

# Röntgenabsorptionsspektroskopie an katalytisch aktiven Metallkomplex- Verbindungen

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

Vorgelegt von  
Ulrich Reinöhl  
aus Stuttgart

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

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 2001

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart  
2001

Ich bedanke mich bei allen, die die vorliegende  
Arbeit ermöglicht und mich unterstützt haben.  
Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

*'Es ist nicht genug zu wissen,  
man muß auch anwenden,  
es ist nicht genug zu wollen,  
man muß auch tun.'*

Johann Wolfgang von Goethe

## Veröffentlichungen in Zeitschriften und Büchern

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.

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 ( $\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5\text{Ru(II)}$ ) Complexes; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1833-45.

G. Kickelbick, U. Reinöhl, T.S. Ertel, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski: The Copper Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerizations - Structural Observations; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Polym. Div.)* **1999**, *40*, 334.

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; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2289-94.

E. Lindner, F. Auer, A. Baumann, P. Wegner, H.A. Mayer, H. Bertagnolli, U. Reinöhl, T.S. Ertel, A. Weber: Supported organometallic complexes. Part XX. Hydroformylation of olefins with rhodium (I) hybrid catalysts; *Journal of Molecular Catalysis A* **2000**, *157*, 97-109.

E. Lindner, A. Baumann, P. Wegner, H.A. Mayer, U. Reinöhl, A. Weber, T.S. Ertel, H. Bertagnolli: Supported organometallic complexes, XIX. Synthesis, characterisation and catalytic application of sol-gel processed cationic palladium(II) complexes; *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, *10*, 1655-62.

G. Kickelbick, U. Reinöhl, T.S. Ertel, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski: The Copper Catalyst in Atom Transfer Radical Polymerizations: Structural Observations Controlled/Living Radical Polymerization, Editor: K. Matyjaszewski; *American Chemical Society, Washington DC* **2000**, 211-222.

Jörg J. Schneider, Norbert Czap, Jörg Hagen, Jörg Engstler, Jürgen Ensling, Philipp Gülich, Ulrich Reinöhl, Helmut Bertagnolli, Fernando Luis, L. Jos de Jongh, Michael Wark, Gerd Grubert, Gabor L. Hornyak, Roberto Zanoni: Me-

tallorganic Routes to Nanoscale Iron and Titanium Oxide Particles Encapsulated in Mesoporous Alumina: Formation, Physical Properties, and Chemical Reactivity; *Chemistry* **2000**, *6*, 4305-21.

G. Kickelbick, U. Reinöhl, T. S. Ertel, A. Weber, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski: Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis of the Bipyridine Copper Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization; *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6-8.

A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, M. Feth, H. Bertagnolli, M. Leuze, M. Hanack: Structural Investigations of Oligomeric Axially Bridged Ruthenium Phthalocyanines by EXAFS Spectroscopy; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 679-84.

### **Veröffentlichungen in Jahresberichten**

A. Weber, I. Abraham, H. Bertagnolli: EXAFS Investigations of Al-, Mg- and Na<sub>2</sub>-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 Aluminum 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 Aluminum 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.

G. Kickelbick, U. Reinöhl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli: Extended x-ray absorption fine structure analysis of the bipyridine copper complexes in atom transfer radical polymerization HASYLAB Jahresbericht **1999**, 771.

K. Matyjaszewski, G. Kickelbick, U. Reinöhl, T. S. Ertel, A. Weber, H. Bertagnolli: EXAFS Investigation on Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization; SSRL Activity Report **1999**, 7-1.

### **Poster**

B. Schmid, U. Reinöhl, H. Bertagnolli

„Röntgenkleinwinkelstreuung und Röntgenabsorptionsspektroskopie an Zirkonoxid- Kolloiden als Vorstufen zu Keramikfasern“

Industrietag des Keramikverbundes Karlsruhe- Stuttgart am 9. Oktober 1997 in Karlsruhe

U. Reinöhl, A. Weber, T. S. Ertel, H. Bertagnolli

„EXAFS-Investigations of Catalytic Active Interphase Complexes“

HASYLAB Nutzertreffen am 30. und 31. Januar 1998 in Hamburg

### **Vorträge**

„Bestimmung der lokalen Struktur polymerfixierter Reaktionszentren mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie“

Seminar der DFG- Forschergruppe „Chemie in Interphasen - Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter Reaktionszentren“ am 7. Juli 1998 an der Universität Tübingen

# Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	5
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
1.1 Allgemeines . . . . .	7
1.2 Problemstellung . . . . .	9
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Die Erzeugung von Röntgenstrahlen . . . . .	11
2.2 Das Röntgenabsorptionsspektrum . . . . .	12
2.3 Die EXAFS- Gleichung . . . . .	16
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>23</b>
3.1 EXAFS- Messungen in Transmission . . . . .	23
3.1.1 Meßplatz . . . . .	23
3.1.2 Probenpräparation . . . . .	25
3.2 Ergänzende Meßmethoden . . . . .	26
3.2.1 FT-RAMAN- Spektroskopie . . . . .	26
<b>4 Datenanalyse</b>	<b>27</b>
4.1 Konvertierung der Daten . . . . .	27
4.2 Korrektur der Kantenlage . . . . .	28
4.3 Korrektur der Gesamtabsorption . . . . .	28
4.4 Untergrundkorrektur . . . . .	29
4.5 Interpretation der Spektren . . . . .	30
<b>5 Die Grundlagen der Atomtransfer- Radikalpolymerisation</b>	<b>35</b>
5.1 Allgemeines . . . . .	35
5.2 Die Atomtransfer- Radikalpolymerisation . . . . .	38

<b>6</b>	<b>Der Ligand Bipyridin</b>	<b>43</b>
6.1	Standardverbindungen . . . . .	45
6.2	Messungen in Lösung . . . . .	52
6.2.1	Cu(I)- Systeme . . . . .	52
6.2.2	Cu(II)- Systeme . . . . .	58
6.2.3	Cu(I)/Cu(II)- Mischungen und Polymerisationen . . . . .	61
6.3	Diskussion . . . . .	67
<b>7</b>	<b>Der Ligand Pentamethyldiethylentriamin</b>	<b>73</b>
7.1	Standardverbindungen . . . . .	74
7.2	Messungen in Lösung . . . . .	78
7.2.1	Cu(I)- Systeme . . . . .	78
7.2.2	Cu(II)- Systeme . . . . .	82
7.2.3	Cu(I)/Cu(II)- Mischungen und Polymerisationen . . . . .	86
7.3	Diskussion . . . . .	89
<b>8</b>	<b>Der Ligand Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin</b>	<b>93</b>
8.1	Standardverbindungen . . . . .	93
8.2	Messungen in Lösung . . . . .	98
8.2.1	Cu(I)- Systeme . . . . .	98
8.2.2	Cu(II)- Systeme . . . . .	102
8.3	Diskussion . . . . .	105
<b>9</b>	<b>Der Ligand Cyclam</b>	<b>109</b>
9.1	Standardverbindungen . . . . .	109
9.2	Messungen in Lösung . . . . .	111
9.3	Diskussion . . . . .	113
<b>10</b>	<b>Der Ligand Terpyridin</b>	<b>115</b>
10.1	Standardverbindungen . . . . .	115
10.2	Messungen in Lösung . . . . .	118
10.2.1	Cu(I)- Systeme . . . . .	118
10.3	Diskussion . . . . .	121
<b>11</b>	<b>Betrachtung des Nahkantenbereichs</b>	<b>123</b>
11.1	Standardverbindungen . . . . .	124
11.2	Messungen in Lösung . . . . .	128



11.2.1 Der Ligand Bipyridin . . . . .	128
11.2.2 Der Ligand Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin . . . . .	132
11.2.3 Der Ligand Pentamethyldiethylentriamin . . . . .	134
11.3 Diskussion . . . . .	136
<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>
<b>Zusammenfassung (englisch)</b>	<b>141</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Anhang</b>	<b>163</b>



# Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

## Römische Zeichen

$AFAC$	Amplitudenreduzierender Faktor des EXCURVE- Programmes
$C$	Konstante
$d$	Probendicke
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
$E$	Energie des einfallenden Röntgenphotons
$E_0$	Ionisationsenergie des Absorberatoms
$F_j(k)$	Rückstreuamplitude der Atome in Schale j
$I_0(E)$	einfallende Intensität
$I_1(E)$	transmittierte Intensität
$I_f(E)$	Intensität der Fluoreszenzstrahlung
$k$	Betrag des Wellenvektor des Photoelektrons
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons
$N_j$	Anzahl der rückstreuenden Atome in Schale j
$N_{bkg}$	Anzahl unabhängiger Datenpunkte für die Untergrundkorrektur
$N_{idp}$	Anzahl unabhängiger Datenpunkte eines Spektrums
$P$	Zahl der variierten Parameter in einer Simulation
$R$	Gütefaktor einer EXAFS- Simulation
$r_j$	Abstand der Koordinationsschale j vom Absorberatom i
$R_{bkg}$	Obere Grenze des Datenbereichs für die Untergrundkorrektur
$S_{0,i}^2(k)$	Amplitudenreduzierender Faktor
$Z$	Ordnungszahl
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum
$M_n$	Zahlenmittel des Molekulargewichtes eines Polymers
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes eines Polymers

## Griechische Zeichen

$\chi(k)$	EXAFS- Funktion
$\Delta$	Kernlochradius des Absorberatoms
$\Delta\mu_0(E_0)$	Sprung in der Absorption an der jeweiligen Kante
$\Delta E_0$	Innere Energieverschiebung des Simulationsprogrammes

$\Delta k$	$k$ - Bereich eines Spektrums
$\Delta r$	$r$ - Bereich eines Spektrums
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_j(k)$	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
$\lambda_n$	Wellenlänge
$\mu(E)$	energieabhängiger, totaler Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu_0(E)$	Untergrundfunktion
$\nu$	Zahl der Freiheitsgrade einer Simulation
$\Phi_{ij}^l(k)$	Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons
$\sigma(E)$	energieabhängiger Streukoeffizient
$\sigma_j$	Debye-Waller- ähnlicher Faktor
$\tau(E)$	wahrer, energieabhängiger Absorptionskoeffizient
$\theta$	Bragg-Winkel
$\varphi_i^l(k)$	Phasenverschiebung durch das Absorberatom
$\varphi_j(k)$	Phase der Rückstreuer

### Abkürzungen

ATRP	Atomtransfer- Radikalpolymerisation
bpy	2,2'- Bipyridin
CCT	Katalytischer Kettentransfer
CSD	Cambridge Structural Database
cyclam	1,4,8,11- Tetraaza-1,4,8,11- tetramethylcyclotetradekan
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
dNbp	4,4'- Bis(5-nonyl)-2,2'- Bipyridin
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
meßtren	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
NEXAFS	Near edge X-ray Absorption Fine Structure
NMP	Nitroxid- vermittelte Polymerisation
pmdeta	N,N,N',N',N''- Pentamethyldiethylentriamin
RAFT	Reversibler Additions- Fragmentierungstransfer
terpyr	Terpyridin
tNtpy	4,4',4''- Tris(5-nonyl)- 2,2':6',2''- Terpyridin
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	Röntgendiffraktometrie

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Allgemeines

Um zu einem tieferen Verständnis der chemischen und biologischen Vorgänge in der Natur zu gelangen, ist die Untersuchung der atomaren und molekularen Strukturen notwendig. Röntgenstrahlen eignen sich besonders für die Strukturaufklärung, weil ihre Wellenlänge im Bereich von  $10^{-3}$  - 1 nm ( $10^{-2}$  -  $10$  Å), also in der Größenordnung der Atomabstände in Kristallen und Molekülen, liegt. Die klassische Untersuchungsmethode, die Röntgenbeugung, ermöglicht es, die Struktur kristalliner Festkörper exakt zu bestimmen. Da Neutronenstrahlung im Gegensatz zur Röntgenstrahlung nicht mit den Elektronen, sondern mit den Atomkernen wechselwirkt, stellt die Neutronenbeugung eine alternative Untersuchungsmethode dar. Liegen jedoch amorphe Systeme vor, so gelingt die Charakterisierung mit diesen Methoden nur in einfachen Fällen. Zur strukturellen Untersuchung solcher Systeme eignet sich die Röntgenabsorptions- oder *XAFS*<sup>a</sup>- Spektroskopie. Sie ermöglicht die Bestimmung der lokalen Umgebung um ein absorbierendes Atom, je nach der Energie der eingestrahnten Photonen, unabhängig von dem Aggregatzustand der Probe und beruht auf der Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$ , abhängig von der Photonenenergie  $E$  in der Nähe einer Röntgenabsorptionskante eines chemischen Elements.

Ein Röntgenabsorptionsspektrum wird üblicherweise in zwei Bereiche unterteilt: den kantennahen Bereich bis etwa 40 eV oberhalb der Absorptionskante,

---

<sup>a</sup> *X-ray Absorption Fine Structure*

*XANES*<sup>b</sup> oder auch *NEXAFS*<sup>c</sup> genannt, und den als *EXAFS*<sup>d</sup> bezeichneten kantenfernen Bereich. Während die Analyse des *XANES*- Bereichs Informationen über die Koordinationsgeometrie und den Valenzzustand des Absorberatoms liefert, können durch Auswertung der Feinstruktur Art und Abstand der Nachbaratome bis zu 5 Å um das Absorberatom und mit geringerer Genauigkeit auch deren Anzahl bestimmt werden. Dies ist insbesondere bei Viel-Komponenten-Systemen interessant, da sich gezielt die lokale Struktur einer Komponente bestimmen läßt. Durch Variation der Detektoren oder der Einstrahloptik ist es möglich, hochverdünnte Proben und Oberflächeneffekte zu untersuchen [1].

Die genannten Vorteile scheinen die *EXAFS*- Spektroskopie zur Methode der Wahl bei Strukturbestimmungen zu machen. Es gibt jedoch einige Nachteile. Hier ist zuerst die Notwendigkeit zu nennen, Synchrotronstrahlung einzusetzen, die nur an wenigen Forschungszentren verfügbar ist. Darüberhinaus ist die Auswertung der Spektren sehr komplex. 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 Änderungen in der chemischen Umgebung die theoretisch berechneten Werte verwendbar sind. Einige Autoren sind dieser Überzeugung, 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 interatomaren Abstände 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. Außerdem ist es notwendig, Zusatzinformationen, die man durch theoretische Berechnungen und ergänzende Untersuchungsmethoden erhalten kann, bei der Auswertung der Daten entsprechend einzubeziehen, um ein Modell für die Struktur einer unbekanntem Verbindung aufzustellen.

---

<sup>b</sup> *X-ray Absorption Near Edge Structure*

<sup>c</sup> *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*

<sup>d</sup> *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

## 1.2 Problemstellung

Das Auffinden neuer selektiver Reaktionen und die Aufklärung des Mechanismus bekannter Reaktionen stellen einen wichtigen Aspekt chemischer Forschung dar. Organometallische Komplexverbindungen spielen dabei als Werkzeuge und Mittler für die Realisierung selektiver chemischer Reaktionen eine wichtige Rolle. In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der im Reaktionsmedium vorliegenden molekularen Strukturen außerordentlich wichtig für das Verständnis katalytischer Prozesse, weil bei solchen Vorgängen reaktive Zwischenstufen auftreten, in denen das umzusetzende Molekül an den Metallkomplex gebunden wird. Um den mechanistischen Ablauf einer Katalyse aufklären zu können, muß daher die Struktur der in der Reaktionslösung auftretenden Spezies bestimmt werden. Häufig existieren auf der Grundlage der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden wie Ultraviolett- oder Infrarot- Spektroskopie bereits Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, die aber durch Strukturaufklärung überprüft werden müssen.

Die klassische Methode der Strukturaufklärung, die konventionelle Röntgenbeugung, ermöglicht es, die Struktur kristalliner Feststoffe exakt zu bestimmen. Wenn amorphe Feststoffe, Flüssigkeiten oder gasförmige Stoffe vorliegen, gelingt die Charakterisierung jedoch nur in einfachen Fällen. Zur Untersuchung amorpher Systeme eignet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie, da sie die Nahordnung um ein absorbierendes Element unabhängig vom Aggregatzustand der Probe detektiert. Ihr Zeitfenster ist zwar zu groß, um den katalytischen Schritt direkt zu verfolgen, sie ermöglicht aber die Charakterisierung der in der Lösung überwiegend auftretenden Spezies. Es können Bindungsabstände sowie Art und Koordinationszahlen der Nachbaratome bestimmt werden.

Die vorliegende Arbeit gibt einen knappen Einblick in die Theorie, die experimentellen Voraussetzungen für die XAFS- Untersuchungen und das Vorgehen bei der Datenanalyse. Im experimentellen Teil wurden die Strukturen von Metallkomplexen, die in der Atomtransfer- Radikalpolymerisation katalytisch wirken, analysiert. Diese relativ neue Methode zeichnet sich insbesondere durch die Möglichkeit aus, Polymere mit hoher Einheitlichkeit der Molekulargewichtsverteilung herzustellen. Für den katalytischen Prozeß gibt es bisher nur Modellvorstellungen, ein direkter Nachweis der postulierten Strukturen ist noch nicht erfolgt.

Im einzelnen wurden Kupferhalogenide mit verschiedenen Aminliganden, darunter substituiertes Bipyridin sowie lineare und verzweigte aliphatische Amine,

vermischt und in unterschiedlichen Lösungsmitteln, zum Beispiel Toluol, Styrol und Methanol, untersucht, um den Einfluß dieser Parameter auf die Struktur der gelösten Spezies zu prüfen. Es wurden Bindungsabstände, Art und Koordinationszahlen der nächsten Nachbaratome um das Metallzentrum sowie dessen Oxidationsstufe bestimmt. Um letzteres zu erreichen, wurde die Betrachtung der experimentellen Spektren auf den Bereich um die Absorptionskante erweitert, der Informationen über die Oxidationsstufe des Metallatoms und dessen Koordinationsgeometrie enthält.

Ziel der Arbeit ist es also, die experimentellen Möglichkeiten der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu erweitern und mit Hilfe der Methode in Lösung auftretende Metallkomplexverbindungen strukturell zu charakterisieren, um den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der Atomtransfer- Radikalpolymerisation auf seine Gültigkeit zu überprüfen.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Erzeugung von Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlung entsteht, wenn hochenergetische Elektronen auf eine Metalloberfläche treffen. Die Elektronen verlieren dabei kinetische Energie, und die sogenannte Bremsstrahlung wird frei. Besitzen die Elektronen eine exakt definierte, vom Metall abhängige Minimalenergie, so können sie Elektronen aus kernnahen Schalen der Metallatome herausschlagen. Die angeregten Atome relaxieren, indem die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die überschüssige Energie wird nun entweder als Röntgenphoton emittiert oder über strahlungslose Prozesse wie den Auger-Effekt abgeführt. Im Emissionsspektrum zeigen sich infolge der Fluoreszenz scharfe, der Bremsstrahlung überlagerte, diskrete Linien. Für die XAFS-Spektroskopie benutzt man die kontinuierliche Strahlung, für die Röntgenbeugung die charakteristischen Linien (z.B.  $K_{\alpha 1}$ ). Da die Intensität der Bremsstrahlung jedoch relativ gering ist, wird für die Messung hoch aufgelöster XAFS-Spektren Synchrotronstrahlung eingesetzt. Diese entsteht, wenn elektrisch geladene Teilchen mit annähernd Lichtgeschwindigkeit auf gekrümmten Bahnen ein Magnetfeld durchlaufen [2], und bietet ein breites Röntgenspektrum hoher Intensität. Eine andere Quelle für Röntgenstrahlen ist die Drehanodentechnik, die zwar eine um einige Zehnerpotenzen höhere Intensität als konventionelle Röntgenröhren, aber immer noch eine viel geringere Intensität als Synchrotronstrahlung liefert.

## 2.2 Das Röntgenabsorptionsspektrum

Obwohl das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur schon seit etwa 1920 bekannt ist [3–5], wurde erst zu Beginn der Siebziger Jahre eine allgemein akzeptierte Theorie entwickelt [6–10]. Diese Theorie wird von Teo [11], Koningsberger und Prins [1] sowie Teo und Joy [12] ausführlich dargestellt. Bertagnolli und Ertel [13] geben einen kompakten Überblick über Theorie, Auswertungsverfahren und Anwendung der EXAFS- Spektroskopie.

Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Intensität  $I_0(E)$  und der Energie  $E$  wird beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke  $d$  gemäß des folgenden Gesetzes abgeschwächt:

$$I_1(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)d} \quad (2.1)$$

wobei  $\mu(E)$  den von der Energie abhängigen, linearen Absorptionskoeffizienten darstellt.  $\mu(E)$  nimmt mit steigender Energie, d.h. abnehmender Wellenlänge  $\lambda$ , gemäß eines  $\lambda^3$ -Gesetzes [14] ab. Bei einer charakteristischen, für jedes Element unterschiedlichen Wellenlänge können die Röntgenphotonen Elektronen, die sich in kernnahen Niveaus des entsprechenden Atoms befinden, abspalten. Dabei nimmt der Absorptionskoeffizient abrupt zu. Man nennt diese Diskontinuität die Absorptionskante des jeweiligen Energieniveaus (1s, 2s, ...) und bezeichnet sie mit K, L usw. Steigt die Photonenenergie weiter an, so nimmt  $\mu(E)$  wieder kontinuierlich ab. Gleichung 2.1 beschreibt den einfachsten Fall der Transmission. Es treten jedoch beim Auffüllen der Elektronenlücke durch Elektronen aus höheren Schalen Folgeprozesse auf, die ebenfalls zur Messung der Feinstruktur herangezogen werden können. Die überschüssige Energie wird entweder strahlungslos als Auger- Elektron - sie dominiert bei leichten Elementen - oder unter Emission von Röntgenfluoreszenzstrahlung (Intensität  $I_f(E)$ ) abgeführt [15].

Sowohl die Kantenlage als auch die Größe des Sprungs, d.h. der Unterschied von  $\mu(E)$  vor und nach der Kante, sind elementspezifisch. Je höher die Ordnungszahl des absorbierenden Elementes, desto höher die Energie an der Absorptionskante und desto kleiner der Sprung [16]. Die exakte Lage der Kante wird auch durch die elektrische Ladung des Absorberatoms und dessen chemische Umgebung beeinflusst [6]. Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  setzt sich zum einen aus einem Absorptionsanteil aufgrund des Photoelektrischen Effektes, beschrieben durch den „wahren“ Absorptionskoeffizienten  $\tau(E)$ , zum anderen aus dem

Streuanteil, beschrieben durch den Streukoeffizienten  $\sigma(E)$ , zusammen [11]:

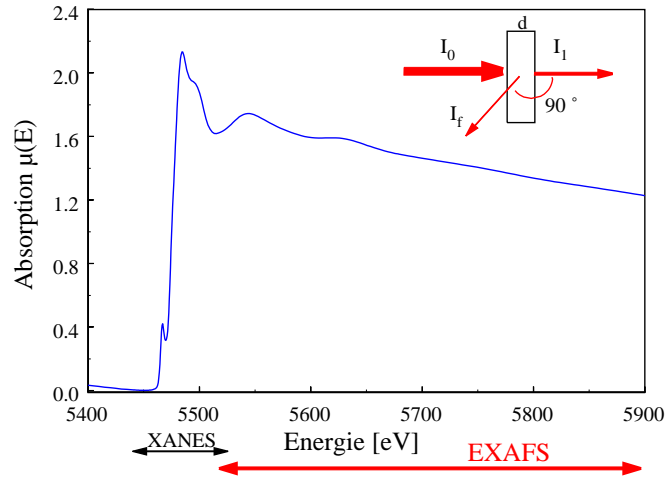
$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) \quad (2.2)$$

$\tau(E)$  hängt sowohl von der Ordnungszahl  $Z$  des Absorbers als auch von der Wellenlänge des eingestrahlten Photons ab. Es gilt:

$$\tau(E) = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n \quad (2.3)$$

mit  $C$  als einer von Ordnungszahl und Kantenlage abhängigen Konstanten. Die Exponenten hängen ebenfalls von der Kantenlage ab, typische Werte sind  $m \approx 4$ ,  $n \approx 3$  [17, 18]. Der Streukoeffizient  $\sigma(E)$  ist auf zwei Arten von Streuung zurückführbar: ein Photon kann beim Durchdringen eines Stoffes entweder unter Energie- und Impulsübertragung wechselwirken, oder es wird ohne Verlust von Energie von seiner Bahn abgelenkt. Im letzteren Fall, der nur bei Elementen kleiner Ordnungszahl relevant ist, spricht man von Elastischer oder Rayleigh- Streuung, im ersteren Fall von Inelastischer oder Compton- Streuung. Die Rayleigh- Streuung verhält sich proportional zur Ordnungszahl, weil die Wechselwirkung mit schwach gebundenen Elektronen erfolgt. In der Regel ist der Streuanteil, ausgenommen für sehr leichte Elemente, jedoch vernachlässigbar. Von Victoreen [14] stammt eine gebräuchliche Formel, mit der der lineare, auf die Dichte bezogene Absorptionskoeffizient für die Elemente bis Ordnungszahl 83 berechnet werden kann.

Der einfache Kurvenverlauf von  $\mu(E)$  nach der Absorptionskante tritt nur bei isolierten Atomen auf (z.B. einatomige Gase). Befinden sich andere Atome in der Umgebung des Absorberatoms, so kommt es zu einer Modulation des Absorptionskoeffizienten oberhalb der Kante. Über einen Bereich von ca. 1000 eV erstrecken sich Oszillationen mit einer Amplitude von 1 % bis 20 % des Sprungwertes. Üblicherweise gliedert man diese Feinstruktur in zwei Teile: die Absorptionskante und der bis ca. 40 eV darüberreichende Bereich werden XANES, der kantenferne Bereich EXAFS genannt. Nach Bianconi [19] nimmt man als Grenze zwischen den beiden Bereichen die Energie, bei der die Wellenlänge des Photoelektrons dem Abstand vom Absorberatom zum ersten Rückstreuer entspricht. Im XANES- Bereich und auch einige eV vor der Kante können zusätzliche Absorptionen auftreten [20], wenn kernnahe Elektronen in unbesetzte Niveaus angeregt werden. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn Übergangsmetallatome mit unvollständig besetzten d-Atomorbitalen vorliegen.

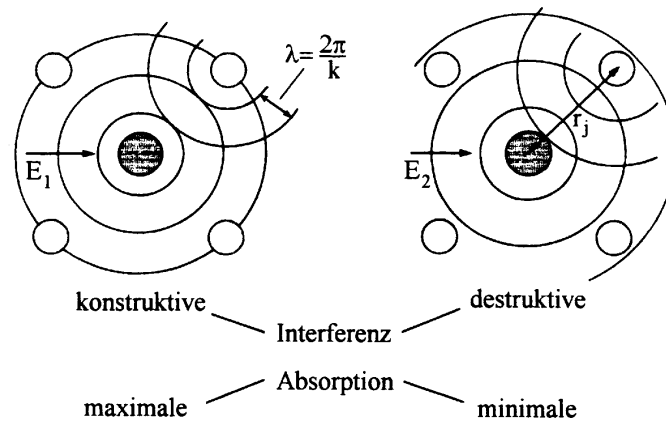


**Abbildung 2.1:** Typische kantennahe (XANES) und kantenferne (EXAFS) Feinstrukturen des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  oberhalb und unterhalb einer Absorptionskante. Abgebildet ist das an der Vanadium-K- Absorptionskante in Transmission gemessene XAFS- Spektrum von Hexacarbonylvandium(0).

Abbildung 2.1 zeigt anschaulich diese Verhältnisse am Beispiel eines an der Vanadium-K- Kante gemessenen Absorptionsspektrums von Hexacarbonylvandium(0). Der in der Absorptionskante auftretende Peak bei 5460 eV kann einem 1s-3d- Übergang zugeordnet werden, der für einen Dipolübergang eigentlich nicht erlaubt ist [21]. Da er aber im Spektrum erscheint, muß die Verbindung eine verzerrt oktaedrische Symmetrie aufweisen. Bei Vorliegen eines Inversionszentrums würde der Peak nicht auftreten. Für diese Übergänge gelten die üblichen Auswahlregeln für Absorptionsspektren. XANES wird aber auch durch Mehrfachstreuung des Photoelektrons, das Coulombsche Feld des ionisierten Absorberatoms und dessen Bandstruktur beeinflusst [6]. Mehrfachstreuung wirkt sich im kantennahen Bereich besonders aus, weil die Photoelektronen aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie stark an den Nachbaratomen rückgestreut werden und komplizierte Streuwege über mehrere Nachbaratome hinweg durchlaufen können [20]. Dadurch lassen sich Informationen über die genaue Koordinationsgeometrie des Absorbers gewinnen. Die theoretische Interpretation der XANES ist aber sehr schwierig. Ausführliche Erläuterungen zur Theorie, Analyse und den Anwendungsbereichen von XANES finden sich in [1, 22].

Nach der von Stern, Sayers und Lytle [7, 8] formulierten Theorie der Einfachstreuung einzelner Elektronen in der Umgebung des Absorberatoms (sog. *short-*

range *single electron single scattering theory*) kann die kantenferne Feinstruktur dadurch erklärt werden, daß das emittierte Photoelektron an den Nachbaratomen des Absorbers rückgestreut wird. Die rückgestreute Elektronenwelle kann nun mit der ursprünglichen Welle je nach ihrer relativen Phase entweder konstruktiv, was zu erhöhter Absorptionswahrscheinlichkeit führt, oder destruktiv interferieren, wodurch die Absorptionswahrscheinlichkeit verringert wird. Abbildung 2.2 zeigt dies schematisch. Bei konstruktiver Interferenz ist die Wahrscheinlichkeit größer, das Photoelektron außerhalb des absorbierenden Atoms anzutreffen, und der Absorptionskoeffizient liegt dementsprechend höher als für ein einzelnes Absorberatom in einem monoatomaren Gas [23]. Daraus ergeben sich die charakteristischen



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der konstruktiven und destruktiven Interferenz von emittierter und rückgestreuter Photoelektronenwelle für Photoelektronen der kinetischen Energie  $E_1$  bzw.  $E_2$  .

Oszillationen im Verlauf von  $\mu(E)$ . Frequenz und Amplitude der sinusförmigen, gedämpften Schwingung hängen von der Art der Bindung, der Ordnungszahl von Absorber und Rückstreuern sowie deren Abstand vom Absorber ab. Die Feinstruktur kann sich bis zu 1000 eV nach der Kante erstrecken. Da die im EXAFS-Bereich relativ energiereichen Photoelektronen nur schwach an den Nachbaratomen gestreut werden, ihre Wechselwirkung mit dem Potential der umgebenden Atome also nur gering ist, genügt im allgemeinen die Berücksichtigung der einmaligen Rückstreuung des Photoelektrons an einem Nachbaratom. Dies kann so erklärt werden, daß die kinetische Energie des Photoelektrons viel größer als seine Wechselwirkungsenergie mit den Nachbaratomen ist, die bei etwa 3 eV liegt [6].

Während XANES durch Korrelationsfunktionen höherer Ordnung für die Verteilung der Nachbaratome beschrieben werden muß, erhält man aus der EXAFS-Region nur die Paarverteilungsfunktionen erster Ordnung.

Die Stärke der Modulation des Absorptionskoeffizienten hängt außerdem noch von der Einheitlichkeit der Abstandsverteilung eines bestimmten Rückstreuers ab. Je enger die Verteilung ist, desto stärker wird die Modulation. Kristalline Festkörper zeigen aufgrund ihrer geringeren statischen Unordnung und ihrer einheitlicheren Abstandsverteilung wesentlich ausgeprägtere EXAFS- Oszillationen als amorphe Substanzen. Man kann die Abstandsverteilung auch durch Abkühlen der Probe verbessern, weil auf diese Weise die interatomaren Schwingungen reduziert werden. Dies kann sich besonders bei stark ungeordneten Systemen als nützlich erweisen. Theorie, Datenanalyse und Anwendungsbereiche der EXAFS-Spektroskopie werden ebenfalls in [1, 11] ausführlich beschrieben.

## 2.3 Die EXAFS- Gleichung

Die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  normiert auf die Untergrundabsorption  $\mu_0(E)$  [1] ist definiert als

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.4)$$

Um einen Bezug zu den Strukturparametern molekularer Dimension herzustellen, ersetzt man die Energie  $E$  durch den Wellenvektor  $k$  des Photoelektrons:

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e(E - E_0)} \quad (2.5)$$

- $\hbar$  : Plancksches Wirkungsquantum
- $m_e$  : Ruhemasse des Elektrons
- $E$  : Energie des einfallenden Röntgenphotons
- $E_0$  : Ionisationsenergie des Absorberatoms

Aus den theoretischen Berechnungen erhält man für die theoretische EXAFS-Funktion der Einfachstreuereprozesse aller Absorber- Rückstreuerpaare folgenden Ausdruck [1, 8, 11, 24–26]:

$$\chi_{theo}(k) = \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) \cdot S_{0,j}^2(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \cdot e^{-2(r_j - \Delta)/\lambda_j(k)} \sin(2kr_j + \Phi_{ij}^l(k)) \quad (2.6)$$

$N_j$	:	Anzahl der rückstreuenden Atome in Schale $j$
$r_j$	:	Abstand der Koordinationsschale $j$ vom Absorberatom $i$
$F_j(k)$	:	Rückstreuamplitude der Atome in Schale $j$
$S_{0,i}^2(k)$	:	amplitudenreduzierender Faktor
$\Delta$	:	Kernlochradius des Absorberatoms
$\Phi_{ij}^l(k)$	:	Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons
$\lambda_j(k)$	:	mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
$\sigma_j$	:	Debye-Waller- ähnlicher Faktor

Dabei bedeutet  $N_j$  die Anzahl der Atome des Typs  $j$  in der Entfernung  $r_j$  vom Absorberatom des Typs  $i$  und der Rückstreuamplitude  $F_j(k)$ . Der amplitudenreduzierende Faktor  $S_{0,i}^2(k)$  eines Absorber- Rückstreuerpaares trägt der Tatsache Rechnung, daß im Absorberatom nicht nur Einfach-, sondern auch Mehrfachanregungen der Elektronen stattfinden können. Dabei wird ein zweites Elektron (meist ein Valenzelektron) entweder in ein unbesetztes Niveau des Absorberatoms angehoben (als shake-up- Prozeß bezeichnet) oder unter Zweitionisation emittiert (sogenannter shake-off -Prozeß). Dies führt zu einer Änderung des Coulombschen Potentials des Absorberatoms, in dem sich das primär erzeugte Photoelektron nun bewegt. Mehrfachanregungen spielen jedoch nur dann eine wesentliche Rolle, wenn die kinetische Energie des Photoelektrons die Bindungsenergie der äußeren Elektronen um ein Vielfaches übersteigt. Für niedrige  $k$ -Werte kann der amplitudenreduzierende Faktor  $S_{0,i}^2(k)$  gleich 1,0 gesetzt werden, ab  $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$  nimmt er je nach Absorberatom Werte von 0,6 bis 0,8 an [12, 27–29].

Der exponentielle Term  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  beschreibt die statische und thermische Unordnung eines Absorber-Rückstreuerpaares um den Gleichgewichtsabstand  $r_j$ . In den meisten Fällen genügt die Annahme einer einfachen Gaussverteilung mit der mittleren quadratischen Abweichung  $\sigma_j$ , auch als Debye-Waller- ähnlicher Faktor bezeichnet [11]. Bei stark ungeordneten Systemen muß jedoch auf kompliziertere Ansätze zurückgegriffen werden [30]. Für hohe statische Unordnung geschieht dies durch Integration über eine anharmonische Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , für starke thermische Unordnung durch Annahme eines anharmonischen Schwingungspotentials. Dadurch verkompliziert sich die Gleichung 2.6 noch weiter [11]. Oft werden zur Vereinfachung mehrere Debye-Waller-Faktoren auf der Basis einer Gauss- Verteilung zur Beschreibung starker Unordnung benutzt [1].

Der Ausdruck  $e^{-2(r_j-\Delta)/\lambda_j(k)}$  berücksichtigt die Lebenszeit des Photoelektrons und ist ein Maß für die Reichweite der Methode. Sie hängt einerseits von der Zeitspanne ab, bis die entstandene Elektronenlücke wieder aufgefüllt wird - sie ist kleiner als  $10^{-15}$  Sekunden - zum anderen von inelastischen Wechselwirkungen des Photoelektrons mit den Nachbaratomen, durch die es die Kohärenz mit der ausgehenden Welle verlieren und dann nicht mehr mit dieser interferieren kann. Mathematisch wird dies durch die von der Energie des Photoelektrons abhängige, mittlere freie Weglänge  $\lambda_j(k)$  des Photoelektrons und den Kernlochradius  $\Delta$  des Absorberatoms ausgedrückt, der näherungsweise dem Abstand zum nächsten Nachbarn entspricht [1].

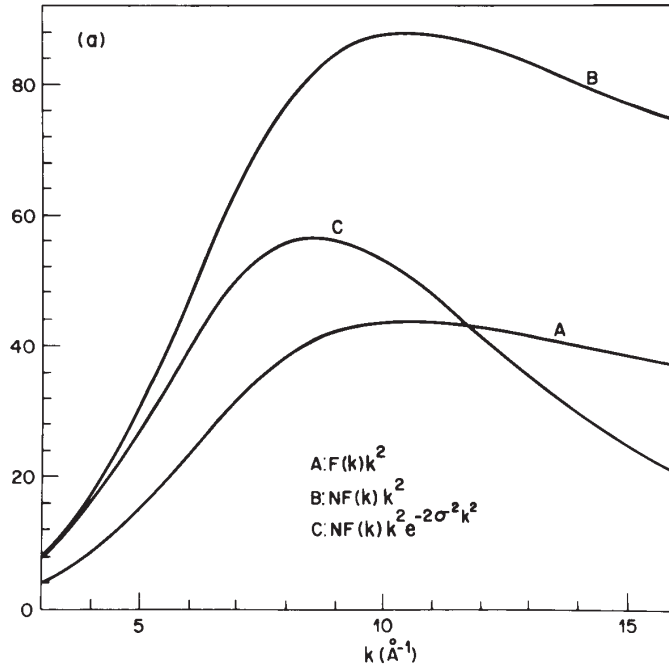
Der Parameter  $\Phi_{ij}^l(k)$  beschreibt die Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons. Sie setzt sich aus der Phasenverschiebung  $\varphi_i^l(k)$ , die die Welle durch das Coulomb-Potential des Absorberatoms erfährt, und der Summe der Phasenfunktionen aller Rückstreueratome  $\varphi_j(k)$  zusammen [26]:

$$\Phi_{ij}^l(k) = \varphi_i^l(k) + \sum_{j=1}^n \varphi_j(k) - l\pi. \quad (2.7)$$

Für K- und L(I)-Kanten gilt  $l = 1$ , bei L(II)- und L(III)- Kanten ist  $l = 2$  bzw.  $l = 0$ . Da die rückgestreute Photoelektronenwelle um den doppelten Absorber-Rückstreuer- Abstand  $r_j$  gegenüber der Ausgangswelle phasenverschoben ist, tritt schließlich noch der Term  $2kr_j$  auf. Den Einfluß einiger Parameter aus der EXAFS-Gleichung auf das EXAFS-Spektrum sollen die Abbildungen 2.3 und 2.4 verdeutlichen, die beide aus [11] entnommen sind. Schaubild A in Abbildung 2.3 zeigt die Rückstreumplitude eines einzelnen Rückstreuers gewichtet mit  $k^2$ , B dasselbe für N Rückstreuer. Bei C tritt noch der Unordnungsterm hinzu, der zu einer exponentiellen Dämpfung der Amplitude führt. In den beiden Schaubildern in Abbildung 2.4 werden die abstandsabhängigen Terme hinzugefügt, die Sinusfunktion ohne Phasenfunktion von Absorber und Rückstreuern in D und mit dieser Phasenverschiebung in E. Während die Frequenz der sinusförmigen Oszillation also proportional zum Abstand  $r_j$  ansteigt, nimmt die Amplitude der Oszillation mit dem Faktor  $1/r^2$  ab. Die Gesamtphasenfunktion  $\Phi_{ij}^l(k)$  ändert aufgrund ihrer Abhängigkeit von  $k$  nicht nur die Lage der Oszillation im  $k$ -Raum, sondern auch deren Frequenz.

Zur anschaulichen Interpretation der EXAFS-Funktion (Gleichung 2.6) führt man eine Fourier-Transformation von  $\chi(k)$  in den realen Raum durch. Es ergibt sich eine komplexe, radiale Verteilungsfunktion  $F(r)$ . Ihre Betragsfunktion, auch



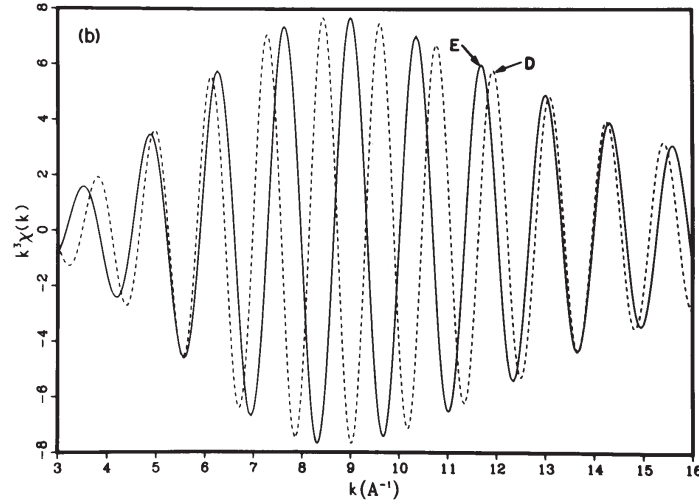


**Abbildung 2.3:** Einfluß einiger wichtiger Parameter der EXAFS- Gleichung auf das Spektrum: A:  $k^2 F_j(k)$ , B:  $N k^2 F_j(k)$ , C:  $N k^2 F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ .

Modulofunktion  $Mod(r)$  genannt, zeigt Maxima bei  $R_j = r_j - \alpha_j$ , die aufgrund der Phasenverschiebung durch das Potential des Absorberatoms um  $\alpha_j \approx 0,2 - 0,3 \text{ \AA}$  zu kleineren Abständen verschoben sind [10, 11]:

$$Mod(r) = \sqrt{Re^2[F(r)] + Im^2[F(r)]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot \omega(k) \cdot e^{2ikr} dk \quad (2.8)$$

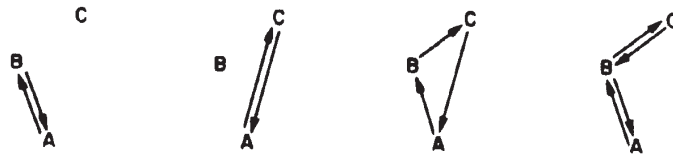
Da die EXAFS- Funktion nur in einem begrenzten Intervall  $k_{min}$  bis  $k_{max}$  fourier-transformiert wird, können in der Transformierten auch nicht- reelle Signale auftreten. Diese lassen sich jedoch durch eine Fensterfunktion  $\omega(k)$ , die die Wichtung der Punkte im zu transformierenden Bereich festlegt, stark dämpfen. Die Multiplikation der EXAFS- Funktion mit  $k^n$  ( $n = 1 - 3$ ) kompensiert das Abklingen der Oszillationen mit zunehmendem  $k$ -Wert, das durch den Verlauf der Rückstreuamplitude  $F_j(k)$  und den Faktor  $e^{-2k^2\sigma_j^2}$  verursacht wird. Nach Teo und Lee [31] wählt man für Rückstreuer mit Ordnungszahl  $Z > 57$   $n = 1$ ,  $n = 2$  für Elemente mit  $36 < Z < 57$  und  $n = 3$  für  $Z < 36$ . So erreicht man, daß die Oszillationen über den gesamten  $k$ -Bereich hinweg gleichmäßig gewichtet werden.



**Abbildung 2.4:** Einfluß der abstandsabhängigen Terme auf das Spektrum:  $D: Nk^2 F_j(k) \frac{\sin(2kr_j)}{r_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ ,  $E: Nk^2 F_j(k) \frac{\sin(2kr_j + \Phi_{ij}^1(k))}{r_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ .

Die theoretische EXAFS- Funktion nach Gleichung 2.6 beinhaltet verschiedene Vereinfachungen. Zunächst geht man davon aus, daß der Atomdurchmesser viel kleiner als die interatomaren Abstände ist (sogenannte *small atom approximation*) [32], so daß man die Krümmung von ausgehender und rückgestreuter sphärischer Welle vernachlässigen kann. Mit anderen Worten, man betrachtet die Photoelektronenwelle als ebene Welle (sogenannte *plane wave approximation*); dies trifft aber nur ab ca.  $4 \text{ \AA}^{-1}$  oberhalb der Kante zu. Schließlich werden nur Einfachstreuereignisse berücksichtigt. Das Photoelektron kann aber auch vor der Interferenz mit der Ausgangswelle mehrmals gestreut werden. Mehrfachstreuereignisse sind vor allem dann von Bedeutung, wenn benachbarte Rückstreueratome fast linear angeordnet sind (als *Vorwärtsstreuung* bezeichnet), d.h. für Winkel von  $150 - 180^\circ$  zwischen den Atomen [24, 25]. Abbildung 2.5 zeigt die in diesem Fall auftretenden Mehrfachstreuewege.

Durch Analyse der Vorwärtsstreuung kann der Bindungswinkel  $\angle (ABC)$  bestimmt werden. Mit Hilfe dieses Effektes kann es sogar möglich sein, ein auf der Verbindungslinie zwischen zwei anderen Atomen angeordnetes Wasserstoffatom zu detektieren [33]. Leistungsfähige Auswerteprogramme wie *EXCURVE* (Daresbury Laboratory, England) [34–38], *FEFF* (Universität Washington, Seatt-



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung der möglichen Streuwege unter Berücksichtigung von Mehrfachstreuungseffekten für einen Absorber A und zwei Rückstreuer B und C.

le) [39–41], oder *GNXAS* [42, 43] können sphärische Wellen und Mehrfachstreuungseffekte berücksichtigen. Dazu muß Gleichung 2.6 in geeigneter Weise modifiziert werden. Theoretische Ansätze (sogenannte *plane wave theory*) hierzu stammen von Lee und Pendry [25], Gurman, Binsted und Ross [35] sowie McKale et al. [44]. Da *GNXAS* Mehrfachstreuungseffekte auf der Basis von N-Körper- Verteilungsfunktionen berechnet, eignet sich dieses Programm besonders zur Beschreibung stark ungeordneter und solcher Systeme, in denen komplizierte Mehrfachstreuwege auftreten (z.B. Metallphthalocyanin- Komplexe) [45–47].

