung) der wachsenden Kette zwischen zwei benachbarten Koordinationsstellen am Titan die Polyethylenkette zu immer größerer Länge heran, bis durch Reaktion mit einem zweiten Komplexmolekül die Ketten unter Bildung eines olefinischen und eines parafinischen Kettenendes abgespalten werden, wobei das Titan in den dreiwertigen Zustand übergeht (siehe Abbildung 4.7 unten).

4.3 Ti-Cl- und Ti-C-Bindungsabstände in tetraund oktaedrischer Umgebung

Zum Vergleich mit den untersuchten Proben wurden literaturbekannte Abstände des Titans in ähnlichen Verbindungen gesucht.

Die einzige EXAFS-Untersuchung über einen Ziegler-Natta-Katalysator, die über die Literaturrecherche in den *Chemical Abstracts* gefunden wurde, stammt von Usami et al. [67], der das System TiCl₃-MgCl₂ untersuchte. Usami findet hier einen Ti-Cl-Abstand bei 2,42 Å und eine Koordinationszahl von 2,3. Reines TiCl₃ liegt in einer oktaedrischen Form vor (KZ = 6), der Ti-Cl-Abstand beträgt 2,46 Å [67].

Kristallographische Untersuchungen an Heterozweikernkomplexen wurden z. B. an folgenden Verbindungen von Grubbs et al. [68] durchgeführt (siehe Abbildung 4.8). Titan liegt hier in einer tetraedrischen Umgebung vor. In Tabelle 4.1 sind die Abstände der Verbindungen (1) und (2) aus Abbildung 4.8 aufgelistet.



Abbildung 4.8: Titan-Platin-Zweikernkomplexe mit μ -Methylliganden.

Tetramethyltitan-1,2-bis(dimethylphosphino)ethan (Me₄Ti·dmpe) kristallisiert in oktaedrischer Umgebung [69], dabei liegen die Ti-C-Abstände zwischen 2,12 Å und 2,20 Å. Die Phosphoratome sind 2,62 Å vom Titanatom entfernt. Die Meßtemperatur betrug -137°C, da die Verbindung bei Raumtemperatur nicht fest ist.

Kristallographische Untersuchungen an $Cp_2TiClCH_2SiMe_3$ [70] ergaben die in Tabelle 4.2 aufgeführten Abstände.

Diese Verbindung ist den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden sehr ähnlich. Statt eines

1	$r_1, \text{\AA}$	2	$r_2, \text{\AA}$
Ti-Cl	2,43	Ti-C ₁	2,12
$Ti-C_1$	$2,\!07$	$\text{Ti-C}_{Me_{11}}$	$2,\!40$
Ti-C_{Cp}	2,38	Ti-C_{Cp}	2,38
Ti-Pt	2,96	Ti-Pt	2,78

Tabelle 4.1: Abstände in den Verbindungen 1 und 2 aus Abbildung 4.8.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Abstände in Cp₂TiClCH₂SiMe₃, aus [70] (in Å).

Ti-Cl	$\mathrm{Ti}\text{-}\mathrm{C}_1$	$\text{Ti-C}_{Cp_{1u.2}}$	$\operatorname{Si-C}_1$
2,38	$2,\!16$	2,38	$1,\!87$

Alkylrestes ist an dem Titanatom eine $Si(CH_3)_3$ - CH_2 -Gruppe substituiert worden. Das Titanatom ist hier insgesamt tedraedrisch umgeben, und zwar von der $Si(CH_3)_3$ - CH_2 -Gruppe, von Chlor und von zwei Cyclopentadienylringen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ti-Cl-Abstände im Bereich von 2,38 Å bis 2,46 Å liegen. Die Länge der Bindungen ist unabhängig davon, ob dieses Chloratom sich in einer oktaedrischen oder tetraedrischen Umgebung befindet. Bei den Ti-C-Abständen verhält es sich ähnlich. Hier liegen die Abstände im Bereich von 2,07 Å bis 2,40 Å. Deutliche Unterschiede bei den angegebenen Abständen lassen sich ausschließlich zwischen verbrückten und unverbrückten Verbindungen ausmachen.

4.4 Referenzverbindungen

Die EXAFS-Transmissionsmessungen an der Ti-K-Absorptionskante der Referenzverbindung wurden beim CLRC am SRS in Daresbury durchgeführt. Der gemessene Energiebereich betrug 4655 eV bis 5840 eV. Die erste Ionisationskammer war mit 12 mbar Argon und 1001 mbar Helium, die zweite mit 88 mbar Argon und 925 mbar Helium befüllt. Die Datenreduktion erfolgte wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde. In Abbildung 4.9 sind die normierten experimentellen EXAFS-Spektren der Referenzverbindungen wiedergegeben, die als Festkörper gemessen wurden. Dies sind kristallines Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid, kristallines Cyclopentadienyltitantrichlorid, Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid und Bis(cyclopentadienyl)butyltitanchlorid.



Abbildung 4.9: Normierte EXAFS-Spektren an der Ti-K-Absorptionskante: $Cp_2TiClBut$, $Cp_2TiClEt$, Cp_2TiCl_2 und $CpTiCl_3$. Von oben nach unten, alle Messungen am Festkörper

4.4.1 Kristallines Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid

Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid ist eine der Ausgangsverbindungen in dem untersuchten Ziegler-Natta-System. Kristallines Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid wurde käuflich von der Firma Aldrich erworben. Da diese Verbindung als Referenzsubstanz dienen sollte, wurde ihre Kristallstruktur durch Messung des Pulverdiffraktogramms überprüft. Der Vergleich mit einem berechneten Pulverdiffraktogramm, dem die von Clearfield et al. [71] bestimmte Kristallstruktur zugrunde gelegt wurde, zeigt, wie in Abbildung 4.10 dargestellt, völlige Übereinstimmung. Das heißt, daß das gekaufte Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid so kristallisiert, wie es bei Clearfield angegeben ist. Cp₂TiCl₂ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\overline{1}$. Die Einheitszelle besteht aus vier Cp₂TiCl₂-Molekülen mit fast identischen Molekülparametern in einer asymmetrischen Zelle. Die unterschiedlichen Moleküle haben eine leicht verzerrte tetraedrische Struktur, wobei die Cyclopentadienylringe jeweils gestaffelt stehen (siehe Abbildung 4.11).

Mit dem Programmpaket Cerius² kann man mit den bekannten Kristallstrukturdaten ein Modell erzeugen und sich damit einen EXAFS-Parametersatz erstellen. Dies wurde an diesem Beispiel durchgeführt und anschließend eine $\chi(k)$ -Funktion erzeugt, die dann mit den experimentellen Daten verglichen wurden. Die Ti-C_{Cp}- und Ti-Cl-Abstände liegen in einem sehr engen Abstandsbereich (z. B. liegen die Ti-C_{Cp}-Abstände im Kristall zwischen 2,347 Å und 2,394 Å), so daß eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Abständen mit den Möglichkeiten der EXAFS-Spektroskopie nicht gelingt.



Abbildung 4.10: Gemessene (durchgezogene Linien) und berechnete (Strichspektrum) Röntgenspektren von Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid (links) und Cyclopentadienyltitantrichlorid (rechts).



Abbildung 4.11: Stereoabbildung der Einheitszelle von Cp_2TiCl_2 , aus [71].

Letztendlich gelingt nur eine Anpassung der experimentellen Funktion mit zwei im Abstand identischen Chlorrückstreuern und zwei ebenfalls im Abstand identischen Kohlenstoffrückstreuern bei jeweils 2,38 Å. Eigentlich würde man zehn Kohlenstoffrückstreuer von den beiden Cyclopentadienylringen erwarten, gefunden werden jedoch nur zwei.

Die Abstände, die mit EXAFS-Messungen ermittelt werden, weichen kaum von den röntgenographisch gefundenen Abständen ab. Der röntgenographisch gemittelte Ti-Cl-Abstand beträgt 2,364 Å, der Ti-C-Abstand 2,370 Å. In Abbildung 4.12 sind die experimentellen und angepaßten Funktionen dargestellt. In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung aufgelistet und in Abbildung 4.13 veranschaulicht.

Eine befriedigende Erklärung, warum nur zwei statt zehn Kohlenstoffrückstreuer angepaßt werden können, dabei aber zwei von zwei Chlorrückstreuer gefunden werden, gibt es nicht. Hier tritt ein Problem auf, daß bei der Datenreduktion von *EXAFS*-Spektren nicht selten vorkommt:



Abbildung 4.12: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $Cp_2 TiCl_2$. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Ist die Nahordnung durch eine breite Abstandsverteilung charakterisiert oder liegen unterschiedliche Rückstreuer im nahezu gleichen Abstandsbereich vor, so kann die *EXAFS*-Spektroskopie derzeit noch keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Bei dieser Messung liegen beide Fälle vor. Erstens haben die 10 Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe eine Abstandsverteilung von $\Delta r \approx 0.05$ Å. Zweitens liegen unter derselben Koordinationsschale noch zwei zusätzliche Chlorrückstreuer.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von Cp_2 Ti Cl_2 mit zwei Rückstreuern (k-Bereich: 2,75 - 10,85 Å⁻¹, R-Faktor: 24,0).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Ti-Cl	2,38	2,0	0,087
Ti-C	$2,\!38$	2,0	$0,\!053$



Abbildung 4.13: Strukturmodell mit den ermittelten Abständen von Cp₂TiCl₂.

4.4.2 Kristallines Cyclopentadienyltitantrichlorid



Abbildung 4.14: Einheitszelle von CpTiCl₃, aus [72].

Das Cyclopentadienyltitantrichlorid wurde uns freundlicherweise von Dr. M. Kutubuddin^c für Messungen zur Verfügung gestellt. Die EXAFS-Transmissionsmessungen an der Ti-K-Absorptionskante dieser Verbindung wurden beim CLRC am SRS in Daresbury durchgeführt. Das CpTiCl₃ kristallisiert laut Engelhardt [72] monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ (siehe Abbildung 4.14). Die Einheitszelle enthält zwei verschiedene CpTiCl₃-Moleküle. Die Struktur von CpTiCl₃ läßt sich am besten aus Ti Cl_4 entwickeln [73]. Dabei ersetzt man ein Chloratom durch einen η^5 -Liganden (hier durch Cyclopentadien). In TiCl₄ beträgt der Ti-Cl-Abstand 2,17 Å, und das $TiCl_4$ besitzt eine streng tetraedrische Struktur. Im Fall von CpTiCl₃ ist jeder Ti-Cl-Abstand länger als im $TiCl_4$. Bei der Kristallstruktur von Cp_2TiCl_2 [71] ist der Ti-Cl-Abstand mit 2,36 Å deutlich länger als bei den anderen beiden Verbindungen. Dagegen ist der Ti-Cl-Abstand in $(CpTiCl_2)_2O$ [74] mit 2,239 Å ähnlich dem Ti-Cl-Abstand in

CpTiCl₃. Am ehesten wird die Struktur von CpTiCl₃ als verzerrter Tetraeder beschrieben.

In Abbildung 4.10 rechts ist das gemessene Pulverdiffraktogramm und das berechnete Strichspektrum (aus [72]) dargestellt. Im Gegensatz zu der Abbildung 4.10 links erkennt man hier so gut wie keine Übereinstimmung in den relativen Intensitäten und den 2Θ -Lagen der Peaks. Das bedeutet, daß hier auf keinen Fall das von Engelhardt beschriebene CpTiCl₃ vorliegt. Die von uns mittels *EXAFS* gemessene Verbindung zeigte dann auch bei der Auswertung der Daten andere Strukturparameter.

Mit dem Programmpaket Cerius² wurde trotz der unterschiedlichen Röntgenspektren mit den bekannten Kristallstrukturdaten aus [72] ein Modell erzeugt und dann ein *EXAFS*-Parametersatz erstellt. Die daraus resultierende $\chi(k)$ -Funktion wurde mit den experimentellen Daten verglichen. Auch hier gibt es keine Übereinstimmung. Die Unterschiede zu den Kristallstrukturdaten sind die folgenden:

- Alle Ti-Cl-Abstände (2,27 Å bzw. 2,47 Å) fallen bei der EXAFS-Datenauswertung im Vergleich zu den Kristallstrukturdaten (gemittelt 2,22 Å) von Engelhardt [72] länger aus.
- Ebenso verhält es sich bei den Ti-C-Abständen (2,44 Å zu 2,31 Å). Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Cp₂TiCl₂ stimmen hier jedoch die Koordinationszahlen mit den erwarteten Werten überein.

^c Mitarbeiter von Prof. Dr. E. Bayer, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen.



Abbildung 4.15: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von CpTiCl₃. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Beim genaueren Betrachten der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 4.15b) erkennt man Strukturen bei 3 - 4 Å. Diese Koordinationsschale läßt sich durch das Modell von Engelhardt [72] nicht erklären. In diesem Abstandsbereich sieht sein Strukturmodell keinerlei Abstände zum Titan vor. Die Anpassung der experimentellen $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion mit Titan-, Chlor- oder Kohlenstoffrückstreuern in diesem Bereich führt zu keiner Verbesserung des *R*-Faktors. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.4 zusammengefaßt und in Abbildung 4.16 veranschaulicht.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von CpTiCl₃ mit drei Rückstreuern (k-Bereich: 3,90 - 13,90 Å⁻¹, R-Faktor: 38,3).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Ti-Cl	2,27	2,0	0,061
Ti-Cl	$2,\!47$	$1,\!0$	0,098
Ti-C	$2,\!44$	5,0	0,068



Abbildung 4.16: Strukturmodell mit den ermittelten Abständen von CpTiCl₃.

4.4.3 Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid

Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid wurde nach dem Verfahren von Long und Breslow [75] mit einigen Modifikationen, die in [76] und [77] beschrieben sind, aus Cp_2TiCl_2 und Ethylchlorid über eine Grignardreaktion dargestellt:



Abbildung 4.17: Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid

Sämtliche Lösungsmittel wurden gereinigt und getrocknet. Die Umsetzung erfolgte in Argonatmosphäre und unter Feuchtigkeitsausschluß. 2,5 g (0,01 mol) Cp_2TiCl_2 wurden in 25 ml Methylenchlorid bei -40°C (Kühlbad: Aceton/Trockeneis) vorgelegt. 5 ml einer 2-molaren Ethylmagnesiumchloridlösung in THF wurde unter ständigem Rühren langsam zugetropft (ein Tropfen pro Sekunde). Daraufhin erfolgte eine Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Nach dem Zutropfen wurde 1 h bei -40°C gerührt und anschließend das Kühlbad entfernt, nach weiteren 2

h wurden die Lösungsmittel im Vakuum (80 mbar) bei RT entfernt. Der Rückstand wurde in ^{*n*}Hexan gelöst und filtriert. Bei -60°C bildet sich ein rot-brauner Niederschlag in dem Filtrat. Nach dem Trocknen erhält man 0,68 g reines Cp₂TiClEt (Ausbeute: 28,0 %, Smp.: 88,2°C (88,7°C bei [76])). CH-Analyse berechnet für C₁₂H₁₅ClTi ($M_r = 242,58$): C 59,42; H 6,23; Cl 14,61; Ti 19,74. Gefunden: C 58,13; H 6,07; Cl 14,58.

Die *EXAFS*-Transmissionsmessungen am amorphen Festkörper und in gesättigter toluolischer Lösung dieser Verbindung wurden an der Ti-K-Absorptionskante beim CLRC am SRS in Daresbury durchgeführt.

4.4.3.1 Messungen am Festkörper

Die erste Koordinationsschale der Fouriertransformierten aus Abbildung 4.18b ist breit und nicht symmetrisch. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in diesem Abstandsbereich mehrere Rückstreuer vorhanden sind. Es wurde ein Kohlenstoffrückstreuer bei 1,86 Å gefunden, der aus dem Abstand zum Kohlenstoff der Ethylgruppe resultiert. Da der Abstand von 1,86 Å im Vergleich zu anderen ähnlichen Verbindungen (z. B. in Cp₂TiClCH₂SiMe₃ [70] mit $r_{Ti-C} = 2, 16$ Å) sehr kurz erscheint, wurde eine Anpassung auch ohne diesen Rückstreuer untersucht. Dieses Ergebnis ist in der Abbildung 4.18 oben dargestellt.

Der *R*-Faktor nimmt dabei gegenüber der Anpassung mit vier Rückstreuern von 14,5 auf 38,2 (ca. 60%) zu. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylringe werden bei 2,32 Å gefunden. Die Koordinationszahl wird zu 4,1 bestimmt. Dies ist deutlich unter der erwarteten Zahl von 10.



Abbildung 4.18: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cp₂TiEtCl. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen. Oben ist die Anpassung mit drei Rückstreuern (ohne den Ethylkohlenstoff), in der Mitte mit drei Rückstreuern (ohne Titan) und unten mit vier Rückstreuern abgebildet.

Eine Anpassung mit 10 Kohlenstoffatomen führt zu einem sehr schlechten *R*-Faktor und einem Debye-Waller-Faktor, der außerhalb der realistischen Grenzen liegt (0,050 Å bis 0,125 Å). Die beiden Chloratome wurden bei 2,49 Å gefunden und sind damit deutlich weiter vom Titanatom entfernt als bei Cp₂TiCl₂ (2,38 Å). Beschreibt man die $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion mit diesen drei Rückstreuern, erhält man Abbildung 4.18 Mitte.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von Cp_2 TiClEt ohne Ethylkohlenstoff, mit drei bzw. vier Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 2,30 - 10,05 Å⁻¹, R-Faktoren: 38,2^{3a}, 29,8^{3b} bzw. 14,5⁴).

	N	$r^{3a}, \text{\AA}$	$\sigma^{3a}, \text{\AA}$	$r^{3b}, \text{\AA}$	$\sigma^{3b}, \text{\AA}$	$r^4, \text{\AA}$	$\sigma^4, \text{\AA}$
$\text{Ti-C}_{C_2H_5}$	1,0	-	-	1,86	0,057	1,86	0,049
Ti-C_{Cp}	4,1	$2,\!36$	0,100	2,33	0,064	2,32	0,063
Ti-Cl	1,0	$2,\!46$	$0,\!071$	$2,\!48$	0,104	2,46	0,108
Ti-Ti	1,0	3,35	0,075	-	-	$3,\!35$	0,072

Damit wird aber eine Koordinationsschale zwischen 3 und 4 Å noch nicht berücksichtigt. Das beste Ergebnis bei der Anpassung dieser Koordinationschale erhält man durch einen weiteren Titanrückstreuer bei 3,35 Å. Anpassungsversuche mit Kohlenstoff- oder Chlorrückstreuern oder mit beiden bringen in diesem Bereich jeweils wesentlich schlechtere Übereinstimmungen des Experiments mit der theoretischen Berechnung. In Tabelle 4.5 sind die Parameter aller drei in Abbildung 4.18 gezeigten Funktionen dargestellt.

4.4.3.2 Messungen in Toluol

Die Unterschiede der Ergebnisse aus den Untersuchungen an $Cp_2TiEtCl$ in Toluol zu denen am amorphen Festkörper sind verschwindend gering. In Tabelle 4.6 und in Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse tabellarisch bzw. graphisch dargestellt.

Die Messungen in Toluol wurden durchgeführt, da das eigentliche Katalysatorsystem, bestehend aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂, ebenfalls nur in Lösung untersucht werden kann. Da die Löslichkeit in der Reihe Cp₂TiButCl \approx Cp₂TiEtCl \downarrow CpTiCl₃ \gg Cp₂TiCl₂ deutlich abnimmt, konnten nur die beiden substituierten Bis(cyclopentadienyl)alkylchloride in gelöstem Zustand gemessen werden. Zudem muß hierbei der auswertbare k-Bereich verkleinert werden, da die EXAFS-Spektren nur bis ca. 9,5 Å⁻¹ reproduzierbar gewesen sind.

Ein Strukturvorschlag, der sich aus den Daten ableiten läßt, die hier ermittelt wurden, ist auf Seite 51 in Abbildung 4.22 dargestellt.



Abbildung 4.19: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cp₂TiEtCl in Toluol. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von Cp_2 TiClEt in Toluol mit vier Rückstreuern (k-Bereich: 2,25 - 9,3 Å⁻¹, R-Faktor: 14,2).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\mathrm{Ti}\text{-}\mathrm{C}_{2H_5}$	1,85	1,0	0,050
$\mathrm{Ti}\text{-}\mathrm{C}_{Cp}$	$2,\!32$	3,6	$0,\!058$
Ti-Cl	$2,\!52$	$1,\!0$	0,062
Ti-Ti	3,34	$1,\!0$	0,090

4.4.4 Bis(cyclopentadienyl)ⁿ butyltitanchlorid

Bis(cyclopentadienyl)ⁿ butyltitanchlorid wurde nach dem Verfahren von Long und Breslow [75] mit einigen in [76] und [77] beschriebenen Modifikationen aus Cp₂TiCl₂ und ⁿButylchlorid über eine Grignardreaktion dargestellt: Die Grignard-Lösung wurde aus 2,5 ml Butylchlorid und 0,6 g Magnesium in 20 ml Dietylether vorbereitet. Die weitere Darstellung erfolgte analog zu Cp₂TiClEt (siehe Kapitel 4.4.3). Ansatz: obige Grignard-Lösung und 2,5 g Cp₂TiCl₂ in 25 ml Methylenchlorid. Man erhält 0,85 g reines Cp₂TiClⁿBut (Ausbeute: 31,5 %, Smp.: 85°C (84,7°C bei [76])). CH-Analyse berechnet für C₁₄H₁₉ClTi $(M_r = 270,07)$: C 62,13; H 7,08; Cl 13,10; Ti 17,69. Gefunden: C 59,84; H 6,91; Cl 13,08.

Tabelle 4.7: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen von amorphem Cp₂TiClⁿBut (fest) und der Lösung in Toluol (flüssig) mit vier Rückstreuern (k-Bereich: 2,30 - 10,6 Å⁻¹ für den Festkörper, 2,30 - 8,30 Å⁻¹ für die Messung in Toluol, R-Faktoren: 7,8^{fest} bzw. 14,5^{fl.}).

	N	r^{fest}, \dot{A}	$\sigma^{fest}, \mathring{A}$	$r^{fl.}, Å$	$\sigma^{fl.}, {\it \AA}$
$\text{Ti-C}_{C_4H_9}$	1,0	1,88	0,079	1,87	$0,\!057$
Ti-C_{Cp}	3,9	2,32	0,079	2,34	$0,\!054$
Ti-Cl	1,0	$2,\!53$	0,060	2,51	0,060
Ti-Ti	1,0	$3,\!37$	0,076	3,35	0,072



Abbildung 4.21: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von amorphem $Cp_2 TiCl^n But$ (oben) und von in Toluol gelöstem $Cp_2 TiCl^n But$ (unten). Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Die *EXAFS*-Transmissionsmessungen an der Ti-K-Absorptionskante dieser Verbindung wurden beim CLRC am SRS in Daresbury durchgeführt. Die *EXAFS*-Messungen wurden am amorphen Festkörper und in gesättigter toluolischer Lösung durchgeführt.



Abbildung 4.20: Bis(cyclopen-

tadienyl)butyltitanchlorid

ten aus Abbildung 4.21b ist, wie schon bei Cp₂TiEtCl, breit und nicht symmetrisch. Bei der Auswertung wurde ebenfalls untersucht, ob der erste Kohlenstoffrückstreuer und der Titanrückstreuer für die Beschreibung der experimentellen $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion relevant sind. Die *R*-Faktoren verschlechterten sich stark, wenn man

Die erste Koordinationsschale der Fouriertransformier-

diese Rückstreuer nicht berücksichtigte. Bei Cp_2TiCl^nBut findet man dementsprechend ähnliche Strukturparameter. In Tabelle 4.7 sind diese aufgelistet. Die Spektren des amorphen Festkörpers (Abbildung 4.21 oben) und der

Lösung in Toluol (Abbildung 4.21 unten) unterscheiden sich ebenfalls kaum.

4.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die kristalline Verbindung Cp_2TiCl_2 zeigt geringe Abweichungen zu den in [71] angegebenen Daten. Dies wird auch aus dem gemessenen Pulverdiffraktogamm Abbildung 4.10 links ersichtlich. Die Kohlenstoffrückstreuer von den Cyclopentadienylringen liegen alle in einem sehr engen Abstandsbereich (2,347 Å bis 2,394 Å [71]) und können somit nicht mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie aufgelöst werden. Die gemittelten Abstände stimmen jedoch mit den Literaturdaten sehr gut überein. Die Koordinationszahl von zehn bei den Kohlenstoffrückstreuern kann jedoch nicht ermittelt werden. Es werden bei der Anpassung nur zwei gefunden.

