





# Charakterisierung von katalytisch aktiven, trägerfixierten Metallzentren mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie

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

vorgelegt von  
Michael Achim Seiler  
Schwäbisch Hall

Hauptberichter: Prof. Dr. H. Bertagnoli  
Mitberichter: Prof. Dr. K. Müller  
Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.02

Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Stuttgart

2002



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Stuttgart, den 02. Januar 2003

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. W. Oppermann
Hauptberichter:	Prof. Dr. H. Bertagnolli
Mitberichter:	Prof. Dr. K. Müller
Tag der mündlichen Prüfung:	20.12.02



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von Oktober 1999 bis März 2002 am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Stuttgart unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli.

Allen voran möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli für die interessante Themenstellung und engagierte Unterstützung bei der entstandenen Arbeit sowie für die Vergabe eines DFG-Stipendiums im Rahmen des Forschungsprojektes „Chemie in *Interphasen* von polymerfixierten Reaktionszentren“ des Graduierten Kollegs „Chemie in *Interphasen*“ der Eberhard Karls Universität Tübingen, danken.

Für die bereitwillige Zurverfügungstellung aller erforderlichen finanziellen Mittel, ohne die diese Arbeit nicht so schnell und erfolgreich zu Ende geführt worden wäre, möchte ich mich bei Herrn Dr. D. Leicht bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Kollegiaten und Stipendiaten des Graduierten Kollegs „Chemie in *Interphasen*“ der Eberhard Karls Universität Tübingen. Durch deren Hilfsbereitschaft und sehr gute Kooperation konnte diese Arbeit in kürzester Zeit erfolgreich beendet werden.

Weiter danken möchte ich der mechanischen Werkstatt (Herr J. Graf, Herr W. Ottmüller, Herr G. Anastasiadis und Herr P. Haller) für die Unterstützung bei der Entwicklung eines Küvetten-Systems und Hochtemperaturofens.

Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeitern für die vielfältigen Hilfestellungen und die tolle Arbeitsatmosphäre danken. Hervorheben möchte ich die überaus gute Zusammenarbeit mit den Kollegen und Kolleginnen des Arbeitskreises. Besonderer Dank gilt der EXAFS-Gruppe, Herrn Dr. T. S. Ertel, Herrn Dr. A. Weber, Herrn Dr. U. Reinöhl und Herrn M. P. Feth, die mich tatkräftig durch viele anregende Gespräche und ihre Hilfe bei dieser Arbeit unterstützten.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für ihre finanzielle Unterstützung und meiner Freundin Iris für ihre Geduld und Hilfsbereitschaft während meiner Studienzeit.





*'Der Fortgang der wissenschaftlichen Entwicklung  
ist im Endeffekt eine ständige Flucht  
vor dem Staunen.'*

Albert Einstein



## Veröffentlichungen in Zeitschriften

Y. Chen, M. Barthel, M. Seiler, L. R. Subramanian, S. Vagin, H. Bertagnolli, and M. Hanack: Axially bridged indium phthalocyanine dimer with In-In bond, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **2002**, No. 17, 3239.

C. Fietzek, M. Seiler, B. Görlach, P. Schütz, U. Weimar, M. Hanack, C. Ziegler, H. Bertagnolli: Reversible intercalation of volatile amines into stacks of soluble phthalocyanines; *J. Mat. Chem.*, **2002**, 12, 2305.

E. Lindner, T. Salesch, S. Brugger, S. Steinbrecher, E. Plies, M. Seiler, H. Bertagnolli, H. A. Mayer: Supported Organometallic Complexes, XXXIII. Accessibility Studies of Sol-Gel Processed Phosphane-Substituted Iridium(I) Complexes in the Interphase, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1998.

E. Lindner, S. Brugger, S. Steinbrecher, E. Plies, M. Seiler, H. Bertagnolli, P. Wegner, H. A. Mayer: Supported organometallic complexes. Part 27: novel sol-gel processed rhodium(I) complexes: synthesis, characterization, and catalytic reactions in interphases; *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 327, 54.

S. Buchmann, H. A. Mayer, B. Speiser, M. Seiler, H. Bertagnolli, S. Steinbrecher, E. Plies: Elektrochemistry of transition metal complex catalysts Part 8. One-electron oxidation of an iridium complex with a cyclohexane-derived tripod phosphine ligand - cyclic voltammetry and preparative electrolysis; *Electrochimica Acta* **2001**, 46, 3207.

## Veröffentlichungen in Jahresberichten

M. Seiler, U. Reinöhl, M. Feth, H. Bertagnolli, M. Hanack, B. Görlach: EXAFS investigation of Tetrasubstituted Indium(III)-Chlorine Phthalocyanines, HASYLAB Jahresbericht **1999**, 781.

## Poster

M. Seiler, S. Brugger, H. Fischer, M. Preschel, B. Görlach, DESY Hamburg „Röntgen-Absorptions-Spektroskopie an Interphasen“, DFG Begutachtung des Graduierten Kollegs „Chemie in Interphasen“, der Eberhard Karls Universität Tübingen, am **26. Januar 2001**.

M. Seiler, M. P. Feth, U. Reinöhl, T. S. Ertel and H. Bertagnolli  
„EXAFS - Investigations of Catalytic Active Organometallic Complexes“,  
HASYLAB Nutzertagung am **27. Januar 2000** in Hamburg.

## **Vorträge**

„Structure of catalytically active interphase complexes, investigated by X-ray absorption spectroscopy“, Workshop des Graduierten Kollegs „Chemie in Interphasen“ am Heinrich-Fabri Institut in Blaubeuren, vom **20. - 22. Nov. 2001**.

„X-Ray Absorption Spectroscopy of organometallic complexes, fixed on polymers“, Workshop des Graduierten Kollegs „Chemie in Interphasen“ am Heinrich-Fabri Institut in Blaubeuren, vom **10. - 12. Okt. 2000**.

## **Interdisziplinäre Praktika des Graduierten Kollegs „Chemie in Interphasen“**

„Synthese von Titan-(IV)-oxophthalocyaninen nach dem Sol-Gel Verfahren“  
am Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen, unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Hanack, vom **28. Mai 2001 - 8. Juni 2001**.

„Festkörper NMR-Spektroskopie“  
am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, unter der Leitung von Prof. Dr. K. Müller, vom **10. Juni 2000 - 21. Juni 2000**.

## **Forschungsaufenthalte**

DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron Strahlungslabor) in Hamburg,  
8 Messreisen im Zeitraum von **Aug. 1999 - April 2002**.

BESSY (Berliner Elektronen Synchrotron Strahlungslabor) in Berlin,  
vom **23. - 27. Juli 2001**.

ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Frankreich bei Grenoble,  
vom **7. April 1999 - 02. Mai 1999**.





# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	5
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1 Allgemeines	9
1.2 Motivation und Zielsetzung	11
<b>2 Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>13</b>
2.1 Strahlungsquellen	13
2.1.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung	13
2.1.2 Erzeugung von Synchrotronstrahlung	14
2.2 Röntgenabsorptionsspektrum	15
2.2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	15
2.2.2 Streu- und Relaxationsprozesse	17
2.2.3 Interpretation des XANES - und EXAFS-Bereiches	19
2.3 EXAFS-Funktion	23
2.3.1 Mittlere freie Weglänge	26
2.3.2 Debye-Waller-Faktor	26
2.3.3 Amplitudenreduzierender Faktor	28
<b>3 EXAFS-Spektroskopie in der Praxis</b>	<b>29</b>
3.1 EXAFS-Messungen in Transmission	29
3.2 Präparation der Proben	31
3.2.1 Feststoffproben	31
3.2.2 Feststoffproben bei hohen Temperaturen	31
3.2.3 Lösungen und Feststoffproben in Lösungsmitteln	34
<b>4 Analyse der Daten</b>	<b>36</b>
4.1 Datenkonvertierung	36
4.2 Datenreduktion	37
4.2.1 Korrektur der Kantenlage	37

4.2.2	Korrektur auf Grundabsorption . . . . .	37
4.2.3	Korrektur des Untergrundes . . . . .	38
4.3	Interpretation der Spektren . . . . .	39
4.3.1	Auswertung des <i>EXAFS</i> -Bereiches . . . . .	39
4.3.2	Auswertung des <i>XANES</i> -Bereiches . . . . .	41
4.4	Das <b>Programm EXRD2000</b> . . . . .	41
4.4.1	Kompatibilität . . . . .	42
4.4.2	Dateneingabe . . . . .	42
4.4.3	Normierung von Spektren-Daten . . . . .	42
4.4.4	FIT-Bereich der Oxidationsstufenbestimmung . . . . .	43
4.4.5	Fehler der Datenreduktion . . . . .	44
4.4.5.1	Standardabweichung der Kantenlage- und Victoreen-Korrektur	45
4.4.5.2	Standardabweichung der Normierung . . . . .	47
4.4.5.3	Gesamtfehler der Daten-Umwandlung . . . . .	48
4.4.6	Quantitative Oxidationsstufenbestimmung . . . . .	48
4.4.6.1	Linerkombinations-Methode <b>L-ORA</b> . . . . .	48
4.4.6.2	<b>GAUSS</b> -Methode . . . . .	50
4.4.6.3	Fehler der Oxidationsstufenbestimmung . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Das <i>Interphasen</i>-Konzept</b>	<b>53</b>
5.1	<i>Interphasen</i> . . . . .	53
5.2	Der Sol-Gel Prozess . . . . .	55
5.2.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	55
5.2.2	Reaktionsablauf . . . . .	56
<b>6</b>	<b><i>EXAFS</i>-Strukturuntersuchungen</b>	<b>58</b>
6.1	Charakterisierung von <i>Interphasen</i> -Systemen . . . . .	58
6.2	Auflistung der untersuchten Systeme . . . . .	59
6.3	Phthalocyanin-Systeme . . . . .	61
6.3.1	Eigenschaften und Verwendung . . . . .	64
6.3.2	Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens . . . . .	64
6.3.3	Strukturuntersuchungen monomerer Phthalocyanine . . . . .	65
6.3.3.1	Einfluss peripherer Gruppen auf den Metallzentren-Nahordnungsbereich . . . . .	65
6.3.3.2	<i>EXAFS</i> -Ergebnisse: Monomere Ni-Phthalocyanine . . . . .	67
6.3.3.3	<i>EXAFS</i> -Ergebnisse: Monomere Zn-Phthalocyanine . . . . .	72
6.3.4	Strukturuntersuchung von Zn-Phthalocyanin Stationär- und <i>Interphasen</i> . . . . .	76



6.3.4.1	EXAFS-Ergebnisse: Trägerfixierte Zn-Phthalocyanine . . .	78
6.3.4.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	83
6.4	CHIRASIL-Ni Systeme . . . . .	87
6.4.1	EXAFS-Ergebnisse . . . . .	88
6.4.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	91
6.5	Gadolinium-Systeme . . . . .	94
6.5.1	EXAFS-Ergebnisse: Einfluss des Trägermaterials . . . . .	96
6.5.2	EXAFS-Ergebnisse: Einfluss des Lösungsmittels . . . . .	99
6.5.3	EXAFS-Ergebnisse: Einfluss der Temperatur . . . . .	104
6.5.4	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	109
6.6	Rhodium(I)-Systeme . . . . .	117
6.6.1	EXAFS-Ergebnisse . . . . .	118
6.6.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	122
6.7	Di-Rhodium-Systeme . . . . .	124
6.7.1	Ergebnisse der EXAFS-Untersuchung . . . . .	125
6.7.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	134
6.8	Ruthenium-Systeme . . . . .	136
6.8.1	EXAFS-Ergebnisse . . . . .	137
6.8.2	Diskussion der EXAFS-Ergebnisse . . . . .	142
<b>7</b>	<b>Anwendungsbereiche von <i>Interphasen</i></b>	<b>146</b>
7.1	Phthalocyanin-Systeme in der Sensorik . . . . .	146
7.1.1	EXAFS-Untersuchung der Sorption von Aminen . . . . .	148
7.1.1.1	EXAFS-Ergebnisse . . . . .	149
7.1.1.2	Diskussion der EXAFS-Ergebnisse . . . . .	155
7.2	CHIRASIL-Ni Systeme in der Sensorik . . . . .	159
7.2.1	EXAFS-Ergebnisse . . . . .	160
7.2.2	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	162
7.3	Di-Rh-Systeme in der Katalyse . . . . .	165
7.3.1	EXAFS-Untersuchung einer homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse . . . . .	165
7.3.1.1	Quantitative Bestimmung von Oxidationsstufen . . . . .	167
7.3.1.2	EXAFS-Ergebnisse: Substrat-Koordination . . . . .	168
7.3.1.3	Diskussion der Ergebnisse: Substrat-Koordination . . . . .	169
7.3.1.4	EXAFS-Ergebnisse: Homogene und immobilisierte heterogene Katalyse . . . . .	172
7.3.1.5	Diskussion der Ergebnisse: Homogene und immobilisierte heterogene Katalyse . . . . .	176

Zusammenfassung und Ausblick	182
summary and outlook	193
Literaturverzeichnis	215
Anhang A	217
Anhang B	227

# Symbolverzeichnis

## **Variablen**

$\chi(E)$	Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten
$\chi^2(x_i)$	Funktionswert für die Anpassung der Theorie an das Experiment
$\Delta$	Kernloch-Radius
$\delta_{ij}(k)$	Gesamte Phasenfunktion
$\Delta k$	Datenbereich des Impulsraumes
$\Delta r$	Datenbereich des Ortsraumes
$\lambda$	Wellenlänge des eingestrahlten Photons
$\lambda(k)$	Mittlere freie Weglänge
$\lambda_p$	Parameter der Poissonverteilung
$\mu(E)$	Energieabhängiger, linearer Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu_0(E)$	Untergrundabsorption
$\mu_{exp,i}(E_i)$	Röntgenabsorptionskoeffizient für die experimentellen Datenpunkte i
$\mu_{exp}(E)$	experimenteller Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu_k(E)$	kantenlagekorrigierter Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu_{St1,i}(E_i)$	Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 1 des Datenpunktes i
$\mu_{St1}(E)$	Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 1
$\mu_{St2,i}(E_i)$	Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 2 des Datenpunktes i
$\mu_{St2}(E)$	Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 2
$\mu_{theo}(E)$	Theoretisch berechneter Ordinaten-Wert des Röntgenabsorptionskoeffizienten
$\mu_v(E)$	victoreenkorrigierter Röntgenabsorptionskoeffizient
$\nu$	Frequenz
$\sigma(E)$	Streukoeffizient
$\sigma_i$	Standardabweichung an jedem Datenpunkt $N$
$\sigma_{j,stat}$	Statischer Term des Debye-Waller-Faktors des Rückstreuers der j-ten Schale
$\sigma_{j,vib}$	Dynamischer Term des Debye-Waller-Faktors des Rückstreuers der j-ten Schale
$\sigma_j$	Debye-Waller ähnlicher Faktor des Rückstreuers der j-ten Schale
$\tau$	Mittlere Lebensdauer eines Photoelektrons
$\tau(E)$	Wahrer Röntgenabsorptionskoeffizient
$\tau_f$	Lebensdauer des Photoelektrons auf der Wegstrecke vom Absorber-