Durch Auswerten des EXAFS- Bereichs können Art, Abstand (bis 1 % Fehler) und mit geringerer Genauigkeit die jeweilige Anzahl der Rückstreueratome (10-30 % Fehler) bestimmt werden. Die Identifikation von Elementen, die im Periodensystem aufeinander folgen, ist wegen der nahezu gleichen Rückstreuamplitude nicht möglich. In diesem Fall müssen entweder zusätzliche Informationen einbezogen oder Modellsubstanzen verwendet werden.



# Kapitel 3

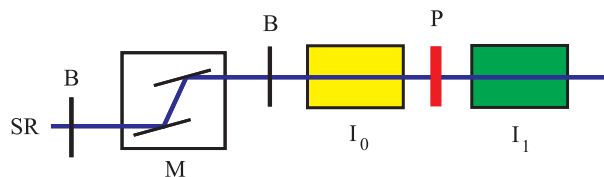
## Experimenteller Teil

### 3.1 EXAFS- Messungen in Transmission

#### 3.1.1 Meßplatz

Die EXAFS- Messungen der untersuchten Substanzen wurden an den Meßplätzen A1, E4 und X1 am HASYLAB<sup>a</sup> bei DESY<sup>b</sup> (Hamburg), an Meßplatz BM29 bei der ESRF<sup>c</sup> (Grenoble, Frankreich) sowie an den Meßplätzen 2-3 und 6-2 beim SSRL<sup>d</sup> (Stanford, USA) im Zeitraum von Mai 1998 bis Mai 2000 aufgenommen.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Strahlengang bei einer Messung in Transmissionsgeometrie:



**Abbildung 3.1:** Schematischer Strahlengang einer Transmissionsmessung (SR: Synchrotronstrahlung, B: Blenden, M: Doppelkristallmonochromator, P: Probe, I<sub>0</sub>, I<sub>1</sub>: Ionisationskammern).

<sup>a</sup> HAmburger SYnchrotronstrahlungs LABor

<sup>b</sup> Deutsches Elektronen SYnchrotron

<sup>c</sup> European Synchrotron Radiation Facility

<sup>d</sup> Stanford Synchrotron Radiation Laboratory

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn energiereiche Elektronen oder Positronen in den Ablenkmagneten eines Speicherringes oder in speziellen Magnetstrukturen - Wiggler und Undulatoren - im Ultrahochvakuum auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt werden. Die Strahlung besitzt eine hohe Intensität über einen weiten Spektralbereich, der vom Infraroten über das sichtbare Licht bis hin zur harten Röntgenstrahlung reicht (Energiebereich 1 eV bis 300 keV), ist stark fokussiert und in der Ebene des Speicherrings polarisiert. Die Meßbedingungen an den Forschungszentren sind vergleichbar, so betrug bei DESY die Energie der Positronen 4.4 GeV bei einem Anfangsstrom von 120 mA, während das SSRL den Speicherring mit 3 GeV bei einem Anfangsstrom von 100 mA betreibt.

Am Meßplatz durchläuft die Strahlung zunächst ein System von Eintrittsblenden, bevor sie in den Doppelkristallmonochromator eintritt. An den beiden ebenen Kristallen (meistens aus Silicium) wird der weiße Synchrotronstrahl nun monochromatisiert. Licht der gewünschten Wellenlänge  $\lambda_n$  (einschließlich höherer Ordnungen  $n\lambda_n$ ) wird gemäß der Braggschen Bedingung [48] ausgewählt,

$$n\lambda_n = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

wobei  $d_{hkl}$  der Netzebenenabstand und  $\theta$  der Bragg-Winkel ist. Der zweite Kristall sorgt dafür, daß der austretende Strahl wieder parallel zum einfallenden Strahl verläuft, und ermöglicht es gleichzeitig, Röntgenstrahlung der höher harmonischen Wellenlängen zu unterdrücken. Dies geschieht durch eine geringe Verkipfung des zweiten Kristalls, da die Winkeldivergenz der höheren Ordnungen geringer ist [1]. Der monochromatisierte Strahl durchläuft noch ein Austrittsblendensystem, dann die erste Ionisationskammer, in der die Ausgangsintensität  $I_0$  bestimmt wird, und darauf folgend die Probe. Der durch die Probe abgeschwächte Strahl der Intensität  $I_1$  wird schließlich in der zweiten Ionisationskammer registriert. Um die Energie der Absorptionskante exakt bestimmen zu können, wird der Strahl noch durch eine Referenzprobe (meistens eine Metallfolie des Absorberelements) und eine weitere Ionisationskammer geleitet.

Die Ionisationskammern werden abhängig von dem Energiebereich der Messung mit einem inerten Gas oder Gasmischungen aus Stickstoff und Edelgasen gespült. Die Mischung der Gase wird so gewählt, daß 10% der einfallenden Strahlung in der ersten Kammer und jeweils 90% der verbleibenden Strahlung in den weiteren Kammern absorbiert werden [49]. Eintretende Röntgenphotonen werden in den Ionisationskammern unter Anregung der Gasatome abgebremst. Im Endeffekt entstehen fast immer Ionenpaare [48]. Die im Picoampère- Bereich liegen-

den Ströme der Ionisationskammern werden mit Stromverstärkern verstärkt, in Spannungssignale konvertiert, in Frequenzen umgewandelt und als Zählraten registriert. Die Zählraten und die Motorschritte des Monochromators werden schließlich durch eine aufwendige Meßelektronik erfaßt und an den Meßrechner ausgegeben. Um Spektren guter Datenqualität zu erhalten, ist es notwendig, geeignete Einstellungen für die Schrittweite zwischen den Datenpunkten, die Meßdauer an einem Datenpunkt und die Wartezeit bis zum Beginn der Messung nach dem Anfahren eines neuen Energiewertes zu wählen. Weitere Informationen dazu und eine detaillierte Beschreibung der Meßeinrichtung finden sich in verschiedenen Doktorarbeiten dieses Arbeitskreises [50–53].

### 3.1.2 Probenpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Feststoffe als auch Lösungen untersucht. Feststoffe werden für XAFS- Messungen feingepulvert und zu einer Tablette von 1 - 1,3 cm Durchmesser gepreßt. Je nach Beschaffenheit der Probe muß noch ein Anteil einer Inertsubstanz, zumeist Polyethylenpulver oder Bornitrid, zugesetzt werden. Die benötigte Substanzmenge richtet sich nach der Konzentration des Absorberelementes und der Absorption der Probe und wird so gewählt, daß der optimale Absorptionsprung an der Kante von  $\mu d = 1,5$  erreicht wird. Die Tablette wird auf einem Probenhalter befestigt und direkt in den Strahl gebracht. Luftempfindliche Feststoffe werden unter Inertgasatmosphäre verarbeitet und in Polyethylenfolie luftdicht verschweißt.

Für Flüssigkeitsmessungen in Transmission kann auf eine schon bewährte Küvettentechnik [54] zurückgegriffen werden. Die Messingküvette, die zwei Fenster von je 13 mm Durchmesser besitzt und über Teflonschläuche befüllt wird, erlaubt es, auch luft- und hydrolyseempfindliche Proben zu untersuchen. Als gutes Fenstermaterial hat sich teflonbeschichtete Kaptonfolie (ein Polyethylenimin) erwiesen, da sie sowohl mechanische Festigkeit, Strahlungs- und Temperaturbeständigkeit, geringe Eigenabsorption der Strahlung als auch durch die Beschichtung chemische Beständigkeit aufweist. Die Schichtdicke der Probe kann durch Wahl verschiedener Zwischenstücke vor dem Befüllen und in einem engeren Bereich durch Änderung des Anpreßdruckes mit Hilfe eines Druckringes auch nach dem Befüllen variiert werden, um den Absorptionssprung zu optimieren. Die Küvette wird auf einen speziellen Probenhalter montiert in den Strahl eingebracht. Zum Beheizen der Küvette wurden zwei Kupferblöcke mit Bohrungen für Heizpatronen

verwendet; die Temperatur wurde mit Hilfe eines Eurotherm- Reglers konstant gehalten.

Ausführlich werden die verfügbaren Meßküvetten (auch für Fluoreszenzmes- sungen) und die Probenhalter in mehreren Doktorarbeiten dieses Arbeitskreises beschrieben [52, 55].

## **3.2 Ergänzende Meßmethoden**

### **3.2.1 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, die Anregungswellenlänge durch ein Interferenzfilter entfernt. Der Germanium- Detektor wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Detektorempfindlichkeit und der Arbeitsbereich des Filters begrenzten den Wellenzahlbereich auf 50 - 3200  $\text{cm}^{-1}$  (Stokes- Lini- en). Die Auflösung betrug 4  $\text{cm}^{-1}$ . Die festen Proben wurden gepreßt in einem Probenträger, die Flüssigkeiten in Glaskapillaren oder in Küvetten aus Quarzglas vermessen.



# Kapitel 4

## Datenanalyse

### 4.1 Konvertierung der Daten

Vor der eigentlichen Datenauswertung müssen zunächst durch systematische Fehler bedingte artifizielle Strukturen, hauptsächlich sogenannte „Kristall- Glitches“, die sich als scharfe Signale im Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  zeigen, korrigiert werden. Man paßt dazu von beiden Seiten her das Spektrum durch ein Polynom an und interpoliert die Meßwerte [1]. Hierfür wurde das Programm WINXAS von T. Ressler (Universität Hamburg, jetzt FHI Berlin) [56] benutzt.

Der erste Schritt bei der Datenanalyse besteht in der Umformung der Daten von den jeweiligen Meßplatzformaten auf den totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  nach Gleichung 2.1 für Transmissionsmessungen:

$$\mu(E)d = \ln \frac{I_0(E)}{I_1(E)} \quad (4.1)$$

Für Fluoreszenzmessungen gilt:

$$\mu(E)d \propto \frac{I_f(E)}{I_0(E)} \quad (4.2)$$

$I_0(E)$ ,  $I_1(E)$  und  $I_f(E)$  sind die dunkelstromkorrigierten Zählraten der Detektoren vor und nach der Probe sowie der Fluoreszenzstrahlung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Schritt mit dem Programm *EXRD* durchgeführt, das aus dem Auswertepaket von T.S. Ertel et al. stammt [54].

## 4.2 Korrektur der Kantenlage

Da in die EXAFS- Auswertung nur die Energiedifferenz relativ zur Absorptionskante eingeht, ist eine Bestimmung des Absolutwertes ihrer Lage nicht erforderlich. Will man jedoch die Nahkantenbereiche verschiedener Spektren vergleichen, so muß die Energie exakt kalibriert werden. Wenn der Absorber ein Metallatom ist, geschieht dies - wie bereits im experimentellen Teil erwähnt - durch das gleichzeitige Messen einer Metallfolie zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer.

Die relative Lage der Absorptionskante ( $E_0$ ) muß aber für die Normierung und die Umformung einer EXAFS- Funktion in den Impulsraum (siehe Abschnitt 4.4) bekannt sein. Sie wird entweder aus der Lage des letzten Wendepunktes von  $\mu(E)$  vor dem Absorptionsmaximum bestimmt oder aus dem gemeinsamen Schnittpunkt des experimentellen Spektrums und einer Reihe von Funktionen, die durch Multiplikation des experimentellen Spektrums mit normierten Gaussverteilungsfunktionen unterschiedlicher Halbwertsbreite [57] entstehen. Man bezeichnet diese Methode als die *Faltungsmethode*. Die so festgelegten Nullpunkte  $E_0$  der Photoelektronenenergieskala unterscheiden sich um einige eV von den wahren Ionisationsenergien. Bei den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Spektren wurde die Kantenenergie mit dem Programm EXRD nach der *Wendepunktmethode* bestimmt.

## 4.3 Korrektur der Gesamtabsorption

Die detektierte Gesamtabsorption enthält nicht nur den Anteil des Röntgenabsorptionseffektes, sondern auch die durch Absorptionskanten geringerer Energie, Comptonstreuung und weitere physikalische Effekte verursachte Grundabsorption [11]. Man entfernt diese Grundabsorption vor der Kante, indem man im Vorkantenbereich ein Victoreen- Polynom [14, 58, 59] anpaßt und dieses über den gesamten Datenbereich gemäß folgender Gleichung extrapoliert:

$$\mu_v(E) = A \cdot E^{-3} + B \cdot E^{-4} \quad (4.3)$$

Die Parameter A und B sind hier Konstanten, die bei der Anpassung des Polynoms festgelegt werden. Das so erhaltene Polynom wird dann von dem kantenlagekorrigierten, totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_k(E)$  subtrahiert. Man erhält dann

schließlich den „wahren“ Absorptionskoeffizienten  $\mu_{k,v}(E)$ :

$$\mu_{k,v}(E) = \mu_k(E) - \mu_v(E) \quad (4.4)$$

## 4.4 Untergrundkorrektur

Die Untergrundabsorption  $\mu_0(E)$  eines Atoms in der direkten Umgebung anderer Atome unterscheidet sich nach der Absorptionskante von der Absorption eines isolierten Atoms, weil die Orbitale des Absorbers mit denjenigen der rückstreuenden Atome zu Molekülorbitalen überlappen. Sie muß daher als Absorption des Zentralatoms in der elektronischen Umgebung der Nachbaratome, deren Rückstreuvermögen aber ausgeblendet wird, beschrieben werden und kann aus diesem Grunde nicht experimentell bestimmt werden. Da auch theoretische Berechnungen bis heute nur qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten erbringen [41], ist es in der EXAFS- Analyse Praxis, den geglätteten totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  als Untergrundfunktion  $\mu_0(E)$  einzusetzen, die dann durch geeignete Polynome approximiert wird [11].

Das Programm *AUTOBK* aus dem Programmpaket UWXAFS der Universität Washington (Seattle) [60] verwendet eine aus gleich großen Abschnitten zusammengesetzte kubische Spline- Funktion [61], deren Knotenpunkte zu einer stetigen Funktion verknüpft werden. Die Anzahl der Knotenpunkte sollte in etwa mit der Anzahl unabhängiger Datenpunkte im Bereich kleiner Abstandswerte  $r$  in der fouriertransformierten EXAFS- Funktion übereinstimmen. Dieser Bereich richtet sich danach, ab wann Signale im Spektrum auftreten, die realen Rückstreuern zugeordnet werden können. Die Zahl der unabhängigen Datenpunkte  $N_{bkg}$  im Intervall  $0 \leq r \leq R_{bkg}$  ist wie folgt definiert [62]:

$$N_{bkg} = 1 + \frac{2 \cdot \Delta k \cdot R_{bkg}}{\pi} \quad (4.5)$$

wobei  $\Delta k$  den  $k$ -Bereich des Spektrums und  $R_{bkg}$  die obere Grenze des Datenbereichs für die Untergrundkorrektur darstellen. Die Anpassung der Spline- Funktion erfolgt über den Levenberg-Marquardt- Algorithmus [63] mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (sog. *Least-Squares*- Methode).

Die auf diese Weise erhaltene Untergrundfunktion darf weder linear verlaufen, noch den Oszillationen zu sehr folgen. Im ersten Fall treten in der in den realen Raum fouriertransformierten Funktion bei Abständen zwischen 0 Å und

1 Å oft Signale auf (sog. *Prepeaks*), die keinem Rückstreuer zuzuordnen sind. Im letzteren Fall dämpft man die Feinstruktur mit der Folge, daß die Amplitude der Signale verringert wird. Bei dem verwendeten Programm wird die Optimierung der Untergrundfunktion erreicht, indem die nicht- strukturellen Beiträge zur Modulofunktion unterhalb von  $R_{bkg}$  minimiert werden. Die obere Grenze  $R_{bkg}$  sollte so gewählt werden, daß sie am linken Fußpunkt des Signals des ersten Rückstreuers liegt. So gehen keine Strukturinformationen verloren, und das Gebiet, in dem der Untergrund approximiert wird, ist so groß wie möglich. Der Untergrund wird somit als derjenige Teil der Absorption definiert, in dem die Beiträge zur Modulofunktion bei geringem Abstand zum Absorber überwiegen.

Die normierte, experimentelle EXAFS- Funktion wird aus dem totalen, kantelage- und victoreenkorrigierten Absorptionskoeffizienten  $\mu_{k,v}(E)$  erhalten, indem man zuerst den Untergrund abzieht und auf diesen normiert gemäß Gleichung 2.4. In AUTOBK wird für die Normierung jedoch ein konstanter, energienunabhängiger Parameter  $\Delta\mu_0(E_0)$ , der Sprung in der Absorption an der jeweiligen Kante, eingesetzt:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (4.6)$$

Dies erfolgt aufgrund der Überlegung, daß die Energieabhängigkeit des Untergrundes durch die energieabhängige Empfindlichkeit der Detektoren kompensiert wird. Die Konstante wird durch Vergleich des Wertes extrapolierter, angepaßter Funktionen vor und nach der Kante bei der Absorptionsenergie  $E_0$  bestimmt. Die gemessene Vorkantenabsorption wird dabei durch eine Gerade angepaßt, die Untergrundfunktion  $\mu_0(E)$  durch ein quadratisches Polynom [60].

Als letzter Schritt der Datenreduktion wird nun noch, wie bereits im theoretischen Teil beschrieben, die energieabhängige EXAFS- Funktion  $\chi(E)$  nach Gleichung 2.5 in den Impulsraum zu  $\chi(k)$  umgerechnet. Als Energie  $E_0$  an der Absorptionskante wird dabei der nach Abschnitt 4.2 bestimmte Wert eingesetzt.

## 4.5 Interpretation der Spektren

Es gibt verschiedene Wege, um Strukturinformationen aus der experimentellen EXAFS- Funktion zu gewinnen. Historisch als erste Methode wurde die Fouriertransformation der  $\chi(k)$ - Funktion angewandt, die auch zur Etablierung der

EXAFS- Spektroskopie als Standardmethode beitrug [8]. Man erhält eine modifizierte radiale Verteilungsfunktion, deren Maxima einzelnen Rückstreuern zugeordnet werden. Diese Vorgehensweise eignet sich aber nur für Systeme mit wohldefinierten, separierten Signalen. In komplizierteren Fällen muß die experimentelle Funktion durch Variation der Strukturparameter der verschiedenen Koordinationsschalen aus einem Ausgangsmodell mit einer komplexen, theoretischen Funktion beschrieben werden (sog. *Curve-Fitting*) [1, 11]. Dabei greift man entweder auf theoretisch berechnete oder aus dem Spektrum einer Modellverbindung ausgelesene Amplituden- und Phasenfunktionen zurück.

Experimentell bestimmte Amplituden- und Phasenfunktionen sind zwar genauer, oftmals stehen jedoch keine geeigneten Modellverbindungen zur Verfügung, so daß die Verwendung theoretischer Daten unausweichlich ist. Die gegenwärtig besten Berechnungen beruhen auf der *Curved-Wave*- Theorie (siehe Abschnitt 2.3) [44, 64]. Diese Funktionen wurden in der vorliegenden Arbeit bei der Simulation der experimentellen Spektren benutzt. Meistens wird die Anpassung über *Least-Squares*- Methoden iterativ optimiert. Details zu den genannten und weiteren Auswerteverfahren sowie die Abhängigkeiten der Strukturparameter untereinander werden in [11] und [1] ausführlich beschrieben.

Da ein EXAFS- Spektrum ein eindimensionales Abbild eines dreidimensionalen Objekts darstellt, hat man bei der Auswertung eines solchen Spektrums stets ein unterbestimmtes System vorliegen. Es gibt folglich mehr als ein Modell, das vom mathematischen Standpunkt aus gesehen eine gute Anpassung ergibt. Daher ist es von großer Bedeutung, chemische Basisdaten und alle zugänglichen Informationen aus anderen Experimenten zu nutzen, um ein sinnvolles Ausgangsmodell aufzustellen und die Zahl der zu variierenden Parameter zu begrenzen. Bei Metallkomplexen zum Beispiel kann die Koordinationszahl der direkten Nachbaratome des Zentralatoms auf die bekannten Werte gesetzt und während der Iterationen konstant gehalten werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den iterierten Parameter Schranken zu setzen, innerhalb derer sie frei variiert werden dürfen. Dies ist mit den modernen Auswerteprogrammen möglich. Entscheidendes Kriterium für die zulässige Zahl der bei einer Iteration variierbaren Parameter ist die Anzahl der unabhängigen Parameter eines Spektrums, die natürlich nicht der Gesamtzahl der für das Spektrum gemessenen Punkte entspricht [62, 65]. Sie ergibt sich aus den Datenbereichen im Impulsraum  $\Delta k$  und  $\Delta r$  im realen Raum gemäß folgender Formel:

$$N_{idp} = \frac{2 \cdot \Delta k \cdot \Delta r}{\pi} + 2 \quad (4.7)$$

Dabei umfassen  $\Delta k$  und  $\Delta r$  diejenigen Bereiche des Spektrums, welche die für EXAFS relevante Information enthalten. Der Quotient aus  $N_{idp}$  und der Zahl der Iterationsparameter  $P$  gibt ein Maß für die Bestimmtheit des Systems und muß größer als eins, bzw. die Zahl der Freiheitsgrade  $\nu = N_{idp} - P$  einer Anpassung muß größer als null [66] sein. Das bedeutet, die Anzahl der unabhängigen Datenpunkte muß größer sein als die Zahl der Unbekannten. Es existieren in der EXAFS-Literatur viele Publikationen, in denen die Daten überinterpretiert worden sind, weil die Autoren zu viele Parameter bei ihren Anpassungen iteriert haben. Man sollte daher stets darauf bedacht sein, die Zahl der variierten Parameter, also die Anzahl an Koordinationsschalen, so klein wie möglich zu halten.

Einige der Parameter, die bei der Anpassung iteriert werden, sind miteinander gekoppelt, nämlich einerseits die Koordinationszahl  $N$ , der dem Faktor  $S_{0,i}^2(k)$  in Gleichung 2.6 entsprechende amplitudenreduzierende Faktor  $AFAC$  - der aber in den meisten Fällen konstant bei 0,8 gehalten wird - und der Debye-Waller-Faktor  $\sigma$ , andererseits der Abstand  $r$  zwischen Absorber und Rückstreuerschale und die Energieverschiebung  $\Delta E_0$ . Dies muß bei der Auswahl der Parameter für die Iteration berücksichtigt werden. Insbesondere bei Mehrschalenanpassungen sollte ein Modell gewählt werden, das für die Koordinationszahlen geeignete Startwerte enthält, die bei der Iteration festgehalten werden können.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie dicht beieinander liegende Abstände nicht vollständig aufgelöst werden können. Bei Annahme vieler verschiedener Rückstreuerschalen eines Elementtypes würden zu viele Unbekannte in die Iteration Eingang finden. Dann müssen die nahe beieinander liegenden Abstände zu einer gemeinsamen Schale mit einem mittleren Abstand zum Absorber zusammengefaßt werden [53]. Liegen dagegen unterschiedliche Rückstreuertypen bei nahezu gleichem Abstand vor, so überwiegt der Effekt des Elements mit höherer Ordnungszahl. Dieser Effekt kann so stark ausgeprägt sein, daß die Berücksichtigung des schwächeren Rückstreuers die Anpassung nicht mehr verbessert. Wenn sich umgekehrt die Ordnungszahlen nur wenig unterscheiden, so ist man ebenfalls gezwungen, gemeinsame Schalen mit mittlerem Abstand zum Absorber zu definieren.

Um das Abklingen der Feinstrukturosillationen bei großen  $k$ -Werten zu kompensieren, wurden die normierten  $\chi(k)$ -Funktionen in der vorliegenden Arbeit entsprechend der Vorschrift von Teo und Lee [31] mit  $k^3$  gewichtet. Die Simulation der experimentellen Funktionen im  $k$ -Raum wurde auf der Basis des Formalismus der Einfachstreuung von gekrümmten Photoelektronenwellen mit dem Programm EXCURV92 (Daresbury Laboratory, England) [34–38] durchgeführt. Für jede Koordinationsschale wurden der Abstand  $r$  zwischen den Zentralatomen und den Rückstreuatomen, die Zahl  $N$  der Rückstreuatome, der Debye-Waller-Faktor  $\sigma$  und eine für alle Schalen einheitliche Energieverschiebung  $\Delta E_0$  angepaßt, die Ungenauigkeiten in der Theorie kompensiert. Dabei erfolgt die Simulation mittels der Methode der nicht-linearen Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate [67].

Die Qualität der Anpassung wird durch den *R-Faktor* [38] bewertet, der die Abweichung des simulierten von dem experimentellen Spektrum angibt. Eine hinzugefügte Koordinationsschale ist dann signifikant, wenn sich der R-Faktor um mindestens 10% verbessert. Es existieren auch statistische Tests, die die Signifikanz neuer Schalen bewerten [68, 69], aber noch umstritten sind. Verbesserungen der Tests im Rahmen der Aktivitäten der *International XAFS-Society* sind zur Zeit in Arbeit [70]. Mit dem Programm EXCURV92 kann zur Berechnung der Potential- und Phasenfunktionen anstatt der XALPHA- die von Barth- [71] bzw. Hedin-Lundquist- Methodik [72] angewandt werden, die sich aber nur für einfache Systeme eignet.





# Kapitel 5

## Die Grundlagen der Atomtransfer- Radikalpolymerisation

### 5.1 Allgemeines

Die radikalische Polymerisation hat sich in den letzten Jahren wieder zu einem wichtigen Forschungsgebiet entwickelt, da ihre schon lange bekannten Vorzüge, eine riesige Anzahl von Monomeren, die unter relativ einfachen Reaktionsbedingungen zu einer praktisch unbegrenzten Menge verschiedener Polymere kopolymerisiert werden können, heute durch die neuen Möglichkeiten der *kontrollierten* Reaktionsführung erweitert werden. Es handelt sich zwar um keine „lebende“ Polymerisation, denn es gelingt nicht, Kettenabbruchschritte vollständig zu unterdrücken, aber ihr Anteil kann stark eingeschränkt werden, indem die Konzentration an Radikalen sehr gering gehalten wird. Dadurch sind Polymere mit exakt definiertem Molekulargewicht, geringer Polydispersität sowie neuartiger Zusammensetzung, Aufbau und Funktionalität synthetisierbar [73]. So wird die Radikalpolymerisation nicht nur im Hochschullabor, sondern auch in der Industrie immer mehr zur Methode der Wahl, wenn wohldefinierte Polymere hergestellt werden sollen.

Viele neue Systeme für die kontrollierte Reaktionsführung sind entdeckt, und auch das theoretische Verständnis dieser Reaktionen ist weiterentwickelt worden. Man hat quantitative Bestimmungen der Konzentration der beteiligten Spezies, der Kinetik und der Gleichgewichtslage durchgeführt. Viele wissenschaftliche

Disziplinen haben Anteil an dieser Forschung, von der Theoretischen und Physikalischen Chemie, metallorganischen Koordinationschemie, makromolekularen Synthese und Charakterisierung bis hin zur Materialwissenschaft. Dieses breite wissenschaftliche Spektrum sollte es letztlich ermöglichen, Struktur- Eigenschaftsbeziehungen abzuleiten, auf deren Grundlage gezielt neue Werkstoffe für bestimmte Anwendungen hergestellt werden können. Eine gute Übersicht zu diesem Forschungsgebiet bieten die beiden von K. Matyjaszewski herausgegebenen Symposiumsbücher der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft [74, 75].

Den kontrollierten radikalischen Polymerisationen liegt das Prinzip der Gleichgewichtsbildung zwischen wachsenden, freien Radikalen und unterschiedlichen Arten von sogenannten „schlafenden“, also inaktiven Spezies zugrunde. Dabei existieren verschiedene Ansätze, die Reaktion durch Unterdrücken der Kettenabbruchsschritte und quantitative Initiierung zu kontrollieren [74]. Man kann diese Ansätze nach Mechanismus und Chemie des Gleichgewichts- und Austauschprozesses oder nach der Struktur der schlafenden Spezies einstufen. Einige dieser Wege verlaufen über katalysierte Reaktionsschritte, andere benötigen keinen Katalysator. Gegenwärtig scheinen drei Methoden am aussichtsreichsten zu sein: die Polymerisation über stabile, freie Radikale, insbesondere nitroxid- vermittelt (*NMP*<sup>a</sup> genannt) [76], die metallkatalysierte Atomtransfer- Radikalpolymerisation (*ATRP*<sup>b</sup>) [77, 78] und solche Systeme, bei denen die Radikalfunktion reversibel unter Fragmentierung übertragen wird (als *RAFT*<sup>c</sup> [79, 80] oder *CCT*<sup>d</sup> [81, 82] bezeichnet).

Der wohl wichtigste Unterschied zwischen der konventionellen und der kontrollierten radikalischen Polymerisation liegt in der Lebensdauer einer wachsenden Kette. Diese beträgt in konventionellen Systemen einige Sekunden, und es ist in dieser Zeit nicht möglich, in das Reaktionsgeschehen einzugreifen, um z.B. funktionelle Gruppen oder das Monomer zu variieren. Bei der kontrollierten Reaktionsführung dagegen dauert das Kettenwachstum mehrere Stunden, während denen Makromoleküle maßgeschneidert werden können. Eine so lange Lebensdauer erfordert niedrige Konzentrationen an Radikalen, um Kettenabbruchsschritte zu vermeiden, aber auch eine ausreichend hohe Konzentration wachsender Ketten. Man kann dies erreichen, wenn sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen

---

<sup>a</sup> Nitroxide Mediated Polymerization

<sup>b</sup> Atom Transfer Radical Polymerization

<sup>c</sup> Reversible Addition Fragmentation Transfer

<sup>d</sup> Catalytic Chain Transfer

aktiven Radikalen und schlafenden Spezies einstellt und diese schnell untereinander austauschen [75]. Da die meisten Ketten im schlafenden Zustand sind und die Radikalkonzentration niedrig bleibt, ist es dann auch möglich, alle Ketten annähernd gleichzeitig zu starten und während der Reaktion die Anzahl wachsender Ketten nahezu konstant zu halten. Man kann die Ketten dadurch in verschiedene Richtungen anwachsen lassen unter Bildung von Dendrimeren, Block- Kopolymeren oder Polymeren mit bestimmten funktionellen Endgruppen.

Der entscheidende Parameter für den Austauschprozeß ist die Menge an Monomeren, die zu den wachsenden Ketten hinzugegeben wird. Fügt man weniger als die zur Kettenanzahl äquimolare Menge an Monomeren hinzu, so erhält man Polymere des gewünschten Molekulargewichts mit niedriger Polydispersität. Ist die zugegebene Menge sehr hoch, im Extremfall sogar höher als der gewünschte Polymerisationsgrad, so läßt sich die Reaktion nicht gut kontrollieren, sie gleicht dann eher einer konventionellen, thermisch oder redox- initiierten Polymerisation.

Kettenabbruchschritte treten bei jeder Art radikalischer Polymerisation auf. In erster Näherung hängt der Anteil abgebrochener Ketten nur von der Reaktionsgeschwindigkeit und damit von der Konzentration wachsender Radikale ab. Das Verhältnis des Anteils abgebrochener Ketten zur Summe der aktiven und schlafenden Ketten kann sich aber zwischen konventioneller und kontrollierter Polymerisation stark unterscheiden. Bei kontrollierten Systemen kann der Anteil abgebrochener Ketten sehr gering sein, üblicherweise weniger als 10%. Diesen Wert zu kennen ist sehr wichtig, weil die entsprechenden Ketten nicht funktionalisiert oder blockkopolymerisiert werden können. Die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenabbruchs liegen sehr hoch, sind häufig sogar diffusionskontrolliert ( $k_t > 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ ). Sie nehmen mit ansteigender Kettenlänge und zunehmender Viskosität des Reaktionsmediums ab [83].

Es gab Versuche, die Geschwindigkeitskonstanten weiter zu verringern, entweder durch Komplexieren der Radikale [84] oder Durchführung der Reaktion in den Hohlräumen von Zeolithen [85, 86]. Dabei wurden bisher aber stets schlecht einstellbare Molekulargewichte und hohe Polydispersitäten infolge langsamer Initiierung und Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit durch sterische oder elektronische Effekte in der Umgebung der wachsenden Ketten [75] erhalten.

## 5.2 Die Atomtransfer- Radikalpolymerisation

Verglichen mit den anderen im vorigen Abschnitt erwähnten Methoden der kontrollierten, radikalischen Polymerisation bietet die ATRP einige Vorzüge, die sie zur interessantesten Entwicklung der letzten Jahre auf diesem Gebiet und zur vielversprechendsten Methode zur Herstellung neuer Werkstoffe und zur Verbesserung der Eigenschaften bekannter Stoffe machen. An erster Stelle ist hier die Vielfalt an Monomeren zu nennen, die mittels der ATRP zu Makromolekülen umgesetzt werden können [73]. Darüberhinaus kann der eingesetzte Initiator chemisch besser variiert werden als bei der NMP. Wie bei der NMP ist es möglich, Polydispersität (das Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichtes zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes  $M_w/M_n$ ) und Struktur der Polymere über einen weiten Bereich zu kontrollieren [77, 78].

Die Reaktion wird bei Temperaturen von  $90 - 130^\circ\text{C}$ , abhängig von eingesetztem Monomer und Katalysator, durchgeführt. Im entscheidenden Schritt dieses Polymerisationstyps abstrahiert ein in katalytischen Mengen vorliegender Übergangsmetallkomplex reversibel ein Halogenatom X (Br, Cl) aus einer Organohalogenbindung unter Bildung eines organischen Radikals, das dazu befähigt ist, an Moleküle mit aktivierten Doppelbindungen zu addieren [87]. Dadurch wird im Initiationsschritt der Starter aktiviert und beginnt, Monomere anzulagern. Das Gleichgewicht der Initiationsreaktion liegt stark auf der Seite der schlafenden Spezies, daher bleibt die Konzentration der freien Radikale stets sehr gering. Die Bildung eines Radikals alleine würde zu einem unkontrollierten Prozess führen, aber die Startreaktion ist reversibel, so daß die schlafende Spezies wieder gebildet werden kann. Im Wachstumsschritt werden diese bereits gewachsenen Moleküle vom schlafenden in den aktiven Zustand befördert und lagern weitere Monomere an.

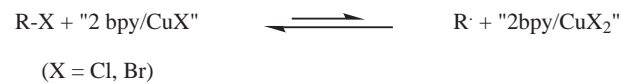
Wie lang die Ketten werden, kann durch die Menge an zugesetzten Monomeren gesteuert werden: die Reaktion läuft, bis alle Monomere verbraucht worden sind, und startet erneut bei Zugabe weiterer Monomere, wenn die Konzentration an Radikalen niedrig genug liegt. Der Metallkatalysator bildet einen Halogenkomplex, wobei das Metallatom um eine Stufe höherwertig vorliegt als zuvor. Mögliche Nebenreaktionen wie z.B. Kettenabbruchschritte sind wegen der geringen Konzentration aktiver Spezies vernachlässigbar.

Alternativ zu Metallhalogeniden werden als Metallquelle gelegentlich auch Salze der Trifluorsulfonsäure verwendet. Da Brom ein relativ schweres Element

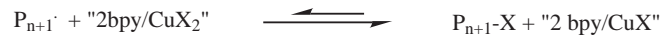
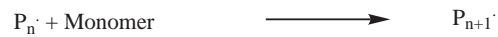
ist und daher ein starkes Rückstreuvermögen besitzt, wurde für die EXAFS-Untersuchungen jedoch nur Kupferbromid eingesetzt.

Die grundlegenden Schritte der ATRP, Start, Kettenwachstum und Kettenabbruch zeigt die Abbildung 5.1 schematisch für einen Kupfer-Bipyridin- Komplex.

**Start:**



**Kettenwachstum:**



**Kettenabbruch:**



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der bei der Atomtransfer- Radikalpolymerisation postulierten Reaktionsschritte für einen Kupfer-Bipyridin- Katalysator.

Der eingesetzte Katalysator muß noch weitere Kriterien erfüllen:

- Existenz zweier stabiler Oxidationsstufen, zwischen denen unter den Reaktionsbedingungen ein Übergang möglich ist
- geringer sterischer Anspruch, damit der Angriff an der schlafenden Spezies nicht behindert wird
- gute Löslichkeit der deaktivierenden Spezies (also des halogenierten Komplexes).

Diese Eigenschaften werden sowohl durch das Metallatom wie auch durch den Liganden bestimmt. Wie sich gezeigt hat, geben Kupfer-Amin- Komplexkatalysatoren die besten Polymerausbeuten in der ATRP [77, 88]. Es sind auch andere Übergangsmetalle mit unterschiedlichen Liganden getestet worden, z. B. Ru [89], Fe [90–92], Ni [93, 94], Pd [95] und Rh [96]. Ob aber alle diese Systeme über freie Radikale polymerisieren oder andere Mechanismen beteiligt sind, ist unsicher [87]. Für die kupferkatalysierte ATRP wurden schon verschiedenste Liganden und Gegenionen eingesetzt. Mit Kupferhalogeniden und -pseudohalogeniden gestartete Reaktionen scheinen dabei langsamer abzulaufen als mit Carboxylaten, Triflaten oder Hexafluorophosphaten, die schwächer an das Metallatom koordinieren [97–99].

Die Aktivität des Katalysators hängt stark von der Art des Liganden ab, der die Koordinationssphäre um das Metallatom bestimmt. Die besten Ergebnisse liefern mehrzählige Aminliganden [100, 101], etwa N,N,N',N'',N'''- Pentamethyldiethylentriamin, mit dem bessere Ausbeuten erhalten werden als mit Ethylendiamin oder Bipyridin. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Löslichkeit des Katalysators in der Reaktionsmischung. Zumeist wird die ATRP in Lösung des Monomers ausgeführt, somit in einer organischen Substanz. Da sich beispielsweise Bipyridin in organischen Lösungsmitteln schlecht löst, verwendet man mit aliphatischen Seitenketten modifizierte Systeme, etwa 4,4'- Bis(5-nonyl)-2,2'- bipyridin (dNbpy). Man erhält auf diese Weise signifikant niedrigere Polydispersitäten als mit dem unsubstituierten Ligand [74, 77]. Ein ähnlicher Effekt wurde für alkyl- und arylsubstituierte Phenanthroline und Pyridinimine gefunden [102, 103].

Der Ligand hat in doppelter Hinsicht Einfluß auf die Wirksamkeit des Katalysators: zum einen regelt er die Konzentration an Radikalen und die Reaktionsgeschwindigkeit durch Löslichkeitseffekte, aber auch die Lage des Gleichgewichts,

wenn er eine der beiden Oxidationsstufen des Metallkomplexes stärker stabilisiert als die andere. Dies kann durch Änderung der Nucleophilität des Liganden, Rückbindungseffekte, Charge-Transfer- Wechselwirkungen oder Änderung der Komplexkonfiguration geschehen [101]. So wurde berichtet, daß elektronenziehende Gruppen an einem Bipyridinliganden die Gleichgewichtskonstanten verringern und höhere Oxidationsstufen von Metallkomplexen destabilisieren [74]. Im Fall der Kupferkomplexe tritt ein Gleichgewicht zwischen einer Cu(I) und einer Cu(II)- Spezies auf. Die relative Stabilität der beiden Spezies und damit die Stärke der Kupfer-Halogen- Bindung wird durch eine Mischung aus elektronischen und sterischen Parametern bestimmt. Auch der Typ des Halogenatoms beeinflußt die Lage des Gleichgewichts.

Die ATRP stellt somit eine wohletablierte Methode dar. Ihr exakter Reaktionsmechanismus ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Verbesserungen und neue Entwicklungen werden immer noch auf empirischen Wege gefunden. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig, die Struktur der katalytischen Spezies und den zugrundeliegenden Mechanismus aufzuklären. Im Reaktionsschema treten zwar einige paramagnetische Spezies auf, die Radikale und die Cu(II)- Komplexe, mit der Elektronenspinresonanz (ESR) kann aber wegen der geringen Radikalkonzentration nur die Cu(II)- Verbindung beobachtet werden. ESR- Messungen an polymerisierenden Mischungen aus CuBr, dNbpy und Starter in Styrol und Methylacrylat zeigen das Vorliegen eines trigonal- biypramidalen Komplexes [104]. Mit der konventionellen Röntgenbeugung ist es nur möglich, isolierte Spezies im festen Zustand zu untersuchen, zur strukturellen Charakterisierung der in Lösung unter ATRP- typischen Bedingungen auftretenden Spezies muß die EXAFS- Spektroskopie angewandt werden. Sie kann aufgrund des großen Zeitfensters (eine Messung dauert etwa 20 Minuten) nicht den katalytischen Schritt direkt erfassen, macht es jedoch möglich, den postulierten Mechanismus zu überprüfen.

Um solche Strukturinformationen zu erhalten, wurden in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. K. Matyjaszewski von der Universität Pittsburgh (USA) und Dr. G. Kickelbick von der Technischen Universität Wien EXAFS- Untersuchungen an in der ATRP verwendeten Kupferkomplexen mit verschiedenen Liganden und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zwischen Metallverbindung und Ligand durchgeführt.

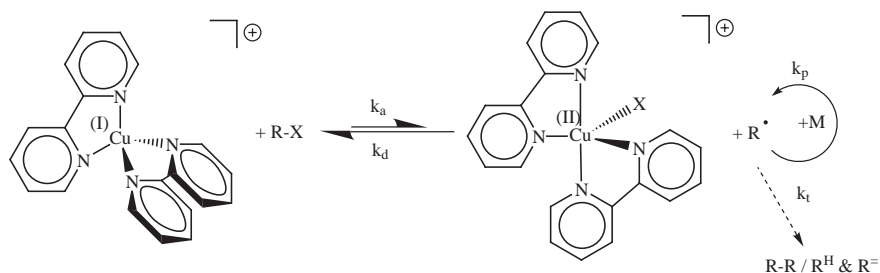




# Kapitel 6

## Der Ligand Bipyridin

Für dieses wohl am häufigsten und intensivsten untersuchte System wurde folgender katalytischer Mechanismus, basierend auf den typischen kristallographischen Strukturen von Cu(I)- und Cu(II)- Komplexen mit Bipyridin- Liganden, vorgeschlagen [78, 105]:



**Abbildung 6.1:** Auf Grundlage typischer kristallographischer Strukturen vorgeschlagener Mechanismus für den katalytischen Aktivierungsschritt eines Kupfer-Bipyridin-Katalysators in Lösung.

Der tetraedrische Cu(I)- Komplex abstrahiert demnach ein Halogenatom von dem Startermolekül (oft ein Alkylhalogenid) oder von einem Makromolekül, wobei das Kupferion seine Oxidationsstufe um eins erhöht und der Komplex eine trigonal-bipyramidale Konfiguration annimmt. Die Struktur des Gegenions blieb dabei aber unklar, ebenso dessen Einfluß auf die Reaktion. Es gab bisher auch keinen direkten Beweis für das Vorliegen dieser Strukturen in Lösung. Die in der Praxis getesteten Verhältnisse CuX/bpy sind unterschiedlich: am Anfang der ATRP-Entwicklung wurde ein molares Verhältnis von 1:3 eingesetzt [106, 107], das auch

heute noch angewandt wird [108]. Man nimmt aber heute an, daß das kinetisch optimale molare Verhältnis zwischen 1:1 und 1:2 liegt, abhängig von Monomer und Gegenion [78,99]. Ob dieses Verhältnis auch den Reaktionsmechanismus beeinflusst, ist ebenfalls noch unsicher.

Röntgenstrukturdaten von Komplexen aus Cu(I)- Halogeniden und zweizähligen Liganden wie Bipyridin zeigen, daß (wie aufgrund der  $d^{10}$ - Elektronenkonfiguration von Cu(I) erwartet) bei 1:2- molaren Mischungen typischerweise Cu(I)- Kationen mit tetraedrischer Umgebung der Form  $[(bpy)_2Cu]^+$  im Feststoff vorliegen, die von unterschiedlichen Gegenionen wie  $[ClO_4]^-$  [109],  $Br^-$  oder  $[PF_6]^-$  [105] begleitet werden. Setzt man äquimolare Mengen an Kupferhalogenid und Ligand ein, so ergeben sich entweder dimere, halogenverbrückte Spezies (X = Br, I) oder für X = Cl ein verzerrt tetraedrisches Kation mit einem  $[CuCl_2]^-$ -Gegenion [110]. All diese Spezies können potentiell in der Reaktionsmischung auftreten, je nach Solvent, Temperatur und Konzentration mit unterschiedlichem Anteil. Für die entsprechenden Cu(II)- Komplexe findet man in der Literatur häufig den Strukturtyp von trigonal- bipyramidal koordiniertem Cu(II)- Kation  $[(bpy)_2CuX]^+$  mit X = Br, Cl, oder I [111–114] und einer Vielzahl verschiedener Anionen, etwa  $[BF_4]^-$  [115],  $Br^-$  [116],  $[PF_6]^-$  [117,118], oder  $[ClO_4]^-$  [118]. Man kann also als Strukturmodell der deaktivierenden Cu(II)- Spezies ein trigonal-bipyramidales Kation annehmen.

Für die Gegenionen sind mehrere Strukturen denkbar: entweder ein freies Halogenidion oder verschiedene von Halogenatomen koordinierte Cuprationen sind am wahrscheinlichsten. Röntgenstrukturdaten existieren für folgende Cu(I)- Anionen:  $[CuBr_2]^-$  [119–122],  $[CuBr_3]^{2-}$  [123,124],  $[Cu_2Br_4]^{2-}$  [125] und  $[Cu_3Br_5]^{2-}$  [126]. Röntgenographisch charakterisiert sind die Cu(II)- Anionen  $[CuBr_4]^{2-}$  [124, 127–129],  $[Cu_2Br_6]^{2-}$  [130,131] und  $[Cu_2Br_9]^{5-}$  [132]. Darüberhinaus gibt es eine EXAFS- spektroskopische Untersuchung von Mischungen aus  $CuBr_2$  und LiBr in Acetonitril, bei der Cu(II)-Br- Anionen gefunden worden sind [133]. Die erwähnten Cu(I)- Spezies können beim Vermischen von Kupferhalogenid und Ligand entstehen, die Cu(II)- Anionen können auftreten, wenn sich das katalytische Gleichgewicht der ATRP nach Zugabe des Polymerisationsstarters einstellt.