Die kristalline Verbindung, CpTiCl₃, hat stärkere Abweichungen zu den in [72] angegebenen Daten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem berechneten Strichspektrum nicht überein. Die Abstände aus der *EXAFS*-Auswertung sind alle deutlich länger als die in [72] angegebenen Werte. Die Koordinationszahlen für die Kohlenstoffund Chloratome stimmen hier jedoch überraschenderweise mit der Summenformel überein.

Die Auswertung der Bis(cyclopentadienyl)alkylchloride als Festkörper und in gesättigter toluolischer Lösung zeigt, daß die ermittelten Koordinationszahlen für die Cyclopentadienylringe zu klein ausfallen. Die Abstände der Kohlenstoffatome aus diesen Cyclopentadienylringen liegen bei 2,32 Å und sind damit etwas kürzer als bei Cp₂TiCl₂ ($r_{Ti-C_{Cp}} = 2,38$ Å). Der Ti-Cl-Abstand ist wesentlich länger als bei Cp₂TiCl₂. Der Ti-Cl-Abstand von ungefähr 2,5 Å wird bei den über das Chlor verbrückten Verbindungen gefunden (in [67, 68]). Bei unverbrückten Verbindungen dieser Klasse erhält man einen Ti-Cl-Abstand von 2,36 Å bis 2,38 Å [70, 71].

Zusätzlich zu den Abständen aus den Cyclopentadienylringen und dem Chloratom wird noch ein Ti- C_{Alk} -Abstand von ca. 1,9 Å und ein Ti-Ti-Abstand von ca. 3,3 - 3,4 Å gefunden. Der Ti-Ti-Abstand und der lange Ti-Cl-Abstand lassen auf ein dimeres Molekül schließen (siehe Abbildung 4.22). Die Cyclopentadienylringe stehen in diesem Modell axial über und unterhalb des Titanatoms, da sie den größten Platz beanspruchen, experimentell wurde dies noch nicht bestätigt. Allerdings wird es u. a. ebenfalls bei den Ti-Al-Mischkomplexen angenommen. Bei diesen ist das Aluminium über eine äquatoriale $Al \cdots Cl \cdots$ Ti-Elektronenmangelbindung mit dem Titan verknüpft und die Cyclopentadienylringe stehen axial (siehe Abbildung 4.5 auf Seite 36).



Abbildung 4.22: Strukturvorschlag für die Bis(cyclopentadienyl)alkylchloride mit R = Ethyl-oder ⁿButylgruppe.

4.5 Katalytisch aktive Mischungen

Es wurden Mischungen von Cp_2TiCl_2 mit EtAl Cl_2 in Toluol mittels FLEXAFS-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde Cp_2TiCl_2 in eine 1,8-molare toluolische Lösung von EtAl Cl_2 gegeben. Diese Lösung wurde dann in die in Abbildung 3.5 dargestellte Küvette gefüllt und an der Ti-K-Kante in Fluoreszenzgeometrie beim CLRC am SRS in Daresbury mit einem NaI-Detektor gemessen. Die Mischungen mit einem molaren Verhältnis von 1:1 und 1:5 ($Cp_2TiCl_2 : EtAlCl_2$) wurden zusätzlich an der Al-K-Kante in Fluoreszenzgeometrie bei BESSY in Berlin mit einem hochreinen Germanium-Detektor gemessen. Dazu wurde die in [51, 52] beschriebene Küvette mit dem in Kapitel 3.2 beschriebenen modifizierten Fensterflansch verwendet. Die Zugabe von 1-Penten zu der 1:1-Mischung sollte Poylmerisationsbedingungen bei Raumtemperatur simulieren. Diese Messung wurde ausschließlich an der Ti-K-Absorptionskante durchgeführt. In Abbildung 4.23 sind die normierten experimentellen *EXAFS*-Spektren der Referenzverbindungen wiedergegeben. Das sind die 1:1-Mischung, die 1:1-Mischung mit 1-Penten und die 1:5-Mischung.



Abbildung 4.23: Normierte FLEXAFS-Spektren an der Ti-K-Absorptionskante: 1:1-Mischung, 1:1- Mischung + 1-Penten und 1:5-Mischung. Von unten nach oben, alle Messungen in Toluol.

4.5.1 Die 1:1-Mischung

4.5.1.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung

1,5 ml der 1,8-molaren Lösung von $EtAlCl_2$ wurden mit einer Lösung aus 67,2 mg Cp_2TiCl_2 (0,0027 mol) in 2 ml Toluol vermischt und in die neue Fluoreszenzküvette unter Luft- und

Feuchtigkeitsausschluß gefüllt. Die Fluoreszenzmessung an der Ti-K-Kante wurde viermal wiederholt und die erhaltenen Daten aufsummiert. Danach erhielt man eine Photonenzahl von $1,4\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante. Die Abbildung 4.24 zeigt die mit zwei, drei und vier Rückstreuern (von oben nach unten) angepaßte experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierte.

Beschreibt man den Hauptpeak mit zwei Rückstreuern $(r_{Ti-C_{C_p}} (KZ_{C_p} = 3,0) = 2,32 \text{ Å},$ $r_{Ti-Cl} (KZ_{Cl} = 3,0) = 2,49 \text{ Å})$ erhält man einen R-Faktor von 25,2. Die Koordinationszahl der Kohlenstoffatome beträgt 3,0 und ist somit wieder kleiner als der erwartete Wert von 10. Dieses Phänomen beobachtet man bei fast allen Verbindungen (außer bei CpTiCl₃) und bei den Mischung der Ziegler-Natta-Katalysatoren, die im Rahmen dieser Dissertation untersucht wurden.

Die Koordinationszahl der Chloratome beträgt ebenfalls 3,0 und der Ti-Cl-Abstand ist mit 2,49 Å so groß wie der Abstand in den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden. Die Schwierigkeit bei der Auswertung der Systeme in diesem Abstandsbereich liegt darin, daß unter dieser Koordinationsschale zehn Kohlenstoffatome und mindestens zwei Chloratome mit kaum unterschiedlichen Abständen zum Titan liegen.

Eine eindeutige Trennung zwischen den beiden Atomsorten gelingt zwar, denn es werden immer beide Rückstreuer gefunden. Die Koordinationszahlen schwanken jedoch stark bei den Iterationsläufen mit EXCURV92 und den Heddin-Lundquist und von Barth bzw. den älteren XALPHA Amplituden- und Phasenfunktionen aus Cerius².

Die beiden Abstände $r_{Ti-C_{C_p}}$ und r_{Ti-Cl} sind genauso groß wie bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden. Man findet hier jedoch keinen Ti-C_{Alk}.-Abstand von ca. 1,9 Å. Betrachtet man die Fouriertransformierten (Abbildung 4.24b), so erkennt man, daß der Hauptpeak nicht vollkommen symmetrisch ist (man beachte den Pfeil). Im Gegensatz zu den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden zeigt sich hier eine Verbreiterung des Peaks nach rechts. Bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden zeigt sich diese Verbreiterung auf der linken Seite (siehe dort). Diese Schulter auf der rechten Seite wird mit einem weiteren Kohlenstoffrückstreuer am besten beschrieben. Der *R*-Faktor verbessert sich dadurch deutlich von 25,2 auf 19,1. Eine Anpassung mit einem Aluminiumrückstreuer in diesem Abstandsbereich gelang nicht. Über die Herkunft von diesem Kohlenstoffrückstreuer bei 2,85 Å kann man nur spekulieren.



Abbildung 4.24: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $Cp_2 TiCl_2 : EtAlCl_2 = 1:1$ in Toluol. Oben ist die Anpassung mit zwei, in der Mitte mit drei und unten mit vier Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasenund Amplitudenfunktionen.

In Betracht gezogen werden kann das Ethen bzw. Ethan (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 35), das bei der Reduktion von Komplex (6) nach (8) bzw. (7) nach (9) frei wird. Dieses lagert sich dann auf der Titanseite des Komplexes an. Oder man erhält hier eine Koordination des verwendeten Lösungsmittels (Toluol) an den Komplex.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der 1:1-Mischung aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂ in Toluol mit zwei, drei bzw. vier Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert(k-Bereich: 2,35 - 13,05 Å⁻¹, R-Faktoren: 25,2², 19,1³ bzw. 15,5⁴).

	Ν	r^2 , Å	σ^2 , Å	r^3 , Å	$\sigma^3, \text{\AA}$	r^4 , Å	$\sigma^4, \text{\AA}$
$\mathrm{Ti}\text{-}\mathrm{C}_{Cp}$	3,0	2,32	0,074	2,34	0,067	2,34	0,069
Ti-Cl	3,0	2,49	0,086	2,49	0,092	2,49	0,091
$\text{Ti-C}_{Cp?}$	2,0	-	-	2,85	0,060	$2,\!85$	0,060
Ti-Ti	1,0	-	-	-	-	3,31	$0,\!107$

Eine andere Möglichkeit ist, daß sich die Cyclopentadienylringe nicht in zentraler η^5 -Stellung an das Titan lagern, sondern, daß sie sich in einer anderen Stellung anlagern (z. B. η^3), so daß man hier die restlichen Kohlenstoffatome bei einem Abstand von 2,85 Å der Cyclopentadienylringe erkennen kann (siehe Abbildung 4.25).



Abbildung 4.25: Titanseitiger Ausschnitt aus einem Ti-Al-Komplex. **A**: η^5 gebundene Cyclopentadienylringe, **B**: η^3 gebundene Cyclopentadienylringe.

Der sehr kleine bei ca. 3,5 Å wird mit einem weiteren Titanrückstreuer bei 3,31 Å beschrieben. Der R-Faktor verbessert sich dadurch immerhin von 19,1 auf 15,5. Eine Anpassung mit einem Aluminiumrückstreuer oder weiteren Kohlenstoffrückstreuern in diesem Abstandsbereich führt zu einem schlechteren R-Faktor.

4.5.1.2 Al-K-Fluoreszenzmessung

1,5 ml der 1,8-molaren Lösung von EtAlCl₂ wurden mit einer Lösung aus 67,2 mg Cp₂TiCl₂ (0,0027 mol) in 2 ml Toluol vermischt und in die modifizierte BESSY-Fluoreszenzküvette (vgl. Kapitel 3.2.1) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gegeben. Insgesamt wurden

77 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Danach erhielt man eine Photonenzahl von $1,6\cdot 10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante.

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der 1:1-Mischung aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂ in Toluol (k-Bereich: 2,60 - 7,65 Å⁻¹, R-Faktor: 23,4).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,08	2,4	0,046

Die Abbildung 4.26 zeigt die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten. Der Hauptpeak kann mit insgesamt einem Rückstreuer beschrieben werden. Den kleinsten *R*-Faktor, mit nur einem Rückstreuer, erreicht man mit 2,4 Chloratomen bei 2,08 Å. Mit weiteren Kohlenstoffrückstreuern bei ca. 3,7 Å verbessert sich der *R*-Faktor zwar deutlich, diese Kohlenstoffrückstreuer sind jedoch angesichts des kurzen *k*-Bereichs bei diesem großen Abstand nicht sinnvoll.



Abbildung 4.26: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $Cp_2 TiCl_2$: EtAl $Cl_2 = 1:1$ in Toluol. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasenund Amplitudenfunktionen.

4.5.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Was für eine Struktur kann man sich nun vorstellen, wenn man beide *FLEXAFS*-Spektren der 1:1-Mischung zur Interpretation heranzieht? Die Frage nach der Struktur einer bestimmten Verbindung ist in einem Produktgemisch nicht so leicht zu beantworten. Bei der 1:1-Mischung kann man davon ausgehen, daß hier ein Produktgemisch mehrerer Verbindungen vorliegt. Dies wird aus Abbildung 4.4 ersichtlich. Ungeachtet dieser Schwierigkeiten können folgende Fakten zusammengetragen werden:

- Es sind mehr Chloratome (KZ = 3) um das Titanatom lokalisiert als bei den Bis-(cyclopentadienyl)alkylchloriden (KZ = 1) und Bis(cyclopentadienyl)dichlorid (KZ = 2).
- Die Ti-Cl-Abstände liegen mit 2,49 Å in der Größenordnung der Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden (2,46 Å bis 2,52 Å) und nicht im Bereich des Bis(cyclopentadienyl)dichlorids (2,38 Å).
- Die Ti-C_{Cp}-Abstände (2,34 Å) liegen ebenfalls im Bereich der Bis(cyclopentadienyl)alkylchloride (2,32 Å bis 2,34 Å). Wobei der Unterschied zu dem Ti-C_{Cp}-Abstand des Bis(cyclopentadienyl)dichlorids (2,38 Å) nicht so deutlich ausfällt.
- Zusätzlich wird ein Ti- $C_{Cp?}$ -Abstand von 2,85 Å gefunden. Dieser Rückstreuer trat bisher in noch keiner der hier untersuchten Verbindungen auf und läßt sich nicht so ohne weiteres zuordnen. Wahrscheinlich stammt dieser Abstand ebenfalls aus den Cyclopentadienylringen (siehe Abbildung 4.25).
- Es kann kein Ti-C_{Alk.}-Abstand von $\sim 1,9$ Å gefunden werden, wie dies bei den Bis-(cyclopentadienyl)alkylchloriden der Fall war.
- Der Titanrückstreuer bei 3,31 Å trägt wenig zur Beschreibung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion bei. Der *R*-Faktor verbessert sich dadurch um 18%. Bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden verbessert sich der *R*-Faktor durch die Einführung diese Rückstreuers um bis zu 50%.
- Von der Titanseite aus können keine Aluminiumrückstreuer und von der Aluminiumseite aus können keine Titanrückstreuer aufgefunden werden.
- Es werden in 2,08 Å Entfernung 2,4 Chlorrückstreuer vom Aluminium aus gefunden.
 Bei reinem Ethylaluminiumdichlorid würde man nur zwei erwarten.
- Es kann aluminiumseitig kein Kohlenstoffatom im Abstandsbereich von 1,8 bis 2,2 Å gefunden werden. Diesen Rückstreuer würde man ebenfalls bei Ethylaluminiumdichlorid erwarten.

Die Folgerungen daraus sind, daß die eingesetzten Verbindungen miteinander reagiert haben, sonst würde man titanseitig einen ähnlichen Parametersatz wie bei Bis(cyclopentadienyl)dichlorid und aluminiumseitig einen Kohlenstoffrückstreuer und genau zwei Chlorrückstreuer erhalten. Dies ist nicht der Fall. Der Ti-Cl-Abstand bei 2,49 Å wird bei den über das Chlor verbrückten Verbindungen gefunden (in [67,68] oder bei den hier untersuchten Bis(cyclopentadienyl)alkylchloride in Kapitel 4.4.5). Bei unverbrückten Verbindungen dieser Klasse erhält man einen Ti-Cl-Abstand von 2,36 bis 2,38 Å [70,71]. Man kann also davon ausgehen, daß eine der Verbindungen aus dem Produktgemisch eine dimere Verbindung ist, die zwei Titanatome über eine Cl-Dreizentrenbindung verbindet.

Titanseitig wird kein Aluminiumrückstreuer bzw. aluminiumseitig wird kein Titanrückstreuer gefunden. Das bedeutet nicht, daß sich keine Aluminium-Titan-Verbindung gebildet hat, sondern nur daß der Titan- bzw. Aluminiumrückstreuer in diesem Abstandsbereich kaum etwas zur Beschreibung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion beigetragen hat.

4.5.2 Die 1:1-Mischung mit 1-Penten

4.5.2.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung

1,5 ml der 1,8-molaren Lösung von EtAlCl₂ wurden mit einer Lösung aus 67,2 mg Cp₂TiCl₂ (0,0027 mol) in 2ml Toluol vermischt, mit 2 ml 1-Penten versetzt und in die neue Fluoreszenzküvette unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gegeben. Die Fluoreszenzmessung an der Ti-K-Kante wurde fünfmal wiederholt und die Daten aufsummiert. Danach erhielt man eine Photonenzahl von 2,1·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante. Die Abbildung 4.27 zeigt die mit zwei, drei und vier Rückstreuern (von oben nach unten) angepaßten experimentellen $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten. In der Tabelle 4.10 sind die dazugehörigen Strukturparameter aufgelistet.

Um eine vernünftige Anpassung zu bekommen, muß der Hauptpeak mit insgesamt drei Rückstreuern beschrieben werden. Beschreibt man den Hauptpeak mit zwei Rückstreuern $(r_{Ti-C_{Cp}} (KZ_{Cp} = 1,7) = 2,34 \text{ Å}, r_{Ti-Cl} (KZ_{Cl} = 3,1) = 2,46 \text{ Å})$ erhält man einen *R*-Faktor von 25,2. Die Koordinationszahl der Kohlenstoffatome beträgt 1,7 und ist somit deutlich kleiner als der erwartete Wert von 10, sie ist sogar kleiner als die mit FLEXAFS- und EXAFS-Messungen bisher ermittelten Werte. Die Koordinationszahl der Chloratome beträgt ebenfalls 3,1 und der Ti-Cl-Abstand ist mit 2,46 Å ungefähr so groß wie bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden. Die Schwierigkeit bei der Auswertung dieser Systeme in diesem Abstandsbereich liegt darin, daß unter dieser Koordinationsschale zehn Kohlenstoffatome und mindestens zwei Chloratome mit kaum unterschiedlichen Abständen zum Titanatom vorhanden sind. Eine eindeutige Trennung zwischen den beiden Atomsorten gelingt dennoch, da immer beide Rückstreuer gefunden werden. Die Koordinationszahlen schwanken jedoch stark bei den Iterationsläufen mit EXCURV92 und den Heddin-Lundquist und von Barth bzw. den älteren XALPHA Amplituden- und Phasenfunktionen aus Cerius². Dies wird vor allem dadurch deutlich, daß die Koordinationszahl der Kohlenstoffe bei drei Rückstreuern unter der ersten Schale zu 3,4 bestimmt wird. Bei zwei Rückstreuern ist die Koordinationszahl noch 1,7 groß gewesen. Die beiden Abstände $\mathbf{r}_{Ti-C_{Cp}}$ und \mathbf{r}_{Ti-Cl} sind im Rahmen der EXFAS-Genauigkeit genauso groß wie bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden.



Abbildung 4.27: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cp_2TiCl_2 : EtAl $Cl_2 = 1:1$ plus 1-Penten, gelöst in Toluol. Oben ist die Anpassung mit zwei, in der Mitte mit drei und unten mit vier Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der 1:1-Mischung aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂, gelöst in Toluol und 1-Penten mit zwei, drei bzw. vier Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 2,35 - 12,45 Å⁻¹, R-Faktoren: 25,2², 22,8³ bzw. 20,0⁴).

	N^2	r^2 , Å	σ^2 , Å	N^3	r^3 , Å	σ^3 , Å	N^4	$r^4, \text{\AA}$	$\sigma^4, \text{\AA}$
$\mathrm{Ti}\text{-}\mathrm{C}_{Cp}$	1,7	2,34	0,048	3,4	2,37	0,078	2,8	$2,\!35$	0,065
Ti-Cl	3,1	2,46	0,079	2,4	$2,\!45$	$0,\!070$	2,5	$2,\!45$	$0,\!073$
$\text{Ti-C}_{Cp?}$	-	-	-	2,3	2,79	$0,\!059$	$1,\!9$	2,79	$0,\!058$
Ti-Ti	-	-	-	-	-	-	$1,\!0$	$3,\!33$	0,101

Man findet jedoch keinen Ti-C_{Alk}.-Abstand von ungefähr 1,9 Å. Betrachtet man die Fouriertransformierten (Abbildung 4.27b), so erkennt man, wie bei der 1:1-Mischung ohne 1-Penten, daß der Hauptpeak nicht vollkommen symmetrisch ist. Im Gegensatz zu den Bis-(cyclopentadienyl)alkylchloriden zeigt sich hier eine Verbreiterung des Peaks nach rechts. Bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden zeigt sich diese Verbreiterung auf der linken Seite (siehe dort). Diese Schulter auf der rechten Seite wurde mit einem weiteren Kohlenstoffrückstreuer am besten beschrieben. Der *R*-Faktor verbessert sich dadurch von 25,2 auf 22,8. Dieser Rückstreuer trat bisher nur bei der 1:1-Mischung ohne 1-Penten auf und läßt sich nicht so ohne weiteres zuordnen. Wahrscheinlich stammt dieser Abstand ebenfalls aus den Cyclopentadienylringen (siehe Abbildung 4.25).

Das Verhältnis der Koordinationszahlen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen ist bei der 1:1-Mischung mit und ohne 1-Penten gleich groß (ohne: 3:2, mit 1-Penten: 2,8:1,9). Würde 1-Penten zusätzlich im Abstand von ~2,8 Å an das Titan koordinieren, müßte sich dieses Verhältnis zugunsten der Koordinationszahl in diesem Abstandsbereich verändern. Dies ist nicht der Fall. Eine Anpassung mit einem Aluminiumrückstreuer in diesem Abstandsbereich gelingt nicht.

Beschreibt man die Koordinationsschale bei 3,25 Å mit einem Titanrückstreuer, verbessert sich der *R*-Faktor nochmals um 2,8 auf 20,0. Eine Anpassung mit Kohlenstoffoder Aluminiumatomen gelingt für diese Koordinationsschale nicht.

Eine Messung dieses Systems an der Al-K-Absorptionskante wurde aufgrund des fehlenden Fenstermaterials für die Küvette nicht durchgeführt.

4.5.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Die Unterschiede zwischen den hier erhaltenen Ergebnissen und den Ergebnissen der 1:1-Mischung ohne 1-Penten sind gering. Die Koordinationzahlen sind etwas geringer als bei der 1:1-Mischung ohne 1-Penten. Die Abstände unterscheiden sich im Rahmen der *EXAFS*-Genauigkeit nur minimal von den Abständen, die bei der 1:1-Mischung ohne 1-Penten gefunden wurden.

Die Kernaussage, die nach den Untersuchungen an der 1:1-Mischung mit 1-Penten getroffen werden kann, ist die, daß das 1-Penten in diesem Fall keinen Einfluß auf die atomare Nahordnung um das Titanatom hat.

4.5.3 Die 1:5-Mischung

4.5.3.1 Ti-K-Fluoreszenzmessung

2 ml der 1,8-molaren Lösung von EtAlCl₂ wurden mit einer Lösung aus 17,9 mg Cp₂TiCl₂ (0,00054 mol) in 2 ml Toluol vermischt und in die neue Fluoreszenzküvette unter Luftund Feuchtigkeitsausschluß gegeben. Die Fluoreszenzmessung an der Ti-K-Kante wurde fünfmal wiederholt und die Daten aufsummiert. Danach erhielt man eine Photonenzahl von 1,1·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante. Dies ist natürlich weniger als bei der 1:1-Mischung, da die Konzentration an Titanatomen in der Lösung abgenommen hat.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der 1:5-Mischung aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂ in Toluol mit zwei, drei bzw. vier Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 2,35 - 13,50 Å⁻¹, R-Faktoren: 30,7², 24,6³ bzw. 22,3⁴).

	N^2	r^2 , Å	$\sigma^2, \text{\AA}$	N^3	r^3 , Å	$\sigma^3, \text{\AA}$	N^4	r^4 , Å	$\sigma^4, \text{\AA}$
Ti-C_{Cp}	4,1	2,35	0,054	$5,\!4$	2,38	0,072	4,8	2,34	0,061
Ti-Cl	3,2	2,48	0,069	3,2	$2,\!47$	0,069	3,2	$2,\!47$	$0,\!073$
$\text{Ti-C}_{Cp?}$	-	-	-	4,2	2,86	0,060	4,1	2,86	0,062
Ti-Ti	_	-	-	-	-	-	0,8	$3,\!25$	0,072

In Abbildung 4.28 sind die mit zwei, drei und vier Rückstreuern (von oben nach unten) angepaßte experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten dargestellt. Der Hauptpeak muß mit insgesamt drei Rückstreuern beschrieben werden.

Die Kohlenstoffrückstreuer aus den beiden Cyclopentadienylringen werden mit einer Koordinationszahl von knapp fünf bei 2,38 Å bestimmt. Der Chlorrückstreuer tritt mit einer Koordinationszahl von drei bei 2,47 Å auf.

Die Schulter in den Fouriertransformierten bei ca. 2,8 Å ist deutlicher sichtbar als bei der 1:1-Mischung und wird mit vier Kohlenstoffrückstreuern bei 2,86 Å am besten beschrieben. Dadurch verbessert sich der *R*-Faktor um 20%. Eine Anpassung mit Titanoder Aluminiumrückstreuern in diesem Abstandsbereich gelingt nicht zufriedenstellend.



Abbildung 4.28: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $Cp_2 TiCl_2 : EtAlCl_2 = 1:5$ in Toluol. Oben ist die Anpassung mit zwei, in der Mitte mit drei und unten mit vier Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasenund Amplitudenfunktionen.