	zum Streuatom
$\tau_h$	Lebensdauer des Innerschalenloches
$\theta$	Streuwinkel
$E_{Absmax}$	Energie an der Stelle des Absorptionsmaximums
$F_j(k)$	Amplitudenfunktion des Rückstreuers der j-ten Schale
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$m_e$	Ruhemasse eines Elektrons
$Mod(r)$	Modulo-Funktion
$N_e$	Gesamtzahl an Elektronen
$n_i$	Anzahl der Absorber-Rückstreuerpaare
$N_{idp}$	Anzahl der unabhängigen Datenpunkte
$N_j$	Koordinationszahl des Rückstreuers in der j-ten Schale
$P$	Iterationsparameter
$r_j$	Absorber-Rückstreuerabstand
$S_{0,j}^2(k)$	Amplitudenreduzierender Faktor der Absorber-Rückstreuerpaare $j$
$u_0$	Thermische Bewegung des Absorberatoms
$u_j$	Thermische Bewegung des Streuatoms
$\langle u^2 \rangle$	Mittlere quadratische Auslenkung
$d$	Netzebenenabstand
$D(T)$	Temperaturabhängiger Debye-Waller-Faktor
$DX$	Varianz
$E$	Energie des Röntgenquants
$E_0$	Absolutwert der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons
$EX$	Erwartungswert
$F$	Freiheitsgrade
$G$	Betrag eines reziproken Gittervektors
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$I_0(E)$	Intensität des einfallenden Elektronenstrahls
$I(E)$	Intensität des durchgelassenen Elektronenstrahls
$k$	Wellenvektor
$n$	Ordnung der Beugung
$N$	Anzahl der Datenpunkte innerhalb des <i>FIT-Bereiches</i>
$p$	Impuls
$s$	Schichtdicke
$T$	Temperatur
$v$	Geschwindigkeit eines Photoelektrons
$x$	Molenbruch
$Z$	Ordnungszahl

## ***Abkürzungen***

<i>DCF</i>	<i>Displacement Correlation Funktion</i>
<i>DESY</i>	<i>Deutsches Elektronen Synchrotron</i>
<i>DFG</i>	<i>Deutsche Forschungsgemeinschaft</i>
<i>EXAFS</i>	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
<i>FSCI</i>	<i>Final-State Configuration Interaction</i>
<i>HASYLAB</i>	<i>Hamburger Synchrotron Strahlungs Labor</i>
<i>MSD</i>	<i>Mean Square Displacement</i>
<i>QCM</i>	<i>Quartz Cristal Microbalance</i>
<i>XAFS</i>	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
<i>XANES</i>	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
CM	Cokondensationsmittel
K	Koordinationszahl
LA	Ladungszustand
LI	Liganden
LM	Lösungsmittel
MOSTAB	Monochromatorstabilisierung
MZ	Metallzentrum
SP	Spacerlänge
TM	Trägermaterial
X95-Profil	Küvettenhalterungsprofil am Messplatz X1.1 am HASYLAB, DE-SY Hamburg

Hervorhebungen sind im Kursiv- oder Fettdruck dargestellt



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Allgemeines

Katalytische Prozesse spielen in der Natur eine entscheidende Rolle. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sind zu einem wichtigen Aspekt der Forschung und ihrer industriellen Anwendung geworden. Die Entwicklung und Optimierung katalytischer Systeme setzen eine präzise Charakterisierung voraus. Zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts wurden hierzu grundlegende Ideen der Quantenmechanik durch ein enges Zusammenspiel zwischen Theorie und Praxis entwickelt. So konnte durch experimentelle Arbeiten des deutschen Physikers und Nobelpreisträgers Max Planck gezeigt werden, dass die gesamte elektromagnetische Strahlung aus Energiepaketen besteht, die man Photonen nennt. Hierdurch wurde der Grundstein für ein neues Zeitalter der Quantenmechanik gelegt.

Ein wesentlicher Fortschritt gelang W. C. Röntgen mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung im Jahre 1895. Durch weiterführende Untersuchungen auf diesem Gebiet, hatte die Wissenschaft sehr bald eine Fülle von Techniken hervorgebracht, um die elektromagnetische Strahlung zu untersuchen und anzuwenden.

Im Falle der Röntgenstrahlung kann man zwischen der Absorption, Streuung und Beugung der Röntgenstrahlung unterscheiden. Die letztere Methode wurde im Jahre 1912 von Max von Laue, von Friedrich und Knipping entdeckt. Die Röntgenbeugung bildet die Grundlage für alle klassischen Röntgenstrukturuntersuchungen zur Bestimmung von Strukturen in kristallinen Festkörpern. Für die Untersuchung von amorphen und kondensierten Systemen, die auch in der Katalyse zum Einsatz kommen, stellt hingegen die sogenannte Röntgenabsorptionsspektroskopie eine geeignetere Methode dar. Bekannt geworden ist sie auch unter dem Namen *XAFS*<sup>a</sup> - Spektroskopie. Ihren Ursprung verdankte sie experimentellen Arbeiten von Fricke und Hertz im Jahre 1920, als diese die Feinstruktur des Röntgenabsorptionskoeffizienten eines Elementes entdeckten [1], [2]. Diese

---

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

Feinstruktur wird auch als *EXAFS*<sup>b</sup>-Bereich bezeichnet. Um diese Feinstruktur beobachten zu können, ist Röntgenstrahlung in Form von Synchrotronstrahlung erforderlich. Die dazu benötigte Synchrotronstrahlung wird nur an wenigen Großforschungseinrichtungen zur Verfügung gestellt. Die Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls wird hierbei genau in dem Bereich variiert, wo eine innere Atomschale eines chemischen Elementes ionisiert wird. Das entsprechende Röntgenabsorptionsspektrum zeigt eine Absorptionskante. Eine Auswertung des sogenannten *XANES*<sup>c</sup>-Bereiches bis zu 40 eV oberhalb der Ionisationsenergie gibt Aufschluss über die Koordinationsgeometrie und den Valenzzustand des absorbierenden Atoms. Hierdurch lassen sich beispielsweise Veränderungen der Oxidationsstufe am katalytisch aktiven Metallzentrum während des katalytischen Prozesses *in situ* untersuchen. Danach schließt sich im Bereich von 40-1000 eV der sogenannte *EXAFS*-Bereich an. Hierin sind die elementspezifischen Informationen über die atomare Umgebung der absorbierenden Atomsorte enthalten wie die Art und der Abstand der Nachbaratome in einem Bereich bis zu 5 Å.