## 6.1 Standardverbindungen

Um geeignete Modellsubstanzen für die Simulation der unbekannt Strukturen in Lösung zu haben und die Signifikanz der EXAFS- Spektroskopie für die ATRP- Systeme zu prüfen, wurden einige im vorigen Abschnitt erwähnte Verbindungen bekannter Struktur mit EXAFS an der Cu-K- Kante (8980.5 eV) und der Br-K- Kante (13474.0 eV) untersucht und die erhaltenen Daten mit den Röntgenstrukturdaten verglichen. Folgende Systeme wurden untersucht:

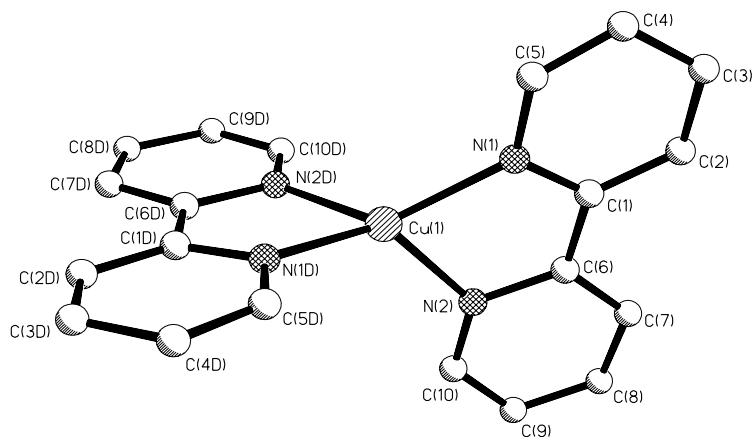
### Feststoffe

- $[(\text{bpy})_2\text{Cu}]^+ [\text{ClO}_4]^-$  (tetraedrischer Cu(I)- Komplex) [109]
- $[(\text{bpy})_2\text{CuBr}]^+ [\text{BF}_4]^-$  (trigonal- bipyramidaler Cu(II)- Komplex) [115]
- $[\text{CuBr}(\text{bpy})]_2$  (verbrückter Cu(I)- Komplex) [110]
- $[\text{N}(\text{n-butyl})_4]^+ [\text{CuBr}_2]^-$  [119]

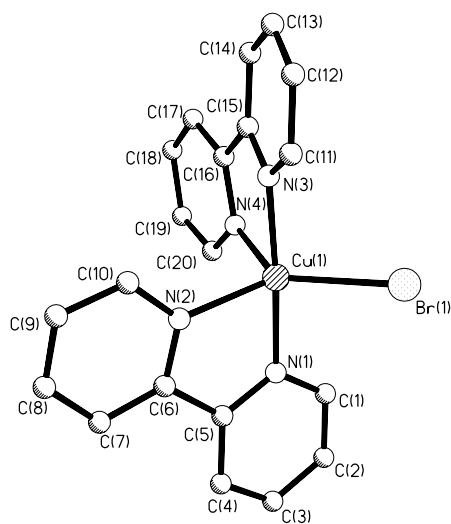
### Lösungen in Toluol

- $[\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]^+ [\text{CuBr}_2]^-$  (beide Cu(I) linear) [119]
- $[\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]_2^+ [\text{CuBr}_4]^{2-}$  (Cu(II) tetraedrisch) [127].

Da EXAFS die Nahordnung um das Absorberatom bis etwa 5 Å bestimmt, sind die Feststoffmessungen mit den im weiteren Teil diskutierten Lösungsmessungen, bei denen alkylsubstituiertes bpy eingesetzt wurde, vergleichbar. Die Kristalle wurden, wie in der Literatur beschrieben, synthetisiert und vor den EXAFS-Messungen röntgendiffraktometrisch überprüft. Tabelle 6.1 zeigt die mit den beiden Methoden bestimmten Strukturparameter im Vergleich. Wie zu ersehen ist, stimmen die Werte sehr gut überein. Die Koordinationszahlen wurden bei den Standardproben auf die bekannten Werte festgelegt und nicht iteriert. Für die Stickstoffrückstreuer erhält man mit EXAFS einen mittleren Abstand, da die einzelnen Abstände sehr nah beieinander liegen und deshalb nicht aufgelöst werden können. Dies gilt bei allen durchgeführten Messungen.



**Abbildung 6.2:** Röntgenstruktur des  $[(bpy)_2Cu]^+$ -Ion, entnommen aus der Cambridge Structural Database (CSD). Gegenion ist  $[ClO_4]^-$ .



**Abbildung 6.3:** Röntgenstruktur des  $[(bpy)_2CuBr]^+$ - Ion, entnommen aus der CSD. Gegenion ist  $[BF_4]^-$ .

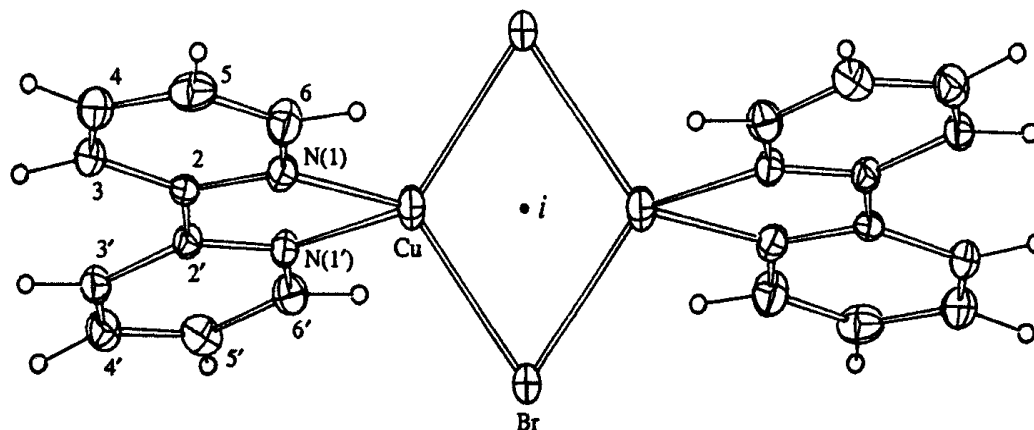
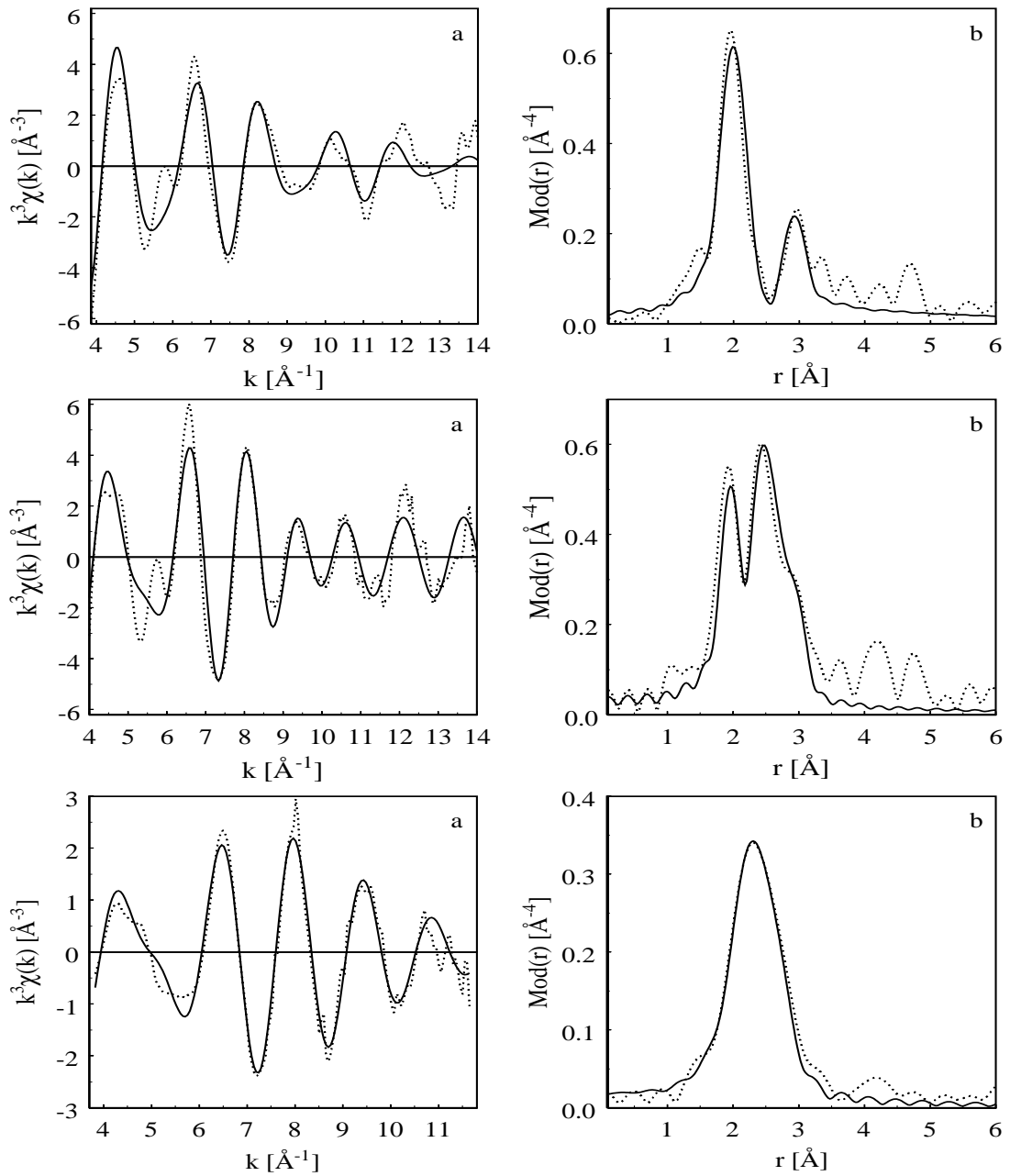


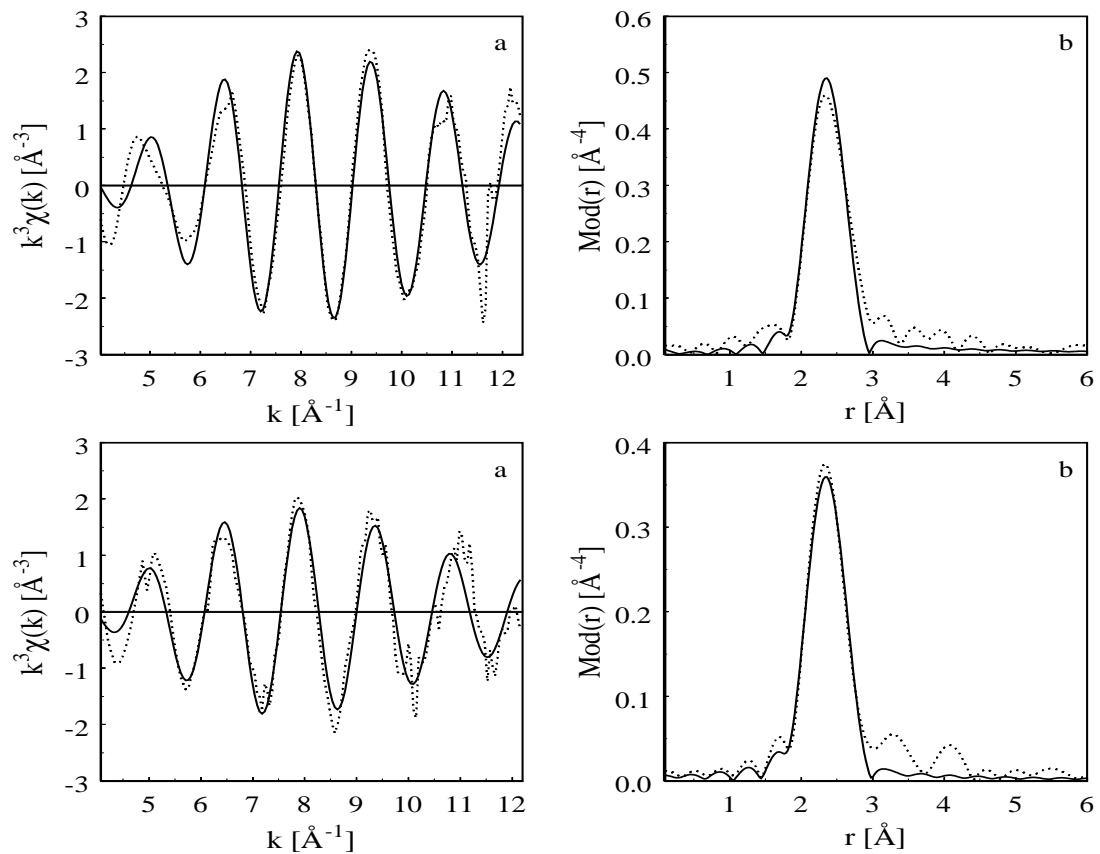
Abbildung 6.4: Röntgenstruktur des verbrückten  $[\text{CuBr}(\text{bpy})_2]_2$ , entnommen aus [110].

Tabelle 6.1: Vergleich der experimentellen Bindungsabstände (in Å) aus EXAFS-Messungen mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie (XRD).

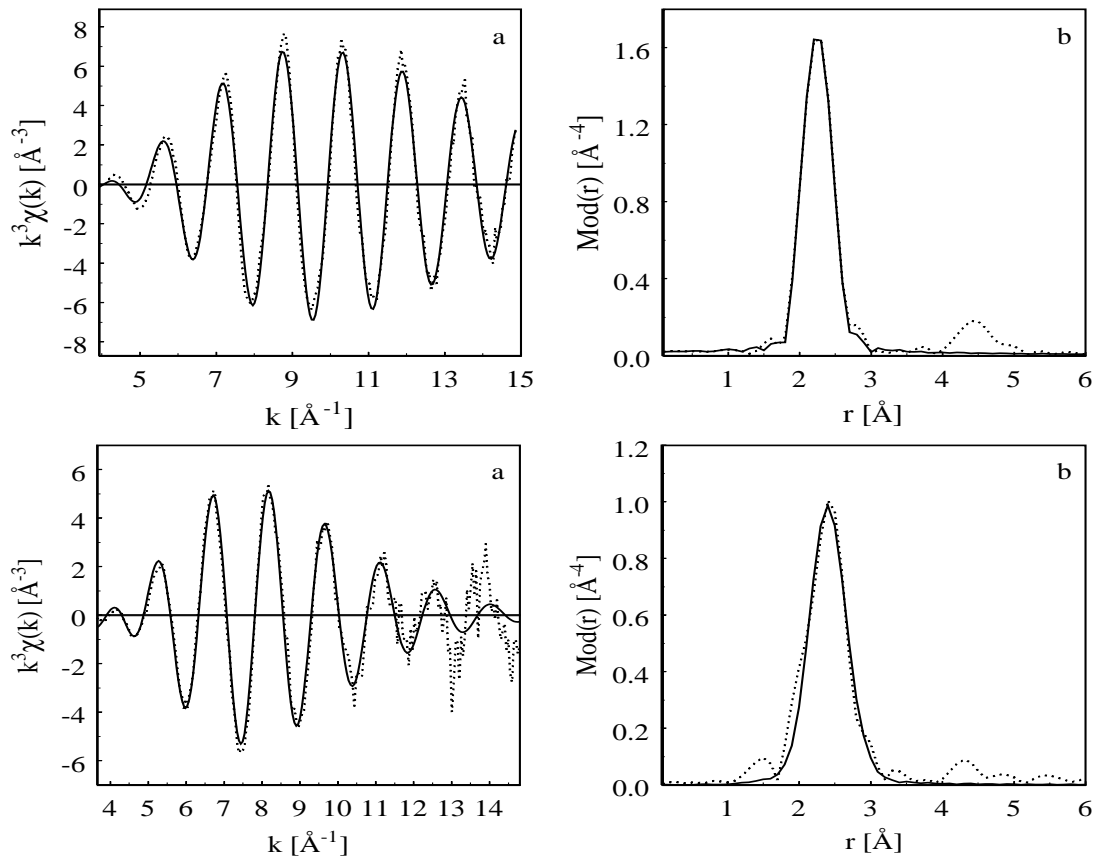
Probe	Cu-N	Cu-N	Cu-Br	Cu-Br
	EXAFS	XRD	EXAFS	XRD
$[(\text{bpy})_2\text{Cu}][\text{ClO}_4]$	1.98	2.020, 2.021 [109]		
$[(\text{bpy})_2\text{CuBr}][\text{BF}_4]$	2.01	1.995, 1.996 2.068, 2.114 [115]	2.41	2.419 [115]
$[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{CuBr}_2]$			2.25	2.226 [119]
$[\text{CuBr}(\text{bpy})_2]$	2.10	2.083, 2.099 [110]	2.44	2.428, 2.463 [110]



**Abbildung 6.5:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $[(bpy)_2Cu][ClO_4]$ ,  $[(bpy)_2CuBr][BF_4]$  und  $[CuBr(bpy)]_2$ , gemessen an der Cu-K-Kante.

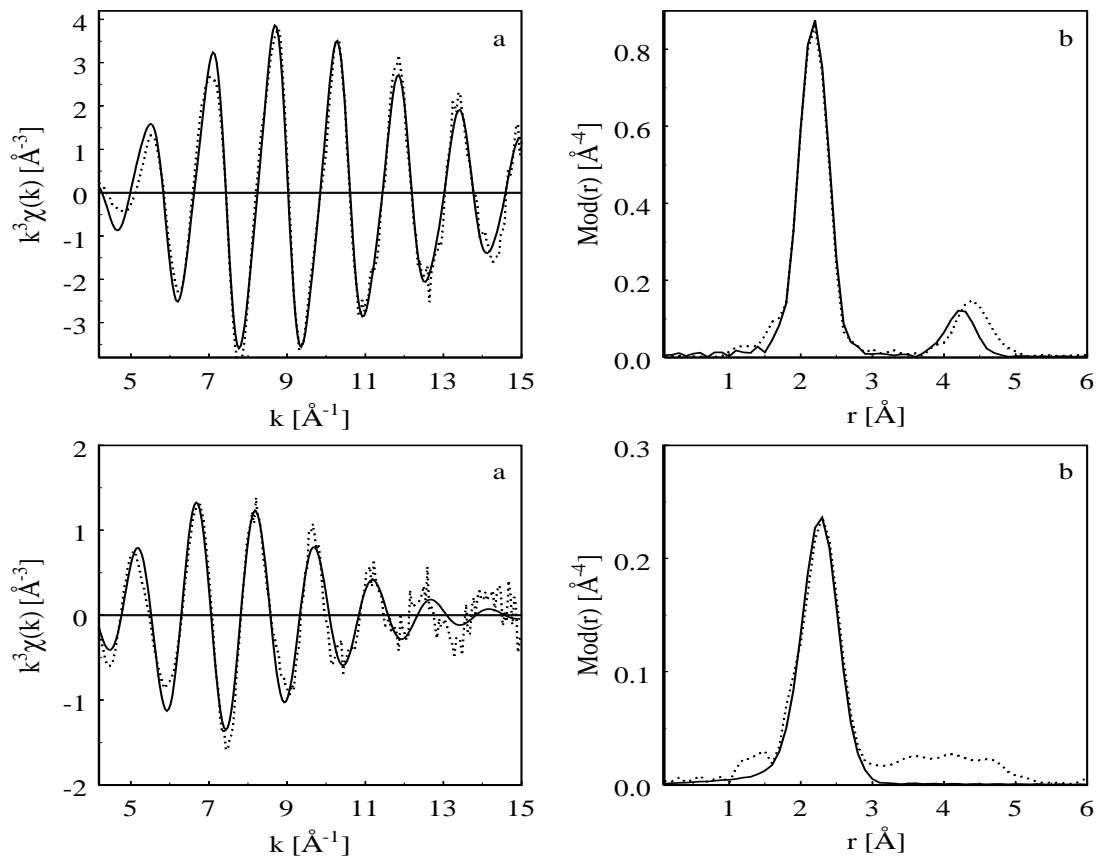


**Abbildung 6.6:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $[(bpy)_2CuBr][BF_4]$  und  $[CuBr(bpy)]_2$ , gemessen an der Br-K- Kante.



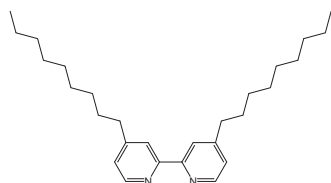
**Abbildung 6.7:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + [\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]\text{Br}\}$  und  $\{\text{CuBr}_2 + 2 [\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]\text{Br}\}$  in Toluol, gemessen an der Cu-K- Kante.





**Abbildung 6.8:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + [\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]\text{Br}\}$  und  $\{\text{CuBr}_2 + 2 [\text{P}(\text{hexadecyl})(\text{n-butyl})_3]\text{Br}\}$  in Toluol, gemessen an der Br-K- Kante.

## 6.2 Messungen in Lösung



**Abbildung 6.9:** 4,4'- Bis(5-nonyl)-2,2'- bipyridin (dNbpy).

Alle untersuchten Proben wurden gemäß üblicher Verfahren aus der ATRP- Technik unter Argonatmosphäre hergestellt und untersucht. Die Feststoffe wurden unter Schutzgasatmosphäre in den Mischkolben eingebracht. Die Flüssigkeiten wurden absolutiert und zunächst zehn Minuten mit Argon gespült. Nach dem Mischen der Edukte verblieb die Lösung 30 Minuten unter ständigem Rühren im Mischkolben, bevor sie über Teflonschläuche in die Meßküvette eingefüllt und vermessen wurde.

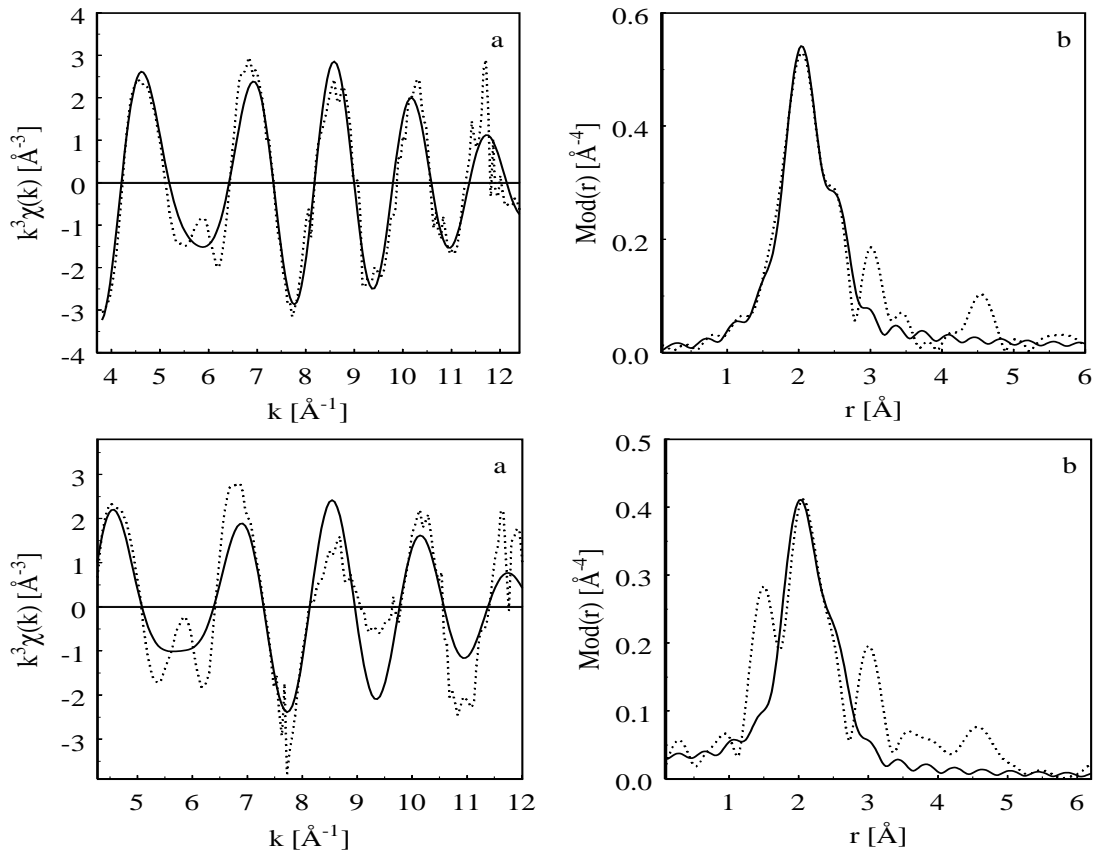
Als Lösungsmittel wurden neben Methanol, wie oft bei diesen Umsetzungen angewandt, auch Styrol und Methylacrylat eingesetzt, also typische ATRP- Monomere. Damit bestand die Chance, eventuell auftretende Wechselwirkungen zwischen dem Metallkomplex und dem Monomer zu detektieren. Als Ligand wurde 4,4'-Bis(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) verwendet, da der entstehende Komplex sich besser in den unpolaren Lösungsmitteln löst als mit unsubstituiertem bpy.

### 6.2.1 Cu(I)- Systeme

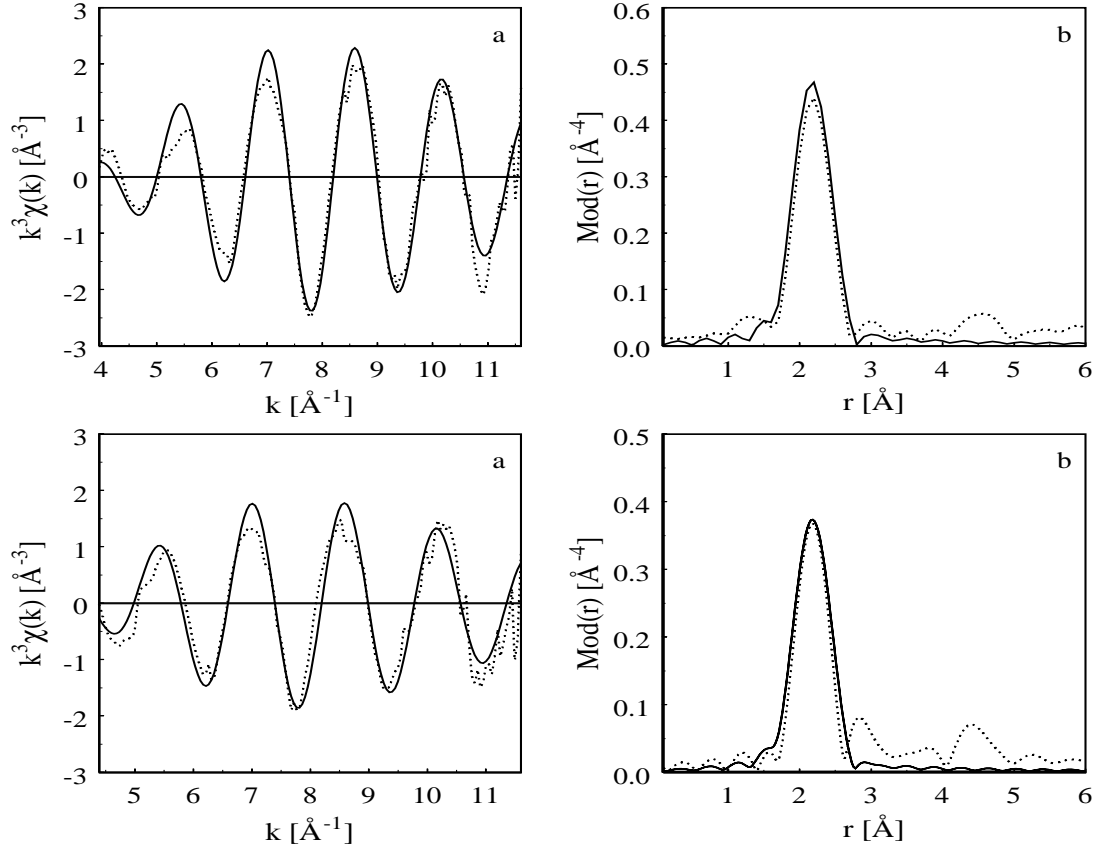
Die ersten Messungen sollten die Frage beantworten, ob unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen CuBr und dNbpy unterschiedliche Struktureigenschaften des Katalysators bedingen. Von der 1:1-Mischung wurde ursprünglich angenommen, daß sich eine verbrückte Spezies bildet [110]. Die entsprechenden Cu-Br- und Cu-N- Bindungsabstände konnten jedoch nicht nachgewiesen werden. Vielmehr ergab sich sowohl in Styrol als auch in Methylacrylat die beste Anpassung bei Annahme eines Stickstoffrückstreuers bei etwa 2 Å und eines Bromrückstreuers bei etwa 2.25 Å. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Cu-N Bindungsabständen des  $[(dNbpy)_2Cu]^+$ - Kations und den Cu-Br Bindungsabständen des  $[CuBr_2]^-$ - Anions überein (siehe Tabelle 6.1).

Die als nächstes untersuchten 1:2- Mischungen zeigten dasselbe EXAFS- Spektrum wie die 1:1- Systeme. Die beste Beschreibung gelang dementsprechend auch mit dem gleichen Parametersatz. Dies ist aus den Abbildungen 6.10 und 6.11 zu ersehen, die die experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  so-

wie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die Messungen in Styrol an der Cu- und Br-K- Kante gegenüber stellen. Der entsprechende Vergleich für die Systeme in Methylacrylat findet sich in den Abbildungen 6.12 und 6.13. Das schwächere Signal bei etwa  $3 \text{ \AA}$  in den Fouriertransformierten ist auf die Kohlenstoffatome des Bipyridinliganden zurückzuführen, trägt aber nicht in allen Fällen signifikant zum EXAFS- Spektrum bei, d.h. die Qualität der Anpassung verbessert sich in diesen Fällen um weniger als 10 %. Die bei der Simulation erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 6.2 und 6.3 für die Messungen in Styrol zusammengefaßt, die Werte für die Messungen in Methylacrylat in den Tabellen 6.4 und 6.5.



**Abbildung 6.10:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{CuBr + 1 \text{ dNbpy}\}$  und  $\{CuBr + 2 \text{ dNbpy}\}$  in Styrol, gemessen an der Cu-K- Kante.



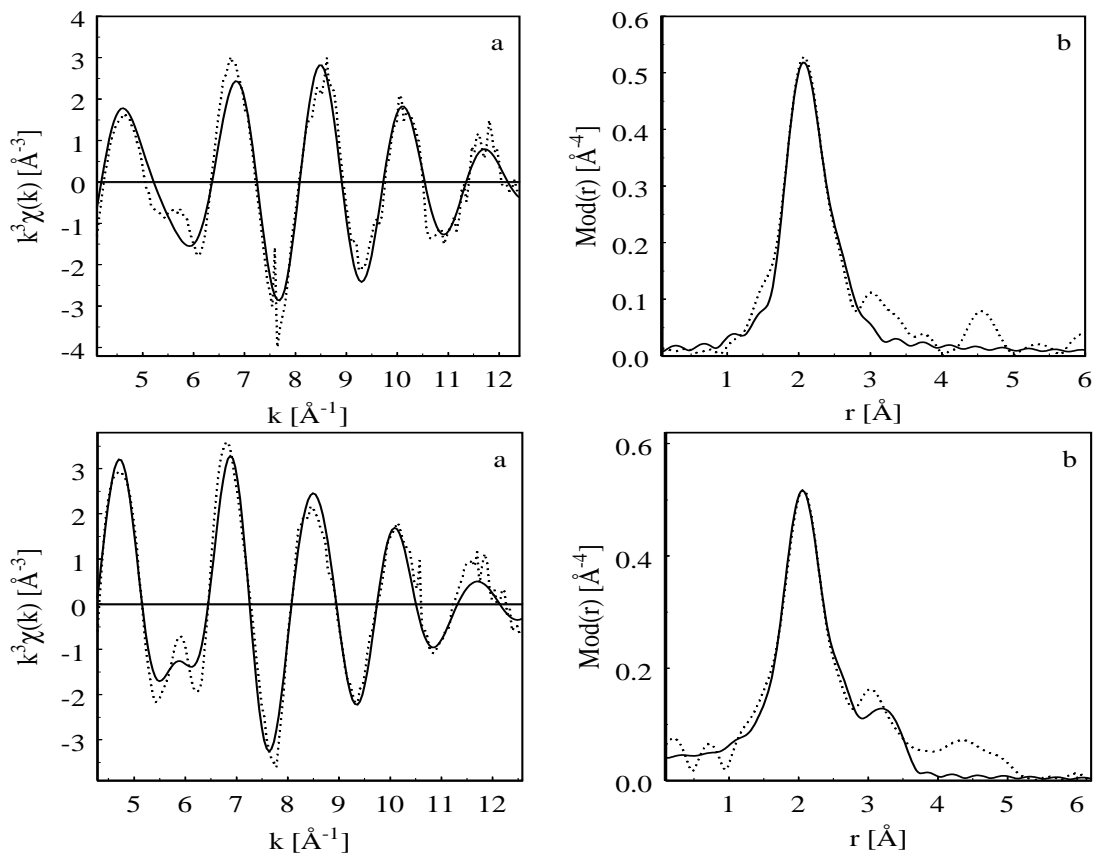
**Abbildung 6.11:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ dNbpy}\}$  und  $\{\text{CuBr} + 2 \text{ dNbpy}\}$  in Styrol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 6.2:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ dNbpy}\}$  in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante. Parameter der Simulation: Koordinationszahl  $N$ , Bindungsabstand  $r$ , Debye-Waller- Faktor  $\sigma$ , Energie an der Absorptionskante  $E_0$ , Energiekorrektur des Auswerteprogrammes  $\Delta E_0$ ,  $k$ -Bereich des Spektrums und Gütefaktor der Anpassung  $R$ .

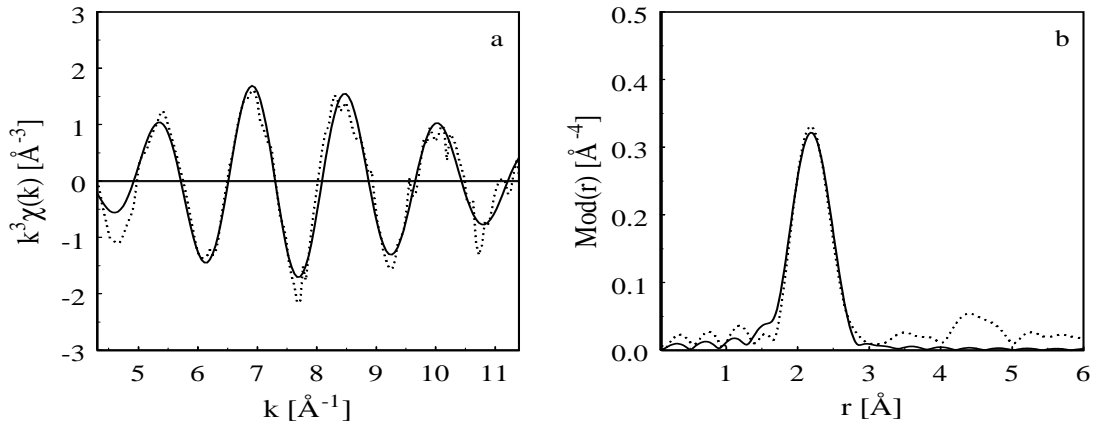
Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.8	2.01	0.096	8982.0	18.7	3.8-12.5	27.6
Cu-Br	1.1	2.25	0.078				
Br-Cu	0.8	2.24	0.074	13471.4	21.8	4.1-12.6	27.8

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.9	2.03	0.105	8982.0	19.0	4.1-12.0	48.2
Cu-Br	1.4	2.25	0.105				
Br-Cu	0.8	2.24	0.087	13471.4	21.2	4.3-12.5	36.2



**Abbildung 6.12:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{dNbpy}\}$  -mit zwei Rückstreuern gerechnet- und das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methylacrylat -mit drei Rückstreuern gerechnet-, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 6.13:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ dNbpy}\}$  in Methylacrylat, gemessen an der Br-K- Kante.

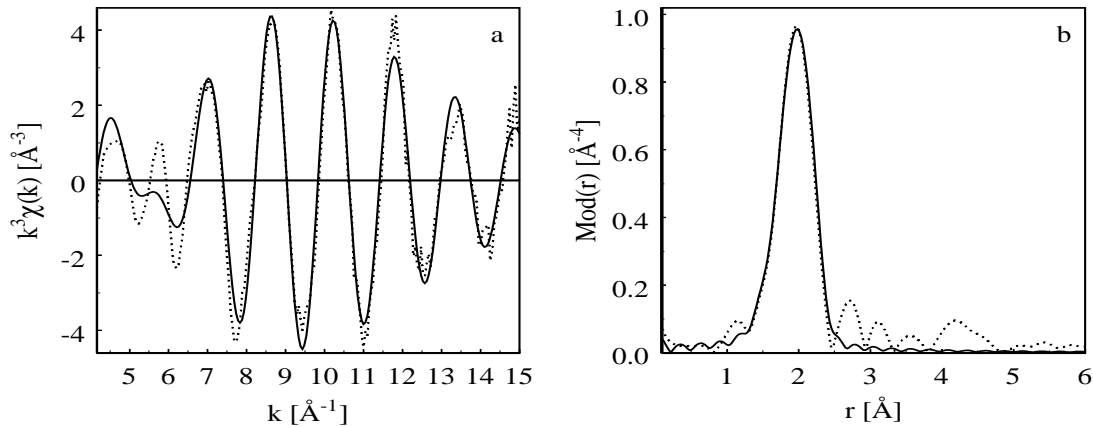
**Tabelle 6.4:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ dNbpy}\}$  in Methylacrylat an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.7	1.99	0.100	8982.0	13.6	4.0-12.5	29.6
Cu-Br	1.3	2.26	0.090				
Br-Cu	1.0	2.26	0.100	13471.4	18.5	4.3-12	19.6

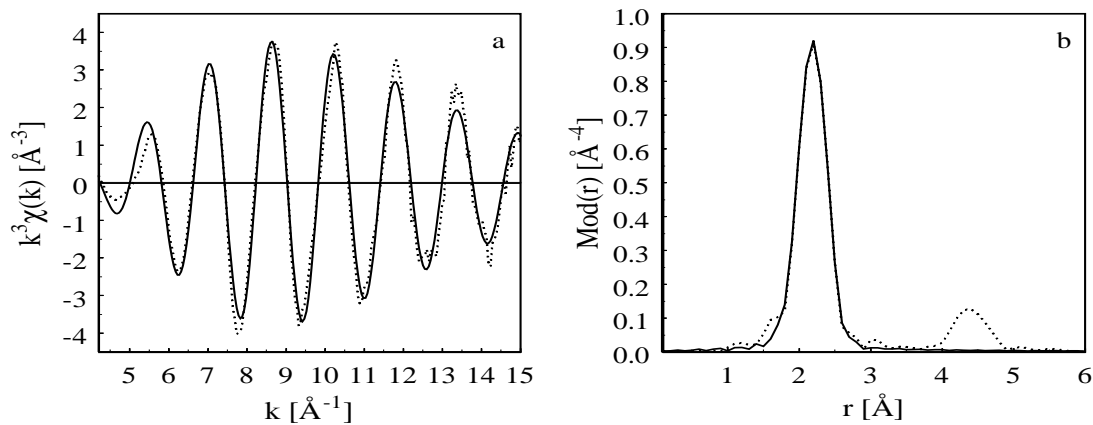
**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{ dNbpy}\}$  in Methylacrylat an der Cu-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.01	0.110	8982.0	21.9	4.2-12.5	20.7
Cu-Br	1.3	2.26	0.098				
Cu-C	4.0	3.31	0.100				

Die 1:2- Mischung wurde auch in Toluol untersucht. Die bei der Simulation des experimentellen Spektrums erhaltenen Parameter (siehe Tabelle 6.6 unterscheiden sich kaum von denjenigen aus den Messungen in den anderen Lösungsmitteln. EXAFS- Funktionen und Fouriertransformierte an der Cu- und Br-K- Kante zeigen die Abbildungen 6.14 und 6.15.



**Abbildung 6.14:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Toluol, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 6.15:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Toluol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 6.6:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Toluol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.03	0.105	8978.8	20.1	4.1-15.1	26.9
Cu-Br	1.8	2.24	0.077				
Br-Cu	1.0	2.23	0.063	13469.4	19.1	4.2-14.1	19.6

### 6.2.2 Cu(II)- Systeme

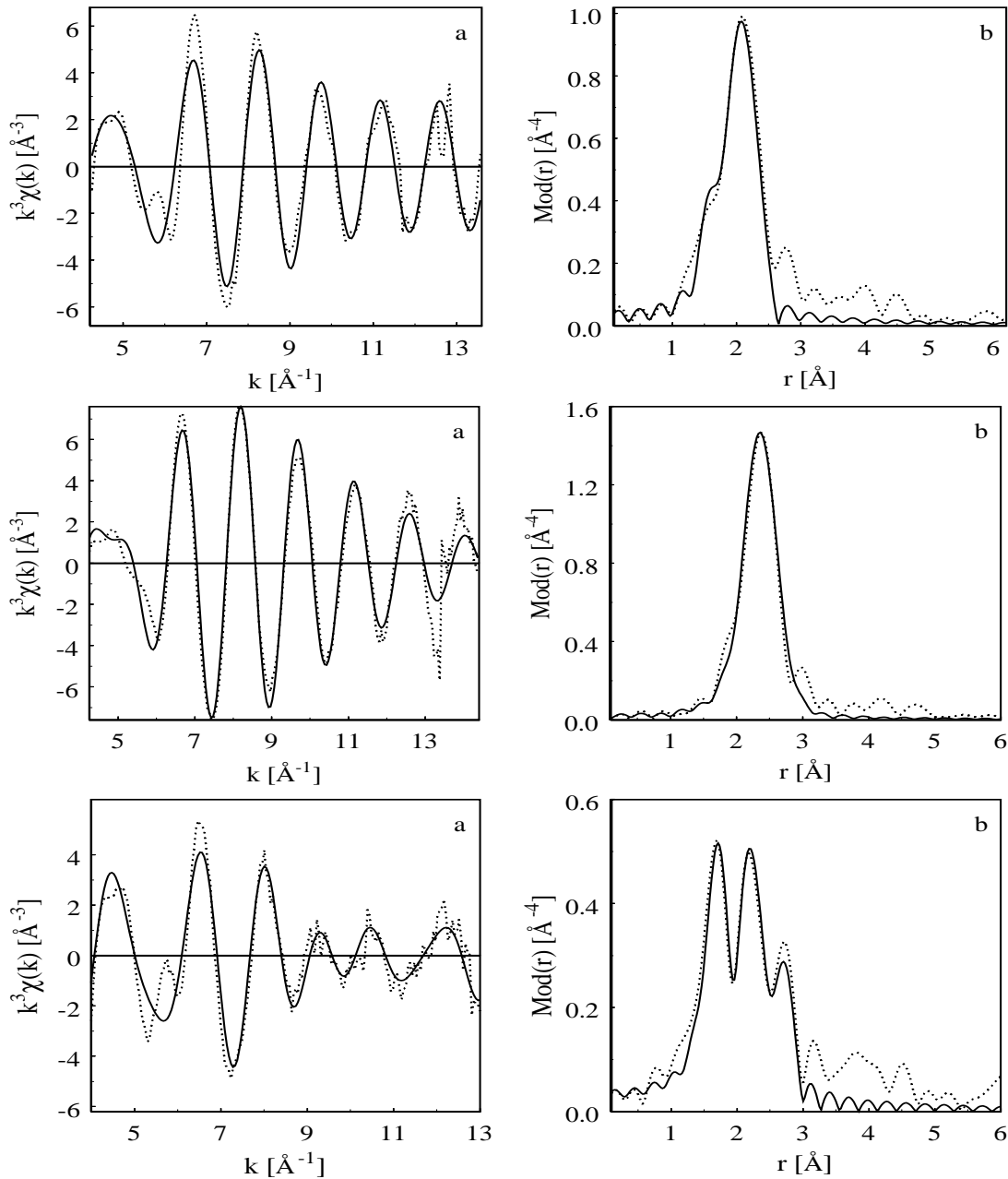
Untersucht wurden 1:2- Mischungen aus  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{dNbpy}$  in Methacrylat, Toluol und Methanol. Die Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  aus den Messungen an der Cu- und Br-K- Kante.

Die EXAFS- Funktion läßt sich bei den Systemen in Toluol und Methylacrylat am besten mit einem Stickstoffrückstreuer bei 2.04 Å und einem Bromrückstreuer bei 2.37 Å beschreiben. Der Bromabstand entspricht dem Wert von 2.35 Å für  $[\text{CuBr}_3]^-$ - oder  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ - Ionen. Da letzteres aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse nicht vorliegen kann, ist zu folgern, daß ein  $[\text{CuBr}_3]^-$ - Ion zusammen mit dem Cu(II)- Standardkation  $[(\text{bpy})_2\text{CuBr}]^+$ - auftritt, wobei der Cu-Br- Abstand von 2.42 Å nicht direkt nachweisbar ist. Aufgrund des geringen Unterschieds der Cu-Br- Abstände überlagern deren Signale in der Fouriertransformierten. Das resultierende Signal ist wegen der höheren Koordinationszahl zu dem Cu-Br- Abstand aus dem Anion hin verschoben. Die Signale ab etwa 3 Å in der Fouriertransformierten sind den Kohlenstoffatomen des Liganden zuzuordnen.