Ein Kohlenstoffrückstreuer, der bei den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden bei ~1,9 Å auftrat, konnte hier nicht gefunden werden. Das bedeutet, daß ein Übergang der Ethylgruppe aus EtAlCl₂ zum Cp₂TiCl₂ nicht stattfindet. Zumindest nicht in der Form, daß ein Bis(cyclopentadienyl)ethyltitanchlorid entsteht.

Eine Einführung eines Titanrückstreuers bei 3,31 Å bringt keine deutliche Verbesserung des R-Faktors mehr (unter 10%).

4.5.3.2 Al-K-Fluoreszenzmessung

2 ml der 1,8-molaren Lösung von EtAlCl₂ wurden mit einer Lösung aus 17,9 mg Cp₂TiCl₂ (0,00054 mol) in 2 ml Toluol vermischt und in die modifizierte BESSY-Fluoreszenzküvette (vgl. Kapitel 3.2.1) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gefüllt. Insgesamt wurden 77 Fluoreszenzspektren an der Al-K-Kante aufgenommen und aufsummiert. Danach erhielt man eine Photonenzahl von $2,9\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante.

In Abbildung 4.29 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten dargestellt. Der Hauptpeak kann mit zwei unterschiedlichen Chlorrückstreuern beschrieben werden. Insgesamt ergibt sich eine Chlor-Koordinationszahl von 4,0. Den geringeren Anteil (KZ_{Cl} = 1,3) hat dabei der Al-Cl-Abstand von 2,07 Å, den größeren Anteil (KZ_{Cl} = 2,7) hat der Al-Cl-Abstand von 2,68 Å. Diese Abstände sind zum besseren Verständnis in der Abbildung 4.30 eingezeichnet.

Die Schulter bei ca. 3 Å (siehe Pfeil, Abbildung 4.29b oben), kann man mit einem Titanrückstreuer (KZ_{Ti} = 0,4) bei 3,31 Å beschreiben (siehe Abbildung 4.29 unten). Der *R*-Faktor verbessert sich dadurch jedoch nur wenig von 21,6 auf 20,6; das entspricht lediglich einer Verbesserung um 4,6%. Dieser Titanrückstreuer trägt deshalb nur wenig zur Beschreibung der $\chi(k)$ -Funktion bei. Die geringe Koordinationszahl von 0,4 bei Titan läßt sich mit der geringen Menge der Titankomponente (Cp₂TiCl₂) im Verhältnis zum eingesetzten EtAlCl₂ erklären.

Tabelle 4.12: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der 1:5-Mischung aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂ in Toluol mit zwei bzw. drei Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 2,60 -8,45 Å⁻¹, R-Faktoren: 21,6² bzw. 20,6³).

	N	r^2 , Å	$\sigma^2, \text{ Å}$	r^3 , Å	$\sigma^3, \text{\AA}$
Al-Cl	1,3	2,07	0,067	2,07	$0,\!067$
Al-Cl	2,7	2,68	0,119	2,68	$0,\!119$
Al-Ti	0,4	-	-	3,31	$0,\!059$



Abbildung 4.29: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cp_2TiCl_2 : EtAl $Cl_2 = 1:5$ in Toluol. Oben ist die Anpassung ausschließlich mit Chlorrückstreuern und unten zusätzlich mit Titanrückstreuer. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 Heddin-Lundquist und von Barth Phasen- und Amplitudenfunktionen.

4.5.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Ergebnisse der 1:5-Mischung mit den Ergebnissen der 1:1-Mischung und den Referenzverbindungen, kann man folgende Auffälligkeiten feststellen:

- Die Zahl der Chloratome um das Titanatom ändert sich nicht ($KZ_{Cl} = 3,2$).
- Die Ti-Cl-Abstände (2,47 Å) und die Ti-C_{Cp}-Abstände (2,34 Å) verhalten sich wie bei der 1:1-Mischung in der Größenordnung der Abstände von den Bis(cyclopentadienyl)alkylchloriden.
- Der Kohlenstoffrückstreuer bei 2,86 Å tritt hier wesentlich deutlicher in Erscheinung (hier $KZ_{Cp?} = 4,1$ zu $KZ_{Cp?} = 2,0$ bei der 1:1-Mischung). Die größere Koordinationszahl ist ein Hinweis darauf, daß dieser Abstand wahrscheinlich von den Cyclopentadienylringen herührt. Diese stehen idealerweise nicht mehr in η^5 -Stellung, sondern

in η^3 -Stellung (vgl. Abbildung 4.25).

- Es kann kein Ti-C_{Alk}.-Abstand von $\sim 1,9$ Å gefunden werden, wie dies bei den Bis-(cyclopentadienyl)alkylchloriden der Fall ist.
- Der Titanrückstreuer bei 3,31 Å trägt weniger zur Beschreibung der experimentellen χ(k)-Funktion bei. Der *R*-Faktor verbessert sich dadurch nur um 9%. Bei der 1:1-Mischung beträgt die Verbesserung im *R*-Faktor noch 18%.
- Von der Titanseite her können keine Aluminiumrückstreuer gefunden werden. Von der Aluminiumseite her wird dagegen ein Titanrückstreuer mit einer Koordinationszahl von 0,4 angetroffen.
- Es werden insgesamt 4,0 Chlorrückstreuer von der Seite des Aluminiumatoms aus gefunden (ein Al-Cl-Abstand bei 2,07 Å mit $KZ_{Cl} = 1,3$ und ein Al-Cl-Abstand bei 2,68 Å mit $KZ_{Cl} = 2,7$). Bei der 1:1-Mischung sind es mit insgesamt 2,4 Chlorrückstreuern deutlich weniger.

Hält man sich das von Cossee [64, 65] entwickelte Reaktionsschema (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 35) vor Augen, erkennt man, daß sich aus den beiden Edukten über mehrere Zwischenstufen letztendlich die Verbindung (9) ergibt. Einen eindeutigen Nachweis, daß sich gerade diese Verbindung (unter einigen anderen) bei der 1:5-Mischung ebenfalls gebildet hat, kann mit Hilfe der *FLEXAFS*-Spektroskopie nicht geliefert werden. Allerdings sprechen einige Befunde dafür:

- 1. Man findet aluminiumseitig vier Chlorrückstreuer.
- 2. Man findet Ti-Cl-Bindungslängen, die auf eine Verbrückung hindeuten.
- 3. Man findet aluminiumseitig einen Titanrückstreuer, wenn auch mit schwachem Beitrag zur $\chi(k)$ -Funktion.

Legt man die gefundenen Bindungslängen zugrunde, kann man Bindungswinkel berechnen. Dies führt dann auf das Strukturmodell, das in Abbildung 4.30 dargestellt ist.



Abbildung 4.30: Strukturvorschlag zum Ti-Al-Komplex (9).

Aus dem berechneten Cl-Ti-Cl-Winkel von 105,7° folgt, daß das Titanatom verzerrttetraedrisch umgeben ist. Verzerrt ist es deshalb, weil der optimale Tetraederwinkel 109,5° um 4,2° verfehlt wird. Auf der gegenüberliegenden Seite ist das Aluminiumatom annähernd quadratisch-planar von Chloratomen umgeben, wie man das vom dimeren Al₂Cl₆ her kennt [78]. In Abbildung 4.30 beträgt die Abweichung zum quadratisch-planaren Cl-Al-Cl-Winkel $4,5^{\circ}$. Bei dimerem Al₂Cl₆ ist dieser Winkel (α) 79° groß [78].

Dieser Ti-Al-Komplex (9), der nur unter Vorbehalt nachgewiesen wird, ist auf jeden Fall nicht die einzige Verbindung in dem Reaktionsgemisch aus Cp₂TiCl₂ und EtAlCl₂. Dafür sprechen u. a. die Kohlenstoffrückstreuer (KZ_{Cp?} = 4,1) bei 2,86 Å und die eindeutig zu große Anzahl an Chlorrückstreuern (KZ_{Cl} = 3,2) von der Titanseite her. Es bleiben hier deshalb noch einige Fragen ungelöst:

- Assoziiert sich bei 2,86 Å ein Lösemittelmolekül (Toluol) an das Titanatom, lagert sich ein Ethen bzw. Ethan an oder erkennt man hier weitere Kohlenstoffrückstreuer von den Cyclopentadienylringen? Die letztgenannte Aussage ist wohl die wahrscheinlichste. Für ein Lösemittelmolekül (Toluol) ist in der näheren Umgebung um das Titanatom nicht mehr viel Platz vorhanden. Eine Anlagerung von Ethen, Ethan bzw. 1-Penten scheidet aller Voraussicht nach aus, da sich die Koordinationszahl bei der Zugabe von 1-Penten zu der 1:1-Mischung kaum verändert, sich jedoch die Koordinationszahl bei der 1:5-Mischung bei diesem Rückstreuer von 2 auf 4 erhöht.
- Wo bleibt die Ethylgruppe von EtAlCl₂ nach der Disproportionierung zum Ethen und Ethan? Die Reaktionsküvette ist schließlich hermetisch verschlossen.
- Bildet sich unter Reduktion von Ti^{+IV} nach Ti^{+III} ein Titantrichlorid (man findet für $r_{Ti-Cl} = 2,47$ Å eine Koordinationszahl von 3,2)?

Die *EXAFS*-Spektroskopie ist bei diesem in Toluol gelösten System aus Ziegler-Natta-Katalysatoren an ihre Grenzen gestoßen. Eine vollständige, strukturelle Aufklärung dieses Systems ist selbst in Verbindung mit anderen Methoden bisher noch nicht möglich. Es sind dennoch einige neue Erkenntnisse durch diese Strukturuntersuchungen gewonnen worden, und es gelang ein detaillierter Einblick in die atomare Nahordnung um das Titan- und das Aluminiumatom.

Kapitel 5

Polymergebundene Friedel-Crafts-Katalysatoren

5.1 Allgemeines

Die Friedel-Crafts-Reaktion wird für die Alkylierung oder Acylierung eines aromatischen Rings in Gegenwart saurer Katalysatoren wie AlCl₃, BF₃, SnCl₄ oder I₂ eingesetzt. Sie ist gewöhnlich gegen Feuchtigkeitsspuren sehr empfindlich und wird häufig von Isomerisierungen der Reaktionsprodukte oder von Polymerisation begleitet [79, 80]. Weiter kann das katalysierende Halogenid Additionsverbindungen mit der aromatischen Ausgangsverbindung, mit dem Alkylierungs- und Acylierungsmittel, mit den Reaktionsprodukten oder mit mehreren dieser Partner bilden; manche dieser Addukte greifen in die Friedel-Crafts-Reaktionen ein, andere nicht [81]. Bei den Friedel-Crafts-Acylierungen muß man mehr als die stöchiometrische Menge an elektrophilem Katalysator zugeben, während die Alkylierung mit wesentlich kleineren Katalysatormengen gut vonstatten gehen. Die Ursache liegt auf der Hand: Das Acylierungsprodukt ist ein Keton, das selbst basische Eigenschaften besitzt und daher die Reaktion prinzipiell in zweierlei Weise hemmen kann. Es kann einerseits den Katalysator binden und so die Ionisation des Acylierungsmittels unterdrücken, und es kann andererseits Acylium-Ionen binden und dadurch deren Angriff auf den Benzolring verhindern [80-83]. Bei der Acylierung tritt im Gegesatz zur Alkylierung keine Umlagerung des angreifenden elektrophilen Reagens ein, aber es macht sich eine andere Komplikation bemerkbar: in einigen Fällen, insbesondere wenn das Acylium-Kation (R – $\stackrel{\oplus}{\mathsf{C}}$ = O) stark verzweigt ist, erfolgt Decarbonylierung (Abspaltung von Kohlenmonoxid) [84].

Das Metallhalogenid (z. B. AlCl₃) erfüllt die Aufgabe, die Kohlenstoff-Halogen-Bindung des Alkyl- oder Acylhalogenids zu lockern oder zu spalten. Das Alkylierungs- oder Acylierungsmittel wird stärker elektrophil und daher als angreifendes Reagens viel wirksamer. Die Chloride und Bromide von Aluminium bilden mit vielen Alkyl- und Acylhalogeniden polare Additionsverbindungen. So verursacht die Zugabe von wasserfreiem Aluminiumbromid zu einer Lösung von Ethylbromid in Cyclohexan eine auffällige Erhöhung des Dipolmoments der gelösten Verbindung, obwohl Aluminiumbromid selbst kein Dipolmoment besitzt. Bei Friedel-Crafts-Reaktionen in Reaktionsgemischen, in denen eine nennenswerte Konzentration an Carbo-Kationen (in Ionenpaaren) vorhanden ist, fungiert dieses Ion wahrscheinlich als angreifendes Reagens, möglicherweise sogar als einziges angreifendes Reagens [79, 85, 86].

5.2 Vorteile der Polymerbindung

Die Vorteile der Polymerbindung lassen sich am besten aus den Nachteilen der sonst üblichen Friedel-Crafts-Reaktionen ableiten. Durch die Polymerbindung von AlCl₃ werden beinahe alle Nachteile der Friedel-Crafts-Alkylierung (Isomerisierung, Polysubstitutionen, Polymerisation und geringe Selektivität) und der Friedel-Crafts-Acylierung (über-stöchiometrischer Katalysatorverbrauch und Decarbonylierung) elegant umgangen. Kommt es zu einer breiten Produktverteilung, ist die anschließende Aufarbeitung mühsam und teuer, denn sie verbraucht viel Zeit und Energie. Der Einsatz einer großen Menge an wasserfreiem Katalysator bei den Friedel-Crafts-Acylierungen trägt nicht zur Senkung der Produktionskosten bei.

Trägt man geringe Mengen (3 bis 3,5 mmol) an AlCl₃ auf ein geeignetes Polymer auf und führt Friedel-Crafts-Reaktionen durch, so verschwinden die oben genannten Nachteile. Die Reaktion ist sehr selektiv, es kommt zu keinen Isomerisierungen, Polysubstitutionen, Polymerisierung oder Decarbonylierung. Der Katalysatoreinsatz bleibt auch bei Friedel-Crafts-Acylierungen sehr gering, und der Katalysator kann zudem zurückgewonnen werden [3]. Ein weiterer Vorteil kommt hinzu: Die Reaktionen können bei tieferen Temperaturen ohne Beeinträchtigungen durchgeführt werden, und man spart damit bei der Durchführung der Reaktion Energie. Diese neue Art, diese Reaktionen zu praktizieren, wird seit kurzem im großtechnischen Maßstab durch die chemische Industrie verwirklicht. Andere Katalysatoren (Pd oder RhCl₂ als Hydrierungskatalysatoren) werden ebenfalls mit Erfolg polymergebunden eingesetzt [87]. Die Darstellung, Dotierung mit AlCl₃ und Charakterisierung (soweit möglich) der Polymere wird in [88–93] ausführlich behandelt.

Es ist bekannt, daß sich nicht alle Polymere gleich gut für die Polymerbindung von AlCl₃ eignen. Es wurde durch Reihenuntersuchungen [87] festgestellt, daß die Art der Monomereinheiten, deren Anzahl und deren Vernetzungsgrad maßgeblich für eine erfolgreiche Umsetzung der Friedel-Crafts-Reaktionen sind.

5.3 Polyethylenimin als Polymerbasis

Polyethylenimin (PEI) wurde bei den untersuchten Systemen häufig verwendet. Dieses Polymer wurde mit AlCl₃ bestückt und in seiner reinen Form, vernetzt mit Hexamethylendiisocyanat (HMDC), mit unterschiedlicher Kettenlänge (3000 bzw. 5000 Monomereinheiten), bei unterschiedlichen Temperaturen (RT bzw. -196°C) und vernetzt mit Poylstyrol (PS) mit *FLEXAFS*-Spektroskopie untersucht.

Bei reinem Polyethylenimin und bei Polyethylenimin, das mit Polystyrol vernetzt ist (PEI/PS), kommen neben Kohlenstoffatomen ausschließlich Stickstoffatome zur Absättigung der zweiten Koordinationsschale um das Aluminiumatom in Frage. Vernetzt man Polyethylenimin mit Hexamethylendiisocyanat (PEI/HMDC), führt man durch das Hexamethylendiisocyanat zusätzlich Sauerstoffatome als Konkurrenz zu den Stickstoffatomen ein. Eine Unterscheidung zwischen Elementen, die im Periodensystem der Elemente benachbart sind, ist mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie sehr schwierig, denn benachbarte Elemente haben ähnliche Rückstreuamplituden.



Abbildung 5.1: Normierte FLEXAFS-Spektren an der Al-K-Absorptionskante: AlCl₃ auf reinem PEI (1), PEI/HMDC bei -196°C (2), PEI/HMDC bei RT (3) (beide mit kurzen Ketten), PEI/HMDC (mit langen Ketten) (4) und PEI/PS (5).

Nachfolgend werden die Systeme an polymergebundenem AlCl₃ erläutert, die als Polymerbasis Polyethylenimin haben. Das ist zuerst das reine Polyethylenimin, anschließend Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (mit unterschiedlichen Kettenlängen und bei unterschiedlichen Temperaturen) und am Ende Polyethylenimin/Poylstyrol. In Abbildung 5.1 sind die normierten experimentellen FLEXAFS-Spektren wiedergegeben. Alle *FLEXAFS*-Messungen an diesen Systemen wurden am HEPGM2 bei BESSY in Berlin durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.1). Der Meßbereich betrug jeweils 1450 eV bis 1900 eV. Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen $I_{0_{tot}}$ mit dem Programm EXGLAT21 [94] entfernt.

5.3.1 Polyethylenimin

Das Polyethylenimin wurde mit insgesamt 2 - 3% AlCl₃ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 links). Es wurden insgesamt 64 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 200 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von $1,4\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante.

Bei Polyethylenimin bieten sich vorzugsweise neben den Chloratomen aus AlCl₃ auch die Stickstoffatome aus dem Polymer zur Koordination des Aluminiumatoms an. Das Poly-



Abbildung 5.2: Struktur von Polyethylenimin.

ethylenimin bildet keine linearen Ketten, sondern es kann sich durch die Amin-Gruppen ein dreidimensionales Netzwerk bilden (siehe Abbildung 5.2). Die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.3 dargestellt. In Tabelle 5.1

sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Wie man in der Fouriertransformierten aus Abbildung 5.3b erkennen kann, gibt es einen Hauptpeak bei ~ 2 Å und weitere deutlich geringer ausgeprägte Strukturen bei größeren Abständen. Der Hauptpeak bei ~ 2 Å wird mit genau drei Chlorrückstreuern bei 2,02 Å am besten beschrieben. Die zweite Koordinationssphäre wird mit drei Stickstoffrückstreuern bei 2,53 Å beschrieben. Eine weitere leichte Verbesserung im dem *R*-Faktor ergibt sich, wenn man Kohlenstoffrückstreuer bei 3,05 Å einführt.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PEI (k-Bereich: 2,90 - 8,15 Å⁻¹, R-Faktor: 14,7).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,02	3,0	0,107
Al-N	$2,\!53$	$_{3,0}$	$0,\!047$
Al-C	$3,\!05$	$_{3,0}$	$0,\!089$

Diese Ergebnisse führen zur Annahme, daß das $AlCl_3$ in diesem Polymer insgesamt oktaedrisch umgeben ist. Der verzerrte Oktaeder wird durch die drei Chloratome einerseits und die drei Stickstoffatome andererseits gebildet.



Abbildung 5.3: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEI. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

5.3.2 Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat

Die besten Ergebnisse bei der Ausführung von Friedel-Crafts-Reaktionen erhielt Dr. M. Kutubuddin^a mit Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat das mit 1 - 2% AlCl₃ versetzt wurde [87]. Es wurde dabei erreicht, daß bestimmte Friedel-Crafts-Reaktionen bei Temperaturen um 0°C ebenso selektiv und mit der gleichen Geschwindigkeit abliefen wie bei den sonst üblichen Temperaturen (30 bis 120°C, je nach Lösungsmittel).



Abbildung 5.4: Struktur von Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat.

Allerdings wurde festgestellt, daß die Kettenlänge des Polymers von entscheidender Bedeutung für die erfolgreiche Durchführung einer Friedel-Crafts-Reaktion ist. Ein Polymer mit 3000 Monomereinheiten reagierte besser als ein Polymer mit einer größeren Anzahl an

^aMitarbeiter von Prof. Dr. E. Bayer, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen.

Monomereinheiten. In Abbildung 5.4 ist Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat abgebildet. Nachfolgend wird auf das mit AlCl₃ versetzte Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat näher eingegangen. Dabei wird dieses Polymer bei unterschiedlichen Temperaturen (Raumtemperatur bzw. -196°C) und mit unterschiedlicher Kettenlänge (3000 bzw. 5000 Monomereinheiten) untersucht.

5.3.2.1 Kurze Ketten

Das Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) wurde mit insgesamt 1 - 2% AlCl₃ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 rechts). Dasselbe Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) wurde mit einer Kettenlänge von 3000 Monomereinheiten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -196°C (Temperatur von flüssigem Stickstoff) untersucht. Für die Messung bei Raumtemperatur wurden insgesamt 78 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 234 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von 1,61·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante.

Für die Messung bei -196°C wurden insgesamt 140 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 428 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von $3,41\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PEI/HMDC bei -196°C und bei Raumtemperatur (k-Bereich: 2,60 - 8,50 Å⁻¹, R-Faktor: 9,1 bzw. 12,7).

	N	$r_{-196^{\circ}C}, \text{ Å}$	$\sigma_{-196^{\circ}C}, \text{\AA}$	$r_{RT}, \text{ Å}$	$\sigma_{RT}, \text{\AA}$
Al-Cl	3,0	$2,\!05$	0,087	2,05	0,087
Al-N	3,0	$2,\!57$	$0,\!047$	2,56	0,049
Al-C	3,0	$3,\!60$	0,089	3,61	$0,\!087$

Die experimentellen und angepaßten $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.5 dargestellt. In Tabelle 5.2 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Die Unterschiede zwischen den Messungen bei -196°C und bei Raumtemperatur sind, wie erwartet, minimal. Wie man in der Fouriertransformierten aus Abbildung 5.5b erkennen kann, gibt es einen Hauptpeak bei ~2 Å und weitere deutlich geringer ausgeprägte Strukturen bei größeren Abständen. Der Hauptpeak bei ~2 Å wird mit genau drei Chlorrückstreuern bei 2,05 Å am besten beschrieben. Die zweite Koordinationssphäre wird mit drei Stickstoffrückstreuern bei 2,57 Å bzw. 2,56 Å beschrieben. Eine weitere Verbesserung im *R*-Faktor ergibt sich, wenn man Kohlenstoffrückstreuer bei 3,60 Å bzw. 3,61 Å einführt.
Insgesamt besteht die nächste Umgebung um das Aluminiumatom aus sechs Rückstreuern (drei Chlorrückstreuer bei 2,05 Å und drei Stickstoffrückstreuer bei 2,57 Å). Um das Aluminiumatom bildet sich eine oktaedrische Struktur heraus. Durch das Hexamethylendiisocyanat bekommt man bei diesem Polymer neben Stickstoff- und Kohlenstoffatome zusätzlich Sauerstoffatome, die die Koordinationssphäre um das Aluminiumatom bilden können. Eine Anpassung mit Sauerstoffrückstreuern statt Stickstoffrückstreuern hat schlechtere *R*-Faktoren zur Folge. Auch eine Mischung aus Sauerstoff- und Stickstoffrückstreuern verbessert die Anpassung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion nicht. Man kann also davon ausgehen, daß in diesem Polymer die zweite Koordinationsschale um das Aluminiumatom ausschließlich durch Stickstoffatome abgesättigt wird.



Abbildung 5.5: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEI/HMDC bei -196°C (oben) bzw. bei Raumtemperatur. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

5.3.2.2 Lange Ketten

Das Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) wurde mit insgesamt 4 - 7% AlCl₃ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 links). Es wurden insgesamt 59 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 177 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von 2,5·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante. Die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.6 dargestellt. In Tabelle 5.3 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet.

Die EXAFS-Funktion wird mit 2,5 Chlorrückstreuern bei 2,16 Å nur unzureichend beschrieben (der Faktor betrug 19,2). Dies wird in der Fouriertransformierten deutlich (siehe Abbildung 5.6 oben). Mit einem weiteren Stickstoffrückstreuer bei 3.22 Å verbessert sich die Anpassung um 16,4%.



Abbildung 5.6: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEI/HMDC mit langen Ketten. Oben ist die Anpassung mit einem und unten mit drei Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Im Vergleich zu dem Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat mit einer Kettenlänge von 3000 Monomereinheiten (*kurze Ketten*) findet man hier nur einen statt bisher drei Stickstoffrückstreuer. Hierauf kann man das veränderte Reaktionsverhalten des Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanats mit langen Ketten zurückführen. Das Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat mit langen Ketten reagiert deutlich schlechter als das mit kurzen Ketten. Ebenfalls bemerkenswert sind die stark abweichenden Bindungslängen zu dem Polymer mit kurzen Ketten. Der Al-Cl-Abstand beträgt dort 2,05 Å hier jedoch 2,16 Å, auch der erste Stickstoffrückstreuer ist bei dem Polymer mit langen Ketten deutlich weiter entfernt als bei den kurzen Ketten ($\Delta r \approx 0,7$ Å).