Bei all den genannten Vorzügen ist jedoch die Auswertung der Spektren sehr aufwendig. Das Rückstreuvermögen und die Phasenverschiebung der Nachbaratome müssen bekannt sein. Sie können durch die derzeit verwendeten Auswertungsprogramme theoretisch berechnet werden. Dennoch ist bis heute noch nicht geklärt, wie sich eine Änderung der chemischen Umgebung auf die theoretischen Werte auswirken kann. Eine andere Möglichkeit besteht in der Bestimmung dieser Größen über die röntgenographische Strukturen von Modellverbindungen [3]. Da die mittlere freie Weglänge des durch Absorption erzeugten Photoelektrons und die thermische Verbreiterung der interatomaren Atomabstände nicht bekannt sind, steigt die Zahl der frei wählbaren Parameter rasch an. Durch das Einbeziehen von zusätzlichen Informationen in die Auswertung von Röntgenabsorptionsspektren kann die Anzahl der Parameter möglichst klein gehalten werden. Dies wird durch ergänzende Untersuchungsmethoden und durch Verwendung von geeigneten Modellverbindungen sowie durch die Entwicklung eines Strukturmodelles realisiert.

---

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

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



## 1.2 Motivation und Zielsetzung

Das Graduiertenkolleg „Chemie in *Interphasen*“ der Eberhard Karls Universität in Tübingen fördert und pflegt die interdisziplinäre Zusammenarbeit in den Bereichen Synthese, Charakterisierung und Dynamik von *Interphasen* im Rahmen des von der DFG<sup>d</sup> unterstützten Forschungsprojektes „Chemie in *Interphasen* von polymerfixierten Reaktionszentren“. In ihm wird die Charakterisierung zur Optimierung neu entwickelter *Interphasen*-Systeme eingesetzt.

*Interphasen* sind Bereiche, in denen sich eine stationäre Phase (Kieselgel) und eine mobile Komponente (Lösungsmittel oder Substrat) in molekularer Dimension durchdringen, wobei keine homogene Phase entsteht. *Interphasen* können als amorphe Verbindungsklasse nicht über herkömmliche Methoden, wie z.B. der Röntgenbeugung, charakterisiert werden, da hierzu die Bildung von Kristallen erforderlich wäre, die in den meisten Fällen misslingt. Deshalb erweist sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie als eine geeignete Methode zur Strukturaufklärung solcher Systeme für den Nahordnungsbereich bis zu 5 Å um das katalytisch aktive Metallzentrum. Darauf basierend soll diese Arbeit einen Einblick in die theoretischen Grundlagen, die experimentellen Voraussetzungen für EXAFS- und XANES-Untersuchungen in Transmission und deren Datenanalyse vermitteln.

Um das System *Interphase* eindeutig charakterisieren zu können, werden im Rahmen des experimentellen Teils zunächst die zugehörigen Stationärphasen und deren freie Organometallkomplexe mit den Metallzentren Ni, Gd, Rh, Ru und Zn über die Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Daran schließt sich ein Vergleich der Ergebnisse der EXAFS-Auswertung der *Interphasen*-Systeme mit den entsprechenden Stationärphasen und ihren freien Organometallkomplexen an. In diesem Zusammenhang wurden Untersuchungen von Einflussgrößen, wie das verwendete Metallzentrum und dessen Ladungszustand, am Metallzentrum koordinierte Liganden, das Trägermaterial, die Spacerlänge, das Cokondensations- bzw. Lösungsmittel und die Temperatur, auf den Nahordnungsbereich um das katalytisch aktive Metallzentrum, durchgeführt. Dadurch sollen eventuelle Veränderungen in der lokalen Umgebung des Metallzentrums erfasst werden, die wiederum dessen katalytische Aktivität und Reaktivität in *Interphasen*-Systemen beeinflussen können.

Der zweite Abschnitt des experimentellen Teils befasst sich mit der Anwendung von *Interphasen*. Zunächst wurde ein Phthalocyanin-System mit dem Metallzentrum Zn im Hinblick auf sensorische Eigenschaften bezüglich n-Butylamin untersucht und die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung mit QCM<sup>e</sup>-Messungen und *Ab initio* Berechnungen verglichen. Weitere EXAFS-Untersuchungen von sensorischen Eigenschaften wurden anhand

---

<sup>d</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft

<sup>e</sup> Quartz Cristal Microbalance

eines CHIRASIL-Ni Stationärphasen- und CHIRASIL-Ni *Interphasen*-Systems, die mit Pyridin behandelt wurden, durchgeführt.

Um chemische Vorgänge während eines katalytischen Prozesses besser verstehen zu können, ist die Kenntnis der im Reaktionsmedium vorliegenden Spezies in Form ihrer reaktiven Zwischenstufen von großer Bedeutung. Aufschluss über den mechanistischen Ablauf der Katalyse gibt in diesem Fall eine strukturelle Untersuchung der am katalytisch aktiven Metallzentrum koordinierten Moleküle über den gesamten Zeitraum einer Reaktion. Eine *EXAFS*-Messung in Transmission erfolgt innerhalb eines Zeitfensters von ungefähr einer halben Stunde. Der eigentliche katalytische Schritt kann so bei sehr schnellen Reaktionen nur schwer erfasst werden. Jedoch lassen sich die in dem Reaktionsmedium überwiegend auftretenden Spezies ohne weiteres charakterisieren. Um den katalytischen Schritt besser zu erfassen, wurde für den Anwendungsbereich Katalyse ein System gewählt, bei dem die Reaktion sehr langsam und diffusionskontrolliert abläuft. Hierbei sind die Ergebnisse zweier *in situ EXAFS*-Langzeit-Experimente eines Di-Rh-Katalysator Systems einer homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse am Beispiel einer Cyclopropanierungsreaktion von  $\alpha$ -Br-Styrol miteinander verglichen worden. Insgesamt konnten hierzu 8 Messreisen zum Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am *DESY*<sup>f</sup> in Hamburg erfolgreich abgeschlossen werden.

---

<sup>f</sup> Deutsches Elektronen Synchrotron

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

### 2.1 Strahlungsquellen

#### 2.1.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Erstmals entdeckt wurde diese sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung am 8. November 1885 an der Universität von Würzburg in Deutschland durch Wilhelm Conrad Röntgen [4]. Aufgrund ihrer bis dahin noch unbekanntem Natur gab er ihr den Namen *X-Strahlung*. Röntgen beschrieb die Eigenschaften der später nach ihm benannten Strahlung sehr genau und erhielt 1901 für seine Arbeiten den ersten Nobelpreis der Physik. Ihr Wellenlängenbereich erstreckt sich von  $10^{-5}$  bis  $100 \text{ \AA}$  im Bereich von kurzwelliger ultravioletter Strahlung bis zur Gammastrahlung.