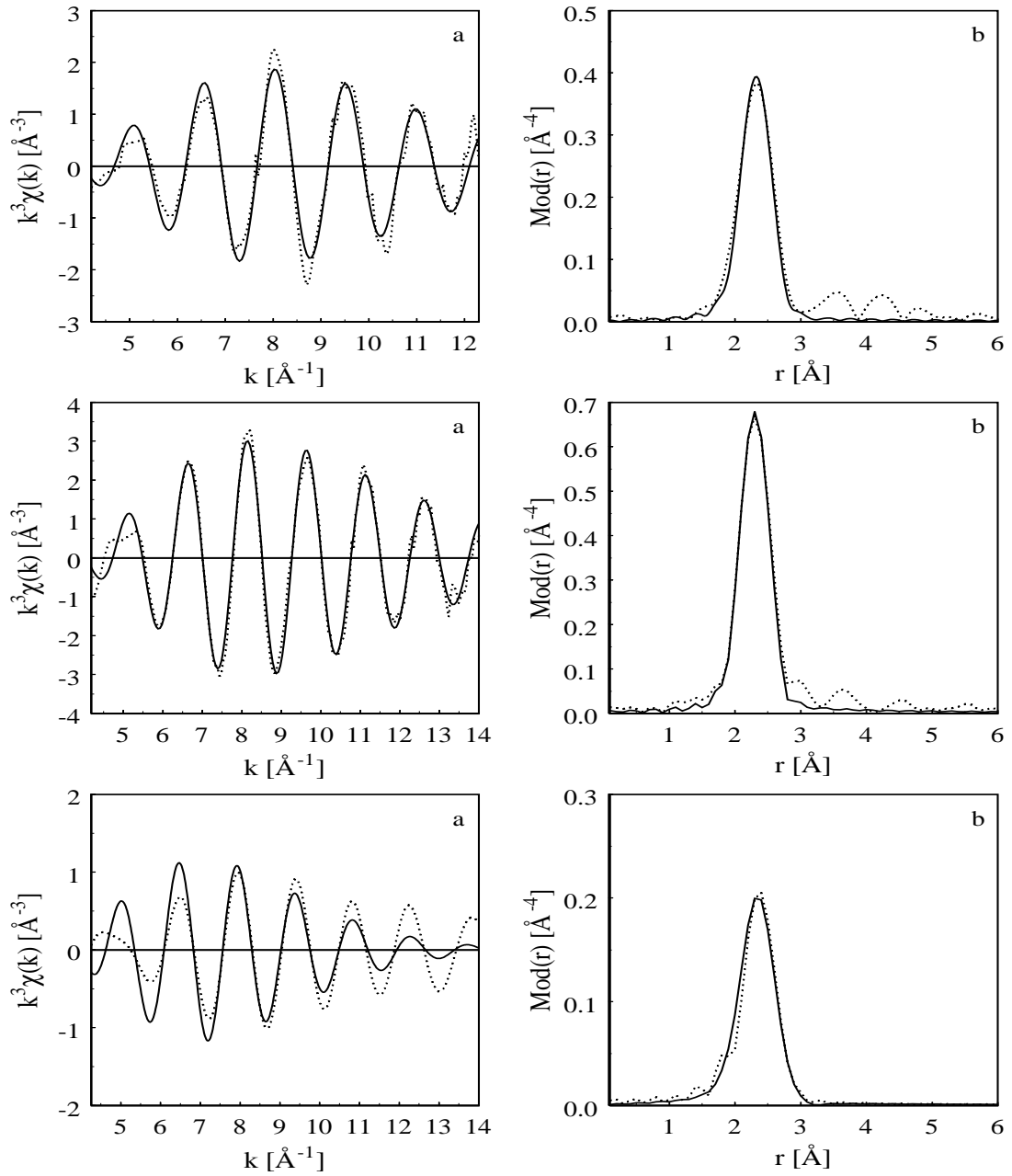
**Tabelle 6.7:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methylacrylat an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.2	2.06	0.107	8989.0	16.1	4.2-14.4	32.0
Cu-Br	2.8	2.38	0.095				
Br-Cu	0.9	2.37	0.084	13472.5	13.5	4.1-14.0	31.6





**Abbildung 6.16:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methylacrylat und Toluol sowie  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methanol -mit drei Rückstreuern gerechnet-, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 6.17:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methylacrylat, Toluol und Methanol, gemessen an der Br-K-Kante.

**Tabelle 6.8:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Toluol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.2	2.05	0.102	8987.0	16.7	3.9-15.4	24.7
Cu-Br	3.2	2.37	0.087				
Br-Cu	1.1	2.35	0.089	13470.1	18.8	4.2-14.1	16.5

**Tabelle 6.9:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 2 \text{dNbpy}\}$  in Methanol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

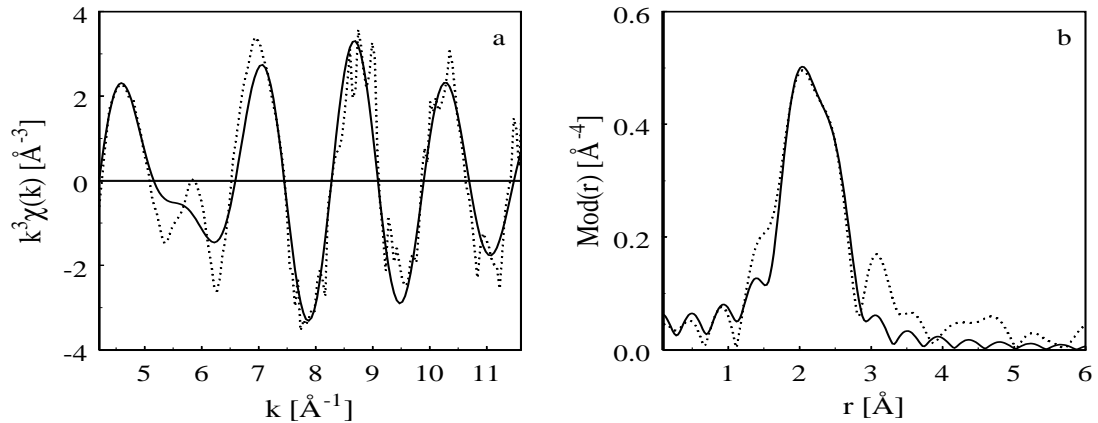
Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.03	0.071	8987.0	17.8	4.2-14.8	27.0
Cu-Br	0.6	2.43	0.063				
Cu-C	3.0	2.93	0.051				
Br-Cu	0.3	2.42	0.067	13469.8	19.4	4.2-14.1	56.9

### 6.2.3 Cu(I)/Cu(II)- Mischungen und Polymerisationen

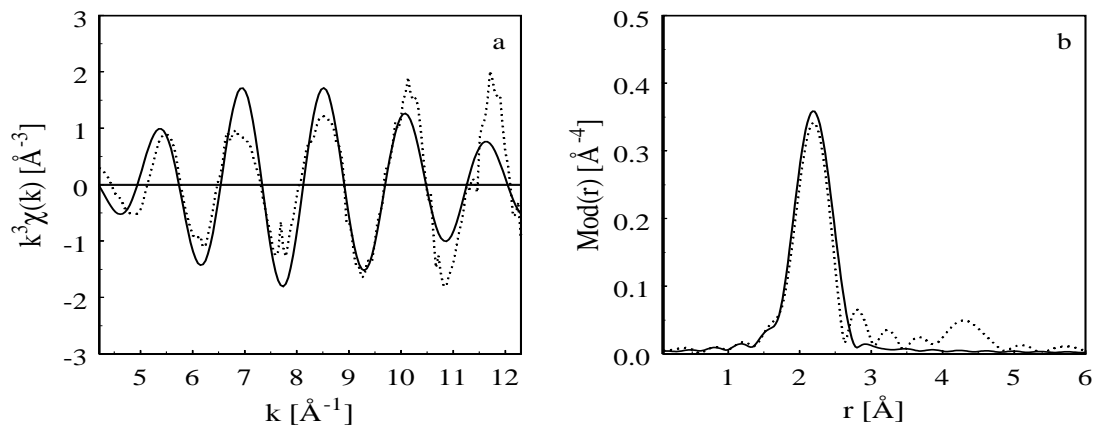
Neben 1:1- Mischungen aus CuBr und CuBr<sub>2</sub> mit je einem Teil dNbpy in Styrol und Toluol wurde ein Cu(I)- System in Styrol untersucht, das ein Alkylhalogenid als Polymerisationsstarter enthielt. Dieser Ansatz zeigt aufgrund der für die Polymerisation in Styrol üblichen, erhöhten Temperatur von 95 °C ein starkes Untergrundrauschen. Die Beschreibung des experimentellen Spektrums gelingt am besten mit den für die reinen Cu(I)- Systeme bekannten Parametern, wie den Abbildungen 6.18, 6.19 und Tabelle 6.10 entnommen werden kann.

**Tabelle 6.10:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Styrol in einer Polymerisation bei 95 °C an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	4.0	2.01	0.122	8982.0	19.3	4.1-11.7	30.4
Cu-Br	1.7	2.24	0.097				
Br-Cu	0.8	2.25	0.089	13470.5	14.1	4.2-12.5	48.2



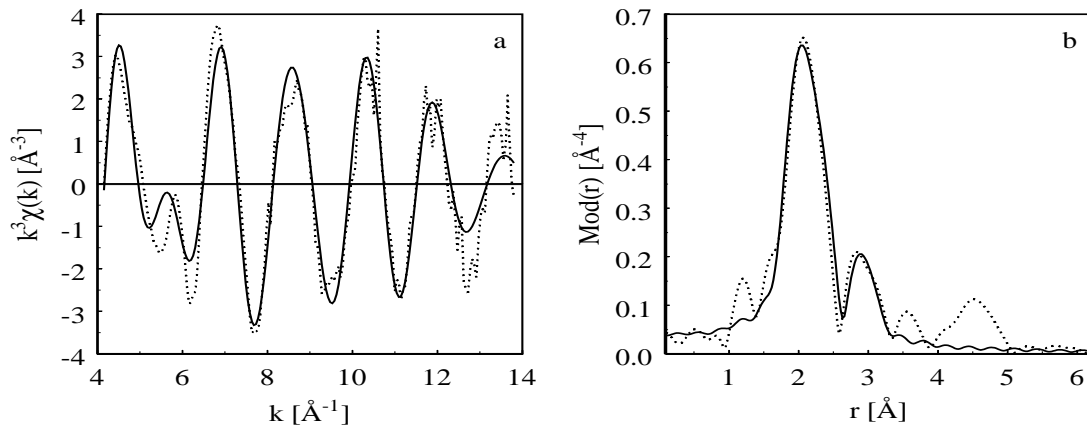
**Abbildung 6.18:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Styrol in einer Polymerisation bei  $95^\circ\text{C}$ , gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 6.19:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{dNbpy}\}$  in Styrol in einer Polymerisation bei  $95^\circ\text{C}$ , gemessen an der Br-K- Kante.

Bei den Mischungen benötigt man drei Rückstreuer, um die EXAFS- Funktion zu beschreiben. Den besten Wert erhält man bei Annahme einer Kohlenstoffschale bei  $2.87 \text{ \AA}$  zusätzlich zu den erwarteten Stickstoff- und Bromrückstreuern. Eine Anpassung des Signals bei  $3 \text{ \AA}$  ist auch mit einem Bromrücktreuer bei  $2.4 \text{ \AA}$  möglich, aber der Fit- Index wird dann schlechter. Diese Verhältnisse sind in den

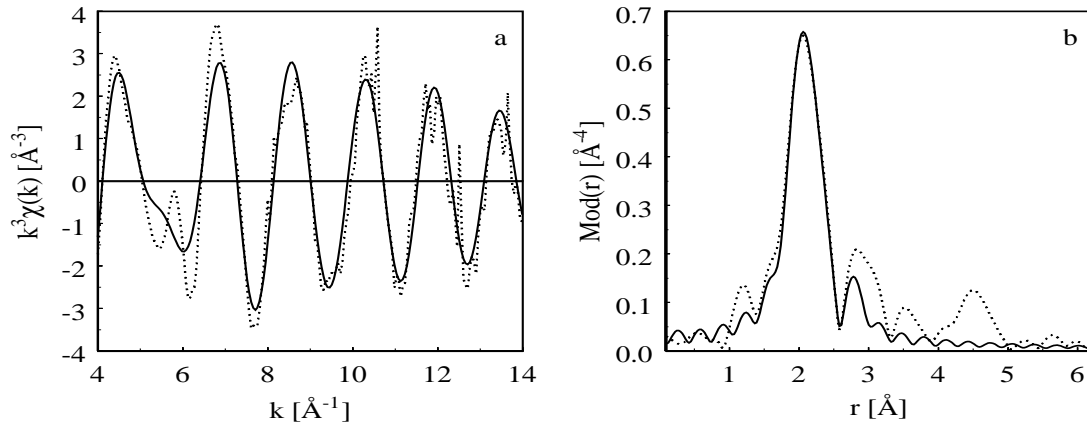
Abbildungen 6.20 bis 6.22 für die Messungen in Styrol dargestellt. Abbildung 6.23 zeigt das Spektrum mit Toluol.



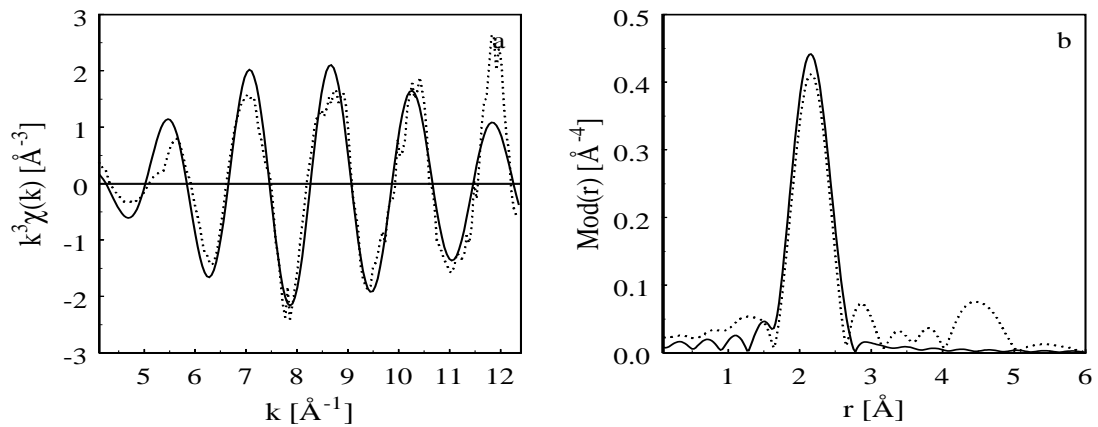
**Abbildung 6.20:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit Kohlenstoff als drittem Rückstreuer berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr}/2 \text{ dNbpy} + \text{CuBr}_2/2 \text{ dNbpy}\}$  in Styrol, gemessen an der Cu-K- Kante.

**Tabelle 6.11:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 2 \text{ dNbpy} + \text{CuBr}_2/2 \text{ dNbpy}\}$  in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

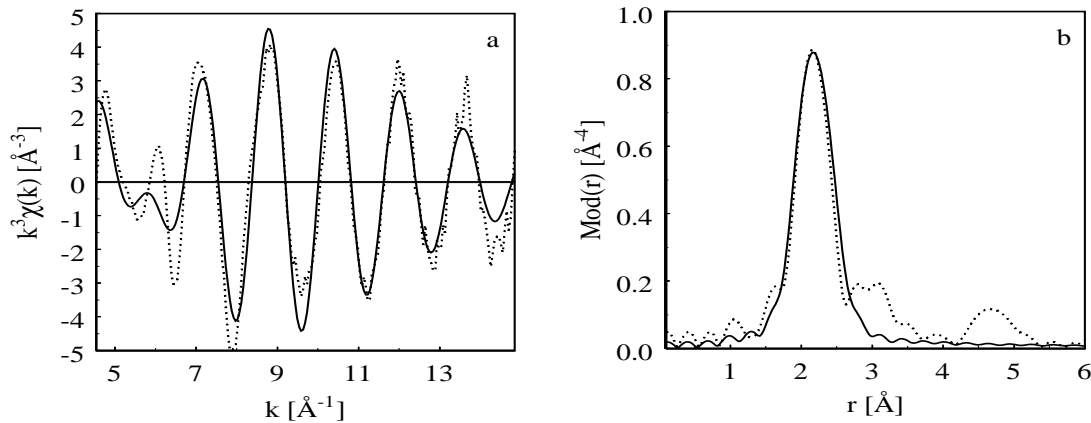
Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.1	1.99	0.087	8983.0	19.1	4.0-14.0	27.0
Cu-Br	1.1	2.23	0.084				
Cu-C	4.1	2.88	0.084				
Br-Cu	1.0	2.23	0.087	13473.0	20.3	4.2-14.9	56.2



**Abbildung 6.21:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit Brom als drittem Rückstreuer berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das {System CuBr/2 dNbpy + CuBr<sub>2</sub>/2 dNbpy} in Styrol, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 6.22:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System {CuBr/2 dNbpy + CuBr<sub>2</sub>/2 dNbpy} in Styrol, gemessen an der Br-K- Kante.



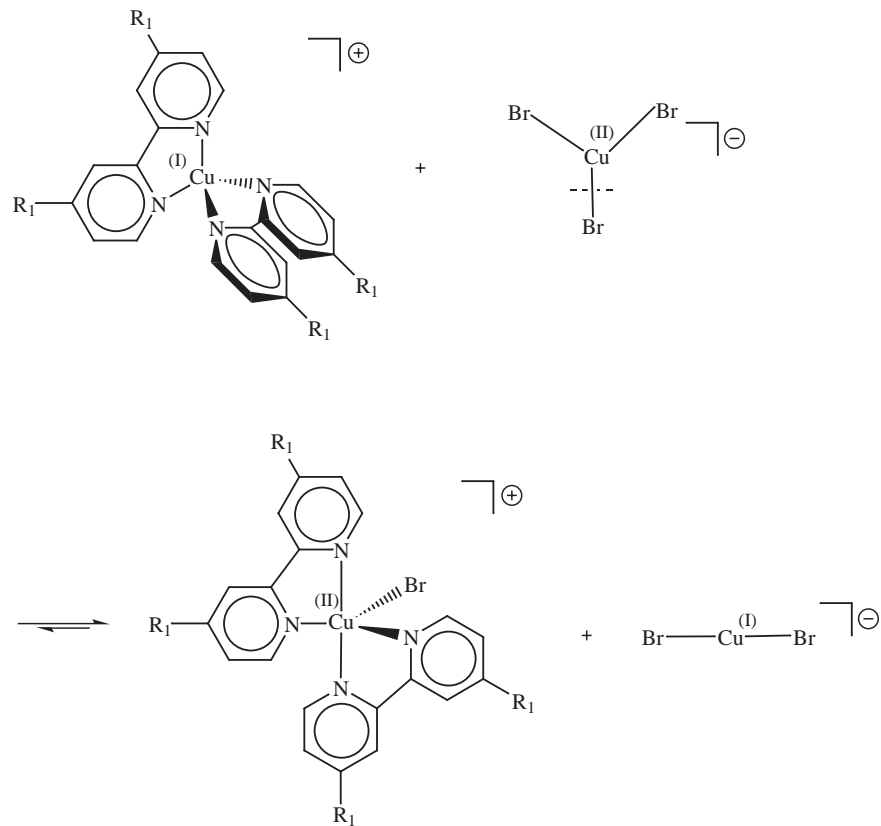
**Abbildung 6.23:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit zwei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr}/2 \text{ dNbpy} + \text{CuBr}_2/2 \text{ dNbpy}\}$  in Toluol, gemessen an der Cu-K- Kante.

**Tabelle 6.12:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}/2 \text{ dNbpy} + \text{CuBr}_2/2 \text{ dNbpy}\}$  in Toluol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.2	2.01	0.095	8978.8	25.2	4.3-14.8	32.1
Cu-Br	1.4	2.22	0.077				
Br-Cu	1	2.21	0.097	13469.8			

Daß die Umgebung des Cu(II) in den Mischungen nicht detektiert werden konnte, ist sehr überraschend und kann eigentlich nur so erklärt werden, daß eine Reaktion zwischen den verschiedenen Ionen auftritt. Am wahrscheinlichsten ist dabei, daß das Cu(II)- Anion, wie in Abbildung 6.24 dargestellt, oxidierend ein Bromatom auf das Cu(I)- Kation unter Bildung des Cu(II)- Kations und des Cu(I)- Anions überträgt.

Nur diese beiden Spezies liegen dann in der Lösung vor, im Einklang mit den ermittelten Daten. Das Spektrum wird vom Signal des  $[\text{CuBr}_2]^-$ - Ions dominiert, das aufgrund der zwei Bromrückstreuer bei gleichem Abstand ein intensives Signal verursacht, während der Beitrag des einzelnen Br- Rückstreuer aus dem Cu(II)- Kation bei 2.4  $\text{\AA}$  durch Interferenz mit dem intensiveren Signal stark



**Abbildung 6.24:** Mögliche Reaktion zwischen Cu(I)- Kation und Cu(II)- Anion nach Vermischen der Edukte.

abgeschwächt wird. Würde die Lösung dagegen noch  $[\text{CuBr}_3]^-$  - Ionen enthalten, sollte das entsprechende Signal zu stark sein, um durch die Interferenz vollständig unterdrückt zu werden.

Der Nachweis, daß die Cu(II)- Umgebung in den Mischungen tatsächlich vorhanden ist, gelang jedoch durch die Auswertung des Nahkantenbereichs der Spektren. Dies wird detailliert in Kapitel 11 diskutiert.



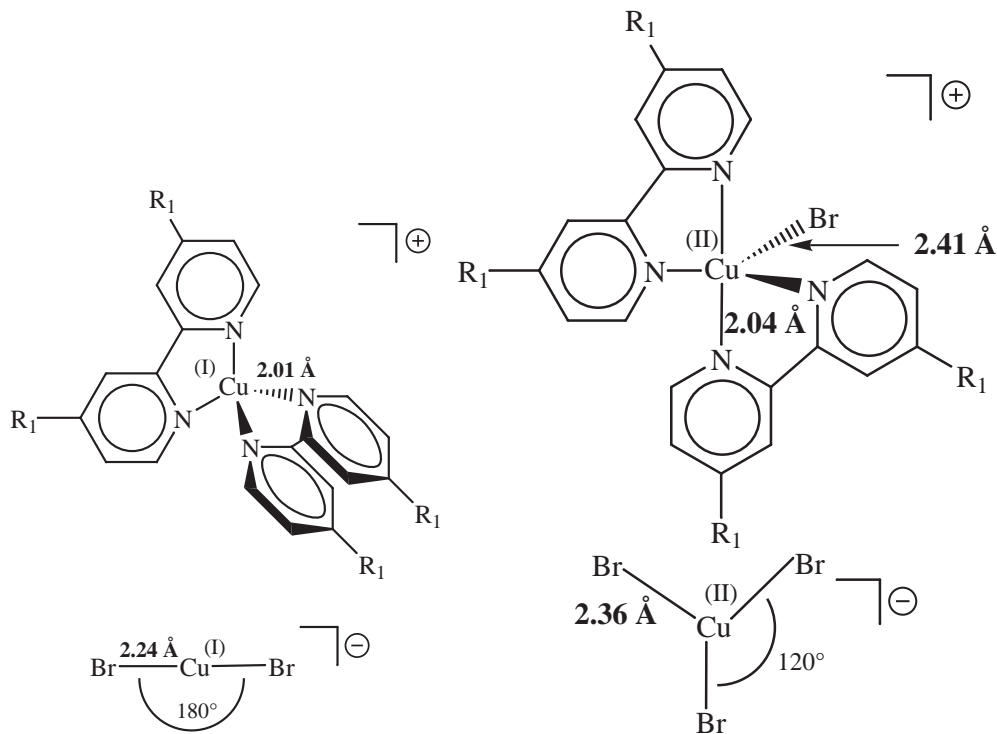
## 6.3 Diskussion

Die Tabelle 6.13 faßt die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zusammen. Alle Mischungen aus Kupfer(I)bromid und Bipyridin zeigen die gleiche Nahordnung um das Metallatom, unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Es konnte keine Wechselwirkung des verwendeten Lösungsmittels mit dem Katalysator festgestellt werden. Da Styrol und Methylacrylat gleichzeitig auch Monomere in der ATRP sind, kann also abgeleitet werden, daß die katalytische Reaktion unabhängig von dem gewählten Monomer ist. Es kann auch keine Wechselwirkung der Monomere mit dem katalytischen Komplex vor Beginn der Polymerisation festgestellt werden.

In den Cu(I)- Mischungen liegt das als Katalysator in der ATRP wirkende tetraedrische  $[(dNbpy_2Cu)^+]$ - Kation vor, das sich während der Polymerisation mit dem trigonal- bipyramidalen  $[(dNbpy_2CuBr)^+]$ - Ion im Gleichgewicht befindet. Abbildung 6.25 zeigt die auf Basis der erhaltenen Daten abgeleiteten Strukturmodelle dieser Kationen.

**Tabelle 6.13:** Strukturparameter von Mischungen aus  $\{\text{CuBr}/\text{CuBr}_2 + \text{dNbpy} + \text{Lösungsmittel}\}$ . Angegeben sind Koordinationszahl  $N$ , Absorber- Rückstreuerabstand  $r$  [ $\text{\AA}$ ] und Debye-Waller- Faktor  $\sigma$  [ $\text{\AA}$ ]. Die Messungen wurden an der Cu-K- Kante und der Br-K- Kante durchgeführt.

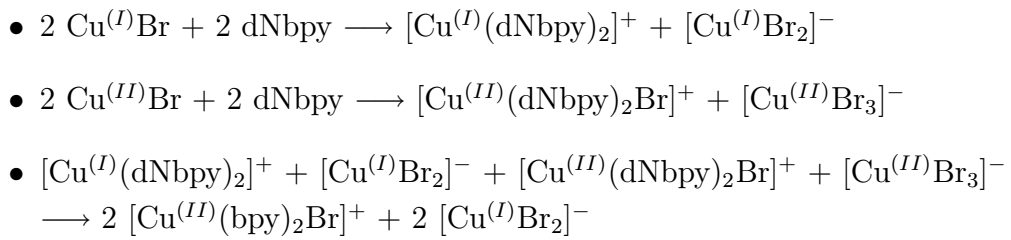
Probe	Lösemittel	Cu-N			Cu-Br		
		$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]
CuBr/dNbpy	Styrol	3.8	2.01	0.096	1.1	2.25	0.078
CuBr/2 dNbpy	Styrol	3.1	2.02	0.087	1.3	2.24	0.098
CuBr/2 dNbpy	Toluol	2.8	2.03	0.105	1.8	2.24	0.077
CuBr/dNbpy	MA	3.7	1.99	0.100	1.3	2.26	0.090
CuBr/2 dNbpy	MA	2.8	2.01	0.110	1.3	2.26	0.098
CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	Toluol	3.2	2.05	0.102	3.2	2.37	0.087
CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	Methanol	2.8	2.03	0.071	0.6	2.43	0.063
CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	MA	3.2	2.06	0.107	2.8	2.38	0.095
CuBr/2 dNbpy + CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	Styrol	3.1	1.99	0.087	1.1	2.23	0.084
CuBr/2 dNbpy + CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	Toluol	3.2	2.01	0.095	1.4	2.22	0.077
CuBr/2 dNbpy + 0.5 CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	Styrol	3.3	1.99	0.099	1.0	2.23	0.086
CuBr/2 dNbpy + 0.5 CuBr <sub>2</sub> /2 dNbpy	MA	3.0	2.01	0.084	1.0	2.25	0.097
CuBr/2 dNbpy in Polym. bei 95°C	Styrol	4.0	2.01	0.122	1.7	2.24	0.097
CuBr/2 dNbpy in Polym. bei 80°C	MA	3.3	2.02	0.089	1.6	2.25	0.102



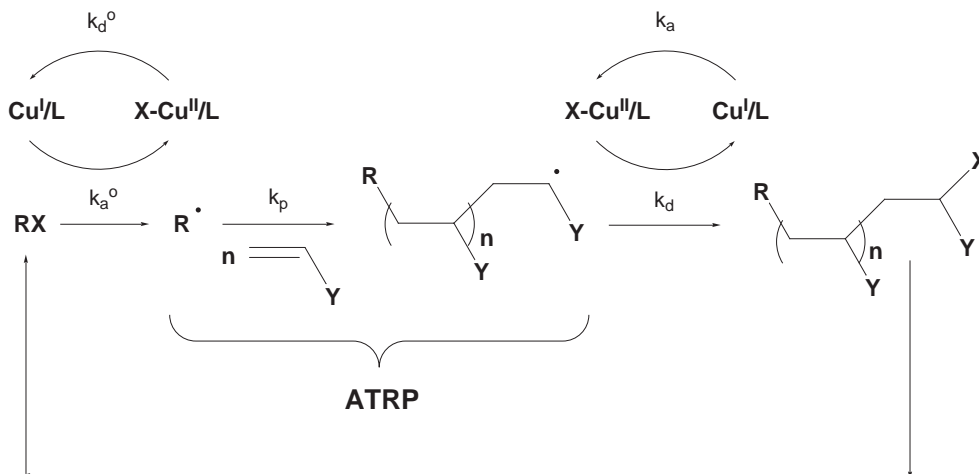
**Abbildung 6.25:** Strukturmodelle des  $[Cu^I(dNbpy)_2][CuBr_2]^-$  und des  $[Cu^{II}(dNbpy)_2][CuBr_3]^-$  Komplexes.

Die katalytisch aktiven, kationischen Komplexe werden in den eingesetzten unpolaren Lösungsmitteln stets von Bromocuprat- Anionen begleitet. Ob auch freie  $Br^-$ -Ionen vorliegen, ist mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie nicht aufzuklären, jedoch können letztere nur in geringer Konzentration vorliegen. Mischt man die Edukte dagegen in einem polaren Lösungsmittel wie Methanol, so werden die Anionen entweder solvatisiert, oder der im Überschuß vorhandene Ligand verdrängt die Bromliganden, wobei das Bis-Ligand- Kation und freie Bromidionen entstehen. Dies wurde für Bipyridin nur an einem System untersucht, zeigte sich aber genauso bei den in den folgenden Kapiteln besprochenen Liganden, z.B. bei Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (siehe Kapitel 8).

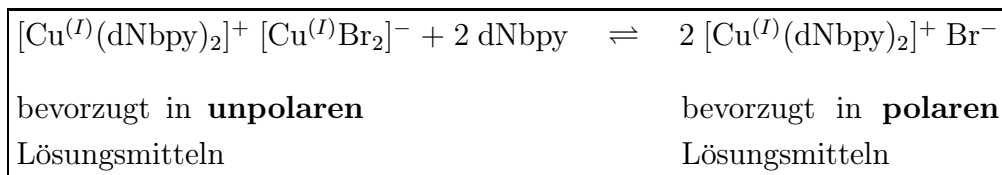
Wenn die Edukte gemischt werden, laufen nach den erhaltenen Resultaten folgende Reaktionen in den Lösungen ab:



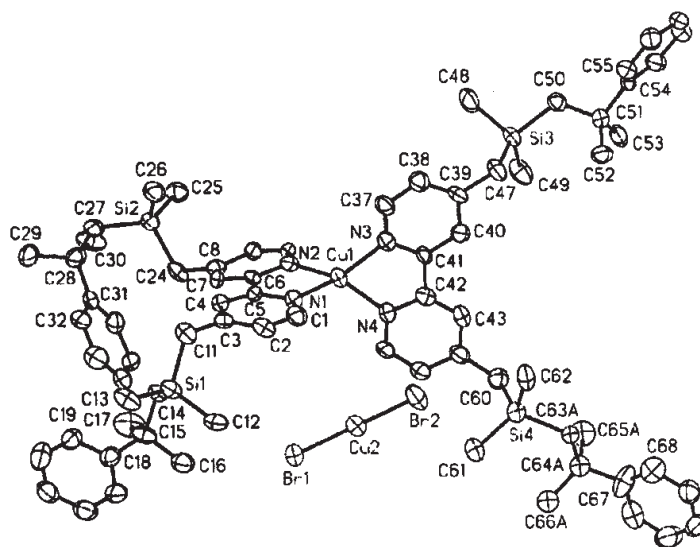
Mit den erhaltenen Strukturdaten wird der eingangs erwähnte, bisher lediglich postulierte Mechanismus der Atomtransfer- Radikalpolymerisation erstmals durch die Bestimmung der in Lösung auftretenden Spezies untermauert. Der anfangs vorliegende Cu(I)- Komplex reagiert mit dem polymerisationsstartenden Alkylhalogenid zu dem entsprechenden Cu(II)- Komplex, und das dabei erzeugte Alkylradikal lagert ein Monomermolekül an (Atom Transfer Radical Addition, *ATRA*). Dieser Vorgang wird dann gleichmäßig wiederholt bis alle Monomere verbraucht sind. Auf jeder Stufe der Polymerisation kann das aktive (Makro-)Radikal wieder mit einem Cu(II)- Komplex reagieren und in den inaktiven Zustand zurückfallen, wobei wieder der Cu(I)- Komplex entsteht. Die folgende Abbildung zeigt noch einmal schematisch die ablaufenden Reaktionsschritte:



Die erhaltenen Ergebnisse werden durch eine kürzlich publizierte Untersuchung silyl- substituierter Kupferbipyridin- Komplexe bestätigt. Dabei wurde aus einer äquimolaren Mischung von Kupfer(I)bromid und substituiertem Bipyridin in Acetonitril ein ionischer Komplex kristallisiert, der aus einem tetraedrischen  $[\text{Cu}(\text{R-bpy})_2]^+$  Kation und dem  $[\text{CuBr}_2]^-$  Anion besteht (siehe Abbildung 6.26) [122]. Da die Mischung mit silylsubstituiertem Bipyridin sich in der Atomtransfer- Radikalpolymerisation genauso verhält wie die schon bekannten Systeme und auch die gleiche Aktivität wie eine Mischung im üblichen molaren Verhältnis von 1:2 zeigt, waren gleichwertige Verhältnisse wie bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systemen gegeben, und die Ergebnisse sind somit vergleichbar. Die Autoren schlossen aus ihren Untersuchungen ebenfalls auf die erwähnte Abhängigkeit der anionischen Spezies von der Polarität des Lösungsmittels. Als vorherrschende Spezies in ATRP- Lösungen können somit für Cu(I) das  $[(\text{dNbpy})_2\text{Cu}]^+$  Kation und für Cu(II) das  $[(\text{bpy})_2\text{CuBr}]^+$  Kation identifiziert werden, die je nach Polarität des Lösungsmittels von Halogenocuprat- Anionen oder freiem Halogenid begleitet werden, wie das folgende Schema zeigt:



Anhand der Spektren für die Mischungen aus Cu(I)- und Cu(II)- Spezies wurde gezeigt, daß bei Vorliegen einer breiten Abstandsverteilung eines Rückstreuers die resultierende EXAFS- Funktion derart kompliziert wird, daß es nicht mehr möglich ist, alle beitragenden Abstände aufzulösen. Im ungünstigen Falle wird ein Signal sogar so stark unterdrückt, daß es nicht mehr signifikant zur EXAFS- Funktion beiträgt, hier für das einzelne Bromatom der trigonal- bipyramidalen Cu(II)- Kationen geltend. Die genannte Problematik ist auch literaturbekannt. So hat D. Peter am Beispiel der Struktur des monoklinen Baddeleyit (einer Zirkondioxidmodifikation) die Grenzen der Röntgenabsorptionsspektroskopie eindrucksvoll nachgewiesen. Diese Verbindung ist durch eine breite Abstandsverteilung von Zirkon- und Sauerstoffatomen im Bereich zwischen 3 und 4 Å gekennzeichnet, deren Beschreibung mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie nur äußerst grob gelingt [53].



**Abbildung 6.26:** Röntgenstruktur des tetraedrischen  $[\text{Cu}(\text{R-bpy})_2]^+$  Kation, entnommen aus [122]. Gegenion ist  $[\text{CuBr}_2]^-$ .

# Kapitel 7

## Der Ligand

### Pentamethyldiethylentriamin

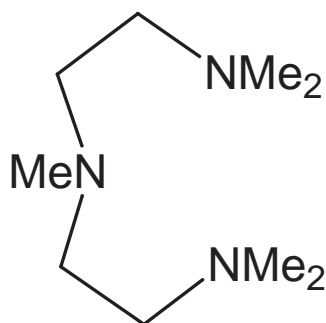
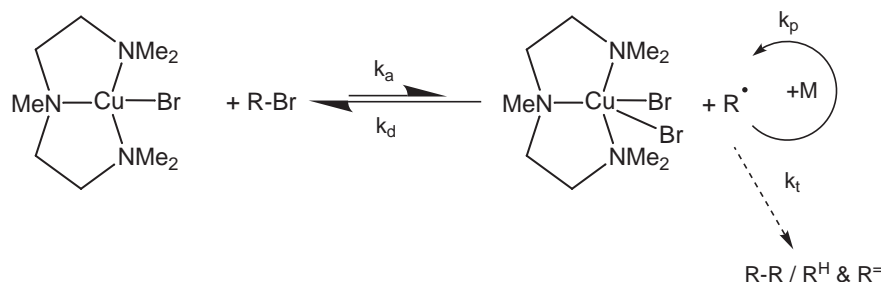


Abbildung 7.1:  $N,N,N',N',N''$ -Pentamethyldiethylentriamin (pmdeta).

Neben Bipyridin stellt das lineare  $N,N,N',N',N''$ -Pentamethyldiethylentriamin einen der am häufigsten eingesetzten Liganden in der Atomtransfer-Radikalpolymerisation dar. Üblicherweise wird bei linearen Triaminen ein Verhältnis von 1:1 zwischen Ligand und Kupferhalogenid gewählt [100]. Allgemein verlaufen ATRP-Reaktionen mit diesem Katalysatortyp schneller als mit bpy-basierten Katalysatoren. Die Komplexe können auch leichter oxidiert werden. Unter der Annahme, daß der Cu(I)-Komplex mit diesem Liganden wieder tetraedrische Umgebung des Metallatoms aufweist, vermutet man folgenden katalytischen Mechanismus:



**Abbildung 7.2:** Auf Grundlage typischer kristallographischer Strukturen vorgeschlagener Mechanismus für den katalytischen Aktivierungsschritt eines Kupfer- Pentamethyldiethylentriamin- Katalysators in Lösung.

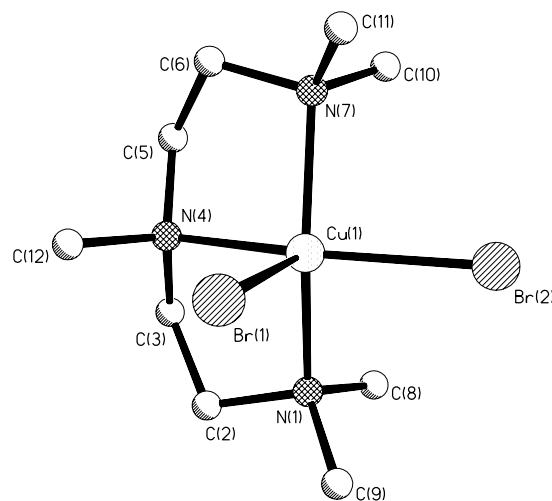
Man hat also im Gegensatz zum Bipyridin- System keine ionischen Spezies, sondern elektroneutrale Moleküle zu erwarten, weil der pmdeta- Ligand dreizählig ist und daher nur ein Molekül pro Komplex angelagert werden kann. Die Koordinationsgeometrie um das Kupferatom ändert sich von tetraedrisch nach quadratisch- pyramidal, wodurch sich die XANES- Bereiche der XAFS- Spektren wieder unterscheiden sollten.

## 7.1 Standardverbindungen

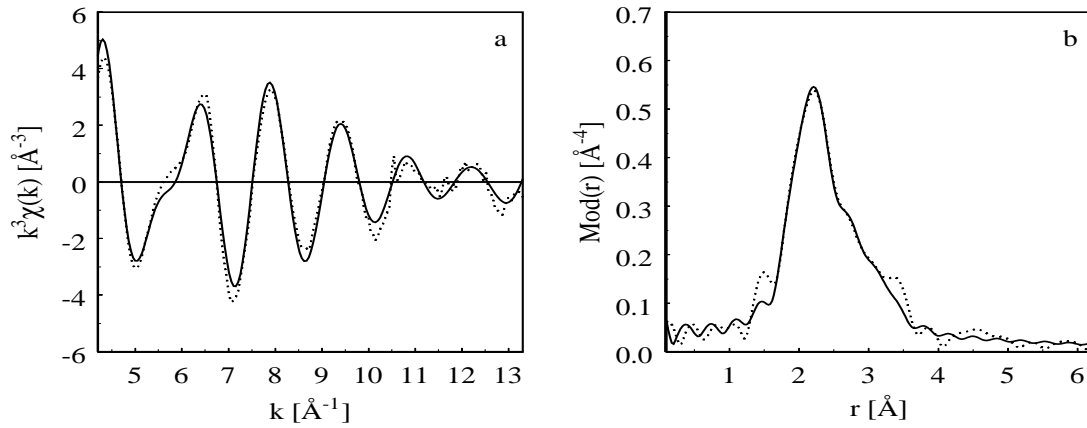
Röntgenstrukturdaten von einkernigen Cu(I)-Komplexen mit Pentamethyldiethylentriamin sind in der Literatur nicht zu finden. Den Kooperationspartnern G. Kickelbick und K. Matyjaszewski gelang es auch nicht, einen solchen Komplex zu kristallisieren. Offensichtlich ist diese Verbindung sehr labil. Ein gemischt valentes Cu(I)/Cu(II)- System konnte jedoch schon strukturell charakterisiert werden, in dem der Cu(I)-Komplex durch  $\text{CuCl}_2$  stabilisiert wird [134]. Komplexe aus Kupfer(II)- Halogenid und pmdeta sind dagegen stabiler. Hier wurde die Verbindung  $[\text{Cu}(\text{pmdeta})\text{Cl}_2]$  bereits früher charakterisiert [134], G. Kickelbick und K. Matyjaszewski gelang dies mit der korrespondierenden Bromverbindung, die aus einer Lösung von  $\text{CuBr}_2$  und pmdeta in Methylacrylat kristallisiert wurde [135]. In diesem Komplex wird Cu(II) verzerrt quadratisch pyramidal von drei Stickstoffatomen bei 2.086 Å, 2.103 Å und 2.104 Å sowie zwei Bromatomen bei 2.446 Å und 2.644 Å umgeben.



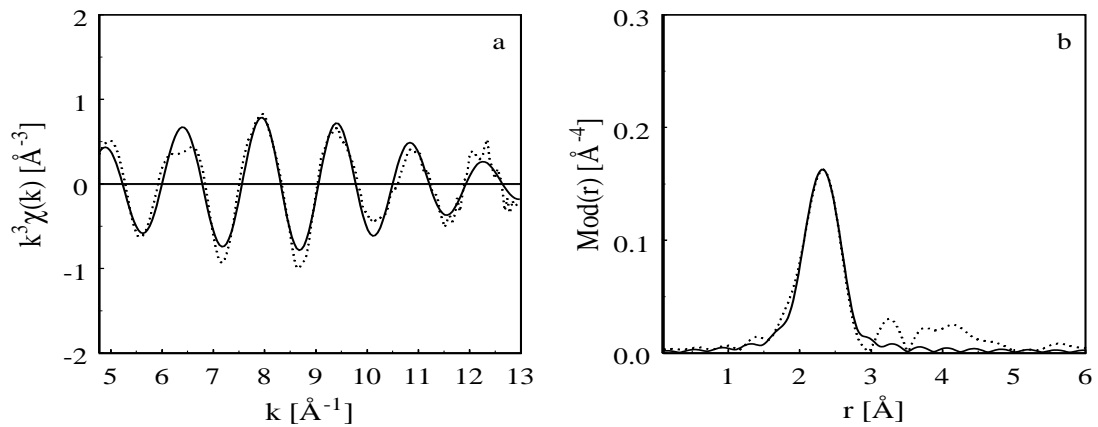
Der Unterschied in den Cu-Br-Bindungsabständen stellt wahrscheinlich die Ursache für die höhere ATRP- Aktivität des CuBr/pmdeta- Systems dar, weil das Bromatom bei 2.64 Å relativ schwach an das Metallatom gebunden ist und daher leicht abstrahiert werden kann. Abbildung 7.3 zeigt die Kristallstruktur des [(pmdeta)CuBr<sub>2</sub>]- Komplex, Tabelle 7.1 zeigt die Ergebnisse aus Röntgenbeugung und EXAFS- Spektroskopie. Auch hier findet man eine gute Übereinstimmung der mit diesen beiden Methoden erhaltenen Daten. Zur Beschreibung der experimentellen EXAFS- Funktion ist es erforderlich, zusätzlich zu den Stickstoff- und Bromschalen noch zwei Koordinationsschalen aus jeweils vier Kohlenstoffatomen anzunehmen, eine davon bei 2.91 Å und eine bei 3.45 Å. Diese Kohlenstoffatome sind dem Liganden zuzuordnen, können aber aufgrund der engen Abstandsverteilung und der geringen Rückstreuamplitude von Kohlenstoff nicht genauer aufgelöst werden. Dies ist nur mit Hilfe der Röntgenbeugung möglich.



**Abbildung 7.3:** Kristallstruktur des [(pmdeta)CuBr<sub>2</sub>]- Komplexes, erhalten aus einer ATRP- Reaktionsmischung in Methylacrylat [135].



**Abbildung 7.4:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Standardverbindung  $[(pmdeta)CuBr_2]$ , gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 7.5:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Standardverbindung  $[(pmdeta)CuBr_2]$ , gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 7.1:** Vergleich der experimentellen Bindungsabstände (in Å) aus EXAFS-Messungen mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) [135].