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (lange Ketten) (k-Bereich: 2,90 - 8,35 Å⁻¹, R-Faktor: 11,5).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,16	2,5	0,118
Al-N	3,22	1,1	0,049
Al-C	3,66	2,1	0,064

Führt man weitere Kohlenstoffrückstreuer in die Anpassung ein, verbessert sich der *R*-Faktor auf 11,5, und die berechnete $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion paßt sich der experimentellen Funktion exzellent an (siehe Abbildung 5.6 unten). Die Verbesserung von der Anpassung mit nur einem Rückstreuer zu drei Rückstreuern beträgt 40,1%. Eine Unterscheidung zwischen Sauerstoff (von Hexamethylendiisocyanat) und Stickstoff (Hexamethylendiisocyanat oder Polyethylenimin) ist in diesem Fall nicht eindeutig zu lösen. Die Anpassungen mit Sauerstoffrückstreuern in der zweiten Koordinationsschale ergibt zwar keine Verschlechterung des *R*-Faktors, aber auch keine Verbesserung.

Eine oktaedrische Umgebung um das Aluminiumatom kann durch diese Strukturparameter nicht mehr postuliert werden. In der nächsten Umgebung um das Aluminiumatom wurden weniger als drei Chloratome und nur noch knapp ein Stickstoffatom gefunden.

5.3.3 Polyethylenimin/Polystyrol

Das Polyethylenimin/Polystyrol wurde mit insgesamt 4 - 7% AlCl₃ dotiert, unter Luftund Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 links). Es wurden insgesamt 56 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 159 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von 2,31·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante. In Abbildung 5.7 ist ein Ausschnitt eines möglichen Modells von Polyethylenimin/Polystyrol dargestellt.



Abbildung 5.7: Ausschnittszeichnung von Polyethylenimin/Polystyrol.

Die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.8 dargestellt. In Tabelle 5.4 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Das Polyethylenimin/Polystyrol reagiert nicht so gut wie reines Polyethylenimin oder Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat mit kurzen Ketten.



Abbildung 5.8: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEI/PS. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Die *EXAFS*-Funktion wird mit 2,4 Chlorrückstreuern bei 2,12 Å nur unzureichend beschrieben. Mit einem weiteren Stickstoffrückstreuer bei 3,29 Å und zwei Kohlenstoff-rückstreuern bei 3,68 Å verbessert sich die Anpassung deutlich um 29,4%.

Die Umgebung um das Aluminiumatom ist bei Polyethylenimin/Polystyrol nicht verzerrt oktaedrisch. In der nächsten Umgebung um das Aluminiumatom wurden weniger als drei Chloratome und weniger als ein Stickstoffatom gefunden. Sollte hier eine geometrischdefinierte Orientierung vorliegen, dann ist diese entweder verzerrt tetraedrisch oder planar.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PEI/PS (k-Bereich: 2,90 - 8,35 Å⁻¹, R-Faktor: 11,6).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,12	2,4	0,126
Al-N	3,28	0,8	$0,\!075$
Al-C	3,68	2,3	$0,\!074$

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Typische Al-Cl-Abstände bei verschiedenen Modifikationen von AlCl₃ liegen im Bereich von 2,06 Å und 2,21 Å. In dimerem AlCl₃ gibt es zwei verschieden Abstände. Das ist zum einen der endständige Al-Cl-Abstand bei 2,06 Å und andererseits der Al-Cl-Abstand von 2,21 Å über eine Al-Cl-Al-Dreizentrenbindung. Im kristallinen Zustand ist das AlCl₃ sechsfach (oktaedrisch) koordiniert. Durch Sublimation oder Aufschmelzen erhält man ein vierfach (quadratisch-planar) koordiniertes AlCl₃-Dimer [78]. Die Al-Cl-Abstände die bei den untersuchten polymergebundenen AlCl₃ gefunden werden, sind alle kleiner als 2,21 Å. Bei Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) wird ein Al-Cl-Abstand von 2,05 Å gefunden. Folgende weitere Sachverhalte können mit Hilfe der *FLEXAFS*-Spektroskopie ermittelt werden:

- Bei AlCl₃ auf einem Polyethylenimin wird mit 2,02 Å der kürzeste Al-Cl- und mit 2,53 Å der kürzeste Al-N-Abstand gefunden.
- In reinem Polyethylenimin und in Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) wird das AlCl₃ in eine verzerrt-oktaedrische Umgebung eingebettet.
- Es werden nur minimal kleine strukturelle Unterschiede zwischen den Messungen von AlCl₃ auf Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) bei Raumtemperatur und bei -196°C gefunden.
- In Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) und Polyethylenimin/ Polystyrol wird das AlCl₃ in *keine* verzerrt-oktaedrische Umgebung eingebettet. Die Koordinationszahl der umgebenden Atome reduziert sich von 6,0 auf 3,2 bzw. 3,6.

Diese Unterschiede in der Koordinationszahl kann man qualitativ an der Amplitudenhöhe der experimentellen k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktion ablesen (siehe Abbildungen 5.5a und 5.6a bzw. 5.8a), denn die Anzahl der Rückstreuer geht durch die Amplitudenhöhe ein. Die Auslenkung bei Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) und bei Polyethylenimin/Polystyrol (max. 3,3 Å⁻³) ist deutlich geringer als bei den anderen beiden Polymeren (max. 7,1 Å⁻³).

 In Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) und Polyethylenimin/ Polystyrol verlängern sich die Al-Cl-Abstände deutlich von 2,02 Å (reines Polyethylenimin) auf maximal 2,16 Å (Polyethylenimin/Polystyrol). Bei den Al-N-Abständen ist diese Verlängerung noch augenfälliger (von 2,53 Å auf 3,22 Å).



Abbildung 5.9: Strukturvorschlag für AlCl₃ auf PEI/HMDC (kurze Ketten).

Es scheint, daß diese Unterschiede in der Nahordnung um das Aluminiumatom einen direkten Einfluß auf das Reaktionsverhalten haben. Denn die Friedel-Crafts-Reaktionen, die sehr gut (hohe Selektivität) durchgeführt werden, finden an reinem Polyethylenimin und an Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) statt [3]. Diese beiden Polymere bilden um das Aluminiumatom eine sehr ähnliche Nahordnung. Die Friedel-Crafts-Reaktionen, die ohne oder mit nur geringem Erfolg durchgeführt werden, finden an Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) und Polyethylenimin/Polystyrol statt [3].

Die beiden letztgenannten Polymere bilden eine von den oben genannten Polymeren sehr unterschiedliche Nahordnung um das Aluminiumatom. Ein direkter Zusammenhang zwischen der atomaren Nahordnung um das Aluminiumatom und dem Reaktionsverhalten läßt sich somit nicht von der Hand weisen. In Abbildung 5.9 ist ein mögliches Strukturmodell von Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*) um das AlCl₃ dargestellt. Ein ähnliches Modell kann man sich für reines Polyethylenimin vorstellen.

5.4 Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol als Polymerbasis

Polyvinylalkohol (PVA) und Polyethylenglykol (PEG) besitzten neben Kohlenstoffatomen ausschließlich Sauerstoffatome, die zur Absättigung der Koordinationssphäre um das Aluminiumatom vorhanden sind. Dotiert man diese Polymere mit AlCl₃, kann man ebenfalls Friedel-Crafts-Reaktionen durchführen. Die Friedel-Crafts-Reaktionen laufen an diesen Polymeren nicht so gut ab wie an den stickstoffhaltigen Polymeren [3].

Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol als Polymerbasis wurden zum Vergleich mit den polyethyleniminhaltigen Polymeren hergestellt und mittels *FLEXAFS*-Spektroskopie untersucht. Die Idee dabei ist, Unterschiede zwischen den Al-O- und Al-N-Abständen, Koordinationszahlen bzw. Debye-Waller-Faktoren zu entdecken.

Eine Ausnahmestellung in der Reihe der sauerstoffhaltigen Polymere nimmt das Polyethylenglykol, vernetzt mit Pentaethylenhexamin, ein (PEG/PEHA). Pentaethylenhexamin wird industriell als Wasserabsorber z. B. in Windeln) verwendet.



Abbildung 5.10: Normierte FLEXAFS-Spektren an der Al-K-Absorptionskante: AlCl₃ auf PVA (1), PEG (2) und PEG/PEHA (3).

Eine weitere Nutzung als Wasserspeicher bzw. zur Erzeugung von künstlichem Regen in regenarmen Gebieten ist angedacht, da das Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin das 500-fache von seinem Molekulargewicht an Wasser aufnehmen und wieder abgeben kann. Durch das Pentaethylenhexamin wird aus dem sauerstoffhaltigen Polyethylenglykol ein Polymer mit Koordinationsmöglichkeiten für das $AlCl_3$ an Sauer- und Stickstoffatomen. In Abbildung 5.10 sind die normierten experimentellen *FLEXAFS*-Spektren der drei gerade genannten Verbindungen wiedergegeben.

Alle *FLEXAFS*-Messungen an diesen Systemen wurden am HEPGM2 bei BESSY in Berlin durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.1). Der Meßbereich betrug jeweils 1450 eV bis 1900 eV. Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen $I_{0_{tot}}$ mit dem Programm EXGLAT21 [94] entfernt.

5.4.1 Polyvinylalkohol

Das Polyvinylalkohol wurde aus Ethanal polymerisiert, mit insgesamt 7 - 8% AlCl₃ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 rechts). Es wurden insgesamt 53 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 190 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von 1,67·10⁶ unmittelbar hinter der Absorptionskante. In Abbildung 5.11 ist ein Ausschnitt eines Strukturmodells von Polyvinylalkohol dargestellt. Die experimentelle und



Abbildung 5.11: Struktur von Polyvinylalkohol.

angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.12 dargestellt. In Tabelle 5.5 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Wie man in der Fouriertransformierten aus Abbildung 5.12b erkennen kann, gibt es einen Hauptpeak bei ~2 Å und weitere deutlich geringer ausgeprägte Strukturen bei größeren Abständen. Der Hauptpeak bei ~2 Å wird mit genau drei Chlorrückstreuern bei 2,06 Å, die zweite Koordinationssphäre mit drei Sauerstoffrückstreuern bei 2,55 Å am besten beschrieben.

Eine weitere Verbesserung im *R*-Faktor ergibt sich, wenn man Kohlenstoffrückstreuer bei 3,06 Å einführt. Insgesamt sind in der nächsten Umgebung um das Aluminiumatom sechs Rückstreuer vorhanden. Drei Chlorrückstreuer bei 2,05 Å und drei Sauerstoffrückstreuer bei 2,55 Å. Aufgrund der Struktur des Polyvinylalkohols (siehe Abbildung 5.11) wäre auch eine quadratisch-planare Anordnung über jeweils zwei Hydroxlgruppen und zwei Chloratome um das Aluminiumatom denkbar. Dies kann aber hier nicht bestätigt werden. Um das Aluminiumatom bildet sich eine verzerrt-oktaedrische Umgebung, da keine vier, sondern sechs Rückstreuer in zwei Schalen gefunden werden.

5.4.2 Polyethylenglykol

Das Polyethylenglykol wurde aus Epoxid polymerisiert, mit insgesamt 5 - 7% $AlCl_3$ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 rechts). Es wurden insgesamt 59 Spektren aufgenom-



Abbildung 5.12: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PVA. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PVA (k-Bereich: 2,85 - 8,60 Å⁻¹, R-Faktor: 13,7).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,06	3,0	0,091
Al-O	$2,\!55$	$_{3,0}$	$0,\!050$
Al-C	3,01	3,0	0,098

men und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 229 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von $1,34\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante. In Abbildung 5.13 ist ein



Abbildung 5.13: Struktur von Polyethylenglykol.

Ausschnitt eines Strukturmodells von Polyethylenglykol skizziert. Die experimentelle und angepasste $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.14 dargestellt. In Tabelle 5.6 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Die Unterschiede zum Polyvinylalko-

hol sind gering. Der Hauptpeak bei ~2 Å wird hier ebenfalls durch genau drei Chlorrückstreuer bei 2,06 Å, die zweite Koordinationssphäre mit drei Sauerstoffrückstreuern bei 2,56 Å am besten beschrieben. Eine weitere Verbesserung im *R*-Faktor ergibt sich, wenn man Kohlenstoffrückstreuer bei 3,62 Å einführt. Insgesamt sind in der nächsten Umgebung um das Aluminiumatom sechs Rückstreuer vorhanden. Drei Chlorrückstreuer bei 2,06 Å und drei Sauerstoffrückstreuer bei 2,55 Å. Um das Aluminiumatom bildet sich, wie bei AlCl₃ auf Polyvinylalkohol, eine verzerrt-oktaedrische Umgebung.



Abbildung 5.14: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEG. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PEG (k-Bereich: 2,85 - 8,60 Å⁻¹, R-Faktor: 12,5).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,06	3,0	0,092
Al-O	$2,\!56$	$_{3,0}$	0,083
Al-C	3,62	$_{3,0}$	0,083

5.4.3 Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin

Das Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin wurde mit insgesamt 5 - 7% AlCl₃ dotiert, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Tablette gepreßt und auf dem Probenträger montiert (siehe Abbildung 3.4 rechts). Es wurden insgesamt 91 Spektren aufgenommen und aufsummiert. Dies ergab bei einer Meßdauer von 278 s pro Meßpunkt eine Photonenzahl von $0,88\cdot10^6$ unmittelbar hinter der Absorptionskante. In Abbildung 5.15 ist ein Ausschnitt eines Strukturmodells von Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin dargestellt. Die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in Abbildung 5.16 dargestellt.



PEHA: NH₂CH₂CH₂NH(CH₂CH₂NH)₃CH₂CH₂NH₂

Abbildung 5.15: Struktur von Polyethylenglykol, vernetz mit Pentaethylenhexamin.

In Tabelle 5.7 sind die erhaltenen Strukturparameter aufgelistet. Abbildung 5.16 zeigt die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten. Der Hauptpeak bei bei 2,10 Å wird durch nur zwei Chlorrückstreuer beschrieben. Die zweite Koordinationssphäre wird ebenfalls mit nur zwei Stickstoffrückstreuern bei 2,61 Å beschrieben. Eine weitere leichte Verbesserung im *R*-Faktor ergibt sich, wenn man Kohlenstoffrückstreuer bei 3,09 Å einführt. Bei den ersten beiden Koordinationschalen verminderte sich die Anzahl der Rückstreuer im Vergleich zu Polyethylenglykol und Polyvinylalkohol um jeweils ein Drittel.



Abbildung 5.16: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von AlCl₃ auf PEG/PEHA. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Der Al-Cl-Abstand verlängert sich von 2,05 Å auf 2,10 Å. Eine Unterscheidung zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen in der zweiten Koordinationsschale ist schwierig. Der *R*-Faktor verbessert sich leicht, wenn man statt der Sauerstoff- Stickstoffatome anpaßt. Der Rückgang der Koordinationszahl, der hier beobachtet wird, läßt sich vielleicht über das große Wasserbindungsvermögen von Pentaethylenhexamin erklären. Pentaethylenhexamin ist sehr stark hydrophil, und so erhält man diese Verbindung nicht vollständig wasserfrei. Das Restwasser reagiert mit dem AlCl₃ und vermindert die Anzahl der Chloratome am Aluminium. Allerdings müßte man dann statt einem Al-Cl-Abstand mit einer Koordinationszahl von 3 einen Al-O-Abstand im Bereich von ~1,9 Å (KZ_O = 1) und einen Al-Cl-Abstand (KZ_{Cl} = 2) finden. Der Al-O-Abstand konnte jedoch nicht entdeckt werden. Hier findet man als einziges Indiz für diese Erklärung ausschließlich den Rückgang der Koordinationszahl von drei auf zwei bei dem Al-Cl-Abstand.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von AlCl₃ auf PEG/PEHA (k-Bereich: 2,85 - 8,05 Å⁻¹, R-Faktor: 25,0).

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-Cl	2,10	2,0	0,085
Al-N	$2,\!61$	2,0	$0,\!057$
Al-C	3,09	4,0	$0,\!065$

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel dieser *FLEXAFS*-Untersuchungen war es, strukturelle Änderungen in der Nahordnung um das Aluminiumatom bei unterschiedlichen Polymeren, die alle AlCl₃ enthielten, zu erforschen. Wie schon zuvor erwähnt, zeigten die Polymere auf der Basis von Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol, sowie Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) und Polyethylenimin/Polystyrol ein deutlich schlechteres Reaktionsverhalten (geringere Ausbeute, langsamere Reaktion, geringere Selektivität) bei der Durchführung von Friedel-Crafts-Reaktionen. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Polymeren (reines Polyethylenimin und Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*kurze Ketten*), die sich durch außergewöhnlich gute Ergebnisse bei Friedel-Crafts-Reaktionen auszeichneten. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten ließ sich z.T. auf eine deutliche Änderung in der Nahordnung um das Aluminiumatom zurückführen.

Die Grunderkenntnis aus dem praktischen Einsatz von diesem polymergebundenen AlCl₃ ist, daß Polymere mit einem hohen Stickstoffanteil wesentlich besser reagieren als Polymere mit einem hohen Sauerstoffanteil. Es wird daher vermutet, daß bei Mischpolymeren mit Sauer- und Stickstoffanteil (Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat, Polyethylenglykol/Pentaethylenhexamin) das Aluminiumatom über die Stickstoffatome gebunden wird. Allerdings können die beteiligten Forscher der Universität Tübingen keine Aussagen über die geometrische Anordnung um das reaktive Zentrum machen. Mit Hilfe der FLEXAFS-Untersuchungen wird die Koordination des Aluminiumatoms über die Stickstoffatome bestätigt, und es kann ein Strukturmodell für reines Polyethylenimin und Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (kurze Ketten, siehe Abbildung 5.9) entwickelt werden, bei dem das Aluminiumatom verzerrt-oktaedrisch von drei Chlor- und drei Stickstoffatomen umgeben ist. Dabei macht es bei Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (kurze Ketten) keinen Unterschied, ob man die Messung bei Raumtemperatur oder bei -196°C durchführt. Einen Wechsel in der Nahordnung hat man nicht erwartet, da man die Friedel-Crafts-Reaktionen mit AlCl₃ auf Polymeren bei tieferen Temperaturen mit dem gleichen guten Resultat durchführen kann. Durch die Stickstoffatome kommt es zu einer

Komplex
bildung um das Aluminiumatom, wie man es z. B. aus Chelatkomplexen mit Ethylendia
mintetraacetat (EDTA^b) kennt.

Die sauerstoffhaltigen Polymere (Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol) haben ein schlechteres Reaktionsverhalten als die stickstoffhaltigen Polymere (reines Polyethylenimin und Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat mit *kurzen Ketten*). Es ändern sich die Strukturparameter zwischen diesen polymergebundenen Friedel-Crafts-Katalysatoren kaum, so daß man das schlechtere Reaktionsverhalten ausschließlich auf die Sauerstoffbindung in der zweiten Koordinationsschale zurückführen kann.

Die überwiegend stickstoffhaltigen Polymere mit deutlich schlechterem Reaktionsverhalten, wie z. B. Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (*lange Ketten*) oder Polyethylenimin/Polystyrol, bilden keine oktaedrische Nahordnung um das Aluminiumatom. Vor allem die Koordinationszahlen der zweiten Koordinationsschale reduzieren sich beträchtlich und die Abstände verlängern sich alle drastisch. Daraus kann man schließen, daß für einen erfolgreichen Friedel-Crafts-Reaktionsverlauf eine oktaedrische Anordnung um das Aluminiumatom vorhanden sein muß, wobei der Al-N-Abstand deutlich unter 3 Å liegen muß und der Al-Cl-Abstand nicht länger als 2,10 Å werden darf.

^bTrilon B, Titriplex III oder Chelaplex III

Kapitel 6

Strukturuntersuchungen an Phthalocyaninen

6.1 Allgemeines

Um die Jahrhundertwende wurden die Phthalocyanine als Nebenprodukt der o-Cyanobenzamidsynthese gefunden [95]. Der Name *Phthalocyanin* stammt von Linstead [96], der 1934 die Struktur des Moleküls aufklärte. Robertson [97] bestätigte Linsteads Strukturvorschlag eines ebenen Makrocyclus mit quadratisch-planarer Umgebung des Zentralmetalls mittels Röntgenstrukturanalyse.

Verwendung fanden die Phthalocyanine in der Folgezeit aufgrund ihres intensiven, klaren Farbtones und wegen ihrer guten Wasch-, Licht- und Temperaturechtheit als Pigment-, Mineral-, Druck- und Lackfarben in der Textilindustrie [98]. Ein charakteristisches Merkmal der Phthalocyanine ist ihre außerordentliche chemische und thermische Stabilität. Unsubstituierte Phthalocyanine sind unter Luftausschluß bis ca. 500°C stabil [99]. Erstaunlich ist auch ihre Resistenz gegenüber Säuren und Laugen. Unter oxidierenden bzw. reduzierenden Bedingungen erfolgt die Elektronenübertragung auf das Ringsystem oder auf das Metallatom im Zentrum des Rings. Inzwischen sind Phthalocyanine in Verbindung mit mehr als 70 Elementen bekannt [100–102].

6.2 Struktur und Darstellung

Das Phthalocyaninmolekül besitzt vier Isoindoleinheiten als Grundgerüst. Diese sind in 1,3-Stellung über Aza-Brücken cyclisch verknüpft. Die strukturelle Verwandtschaft zum in der Natur vorkommenden Porphyrin wird in der Bezeichnung Tetrabenzotetraazaporphyrin deutlich. Porphyrine übernehmen in der Natur lebenswichtige Funktionen als Blut- und Blattfarbstoffe. Das Phthalocyanin hingegen ist ausschließlich synthetischen Ursprungs.

Die Darstellung der Phthalocyanine wird im allgemeinen mit Phthalsäurederivaten durchgeführt [103]. Meist erfolgt die Synthese in einem Schritt und in hohen Ausbeuten bei Temperaturen um 200-300°C (siehe Abbildung 6.1). Peripher substituierte Phthalocyaninkomplexe lassen sich aus den entsprechend substituierten Derivaten der Ausgangsverbindungen gewinnen. Aufgrund der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln stehen weit mehr Methoden zur Reinigung und Charakterisierung der Komplexe zur Verfügung.



Abbildung 6.1: Darstellungswege zum Phthalocyanin. Zusätzlich ist hier die Numerierung des Phthalocyaningerüsts eingezeichnet.

Unsubstituierte Metallphthalocyanine sind wegen der starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zur Charakterisierung der Verbindungen stehen deshalb nur Festkörpermethoden zur Verfügung. Methoden wie die ¹H-NMR- und die ¹³C-NMR-Spektroskopie, die UV/VIS-Spektroskopie oder die cyclische Voltametrie sind nicht anwendbar. Auch aus diesen Gründen besteht großes Interesse daran, die Löslichkeit der Verbindungsklasse zu erhöhen [5, 104]. Zumal dann diese Systeme neuen Anwendungsgebieten zugänglich sind. So gewinnen die Präparation von Langmuir-Blodgett-Filmen aus löslichen Phthalocyaninen, die Untersuchung nichtlinearer optischer Eigenschaften oder die Synthese flüssigkristalliner Systeme immer mehr an Bedeutung.

Eine Erhöhung der Löslichkeit der Phthalocyaninsysteme wird durch Einführung von Substituenten in die Peripherie des Ringsystems erreicht. Dieser Schritt führt zu einer Störung der π - π -Wechselwirkungen zwischen den Makrocyclen, wodurch die Moleküle solvatisiert werden können. Durch die Einführung von Substituenten an der Peripherie oder an dem Zentralatom wird dann zwar die Löslichkeit erhöht, aber die meisten Phthalocyanine können dann nicht mehr kristallisieren und verbleiben als ein amorpher Festkörper oder allenfalls als feinkristallines Pulver. Somit scheidet dann auch die konventionelle Röntgenstrukturanalyse zur Untersuchung der Struktur der Phthalocyanine aus.



Abbildung 6.2: Konstitutionsisomere eines 2,3-tetrasubstituierten Phthalocyanins.