Röntgen verwendete für dieses Experiment eine Crookes'sche Gasentladungsröhre, die baugleich mit den heutzutage verwendeten konventionellen Röntgenröhren ist. Aus einer Glühkathode treten Elektronen unter Emission aus und werden in einem starken elektrischen Hochspannungsfeld von 10-100 kV durch das Eintrittsloch einer Anode beschleunigt. Am anderen Ende treffen sie auf die sogenannte Antikathode auf. Die Elektronen verlieren beim Durchgang durch ein Atom der Antikathodenoberfläche einen Teil ihrer kinetischen Energie und werden hierdurch abgebremst. Bei diesem Vorgang gelangt ein Elektron des Elektronenstrahls durch seine hohe Energie zwischen die Elektronen der inneren Schalen eines Atomkerns des Antikathodenmaterials. Das beschleunigte Elektron wird durch das dort herrschende coulombsche Kernfeld abgelenkt, wobei diese Ablenkung mit der Emission von elektromagnetischer Strahlung verbunden ist. Die Energie der frei werdenden Strahlung ist vom Betrag genau so groß wie der Energieverlust, den die Teilchen bei der Abbremsung und Ablenkung erfahren - daher die Bezeichnung Bremsstrahlung oder auch weißes Röntgenlicht. Die Intensität der Strahlung ist umso größer, je stärker das Kern-

feld ist. Der Bremsstrahlung sind einige intensive, scharfe Maxima überlagert, die von der Wechselwirkung der energiereichen Elektronen mit den Elektronen der inneren Schalen der Metallatome herrühren, die sogenannten charakteristischen Linien. Diese entstehen, wenn ein energiereiches Teilchen ein Elektron aus einer inneren Schale herausschlägt und ein anderes Elektron aus einer äußeren Schale den frei gewordenen Platz auf der inneren Schale einnimmt. Der Betrag der Strahlungsenergie entspricht der Energiedifferenz zwischen den beiden Schalen, wobei diese Differenz nur ganz diskrete Werte annehmen kann. Diese Werte sind für jede Atomart und damit für jedes Material charakteristisch. Deshalb die Bezeichnung charakteristische Eigenstrahlung (Sekundärstrahlung). Bei Beugungsexperimenten führt eine spektrale Zerlegung durch Beugung an einem Kristall oder Gitter zu einem Bremsspektrum mit charakteristischen Linien. Analysiert man die emittierte Röntgenstrahlung, so stellt man fest, dass die Linien wieder bestimmten Serien zugeordnet werden können und dass eine ausgeprägte Feinstruktur vorliegt [5].

Aufgrund des geringen apparativen Aufwandes sind konventionelle Röntgenröhren auch heute noch die am meisten verwendete Quelle zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Zudem lassen sich mit ihnen sowohl ein kontinuierliches Spektrum als auch diskrete, für das jeweilige Element charakteristische Linien erzeugen. Von Nachteil ist jedoch die lange Aufnahmezeit eines kontinuierlichen Spektrums mit einer Dauer von 2-8 Stunden, um ein gutes Signal-Rauschverhältnis zu erhalten. Außerdem erweisen sich die charakteristischen Linien bei *EXAFS*- Messungen als störend.

Eine andere Quelle der Röntgenstrahlung stellt die sogenannte Drehanodentechnik dar, in der Röntgenröhren mit rotierenden Anoden zum Einsatz kommen. Da beim Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial der größte Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Wärme umgewandelt wird, muss die Anode gekühlt werden. Bei der Drehanode erreicht man dies durch Rotation der Anode mit bis zu 8500 Umdrehungen pro Minute. Dies ergibt eine Intensitätssteigerung um das hundert- bis tausendfache gegenüber konventionell verwendeten Röntgenröhren; aber immer noch nicht ausreichend genug zur Aufnahme eines qualitativ hochwertigen Röntgenabsorptionsspektrums. Hierzu benötigt man Synchrotronstrahlung.

### 2.1.2 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist ein Sammelbegriff für ein breites Spektrum elektromagnetischer Strahlung, deren Wellenlänge sich von 0,1 mm bis zu 0,1 nm erstreckt. Sie entsteht bei der Beschleunigung von Elektronen oder Positronen in Speicherringen. Ihren Namen verdankt sie einem Beschleunigertyp aus den vierziger Jahren. Einer von Heinrich Hertz (1857-1894) entdeckten Gesetzmäßigkeit zufolge sendet ein beschleunigtes Ladungsteilchen elektromagnetische Strahlung aus. So kam es, dass Floyd Haber 1946 in den USA an einem der

ersten Synchrotrons ein grelles Leuchten entdeckte. Es stellte sich als das von den kreisenden Elektronen abgegebene Spektrum Hertzscher Wellen heraus. Die Intensität der Synchrotronstrahlung ist hierbei abhängig von der Energie der kreisenden Elektronen und der Bahnkrümmung, die durch den Radius des Beschleunigers festgelegt wird. Die elektrisch geladenen Teilchen werden durch starke Magnetfelder auf einer Kreisbahn gehalten und im Hochvakuum auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Die so entdeckte Synchrotronstrahlung erwies sich zunächst in den Augen der Teilchenphysiker als Störeffekt. Denn je stärker ein Elektron oder Positron beschleunigt wird, um so mehr Energie verliert es. Erst viel später, anfangs der siebziger Jahre, stellte sich heraus, dass die Synchrotronstrahlung für zahlreiche Disziplinen der Wissenschaft sehr nützlich ist, da sie sich durch eine ganze Reihe besonderer Eigenschaften auszeichnet, die sie für die Untersuchung der unterschiedlichsten Proben und Materialien geradezu prädestiniert.

Hierbei handelt es sich um eine stark gebündelte, linearpolarisierte und genau gepulste Röntgenquelle. Synchrotronstrahlung verfügt gegenüber mit UV-Quellen oder Röntgenröhren konventionell erzeugter Strahlung über eine höhere Intensität mit einem  $10^3$  mal größeren Faktor für die charakteristischen Linien sowie einen  $10^6$  mal größeren Faktor im Falle der Bremsstrahlung. Durch die starke Bündelung der Synchrotronstrahlung hat sich der Strahl in einer Entfernung von 50 m nur um zirka 5 mm aufgeweitet. So läßt sich die gewonnene Strahlung tangential zur Kreisbahn vom Speicherring gut in langen Vakuumröhren zum Experimentaufbau führen. Die in den Beschleunigern abgegebene Strahlung ist bereits „von Natur aus“ linear polarisiert. Diese Eigenschaft ist für viele Untersuchungen, wie z.B. für die Untersuchung von Einkristallen, von großer Bedeutung und ist durch andere Strahlungsquellen nur schwer zu realisieren. Da die Teilchen in einem Beschleuniger nicht als gleichmäßiger Strom gespeichert sind, sondern zu Paketen gebündelt umlaufen, geben sie die eigentliche Synchrotronstrahlung gepulst in Blitzen hoher Intensität ab. So kann die zeitliche Abfolge von Prozessen bis in den Nanosekunden-Bereich beobachtet werden.