Probe	Cu-N	Cu-N	Cu-Br	Cu-Br
	EXAFS	XRD	EXAFS	XRD
[(pmdeta)CuBr <sub>2</sub> ]	2.09	2.086, 2.103, 2.104	2.44, 2.64	2.446, 2.644

## 7.2 Messungen in Lösung

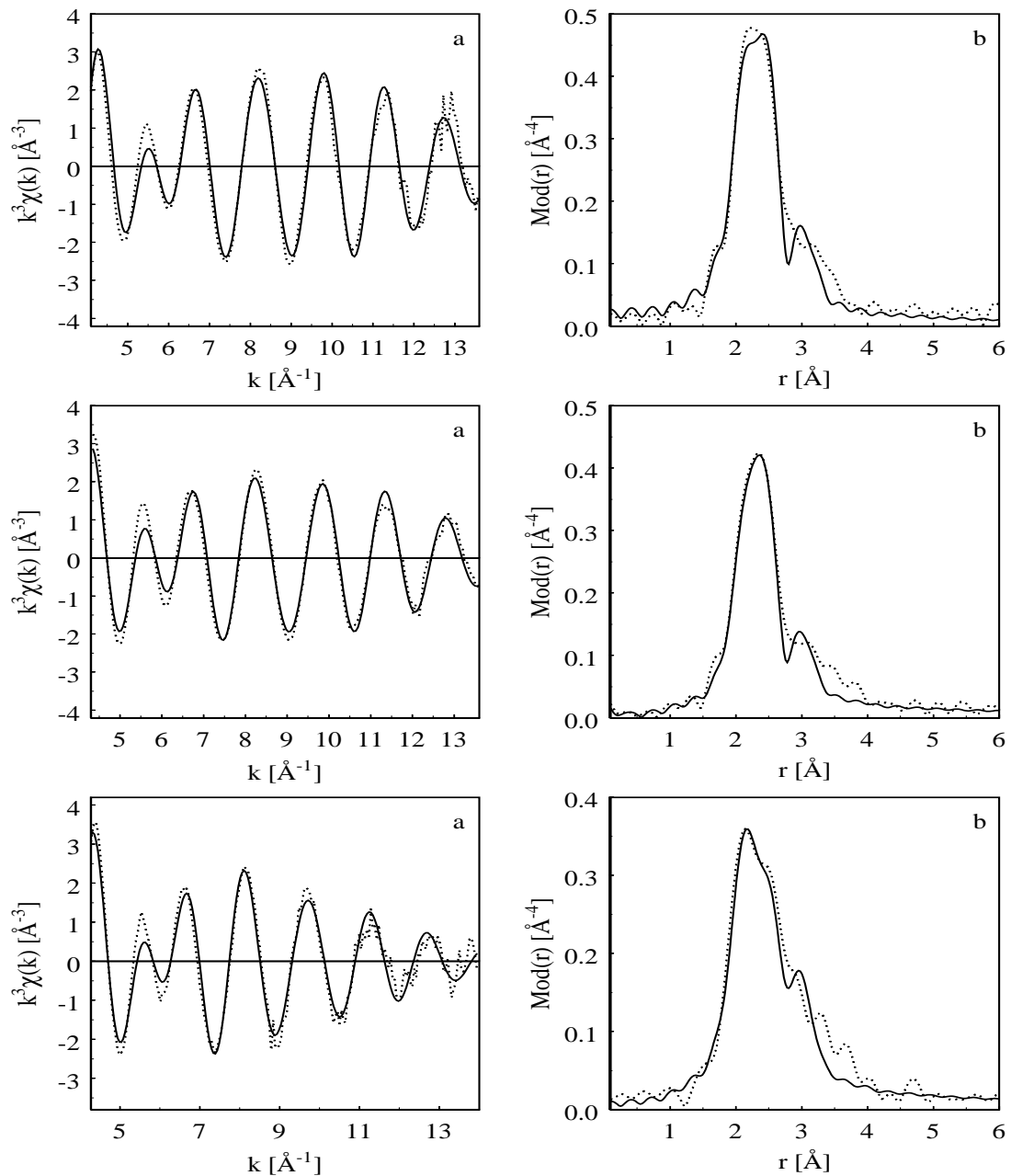
Die untersuchten Proben wurden gemäß üblicher Verfahren aus der ATRP- Technik unter Argonatmosphäre hergestellt und untersucht. Als Lösungsmittel wurden unter anderen auch die ATRP- Monomere Styrol und Methylacrylat eingesetzt. Damit bestand wieder die Chance, eventuell auftretende Wechselwirkungen zwischen dem Metallkomplex und dem Monomer zu detektieren.

### 7.2.1 Cu(I)- Systeme

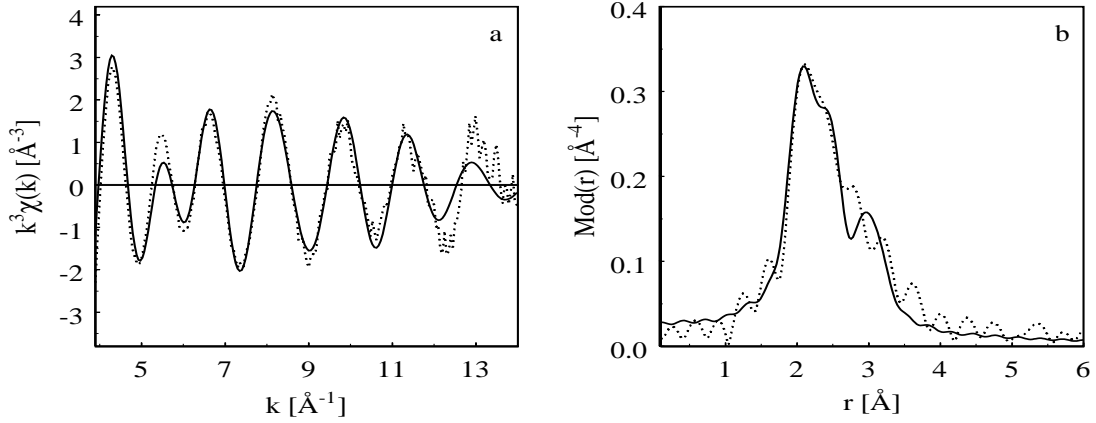
Untersucht wurden 1:1- Mischungen von CuBr und pmdeta in Toluol, Methanol, Styrol und Methylacrylat ohne und mit Zugabe des Polymerisationsstarters. Die Abbildungen 7.6 bis 7.8 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die untersuchten Systeme aus den Messungen an der Cu- und Br-K- Kante. In allen Fällen gelingt die beste Beschreibung der experimentellen EXAFS- Funktion mit der Stickstoffrückstreuung bei 2.14 Å und einem Bromrückstreuer bei 2.33 Å. Das Vorliegen von Dimeren, in denen die Kupferzentren durch Bromatome verbrückt werden, ist nicht nachzuweisen, weil weder an der Cu- Kante ein Kupferrückstreuer bei etwa 3 Å, noch an der Br- Kante der Kupferschale zwei Atome zugeordnet werden können.

**Tabelle 7.2:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 pmdeta} in Methylacrylat an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

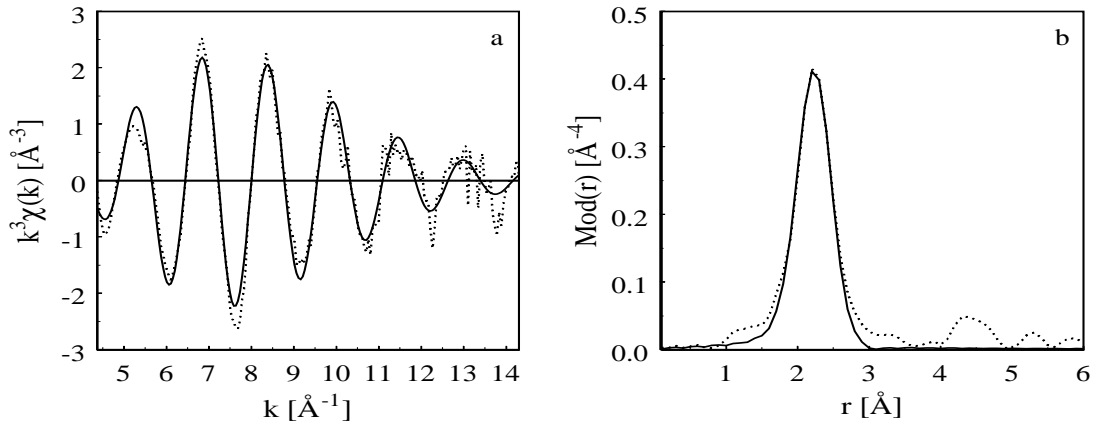
Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.9	2.12	0.114	8982.5	15.6	4.3-13.6	15.7
Cu-Br	1.2	2.33	0.084				
Cu-C	5.1	2.94	0.120				
Br-Cu	1.0	2.32	0.063	13469.4	19.1	4.2-14.1	19.6



**Abbildung 7.6:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Methylacrylat, Styrol und Methanol, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 7.7:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Toluol, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 7.8:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Toluol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 7.3:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 pmdeta} in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.7	2.14	0.109	8982.5	14.5	4.4-13.6	11.4
Cu-Br	1.2	2.33	0.089				
Cu-C	5.9	2.97	0.118				
Br-Cu	1.0	2.33	0.063	13469.4	19.1	4.2-14.1	19.6

**Tabelle 7.4:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 pmdeta} in Toluol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.5	2.10	0.097	8978.8	19.0	4.5-13.6	27.7
Cu-Br	1.0	2.30	0.091				
Cu-C	6.2	2.91	0.116				
Br-Cu	1.3	2.29	0.097	13469.4	24.7	4.4-14.9	25.6

**Tabelle 7.5:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 pmdeta} in Methanol an der Cu-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.13	0.105	8980.0	15.6	4.4-14.0	21.4
Cu-Br	1.1	2.35	0.095				
Cu-C	6.0	2.94	0.118				

### 7.2.2 Cu(II)- Systeme

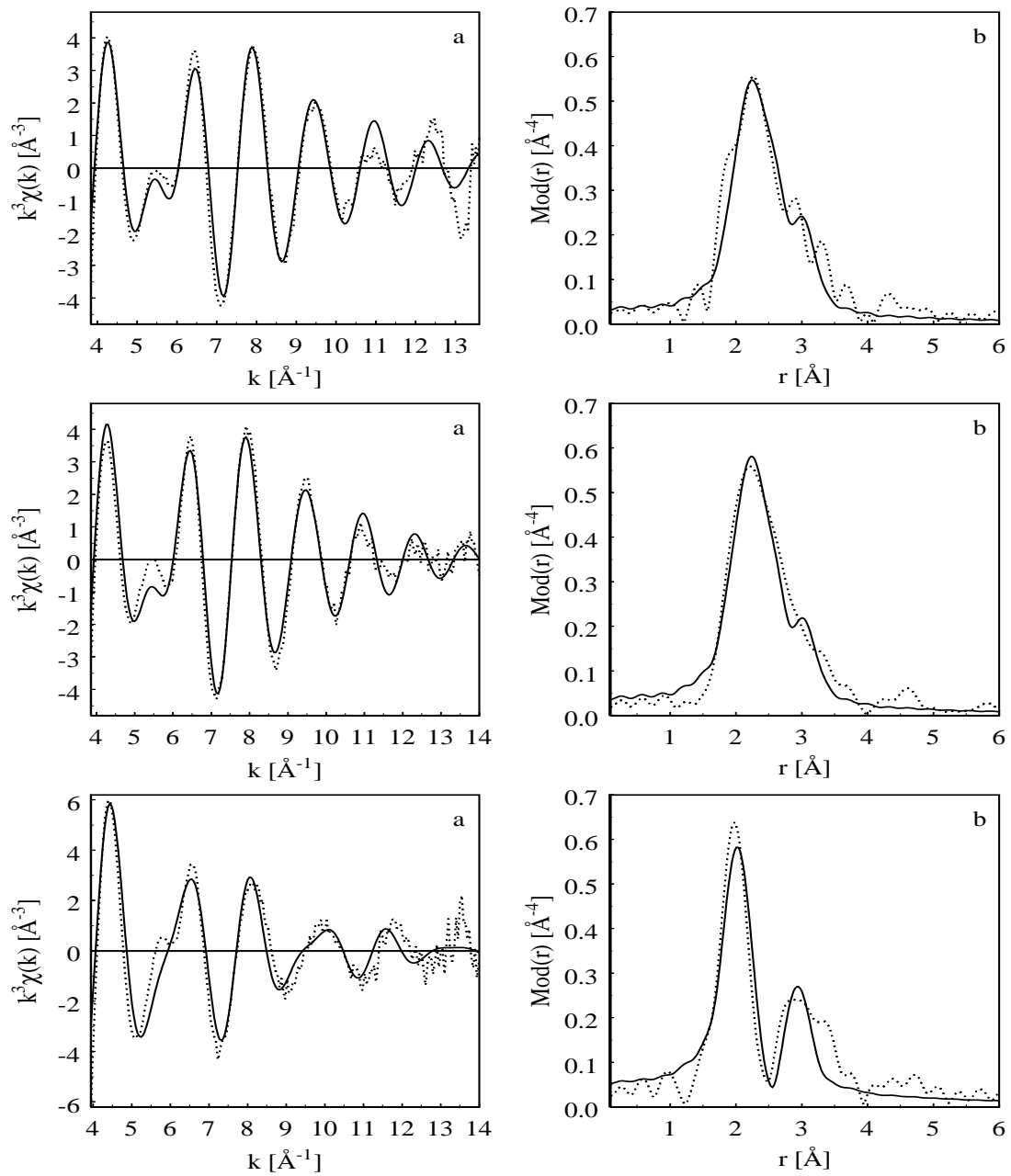
Untersucht wurden Mischungen aus  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{pmdeta}$  in einem 4:1- Gemisch aus Toluol und Methanol, in Methanol und Wasser. Die Abbildungen 7.9 und 7.10 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die untersuchten Systeme aus den Messungen an der Cu- und Br-K- Kante. In der Fouriertransformierten findet man wie bei der Standardverbindung nur ein einziges, breites Signal, das von den Nachbaratomen um das Kupferion verursacht wird. Die Zuordnung der Rückstreuer ist in solchen Fällen sehr schwierig, da sich die rückgestreuten Wellen überlagern. Die beste Anpassung ergab sich bei den Proben in Toluol und Methanol für etwa drei Stickstoffatome und ein Bromatom.

In Wasser läßt sich kein Bromrückstreuer mehr zuordnen, folglich werden die Bromliganden des Komplexes vollständig durch Wassermoleküle ersetzt. Im EXAFS- Spektrum erkennt man deutlich das Fehlen des entsprechenden Signals . Zum besseren Vergleich wurde im simulierten Bromkantenspektrum der Kupfer- rückstreuer, der in der Toluol/Methanol- Mischung und in Methanol sichtbar ist, beibehalten. Die bei den Simulationen erhaltenen Parameter sind in den Tabellen 7.6 bis 7.8 zusammengefaßt.

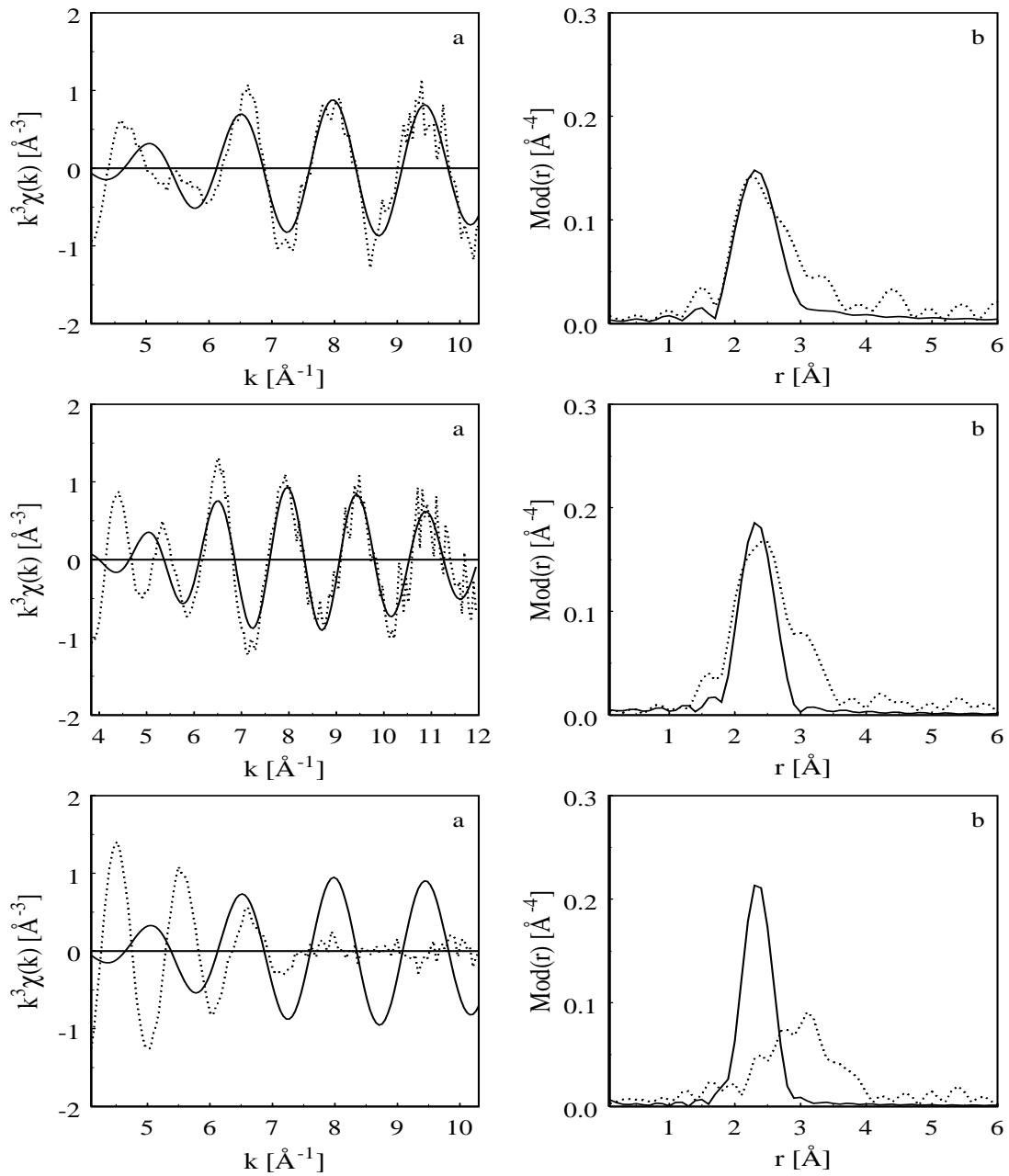
**Tabelle 7.6:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{pmdeta}\}$  in Toluol/Methanol (4:1) an der Cu-K- und der Br-K- Kante (Fourier- gefiltert).

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.6	2.13	0.099	8987.2	12.5	4.4-14.0	29.1
Cu-Br	1.0	2.42	0.084				
Cu-C	7.4	2.99	0.107				
Br-Cu	0.5	2.39	0.074	13469.4	20.7	4.2-12.0	27.0





**Abbildung 7.9:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Toluol/Methanol (4:1), Methanol und Wasser, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 7.10:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Toluol/Methanol (4:1), Methanol und Wasser, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 7.7:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Methanol an der Cu-K- und der Br-K- Kante (Fourier- gefiltert).

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.1	2.09	0.087	8988.6	16.5	3.8-15.0	23.3
Cu-Br	1.1	2.41	0.087				
Cu-C	7.0	2.94	0.107				
Br-Cu	0.4	2.39	0.077	13469.8	13.2	3.8-12.0	21.7

**Tabelle 7.8:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ pmdeta}\}$  in Wasser an der Cu-K- und der Br-K- Kante (Fourier- gefiltert).

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	4.0	2.06	0.081	8987.0	15.3	3.9-14.8	40.9
Cu-C	6.0	2.91	0.093				
Br-Cu	0						

### 7.2.3 Cu(I)/Cu(II)- Mischungen und Polymerisationen

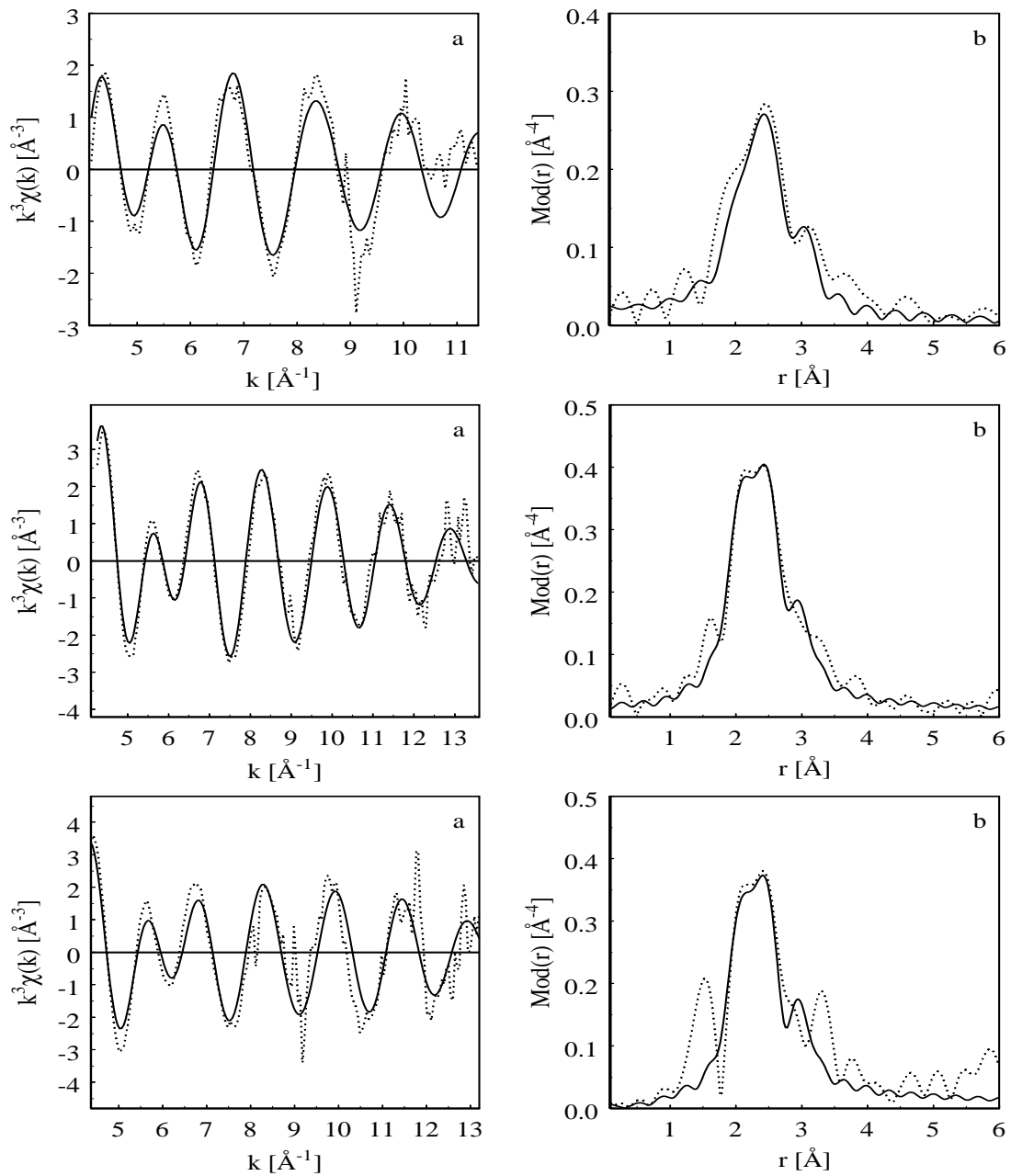
Untersucht wurden Mischungen aus CuBr/pmdeta + 0.5 CuBr<sub>2</sub>/pmdeta + Styrol und Methylacrylat sowie CuBr/pmdeta + Methylacrylat + Starter in einer Polymerisation. Die Abbildungen 7.11 und 7.12 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die untersuchten Systeme aus den Messungen an der Cu- und Br-K-Kante. Das Signal bei 1.7 Å in der Fouriertransformierten der Mischung in Styrol ist ein Artefakt.

**Tabelle 7.9:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr/pmdeta + 0.5 CuBr<sub>2</sub>/pmdeta} in Methylacrylat an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

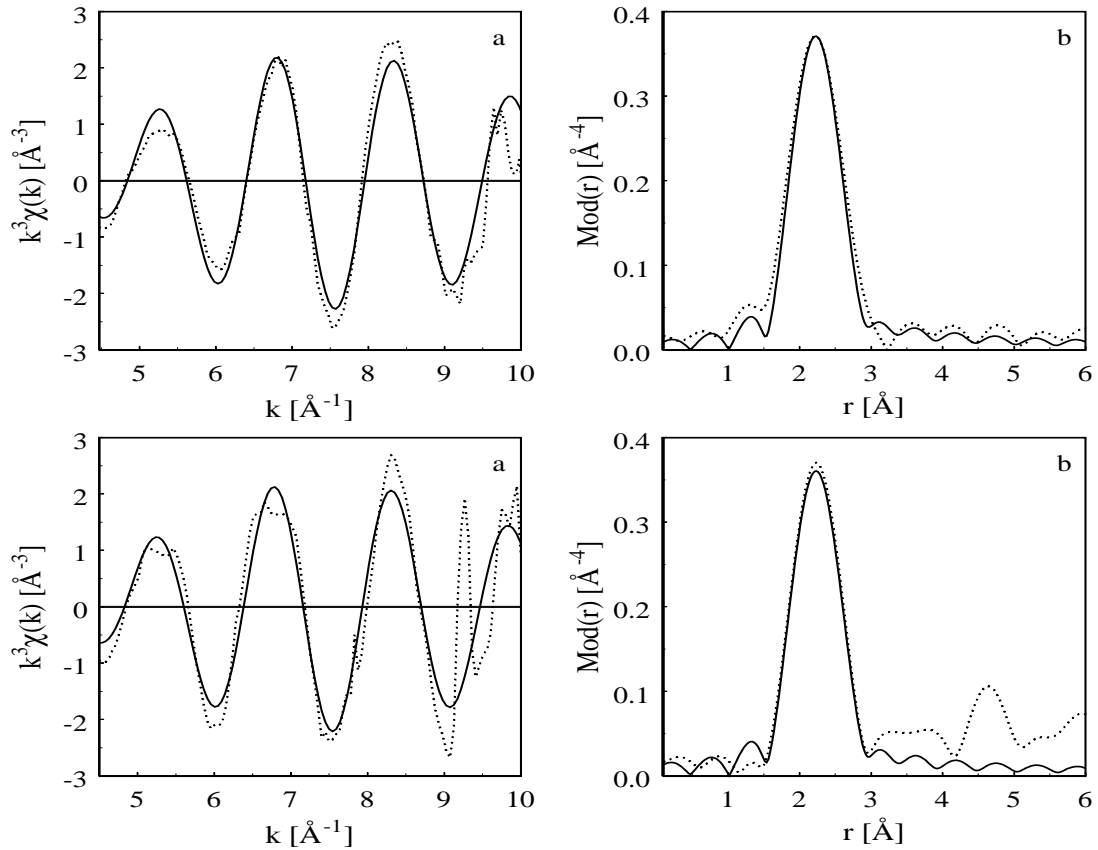
Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.1	2.10	0.116	8982.5	18.3	4.2-13.6	23.7
Cu-Br	1.1	2.31	0.087				
Cu-C	6.0	2.91	0.120				
Br-Cu	1.3	2.31	0.097	13471.9	21.0	3.6-10.0	25.3

**Tabelle 7.10:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr/pmdeta + 0.5 CuBr<sub>2</sub>/pmdeta} in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.1	2.12	0.110	8982.5	19.2	4.3-13.7	39.6
Cu-Br	1.5	2.30	0.084				
Cu-C	6.0	2.91	0.118				
Br-Cu	1.3	2.30	0.099	13471.9	22.1	4.4-10.0	33.3



**Abbildung 7.11:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ - Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}/\text{pmdeta} + \text{Starter} + \text{Methylacrylat}\}$  in einer Polymerisation,  $\{\text{CuBr}/\text{pmdeta} + 0.5 \text{CuBr}_2/\text{pmdeta}\}$  in Methylacrylat und Styrol, gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 7.12:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr/pmdeta} + 0.5 \text{CuBr}_2/\text{pmdeta}\}$  in Methylacrylat und Styrol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 7.11:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr/pmdeta} + \text{Methylacrylat} + \text{Starter}\}$  in einer Polymerisation an der Cu K -Kante (Fourier- gefiltert im Intervall  $r = 1.3 - 4 \text{\AA}$ ).

Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.5	2.10	0.120	8982.5	15.8	4.4-11.6	23.8
Cu-Br	1.1	2.29	0.095				
Cu-C	5.1	2.93	0.120				

## 7.3 Diskussion

Im Gegensatz zum Bipyridin- System findet man bei Pentamethyldiethylentriamin keine ionischen Cu(I)- Spezies, sondern einen elektroneutralen Komplex mit tetraedrischer Koordination des zentralen Kupferions, die von den drei Stickstoffatomen des Aminliganden und einem Halogenidatom gebildet wird. Dieser Komplex entsteht in allen untersuchten Lösungsmitteln, unabhängig von deren Polarität. Geringe Schwankungen der Koordinationszahl sind auf ihre Kopplung mit dem Debye-Waller- Faktor zurückzuführen. Abbildung 7.13 zeigt das aus den röntgenabsorptionsspektroskopisch bestimmten Strukturparametern abgeleitete Strukturmodell.

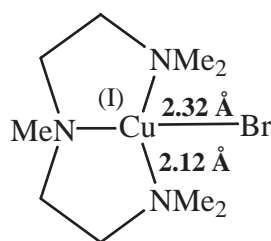
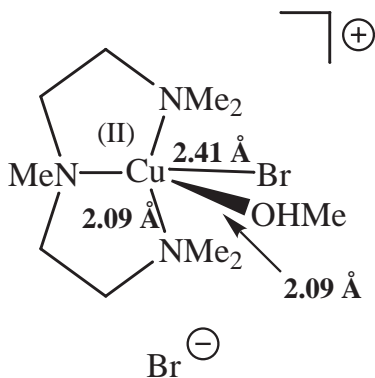


Abbildung 7.13: Strukturdaten des  $[Cu^I(pmdeta)Br]$ - Komplexes.

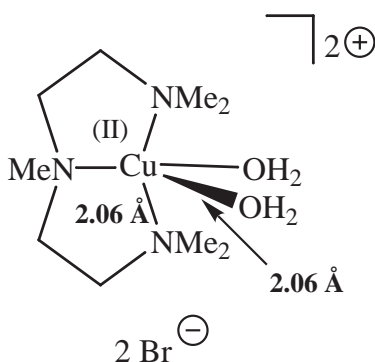
Für die Cu(II)- Proben wurde eine dem Standardkomplex entsprechende Umgebung des Kupferzentrums erwartet. Tatsächlich konnte das schwach gebundene Bromatom bei 2.6 Å aber nicht nachgewiesen werden. Schon bei dem Standard war dieser Rückstreuer nur schwer zuzuordnen, wahrscheinlich bedingt durch dessen weiten Abstand zum Absorber, der zu einer negativen Interferenz mit dem anderen Bromsignal führt. Eine weitere Erklärung bestünde darin, daß das in der Lösung vorhandene Methanol den schwächer gebundenen Bromrückstreuer substituiert, wobei die Koordinationsgeometrie erhalten bliebe. Da in wäßriger Lösung beide Bromliganden solvatisiert worden sind, ist das Ablösen des schwächer gebundenen Broms zumindest theoretisch möglich. Als Konsequenz würde sich die Koordinationszahl des ersten Rückstreuers, der dann wegen der ähnlichen Bindungsabstände zum Absorber und der nahezu gleichen Rückstreuamplitude von Stickstoff und Sauerstoff durch eine gemeinsame Schale aus diesen Elementen beschrieben werden muß, auf vier erhöhen. Wie das Spektrum der wäßrigen Lösung zeigt, bei der die erste Schale mit fünf N/O- Atomen beschrieben wird,

sollte sich dann auch die Intensität des ersten Signals in der Fouriertransformierten erhöhen. Man erkennt aber nur eine Verbreiterung des Signal zu höheren Abständen hin. Somit kann nicht eindeutig aus den Daten geschlossen werden, welcher Fall vorliegt. Am wahrscheinlichsten ist das Vorliegen des gleichen Metallkomplexes wie in der Standardverbindung. Es wurde auch versucht, aus den Nahkantenbereichen der Spektren eine mögliche Änderung der Koordinationsgeometrie abzuleiten. Die Diskussion des Nahkantenbereichs ist in Abschnitt 11.2.3 zu finden.

Die Abbildungen 7.14 und 7.15 zeigen die auf der Grundlage der erhaltenen Strukturparameter entwickelten Strukturvorschläge für die Cu(II)- Komplexe in Methanol und Wasser.



**Abbildung 7.14:** Strukturdaten des  $[Cu^{II}(pmdeta)(OHMe)Br]Br^-$  Komplexes.



**Abbildung 7.15:** Strukturdaten des  $[Cu^{II}(pmdeta)(OH_2)]Br_2^-$  Komplexes.



Bei den Cu(I)/Cu(II)- Mischungen tritt der schon vom Bipyridin- System bekannte Effekt auf. Die Cu(I)- Umgebung überwiegt in den Spektren, der Cu(II)- Anteil scheint überlagert zu werden. Auch wenn man davon ausgeht, daß eine Umlagerung zwischen den vier Spezies stattfindet (siehe voriges Kapitel), bei der die Cu(II)- Anionen ein Bromatom auf die Cu(I)- Kationen überträgt, so müßte das Signal des Bromliganden am Cu(II)- Kation bemerkbar sein. Die Beschreibung des experimentellen Spektrums der Cu(I)/Cu(II)- Mischungen ist zwar auch mit einem zusätzlichen Bromrückstreuer bei 2.4 Å, der für die Cu(II)- Umgebung erwartet wird, möglich. Die Qualität der Simulation verbessert sich aber um weniger als 10 %. Wahrscheinlich interferiert das von den Bromatomen der Cu(II)- Komplexe verursachte Signal mit dem Signal der Cu(I)- Umgebung derart, daß der letztgenannte Beitrag das Spektrum bestimmt. Auch in der Kantenlage zeigt sich dieser Effekt, denn sowohl die Mischungen aus Cu(I) und Cu(II)- Komplex als auch das Polymerisationssystem haben Kantenlagen von etwa 8982 eV, übereinstimmend mit den Werten der reinen Cu(I)- Systeme.

Die Daten für die Stickstoff- und Bromrückstreuer aller in diesem Kapitel besprochener Proben sind in der Tabelle 7.12 zusammengefaßt.

**Tabelle 7.12:** Strukturparameter der Proben mit dem Liganden pmdeta. Angegeben sind Koordinationszahl  $N$ , Absorber-Rückstreuerabstand  $r$  [Å] und Debye-Waller-Faktor  $\sigma$  [Å]. Die Messungen wurden an der Cu-K- Kante und der Br-K- Kante durchgeführt.

Probe	Lösemittel	Cu-N			Cu-Br		
		$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]
CuBr/pmdeta	Toluol	2.5	2.10	0.097	1.0	2.30	0.091
CuBr/pmdeta	Styrol	2.7	2.14	0.109	1.2	2.33	0.089
CuBr/pmdeta	MA	2.9	2.12	0.114	1.2	2.33	0.084
CuBr/pmdeta	Methanol	2.8	2.13	0.105	1.1	2.335	0.095
CuBr <sub>2</sub> /pmdeta	Tol./MeOH	3.6	2.13	0.099	1.0	2.40	0.084
CuBr <sub>2</sub> /pmdeta	Methanol	3.1	2.09	0.087	1.1	2.41	0.087
CuBr <sub>2</sub> /pmdeta	Wasser	4.0	2.06	0.081			
CuBr/pmdeta + 0.5 CuBr <sub>2</sub> /pmdeta	Styrol	3.1	2.12	0.110	1.5	2.30	0.084
CuBr/pmdeta + 0.5 CuBr <sub>2</sub> /pmdeta	MA	3.1	2.10	0.116	1.1	2.31	0.087
CuBr/pmdeta in Polym. bei 50°C	MA	2.5	2.10	0.120	1.1	2.29	0.095

# Kapitel 8

## Der Ligand

### Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin

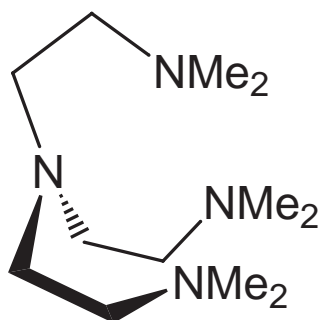


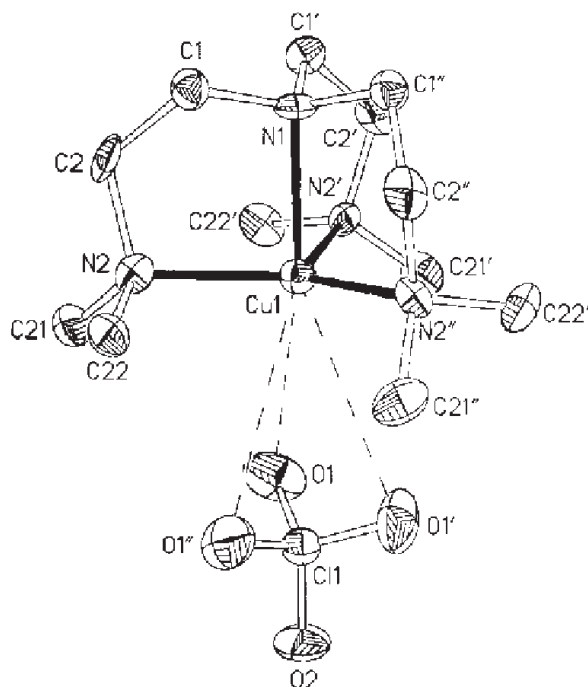
Abbildung 8.1: *Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin*.

Ein weiterer möglicher Ligand in der ATRP ist das verzweigte Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (im folgenden als me6tren bezeichnet). Da me6tren vier koordinationsfähige Stickstoffatome besitzt, werden bei diesem Liganden auch 1:1- Mischungen von Kupferhalogenid und Ligand in der ATRP eingesetzt. Mechanistisch erwartet man das Auftreten ionischer Spezies, wobei für jedes Kupferatom ein Ligand zur Besetzung der vier Koordinationsstellen genügt, während die Anionen gleiche Struktur wie im Bipyridin- System aufweisen sollten.

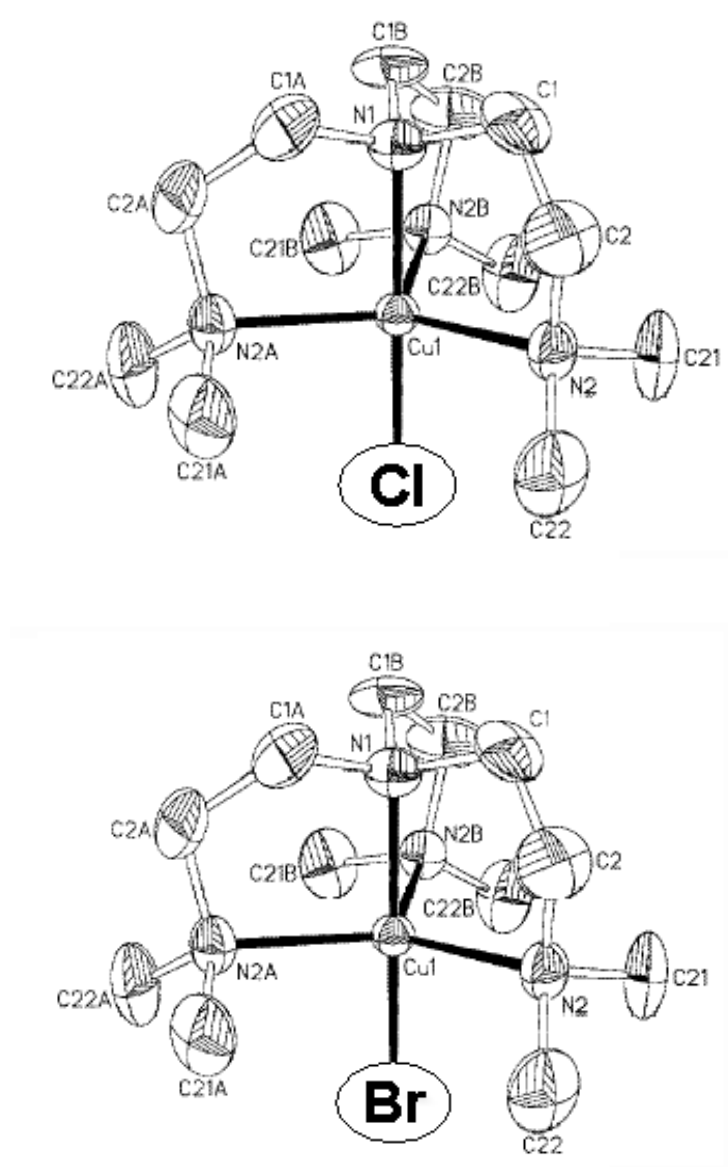
## 8.1 Standardverbindungen

Röntgenstrukturdaten liegen sowohl für Cu(I)- als auch Cu(II)- Komplexe vor. Die Struktur von  $[\text{Cu}(\text{me6tren})][\text{ClO}_4]$  besitzt die Besonderheit, daß das normalerweise nicht koordinierende Perchlorat- Anion in diesem Fall schwach an das Kupferion koordiniert (siehe Abb. 8.2). Dies führt zu einer Aufweitung der übrigen Metall- Ligand- Bindungen unter Ausbildung einer verzerrt trigonal- bipy-

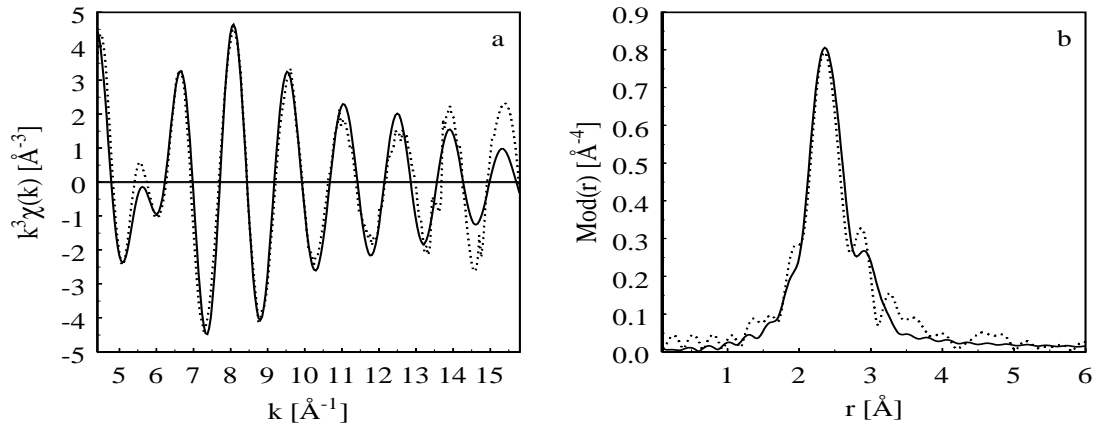
ramidalen Koordinationsgeometrie [136]. Zwei Cu(II)- Komplexe sind strukturell charakterisiert:  $[\text{CuCl}(\text{me6tren})][\text{ClO}_4]$  [136] und  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})][\text{Br}]$  [136, 137]. In beiden Verbindungen liegt eine trigonal- bipyramidale Koordination des Kupferions vor, das zweite Bromatom in letzterem Komplex koordiniert nicht. Die äquatorialen Cu-N- Bindungsabstände sind aufgrund der sterischen Bedingungen relativ hoch. Die Kristallstrukturen der genannten Verbindungen sind in den Abbildungen 8.2 und 8.3 dargestellt. Zur Kalibrierung der EXAFS- Analyse wurde der Komplex  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})][\text{Br}]$  auch mit dieser Methode untersucht. Tabelle 8.1 faßt die erhaltenen Bindungsabstände zusammen.



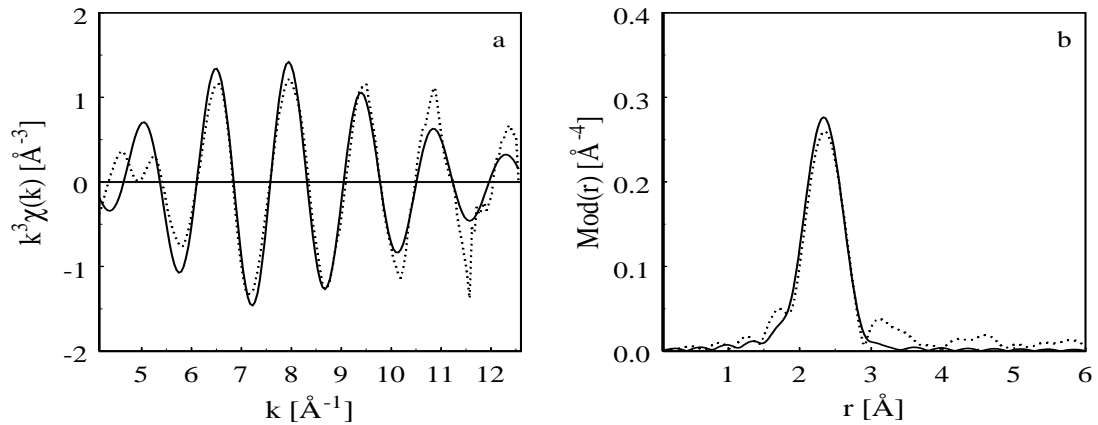
**Abbildung 8.2:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{me6tren})][\text{ClO}_4]$ , entnommen aus [136].



**Abbildung 8.3:** Kristallstrukturen von  $[\text{CuCl}(\text{me6tren})][\text{ClO}_4]$  und  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})][\text{Br}]$ , entnommen aus [136].



**Abbildung 8.4:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Standardverbindung  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})][\text{Br}]$ , gemessen an der Cu-K- Kante.



**Abbildung 8.5:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Standardverbindung  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})][\text{Br}]$ , gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 8.1:** Experimentelle Bindungsabstände (in Å) aus EXAFS- Messungen und aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) [136]. X = Halogen.