Die Eigenschaften der Systeme können durch Wahl bestimmter Substituenten in bestimmte Richtungen dirigiert werden. So sind tetrasubstituierte Systeme besser löslich als oktasubstituierte Phthalocyanine. Wohingegen oktasubstituierte mit langen Alkylketten flüssigkristalline Verbindungen darstellen können, während dies bei tetrasubstituierten nicht möglich ist [104]. Zu einer Erhöhung der Löslichkeit führt aber auch die Einführung axialer Liganden bei Metallen, die zur Hexakoordination neigen, da hier die π - π -Wechselwirkung aufgehoben und die Moleküle solvatisiert werden können [5]. Schließlich führt die Wahl geeigneter, vor allem großer Zentralmetalle zu einer Steigerung der Löslichkeit. Die sehr gute Löslichkeit läßt sich dann darauf zurückführen, daß das Metallatom, wegen seiner Größe aus der Ringebene herausragt und somit ein Dipolmoment erzeugt wird. Durch Einführung voluminöser Substituenten in die Peripherie des Makrocyclus ist es gelungen, die starken intermolekularen Wechselwirkungen zu stören und so lösliche Systeme zu erhalten. Inzwischen ist eine beträchtliche Anzahl tetrasubstituierter Phthalocyanine synthetisiert worden. Bekannt sind unter anderem ^tButyl- [105], Trimethylsilyl- [106], Ethyl- [104], Alkoxy- [107–109], und Sulfogruppierungen [110–112]. Dies stellt jedoch nur eine kleine Auswahl der vielzähligen Möglichkeiten der Substituenten dar. Den größten Anteil bilden jene Phthalocyanine, die in 2,9,16,23-Position substituiert sind, wohingegen die Anzahl der in 1,8,15,22-Position substituierten Phthalocyanine doch recht gering ist [113,114].



Abbildung 6.3: a) 1,4,8,11,15,18,21,24- und b) 2,3,9,10,16,17,22,23-substituiertes Phthalocyanin.

Die verschiedenen Substituenten lassen eine Steuerung der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln zu. Mit Alkyl- und Alkoxygruppen wird eine gute Löslichkeit in Chloroform, Dichlormethan, Toluol, n-Hexan oder Tetrahydrofuran erreicht. Werden Carboxy-, Amino- oder Sulfogruppen in das Ringsystem eingeführt, so wird eine gute Löslichkeit in polaren Mitteln wie Methanol, Aceton oder sogar Wasser erreicht. Zusätzlich zum Substituenteneffekt muß auch in Erwägung gezogen werden, daß die Symmetrie eine gewisse Rolle spielt. Generell ist festzustellen, daß die oktasubstituierte Spezies weniger löslich ist als die tetrasubstituierte. Drei Gründe können zur Erklärung dieses Phänomens herangezogen werden. Zum einen liegen die tetrasubstituierten Phthalocyanine als Isomerengemisch vor (siehe Abbildung 6.2). Der Ordnungsgrad im Festkörper ist dadurch sicherlich geringer als bei den symmetrischen Phthalocyaninen mit acht Resten. Zum anderen weist der Phthalocyaninring durch die unsymmetrische Anordnung der vier Substituenten im Makrocyclus ein Dipolmoment auf. Und schließlich kommen sich die Substituenten bei oktasubstituierten Verbindungen so nahe, daß die Wechselwirkungen untereinander (intraund intermolekular) stärker sind als die Wechselwirkungen mit dem Solvens und somit die Solvatation erschwert wird. Wie oben bereits erwähnt, liegen die tetrasubstituierten Phthalocyanine als Isomerengemisch vor. Es sind vier Isomere zu erwarten (siehe Abbildung 6.2).

Oktasubstituierte Phthalocyanine treten in zwei verschiedenen Spezies auf (siehe Abbildung 6.3). Wie bereits oben diskutiert, nimmt die Löslichkeit der oktasubstituierten Phthalocyanine im Vergleich zu den tetrasubstituierten stark ab. Eine Verbesserung der Löslichkeit wird jedoch durch verzweigte Alkylketten erreicht, da hier die Wechselwirkung zwischen den Makrocyclen verringert wird. Eine noch bessere Löslichkeit kann erzielt werden, wenn in die Ketten ein Sauerstoffatom eingebaut wird. Alkoxy- und alkoxymethylensubstituierte Phthalocyanine sind deshalb so gut löslich, da hier im Vergleich zu der alkylsubstituierten Spezies, bei denen Londonsche Dispersionskräfte bestimmend sind, zusätzlich noch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wirksam werden.

6.3 Phthalocyaninatoruthenium-Verbindungen

Die Darstellung, die Struktur und das chemische Verhalten der Phthalocyaninatoruthenium(II)-Verbindungen sind in den leztzten Jahren intensiv untersucht worden [5,115–117]. Die Synthese von reinem Phthalocyaninatoruthenium PcRu gelang Kobel [118] erstmals durch thermische Zersetzung des Komplexes $PcRu(dmso)_2 \cdot 2dmso$. Durch Verwenden des entsprechenden Bispyridinkomplexes $PcRu(py)_2$ bzw. Isochinolinkomplexes $PcRu(iqnl)_2$ konnte dieser Syntheseweg optimiert werden. Das leicht zugängliche $PcRu(iqnl)_2$ zersetzt sich bereits bei 250°C und bildet analytisch reines PcRu [119]. Für dimere Porphyrinatometallverbindungen wurde ein MO-Schema entwickelt, das in Abbildung 6.4 dargestellt ist.

Demnach sind die $d_{x^2-y^2}$ Metallorbitale an der Metall-Stickstoff-Bindung beteiligt. Die verbleibenden d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} und d_{xy} -Orbitale bilden die Metall-Metall-Bindung entlang der z-Achse. Im Falle von dimeren Porphyrinatoruthenium(II)-Verbindungen sind 12 d-Elektronen in den Molekülorbitalen unterzubringen. Daraus resultiert eine Elektronenkonfiguration $\sigma^2 \pi^4 \delta^{nb4} \pi^{*2}$ und somit eine Bindungsordnung von zwei, so daß man von einer Ruthenium-Ruthenium-Doppelbindung sprechen kann [120]. Der Spinzustand von S = 1 deutet auf zwei ungepaarte Elektronen hin. Colman [120] bestätigte diese aus dem MO-Schema abgeleiteten Aussagen experimentell. So fand er für (OEPRu)₂ ein magnetisches Moment von 2,3 μ_B . Bei der cyclovoltametrischen Untersuchung zeigte (OEPRu)₂ nach einer 2-Elektronenoxidation den erwarteten Diamagnetismus, da die beiden Elektronen aus je einem π^* -Orbital entfernt werden.

Hauptproblem bei der Bestimmung der genauen Struktur von Phthalocyaninatoruthenium ist, daß es bisher nur als amorphes oder feinkristallines Pulver erhalten werden kann, so daß eine direkte Strukturbestimmung mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse unmöglich war. Neuere Versuche der direkten Abbildung der Struktur von PcRu mit Hilfe der energiedispersiven Transmissionselektronenspektroskopie scheiterten bisher an der schlechten Reproduzierbarkeit der Probenpräparation sowie an der Zersetzung von PcRu im Elektronenstrahl.



Abbildung 6.4: MO-Schema für dimere Porphyrinatometallverbindungen in der eclipsed -(a) und der staggered-(b) Anordnung.

Alle *EXAFS*-Messungen an den Rutheniumphthalocyaninen wurden in Hamburg am HASYLAB am Meßplatz A1 in Transmission durchgeführt. Dazu wurde ein Si_i311¿ Doppelkristallmonochromator verwendet. Die erste Ionenkammer (Länge: 15 cm) war mit einer Mischung aus 45% Stickstoff und 55% Argon gefüllt. Die zweite und dritte Ionenkammer (Länge: 30 cm) wurde kontinuiertlich mit Argon gespült. Die Energie wurde mit Hilfe einer dünnen Rutheniummetallfolie, die zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer platziert wurde, kalibriert. Die reinen und amorphen Feststoffe wurden mit Polyethylen verrieben und zu einer 13 mm großen Tablette gepreßt.

6.4 Ohne Liganden am zentralen Ruthenium

6.4.1 Dimeres Phthalocyaninatoruthenium

Ercolani et al. [117] bestimmten die Struktur von PcRu unter Verwendung der Weitwinkelröntgenstrukturanalyse (LAXS), die für amorphe Präparate geeignet ist. Aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen leiteten sie eine dimere Struktur (PcRu)₂ ab und fanden einen kurzen Ru-Ru-Abstand von 2,40 Å. Magnetmessungen ergeben für (PcRu)₂ ein temperaturabhängiges magnetisches Moment von 2,54 μ_B bei Raumtemperatur; vergleichbare magnetische Daten wurden für ^tBu₄PcRu (1,6 μ_B bei 300 K) und 2,3-NcRu (1,58 μ_B bei Raumtemperatur) gefunden. Diese Ergebnisse weisen zusätzlich auf das Vorliegen einer Ru-Ru-Doppelbindung und somit auf eine dimere Struktur für diese Verbindungen hin, da alle Werte in der Größenordnung eines ungepaarten Elektrons pro Rutheniumatom (1,73 μ_B) liegen.

In der Fouriertransformierten der *EXAFS*-Funktion (Abbildung 6.5b) sind mehrere Schalen deutlich sichtbar. Deshalb werden bei der Anpassung der *EXAFS*-Funktion insgesamt acht Schalen verwendet [121]. Die Anzahl von acht Schalen bei einer Anpassung einer *EXAFS*-Funktion und die daraus resultierende Menge an frei wählbaren Parametern scheint sehr groß zu sein. Allerdings werden die Koordinationszahlen bei der Anpassung nicht iteriert, da man bei dem Phthalocyaningrundgerüst weiß, wo welche und wieviele Atome sitzen. Es verbietet sich aus dem Wissen um die Struktur des Grundgerüstes (siehe Abbildung 6.6) die vier Schalen, die das Grundgerüst bilden, unabhängig voneinander zu iterieren.



Abbildung 6.5: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von (PcRu)₂. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Durch die Molekülgeometrie sind die Rückstreuer, die durch ein Phthalocyaninmolekül vorgegeben werden, festgelegt: Stickstoff (KZ = 4), Kohlenstoff (KZ = 8), Stickstoff (KZ = 4) und Kohlenstoff (KZ = 8). Weitere Rückstreuer sind: Kohlenstoff (KZ = 8) und nochmal Kohlenstoff (KZ = 8). Die beiden letztgenannten Kohlenstoffatome sind jedoch in zu großer Entfernung (4,5 Å bis 6,5 Å) vom zentralen Metallatom, als daß man mit Hilfe von EXAFS-Spektroskopie noch Abstände messen kann.



Abbildung 6.6: Strukturmodell von PcRu. Die in der Tabelle 6.1 mit den Buchstaben A, B und C bezeichneten Abstände beziehen sich auf die hier gezeichneten Phthalocyaninringe. Zur besseren Übersicht wurden nicht alle Stickstoffatome gezeichnet.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des dimeren
PcRu (k-Bereich: 3,45 - 15,50 Å ⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV90 betrug 23,01 eV und
der R-Faktor 31,4.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(A)$	2,03	4,0	0,069
Ru-C _{5,7,12,14,19,21,26,28} (A)	3,03	8,0	$0,\!079$
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}(A)$	3,21	4,0	$0,\!056$
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}(A)$	4,03	8,0	$0,\!074$
Ru-Ru (B)	2,41	$1,\!0$	0,089
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(B)$	3,37	4,0	0,069
Ru-Ru(C)	3,52	$1,\!0$	0,074
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(C)$	3,84	$_{4,0}$	$0,\!059$

Ohne genauere Kenntnisse über die Struktur der Phthalocyanine würde man erwarten, daß das Rutheniumatom in der Molekülebene sitzt. Wäre dies so, müßte man bei der Anpassung Mehrfachstreueffekte berücksichtigen, wie das bei den Aluminiumphthalocyaninen (siehe Kapitel 6.9) der Fall ist. Bei allen untersuchten Rutheniumphthalocyaninen tritt dieser Fall nicht auf. Das bedeutet, daß das Rutheniumatom nicht in der Ringebene lokalisiert ist oder daß das Phthalocyaningerüst durch das große Rutheniumatom verzerrt wird und dadurch die Bedingungen für einen merklichen Beitrag der Mehrfachstreuung zur EXAFS-Funktion nicht mehr erfüllt werden. Zudem erhält man bei der Anpassung einen großen Ru-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,03 Å. Bei planaren Phthalocyaninsystemen ist der Metall-Stickstoffabstand im Bereich von 1,97 Å. Dies weiß man z. B. aus Kristallstrukturuntersuchungen an Phthalocyaninatomangan-Verbindungen [122, 123] oder aus EXAFS-Untersuchungen an Phthalocyaninatoaluminium-Verbindungen (siehe Kapitel 6.9).

Falls man den Ru-N-Abstand in die Ringebene projeziert und dafür einen Abstand von 1,97 Å annimmt, kann man ungefähr berechnen, daß das Rutheniumatom um ca. 0,49 Å aus der Ebene des Phthalocyaninmakrocyclus herausragt. Ercolani et al. [117] bestimmten in ihrem Modell diesen Abstand zu 0,41 Å.

Neben den erwarteten vier Schalen für den Phthalocyaninmakrocyclus kann eine Verbesserung von über 41% im *R*-Faktor erreicht werden, wenn man in der Simulation des Spektrums einen weiteren Rutheniumrückstreuer (*B*) bei 2,41 Å berücksichtigt (siehe Tabelle 6.1 und Abbildung 6.6). Zusätzlich findet man einen weiteren Rutheniumrückstreuer bei 3,52 Å, der auf ein weiteres Phthalocyaninmolekül (*C*) schließen läßt. Die Abstände zwischen den Pyrrol-Stickstoffrückstreuern in den Phthalocyaninmakrocyclen (*B*) und (*C*) zu dem Rutheniumatom im Phthalocyaninmakrocyclus (*A*) wurden zu 3,37 Å bzw. 3,84 Å bestimmt.

6.4.2 Dimeres Tetrakis(^tbutyl)phthalocyaninatoruthenium

Wie schon bei dimerem $(PcRu)_2$ (Abbildungen 6.5 und 6.6) sind in der Fouriertransformierten (Abbildung 6.7b) mehrere Koordinationsschalen bis 4 Å deutlich sichtbar. Es werden acht Rückstreuer benötigt, um die *EXAFS*-Funktion zu beschreiben. Die Koordinationszahlen werden hier ebenfalls bei der Anpassung nicht iteriert. Es verbietet sich aus dem Wissen um die Struktur des Grundgerüstes (siehe Abbildung 6.9), die vier Schalen, die das Grundgerüst bilden, unabhängig voneinander zu iterieren.

Wie bei der Anpassung der EXAFS-Funktion des dimeren $(PcRu)_2$ fehlen jegliche Beiträge zur Mehrfachstreuung. Das bedeutet, daß das Rutheniumatom nicht in der Ringebene sitzt oder daß das Phthalocyaningerüst durch das große Rutheniumatom verzerrt wird und die Bedingungen für einen merklichen Beitrag der Mehrfachstreuung zur EXAFS-Funktion nicht mehr erfüllt werden. Zudem erhält man bei der Anpassung einen großen Ru-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,01 Å. Bei planaren Phthalocyaninsystemen liegt der Metall-Stickstoffabstand bei ungefähr 1,97 Å [122, 123].



Abbildung 6.7: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von (^tbu₄PcRu)₂. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 6.2: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des dimeren $({}^tbu_4PcRu)_2$ (k-Bereich: 3,50 - 15,30 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 betrug 19,96 eV und der R-Faktor 22,3.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(A)$	2,01	4,0	0,056
Ru- $C_{5,7,}$ (A)	$3,\!05$	8,0	0,070
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}(A)$	3,23	4,0	0,049
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}(A)$	4,04	8,0	0,059
Ru-Ru (B)	2,42	1,0	0,075
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(B)$	3,38	4,0	0,044
Ru-Ru(C)	3,55	1,0	0,092
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(C)$	3,88	4,0	0,056

Falls man nun einen Ru-N-Abstand von 1,97 Å annimmt, kann man über den Satz des Pythagoras näherungsweise bestimmen, daß das Rutheniumatom um 0,40 Å aus der Ebene des Phthalocyaninmakrocyclus herausragt. Neben den erwarteten vier Schalen für den Phthalocyaninmakrocyclus kann eine deutliche Verbesserung im R-Faktor erreicht werden, wenn man in der Simulation des Spektrums einen weiteren Rutheniumrückstreuer (B) bei 2,42 Å annimmt (siehe Tabelle 6.2). Zusätzlich findet man einen weiteren Rutheniumrückstreuer bei 3,55 Å, der auf ein weiteres Phthalocyaninmolekül (C) schließen läßt. Die Abstände zwischen den Stickstoffrückstreuern in den Phthalocyaninmakrocyclen (B) und (C) zu dem Rutheniumatom im Phthalocyaninmakrocyclus (A) wurden zu 3,38 Å bzw. 3,88 Å bestimmt. Diese Abstände und andere Strukturparameter unterscheiden sich nicht sehr von denen, die bei (PcRu)₂ erhalten wurden. Natürlich spielen bei der Überlegung, zu welchem Strukturmodell man kommt, die großen ^tButylgruppen an der Ringperipherie eine wichtige Rolle, da man vermuten kann, daß sich diese ^tButylgruppen durch ihre räumliche Beanspruchung bei der Bildung von Dimeren behindern können. Dies ist aber nicht der Fall, denn die beiden koplanaren Phthalocyaninringe nähern sich hier bis auf 3,2 Å. Die Abbildung 6.6 kann man deshalb ebenfalls als einfaches Modell für das substituierte (^tbu₄PcRu)₂ heranziehen. In Abbildung 6.8 erkennt man die räumliche Anordnung von jeweils zwei Dimereneinheiten.

6.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Metallorganische Rutheniumverbindungen sind Gegenstand der aktuellsten Forschung. Diese Verbindungen sind schwer zugänglich - deshalb gibt es nicht viele Verbindungen dieser Art - und nur wenige lassen sich für röntgenographische Untersuchungen kristallisieren. Deshalb bietet sich für diese Verbindungen ganz besonders die *EXAFS*-Spektroskopie zur Untersuchung der atomaren Nahordnung an.

Folgende Ergebnisse können mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie ermittelt werden:

- Eine Ausnahmestellung in dieser Verbindungsklasse nehmen die am Zentralmetall unsubstituierten Rutheniumphthalocyanine ein, da sich hier direkte Ruthenium-Ruthenium-Wechselwirkungen einstellen. Ein eindeutiger Nachweis dieser kurzen Ruthenium-Ruthenium-Bindung gelang erstmals 1994 durch Ercolani et al. [117] mittels LAXS-Messungen. Dieser Ru-Ru-Abstand bei 2,41Å wurde in dieser Arbeit (siehe auch [121]) und durch Alagna et al. [124] durch EXAFS-Messungen bestätigt.
- Neben den Rückstreuern des Phthalocyaningrundgerüstes werden bei den Untersuchungen auch Rückstreuer, die von zwei benachbarten Phthalocyaninmakrocyclen stammen, gefunden. Aufgrund der sehr guten Datenqualität kann ein komplexes Strukturmodell mit acht Koordinationsschalen entwickelt werden (siehe Abbildungen 6.8 und 6.6).
- Der Einfluß der Liganden (^tButyl) an der Peripherie des Makrocyclus auf die atomare Nahordnung um das Ruthenium ist sehr gering.
- Das Ruthenium
atom ragt um ~ 0.4 Å aus der Phthalocyaninebene heraus.



Abbildung 6.8: Strukturmodell des unsubstituierten dimeren Rutheniumphthalocyanins.

Es konnte kein Beitrag zur Mehrfachstreuung bei der Anpassung der χ(k)-Funktionen gefunden werden. Modellrechnungen mit Insight II^a bestätigen, daß das Rutheniumatom aus der Ebene herausragt und daß sich der Phthalocyaninring wölbt [125]. Dies erklärt, daß man Mehrfachstreueffekte an diesen Rutheniumphthalocyaninen beobachten kann.

6.5 Mit Liganden am zentralen Ruthenium

6.5.1 Bis("butylamin)phthalocyaninatoruthenium

Um die EXAFS-Funktion von $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ (siehe Abbildung 6.11 oben) mit einem minimalen Basissatz an Paramentern zu beschreiben, sind mindestens fünf Rückstreuer notwendig (siehe Tabelle 6.3). Das sind die erwarteten vier Koordinationsschalen des Phthalocyaninmakrocyclus und zusätzlich zwei Stickstoffrückstreuer bei 2,52 Å, die ausschließlich dem ⁿButylaminliganden zugeordnet werden können, da in diesem Abstandsbereich keine Ringatome vorhanden sind. Der Abstand zwischen dem Rutheniumatom und dem Phthalocyaninmakrocyclus wird zu 0,28 Å bestimmt. Abbildung 6.9 zeigt das

^a Programmpaket der Firma MSI.

Strukturmodell mit dem minimalen Satz von fünf Schalen.

Überraschenderweise ist der Ru-N(L)-Abstand in PcRu(ⁿBuNH₂)₂ mit 2,52 Å unerwartet lang. Da man weiß, daß das Rutheniumatom um 0,28 Å über der Phthalocyaninebene liegt, könnte man bei einer axialen Anordnung des ⁿButyamin-Liganden erwarten, daß es hier zwei unterschiedliche Ru-N(L)-Abstände gibt. Dies konnte jedoch nicht mittels *EXAFS* bestimmt wer-



Abbildung 6.9: Strukturmodell von $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ unter Berücksichtigung von fünf Schalen.

den. Die Abbildung 6.11 (oben) beschreibt die $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von PcRu(ⁿBuNH₂)₂ mit den in der Tabelle 6.3 angegebenen fünf Rückstreuern. Die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener *EXAFS*-Funktion ist nicht optimal.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ (k-Bereich: 3,45 - 14,45 Å⁻¹). Die ΔE_{0} Verschiebung aus EXCURV90 betrug 25,97 eV und der R-Faktor 36,2.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(A)$	1,99	4,0	0,063
Ru- $C_{5,7,}$ (A)	3,00	8,0	$0,\!074$
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}(A)$	3,26	4,0	$0,\!071$
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}(A)$	3,92	8,0	0,081
Ru-N _{nButlyamin} (L)	2,52	2,0	0,100

Insbesondere wird der Peak bei ~4 Å in der Fouriertransformierten mit ausschließlich Kohlenstoffatomen nicht richtig beschrieben. Eine deutliche Verbesserung im *R*-Faktor (17.8%) kann nur erhalten werden, wenn man einen weiteren Ru-N(L)-Abstand von 3,71 Å und einen Ru(A)-Ru(B)-Abstand von 4,14 Å in die Berechnung der *EXAFS*-Funktion einbezieht. So verwendet man insgesamt sieben Rückstreuer, um die experimentelle *EXAFS*-Funktion zu beschreiben. In Abbildung 6.11 (unten) und in Tabelle 6.4 ist die *EXAFS*-Funktion abgebildet bzw. sind die Rückstreuer aufgelistet.

Berücksichtigt man den Ru(A)-Ru(B)-Abstand von 4.14 Å und den Abstand zwischen dem Rutheniumatom und dem Phthalocyaninmakrocyclus von 0,28 Å, kann man den Abstand zwischen den Makrocyclen zu 4,69 Å bestimmen. Dieser geringe Abstand zwischen zwei benachbarten Phthalocyaninmakrocyclen läßt wenig Platz für die beiden ⁿButylamin-Liganden und ist ein weiteres Argument dafür, daß diese Liganden nicht gegenüberliegend zum Rutheniumatom stehen. Zusammenfassend kann man sich ein Modell vorstellen, das in Abbildung 6.10 dargestellt ist. In diesem Modell gibt es keine oktaedrische Anordung um das Rutheniumzentralatom, in dem die ^{*n*}Butylamin-Liganden axial zu den Phthalocyaninstickstoffen liegen, wie man es erwartet hätte und es auch schon oft theoretisch und experimentell bestimmt wurde [120].



Abbildung 6.10: Das detailliertere Strukturmodell von $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ unter Berücksichtigung von sieben Schalen.

Die abgeleitete Struktur ist nur für Festkörper typisch. Eine *EXAFS*-Messung in Lösung (z. B. Toluol) scheiterte an der zwar hohen, aber für *EXAFS*-Transmissionsmessungen zu geringen Löslichkeit, und ein Fluoreszenzdetektor stand bei den Messungen in Hamburg am HASYLAB nicht zur Verfügung.



Abbildung 6.11: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von PcRu(ⁿBuNH₂)₂, mit fünf (oben) bzw. sieben (unten) Rückstreuern. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ mit sieben Rückstreuern (k-Bereich: 3,45 - 14,45 Å⁻¹). Die ΔE_{0} Verschiebung aus EXCURV90 betrug 25,97 eV und der R-Faktor 29,8.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}(A)$	1,99	4,0	0,063
Ru- $C_{5,7,}$ (A)	3,00	8,0	$0,\!074$
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}(A)$	3,26	4,0	0,071
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}(A)$	3,92	8,0	0,081
Ru-N _{nButlyamin} (L)	2,52	2,0	0,100
Ru-N _{nButlyamin} (L)	3,71	2,0	$0,\!059$
Ru-Ru (B)	4,14	1,0	0,077

Bis(3-chlorpyridin)tetrakis(^tbutyl)phthalocyaninatoruthenium(II) ist am Makrocyclus mit vier ^tButylgruppen substituiert. Wegen der Isomerisierung bei der Herstellung kann die Position der ^tButylgruppen nicht genau bestimmt werden. Am Rutheniumatom sind zwei 3-Chlorpyridin-Liganden eingeführt worden. Diese Liganden sollten durch ihre Größe eine Dimerisierung der Phthalocyanine verhindern.