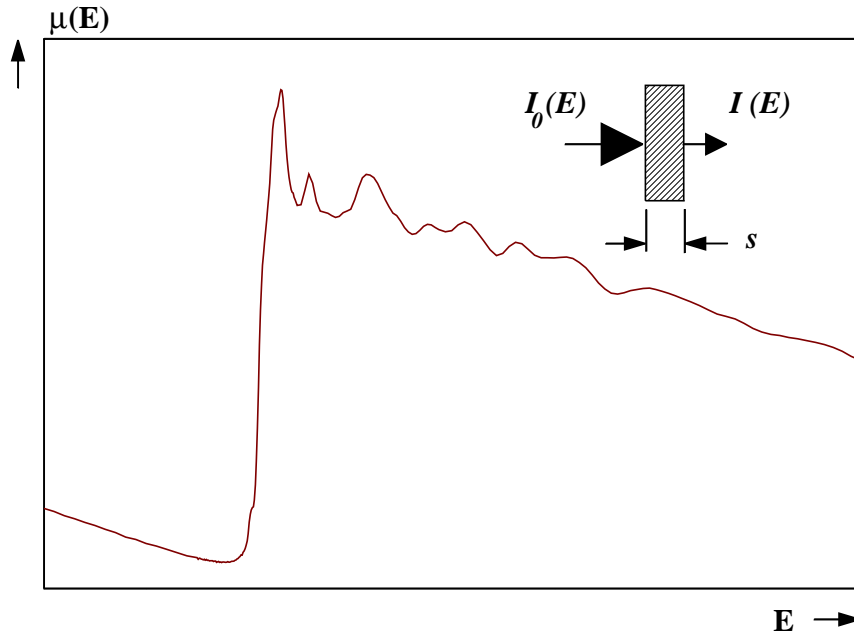
## 2.2 Röntgenabsorptionsspektrum

### 2.2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Allgemein wird beim Durchdringen von Materie die Strahlungsintensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $s$ , gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz [6] nach Gleichung 2.1, geschwächt.  $I_0(E)$  ist die Intensität des einfallenden,  $I(E)$  die des durchgelassenen Röntgenstrahls,

$$I(E) = I_0(E)e^{-\mu(E)s} \quad (2.1)$$

wobei  $\mu(E)$  der energieabhängige lineare Röntgenabsorptionskoeffizient und die zu messende Größe bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie darstellt. Mit zunehmender Energie  $E$ , also abnehmender Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, nimmt  $\mu(E)$  bis zu einer Mindestenergie, entsprechend einem  $\lambda^3$ -Gesetz [7–9] monoton ab, die ausreicht, um ein Elektron aus einer inneren Schale abzuspalten. Demzufolge muss ein Röntgenphoton gerade soviel Energie ( $E_0$ ) besitzen, um ein gebundenes Elektron in das Kontinuum anzuregen. Bei dieser Energie, auch als Absorptionskante bezeichnet, steigt  $\mu(E)$  sprunghaft an und fällt danach wieder kontinuierlich ab (s. Abb. 2.1).



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  für ein Atom in der Umgebung von rückstreuenden Atomen beim Durchgang von monochromatischer Röntgenstrahlung der Intensität  $I_0(E)$  durch eine Probe der Schichtdicke  $s$  und der austretenden, abgeschwächten Intensität  $I(E)$  [10].

$E_0$  entspricht hierbei dem Absolutwert der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons. Seine Wellenlänge  $\lambda$  lässt sich mit Hilfe des Impulses  $p$  und des Planckschen Wirkungsquantums  $h$  durch die de Broglie-Beziehung [11] nach Gleichung 2.2 berechnen.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2.2)$$

Der Impuls für ein freies Elektron der Masse  $m_e$  mit der Energie  $h\nu$  wird bestimmt nach Gleichung 2.3 [12].

$$\frac{p^2}{2m_e} = h\nu - E_0 \quad (2.3)$$

Wenn sich noch andere Atome in der Umgebung des Absorberatoms befinden, treten bis zu Energiebereichen von 1000 eV oberhalb der Absorptionskante feine Oszillationen auf, die auch als Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  bezeichnet werden. Die Lage der Absorptionskante und die Größe des Absorptionssprunges sind elementspezifisch. Mit steigender Ordnungszahl verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien. Daraus resultiert eine Abnahme der Differenz des Röntgenabsorptionskoeffizienten vor und nach der Absorptionskante [13]. Mit steigender Oxidationszahl ist eine Zunahme in der Absorptionsenergie zu beobachten. Nach dem Bohrschen Atommodell bezeichnet man die jeweiligen Absorptionskanten entsprechend den angeregten Niveaus als K-, L- oder M-Absorptionskanten.

### 2.2.2 Streu- und Relaxationsprozesse

Der lineare Röntgenabsorptionskoeffizient in Gleichung 2.1 auf Seite 15, setzt sich aus dem wahren Absorptionskoeffizienten  $\tau(E)$  und dem Streukoeffizienten  $\sigma(E)$  zusammen.

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma(E) \quad (2.4)$$

Der wahre Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  läßt sich auf den photoelektrischen Effekt zurückführen, wonach das aus einer inneren Schale herausgeschlagene Elektron überschüssige kinetische Energie mit sich führt.

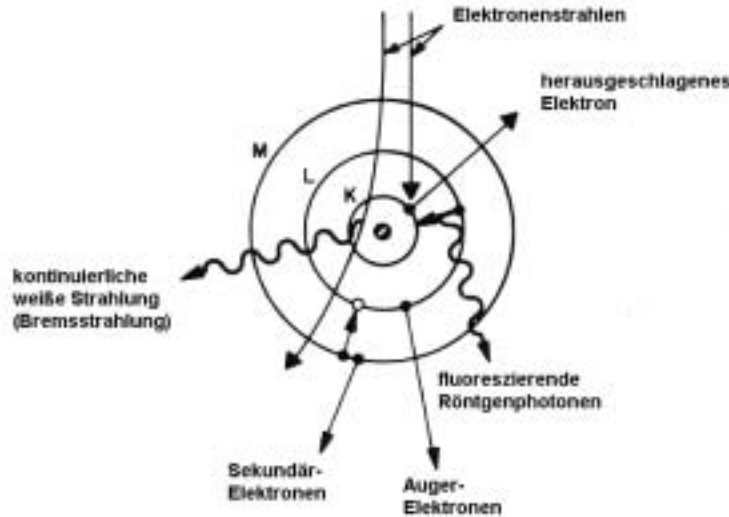
$$\tau(E) = C \cdot Z^m \cdot \lambda^n \quad (2.5)$$

Hiernach ist C eine von der Ordnungszahl Z und der Kantenlage abhängige Konstante mit  $\lambda$  als Wellenlänge des eingestrahnten Photons. Die Werte für m und n hängen von der Lage der Absorptionskante ab [14, 15]. Dabei beträgt der Wert für m ungefähr 4 und für n ungefähr 3.

Im Streukoeffizient  $\sigma(E)$  wird die Streuung in Form von kohärenter elastischer Streuung, auch Rayleigh-Streuung genannt, und inkohärenter inelastischer Streuung, der sogenannten Compton-Streuung, berücksichtigt. Rayleigh-Streuung tritt auf, wenn sich die Wellenlänge der Röntgenstrahlung nach der Wechselwirkung mit relativ schwach gebundenen Elektronen des Absorberatom kleinerer Ordnungszahl nicht ändert.