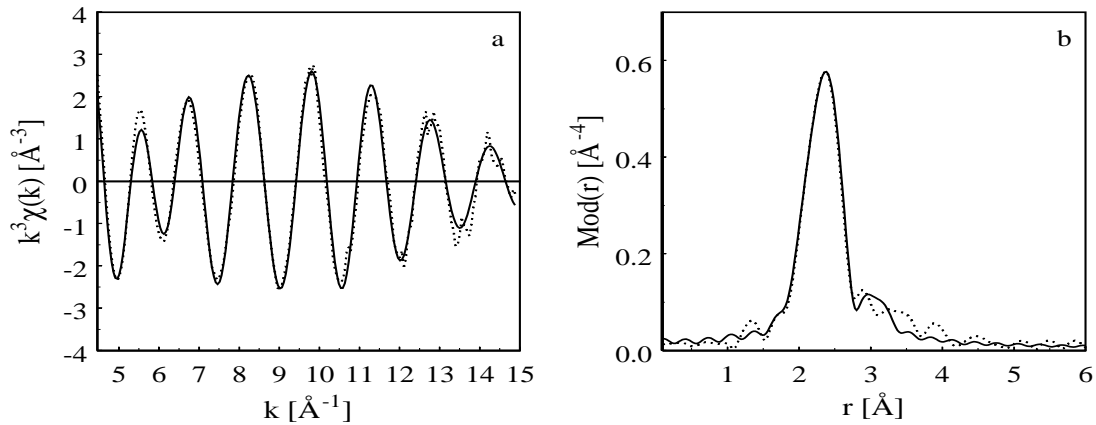
Probe	Cu-N	Cu-N	Cu-X	Cu-X
	EXAFS	XRD	EXAFS	XRD
[Cu(me6tren)][ClO <sub>4</sub> ]		2.122(äq.), 2.200(ax.)		
[CuCl(me6tren)][ClO <sub>4</sub> ]		2.186(äq.), 2.040(ax.)		2.234
[CuBr(me6tren)][Br]	2.09	2.140(äq.), 2.070(ax.)	2.39	2.393

## 8.2 Messungen in Lösung

Die untersuchten Proben wurden wieder gemäß üblicher Verfahren aus der ATRP-Technik unter Argonatmosphäre hergestellt und untersucht. Als Lösungsmittel wurden Styrol und Methylacrylat eingesetzt. Damit bestand wiederum die Möglichkeit, eventuell auftretende Wechselwirkungen zwischen dem Metallkomplex und dem Monomer zu detektieren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8.8 zusammengefaßt.

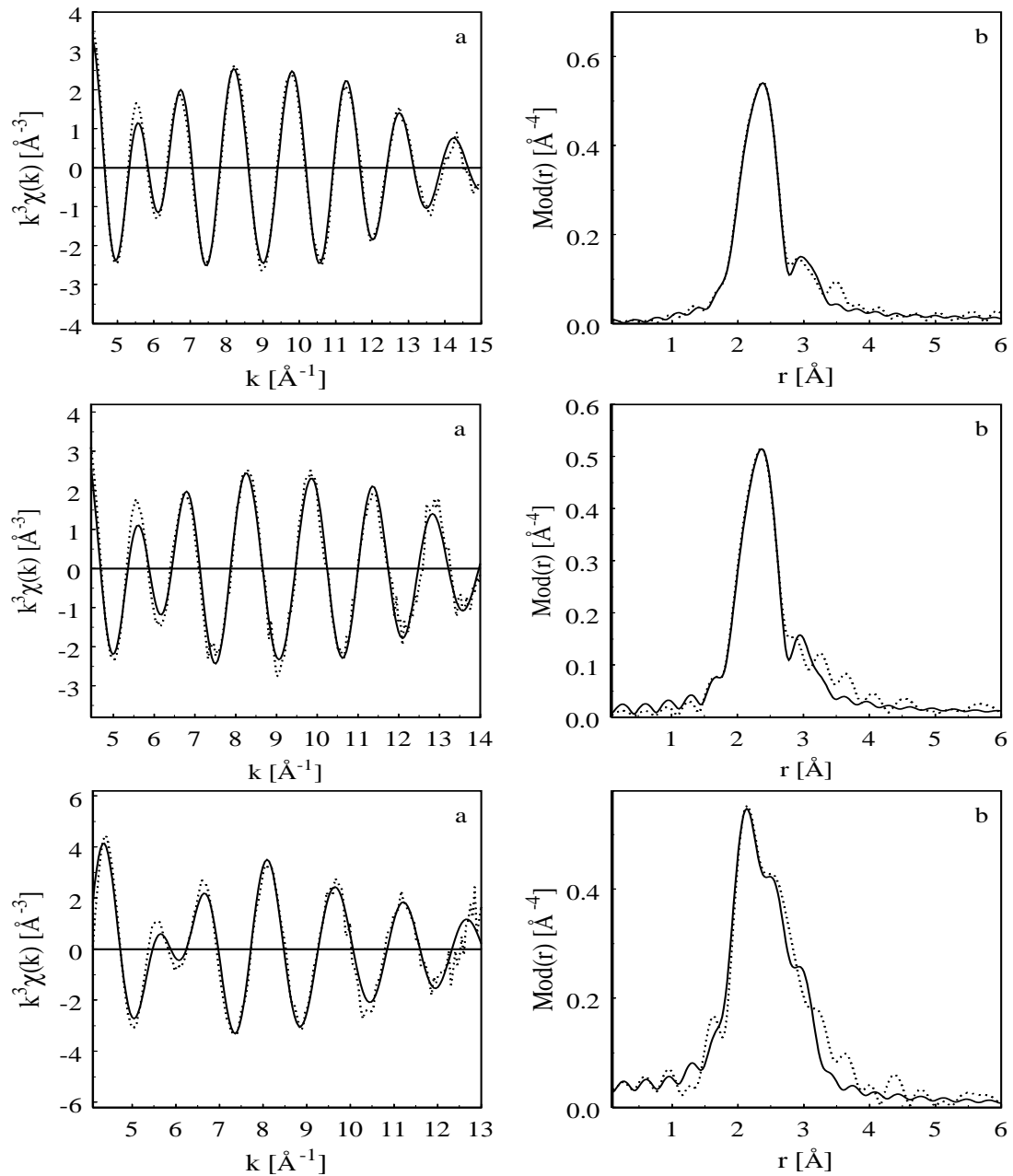
### 8.2.1 Cu(I)- Systeme

Untersucht wurden 1:1- Mischungen von CuBr und meßtren in Toluol, Methanol, Styrol und Methylacrylat. Die Abbildungen 8.6 bis 8.8 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die untersuchten Systeme aus den Messungen an der Cu- und Br-K- Kante. Man erhält in allen Fällen die beste Anpassung für drei Rückstreuer, Stickstoff bei 2.13 Å, Brom bei 2.4 Å und Kohlenstoff bei 2.9 Å. Die Hinzunahme des Kohlenstoffrückstreuers verbessert die Qualität jeweils um etwa 40 Prozent.

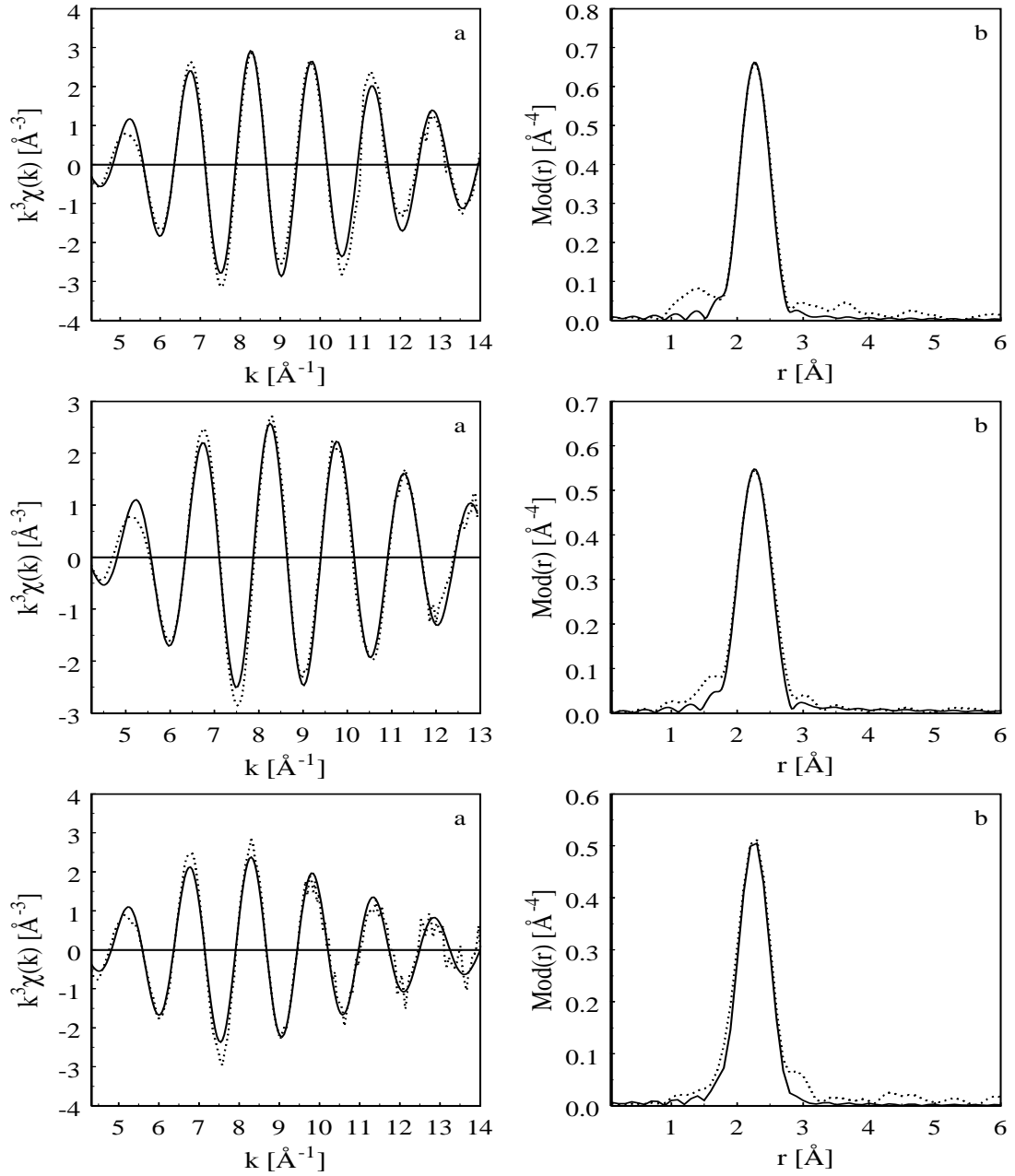


**Abbildung 8.6:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System {CuBr + meßtren} in Styrol, gemessen an der Cu-K- Kante.





**Abbildung 8.7:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + \text{meßtren}\}$  in Methylacrylat, Toluol und Methanol, gemessen an der Cu-K-Kante.



**Abbildung 8.8:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr} + \text{meßtren}\}$  in Styrol, Methylacrylat und Toluol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 8.2:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 meßtren} in Styrol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.0	2.15	0.114	8982.5	14.8	4.2-15.6	15.4
Cu-Br	1.2	2.33	0.080				
Cu-C	4.0	2.95	0.105				
Br-Cu	1.0	2.32	0.071	13475.5	19.1	3.6-14.0	17.1

**Tabelle 8.3:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 meßtren} in Methylacrylat an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.15	0.110	8982.0	15.3	4.2-15.4	12.3
Cu-Br	1.1	2.33	0.077				
Cu-C	5.9	2.94	0.116				
Br-Cu	1.0	2.32	0.077	13475.5	18.6	4.2-13.1	14.6

**Tabelle 8.4:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 meßtren} in Toluol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.8	2.14	0.100	8979.8	18.6	4.2-14.6	20.8
Cu-Br	1.3	2.31	0.084				
Cu-C	5.4	2.91	0.118				
Br-Cu	1.2	2.31	0.086	13469.4	21.8	3.8-14.0	18.0

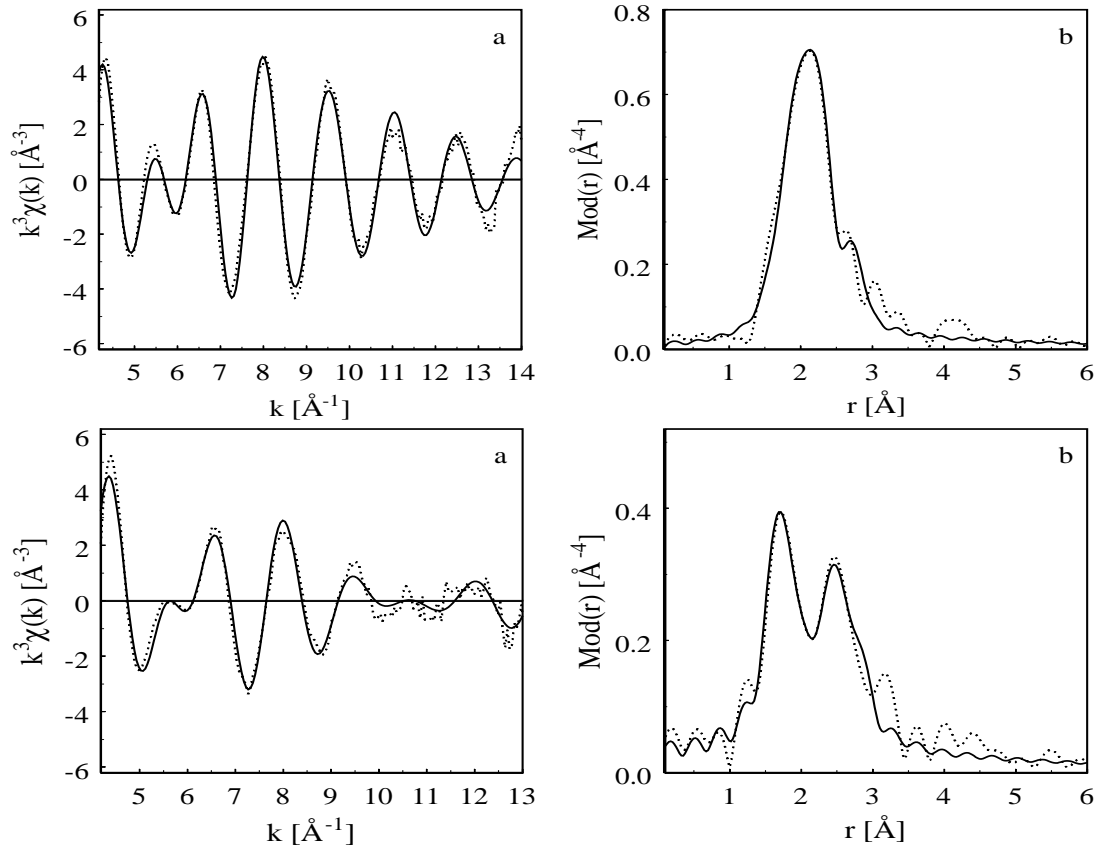
**Tabelle 8.5:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 me6tren} in Methanol an der Cu-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.5	2.12	0.084	8978.8	14.7	4.0-13.4	22.8
Cu-Br	1.0	2.36	0.087				
Cu-C	6.1	2.94	0.107				

### 8.2.2 Cu(II)- Systeme

Untersucht wurden Mischungen aus CuBr<sub>2</sub> und me6tren in Methanol und Wasser. Die Abbildungen 8.9 und 8.10 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  aus den Messungen an der Cu- und Br-K- Kante.

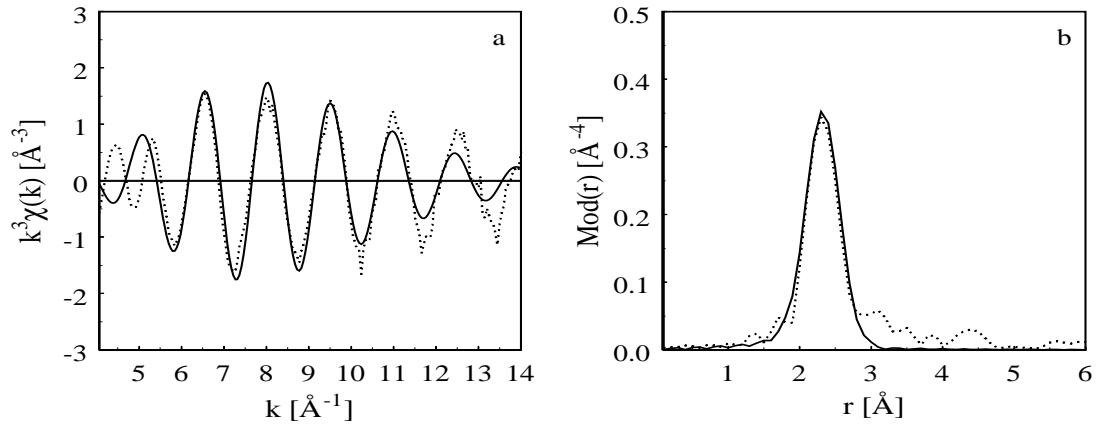
Das Spektrum der Lösung in Methanol wird am besten durch vier Stickstoffrückstreuer bei 2.13 Å und einen Bromrückstreuer bei 2.38 Å beschrieben, entsprechend der Standardverbindung [CuBr(me6tren)]<sup>+</sup>. Denkbar wäre, daß ein Solvensmolekül statt eines der Stickstoffatome des Liganden an das Kupferion bindet, wobei der Ligand wie im Cu(I)- System dann wieder nur drei Bindungen zum Zentralatom ausbilden würde. Da sich aber der mittlere Abstand der ersten Rückstreuerschale zum Absorber nur in wäßriger Lösung ändert, scheint die sterische Spannung des Komplexes in Methanol noch vorhanden zu sein. Die restlichen Bromidionen werden wohl durch Methanol solvatisiert. In Wasser läßt sich kein Bromrückstreuer mehr zuordnen, folglich werden die Bromliganden des Komplexes vollständig durch Wassermoleküle ersetzt. In den EXAFS- Spektren erkennt man deutlich das Fehlen des entsprechenden Signals. Der Abstand der ersten Schale beträgt jetzt nur noch 2.06 Å. Dies deutet darauf hin, daß die Spannung im Komplex abgenommen hat, somit zwei Wassermoleküle und drei der Stickstoffatome von me6tren das Kupfer(II)- Ion koordinieren. Der Übersichtlichkeit wegen wurde im simulierten Bromkantenspektrum der Kupferückstreuer, der in Methanol sichtbar ist, beibehalten.



**Abbildung 8.9:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Systeme  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ meßtren}\}$  in Methanol und Wasser, gemessen an der Cu-K- Kante.

**Tabelle 8.6:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ meßtren}\}$  in Methanol an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.2	2.13	0.100	8988.6	18.8	4.2-15.0	19.9
Cu-Br	1.4	2.38	0.081				
Cu-C	8.7	2.94	0.114				
Br-Cu	0.9	2.38	0.087	13470.1	14.8	4.1-14.4	32.0



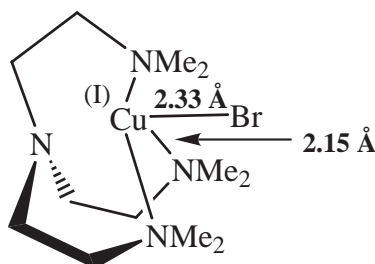
**Abbildung 8.10:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ meßtren}\}$  in Methanol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 8.7:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr}_2 + 1 \text{ meßtren}\}$  in Wasser an der Cu-K- und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N/O	4.1	2.06	0.105	8988.6	21.1	4.4-13.0	31.4
Cu-Br	0.3	2.42	0.074				
Cu-C	8.0	2.89	0.105				
Br-Cu	0						

## 8.3 Diskussion

Die für die Cu(I)- Systeme gefundenen Abstände und Koordinationszahlen passen zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie um das Kupferatom. Offensichtlich wird das vierte Stickstoffatom des Liganden nicht oder nur schwach an das Zentralatom gebunden. Abbildung 8.11 zeigt den entsprechenden Strukturvorschlag.



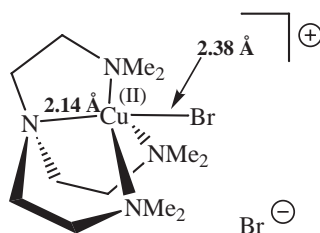
**Abbildung 8.11:** Strukturdaten des  $[Cu^I(\text{me6tren})\text{Br}]$ -Komplexes.

Eine mögliche Erklärung für dieses überraschende Ergebnis könnte in der hohen sterischen Spannung des Komplexes bei einer Vierfachkoordination durch den me6tren- Liganden liegen. Dies ist auch die Ursache für die ungewöhnliche Kristallstruktur der Standardverbindung. Das Perchloration wirkt in den meisten Fällen nicht koordinierend, wie etwa in Gegenwart des kationischen Komplexes  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$  (siehe Kapitel 6), tritt aber im vorliegenden Fall in Koordination zum Zentralatom unter Aufweitung der Kupfer- Stickstoff- Bindungen zum Ligand. Dies deutet auf eine nicht abgesättigte Koordinationssphäre des Metallions hin.

Das Lösungsmittel hat wenig Einfluß auf die Struktur des Komplexes, nur in Methanol ändern sich die Intensitäten der Signale. Der verstärkte Anteil des Stickstoffrücktreuers zu Lasten des Bromsignals, der sich bei der Simulation in Form des etwas vergrößerten Abstands und des erhöhten Debye- Waller- Faktors für Brom äußert (siehe Abbildung 8.6 und Tabelle 8.5), deutet auf eine geringe Solvataion des Bromidions durch Methanol an, wobei sich ein Lösungsmittelmolekül an das Kupferion anlagert. Da Stickstoff und Sauerstoff im Periodensystem nebeneinander liegen und die Bindungen praktisch gleich lang sind, treten die Signale an der gleichen Stelle im Spektrum auf. In einem solchen Fall bleibt nur die Möglichkeit, eine gemischte Rückstreuerschale anzugeben. Vergleicht man die

Intensität des Bromsignals in der Fouriertransformierten, so findet man bei dem entsprechenden System mit Bipyridin als Liganden im selben Lösungsmittel eine viel höhere Intensität, erklärbar durch die höhere Koordinationszahl des Bromrückstreuers.

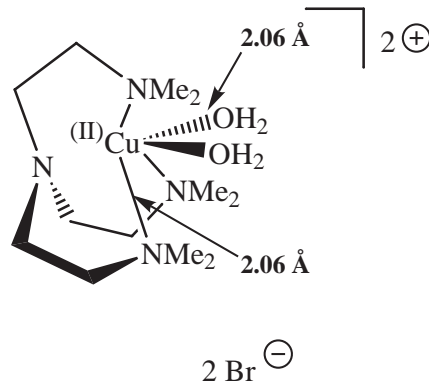
Die Cu(II)- Systeme zeigen dasselbe Verhalten. Es ergibt sich eine Übereinstimmung des Ansatzes in Methanol mit der Standardverbindung hinsichtlich des Cu-Br- Abstandes, der in beiden Fällen bei 2.39 Å liegt. Auch die EXAFS-Funktionen dieser beiden Proben ähneln einander stark. Der trigonal- bipyramidale Koordinationspolyeder wird in Lösung also aus vier Stickstoffatomen des Liganden und einem Bromidionen gebildet. Das vierte Stickstoffatom des Liganden koordiniert in diesem Fall, es kann aber nicht völlig ausgeschlossen werden, daß Solvensmoleküle zum Teil an das Kupfer(II)- Ion binden. Da Sauerstoff und Stickstoff im Periodensystem direkt nebeneinander liegen, sind sie anhand ihres Rückstreuvermögens nicht zu unterscheiden. Der Bromidligand wird von Methanol nicht solvatisiert, sondern bleibt an das Zentralion gebunden, wie im Strukturvorschlag in Abbildung 8.12 dargestellt.



**Abbildung 8.12:** Strukturdaten des  $[Cu^{II}(\text{me6tren})\text{Br}_2]$ - Komplexes.

Ersetzt man das Lösungsmittel aber durch Wasser, so wird das Bromid durch ein Wassermolekül verdrängt und solvatisiert, wie in Abbildung 8.13 dargestellt. Die Polarität von Methanol ist dafür offensichtlich zu gering, Wasser dagegen genügend polar. Die solvatisierten Bromidionen zeigen nur noch ein diffuses EXAFS-Spektrum, das es nicht zuläßt, einen Rückstreuer zuzuordnen. Daraus kann man ableiten, daß die Solvathülle stark fluktuiert, so daß das Signal der bindenden Sauerstoffatome verwischt wird. Da der Abstand der N/O- Schale zum Metallion nur noch bei 2.06 Å liegt, ist das Vorliegen eines  $[Cu^{II}(\text{me6tren})(\text{OH}_2)\text{Br}_2]$ - Komplexes am wahrscheinlichsten, in dem wie bei den Cu(I)- Systemen nur drei der vier Stickstoffatome des Liganden koordinieren.





**Abbildung 8.13:** Strukturdaten des  $[Cu^{II}(me6tren)(OH_2)]Br_2$ -Komplexes.

In der nachfolgenden Tabelle werden alle Cu-N- und Cu-Br- Abstände der in diesem Kapitel diskutierten Mischungen noch einmal übersichtlich zusammengefaßt.

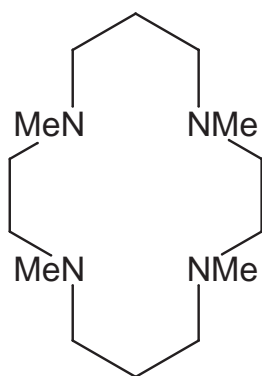
**Tabelle 8.8:** Zusammenfassung der Strukturparameter aller Systeme mit dem Liganden me6tren. Angegeben sind Koordinationszahl  $N$ , Absorber- Rückstreuerabstand  $r$  [ $\text{\AA}$ ] und Debye-Waller- Faktor  $\sigma$  [ $\text{\AA}$ ]. Die Messungen wurden an der Cu-K- Kante und der Br-K- Kante durchgeführt. <sup>a</sup>: gemischte Schale N/O.

Probe	Lösemittel	Cu-N			Cu-Br		
		$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]
CuBr/me6tren	Toluol	2.8	2.14	0.100	1.3	2.31	0.084
CuBr/me6tren	Styrol	3.0	2.15	0.114	1.2	2.33	0.080
CuBr/me6tren	MA	2.8	2.15	0.110	1.1	2.33	0.077
CuBr/me6tren	Methanol	2.5	2.12	0.084	1.0	2.36	0.087
CuBr <sub>2</sub> /me6tren	Methanol	3.2	2.13	0.100	1.4	2.38	0.081
CuBr <sub>2</sub> /me6tren	Wasser	4.1 <sup>a</sup>	2.06	0.105	0.3	2.42	0.074



# Kapitel 9

## Der Ligand Cyclam



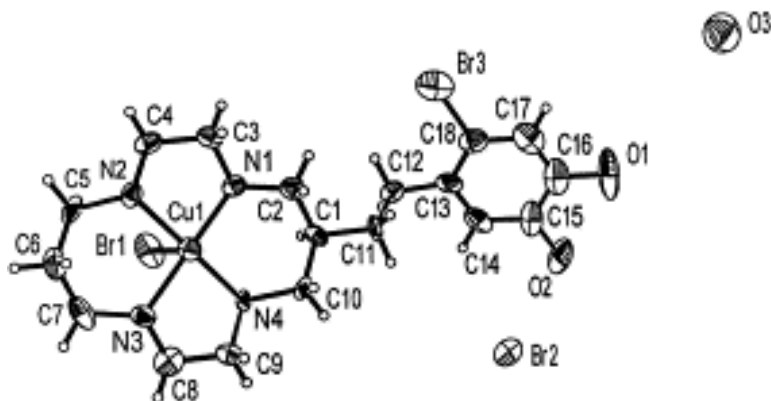
**Abbildung 9.1:** 1,4,8,11- Tetraaza-1,4,8,11- tetramethylcyclotetradekan (Cyclam).

Auch 1,4,8,11- Tetraaza-1,4,8,11- tetramethylcyclotetradekan (Cyclam) kann in der Atomtransfer- Radikalpolymerisation als Ligand eingesetzt werden. Cyclam besitzt vier koordinationsfähige Stickstoffatome, die sich alle in einer Ebene befinden. Man hat also das optimale Mischungsverhältnis von Kupferhalogenid und Ligand wieder bei 1:1 zu erwarten. Die in Lösung entstehenden Metallkomplexe sollten wegen der Vierzähigkeit des Liganden und seiner Planarität ionische Form aufweisen, wobei das Metallatom sich in der Ebene zwischen den Stickstoffatomen befindet.

### 9.1 Standardverbindungen

Röntgenstrukturdaten liegen nur für Cu(II)- Komplexe von Cyclam vor. Abbildung 9.2 zeigt die Kristallstruktur eines Komplexes von Cu(II) mit substituiertem Cyclam [138]. Dabei sitzt das Metallatom in der Lücke des Makrozyklus in der Ebene der Stickstoffatome, während das Halogenatom unter Ausbildung einer quadratisch- pyramidalen Koordinationsgeometrie um das Kupferatom eine axiale Position einnimmt. Der Cu-N- Abstand liegt mit 2.02 Å bei typischen Werten

solcher Komplexe, ebenso der Cu-Br- Abstand mit 2.8 bis 2.9 Å. Dieser ist jedoch gegenüber den bisher diskutierten Liganden stark aufgeweitet. Leider konnte kein EXAFS- Spektrum dieses Feststoffes aufgenommen werden. Tabelle 9.1 faßt die aus der Literatur entnommenen, röntgenographisch ermittelten Bindungsabstände zusammen.



**Abbildung 9.2:** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}(\text{R}^2\text{-cyclam})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , entnommen aus [138].

**Tabelle 9.1:** Experimentelle Bindungsabstände (in Å) einiger Kupfer(II)-Cyclam-Komplexe aus röntgendiffraktometrischen Messungen [138].

Probe	Cu-N	Cu-Br
$[\text{Cu}(\text{R}^1\text{-cyclam})\text{Br}_2]$	2.004, 2.023, 2.024, 2.029	2.925, 2.994
$[\text{Cu}(\text{R}^2\text{-cyclam})\text{Br}]\text{Br}$	2.008, 2.008, 2.010, 2.039	2.904

## 9.2 Messungen in Lösung

Die untersuchten Proben wurden wieder gemäß üblicher Verfahren aus der ATRP-Technik unter Argonatmosphäre hergestellt und untersucht. Kupferhalogenid und Ligand wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden Methylacrylat und eine 3:1-Mischung von Methylacrylat und Methanol eingesetzt, wobei die geringe Löslichkeit des Liganden es notwendig machte, Methanol beizumischen.

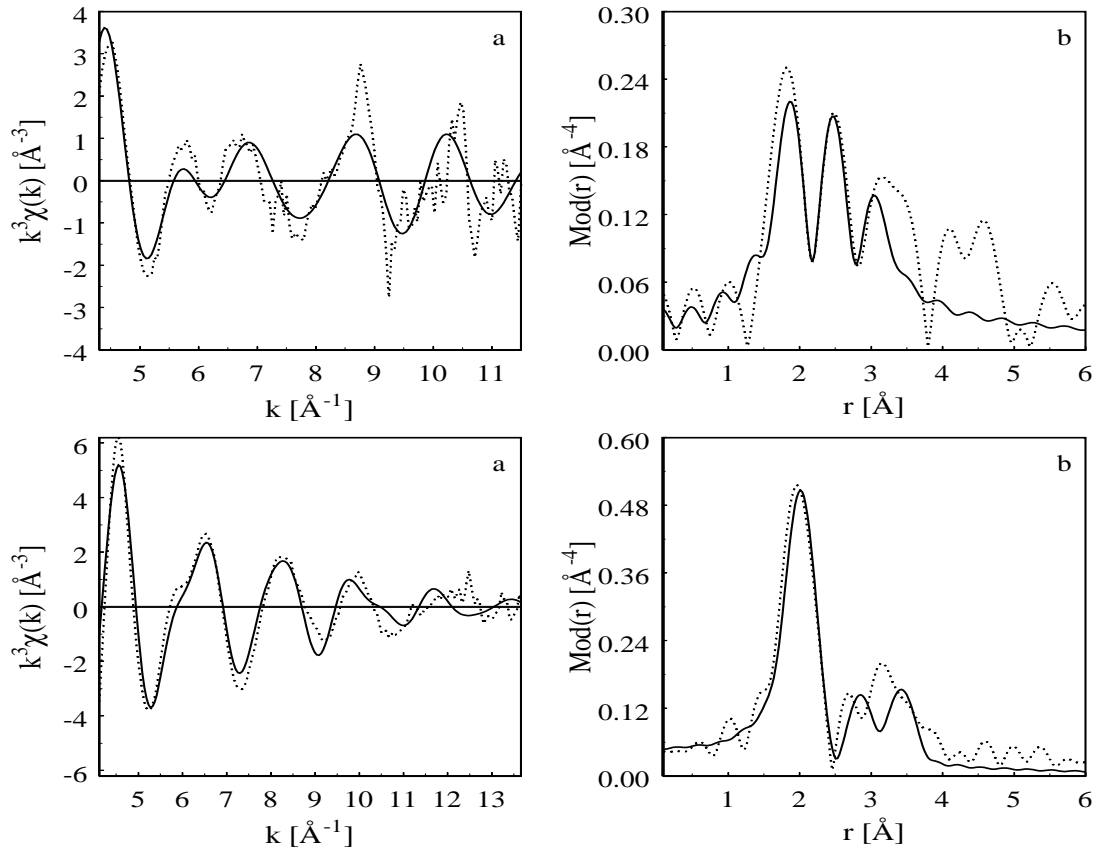
Die Lösung in Methylacrylat zeigte einen Absorptionssprung von  $\Delta\mu d = 0.2$ . Dementsprechend war es zwar möglich, das Spektrum an der Cu-K Kante auszuwerten, die EXAFS- Funktion weist aber ein starkes Rauschen auf, wie aus Abbildung 9.3 oben entnommen werden kann. Wie bei dem Bipyridin- Liganden findet man ein Bromsignal bei 2.23 Å, das dem  $[\text{CuBr}_2]^-$ - Anion zuzuordnen ist. Der Stickstoffrückstreuer bei 2.06 Å paßt zu dem Kation  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^+$ . Das vierzählige Cyclam besetzt somit alle vier Koordinationsstellen der verbleibenden Cu(I)- Ionen.

Das untere Schaubild in Abbildung 9.3 zeigt die EXAFS- Funktion  $k^3\chi(k)$  und deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die Lösung in Methylacrylat und Methanol. In diesem Fall verschwindet das Signal des Bromrückstreuers in der Fouriertransformierten des Kupferkantenspektrums, und das Bromkantenspektrum zeigt nur noch diffuses Rauschen. Dies bedeutet, daß das im unpolaren Lösungsmittel vorliegende Anion  $[\text{CuBr}_2]^-$  durch das polare Methanol solvatisiert wird.

In den Tabellen 9.2 und 9.3 sind die bei der Simulation erhaltenen Parameter zusammengestellt.

**Tabelle 9.2:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 1 \text{ cyclam}\}$  in Methylacrylat an der Cu-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	3.8	2.06	0.112	8982.5	17.0	4.2-11.6	49.7
Cu-Br	1.7	2.23	0.114				
Cu-C	4.1	2.93	0.114				



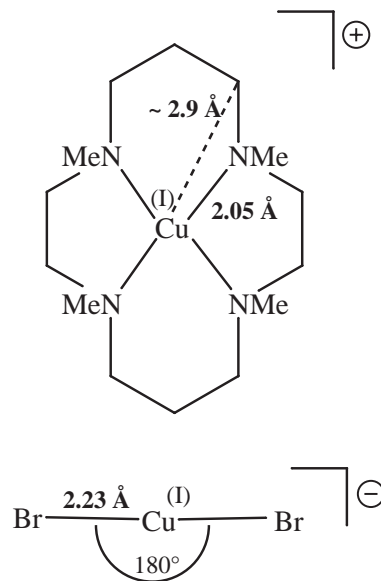
**Abbildung 9.3:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit den Rückstreuern N, Br und C berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System {CuBr + 1 cyclam} in Methylacrylat sowie Methylacrylat/Methanol (3:1), berechnet mit den Rückstreuern N, C und C. Beide Spektren wurden an der Cu-K- Kante gemessen.

**Tabelle 9.3:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 cyclam} in Methylacrylat/Methanol (3:1) an der Cu- und Br-K- Kante.

Rückstreuer	N	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	R-Wert
Cu-N	4.1	2.05	0.093	8983.5	16.4	4.2-13.4	37.3
Cu-C	3.0	2.83	0.104				
Cu-C	4.0	3.44	0.094				
Br-Cu	0						

### 9.3 Diskussion

Die erhaltenen Strukturparameter ergeben das erwartete Bild: das Cu(I)- Ion wird von allen vier Stickstoffatomen des Liganden koordiniert, entsprechend einem  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^+$ - Kation. Da die Abstände der Rückstreuer denjenigen aus der Standardverbindung entsprechen, und wie bei dieser Koordinationsgeometrie zu erwarten, durch Mehrfachstreuung im Makrozyklus verursachte Signale der Kohlenstoffatome ab  $3 \text{ \AA}$  auftreten, ist davon auszugehen, daß das Kupferion sich analog zur Standardverbindung in der Lücke des Cyclamrings befindet. Das im wenig polaren Methylacrylat auftretende Bromocuprat anion wird, wie aufgrund der bisherigen Ergebnisse erwartet, bei Zugabe von Methanol durch dieses solvatisiert. In Abbildung 9.4 findet sich der Strukturvorschlag für die in Methylacrylat vorliegenden Spezies.



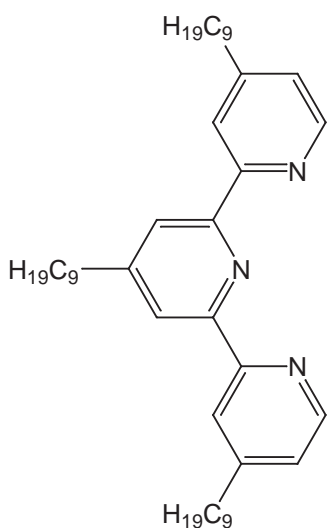
**Abbildung 9.4:** Strukturdaten des  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^+ [\text{CuBr}_2]^-$  - Komplexes.





# Kapitel 10

## Der Ligand Terpyridin



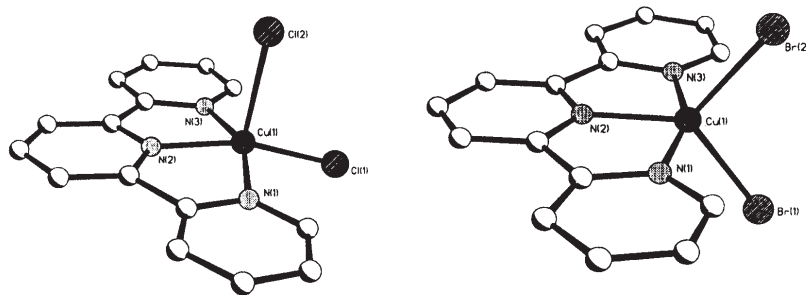
**Abbildung 10.1:** 4,4',4''-Tris(5-nonyl)-2,2':6',2''-Terpyridin.

Als weiterer Ligand kann 4,4',4''-Tris(5-nonyl)-2,2':6',2''-Terpyridin (terpyr) in der ATRP eingesetzt werden [139]. Die aliphatische Seitenkette wird hier wieder eingebaut, um die Löslichkeit des Liganden und der von ihm gebildeten Komplexe in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. Terpyridin besitzt wie das lineare pmdeta drei koordinationsfähige Stickstoffatome. Man hat also das optimale Mischungsverhältnis von Kupferhalogenid und Ligand wieder bei 1:1 zu erwarten. Die in Lösung auftretenden Metallkomplexe sollten wegen der Dreizähnigkeit des Liganden vergleichbare elektroneutrale Spezies wie bei pmdeta aufweisen, tetraedrische Umgebung des Cu(I)-Zentrums und trigonal-bipyramidale Umgebung des Cu(II)-Ions mit drei Stickstoff- und zwei Bromatomen.

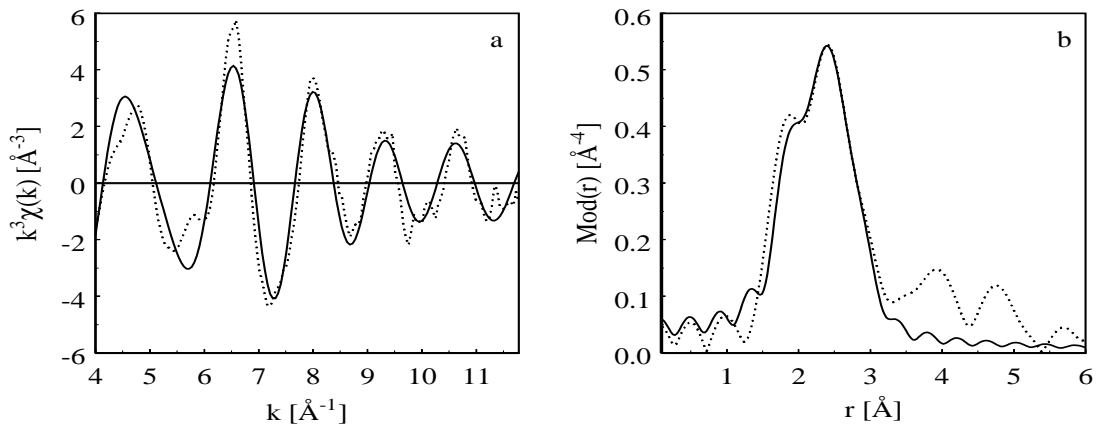
### 10.1 Standardverbindungen

Röntgenstrukturdaten liegen nur für Cu(II)-Komplexe mit unsubstituiertem Terpyridin vor. Dabei zeigt sich, daß die Strukturen von  $[\text{Cu}(\text{terpyr})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Cu}(\text{terpyr})\text{Br}_2]$  sich deutlich unterscheiden [139]. Während der Chlorkomplex

zwei unterschiedlich lange Kupfer-Chlor- Abstände (2.231 und 2.565 Å) unter Ausbildung einer quadratisch- planaren Koordinationsgeometrie um das Kupferatom aufweist, besitzt der Bromkomplex zwei gleiche Kupfer-Brom- Abstände von 2.493 Å mit trigonal- bipyramidaler Geometrie. Die Abbildung 10.2 zeigt die beiden Kristallstrukturen. Von der Bromverbindung wurde ein EXAFS- Spektrum an der Cu-K Kante aufgenommen, dessen EXAFS- Funktion und Fouriertransformierte Abbildung 10.3 wiedergibt. Tabelle 10.1 faßt die dazugehörigen Bindungsabstände zusammen.



**Abbildung 10.2:** Kristallstruktur von  $[Cu(terpyr)Cl_2]$  und  $[Cu(terpyr)Br_2]$ , entnommen aus [139].



**Abbildung 10.3:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit den Rückstreuern N, Br und C berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die Standardverbindung  $[Cu(terpyr)Br_2]$ , gemessen an der Cu-K- Kante.

**Tabelle 10.1:** Vergleich der experimentellen Bindungsabstände (in Å) aus EXAFS-Messungen mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) [139]. X = Halogen.

Probe	Cu-N	Cu-N	Cu-X	Cu-X
	EXAFS	XRD	EXAFS	XRD
[(terpyr)CuCl <sub>2</sub> ]		1.949, 2.049, 2.049		2.231, 2.565
[(terpyr)CuBr <sub>2</sub> ]	2.02	1.958, 2.037, 2.037	2.45	2.493

## 10.2 Messungen in Lösung

Die untersuchten Proben wurden wieder gemäß üblicher Verfahren aus der ATRP-Technik unter Argonatmosphäre hergestellt und untersucht. Als Lösungsmittel wurden Styrol und Methylacrylat eingesetzt. Damit bestand wieder die Möglichkeit, die eventuell zwischen Metallkomplex und Monomer auftretenden Wechselwirkungen zu detektieren.

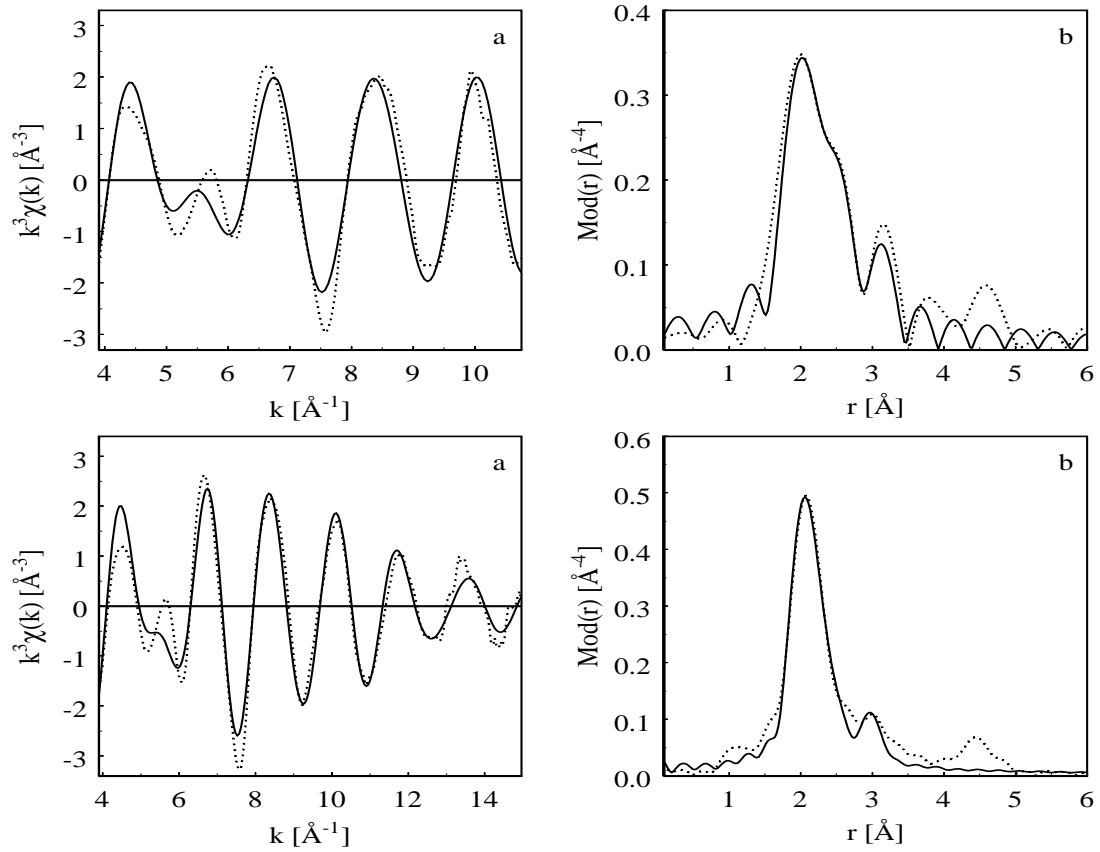
### 10.2.1 Cu(I)- Systeme

Untersucht wurden 1:1- Mischungen von CuBr und tNtpy in Styrol und Methylacrylat. Die Abbildungen 10.4 bis 10.5 zeigen die jeweiligen experimentellen und simulierten EXAFS- Funktionen  $k^3\chi(k)$  sowie deren Fouriertransformierte  $Mod(r)$  für die untersuchten Systeme aus den Messungen an der Cu- und Br-Kante.