Für eine gute Anpassung der EXAFS-Funktion erwiesen sich sechs Rückstreuer als notwendig. In Abbildung 6.12 sind die Anpassungen mit fünf bzw. sechs Rückstreuer dargestellt. Der Unterschied im R-Faktor beträgt 29% (Verbesserung von 29,8 auf 21,2). In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.12b) kann man deutlich vier Koordinationsschalen unterscheiden.

Unter der dritten Koordinationsschale verbergen sich drei Rückstreuer, die jedoch alle gut aufgelöst werden können. Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die festgelegten Koordinationszahlen deutlich begrenzt.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des ^tbu₄PcRu(3-Clpy)₂ mit sechs Rückstreuern (k-Bereich: 3,45 - 15,15 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 betrug 19,13 eV und der R-Faktor 21,2.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$Ru-N_{Pyrrol}$	2,03	4,0	0,060
$\operatorname{Ru-C}_{5,7,\ldots}$	$3,\!07$	8,0	$0,\!056$
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}$	3,31	4,0	$0,\!053$
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	4,00	8,0	$0,\!075$
$\operatorname{Ru-N}_{ClPy}(L)$	2,53	2,0	0,086
$\operatorname{Ru-C}_{ClPy}(L)$	3,43	4,0	0,048

Von den sechs Rückstreuern können vier auf das Grundgerüst des Phthalocyaninmakrocyclus zurückgeführt werden. Die anderen beiden Rückstreuer resultieren aus dem 3-Chlorpyridin-Liganden. Zum einen ist das der Ru-N(L)-Abstand bei 2,53 Å, und zum anderen sind es die Rückstreuer vom benachbarten Kohlenstoff (3,43 Å). Dabei können keine unterschiedlichen Ru-N(L)-Abstände gefunden werden, was man erwarten würde, nachdem das Rutheniumatom ungefähr 0,49 Å auf der einen Seite aus dem Phthalocyaninmakrocyclus herausragt. Dieser Abstand wird über eine Projektion des Rutheniumatoms in die Phthalocyaninebene ($r_{Proj.} = 1,97$ Å) und den bekannten Ru-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,03 Å bestimmt.



Abbildung 6.12: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von ${}^tbu_4PcRu(3-Clpy)_2$. Oben ist die Anpassung mit fünf und unten mit sechs Rückstreuern dargestellt. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Bei dieser Anpassung kann ein Ru-Ru-Abstand bei ca. 4 Å nicht gefunden werden. Das bedeutet, daß die Phthalocyaninringe mehr als 4 Å von einander getrennt sind, und daß die 3-Chlorpyridin-Liganden vertikal ober- und unterhalb des Phthalocyaninrings angeordnent sind. Die Liganden bilden zusammen mit den Stickstoffatomen der ersten Koordinationsphäre des Phthalocyaninringes einen verzerrten Oktaeder. Der sehr gute *R*-Faktor aus EXCURV92 von 21,2 bei einem *k*-Bereich von 3,45 Å⁻¹ bis 15,15 Å⁻¹ bei nur sechs Rückstreuern bestätigt diese Modellvorstellung. Ein so detaillierter Strukturaufbau wie bei PcRu(^{*n*}BuNH₂)₂ kann hier also nicht nachgewiesen werden.

Zur Prüfung, ob die Strukturparameter der Liganden am Rutheniumatom korrekt sind, wurde der N-C-Abstand innerhalb des 3-Chlorpyridins ausgerechnet und mit den bekannten Literaturabständen verglichen. Mit dem Ru-N(L)-Abstand von 2,53 Å, dem Ru-C(L)-Abstand von 3,43 Å und dem bekannten Winkel (C-N-C = 123° [126]) in Pyridin kann man dann über den Sinussatz [127] einen N-C-Abstand innerhalb des 3-Chlorpyridins von 1,40 Å berechnen (siehe Abbildung 6.13). Dieser Wert liegt dem Literaturwert für den intramolekularen N-C-Abstand in 3-Chlorpyridin von 1,34 Å [126] sehr nahe.



Abbildung 6.13: Ausschnittsmodell aus dem Rutheniumphthalocyanin mit 3-Chlorpyridin als Liganden.

6.5.3 Bis(3-fluorpyridin)phthalocyaninatoruthenium

Bis(3-fluorpyridin)phthalocyaninatoruthenium(II) ist ein unsubstituierter Makrocyclus. Am Rutheniumatom sind zwei 3-Fluorpyridin-Liganden eingeführt worden. Diese Liganden sollten durch ihre Größe eine Dimerisierung der Phthalocyanine verhindern.

Die Datenauswertung und die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu der in Kapitel 6.5.2 untersuchten Verbindung Bis(3-chlorpyridin)tetrakis(^tbutyl)phthalocyaninatoruthenium. Aufgrunddessen sind hier nur die Ergebnisse ohne Diskussion wiedergegeben. In der Tabelle 6.6 sind die ermittelten Parameter aufgelistet und in der Abbildung 6.14 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion und die Fouriertransformierten von PcRu(3-Fpy)₂ dargestellt.

Das Rutheniumatom ragt um 0,47 Å aus dem Makrocyclus heraus. Der N-C-Abstand innerhalb des 3-Fluorpyridins beträgt 1,33 Å.



Abbildung 6.14: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von PcRu(3-Fpy)₂. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des PcRu(3-Fpy)₂ mit sechs Rückstreuern (k-Bereich: 4,15 - 15,35 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EX-CURV92 betrug 20,4 eV und der R-Faktor 30,8.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}$	2,02	4,0	0,063
$\operatorname{Ru-C}_{5,7,\ldots}$	$3,\!03$	8,0	$0,\!050$
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}$	3,23	4,0	0,080
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	4,03	8,0	$0,\!078$
$\operatorname{Ru-N}_{FPy}(L)$	2,57	2,0	0,098
$\operatorname{Ru-C}_{FPy}(L)$	3,41	4,0	$0,\!053$

6.5.4 Bis(3-chlorpyridin)oktakis(pentyloxy)phthalocyaninatoruthenium

Bis(3-chlorpyridin)oktakis(pentyloxy)phthalocyaninatoruthenium(II) ist ein Makrocyclus mit acht Pentyloxy-Gruppen an der 1- und 4-Position und zwei 3-Chlorpyridin-Liganden am Rutheniumatom.

Die Datenauswertung und die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu der in den Kapiteln 6.5.2 und 6.5.3 untersuchten Verbindungen Bis(3-chlorpyridin)tetrakis(^tbutyl)phthalocyaninatoruthenium und Bis(3-fluorpyridin)phthalocyaninatoruthenium. Aufgrunddessen sind hier nur die Ergebnisse ohne Diskussion wiedergegeben. In der Tabelle 6.7 sind die ermittelten Parameter aufgelistet und Abbildung 6.15 zeigt die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion und deren Fouriertransformierten von $(C_5H_{11}O)_8PcRu(3-Clpy)_2$.



Abbildung 6.15: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $(C_5H_{11}O)_8PcRu(3-Clpy)_2$. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Das Rutheniumatom ragt um 0,49 Å aus dem Makrocyclus heraus. Der N-C-Abstand innerhalb des 3-Chlorpyridins beträgt 1,37 Å.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
$Ru-N_{Pyrrol}$	2,03	4,0	0,062
Ru-C _{5,7,}	3,04	8,0	$0,\!051$
$Ru-N_{Aza}$	3,26	4,0	$0,\!073$
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	4,03	8,0	$0,\!073$
Ru-N _{ClPy} (L)	2,55	2,0	0,088
Ru-C _{ClPy} (L)	3,42	$_{4,0}$	0,049

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des $(C_5H_{11}O)_8$ PcRu(3-Clpy $)_2$ mit sechs Rückstreuern (k-Bereich: 3,50 - 14,80 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 betrug 20,7 eV und der R-Faktor 25,5.

6.5.5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel (6.5) wurden Rutheniumphthalocyanine mit Liganden direkt am Zentralmetall untersucht. Als Liganden am zentralen Rutheniumatom dienen ^{*n*}Butylamin, 3-Chlorpyridin und 3-Fluorpyridin. Einen Überblick über die 3-Halogenpyridin substituierten Rutheniumphthalocyanine gibt Abbildung 6.16 wieder. In Abbildung 6.10 ist das detaillierte Strukturmodell von $PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$ dargestellt. An der Peripherie des Makrocyclus wurden verschiedene Liganden substituiert.

- Aufgrund der erhaltenen Strukturparameter wird bei PcRu(ⁿBuNH₂)₂ eine genaue Festkörperstruktur entwickelt. Die Daten werden so interpretiert, daß die hohe Flexibilität der ⁿButylamin-Liganden die Ausbildung einer Fernordnung nicht behindert. Die ⁿButylamin-Liganden passen sich durch die Möglichkeit von unterschiedlichen Konformationen in diese Struktur ein (siehe Abbildung 6.10).
- Das Rutheniumatom liegt in jeder bisher untersuchten Verbindung nicht in der Ebene des Makrocyclus, sondern im Abstand von 0,3 Å bis 0,5 Å außerhalb der Ebene.
- Die Liganden am Metall haben großen Einfluß auf die atomare Nahordnung. Durch den großen 3-Chlorpyridin- oder 3-Fluorpyridin-Liganden kann es hier zu keinen dimeren Verbindungen kommen. Das Rutheniumatom ist oktaedrisch von Stickstoffatomen umgeben. Dabei bilden die vier Pyrrol-Stickstoffatome des Phthalocyaninringes die äquatorialen und die beiden Stickstoffatome der Pyridin-Liganden die axialen Eckpunkte des Oktaeders.
- Die Liganden an der Peripherie haben kaum Einfluß auf die atomare Nahordnung. Aber es soll bemerkt werden, daß die Ru-N(L)-Abstände in der Reihe PcRu(3-Fpy)₂

i (C₅H₁₁O)₈PcRu(3-Clpy)₂ i ^tBu₄PcRu(3-Clpy)₂ kleiner werden. Dagegen werden die Abstände des Rutheniumatoms zu den Aza-Stickstoffatomen des Phthalocyaninringes in derselben Reihe größer. Dies kann man als ein Indiz dafür werten, daß der Phthalocyaninring nicht planar ist.



Abbildung 6.16: Schematisches Strukturmodell der Rutheniumphthalocyanine: ${}^{t}bu_4PcRu(3-Clpy)_2$ mit R_2 oder $R_3 = {}^{t}Bu$, $R_1 = R_4 = H$ und L = 3-Chlorpyridin; PcRu(3-Fpy)_2 mit $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, L = 3-Fluorpyridin; $(C_5H_{11}O)_8PcRu(3$ -Clpy)_2 mit $R_1 = R_4 = C_5H_{11}O$, $R_2 = R_3 = H$ und L = 3-Chlorpyridin.

6.6 Oligomere Rutheniumphthalocyanine

Die oligomeren Rutheniumphthalocyanine werden aus dem entsprechenden bisaxial nicht substituierten Phthalocyanin durch Umsetzung mit dem entsprechenden Liganden in einem trockenen Lösungsmittel (THF) unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. In dieser Arbeit wurden die Oligomere (μ -s-Tetrazin)phthalocyaninatoruthenium ([PcRu(tz)]_n), (μ -Pyrazin)phthalocyaninatoruthenium ([PcRu(pyz)]_n) und (μ -1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium ([PcRu(dib)]_n) EXAFS-spektroskopisch untersucht.

Die Idee zur Herstellung dieser Verbindungen ist, daß sie über das konjugierte Ligand-Metall-Rückgrat den elektrischen Strom leiten können und somit eindimensionale Leiter sind. Professor Hanack und seine Arbeitsgruppe^b fanden heraus, daß [PcRu(pyz)]_n eine Dunkelleitfähigkeit von 10^{-7} Scm⁻¹ und [PcRu(tz)]_n von 10^{-2} Scm⁻¹ hat [5, 128, 129].



Abbildung 6.17: Strukturformel von oligomeren Rutheniumphthalocyaninen. Hier wurden die Liganden s-Tetrazin (tz), Pyrazin (pyz) und Diisocyanobenzol (dib) eingesetzt.

6.6.1 (μ -s-Tetrazin)phthalocyaninatoruthenium

Am Rutheniumatom sind bei (μ -s-Tetrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) Tetrazin-Liganden (tz) eingeführt worden. Dieser Ligand verbrückt die Rutheniumphthalocyanine über Ru-N-Bindungen (siehe Abbildung 6.18). In den Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.19b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. Für eine gute Anpassung der *EXAFS*-Funktion sind fünf Rückstreuer notwendig. Unter der dritten Ko-

^b Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen.
ordinationsschale verbergen sich drei Rückstreuer, die jedoch alle gut aufgelöst werden können. In Abbildung 6.19 ist die Anpassungen mit vier (Grundgerüst), fünf und sieben Rückstreuern dargestellt. Der Ru-N_{$tz_{1,4}$}(L)-Abstand ist mit 2,22 Å deutlich kürzer als bei den am Ruthenium substituierten monomeren Phthalocyaninen (siehe Kapitel 6.5).

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von $[PcRu(tz)]_n$ mit vier, fünf und sieben Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 3,45 - 15,45 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 19,03 eV und die R-Faktoren betragen 35,8⁴, 28,2⁵ bzw. 25,6⁷.

	Ν	r^4 , Å	$\sigma^4, \text{ Å}$	r^5 , Å	$\sigma^5, \text{ Å}$	r^7 , Å	$\sigma^7, \text{\AA}$
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}$	4,0	2,02	0,068	2,02	0,058	2,02	0,059
$\operatorname{Ru-C}_{5,7,\ldots}$	8,0	3,02	0,081	3,04	0,076	3,03	0,068
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}$	4,0	3,22	0,088	$3,\!27$	0,088	3,21	0,074
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	8,0	$3,\!97$	0,095	3,98	0,080	3,98	0,082
$\operatorname{Ru-N}_{tz_{1,4}}(L)$	2,0	-	-	2,22	0,075	2,22	0,077
$\operatorname{Ru-N}_{tz_{2,5}}(L)$	2,0	-	-	-	-	$3,\!35$	0,065
$\operatorname{Ru-C}_{tz_{3,6}}(L)$	2,0	-	-	-	-	3,40	0,064

Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die festgelegten Koordinationszahlen deutlich begrenzt. Von den sieben Rückstreuern können vier auf das Grundgerüst des Phthalocyaninmakrocyclus (siehe Abbildung 6.19 oben und Tabelle 6.8), die anderen drei Rückstreuer können auf den Tetrazin-Liganden zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6.18). Dies ist zum einen der Ru-N_{tz1,4}-Abstand bei 2,22 Å, und zum anderen sind es die Kohlenstoff- und Stickstoffrückstreuer (3,40 Å bzw. 3,35 Å) vom Liganden an 2 und 5



sung. Der Unterschied zu der Anpassung mit fünf Rückstreuern, also ohne diese beiden Rückstreuer, ist nicht sehr groß (9%). Deshalb benötigt man für eine gute Beschreibung der $\chi(k)$ -Funktion fünf Rückstreuer. Die beiden zusätzlichen Rückstreuer (Kohlenstoff und

Stickstoff) vom verbrückenden Tetrazin werden in die

bzw. 3 und 6 Position. Mit diesen Rückstreuern erhält man die in Abbildung 6.19 unten dargestellte Anpas-

Abbildung6.18:Strukturformelvon s-Tetrazin (tz).

Anpassung mit aufgenommen, da bei den am Rutheniumatom substituierten monomeren Phthalocyaninen diese Rückstreuer noch stärker ins Gewicht fallen. Konkrete strukturelle Vergleiche zwischen diesen Verbindungen können somit getroffen werden.



Abbildung 6.19: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $[PcRu(tz)]_n$. Oben ist die Anpassung mit vier, in der Mitte mit fünf und unten mit sieben Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Wie bei der Anpassung der EXAFS-Funktionen der anderen Rutheniumphthalocyanine fehlen jegliche Beiträge zur Mehrfachstreuung. Das bedeutet, daß das Rutheniumatom weder in der Ringebene der inneren vier Stickstoffatome des Phthalocyanins lokalisiert ist, noch daß das Phthalocyaningerüst durch das große Rutheniumatom verzerrt wird und somit die Bedingungen für einen merklichen Beitrag der Mehrfachstreuung zur EXAFS- Funktion nicht mehr erfüllt werden. Zudem erhält man bei der Anpassung einen Ru-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,02 Å. Daraus berechnet man einen Abstand von 0,45 Å des Rutheniumatoms zur Ebene des Phthalocyaninmakrocyclus.

6.6.2 $(\mu$ -Pyrazin)phthalocyaninatoruthenium

Am Rutheniumatom sind bei (μ -Pyrazin)phthalocyaninatoruthenium(II) Pyrazin-Liganden (pyz) eingeführt worden. Dieser Ligand verbrückt die Rutheniumphthalocyanine über



Abbildung 6.20: Strukturformel von Pyrazin (pyz).

Ru-N-Bindungen (siehe Abbildung 6.20). In den Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.21b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. Für eine gute Anpassung der *EXAFS*-Funktion sind sechs Rückstreuer notwendig. In Abbildung 6.21 ist die Anpassungen mit vier (Grundgerüst) und sechs Rückstreuern dargestellt.

Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die festgelegten Koordinationszahlen deutlich begrenzt. Von den sechs Rückstreuern können vier auf das Grundgerüst des Phthalocyaninmakrocyclus zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6.21 oben und Tabelle 6.9). [PcRu(pyz)]_n ist die einzige in dieser Dissertation untersuchte Phthalocyaninverbindung bei der man beim Liganden am Metall unterschiedliche Abstände zum zentralen Rutheniumatom mit *EXAFS*-Messungen nachweisen kann. Eine Anpassung mit nur einem Ru-N_{pyz1,4}(L)-Abstand (mit KZ_{pyz1,4} = 2,0) bei ~2,3 Å bzw. ~2,5 Å führt zu einem deutlich schlechteren *R*-Faktor als bei Verbindungen mit zwei unterschiedlich weit entfernten Ru-N_{pyz}(L)-Abständen.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von $[PcRu(pyz)]_n$ mit vier bzw. sechs Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 3,45 - 15,45 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 19,6 eV und die R-Faktoren betragen 33,4⁴ bzw. 28,1⁶.

	N	r^4 , Å	$\sigma^4, \text{ Å}$	r^6 , Å	$\sigma^6, \text{\AA}$
Ru-N _{Pyrrol}	4,0	2,05	0,070	2,05	0,065
Ru-C _{5,7,}	8,0	3,06	0,073	3,06	0,072
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}$	4,0	3,32	0,080	3,32	0,080
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	8,0	4,03	0,093	4,02	0,090
Ru-N _{pyz_1} (L)	1,0	-	_	2,26	0,048
$\operatorname{Ru-N}_{pyz_4}(L)$	1,0	-	-	$2,\!50$	0,091

Wie bei der Anpassung der EXAFS-Funktionen der anderen Rutheniumphthalocyanine fehlen jegliche Beiträge zur Mehrfachstreuung. Der sehr große Ru-N_{Pyrrol}-Abstand mit

2,05 Å läßt darauf schließen, daß das Rutheniumatom sehr weit außerhalb der Ringebene der inneren vier Stickstoffatome des Phthalocyanins lokalisiert ist. Dieser Abstand liegt bei 0,6 Å. Dies ist womöglich der Grund dafür, daß sich die Abstände zum Stickstoffatom von dem Pyrazin-Liganden mit dem zur Verfügung stehenden Auflösungsvermögen der Methode unterscheiden lassen.



Abbildung 6.21: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $[PcRu(pyz)]_n$. Oben ist die Anpassung mit vier und unten mit sechs Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Führt man die Kohlenstoffrückstreuer vom Pyrazin-Liganden (KZ = 4,0) in die Anpassung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion ein, erhält man keinen besseren *R*-Faktor. Diese Rückstreuer spielen demnach keine entscheidende Rolle für die Anpassung. Bei den monomeren Rutheniumphthalocyaninen mit den Pyridin-Liganden am Metall leisten diese Rückstreuer noch einen merklichen Beitrag zur Beschreibung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion (siehe Kapitel 6.5).



Abbildung 6.22: Ausschnitt aus einem möglichen Strukturmodell von (μ -Pyrazin)phthalocyaninatoruthenium. Alle Entfernungsangaben sind in Å.

6.6.3 $(\mu$ -1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium

Am Rutheniumatom sind bei (μ -1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium(II) Diisocyanobenzol-Liganden (dib) eingeführt worden. Dieser Ligand verbrückt die Rutheniumphthalocyanine über Ru-C-Bindungen und nicht über Ru-N-Bindungen (siehe Ab-



Abbildung 6.23: Strukturformel von Diisocyanobenzol (dib).

bildung 6.23). In den Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.24b oben und unten) kann man deutlich die Qualität der Anpassungen und mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. Für eine gute Anpassung der *EXAFS*-Funktion sind fünf Rückstreuer notwendig. In Abbildung 6.24

ist die Anpassungen mit vier (Grundgerüst) und fünf Rückstreuern dargestellt.

Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die festgelegten Koordinationszahlen deutlich begrenzt. Von den fünf Rückstreuern können vier auf das Grundgerüst des Phthalocyaninmakrocyclus zurückgeführt werden (siehe Abbildung 6.24 oben und Tabelle 6.10). Der andere Rückstreuer als der direkt an das Ruthenium gebundenen Kohlenstoff des Diisocyanobenzol-Liganden bei 2,33 Å. Ohne diesen Rückstreuer verschlechtert sich die Anpassung um ca. 40%. Dies ist im direkten Vergleich in Abbildung 6.24 oben und unten dargestellt.

Tabelle 6.10: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von $[PcRu(dib)]_n$ mit vier bzw. fünf Rückstreuern. Die Anzahl der berücksichtigten Rückstreuer wird durch die hochgestellte Zahl symbolisiert (k-Bereich: 3,45 - 13,25 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 19,05 eV und die R-Faktoren betragen 49,4⁴ bzw. 30,4⁵.

	Ν	r^4 , Å	$\sigma^4, \text{\AA}$	r^5 , Å	$\sigma^5, \text{\AA}$
$\operatorname{Ru-N}_{Pyrrol}$	4,0	2,02	0,105	2,03	0,094
$\operatorname{Ru-C}_{5,7,\ldots}$	8,0	3,04	0,101	$3,\!05$	0,092
$\operatorname{Ru-N}_{Aza}$	4,0	3,30	0,069	3,29	$0,\!072$
$\operatorname{Ru-C}_{Benzol}$	8,0	3,99	0,095	3,97	0,096
$\operatorname{Ru-C}_{dib}(L)$	2,0	-	-	2,33	0,071



Abbildung 6.24: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von $[PcRu(dib)]_n$. Oben ist die Anpassung mit vier und unten mit fünf Rückstreuern abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Ein weiterer Rückstreuer von diesem Liganden, hier der Ru-N(L)-Abstand, kann nicht gefunden werden. Erwartungsgemäß müßte dieser Abstand um ~1,3 Å nach dem Ru-C(L)-Abstand folgen (also bei ~3,6 Å), da die $-C \equiv N$ -Dreifachbindung linearen Charakter besitzt (siehe Abbildung 6.25). Eine Anpassung in diesem Abstandsbereich verbessert den *R*-Faktor jedoch nicht. Dieser Rückstreuer spielt demnach für die Anpassung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktion keine entscheidende Rolle.



Abbildung 6.25: Ausschnitt aus einem möglichen Strukturmodell von (μ -Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoruthenium.

Wie bei der Anpassung der EXAFS-Funktionen der anderen Rutheniumphthalocyanine fehlen jegliche Beiträge zur Mehrfachstreuung. Mit dem Ru-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,03 Å und dem Abstand der Projektion (Ru-N_{Proj.} = 1,97 Å) in die Ebene, die die inneren vier Stickstoffatome aufspannen, berechnet man einen Abstand von 0,49 Å des Rutheniumatoms zur Ebene des Phthalocyaninmakrocyclus.