Im Falle der Compton - Streuung findet mit dem Impuls- auch die Energieübertragung durch die Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit Materie statt. Daraus resultiert eine Zunahme der Wellenlänge des einfallenden Röntgenphotons durch Streuung an Elektronen des Absorberatoms. Folglich steigt der Anteil der Compton-Streuung zum gesamten Absorptionsquerschnitt proportional mit der Ordnungszahl an, da in gleichem Maße die Zahl der

schwach gebundenen Elektronen zunimmt. Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie treten neben der Compton- und Rayleigh-Streuung noch andere Relaxationsmechanismen auf. Abb. 2.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen Relaxationsprozesse. Röntgenphotonen entstehen durch die Wechselwirkung der vom Röntgenstrahl



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der möglichen Relaxationsprozesse bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie, entnommen aus [16].

erzeugten Elektronen mit den Elektronen des Absorberatoms. Die Energie der Elektronen des Röntgenstrahls muss ausreichend groß sein, um andere Elektronen aus einer Schale des Absorberatoms zu entfernen und dann ein Kernloch zu hinterlassen. Elektronen aus höheren Schalen fallen in die entstandenen Kernlöcher zurück und emittieren überschüssige Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung unter Aussendung von Röntgenphotonen.

*Auger-Elektronen* entstehen beim Füllen des Kernlochs mit einem Elektron aus einer höheren Schale unter strahlungsloser Abgabe der freiwerdenden Energie an andere Elektronen derselben Schale. Diese verlassen infolge ihrer hohen Anregungsenergie als sogenannte Auger-Elektronen das Absorberatom. Der Röntgen- und der Auger-Prozess sind konkurrierende Prozesse. Bei leichten Atomen überwiegt der Auger-Prozess, bei schweren der Röntgenprozess. Die abgelösten Auger-Elektronen oder die emittierten Röntgenphotonen sind in der Lage, bei Verlassen des Absorberatoms sogenannte *Sekundär-Elektronen* durch Herausschlagen von anderen Elektronen aus den äußeren Schalen des Absorberatoms zu erzeugen. Die *kontinuierliche weiße Bremsstrahlung* entsteht, wenn die Elektronen des Elektronenstrahls sich im Kernfeld des Absorberatoms befinden und dort abgebremst werden.



### 2.2.3 Interpretation des XANES - und EXAFS-Bereiches

Die Röntgenabsorptionsspektren lassen sich in *kantennahe Feinstrukturen*<sup>a</sup>, charakterisiert durch die Struktur der Absorptionskante und dem Bereich bis ca. 50 eV danach, als auch *kantenferne Feinstrukturen*<sup>b</sup> mit dem darauffolgenden Bereich bis zu 1000 eV, einteilen.

Da es schwer zu entscheiden ist, bei welcher Energie die XANES-Region endet und die EXAFS-Region beginnt, schlug A. Bianconi [17] vor, dass die Grenze zwischen beiden Bereichen bei der Energie liegt, wo die Wellenlänge des Photoelektrons gleich dem Abstand zwischen dem Absorber und dem Rückstreuer der ersten Koordinationsschale ist. Die Wellenlänge des Photoelektrons ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e(E - E_0)}} \quad (2.6)$$

Wobei  $h$  das Plank'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Ruhemasse des Elektrons,  $E$  die Energie des Röntgenquants und  $E_0$  die Ablöseenergie an der Absorptionskante ist. Der Unterschied zwischen beiden Bereichen wird durch die jeweilig dominierenden Streuprozesse der Photoelektronen an den Elektronen des Absorberatoms bestimmt. Im XANES-Bereich besitzen die niederenergetischen Photoelektronen eine große *mittlere freie Weglänge*<sup>c</sup>  $\lambda(k)$  und werden stark an Nachbaratomen gestreut [18]. Im EXAFS-Bereich dominiert die Rückstreuung, d.h. Streuwinkel von ca. 180°, während im XANES-Bereich auch andere Streuwinkel auftreten. Hierdurch werden mehrere Streuwege über mehrere Nachbaratome möglich, bevor sich die zurückgestreute Photoelektronenwelle mit der auslaufenden Welle überlagert und so den Absorptionskoeffizienten moduliert (s. Abb. 2.3).

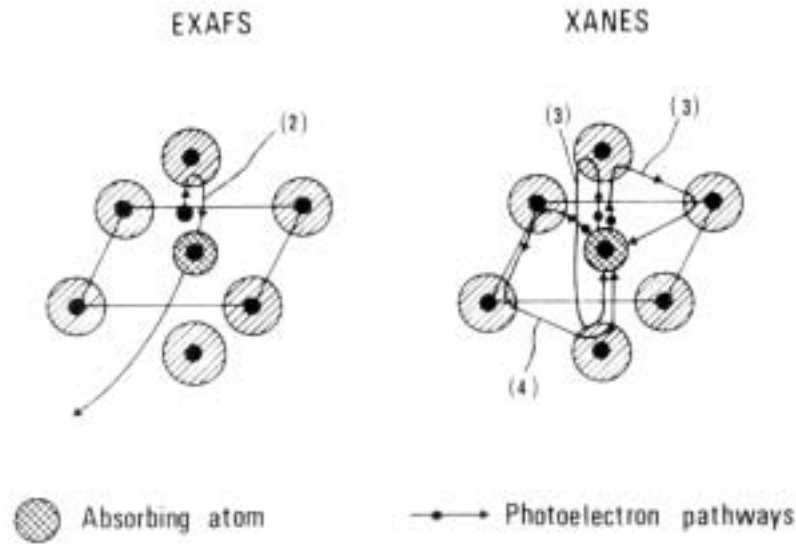
Die *Einelektronenstreuung* in EXAFS entsteht durch Anregung eines Elektrons aus einem niederen Energieniveau mit kleiner Bindungsenergie ins Kontinuum. Bei der sogenannten *Einelektronen-Näherung* tritt nur ein einziges Kern-Elektron mit dem ankommenden Photon in Wechselwirkung. Die anderen ( $N_e-1$ ) Elektronen (passive Elektronen) verbleiben an ihren alten Positionen des neutralen Atoms. Das Modell versagt, wenn zwei oder mehr Elektronen durch ein einziges Photon angeregt werden. Bei der sogenannten *Mehrfach-Elektronenstreuung* kommt es zu einer Reorientierung der passiven Elektronen, d. h. die Elektronen stellen sich sehr rasch neu ein [20, 21]. Dadurch befinden sich die Elektronen in unterschiedlich angeregten Zuständen. Erfolgt hierbei die Anregung ins Kontinuum, handelt es sich um einen *shake-off*-Prozess. Im Falle eines angeregten Bindungszustandes spricht man von einem *shake-up*-Prozess. Das *shake-up* Signal im XANES-Bereich entsteht durch Mischung der End-Zustandskonfigurationen der Elektronen-Neuorientierung, auch bekannt als *FSCI*<sup>d</sup>, und taucht erst bei höheren Bindungsenergien auf. Bei Kern-

<sup>a</sup> XANES-Bereich

<sup>b</sup> EXAFS-Bereich

<sup>c</sup> Zurückgelegte Strecke während der mittleren Lebensdauer.