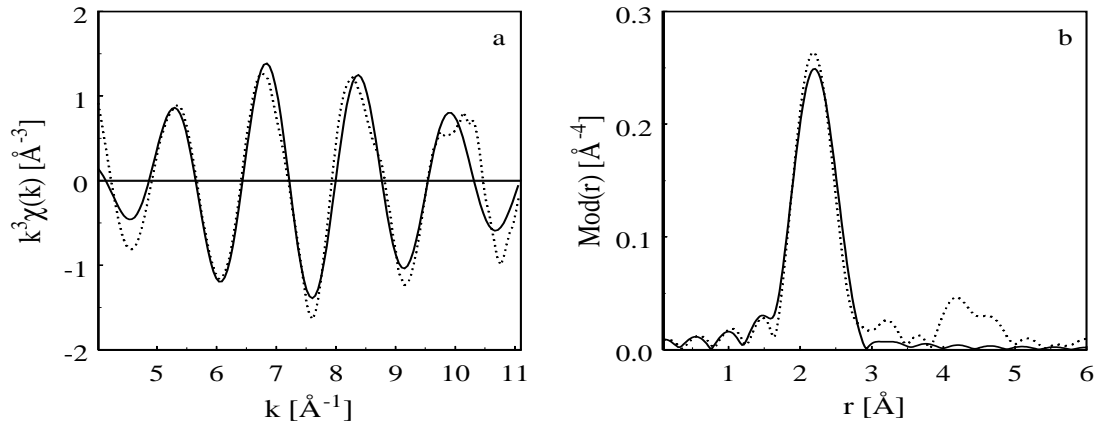
Man erhält in allen Fällen die beste Anpassung für drei Rückstreuer: Stickstoff bei 2.03 Å, Brom bei 2.3 Å und Kohlenstoff bei 2.9 Å. Die Hinzunahme des Kohlenstoffrückstreuers verbessert die Qualität der Simulation jeweils um etwa 40 Prozent. Von der Bromkante aus ist wieder nur das benachbarte Kupferatom zu sehen, der Abstandswert liegt ebenfalls bei 2.3 Å. Alle Simulationsparameter sind in den Tabellen 10.2 und 10.3 aufgelistet.

**Tabelle 10.2:** Ergebnisse der Simulation für das System {CuBr + 1 tNtpy} in Methylacrylat an der Cu-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [Å]	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [Å <sup>-1</sup> ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.7	2.03	0.099	8983.5	12.6	3.9-14.9	32.9
Cu-Br	1.0	2.29	0.101				
Cu-C	3.1	2.94	0.102				



**Abbildung 10.4:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretisch mit jeweils drei Rückstreuern berechnete (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für die {Systeme CuBr + tNtpy} in Styrol und Methylacrylat, gemessen an der Cu-K- Kante.



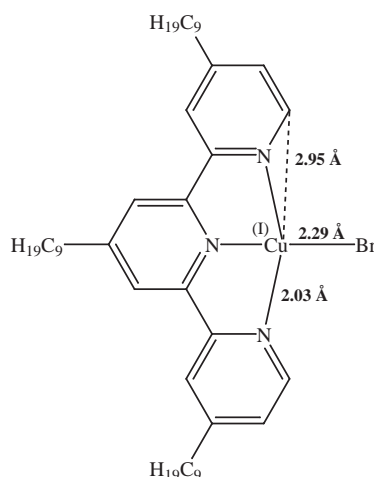
**Abbildung 10.5:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und theoretische (durchgezogene Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) für das System  $\{\text{CuBr} + t\text{Ntpy}\}$  in Styrol, gemessen an der Br-K- Kante.

**Tabelle 10.3:** Ergebnisse der Simulation für das System  $\{\text{CuBr} + 1 t\text{Ntpy}\}$  in Styrol an der Cu und der Br-K- Kante.

Rückstreuer	$N$	$r$ [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma$ [ $\text{\AA}$ ]	$E_0$ [eV]	$\Delta E_0$ [eV]	$k$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$R$ -Wert
Cu-N	2.6	2.03	0.114	8983.5	14.6	3.9-13.3	30.6
Cu-Br	0.7	2.29	0.081				
Cu-C	2.9	2.96	0.102				
Br-Cu	0.9	2.29	0.102	13475.5	17.6	4.0-11.1	27.6

## 10.3 Diskussion

Die für die Cu(I)- Systeme gefundenen Abstände und Koordinationszahlen passen zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie um das Kupferatom. Alle drei Stickstoffatome des tNtpy koordinieren das Kupfer(I)- Ion, die vierte Position wird durch ein Bromidion eingenommen. Verglichen mit den Kupfer-Brom-Bindungsabständen des Cu(II)- Standards liegt der Abstand im Cu(I)- Komplex relativ niedrig, jedoch ergaben von G. Kickelbick [140] durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen einen Abstandswert von 2.33 Å, der gut mit dem EXAFS- Wert harmonisiert. Es besteht auch Übereinstimmung mit dem Cu-Br- Abstand des tetraedrischen Cu(I)- Komplexes von meßtren, der einen Wert von 2.33 Å besitzt (siehe Kapitel 8). Somit ergibt sich folgendes Strukturmodell:



**Abbildung 10.6:** Strukturdaten des [Cu<sup>I</sup>(tNtpy)Br]- Komplexes.

Wie in allen zuvor untersuchten Systemen konnte auch im vorliegenden Falle kein Effekt des Lösungsmittels auf die Struktur der Metallkomplexe festgestellt werden.





# Kapitel 11

## Betrachtung des Nahkantenbereichs

Wie im Theorieteil diskutiert (Kapitel 2), kann man aus der Kantenlage und der Nahkantenstruktur der XAFS- Spektren Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe des Absorbers ziehen. Da nach dem vorgeschlagenen Mechanismus der ATRP ein Gleichgewicht zwischen Cu(I)- und Cu(II)- Spezies vorliegen muß, läßt die Analyse des Nahkantenbereichs möglicherweise eine Aussage über die Lage des Gleichgewichts zu. Das gravierende Problem dieser Analysen besteht aber darin, daß die absolute Kantenlage nicht nur von den verschiedensten experimentellen Faktoren abhängt, sondern auch von der Methode der Kantenlagebestimmung.

Die quantitative Analyse des NEXAFS- Bereichs ist deshalb nur bei gleicher chemischer Umgebung der Absorberatome zweier Proben, und wenn das Spektrum in dem relevanten Energiebereich mit der notwendigen Auflösung gemessen wurde, sinnvoll. Die auf diese Weise bestimmten Werte sind jedoch auch dann mit hohen Fehlern behaftet. Eine solche Datenanalyse mit einigen Spektren, deren kantenferner Bereich im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutiert wird, bestätigte das Vorliegen einer mittleren Oxidationsstufe von Kupfer in einer polymerisationsaktiven Mischung, ließ aber keine exakte Bestimmung zu, weil die Energieauflösung an der Kante von etwa 1 eV zu gering ist [141].

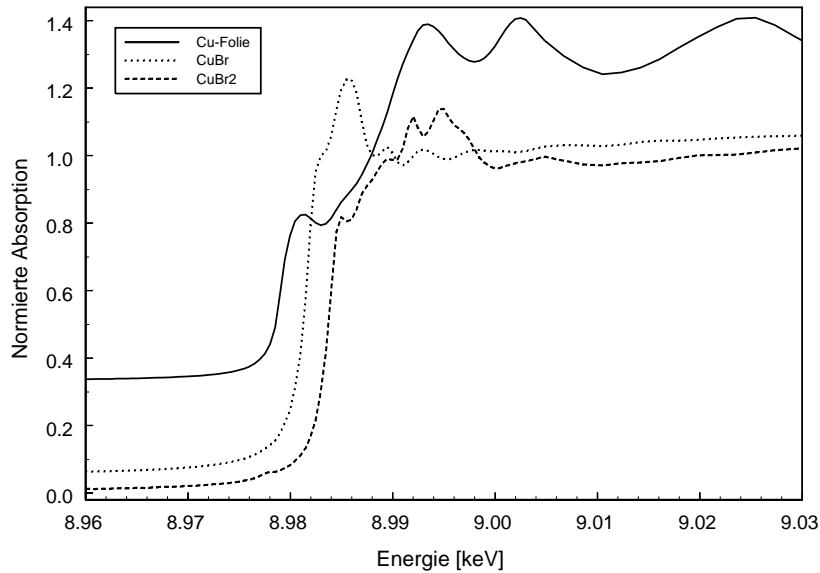
Nützliche Informationen können auch aus der Form des Nahkantenspektrums gewonnen werden. Besitzt das Absorberatom innere Elektronenübergänge, die je nach der Koordinationsgeometrie symmetriespezifischen Auswahlregeln unterliegen, so führen diese Übergänge im Nahkantenbereich zu charakteristischen Merkmalen. Wenn solche Signale bei einem System auftreten, ist es möglich, aus dem

Vorhandensein oder dem Nichtvorhandensein eines Signals auf die Koordinationsgeometrie des Absorberatoms zu schließen. Als Beispiel sind hier Elektronenübergänge von 1s- in 3d- Orbitale zu nennen, die bei tetraedrischer Umgebung eines Übergangsmetallatoms erlaubt, bei oktaedrischer Umgebung jedoch symmetrieverboten sind. Die energetische Lage der Signale hängt wiederum von der Oxidationsstufe ab und kann wie die Kantenlage zur quantitativen Bestimmung der Oxidationszahl herangezogen werden.

## 11.1 Standardverbindungen

Aus den genannten Gründen soll im folgenden nur ein qualitativer Vergleich des Nahkantenbereichs einiger bisher diskutierter Systeme vorgestellt werden. Mit dieser Vorgehensweise können zumindest die bisherigen Ergebnisse überprüft werden. Im Bereich der Kante betrug die Schrittweite bei allen Messungen 0.5 eV. Um die generelle Aussagekraft der Daten zu testen, wurden zunächst die NEXAFS-Bereiche der Cu-K- Spektren von  $\text{Cu}^{(I)}\text{Br}$ ,  $\text{Cu}^{(II)}\text{Br}_2$  und einer Kupferfolie verglichen. Elementares Kupfer besitzt die Valenzelektronenkonfiguration  $4s^1 3d^{10}$  und kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung,  $\text{CuBr}$  in der Zinkblende-Struktur ( $\text{Cu}^+$  in den Tetraederlücken einer dichtesten Packung von  $\text{Br}^-$ ) mit  $d(\text{Cu}-\text{Br}) = 2.52 \text{ \AA}$ , und  $\text{CuBr}_2$  kristallisiert in einer verzerrten  $\text{CdI}_2$ - Struktur, wobei  $\text{Cu(II)}$  jede zweite Schicht der Oktaederlücken einer hexagonal dichtesten Packung von  $\text{Br}^-$  besetzt.

Die Spektren unterscheiden sich nach Abbildung 11.1 sowohl in der Kantenlage als auch in der Form der Kanten. Das Nahkantenspektrum des metallischen Kupfer wird von dem im Vorkantenbereich bei 8981 eV auftretenden Signal, das dem dipolerlaubten  $1s \rightarrow 4p$ - Übergang zuzuordnen ist [142–144], bestimmt. Bei den Kupferbromiden ist dieses Signal dagegen viel weniger ausgeprägt.  $\text{CuBr}_2$  ( $3d^9$ ) zeigt noch eine weitere, schwache Absorption bei 8977 eV, die dem dipolverbotenen (aber quadrupolerlaubten)  $1s \rightarrow 3d$ - Übergang zuzuordnen ist [145,146]. Dieses Signal hat immer dann geringe Intensität, wenn der Koordinationspolyeder ein Inversionszentrum aufweist, wie etwa bei oktaedrischer Umgebung. In Umgebungen geringerer Symmetrie (z. B. Tetraeder) bricht das Ligandenfeld die sphärische Symmetrie des Atompotentials, und es tritt eine Vermischung der 3d und 4p- Orbitale auf, die die Auswahlregel aufweicht. Da bei  $\text{Cu(II)}$  nur ein schmaler Bereich der 3d- Zustandsdichte unbesetzt ist, wirkt sich der Übergang

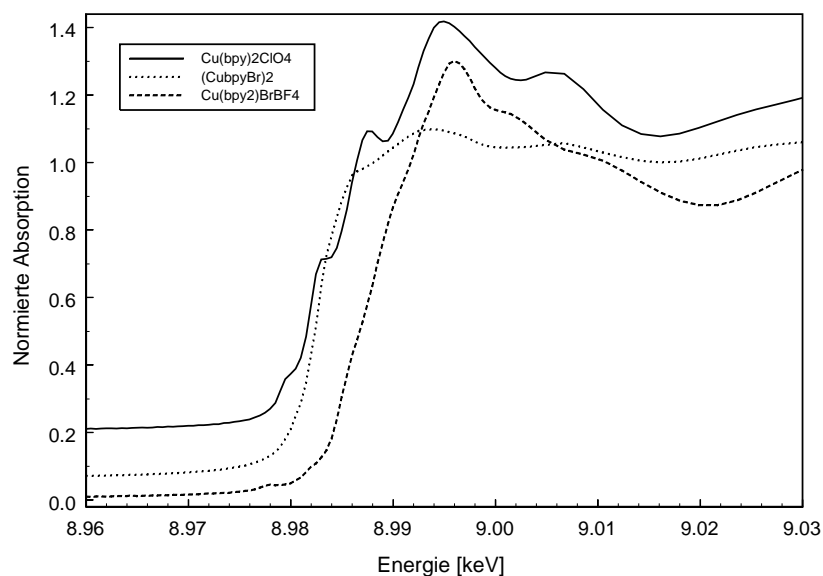


**Abbildung 11.1:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von Cu(I)Br, Cu(II)Br<sub>2</sub> und einer Kupferfolie.

noch weniger aus als bei den anderen 3d- Metallen [142].

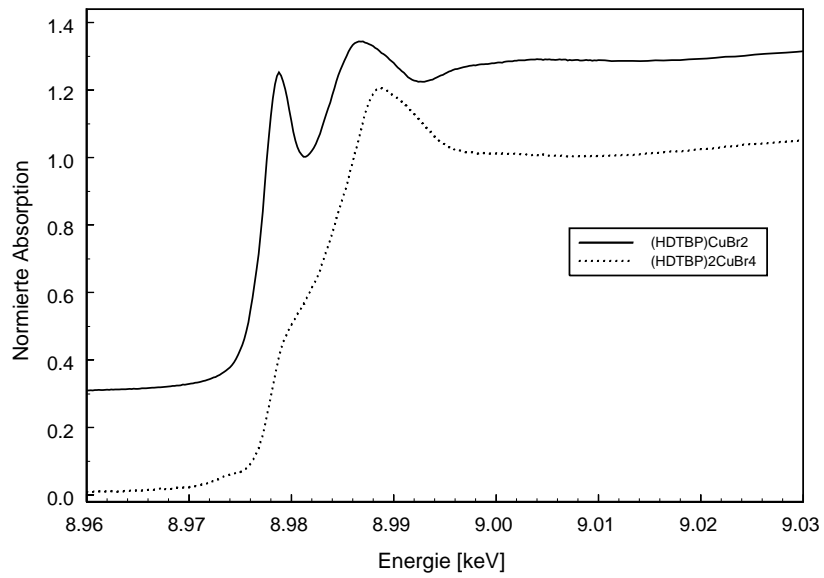
Auf der Energieskala verschiebt sich die Absorptionskante von metallischem Kupfer zu Cu(II) nach höheren Energien, wie aufgrund der zunehmenden Ionisationsenergie zu erwarten ist.

Abbildung 11.2 zeigt die NEXAFS- Bereiche aus den Cu K- Spektren der Standardverbindungen Kupferbromid/Bipyridin. Der Cu(I)- Komplex [(bpy)<sub>2</sub>Cu] [ClO<sub>4</sub>] besitzt wie CuBr bei 8981 eV den 1s → 4p- Übergang, unterscheidet sich aber trotz gleicher Koordinationsgeometrie ansonsten von dem CuBr- Spektrum stark. [(bpy)<sub>2</sub>CuBr] [BF<sub>4</sub>] weist wie CuBr<sub>2</sub> das schwache Signal des 1s → 3d- Übergangs und die gleiche chemische Verschiebung auf, hat aber wegen seiner trigonal- bipyramidalen Koordination keine weitere Übereinstimmung in der Kantenform. Der verbrückte Cu(I)- Komplex [(bpy)<sub>2</sub>CuBr] schließlich besitzt weniger ausgeprägte Form als das Cu(I)- Kation, die Kantenlage ist jedoch gleich.



**Abbildung 11.2:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[(bpy)_2Cu] [ClO_4]$ ,  $[(bpy)_2CuBr] [BF_4]$  und  $[CuBr(bpy)]_2$ .

Die Nahkantenbereiche der Anionenspektren werden in Abbildung 11.3 dargestellt. Das Spektrum des  $[Cu(I)Br_2]^-$ - Ions wird wie die anderen Cu(I)- Spektren von dem intensiven  $1s \rightarrow 4p$ - Übergang bestimmt, während das Spektrum von  $[Cu(II)Br_4]^{2-}$  wieder das Signal des dipolverbotenen  $1s \rightarrow 3d$ - Übergangs zeigt und auf der Energieskala zu höheren Werten verschoben ist.



**Abbildung 11.3:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[P(\text{hexadecyl})(n\text{-butyl})_3][\text{CuBr}_2]$  und  $[P(\text{hexadecyl})(n\text{-butyl})_3]_2[\text{CuBr}_4]$ .

## 11.2 Messungen in Lösung

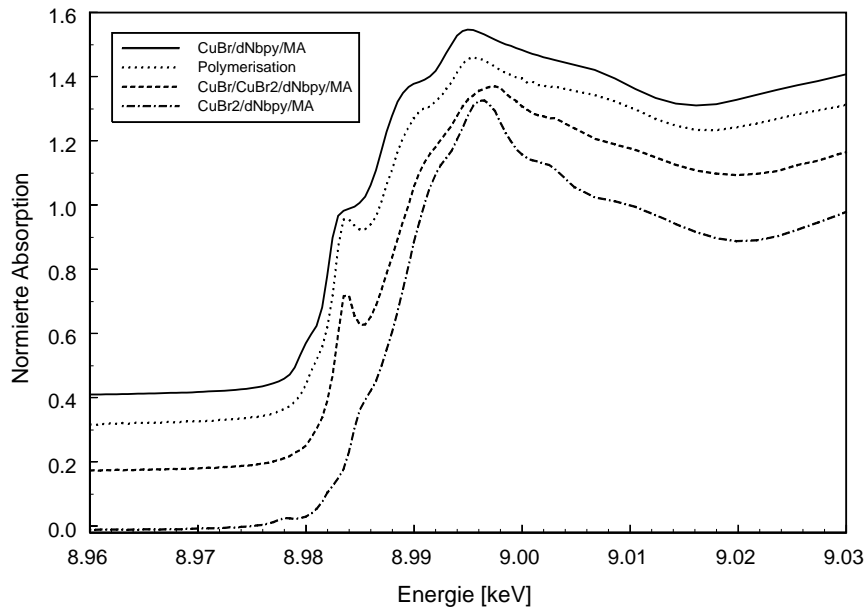
Im folgenden werden für jeden in den früheren Kapiteln untersuchten Liganden einige repräsentative Spektren mit den Nahkantenspektren der Standardverbindungen verglichen werden.

### 11.2.1 Der Ligand Bipyridin

In der Abbildung 11.4 sind die Nahkantenbereiche der Spektren an der Cu-K Kante mit dNbpy in Methylacrylat zusammengefaßt. Das System  $\{\text{Cu(I)Br} + 2 \text{ dNbpy} + \text{Methylacrylat}\}$  besitzt die typische Kantenform einer Cu(I)- Verbindung, wieder dominiert der Übergang ins 4p- Orbital. Seine Intensität liegt zwischen denjenigen des Cu(I)/bpy- Kation und des  $[\text{CuBr}_2]^-$ - Anion, die Annahme eines Gemisches letzterer beiden Spezies unterstützend. Die Form ähnelt am ehesten dem  $[(\text{bpy})_2\text{Cu}]^+$ - Kation, weist aber deutliche Unterschiede in den Oszillationen nach dem Absorptionssprung auf. Keine Übereinstimmung ergibt sich dagegen mit dem verbrückten Cu(I)- Komplex.

Für das System  $\{\text{Cu}^{(II)}\text{Br}_2 + 2 \text{ dNbpy} + \text{Methylacrylat}\}$  ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem  $[\text{Cu}^{(II)}(\text{bpy})\text{Br}]^+$ - Kation, sowohl die Form des Nahkantenspektrums als auch das Auftreten des wenig intensiven Übergangs in das 3d- Orbital betreffend. Das  $[\text{CuBr}_4]^{2-}$ - Anion hat nur im Bereich der Kante vergleichbare Form, nach dem Absorptionssprung verlaufen die Oszillationen des Anion gedämpfter. Auch dies stimmt mit den Daten aus der EXAFS- Auswertung überein, da für das Cu(II)- System, wie in Kapitel 6 dargelegt, das Auftreten des Kation zusammen mit einem  $[\text{CuBr}_3]^-$ - Anion erwartet wird. Dieses Anion als Standardverbindung ohne Begleitung eines Kupferkation lag leider nicht zur Untersuchung vor.

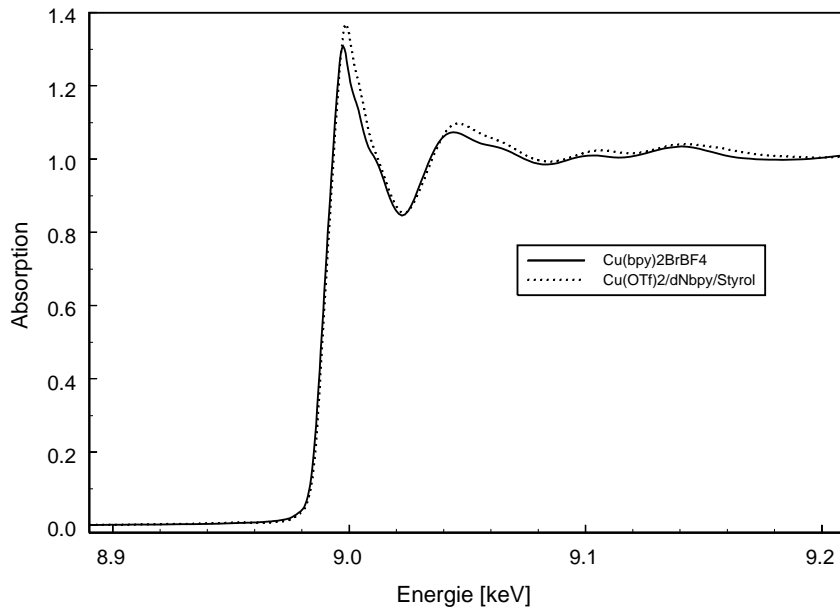
Um den Einfluß der eingesetzten Metallverbindung zu untersuchen, wurde in einer weiteren Messung das Spektrum des Gemisches von Kupfer(II)trifluorsulfonat (einem Salz der Trifluorsulfonsäure) und dNbpy in Styrol aufgenommen. Abbildung 11.5 zeigt dieses Spektrum zusammen mit dem Standard  $[(\text{bpy})_2\text{CuBr}][\text{BF}_4]$ . Obwohl das relativ schwach koordinierende Trifluorsulfonation und das Bromidion sich chemisch stark unterscheiden, erhält man für die beiden Systeme fast identische Spektren. In beiden Fällen muß demnach ein trigonal- bipyramidales Kation  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{X}]^+$  vorliegen, wobei das Bromidion deutlich größe-



**Abbildung 11.4:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren mit dem Ligand dNbpy in Methylacrylat.

ren Abstand zum Zentralatom besitzt als das koordinierende Sauerstoffatom des Trifluorsulfonats.

Vergleicht man nun eine Mischung aus Cu(I) und Cu(II)- System mit den schon untersuchten Verbindungen, so findet man ein interessantes Resultat: die Mischung stimmt zu Beginn des Absorptionssprunges mit dem Cu(I)- System überein, verläuft nach dem charakteristischen  $1s \rightarrow 4p$ - Übergang aber dem Cu(II)- System entsprechend weiter. Das kleine Plateau des bei  $1s \rightarrow 3d$ - Übergangs bei 8978 eV tritt also nicht auf. Das Spektrum der polymerisationsaktiven Mischung schließlich stimmt sehr gut mit demjenigen des Cu(I)- Systems überein und zeigt keinen Hinweis auf einen Anteil von Cu(II). Bei den Polymerisationen liegt das Gleichgewicht wie in Kapitel 5 beschrieben stark auf der Seite des Cu(I)- Komplexes, daher wirkt sich der Anteil der Cu(II)- Spezies von einigen Prozent nicht auf das Spektrum aus.

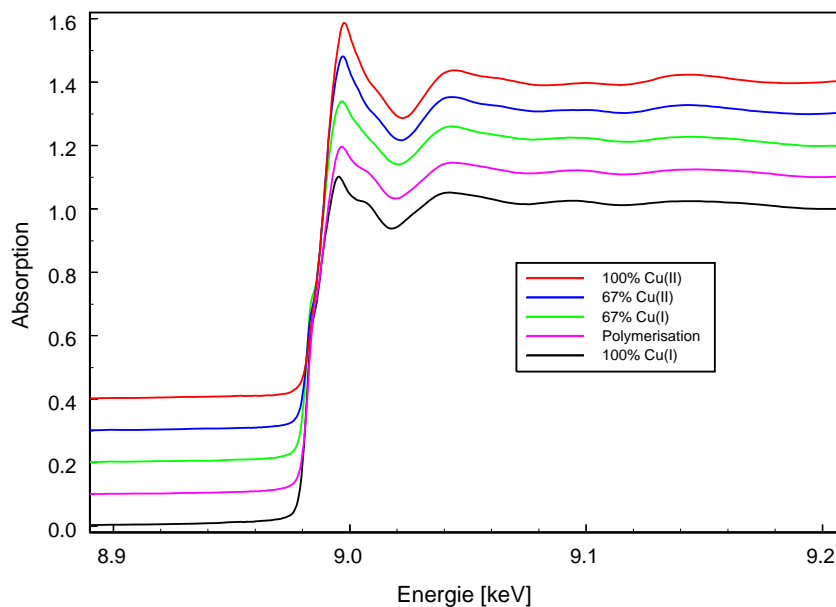


**Abbildung 11.5:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren einer Mischung aus {Kupfer-(II)trifluorsulfonat + dNbpy + Styrol} und des Cu(II)- Standards [(bpy)<sub>2</sub>CuBr] [BF<sub>4</sub>].

Um die Polymerisationsmischung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung einordnen zu können, wurde ein Reihenansatz durchgeführt, bei dem jeweils bei 90 °C nacheinander Mischungen von CuBr, CuBr<sub>2</sub> und dNbpy unterschiedlicher Zusammensetzung in Styrol gemessen wurden. Wie aus Abbildung 11.6 zu ersehen ist, verschiebt sich das Spektrum beginnend bei 100% CuBr über ein CuBr/CuBr<sub>2</sub>-Verhältnis von 2:1 und 1:2 bis zu 100% CuBr<sub>2</sub> immer mehr zu höheren Energien, während die Schulter des 1s → 4p- Übergangs kontinuierlich abnimmt. Das Spektrum des Polymerisationsansatzes liegt zwischen dem Spektrum des reinen Cu(I)- Gemisches und der Mischung mit 67 % Cu(I), paßt aber am besten zu dem erstgenannten. Am besten ist dies an der Intensität des Übergangs in das 4p- Orbital zu sehen. Wahrscheinlich wegen der hohen Meßtemperatur und der damit verbundenen verstärkten thermischen Bewegung ist bei der reinen Cu(II)-Mischung das Signal des 1s → 3d- Übergangs nicht mehr zu erkennen.



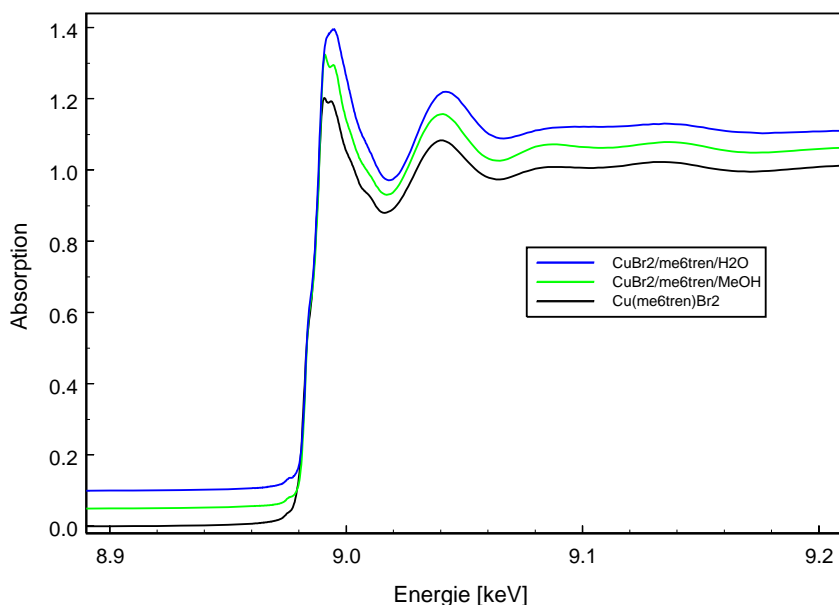
Die Nahkantendaten beweisen somit das Vorliegen zweiwertiger Kupferkomplexe in den Mischungen, deren Signale bei der Betrachtung des EXAFS- Bereiches nicht nachgewiesen werden konnten. Wie in Kapitel 6 diskutiert, ist es mit Hilfe der Feinstrukturanalyse oft nicht möglich, sehr nah beieinanderliegende Bindungsabstände exakt aufzulösen, weil die zugehörigen Signale dann miteinander interferieren. Gerade in solchen Fällen liefert die Nahkantenbetrachtung also hilfreiche, ergänzende Informationen über die vorliegenden Strukturen.



**Abbildung 11.6:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren einer Konzentrationsreihe von Mischungen unterschiedlichem Cu(I)/Cu(II)- Verhältnisses einschließlich eines Polymerisationsansatzes bei 90 °C.

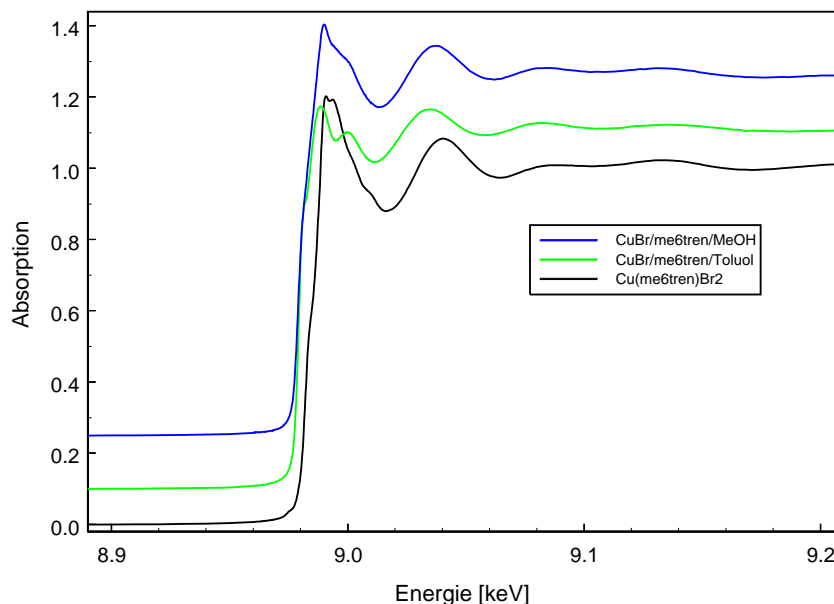
### 11.2.2 Der Ligand Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin

Die Nahkantenspektren der Systeme mit dem Liganden me6tren sind den Abbildungen 11.7 und 11.8 zu entnehmen. Für einwertiges Kupfer lag keine Standardverbindung vor; man kann jedoch erkennen, daß die Cu(I)- Verbindungen im Vergleich zum Cu(II)- Standard zu niedrigeren Energien hin verschoben sind. Analog zum Ergebnis der EXAFS- Auswertung (siehe Kapitel 8 unterscheiden sich die Spektren in Toluol, Styrol und Methylacrylat nicht, während das Spektrum in Methanol zwar dieselben Merkmale aufweist, jedoch mit leicht unterschiedlicher Intensität. Aus diesem Grund ist in der Abbildung nur das Spektrum in Toluol enthalten. Alle Spektren werden, wie für Cu(I)- Proben schon bekannt, von dem Übergang in das 4p- Orbital bestimmt, der sich hier aber lediglich als leichte Schulter bei 8981 eV zeigt.



**Abbildung 11.7:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[Cu(me6tren)Br_2]$  und Mischungen aus  $\{CuBr + me6tren\}$  in Toluol und Methanol.

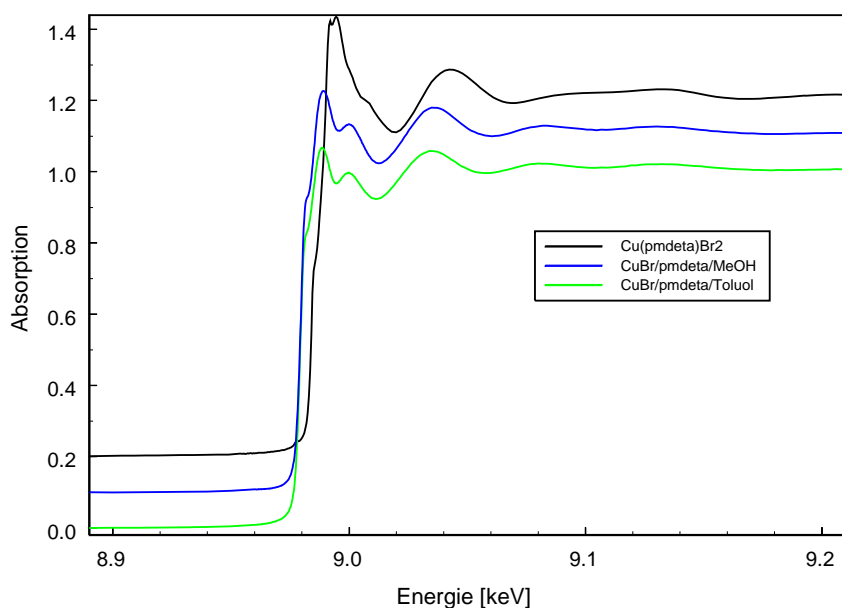
Die Cu(II)- Verbindungen zeigen wieder das bereits bekannte niedrige Plateau des Übergangs in das 3d- Orbital bei 8977 eV, unterscheiden sich aber nur wenig von den Cu(I)- Spektren. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß sich die Koordinationsgeometrien nur wenig unterscheiden. Möglicherweise wirkt das vierte Stickstoffatom des Liganden auch im Cu(I)- Komplex koordinierend. Die Umgebungen müssen jedoch sehr ähnlich sein, da das starre Gerüst des Liganden die Komplexstruktur bestimmt. Die einzelnen Spektren besitzen im Nahkantensbereich nur geringe Unterschiede. Zwischen dem Standard und dem Spektrum in Methanol ist kein Unterschied zu erkennen, das Spektrum in Wasser zeigt lediglich am Absorptionsmaximum eine veränderte Form. Dies ist verständlich, wenn man die EXAFS- Daten zugrunde legt, die in allen drei Fällen dieselbe Koordinationsgeometrie voraussagen (siehe Kapitel 8). Die Art des Nachbaratoms wirkt sich offensichtlich kaum auf die Form des Nahkantenspektrums aus, wenn die gleiche Umgebung um das Zentralatom vorliegt.



**Abbildung 11.8:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[Cu(me6tren)Br_2]$  und Mischungen aus  $\{CuBr_2 + me6tren\}$  in Methanol und Wasser.

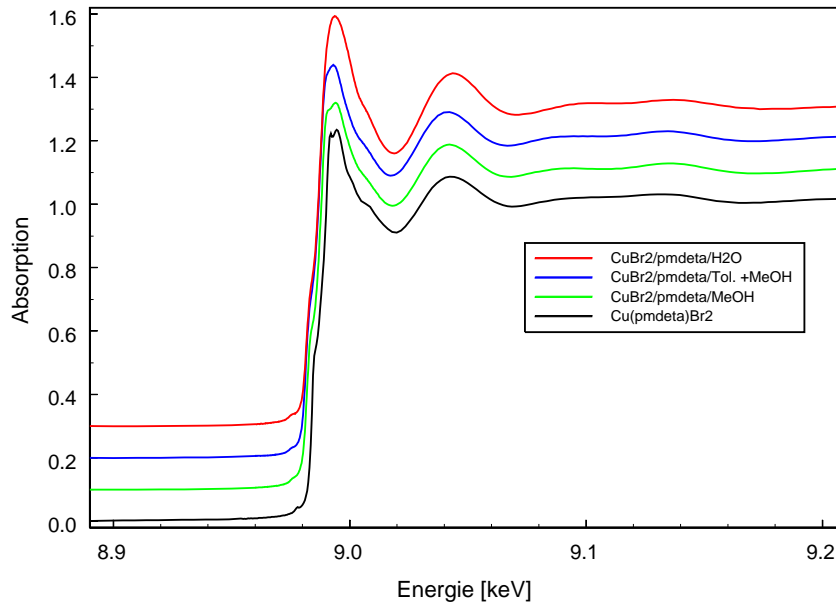
### 11.2.3 Der Ligand Pentamethyldiethylentriamin

In diesem Abschnitt sollen die Nahkantenspektren der in Kapitel 7 besprochenen Komplexe untersucht werden. Abbildung 11.9 zeigt die Cu(I)- Systeme. Da nur für Cu(II) ein Standard vorlag, wurde dieser zum Vergleich in das Diagramm aufgenommen. Ähnlich wie bei meßtren findet man gute Übereinstimmung der Spektren. Der Übergang in das 4p- Orbital ist wieder deutlich bei 8981 eV zu erkennen, und auch energetisch liegen die Spektren unabhängig vom Lösemittel bei den gleichen, Cu(I)- typischen Werten. Der quadratisch- pyramidale Cu(II)- Standard [134] ist einige eV zu höheren Energien verschoben und zeigt wieder das für zweiwertige Kupferionen typische Signal des  $1s \rightarrow 3d$ - Übergangs bei 8978 eV. Alle Spektren der Cu(II)- Mischungen weisen dieses Merkmal und auch



**Abbildung 11.9:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[Cu(pmdeta)Br_2]$  und Mischungen aus  $\{CuBr + pmde\}$  in Toluol und Methanol.

die gleiche Lage auf der Energieskala auf. In diesen Systemen liegt also eine un-symmetrische Koordinationsumgebung des Zentralatoms vor. Die Verschiebung



**Abbildung 11.10:** NEXAFS- Bereich der Cu K- Spektren von  $[\text{Cu}(\text{pmdeta})\text{Br}_2]$  und Mischungen aus  $\{\text{CuBr}_2 + \text{pmdeta}\}$  in Toluol/Methanol (4:1), Methanol und Wasser.

gegenüber dem Standard um etwa 2 eV ist auf eine ungenaue Kalibrierung der Energie bei diesen Proben zurückzuführen.

Die Form der Nahkantenspektren der Cu(II)- Proben stimmt sehr gut mit dem Standard überein; auch die Schulter in der Kante wird wiedergegeben. Einzig die in Wasser gelöste Mischung unterscheidet sich von den übrigen durch eine geringere Strukturierung im Bereich des Absorptionsmaximums. Nach den EXAFS-Ergebnissen kann die Ähnlichkeit der Spektren analog zum meßtren- System auf die unveränderte Koordinationsgeometrie um das Absorberatom zurückgeführt werden, da auch in wässriger Lösung der Koordinationspolyeder erhalten bleibt, also nur ein Bromidligand gegen ein Wassermolekül ausgetauscht wird.

### 11.3 Diskussion

Bei allen in diesem Kapitel betrachteten Systemen sind die Beobachtungen aus den Nahkantenspektren mit den aus der Analyse der kantenfernen Feinstruktur erhaltenen Ergebnissen in Einklang. Wie sich zeigt, läßt sich die Oxidationszahl der Kupferionen in den Komplexen aufgrund charakteristischer Elektronenübergänge eindeutig zuordnen, ebenso die Form des Koordinationspolyeders. Wenn sich die Umgebung des Zentralatoms geometrisch jedoch nicht ändert, so wird der Nahkantenbereich nur wenig modifiziert, obwohl die Art der Rückstreuer sich geändert hat. Das führt dazu, daß chemisch völlig unterschiedliche Systeme, die sich in der EXAFS- Region der Spektren stark unterscheiden, vergleichbare Strukturen in ihren Nahkantenspektren aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dies bei verschiedenen Liganden beobachtet.

Die NEXAFS- Betrachtung ist also über die eingangs erwähnten systematischen Einschränkungen hinaus auch aus chemischer Sicht nur in solchen Fällen aussagekräftig, wenn die Verschiebung auf der Energieskala zwischen den einzelnen Oxidationszahlen signifikant ist und charakteristische Signale die Kantenform prägen. Liegen mehrere Spezies in der Probe vor, wie bei den ionischen Komplexen des Bipyridinsystems, überlagern sich die Spektren der einzelnen Spezies und eine Zuordnung ist kaum noch möglich. Die Anwendung der Methode setzt in jedem Falle das Vorliegen geeigneter Vergleichsproben voraus.

# Zusammenfassung

Mit der seit etwa 1980 angewandten Röntgenabsorptionsspektroskopie steht der Forschung eine moderne, aber auch apparativ aufwendige Methode zur Verfügung, um spezifisch lokale Strukturen in der Umgebung eines Absorberatoms in Materialien nahezu jeder Beschaffenheit zu untersuchen. Sie eignet sich besonders für die Charakterisierung ungeordneter Systeme, die nicht mit konventioneller Röntgen- oder Neutronenbeugung untersucht werden können. Bei Systemen mit hoher Ordnung sind Beugungsmethoden bei der Charakterisierung vorzuziehen, weil sie auch die Fernordnung zu detektieren vermögen. Röntgenabsorptionsspektroskopisch untersucht werden daher vor allem amorphe Feststoffe und Flüssigkeiten. Um Spektren guter Qualität mit einem akzeptablen Zeitaufwand zu erhalten, ist die Nutzung von Synchrotronstrahlung erforderlich, die nur an wenigen Großforschungszentren verfügbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden Organometallkomplexe untersucht, welche die Atomtransfer- Radikalpolymerisation katalysieren. Das Prinzip der Reaktion beruht darauf, daß ausgehend von Metallhalogeniden in Lösung durch Zusetzen von Liganden mit mehreren Amingruppen stabile Komplexe hergestellt werden, die in der Lage sind, aus Alkylhalogeniden Halogenatome zu abstrahieren. Es entstehen dadurch polymerisationsaktive Alkylradikale. Wenn dieser Aktivierungsschritt reversibel ist, weiterhin das Gleichgewicht auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, so existieren in der Reaktionsmischung nur wenige aktive Zentren, und man erhält Polymere mit deutlich einheitlicherer Molmassenverteilung als bei der konventionellen radikalischen Polymerisation.

Als Voraussetzung für einen solchen Reaktionsablauf muß das Zentralatom des Metallkomplexes zwei unter den Reaktionsbedingungen stabile Oxidationsstufen besitzen. Besonders oft werden in der Praxis Kupferhalogenide in Verbindung mit organischen Aminen eingesetzt. Diese Systeme haben bisher die besten Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute und Selektivität geliefert und wurden in dieser Arbeit

für die Strukturuntersuchungen ausgewählt, um zu einem besseren Verständnis des durch diese Stoffklasse katalysierten Reaktionsablaufes zu gelangen. Als Halogenid wurden Bromide eingesetzt, weil Brom wegen seiner hohen Ordnungszahl ein starkes Rückstreuvermögen besitzt und deshalb gut von leichteren Rückstreuern in der Umgebung des Kupferatoms unterschieden werden kann. Damit war es möglich, von zwei verschiedenen Elementsorten, nämlich Kupfer und Brom, die lokale Umgebung zu bestimmen. Diese zusätzlich gewonnenen Informationen waren sehr wertvoll, um die Konsistenz der Ergebnisse zu belegen.