6.6.4 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel (6.6) wurden oligomere Rutheniumphthalocyanine mittels *EXAFS*-Spektroskopie untersucht. Als überbrückende Liganden dienen Tetrazin, Pyrazin und Diisocyanobenzol. Tetrazin und Pyrazin überbrücken die Phthalocyanine mit Ru-N-Bindungen, Diisocyanobenzol dagegen mit Ru-C-Bindungen (siehe Abbildungen 6.18, 6.20 sowie 6.23). Die Phthalocyanine sind an ihrer Peripherie nicht substituiert. In Abbildung 6.17 ist ein Kettenausschnitt aus einem beliebigen oligomeren Rutheniumphthalocyanine können folgende Fakten ermittelt werden:

- Bei den oligomeren Rutheniumphthalocyaninen können deutlich kleinere Ruthenium-Ligand-Abstände ermittelt werden als bei den monomeren Phthalocyaninen aus Kapitel 6.5 (2,22 Å bei Tetrazin, 2,26 Å und 2,50 Å bei Pyrazin und 2,33 Å bei Diisocyanobenzol).
- Die weiteren Rückstreuer (Kohlenstoff bzw. Stickstoff) von den Liganden spielen bei der Anpassung der experimentellen $\chi(k)$ -Funktionen der oligomeren Rutheniumphthalocyanine nur noch eine untergeordnete bzw. keine Rolle mehr.
- $[PcRu(pyz)]_n$ ist die einzige hier untersuchte Verbindung, bei der unterschiedliche Ru-N(L)-Abstände gefunden werden (2,26 Å und 2,50 Å). Bei alle anderen Rutheniumphthalocyaninen mit Liganden am Ruthenium konnte nur *eine* Bindungslänge zum Liganden bestimmt werden.
- Die experimentellen $\chi(k)$ -Funktionen der oligomeren Rutheniumphthalocyanine können wie alle bisher untersuchten Rutheniumphthalocyanine mit dem Formalismus der Einfachstreuung sehr gut beschrieben werden.
- Die Rutheniumatome ragen zwischen 0,4 Å und 0,6 Å aus der Phthalocyaninebene heraus.

6.7 Dinatriumphthalocyanin

Das Dinatrium(I)phthalocyanin wurde von der Firma Aldrich als Pulver käuflich erworben. Für diese *FLEXAFS*-Messung am HEPGM2 bei BESSY in Berlin an der Na-K-Kante wurde das Dinatriumphthalocyanin ungepreßt mit natriumfreiem Klebstoff auf dem Feststoffprobenträger (Abbildung 3.4 links) fixiert. Dies ist notwendig, da der Preßling von



Abbildung 6.26: Mögliche Struktur von Dinatrium(I)phthalocyanin.

Dinatriumphthalocyanin ohne Zusatz von Polyethylen (PE) instabil ist und zerbröselt. Der Meßbereich betrug 1000 bis 1500 eV. Nach einer Meßzeit von insgesamt 81,5 s pro Meßpunkt wurde eine Gesamtintensität $I_{F_{tot}}(E)$ direkt hinter dem Absorptionsmaximum von 1,91·10⁶ Photonen erreicht. Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen in $I_{0_{tot}}(E)$ mit dem Programm EX-

GLAT21 [94] entfernt. Typische Werte für den Glättungsparameter und die Flankensteilheit sind hier jeweils 970.

In Tabelle 6.11 sind die ermittelten Strukturparameter aufgelistet. In Abbildung 6.27 sind oben die experimentelle und angepaßte sowie unten die gefilterte und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten abgebildet. In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.27b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. In Abbildung 6.26 ist das abgeleitete Strukturmodell von Dinatriumphthalocyanin dargestellt.

Tabelle 6.11: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen (exp.) und gefilterten (gef.) Na-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des Na₂Pc mit vier Rückstreuern (k-Bereich: 2,30 - 9,40 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 12,86 eV und der R-Faktor 30,5^(exp.) (11,1^(gef.)).

	N	$r_{exp.}, \text{ Å}$	$\sigma_{exp.}, \text{ Å}$	$r_{gef.}, \text{\AA}$	$\sigma_{gef.}, \text{\AA}$
Na-N _{Pyrrol?}	2,0	2,40	0,099	2,40	0,101
Na-C _{5,7?}	2,0	$3,\!17$	0,115	$3,\!17$	$0,\!117$
Na-Na	1,0	3,91	0,063	3,90	0,064
Na-N _{Aza?}	2,0	4,21	0,104	4.20	0,097

Der Hauptpeak wird mit Stickstoffrückstreuern (KZ = 2,0) bei 2,40 Å beschrieben. Die Koordinationszahl ist mit 2,0 wesentlich geringer als bei allen bisher untersuchten Phthalocyaninen in der ersten Koordinationssphäre des Makrocyclus. Dies kann man erwarten, da pro Phthalocyaninring zwei einwertige Natriumionen zur Verfügung stehen. In Anbetracht dieser Tatsache verwundert es auch nicht, daß nur noch zwei Kohlenstoffrückstreuer bei 3,17 Å gefunden werden. Der sehr ausgeprägte Peak mit einer Schulter bei ~4 Å wird mit einem weiteren Natriumrückstreuer bei 3,91 Å und weiteren Stickstoffrückstreuern bei 4,21 Å beschrieben. Diese Anpassung mit der ungewöhnlichen Reihenfolge der Rückstreuer wird bestätigt, wenn man die experimentelle $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion fourierfiltert. Hier erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit der Anpassung mit einem *R*-Faktor von 11,1.



Abbildung 6.27: Oben: experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Na-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Na₂Pc. Unten: gefilterte Na-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierte (b) von Na₂Pc (Fourierfilter: 1,55 Å bis 4,40 Å). Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Im Modell (Abbildung 6.28) sind die Natriumionen diagonal über und unter dem Phthalocyaninring angeordnet. In dieser Abbildung sind die Ionenradien von Na⁺ (0,97 Å [130]) und die van der Waals-Radien von Stickstoff (1,54 Å [131]) mit eingezeichnet.



Abbildung 6.28: Ausschnitt aus einem möglichen Strukturmodell von Dinatriumphthalocyanin mit eingezeichneten Ionenradien und van der Waals-Radien.

6.8 Magnesiumphthalocyanin

Das Magnesium(II)phthalocyanin wurde von der Firma Aldrich als Pulver käuflich erworben. Ein Pulverdiffraktogramm dieser Verbindung ergibt, daß bei dieser Substanz ein großer amorpher Anteil vorhanden ist. Für diese *FLEXAFS*-Messung am HEPGM2 bei BESSY in Berlin an der Mg-K-Kante wurde das Magnesiumphthalocyanin ohne Zusatz von Polyethylen zu einer zylindrischen Tablette von 13 mm Durchmesser und ca. 0,5 mm Höhe gepreßt und auf dem Probenträger (Abbildung 3.4 links) fixiert. Der Meßbereich betrug 1225 eV bis 1825 eV. Nach einer Meßzeit von insgesamt 156 s pro Meßpunkt wurde eine Gesamtintensität $I_{Ftot}(E)$ direkt hinter dem Absorptionsmaximum von 2,84·10⁶ Photonen erreicht.

Tabelle 6.12: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Mg-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des MgPc mit drei Rückstreuern (k-Bereich: 2,40 - 7,95 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 13,81 eV und der R-Faktor 17,2.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Mg-N _{Pyrrol}	2,07	4,0	0,048
Mg-C _{5,7,}	$3,\!09$	8,0	0,122
$Mg-N_{Aza}$	3,46	$_{4,0}$	0,119

Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen in $I_{0_{tot}}(E)$ mit dem Programm EXGLAT21 [94] entfernt. Typische Werte für den Glättungsparameter und die Flankensteilheit sind hier jeweils 970.

In Tabelle 6.12 sind die ermittelten Strukturparameter aufgelistet. In Abbildung 6.29 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion und deren Fouriertransformierten dargestellt. In Abbildung 6.30 ist das Strukturmodell von Magnesium(II)phthalocyanin ersichtlich. In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.27b) kann man deutlich zwei

Koordinationsschalen unterscheiden.

Der Hauptpeak wird mit vier Stickstoffrückstreuern (Mg-N_{Pyrrol} = 2,07 Å) beschrieben. Unter dem zweiten Peak wird ein Mg-C_{5,7,...}-Abstand von 3,09 Å und ein weiterer Mg-N_{Aza}-Abstand von 3,46 Å gefunden.



Abbildung 6.29: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Mg-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von MgPc. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Wie bei der Anpassung der *EXAFS*-Funktionen der Rutheniumphthalocyanine fehlen jegliche Beiträge zur Mehrfachstreuung. Dies bedeutet, daß das gemessene Magnesiumphthalocyanin keinen planaren Makrocyclus besitzt oder das Magnesiumatom außerhalb der Ebene des Makrocyclus liegt. Beide Fälle sind ebenfalls denkbar. Einkristalluntersuchungen an Mg(II)Pc·H₂O·2C₅H₅N (ein Wasser- und zwei Pyridinmoleküle sind an das Magnesiumphthalocyanin koordiniert) ergaben einen Mg-N_{Pyrrol}-Abstand von 2,04 Å [101, 132]. Dabei ist das Magnesiumatom um 0,50 Å außerhalb des Makrocyclus lokalisiert.



Abbildung 6.30: Strukturformel von Magnesium(II)phthalocyanin. Alle Entfernungsangaben sind in Å.

Berechnet man aus diesen Daten die Projektion des Mg-N-Abstandes in der Ringebene der inneren vier Stickstoffatome des Phthalocyanins, erhält man den Wert von 1,98 Å. Setzt man diesen Wert mit den hier gefundenen *FLEXAFS*-Daten in Beziehung, berechnet sich die Entfernung des Magnesiumatoms aus der Ebene, die die inneren vier Stickstoffatome aufspannen, zu 0,6 Å. Berechnet man den Abstand des Magnesiumatoms außerhalb der Ebene, den die Kohlenstoffatome in 5,7,...-Position aufspannen, erhält man einen Wert von 0,65 Å. Das bedeutet, daß der Phthalocyaninmakrocyclus nicht planar ist.

6.9 Aluminiumphthalocyanine

Phthalocyanine mit Aluminium als Zentralatom finden als Photokatalysatoren in der Textilindustrie und Waschmittelherstellung Verwendung zur Bleiche und zur Farbauffrischung, aber auch zur Desinfektion von Textilien [4].

6.9.1 Aluminiumphthalocyaninchlorid

Das Aluminium(III)phthalocyaninchlorid wurde von der Firma Aldrich als Pulver käuflich erworben. Für diese FLEXAFS-Messung am HEPGM2 bei BESSY in Berlin an der Al-K-Kante wurde das Aluminiumphthalocyaninchlorid ohne Zusatz von Polyethylen zu einer zylindrischen Tablette von 13 mm Durchmesser und ca. 0,5 mm Höhe gepreßt und auf dem Probenträger (Abbildung 3.4 links) fixiert. Der Meßbereich betrug 1480 eV bis 1940 eV. Nach einer Meßzeit von insgesamt 77 s pro Meßpunkt wurde eine Gesamtintensität $I_{F_{tot}}(E)$ direkt hinter dem Absorptionsmaximum von 1,53·10⁶ Photonen erreicht. Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen in $I_{0_{tot}}(E)$ mit dem Programm EXGLAT21 [94] entfernt. Typische Werte für den Glättungsparameter und die Flankensteilheit sind hier jeweils 950. In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.31b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. In Tabelle 6.13 sind die ermittelten Strukturparameter aufgelistet. In Abbildung 6.31 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten abgebildet (oben mit und unten ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten). In Abbildung 6.32 sind die Streupfade dargestellt, die durch die Mehrfachstreuung bei der Anpassung der $\chi(k)$ -Funktion berücksichtigt werden. In Abbildung 6.33 ist das abgeleitete Strukturmodell von Aluminiumphthalocyaninchlorid dargestellt.

Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die Vorgabe der Koordinationszahlen und die Korrelation der einzelnen Schalen durch die Mehrfachstreuung deutlich begrenzt. Durch den Phthalocyaninring und vorallem durch die Pyrroleinheit (siehe Abbildung 6.32) werden die freiwählbaren Parameter von Al-N(1), Al-C(3), Al-C(4), Al-N(5), Al-C(6) und Al-C(7) (siehe Tabelle 6.13) drastisch reduziert.



Abbildung 6.31: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cl-AlPc. Oben ist die Anpassung unter Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten und unten ohne diese Streueffekte dargestellt. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Al-C(3) und Al-C(4) sowie Al-C(6) und Al-C(7) besitzen jeweils dieselben Parameter. Eine Unterscheidung dieser Rückstreuer wird nur gemacht, um die Mehrfachstreueinheit und die Streupfade definieren zu können. Die Abstände des Aluminiumatoms zu den einzelnen Rückstreuern des Makrocyclus wird durch den ersten Stickstoffrückstreuer bei 1,94 Å definiert. Durch diese Korrelation erhält man 10 statt der 22 freien Parameter.

Wird die Anpassung ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten durchgeführt, verschlechtert sich der *R*-Faktor von 27,1 auf 42,2. Das entspricht einer Veränderung von 35,8%. Der Unterschied zwischen den Anpassungen mit und ohne Mehrfachstreuung ist in der Abbildung 6.31 dargestellt. In der $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion wirkt sich dieser Effekt vor allem im *k*-Bereich von 4 Å⁻¹ bis 6 Å⁻¹ aus. In der Fouriertransformierten kann man die Unterschiede bei den Abständen ab 2,5 Å erkennen.

Durch den eindeutigen Beitrag der Mehrfachstreuung zur $\chi(k)$ -Funktion muß man folgern, daß das Phthalocyaningrundgerüst planar bleibt und das Aluminiumatom in der Phthalocyaninebene lokalisiert ist. Bei allen anderen Metallphthalocyaninen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, befindet sich das Zentralmetall außerhalb der Ringebene, die die inneren vier Stickstoffatome aufspannen.



Abbildung 6.32: Strukturausschnitt aus dem Aluminiumphthalocyanin mit eingezeichneten Streupfaden (einfach, zweifach und dreifach).

Tabelle 6.13: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des Cl-AlPc (k-Bereich: 2,50 - 9,45 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 18,13 eV und der R-Faktor 27,1.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-N _{Pyrrol} (1)	1,94	4,0	0,044
Al-Cl	$2,\!12$	1,0	$0,\!087$
Al- $C_{5,7,12,14}$ (3)	$2,\!87$	4,0	0,112
Al-C _{19,21,26,28} (4)	$2,\!87$	4,0	0,112
Al-N _{Aza} (5)	$3,\!56$	4,0	0,048
Al-C _{Benzol} (6)	$4,\!28$	4,0	$0,\!087$
Al-C _{Benzol} (7)	4,28	4,0	$0,\!087$



Abbildung 6.33: Strukturmodell von Aluminium(III)phthalocyaninchlorid.

6.9.2 Trisulfoniertes Aluminiumphthalocyaninchlorid

Das trisulfoniertes Aluminiumphthalocyaninchlorid (Cibalux P/C) wird von der Firma Ciba-Geigy als 10% ige wäßrige Lösung vertrieben. Nach dem Entfernen des Wassers erhält man einen tiefblauen schuppenartigen, amorphen Feststoff. Für diese *FLEXAFS*-Messung an der Al-K-Kante am HEPGM2 bei BESSY in Berlin wurde das Cibalux P/C ohne Zusatz von Polyethylen zu einer zylindrischen Tablette von 13 mm Durchmesser und ca. 0,5 mm Höhe gepreßt und auf dem Probenträger (Abbildung 3.4 links) fixiert. Der Meßbereich betrug 1480 eV bis 1940 eV. Nach einer Meßzeit von insgesamt 66 s pro Meßpunkt wurde eine Gesamtintensität $I_{Ftot}(E)$ direkt hinter dem Absorptionsmaximum von 7,5·10⁵ Photonen erreicht. Vor der Datenanalyse und nach der Aufsummierung der Spektren wird das Verstärkerrauschen in $I_{0tot}(E)$ mit dem Programm EXGLAT21 [94] entfernt. Typische Werte für den Glättungsparameter und die Flankensteilheit sind hier jeweils 950.

Tabelle 6.14: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion von Cibalux P/C (k-Bereich: 2,70 - 9,75 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 17,92 eV und der R-Faktor 25,8.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Al-N _{Pyrrol} (1)	1,96	4,0	0,045
Al-Cl	$2,\!11$	1,0	$0,\!077$
Al- $C_{5,7,12,14}$ (3)	2,84	4,0	0,116
Al-C _{19,21,26,28} (4)	2,84	4,0	0,116
Al-N _{Aza} (5)	$3,\!58$	4,0	$0,\!045$
Al-C _{Benzol} (6)	$4,\!27$	4,0	0,084
Al-C _{Benzol} (7)	$4,\!27$	4,0	0,084

In Tabelle 6.14 sind die ermittelten Strukturparameter aufgelistet. In Abbildung 6.34 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen und deren Fouriertransformierten abgebildet (oben mit Chlorrückstreuer bei 2,11 Å und unten ohne). In Abbildung 6.32 sind die Streupfade dargestellt, die bei Mehrfachstreuung bei der Anpassung der $\chi(k)$ -Funktion berücksichtigt werden. In Abbildung 6.35 ist das abgeleitete Strukturmodell von trisulfoniertem Aluminiumphthalocyaninchlorid (Cibalux P/C) dargestellt. In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.34b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden.

Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird bei Vorgabe der Koordinationszahlen und die Korrelation der einzelnen Schalen durch die Mehrfachstreuung von 22 auf 10 vermindert. Wie das bei dem unsubstituierten Aluminiumphthalocyaninchlorid der Fall ist.



Abbildung 6.34: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Al-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Cibalux P/C. Oben ist die Anpassung mit und unten ohne Chlorrückstreuer abgebildet. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV90 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen unter Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten.

Wird die Anpassung ohne Berücksichtigung von Mehrfachstreueffekten durchgeführt, verschlechtert sich der R-Faktor von 25,8 auf 37,9. Das entspricht einer Veränderung von 35,8%.

Läßt man den Chlorrückstreuer von 2,11 Å bei der Anpassung weg, erhält man es eine starke Verschlechterung des *R*-Faktors. In Abbildung 6.34 unten ist diese Anpassung graphisch dargestellt. Inwieweit sich die einzelnen Moleküle zueinander anordnen, ob sie sich zum Beispiel so stapeln, wie dies bei ^{*n*}bu₈PcTiO der Fall ist (siehe nächstes Kapitel), konnte hier nicht aufgeklärt werden. Dazu ist der *k*-Bereich der gemessenen Spektren zu kurz. Der zu erwartende Aluminiumrückstreuer liegt bei ~4,5 Å und ist damit mittels EXAFS-Spektroskopie nur bei einem extrem langen *k*-Bereich, bei ausgezeichneter Datenqualität, bestimmbar. Da dies im weichen Röntgengebiet noch nicht erreicht werden kann, kann man hierzu keine wissenschaftlich fundierten Aussagen treffen.

Die atomare Nahordnung von Cibalux P/C wird durch die Sulfongruppen an der Pe-

ripherie von dem Makrocyclus nicht verändert. Die erhaltenen Strukturparameter sind denen aus der Anpassung von Aluminiumphthalocyaninchlorid sehr ähnlich.



Abbildung 6.35: Strukturmodell von trisulfoniertem Aluminiumphthalocyaninchlorid (Cibalux P/C). Alle Entfernungsangaben sind in Å.

6.10 Oktakis("butyl)phthalocyaninatotitanoxid

Oktakis $(^{n}$ butyl)phthalocyaninatotitan(IV)oxid ist durch die acht n Butylgruppen an der Peripherie des Rings (an der 2,3-Stellung) ein sterisch sehr anspruchvolles Phthalocyanin. Sauerstoff ist in dieser Verbindung mit einer Doppelbindung an das Titanatom koordiniert.



Abbildung 6.36: Experimentelle (gepunktete Linie) und angepaßte (durchgezogene Linie) Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) von ⁿbu₈PcTiO. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Für eine gute Anpassung der *EXAFS*-Funktion sind sieben Rückstreuer erforderlich. In der Fouriertransformierten (siehe Abbildung 6.36b) kann man deutlich mehrere Koordinationsschalen unterscheiden. In der Tabelle 6.15 sind die ermittelten Parameter aufgelistet, und in der Abbildung 6.36 sind die experimentelle und angepaßte $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion und die Fouriertransformierten von ⁿbu₈PcTiO dargestellt. Die Zahl der frei wählbaren Parameter wird durch die Vorgabe der Koordinationszahlen deutlich verkleinert. Von den sieben Rückstreuern können vier auf das Grundgerüst des Phthalocyaninmakrocyclus zurückgeführt werden. Die anderen Rückstreuer sind zwei Sauerstoffrückstreuer und ein Titanrückstreuer vom anliegenden Makrocyclus. Der sehr kurze Ti-O-Abstand von 1,60 Å ist ein Indiz für eine Ti=O-Doppelbindung.

Der zweite Ti-O-Abstand von 2,49 Å gehört zum anliegenden Phthalocyaninmakrocyclus. Addiert man zu diesem Abstand wiederum 1,60 Å hinzu, müßte man bei 4,09 Å einen Titanrückstreuer antreffen. Dies ist im Rahmen der *EXAFS*-Genauigkeit der Fall. Man findet den Ti-Ti-Abstand von 4,08 Å. Für das entwickelte Modell (siehe Abbildung 6.37) heißt das, daß die benachbarten Phthalocyaninmakrocyclen im Wechsel aufeinander gestapelt sind Ti-O···Ti-O···Ti-. Das Titanatom liegt dabei ~0,6 Å weit außerhalb der Phthalocyaninebene. Dieser Abstand wurde über eine Projektion des Titanatoms in die Phthalocyaninebene ($r_{Proj.} = 1,97$ Å) und den bekannten Ti-N-Abstand von 2,06 Å bestimmt. Der *R*-Faktor ist mit 13,8 sehr gut und bestätigt das Modell aus Abbildung 6.37.



Abbildung 6.37: Strukturmodell von 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(ⁿ butyl)phthalocyaninatotitan(IV)oxid.

	<i>r</i> , Å	N	σ , Å
Ti-O (A)	1,60	1,0	0,094
$Ti-N_{Pyrrol}$ (A)	2,06	4,0	0,071
$Ti-C_{5,7,}$ (A)	3,06	8,0	0,083
$Ti-N_{Aza}$ (A)	3,36	4,0	0,083
$Ti-C_{Benzol}$ (A)	3,88	8,0	0,104
Ti-O (B)	2,49	1,0	0,112
Ti-Ti (B)	4,08	$1,\!0$	$0,\!065$

Tabelle 6.15: Ergebnisse der Anpassung der experimentellen Ti-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des ^{*n*}bu₈PcTiO mit sieben Rückstreuern (k-Bereich: 3,50 - 13,50 Å⁻¹). Die ΔE_0 Verschiebung aus EXCURV92 beträgt 13,45 eV und der R-Faktor 13,8.

6.11 Überblick über die untersuchten Phthalocyanine

Wegen der unterschiedlichen Ladungen und Größe der Zentralatome im Phthalocyaningerüst ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Koordinationen und damit unterschiedlichen Strukturen, die durch eine Koordination zusätzlicher axialer Liganden am Zentralatom erweitert wird. Durch die Einführung von Substituenten an der Peripherie oder an dem Zentralatom wird die Löslichkeit erhöht, aber die meisten Phthalocyanine können dann nicht mehr kristallisieren und verbleiben als ein amorpher Festkörper oder allenfalls als feinkristallines Pulver. Metallorganische Rutheniumverbindungen sind chemisch schwer zugänglich und nur wenige lassen sich für röntgenographische Untersuchungen kristallisieren.

Mit der FLEXAFS- oder EXAFS-Spektroskopie kann man die atomaren Nahordung des Zentralatoms trotz des amorphen Zustands der meisten Phthalocyanine erschließen. Fernordnungen, also der Aufbau von Stapeln, der Neigungswinkel der Stapel oder Zuordnung der Stapel zueinander können mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Man kann nur aus dem nächsten und übernächsten Nachbarn den Aufbau von Stapeln vermuten, zu beweisen ist dies nicht. Dennoch bieten sich durch diese Methode klare Einblicke in die atomare Nahordnung der behandelten Phthalocyanine, wie das Kapitel 6 gezeigt hat. Die Tabelle 6.16 soll einen Überblick über die in dieser Dissertation untersuchten und über einige literaturbekannte Phthalocyanine verschaffen. Die Strukturinformationen der literaturbekannten Phthalocyanine stammen aus Weitwinkelröntgenstrukturanalyse-Messungen (LAXS) [117] oder Röntgeneinkristalluntersuchungen [101, 132–134]. Die Tabelle 6.16 führt auf, daß viele Elemente nicht in der Ebene der inneren vier Stickstoffatome des Phthalocyanins liegen, sondern außerhalb lokalisiert sind. Dafür ist es nicht unbedingt erforderlich, daß am Zentralmetall ein Ligand substituiert ist oder daß das Zentralmetall sehr groß ist. Die Abstände zu den inneren Stickstoffatomen liegen im Bereich von 1,92 Å bis 2,40 Å. Die Größe des Zentralatoms spielt dabei keine entscheidende Rolle. Dies wird u. a. beim Vergleich von den Rutheniumphthalocyaninen mit dem Platinphthalocyanin deutlich.

Tabelle 6.16: Strukturdaten einiger Phthalocyanine. M-L bezeichnet den Abstand des Zentralatoms zum Liganden und Δ ist die Entfernung vom Zentralatom aus der Ebene der inneren vier Stickstoffatome des Phthalocyanins.

Verbindung	M-N _{innen} , Å	M-L, Å	$\Delta, \text{\AA}$	Literatur
$(PcRu)_2$	$2,\!03$	-	0,49	diese Arbeit u. [121]
	$1,\!97$	-	0,41	[117, 124]
$(^{t}\mathrm{bu}_{4}\mathrm{PcRu})_{2}$	$2,\!01$	-	0,40	diese Arbeit u. [135]
$PcRu(^{n}BuNH_{2})_{2}$	$1,\!99$	$2,\!52$	0,28	diese Arbeit u. [121]
t bu ₄ PcRu(3-Clpy) ₂	2,03	$2,\!53$	$0,\!49$	diese Arbeit u. [135]
$PcRu(3-Fpy)_2$	2,02	$2,\!57$	$0,\!45$	diese Arbeit u. [135]
$(C_5H_{11}O)_8PcRu(3-Clpy)_2$	2,03	$2,\!55$	$0,\!49$	diese Arbeit u. [135]
$[\operatorname{PcRu}(\operatorname{tz})]_n$	2,01	$2,\!22$	0,40	diese Arbeit
$[PcRu(pyz)]_n$	$2,\!05$	2,26 u. 2,50	0,60	diese Arbeit
$[PcRu(dib)]_n$	$2,\!02$	$2,\!33$	$0,\!45$	diese Arbeit
β -PcCu ^{+II}	1,94	_	0,00	[101]
$PcFe^{+II}(\gamma-pic)_2$	$1,\!92$	$2,\!00$	0,00	[101, 133]
$PcSn^{+IV}(Cl)_2$	$2,\!05$	$2,\!45$	0,00	[101, 134]
α -PcPt ^{+II}	$1,\!98$	-	0,00	[101]
$PcMg(H_2O)$	$2,\!04$	$2,\!02$	$0,\!50$	[101, 132]
PcMg	$2,\!07$	-	0,60	diese Arbeit
PcNa ₂	2,40	-	-	diese Arbeit
PcAlCl	1,94	2,12	0,00	diese Arbeit
Cibalux P/C	1,96	$2,\!11$	0,00	diese Arbeit
$^{n}\mathrm{bu}_{8}\mathrm{PcTi}^{+IV}\mathrm{O}$	2,06	1,60	0,60	diese Arbeit

Bei alle Rutheniumphthalocyaninen liegt das Rutheniumatom außerhalb der Ebene der inneren vier Stickstoffatome. Kraftfeldrechnungen bestätigen dies und sagen ebenfalls aus, daß der organische Phthalocyaninkörper durch das Rutheniumatom gebogen wird und somit nicht mehr vollständig planar ist [125]. Sind die Rutheniumphthalocyanine am Ruthenium nicht substituiert, bildet sich eine dimere Rutheniumphthalocyaninverbindung mit einem Ru-Ru-Abstand von 2,4 Å. Die am Metall substituierten Rutheniumphthalocyanine haben einen Ru-N(L)-Abstand von 2,52 Å bis 2,57 Å. L steht dabei für 3-Chlorpyridin, 3-Fluorpyridin und ⁿButylamin. Bei oligomeren Rutheniumphthalocyaninen reduziert sich dieser Abstand merklich auf bis zu 2,22 Å.

Bei dem einzigen hier untersuchten Titanphthalocyanin, ^{*n*}bu₈PcTiO, richten sich die einzelnen Moleküle folgendermaßen aufeinander: Ti–O···Ti–O···Ti-. Der Abstand zu den inneren vier Stickstoffatomen (2,06 Å) und der Abstand des Titanatoms zu der Ebene, die von den vier inneren Stickstoffatomen aufgespannt wird (0,6 Å), ist ungewönlich lang.

Nur bei den Aluminiumphthalocyaninen, Cibalux P/C und AlPcCl, muß man Mehrfachstreueffekte mitberücksichtigen. Macht man dies nicht, erhält man eine schlechtere Anpassung.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*EXAFS*^a-Spektroskopie) ist eine moderne spektroskopische Methode, um Strukturen in ungeordneten Systemen und komplexen Materialien, auf die die Röntgen- bzw. die Neutronenbeugung praktisch nicht anwendbar ist, zu untersuchen. Der besondere Vorteil dieser Methode besteht darin, selektiv um eine bestimmte Atomsorte, dem Absorberatom, die Nahordnung zu ermitteln. Zur Durchführung von *EXAFS*-Experimenten ist Synchrotronstahlung notwendig, die nur an wenigen Großforschungsanlagen zur Verfügung gestellt wird. Deshalb waren mehrere mehrwöchige Forschungsaufenthalte am HASYLAB^b in Hamburg, am BESSY^c in Berlin und am SRS^d in Daresbury erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wurden die Strukturparameter von Titan/Aluminium Ziegler-Natta-Katalysatoren sowie von polymergebundenem Aluminiumtrichlorid und von amorphen Phthalocyaninen mit den Metallkomponenten Ruthenium, Titan, Natrium, Magnesium und Aluminium *EXAFS*-spektroskopisch bestimmt.

Es wurde das Ziegler-Natta-System aus Cp_2TiCl_2 und $EtAlCl_2$ in Toluol in den Mischungsverhältnissen 1:1 und 1:5 sowie ausgesuchte Referenzverbindungen mittels *EXAFS*und *Fluoreszenz-EXAFS*-Spektroskopie (*FLEXAFS*) auf die Nahordnung um Aluminium und Titan untersucht. Zur Messung der *FLEXAFS*-Spektren an der Titan-K-Absorptionskante am SRS in Daresbury wurde eine chemisch-resistente Küvette enwickelt, mit der es auch möglich war, *in situ* Messungen durchzuführen. Aus den ermittelten Parametern für amorphe und in Toluol gelöste Bis(cyclopentadienyl)titanalkylchloride (Alkyl = Ethyl oder ⁿButyl) wurde ein Strukturmodell entwickelt. In diesem Modell bilden sich Dimere über zwei Ti-Cl-Ti-Brücken. Die Unterschiede zwischen den amorphen Festkörpern und den gelösten Verbindungen sind in der atomaren Nahordnung außerordentlich klein. Bei den Mischungen von Cp_2TiCl_2 und EtAlCl₂ in Toluol ist die Tendenz zur Bildung von

^a Extented X-Ray Absorption Fine Structure

^b Hamburger Synchrotronstrahlungslabor

^c Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung

 $^{^{\}rm d}$ Synchrotron Radiation Source

Dimeren wesentlich geringer. Es konnte gezeigt werden, daß ein Chloratom des EtAlCl₂ in die Koordinationssphäre des Titanatoms aufgenommen wird. Bei der 1:5-Mischung findet man vom Aluminiumabsorber aus gesehen unterschiedliche Al-Cl-Abstände sowie einen Al-Ti-Abstand. Es gelang damit ein detaillierter Einblick in die atomare Nahordnung um das Titan- und Aluminiumatom.

AlCl₃, gebunden an Polyethylenimin bzw. Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (kurze Ketten mit 3000 Monomereinheiten) zeigt, bei der Durchführung von Friedel-Crafts-Reaktionen die besten Resultate. Dies steht im Einklang mit den FLEXAFSspektroskopisch bestimmten Strukturparametern und den daraus abgeleiteten Modellen. Die FLEXAFS-Messungen an der Al-K-Absorptionskante wurden aufgrund der niedrigen Energie der Absorptionskante von Aluminium und der geringen Konzentration an AlCl₃ im Polymer bei BESSY in Berlin durchgeführt. Bei AlCl₃, gebunden an Polyethylenimin und Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (kurze Ketten) sowie Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol, bildet sich um das Aluminiumatom eine verzerrt-oktaedrische Umgebung mit drei Chloratomen und drei Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen, wobei sich bei Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat die Stickstoffatome, und nicht die Sauerstoffatome des Hexamethylendiisocyanats, an das Aluminiumatom koordinieren. Strukturelle Änderungen an AlCl₃ auf Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat beim Wechsel der Temperatur von Raumtemperatur nach -196°C können nicht festgestellt werden. Verlängert man dagegen die Kette von Polyethylenimin/Hexamethylendiisocyanat (lange Ketten mit 5000 Monomereinheiten) bzw. ersetzt man Hexamethylendiisocvanat durch Polystyrol. wird dieser Friedel-Crafts-Katalysator unwirksam. Eine räumlich definierte Anordnung um das Aluminium liegt hier nicht vor. Die Zahl der am Aluminium koordinierten Atome reduziert sich beträchtlich, und die Abstände verlängern sich drastisch. Daraus folgt, daß für eine erfolgreiche Durchführung der Friedel-Crafts-Reaktion an Polymeren eine oktaedrische Anordnung um das Aluminiumatom erforderlich ist.

Titanoxo- und Rutheniumphthalocyanine bilden eindimensionale Strukturen, die sich für leitende organische Materialien eignen. Mit Hilfe der *FLEXAFS*- oder *EXAFS*-Spektroskopie konnte die atomare Nahordnung um das Metallatom im Zentrum des Phthalocyaninringes trotz des amorphen Zustands der untersuchten Phthalocyanine erschlossen werden. Alle *EXAFS*-Spektren der Rutheniumphthalocyanine wurden am HASYLAB in Hamburg aufgenommen. Unsubstituierte Rutheniumphthalocyanine bilden mit dem Rutheniumatom und den inneren vier Stickstoffatomen eine quadratische Pyramide, die über ihre Spitze mit einer Ru-Ru-Bindung (2,4 Å) mit einem weiteren Rutheniumphthalocyanin verbunden ist. Substitutionen an der Peripherie des Makrocyclus haben keinen Einfluß auf die atomare Nahordnung um das Rutheniumatom. Bei allen Rutheniumphthalocyaninen liegt das Rutheniumatom zwischen 0,3 Å und 0,6 Å außerhalb der Ebene der inneren vier Stickstoffatome. Dabei ist der Makrocyclus wahrscheinlich nicht planar, sondern gebogen. Mit einem zusätzlichen Liganden am Ruthenium wird eine dimere Struktur verhindert. Bei oligomeren Rutheniumphthalocyaninen, bei denen die Rutheniumatome über eine heterocyclische Verbindung oder Diisocyanobenzol verknüpft sind, wird der Abstand vom Ruthenium zum Liganden deutlich kleiner als bei den monomeren und substituierten Rutheniumphthalocyaninen.

Phthalocyanine mit leichten Elementen (Na, Mg, Al) wurden bei BESSY in Berlin gemessen und genaue Strukturmodelle dieser Phthalocyanine entwickelt. Bei der Datenanalyse der amorphen Aluminiumphthalocyaninchloride zeigte sich, daß das *EXAFS*-Spektrum nur unter der Berücksichtigung von Mehrfachstreubeiträgen korrekt ausgewertet werden konnte. Dabei stellte sich heraus, daß der Makrocyclus im Gegensatz zu den Rutheniumphthalocyaninen planar ist und daß das Aluminiumatom in der Ebene der inneren vier Stickstoffatome liegt.

Abschließend ist festzustellen, daß die *EXAFS*-Spektroskopie in Verbindung mit anderen Untersuchungsmethoden einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung von Strukturen leistet, da die *EXAFS*-Spektroskopie im Gegensatz zu vielen anderen Strukturuntersuchungsmethoden unabhängig vom Aggregatzustand der zu untersuchenden Verbindungen ist. Es können detaillierte Strukturinformationen der atomaren Nahordnung in amorphen und flüssigen Systemen gewonnen werden. Durch die Messung von Röntgenfluoreszenzstrahlung im weichen Röntgengebiet können sehr verdünnte Lösungen und Systeme mit geringer Konzentration des Elements, dessen Nahordnung bestimmt werden soll, erfolgreich untersucht werden.

Literaturverzeichnis

- D. C. Konigsberger, R. Prins. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. (Wiley and Sons, New York, 1988).
- B. Vollmert. Grundriss der Makromolekularen Chemie, Teil 1. (E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1980).
- [3] M. Kutubuddin. Persönliche Mitteilung, 1996.
- [4] A. von Raven, Wochenbl. f. Papierfabr. 10, 424 (1995).
- [5] M. Hanack, M. Lang, Adv. Mater. 6, 819 (1994).
- [6] B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS-Spectroscopy. Techniques and Applications*. (Plenum Press, New York, 1981).
- [7] B. K. Teo. EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [8] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, Angew. Chem. 106, 15–37 (1994).
- [9] G. Wedler. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. (Weinheim: Wiley-VCH, 4. Aufl., 1997).
- [10] J. A. Victoreen, J. Appl. Phys. 18, 855 (1948).
- [11] B. Lengler, *Phys. Blätter* **46**, 50 (1990).
- [12] G. D. Rieck. Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensities of X-Rays in: International Tables of X-Ray Cristallography. (Kynoch Press, Birmingham, 1962).
- [13] B. Walter, Fortschr. Röntgenstr. **35**, 929 (1927).
- [14] B. Walter, Fortschr. Röntgenstr. **35**, 1308 (1927).
- [15] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmer, *Phys. stat. sol.* B 146, 287 (1988).

- [16] V. Maier, R. Frahm, *Glastechn. Ber.* **62**, 20 (1989).
- [17] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B** 10, 3027 (1974).
- [18] A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich. EXAFS and Near Edge Structrue. (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [19] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1024 (1971).
- [20] P. M. Eisenberger, B. M. Kincaid, Chem. Phys. Lett. 36, 134 (1975).
- [21] J. A. Victoreen, J. Appl. Phys. 14, 95 (1943).
- [22] J. A. Victoreen, J. Appl. Phys. 20, 1141 (1949).
- [23] C. A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev.* B 11, 1279 (1975).
- [24] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev.* B 11, 2795 (1975).
- [25] P. A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev.* **B** 15, 2862 (1977).
- [26] E. A. Stern, S. M. Heald, B. A. Bunker, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1372 (1972).
- [27] J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin, E. R. Davidson, *Phys. Rev.* B 17, 560 (1978).
- [28] E. A. Stern, S. M. Heald, B. A. Bunker, *Phys. Rev.* B 21, 5521 (1980).
- [29] B. K. Teo, P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979).
- [30] J. J. Boland, S. E. Crane, J. D. Baldeschwieler, J. Chem. Phys. 77, 142 (1982).
- [31] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc. 113, 5135 (1991).
- [32] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
- [33] J. J. Rehr, C. H. Booth, F. Bridges, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev.* B 49, 12347 (1994).
- [34] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, J. Phys. C 17, 143 (1984).
- [35] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, J. Phys. C 19, 1845 (1986).
- [36] S. J. Gurman, J. Phys. C 21, 3699 (1988).
- [37] S. J. Gurman. Applications of Synchrotron Radiation. (Blackie, Glasgow and London, 1990).
- [38] N. Binsted, R. W. Stange, S. S. Hasnain, *Biochem.* **31**, 12117 (1992).

- [39] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53, 769 (1981).
- [40] R. Frahm. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1983.
- [41] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, Appl. Spectrosc. 46, 690 (1992).
- [42] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev.* B 47, 14126 (1993).
- [43] C. Reinsch, Num. Math. 10, 177 (1967).
- [44] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [45] L. Hedin, L. Lundquist, Solid State Phys. 23, 1 (1969).
- [46] F. Riehle, E. Tegeler, B. Wende, Soft X-Ray Opt. Technol. 733, 486 (1986).
- [47] D. Arvantis, U. Döbler, L. Wenzel, K. Baberschke, J. Stöhr, J. Phys. Colloq. 473, C8–173 (1986).
- [48] M. Krumsey, E. Tegeler, G. Ulm, Rev. Sci. Instrum. 60, 2287 (1989).
- [49] G. C. Smith, A. Krol, Y. H. Kao, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 291, 135 (1990).
- [50] H. Petersen, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 246, 260 (1986).
- [51] I. Abraham, W. Hörner, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *Polyhedr.* 15, 3993 (1996).
- [52] I. Abraham. Dissertation, Universität Stuttgart, 1996.
- [53] J. Sharpe. Nuclear Radiation Detectors. (Methuen, London, 2. Aufl., 1955).
- [54] J. B. Birks. The Theory and Practice of Scintillation Counting. (Pergamon, New York, 1964).
- [55] J. J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, P. Eisenberger, Solid State Commun. 23, 679 (1977).
- [56] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, D. P. 973626 (K. Ziegler). (Nov. 1953 / Okt. 1956).
- [57] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem. 67, 541 (1955).
- [58] K. Ziegler, H. Martin, Makro. Chem. 18/19, 186 (1956).

- [59] K. Ziegler, Angew. Chem. **76**, 545 (1964).
- [60] F. Patat, H. J. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958).
- [61] J. Ulbricht. Grundlagen der Synthese von Polymeren. (Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1992).
- [62] G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem. 79, 764 (1967).
- [63] G. Henrici-Olive, S. Olive, Adv. Pol. Sci. 6, 421 (1969).
- [64] P. Cossee, Tetrahedron Lett. 17, 12 (1960).
- [65] P. Cossee, J. Catalys. **3**, 80 (1964).
- [66] H.-G. Elias. Makromoleküle. (Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York, 4. Aufl., 1981).
- [67] T. Usami, S. Takayama, M. Yokoyama, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 23, 427 (1985).
- [68] F. Ozawa, J. W. Park, P. B. Mackenzie, W. P. Schäfer, L. M. Henling, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 111, 1319 (1989).
- [69] K.-H. Thiele, K. R. Caldwell, S. Werner, C. Krüger, Organomet. 13, 3417 (1994).
- [70] J. J. Eisch, K. R. Caldwell, S. Werner, C. Krüger, Organomet. 10, 3417 (1991).
- [71] A. Clearfield, D. K. Warner, C. H. Saldarriaga-Molina, R. Ropal, I. Bernal, Can. J. Chem. 53, 1622 (1975).
- [72] L. M. Engelhardt, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, Organomet. 3, 18 (1984).
- [73] M. F. A. Dove, J. A. Creighton, L. A. Woodward, Spectrochim. Act. 18, 267 (1962).
- [74] U. Thewat, D. Schomburg, J. Organomet. Chem. 127, 169 (1977).
- [75] W. P. Long, D. S. Breslow, J. Am. Chem. Soc. 82, 1953 (1960).
- [76] J. A. Waters, G. A. Mortimer, J. Organomet. Chem. 22, 417 (1970).
- [77] L. Clawson, J. Soto, S. L. Buchwald, M. L. Steigerwald, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. 107, 3377 (1985).
- [78] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*. (Pergamon Press Ltd., 1. Aufl., 1986).

- [79] E. S. Gould. Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie. (Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 2. Aufl., 1969).
- [80] C. H. Bamford, R. G. Compton. Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 13. (American Elsevier, New York, 1972).
- [81] P. Sykes. Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. (VCH, Weinheim, 9. Aufl., 1988).
- [82] B. Chevrier, R. Weiss, Angew. Chem. 86, 12 (1974).
- [83] F. Effenberger, Angew. Chem. 92, 147 (1980).
- [84] H. C. Brown, E. V. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 80, 2296 (1958).
- [85] G. Baddeley, Quart. Rev. Chem. Soc. 8, 355 (1954).
- [86] G. Baddeley, J. C. S. Voss, J. Chem. Soc. 1954, 418 (1954).
- [87] M. Kutubuddin. Persönliche Mitteilung, 1997.
- [88] F. K. Hansen, J. Ugelstadt, J. Polym. Sci. 16, 1953 (1978).
- [89] F. K. Hansen, J. Ugelstadt, J. Polym. Sci. 17, 3033 (1979).
- [90] J. Ugelstadt, P. C. Mork, Adv. Colloid Interface Sci. 13, 101 (1980).
- [91] L. Zhang, W. Rapp, E. Bayer. Continuous Flow Peptide Synthesis: Dependence of the Kinetics Upon the Nature of Polymeric Support, Method of Activation and Reaction Conditions. (E. Giralt, D. Andreu: Peptides 1990, Epson, Amsterdam, 1991).
- [92] E. Bayer, Angew. Chem. 103, 117 (1991).
- [93] E. Bayer, X. N. Liu, U. Tallarek, A. Ellwanger, K. Albert, M. Kutubuddin, Polym. Bull. 37, 565 (1996).
- [94] H. Bertagnolli, U. Kolb. Internal report, Jahresbericht des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors HASYLAB am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY, 1993.
- [95] A. Braun, J. Tcherniac, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 2709 (1907).
- [96] C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, J. Chem. Soc. 1934, 1033 (1934).
- [97] J. M. Robertson, C. E. Dent, *Nature* **135**, 506 (1935).

- [98] F. Baumannn, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, Angew. Chem. 68, 133 (1956).
- [99] A. B. P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 27 (1965).
- [100] R. Orti, J. L. Bredas, J. Chem. Phys. 89, 1009 (1988).
- [101] D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte (Darmstadt)*, 38 (1985(3)).
- [102] D. Wöhrle, Kontakte (Darmstadt), 24 (1986(1)).
- [103] M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley. Methods of Organic Chemistry in Houben-Weyl, Vol. E9d, 4. Aufl., 1997).
- [104] A. Beck, K. M. Mangold, M. Hanack, Chem. Ber. 124, 2315 (1991).
- [105] J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* 23, 1065 (1984).
- [106] H. Hopf, P. Gallegra, *Helv. Chim. Acta.* **51**, 253 (1968).
- [107] T. W. Hall, S. Greenberg, C. R. McArthur, Nouv. J. Chim. 1982, 653 (1982).
- [108] C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.* 23, 3023 (1982).
- [109] M. Hanack, S. Knecht, E. Witke, P. Haisch, Synth. Met. 55, 873 (1993).
- [110] A. Hirsch, M. Hanack, *Chem. Ber.* **124**, 833 (1991).
- [111] J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* 4, 469 (1965).
- [112] R. P. Linstead, F. T. Weiss, J. Chem Soc. **1950**, 2975 (1950).
- [113] M. Hanack, G. Schmid, M. Sommerauer, Angew. Chem. 105, 1540 (1993).
- [114] V. M. Derkacheva, O. L. Kaliya, E. A. Luk'yanets, J. Gen. Chem. USSR 53, 163 (1983).
- [115] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever. *Phthalocyanines-Properties and Applications*, Vol. 1.
 4. (VCH, New York, 1986).
- [116] M. Hanack, M. Lang, Chemtracts: Org. Chem. 8, 131 (1995).
- [117] A. Capobianchi, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, R. Caminiti, C. Ercolani, *Inorg. Chem.* 8, 4635 (1994).
- [118] W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25**, 103 (1986).
- [119] M. Hanack, R. Polley, Synth. **1997**, 295 (1997).

- [120] J. P. Collman, H. J. Arnold, Acc. Chem. Res. 26, 586 (1993).
- [121] H. Bertagnolli, A. Weber, W. Hörner, T. S. Ertel, U. Reinöhl, M. Hanack, M. Hees, R. Polley, *Inorg. Chem.* 36, 6397 (1997).
- [122] L. H. Vogt Jr., A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 6, 1725 (1967).
- [123] J. S. Miller, C. Vazquez, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, Adv. Mater. 6, 217 (1994).
- [124] L. Alagna, A. Capobianchi, G. Pennesi, T. Prosperi, G. Rossi, J. Phys. IV. C 2-7, 1261 (1997).
- [125] T. S. Ertel. Persönliche Mitteilung, 1998.
- [126] C. D. Johnson. Pyridines and their Benzo Derivates: Structure in Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 5. (Pergamon, 1996).
- [127] Siehe Lehrbücher der Mathematik.
- [128] U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, Angew. Chem. 99, 349 (1987).
- [129] J. Pohmer, M. Hanack, J. Osio-Barcina, J. Mater. Chem. 6, 957 (1996).
- [130] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. (de Gruyter, Berlin, New York, 91.-100. Aufl., 1985).
- [131] Rutherford Lexikon der Elemente, Rutherford 4.0 Internet Edition; Uni Terra Kindler & Gliech GbR; http://www.uniterra.de/rutherford/tab_waal.htm, 1999.
- [132] M. S. Fischer, D. H. Templeton, A. Zalkin, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 93, 2622 (1971).
- [133] T. Kobayashi, T. Ashida, N. Uyeda, E. Suito, M. Kakudo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 1631 (1971).
- [134] D. Rogers, R. S. Osborn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 840 (1971).
- [135] A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, H. Bertagnolli, M. Leuze, M. Hees, M. Hanack, *Inorg. Chem.*, eingereicht (1998).