Untersucht wurden drei Prototypen von Liganden, für die Klasse der aromatischen Amine 2,2'-Bipyridin, für die Klasse der linearen Amine Pentamethyldiethylentriamin und Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin für die cyclischen Amine. Als Lösungsmittel wurden Toluol und Methanol sowie Styrol und Methylacrylat verwendet. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von Polymeren, für deren Herstellung sich die ATRP besonders eignet. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel wurden mit allen Liganden als bevorzugte Strukturen tetraedrische Cu(I)-Komplexe und trigonal-bipyramidale Cu(II)-Komplexe gefunden. Abhängig von der Anzahl der Stickstoffliganden wurden elektroneutrale Spezies mit einem Bromsubstituenten oder kationische Spezies für die Cu(I)-Systeme gefunden, während für die Cu(II)-Systeme nur kationische Komplexe nachgewiesen wurden. Je nach Polarität des Lösungsmittels treten als Gegenionen entweder Bromocuprationen oder solvatisierte Bromidionen auf. In wässriger Lösung liegt der Extremfall vor, denn man findet hier nur noch hydratisierte Kupfer-Amin-Komplexe und hydratisierte Bromidionen. Von allen auftretenden Spezies sind nur die Kupfer-Amin-Komplexe polymerisationsaktiv. Ihre Struktur wird aber nicht durch das eingesetzte Lösungsmittel beeinflusst.

Bei substituierten Bipyridinliganden wurde festgestellt, daß das stöchiometrische Verhältnis von Kupferhalogenid zu Ligand keinen Einfluß auf die Art der in Lösung auftretenden Spezies hat. Untersuchungen an Mischungen aus Cu(I)- und Cu(II)-Systemen sowie an polymerisierenden Mischungen, die das startende Alkylhalogenid enthielten, zeigten, daß selbst in 1:1-Mischungen beider Oxidationsstufen nur die charakteristischen Signale der Cu(I)-Umgebung nachweisbar sind. Bei den Polymerisationsansätzen ist dieses überraschende Ergebnis auf die geringe Konzentration der zweiwertigen Spezies, die bei maximal 10 % liegt, zurückzuführen. Für die Mischungen ist dieser Sachverhalt nur so zu erklären, daß die Cu(I)-Signale die EXAFS-Spektren so stark dominieren, daß der Cu(II)-Anteil nicht mehr signifikant zum Gesamtspektrum beiträgt, obwohl der Nah-



kantenbereich das Vorhandensein der zweiwertigen Spezies beweist. Daß trotzdem keine Zuordnung eines Cu(II)-Br- Abstandes gelingt, ist am ehesten zu verstehen, wenn in den Mischungen noch eine Ligandenaustauschreaktion zwischen den vier ionischen Komplexen stattfindet, wobei alle  $[\text{Cu}^{(II)}\text{Br}_3]^-$ - Anionen einen ihrer Bromsubstituenten oxidativ auf die Cu(I)- Kationen übertragen und nur Cu(I)- Anionen in der Lösung verbleiben. Dies zeigt deutlich die Grenzen der Röntgenabsorptionsspektroskopie: Wenn in einem kleinen Abstandsbereich zahlreiche Rückstreuer bei leicht unterschiedlichen Abständen vorliegen, so ist es mit dieser Methode nicht möglich, jeden einzelnen Absorber- Rückstreuer- Abstand aufzulösen.

Mit den erhaltenen Daten wurde der schon seit einigen Jahren diskutierte Mechanismus der ATRP erstmals direkt nachgewiesen.



# Zusammenfassung (englisch)

The structural characterization of molecular compounds represents one of the most important tasks in order to get insight into chemical and biological processes which are occurring in nature or being developed by human activities. With their wavelength lying in the range of interatomic distances, that is  $10^{-3}$  - 1 nm ( $10^{-2}$  - 10 Å), X-rays apt very well for this purpose. The classical method of structural investigation, X-ray diffraction, allows the exact determination of the long range order in crystalline solids. Since neutrons are interacting with the nuclei, not with the electrons, neutron diffraction often can be used complementary to *XRD*<sup>a</sup>. But, when amorphous solids or liquid samples are to be investigated, the application of both techniques is limited because of the lack of long range order.

In this case, another method, namely X-ray absorption fine structure, can be applied in order to determine the local environment of a distinct atomic species specifically, depending on the energy of the incident X-ray photon. Above the absorption edge, the emitted photoelectron is backscattered by the neighboring atoms. The superposition of outgoing and backscattered waves produces interference effects and, in consequence, the characteristic oscillations in the total absorption coefficient. The main advantage of *XAFS*<sup>b</sup>-spectroscopy is its independence on the sample's physical state and its selectivity to different chemical elements. Unfortunately, there are also some drawbacks: to record spectra of required quality in an acceptable range of time, very intense radiation is needed which is only produced in synchrotron radiation facilities. Compared to conventional X-ray sources used in standard laboratories, they generate X-ray beams of a trillion times higher brightness (i.e. a factor of  $10^{12}$ ).

Furthermore, the environment around each absorbing species can only be resolved up to about 5 Å because of the inherent limited lifetime of the core

---

<sup>a</sup> X-Ray Diffraction

<sup>b</sup> X-ray Absorption Fine Structure

hole. Hence, XAFS should only be used for structural investigations if diffraction experiments cannot be applied.

An X-ray absorption spectrum can be divided into two parts, the near-edge part extending from the beginning of the absorption jump up to about 40 eV above the edge, and the part covering the range of 40- 1000 eV above the edge called *EXAFS*<sup>c</sup>. The first one can be separated further: the region extending over about 8 eV, called edge region, is dominated by excitation of core electrons to bound states causing sharp absorption features, and the region between 10 and 40 eV shows strong absorption features that mainly arise from multiple scattering of the photoelectron. The edge region contains information on electronic configuration of the absorbing atom and its charge, whereas the region above the edge up to 40 eV provides details of the geometrical arrangement of the neighboring atoms around the absorber. The oscillations of the absorption rate are caused by single scattering of the photoelectron from the neighboring atoms. The shape of the modulation can be related to structural data: the amplitude of the oscillation depends on the type of scattering atom and its coordination number, the frequency depends on its distance to the absorber.

As the first step in data evaluation, the raw data are normalized and converted into momentum space. Next, the oscillations have to be extracted from the total absorption rate, which has to be done by subtracting the absorption of an absorbing atom embedded in the electronic environment of the sample but with all the scattering of the neighboring atoms turned off. The absorption of an isolated atom is not sufficient. Since this atomic-like absorption is impossible to measure, it is normally approximated by a piecewise cubic polynomial (called spline) based on a least squares fitting procedure. To compensate for the attenuation of the EXAFS amplitude at high  $k$  values, the EXAFS function is weighted by a power of  $k$  according to the atomic number of the backscatterer. In most cases,  $k^3$  is chosen.

Finally, the EXAFS spectrum has to be analyzed. This is normally done by fitting the weighted experimental data with a theoretical function based on a phenomenological structural model of the system under investigation. A set of structural parameters (coordination numbers and distances to the absorber for each shell of backscatterers) is extracted from the model and used as input for the refinement. The fit is optimized by iterative least squares minimization. Since

---

<sup>c</sup> *Extended X-ray Absorption Fine Structure*

the criterion for judging the quality of the fit is purely mathematical, significant reference compounds have to be measured as standards in order to calibrate the refinement. In some cases, this can be very difficult.

A very important aspect of chemical research is the development of selective reactions for the production of new materials and materials with improved properties. For the aimed synthesis of such compounds, it is necessary to get insight into the mechanism of the reactions, especially in industrial applied catalysis. Organometallic complexes often play an essential role in the catalytic step. The preferred medium for such processes is the solution in an organic solvent. Diffraction methods cannot be used to reveal the nature of the chemical species occurring in solution, but, because of the above mentioned properties, XAFS spectroscopy is the suitable method. Nevertheless, since the time resolution of standard XAFS is quite low (one spectrum takes about 20 minutes) and catalytic steps are much faster, it is not possible to resolve the catalysis in detail.

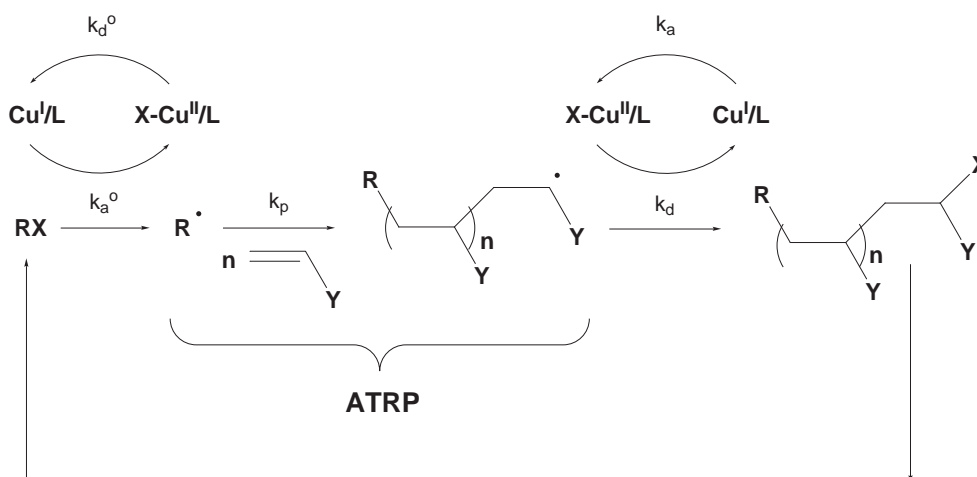
In the last decade, a new technique of radical polymerization has been developed, the so-called controlled/living polymerization. There are several approaches to controlling free radical processes by suppressing the contribution of side reactions like chain breaking and assuring quantitative initiation and regulation of the concentration of radicals during the reaction. All of these methods employ the principle of dynamic equilibration between growing free radicals and dormant species. One of the most promising routes in this field is the *ATRP*<sup>d</sup> which is catalyzed by redox-active transition metal complexes. A wide range of olefines have been used as monomers successfully. Different from conventional reaction, growing of chains lasts several hours enabling precise macromolecular engineering, i.e. control over molecular weights, polydispersities and end-group functionalities. Such a long lifetime of the chains requires sufficiently low concentrations of macroradicals as well as fast exchange between dormant and active species. For low polydispersities, fast and quantitative initiation is necessary leading to a constant number of growing chains.

The transition metal complexes play the most important role in ATRP since they are defining the chemoselectivity and the overall rate of the reaction. Its mechanism presumably proceeds via a reversible inner-sphere electron or atom transfer and the addition of the resulting radical to a double bond. Hitherto,

---

<sup>d</sup> Atom Transfer Radical Polymerization

copper halides in conjunction with organic amines have given the best results concerning chemoselectivity and chemical yield. For the catalytic system most extensively studied, copper halides complexed by alkyl substituted 2,2'-bipyridines, the following mechanism based on typical crystallographic structures of Cu(I) and Cu(II) complexes has been proposed:



An alkyl halide is added to the mixture, producing a small amount of radicals when the halogen atom is abstracted by the copper complex. Simultaneously, the copper ion switches its oxidation state from +I to +II. The resulting alkyl radical adds to a monomer and generates a new radical (ATRA)<sup>e</sup>. This process can be repeated lots of times finally producing a macroradical (ATRP). At each cycle of the polymerization, the active species may abstract the halide from the copper(II) species and fall back to the dormant state.

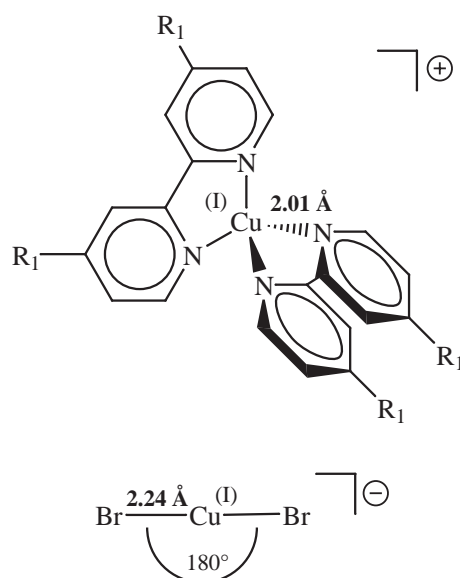
The current work gives a short overview on theory, experimental requirements and data evaluation. In the experimental section, catalytic active systems for the ATRP have been structurally characterized in order to gain a better understanding of the processes on which this type of polymerization is based. In detail, the following systems were investigated: copper bromide mixed with different prototypes of amine ligands, namely pentamethyltriethylenetriamine for the linear, tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine for branched, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecane for cyclic and 2,2'-bipyridine for the aromatic ones. Since bromine possesses much higher atomic weight than nitrogen, and therefore

<sup>e</sup> Atom Transfer Radical Addition

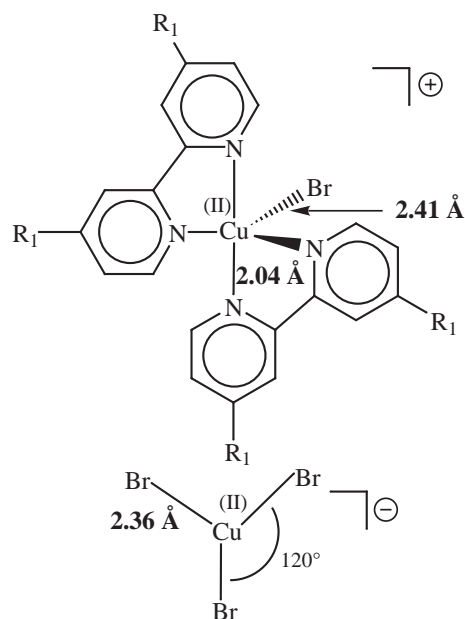
a stronger backscattering amplitude, copper bromides were used as starting reagents. Standard solvents with different polarity, namely toluene, methanol and water, as well as typical ATRP monomers like styrene and methyl acrylate were chosen. The latter ones are initial compounds for a variety of polymers and copolymers which are synthesized via ATRP.

Furthermore, the influence of different stoichiometric ratios between copper bromide and ligand on the structures of the species occurring in solution was tested for the bipyridine system. As standards, complexes of the ligands with Cu(I) and Cu(II) were measured by X-ray diffraction and XAFS. Finally, the near-edge region of the XAFS spectra was evaluated with regard to characteristic features and the position of the absorption jump. This gave insight into the geometrical arrangement around the metal atom and its oxidation state, thus complementing the structural information.

The results of the EXAFS measurements show that the dominating species in the solutions are tetrahedral complexes for Cu(I) and trigonal-bipyramidal complexes for Cu(II), respectively. The crucial parameter for the charge of the complexes is the number of coordinating sites in the ligand. For example, the two-dentate 4,4'-dionyl-2,2'-bipyridine (*dNbpy*) generates cationic species, whereas the tridentate N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine only occupies three coordination sites, resulting in a neutral species.



Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dNbpy})_2][\text{CuBr}_2]^-$  complex.



Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dNbpy})_2\text{Br}][\text{CuBr}_3]^-$  complex.

Depending on the polarity of the solvent, different types of counterions are occurring. In non-polar solvents, bromocuprate anions are formed, the linear  $[\text{CuBr}_2]^-$  for Cu(I) and the planar  $[\text{CuBr}_3]^-$  for Cu(II). Polar solvents split the anionic complexes into dissolved bromide and copper ions which react with excess free ligand molecules to cationic complexes. In fact, there is an equilibrium between free and complex-bound bromide:



avored in **non-polar**  
solvents

avored in **polar** sol-  
vents

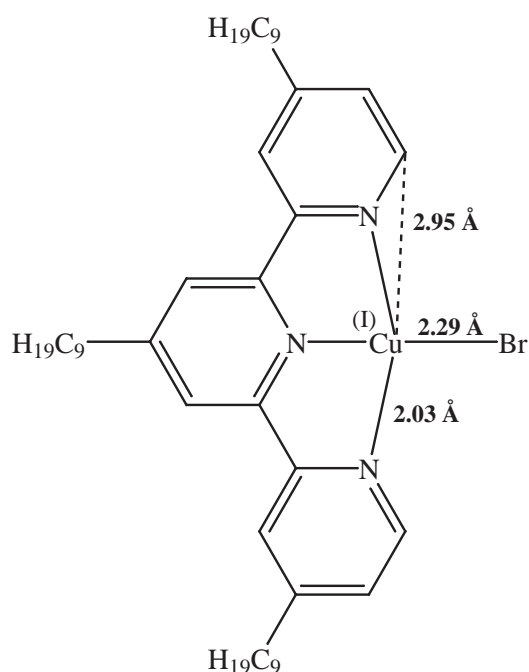
Since it is known that  $[\text{CuBr}_2]^-$  has essentially no catalytic activity in ATRP, the obtained data support the proposed mechanism of Cu/bpy ATRP.

The experimental distances do not display any changes when the ratio of CuBr to dNbpy is switched from 1:1 to 1:2, while the coordination numbers only change slightly. Hence, it can be concluded that the structure of the catalyst does not change with the stoichiometric ratio. Moreover, an interaction of the monomers with the catalyst cannot be detected, before the starting alkyl halide



is added to solution. The evaluation of the near- edge region revealed that there are characteristic absorption features allowing for the assignment of the oxidation states. With a series of measurements on samples which had increasing contents of  $\text{CuBr}_2$ , it was possible to derive the proportion of  $\text{CuBr}_2$  in a polymerization mixture which is about 10 %.

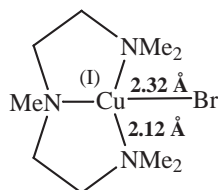
A similar situation is found for the tridentate 4,4',4''- tris(5-nonyl)- 2,2':6',2''-terpyridine (*tNtpy*). Mixtures of  $\text{Cu(I)Br}$  and *tNtpy* in 1:1 ratio were measured in styrene and methyl acrylate. In both cases, three nitrogen atoms at 2.03 Å and one bromine atom at 2.29 Å can be assigned corresponding to a tetrahedral complex  $[\text{Cu}^I(\text{tNtpy})\text{Br}]$ .



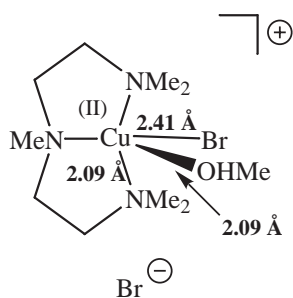
Structural data of the  $[\text{Cu}^I(\text{tNtpy})\text{Br}]$ - complex.

The linear ligand  $\text{N},\text{N}',\text{N}'',\text{N}',\text{N}''$ - pentamethyldiethylenetriamine coordinates to the copper centre with all three nitrogens of the molecule, the remaining coordination sites being occupied by bromine atoms. For the  $\text{Cu(I)}$  system, a tetrahedral complex is detected, whereas the  $\text{Cu(II)}$  system is dominated by distorted square- pyramidal complexes, in which one or even both bromines of the  $\text{Cu(II)}$  complexes are substituted by solvent molecules, depending on the polarity of the solvent. With methanol, only the weakly bound bromine ligand at 2.65 Å, but in

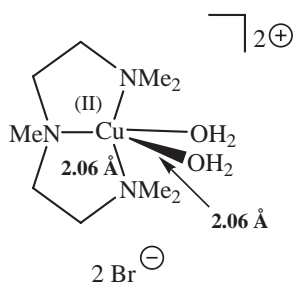
water both bromine atoms are dissolved. The figures subsequently show the Cu(I) complex in toluene and methanol as well as the Cu(II) systems with methanol and water as solvents:



Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pmdeta})\text{Br}]^-$  complex.



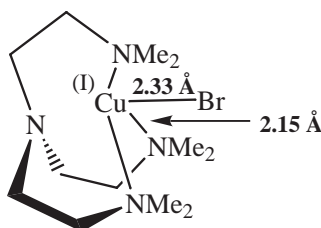
Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pmdeta})(\text{OHMe})\text{Br}]\text{Br}^-$  complex.



Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pmdeta})(\text{OH}_2)]\text{Br}_2^-$  complex.

Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (*me6tren*) is a branched molecule with four nitrogen atoms possessing a lone electron pair. One could assume that all four nitrogens would be coordinating in the copper complexes. However, a copper-bromine distance of 2.32 Å was detected for the Cu(I) system which can only be

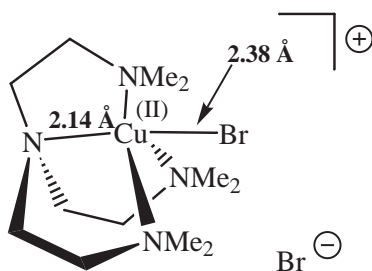
explained by assuming a tetrahedral molecule with three nitrogen and the bromine being bound to the copper ion. This surprising conclusion might be attributed to the high steric strain of the complex, which can also be found in the crystal data of  $[\text{CuCl}(\text{me6tren})][\text{ClO}_4]$ , in which the anion is coordinating. In the next figure, the proposed structure for the system  $\{\text{CuBr} + \text{me6tren}\}$  is displayed, as detected in toluene, styrene, methyl acrylate and methanol, respectively.



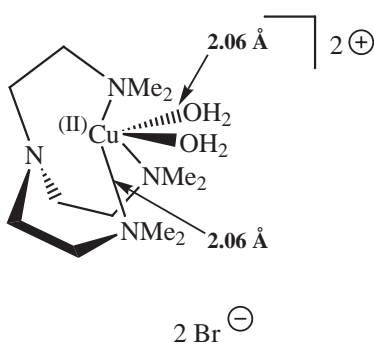
Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{me6tren})\text{Br}]^-$  complex.

The Cu(II) complexes of me6tren have been measured in the solvents methanol and water. With the first one, four light backscatterers can be assigned at 2.13 Å and one bromine atom at 2.38 Å. This is consistent with the data of the cation  $[\text{CuBr}(\text{me6tren})]^+$ . Obviously, the fourth nitrogen atom does coordinate the metal ion in the Cu(II) system. However, it cannot be excluded that the solvent partially substitutes the nitrogen because the backscattering amplitude of oxygen and nitrogen is too similar. The spectrum of the water system shows one shell of backscatterers at 2.06 Å originating from the ligand nitrogens and one or two oxygens from the solvent molecules. The smaller distance compared to the system in methanol gives a hint that the steric strain of the complex is lowered. Thus, a coordination of two water molecules and three nitrogens from me6tren seems to be more probable. The bromine ligand is dissolved by the solvent.

For the class of cyclic amines, the system  $\text{Cu}(\text{I})\text{Br} + 1,4,8,11\text{-tetraaza-1,4,8,11-tetramethylcyclotetradecane}$  (*cyclam*) has been investigated in methyl acrylate and in a mixture of methyl acrylate and methanol in a 3:1 ratio. The ligand's four nitrogen atoms are coordinating leading to the formation of a cationic, tetrahedral complex accompanied by the linear  $[\text{CuBr}_2]^-$  counterion in pure methyl acrylate. The copper ion sits within the cavity of the macrocycle causing the peaks above 3 Å in the Fourier transform. These are due to multiple scattering of the photoelectron by the carbon atoms of the cyclam ring. In the mixture, the bromo-

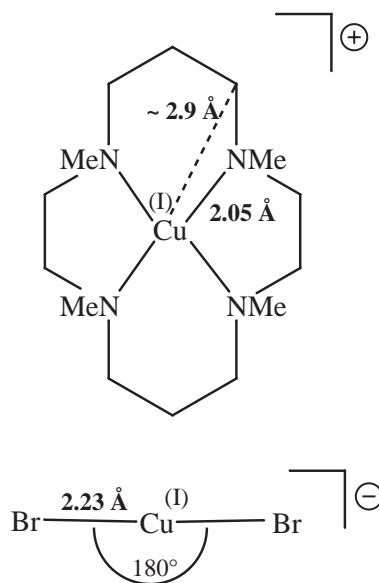


Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mef6tren})\text{Br}_2]^-$  complex.



Structural data of the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mef6tren})(\text{OH}_2)_2]\text{Br}_2^-$  complex.

cuprate anion is dissolved, probably generating free bromide and  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^+$  cations formed by the reaction of copper ions with excess ligand molecules.

Structural data of the  $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^+[\text{CuBr}_2]^-$  complex.

In summary, the molecular complexes occurring in solutions for the Atom Transfer Radical Polymerization have been structurally characterized by X-ray absorption fine structure spectroscopy. During the catalytic step, a copper(I) species is oxidized to copper(II) with concurrent change of the coordination geometry around the metal ion. Different amine ligands and solvents were investigated. In all cases, the preferred Cu(I) environment is tetrahedral, the Cu(II) coordination is distorted trigonal-bipyramidal to square-pyramidal. Depending on the number of coordinating nitrogen atoms in the ligand, either ionic or neutral species are formed. The results provide the first structural evidence for the proposed ATRP mechanism.



# Literaturverzeichnis

- [1] Hrsg: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. (Wiley and Sons, New York, 1988).
- [2] H. Winick, S. Doniach. *Synchrotron Radiation Research*. (Plenum Press, 1980).
- [3] H. Fricke, *Phys. Rev.* **16**, 202 (1920).
- [4] G. Hertz, *Z. Phys.* **3**, 19 (1920).
- [5] R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **70**, 317 (1931).
- [6] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B 10**, 3027 (1974).
- [7] D. E. Sayers, F. W. Lytle, E. A. Stern, *Adv. X-Ray Anal.* **13**, 248 (1970).
- [8] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
- [9] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B 11**, 4825 (1975).
- [10] E. A. Stern, D. E. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev.* **B11**, 4835 (1975).
- [11] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [12] Hrsg: B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS-Spectroscopy. Techniques and Applications*. (Plenum Press, New York, 1981).
- [13] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **106**, 15–37 (1994).
- [14] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **18**, 855 (1948).

- 
- [15] L. Bergmann, C. Schaefer. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 4 Aufbau der Materie.* (Walter de Gruyter, Berlin, 1981).
- [16] G. D. Rieck. *Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensities of X-Rays in: International Tables of X-Ray Crystallography.* (Kynoch Press, Birmingham, 1962).
- [17] B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **35**, 929 (1927).
- [18] B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **35**, 1308 (1927).
- [19] A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.* **6**, 392 (1980).
- [20] A. Bianconi. *EXAFS and Near Edge Structure III.* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [21] J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, *Phys. Rev.* **B 30**, 5596 (1984).
- [22] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy.* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [23] B. M. Kincaid, P. M. Eisenberger, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 1361 (1975).
- [24] C. A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev.* **B 11**, 1279 (1975).
- [25] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev.* **B 11**, 2795 (1975).
- [26] P. A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev.* **B 15**, 2862 (1977).
- [27] E. A. Stern, S. M. Heald, B. A. Bunker, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1372 (1972).
- [28] J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin, E. R. Davidson, *Phys. Rev.* **B 17**, 560 (1978).
- [29] E. A. Stern, S. M. Heald, B. A. Bunker, *Phys. Rev.* **B 21**, 5521 (1980).
- [30] P. Eisenberger, G. S. Brown, *Solid State Commun.* **29**, 481 (1979).
- [31] B. K. Teo, P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
- [32] J. J. Boland, S. E. Crane, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.* **77**, 142 (1982).
- [33] B. Lengeler, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 74 (1984).



- 
- [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. Strange, S. S. Hasnain, *Biochem.* **31**, 12117 (1992).
- [39] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- [40] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
- [41] J. J. Rehr, C. H. Booth, F. Bridges, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev.* **B 49**, 12347 (1994).
- [42] A. Filipponi, A. Di Cicco, *Synchr. Rad. News.* **6**, 13 (1993).
- [43] A. Di Cicco, *J. de Phys.* **IV C2-7**, 171 (1997).
- [44] A. G. McKale, G. S. Knapp, S. K. Chan, *Phys. Rev.* **B 33**, 841 (1986).
- [45] A. Filipponi, *J. Phys. Cond. Matter.* **6**, 8415 (1994).
- [46] A. Filipponi, A. Di Cicco, C. R. Natoli, *Phys. Rev.* **B 52**, 15122 (1995).
- [47] A. Filipponi, A. Di Cicco, *Phys. Rev.* **B 52**, 15135 (1995).
- [48] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel. *Physik*. (Springer-Verlag, Berlin, 16. Aufl., 1989).
- [49] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- [50] T. Engelhardt. Dissertation, Universität Würzburg, 1987.
- [51] M. Hoffmann. Dissertation, Universität Würzburg, 1989.
- [52] T. S. Ertel. Dissertation, Universität Würzburg, 1991.
- [53] D. Peter. Dissertation, Universität Würzburg, 1993.

- 
- [54] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **46**, 690 (1992).
- [55] A. Weber. Dissertation, Universität Stuttgart, 1999.
- [56] T. Ressler, *J. de Phys.* **IV C2-7**, 269 (1997).
- [57] J. J. Boland, F. G. Halaka, J. D. Baldeschwieler, *Phys. Rev.* **B 28**, 2921 (1983).
- [58] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **14**, 95 (1943).
- [59] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **20**, 1141 (1949).
- [60] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B 47**, 14126 (1993).
- [61] C. de Boor. *A practical guide to splines*. (Springer-Verlag, New York, 1978).
- [62] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B 48**, 9825 (1993).
- [63] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling. *Numerical recipes*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [64] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan, G. S. Knapp, *J. Amer. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
- [65] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica B.* **208**, 117 (1995).
- [66] D. C. Koningsberger, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32 (Suppl 32-2)**, 877 (1993).
- [67] P. R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. (Mc Graw-Hill, New York, 1969).
- [68] R. W. Joyner, K. J. Martin, P. Meehan, *J. Phys.* **C 20**, 4005 (1987).
- [69] A. Filipponi, *J. Phys. Cond. Matter.* **7**, 9343 (1995).
- [70] A. Michalowicz, K. Provost, S. Laruelle, A. Mimouni, G. Vlaic, *J. Synchr. Rad.* **6**, 233 (1999).
- [71] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys.* **C 5**, 1629 (1972).

- [72] L. Hedin, L. Lundquist, *Solid State Phys.* **23**, 1 (1969).
- [73] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **10**, 901 (1998).
- [74] K. Matyjaszewski. *Controlled Radical Polymerization*, Vol. 685. (ACS Symposium Series, Washington D.C., 1998).
- [75] K. Matyjaszewski. *Controlled/living radical polymerization*, Vol. 786. (ACS Symposium Series, Washington D.C., 2000).
- [76] C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* **30**, 373 (1997).
- [77] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, *Science.* **272**, 866 (1996).
- [78] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Amer. Chem. Soc.* **119**, 674 (1997).
- [79] C. P. R. Nair, P. Chaumont, D. Charmot, *J. Polym. Chem.* **33**, 2773 (1995).
- [80] E. Rizzardo, G. F. Meijs, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **98**, 101 (1995).
- [81] A. F. Burczyk, K. F. O'Driscoll, G. L. Rempel, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **22**, 3255 (1984).
- [82] T. P. Davis, D. M. Haddleton, S. N. Richards, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C34**, 274 (1994).
- [83] D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromol.* **32**, 2948 (1999).
- [84] V. A. Kabanov, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **50**, 71 (1975).
- [85] M. Farina, G. D. Silvestro, *Chem. Commun.* , 842 (1976).
- [86] S. M. Ng, S. Ogino, T. Aida, K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 991 (1997).
- [87] K. Matyjaszewski, *Macromol.* **31**, 4710 (1998).
- [88] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Amer. Chem. Soc.* **117**, 5614 (1995).
- [89] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromol.* **28**, 1721 (1995).

- [90] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromol.* **30**, 4507 (1997).
- [91] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromol.* **30**, 8161 (1997).
- [92] G. Moineau, P. Dubois, R. Jerome, T. Senninger, P. Teyssie, *Macromol.* **31**, 545 (1998).
- [93] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromol.* **29**, 8576 (1996).
- [94] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromol.* **30**, 2249 (1997).
- [95] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, *Macromol.* **30**, 7631 (1997).
- [96] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules.* **31**, 542 (1998).
- [97] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2289 (1998).
- [98] B. W. Woodworth, Z. Metzner, K. Matyjaszewski, *Macromol.* **31**, 7999 (1998).
- [99] K. Davis, H. J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromol.* **32**, 1767 (1999).
- [100] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromol.* **30**, 7697 (1997).
- [101] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80**, 453 (1999).
- [102] D. Haddleton, C. B. Jasieczek, M. J. Hannon, A. J. Shooter, *Macromol.* **30**, 2190 (1997).
- [103] M. Destarac, J. M. Bessiere, B. Boutevin, *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 967 (1997).
- [104] A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, *Macromolecules.* **31**, 548 (1998).
- [105] B. J. Hathaway. *Comprehensive Coordination Chemistry.* (Pergamon, Oxford, 1987).

- [106] D. P. Curran. *Comprehensive Organic Synthesis*. (Pergamon Press, 1991).
- [107] J. H. Udding, C. J. M. Tuijp, N. A. van Zanden, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *J. Org. Chem.* **59**, 1993 (1994).
- [108] G. M. DiRenzo, M. Messerschmidt, R. Mühlhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 381 (1998).
- [109] M. Munakata, S. Kitagawa, A. Asahara, H. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1927 (1987).
- [110] B. W. Skelton, A. F. Waters, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **44**, 1207 (1991).
- [111] W. D. Harrison, B. J. Hathaway, D. M. Kennedy, *Acta Cryst., Sect. B.* **35**, 2301 (1979).
- [112] B. Freckmann, K.-F. Tebbe, *Acta Cryst., Sect. A.* **37**, C228 (1981).
- [113] W. D. Harrison, D. M. Kennedy, M. Power, R. Sheahan, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Transact.* , 1556 (1981).
- [114] W. P. Jensen, R. A. Jacobsen, *Inorg. Chim. Acta.* **50**, 189 (1981).
- [115] B. J. Hathaway, A. Murphy, *Acta Cryst., Sect. B.* **36**, 295 (1980).
- [116] M. A. Khan, D. G. Tucker, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **37**, 1409 (1981).
- [117] T. Pintauer, G. Kickelbick, K. Matyjaszewski. Unveröffentlicht.
- [118] C. O'Sullivan, G. Murphy, B. Murphy, B. J. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton Transact.* , 1835 (1999).
- [119] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **A37**, 57 (1983).
- [120] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **A39**, 297 (1985).
- [121] P. C. Healy, L. M. Engelhardt, V. A. Patrick, A. H. Whiteton, *J. Chem. Soc., Dalton Transact.* , 2541 (1985).
- [122] A. T. Levy, M. M. Olmstead, T. E. Patten, *Inorg. Chem.* **39**, 1628 (2000).
- [123] A. Bencini, B. Mani, *Inorg. Chim. Acta.* **87**, L9 (1984).

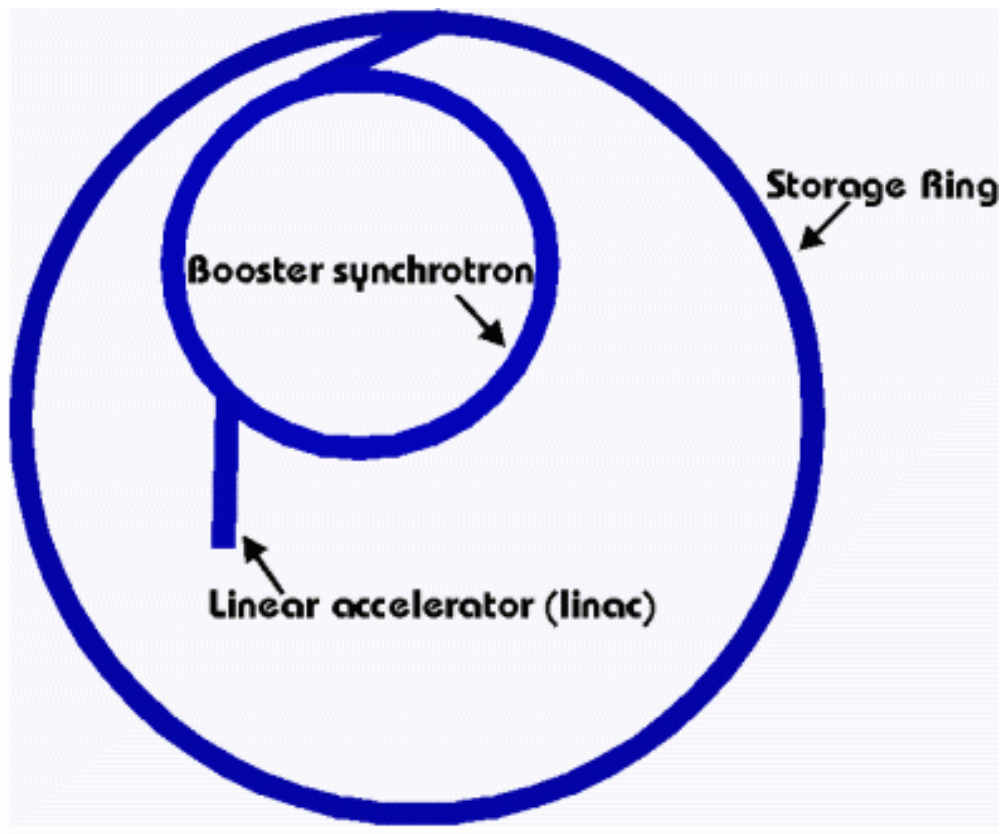
- [124] M. R. Sundberg, R. Kivekas, J. Ruiz, J. M. Moreno, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **31**, 1062 (1992).
- [125] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **A38**, 135 (1984).
- [126] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand.* **A39**, 47 (1985).
- [127] P. Trouelan, J. Lefebvre, P. Derollez, *Acta Cryst., Sect. C.* **40**, 386 (1984).
- [128] L. Chen, L. K. Thompson, J. N. Bridson, *Inorg. Chim. Acta.* **244**, 87 (1996).
- [129] A. Luque, J. Sertucha, L. Lezama, T. Rojo, P. Roman, *J. Chem. Soc., Dalton Transact.* , 847 (1997).
- [130] D. R. Bloomquist, R. D. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2615 (1981).
- [131] B. Scott, D. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5253 (1991).
- [132] T. Li, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **12**, 441 (1973).
- [133] M. Sano, T. Maruo, H. Yamatera, *J. Chem. Phys.* **84**, 66 (1986).
- [134] S. R. Breeze, S. Wang, *Inorg. Chem.* **35**, 3404 (1996).
- [135] G. Kickelbick, K. Matyjaszewski. Eingereicht.
- [136] M. Becker, F. W. Heinemann, S. Schindler, *Chem. Eur. J.* **5**, 3124 (1999).
- [137] M. D. Vaira, P. L. Orioli, *Acta Cryst.* **B24**, 595 (1968).
- [138] A. Mc Auley, S. Subramanian, *Inorg. Chim. Acta.* **300-302**, 477 (2000).
- [139] G. Kickelbick, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 341 (1999).
- [140] G. Kickelbick. Unveröffentlicht.
- [141] M. Seiler. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1999.
- [142] L. A. Grunes, *Phys. Rev.* **B 27**, 2111 (1983).
- [143] L. S. Kau, D. J. Spira-Solomon, J. E. Penner-Hahn, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6433 (1987).

- [144] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **36**, 5263 (1987).
- [145] J. E. Hahn, R. A. Scott, K. O. Hodgson, S. Doniach, S. R. Desjardins, E. I. Solomon, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 595 (1982).
- [146] M. Nomura, A. Kazusaka, N. Kakuta, Y. Ukisu, K. Miyahara, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 538 (1985).

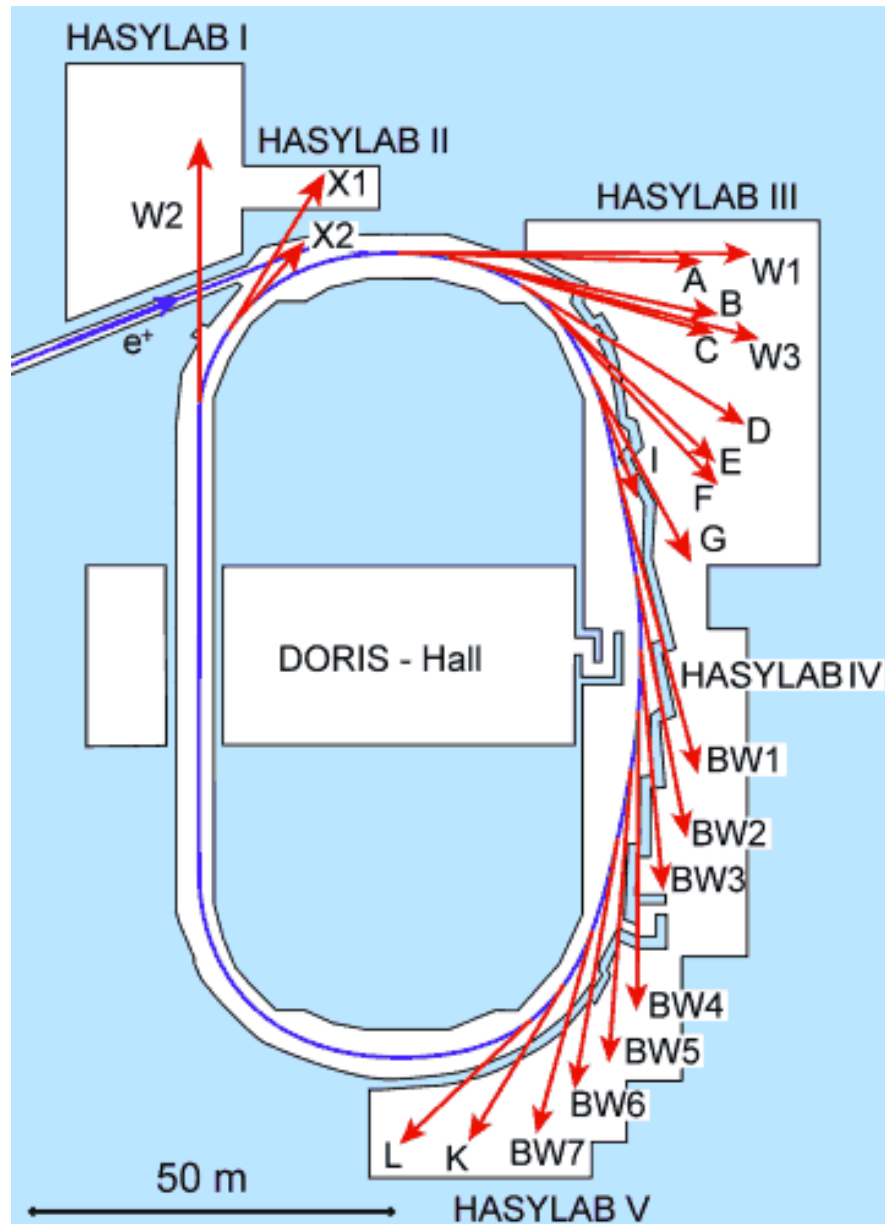




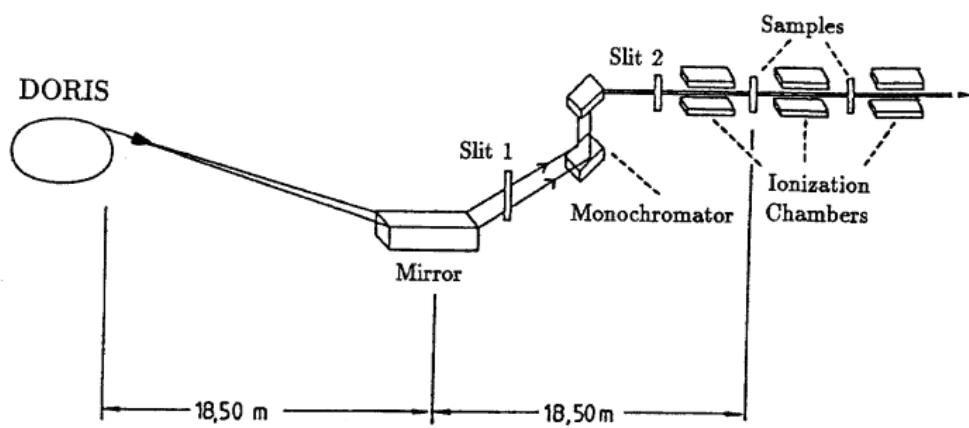
# Anhang



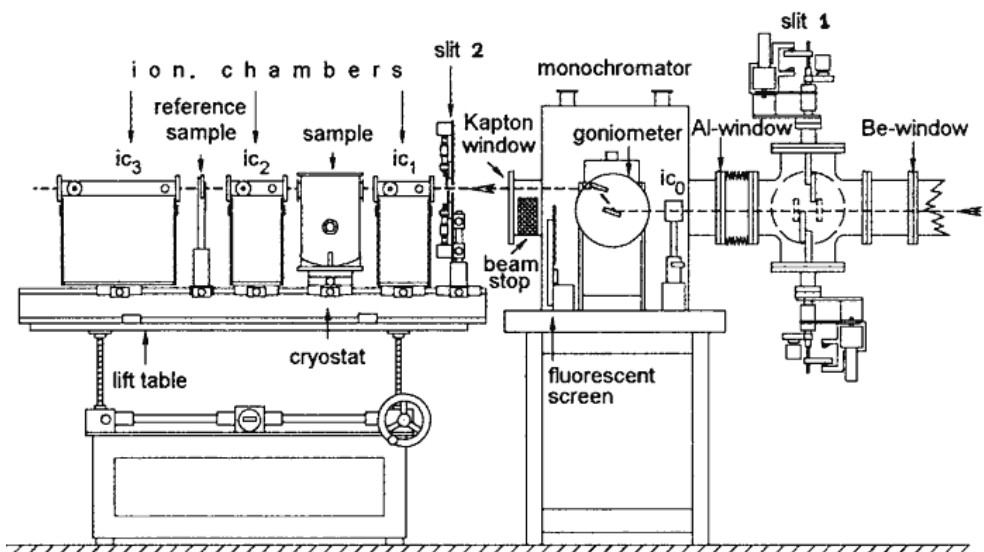
Schematischer Aufbau eines Synchrotrons (Quelle: ESRF)



Überblick über die Meßplätze am HASYLAB bei DESY, Hamburg  
 (Quelle: DESY)



Schematischer Strahlengang bis zum Experiment am Meßplatz E4 des HASYLAB bei DESY, Hamburg (Quelle: DESY)



Aufbau des Experimentes am Meßplatz X1 des HASYLAB bei DESY, Hamburg  
 (Quelle: DESY)