<sup>d</sup> Final-State Configuration Interaction



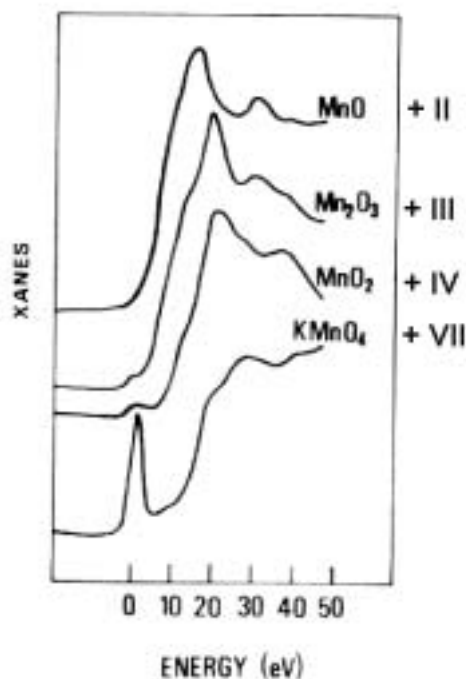
**Abbildung 2.3:** Streuprozesse der Photoelektronen für die Eielektronenstreuung bei EXAFS und die Mehrfachelektronenstreuung bei XANES. In EXAFS wird das Photoelektron nur durch ein einziges Nachbaratom zurückgestreut. In XANES treten mehrere Streuwege in Abhängigkeit der Zahl der rückstreuenden Nachbaratome auf, entnommen aus [19].

Loch-Anregungen kann es zur Verschiebung eines unbesetzten, lokalisierten Energieniveaus unterhalb eines besetzten Valenzbandes kommen. Hierbei wird das gelockerte Energieniveau durch Elektronen der Nachbaratome besetzt, welche im Endzustand das Kernloch abschirmen. Der Endzustand des zuvor lokalisierten Energieniveaus hat demzufolge eine kleinere Bindungsenergie als für den Anfangszustand, was auch als *shake-down*-Prozess bezeichnet wird [22]. Die sogenannten *shake-down*-Peaks werden bei seltenen Erdenmetallen häufig beobachtet [23] und tauchen bei niederen Bindungsenergien auf.

Die meisten XANES-Spektren können im Rahmen der von *Barth-Grossman Endzustands-Regel* [24] interpretiert werden, mit welcher die Zustände als Wellenfunktion des angeregten Photoelektrons durch das Endzustands-Potential der Kern-Löcher und der  $(N_e-1)$  ruhenden (passiven) Elektronen beschrieben werden. Die Überprüfung der *Endzustands-Regel* durch Untersuchung von Metallen [25] zeigte, dass es sich bei den besagten Endzuständen um vollkommen ruhende Zustände handelt, in welchen das Kern-Loch komplett durch Elektronen aus dem Leitungsband abgeschirmt ist. Durch diese Mehrfachstreuungseffekte enthält der XANES-Bereich Informationen über die Koordinationsgeometrie der lokalen Umgebung des Absorberatoms sowie die Bindungswinkel.

EXAFS-Auswertungsprogrammpakete, wie *FEFF* (Universität Washington, Seattle) [26–28], *EXCURV* (Daresbury Laboratory, Großbritannien) [29–33] und *GNXAS* [34, 35] können Mehrfachstreuungseffekte berücksichtigen. Allerdings sind hierzu exakte Strukturinforma-

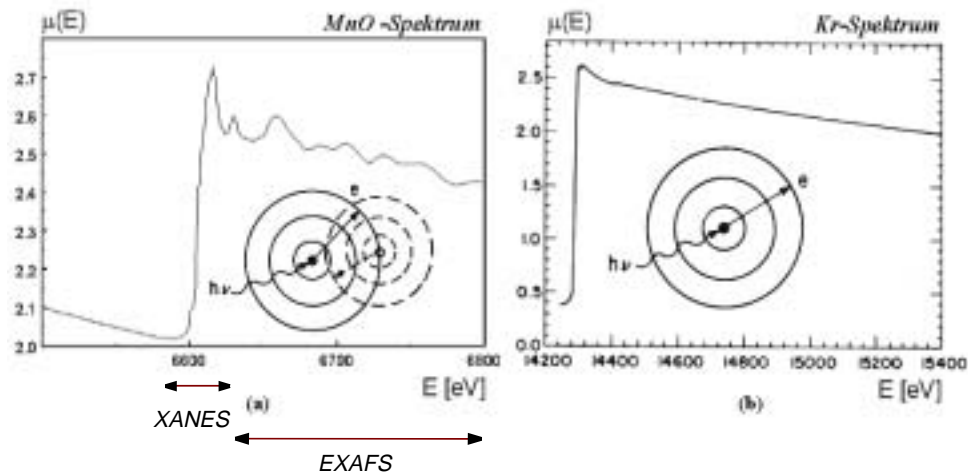
tionen inklusive aller möglichen Streuwege erforderlich. Die Art der Koordination der Nachbaratome um das Absorberatom ist gleichzeitig ein Charakteristikum für den Ladungszustand und die Oxidationsstufe des Absorberatoms, und deshalb muss der *XANES*-Bereich zur quantitativen Bestimmung von Oxidationsstufen herangezogen werden. Abb. 2.4 verdeutlicht den direkten Zusammenhang zwischen der Oxidationsstufe des Absorberatoms und dessen Absorptionsenergie anhand eines Mangan Systems der Oxidationsstufen +II bis +VII.



**Abbildung 2.4:** *XANES*-Bereich der Röntgenabsorptionsspektren eines Mangansystems, der Oxidationsstufen +II bis +VII, entnommen aus [36].

Im Vorkantenbereich können auch Absorptionen auftreten, die sogenannten Pre-Peaks. Diese werden hauptsächlich bei Übergangsmetallen mit 3d-Molekülorbitalen und p-artigem Charakter beobachtet. Bei einer tetraedrischen Umgebung des absorbierenden Atoms kann es auch im Vorkantenbereich zu starken Absorptionsmaxima kommen. Bei oktaedrischen Strukturen sind derartige Absorptionsmaxima nicht oder nur sehr schwach vorhanden (s. Abb. 2.4). Dieser Effekt kann zur Analyse der lokalen Nahordnung verwendet werden [36]. Die theoretische Interpretation von *XANES* ist sehr komplex und schwierig, aber nicht unmöglich. Ausführliche Informationen zur Theorie, Analyse und den Anwendungsbereichen von *XANES* finden sich in [37, 38].

Im Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  von monoatomarem Gas, am Beispiel von Krypton (s. Abb. 2.5 (b)), ist keine kantenferne Feinstruktur erkennbar. Dieses Phänomen steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Annahme, dass das Röntgenphoton als auslaufende Kugelwelle beschrieben werden kann. Die Absorption eines Röntgenquants und somit dessen Wahrscheinlichkeit von einem Elektron einer inneren Schale absorbiert zu werden, wird durch den Anfangszustand für das zunächst gebundene Elektron am Zentralatom und durch den Endzustand für das angeregte Elektron als Photoelektron beschrieben. Der Endzustand beschreibt die Überlagerung der auslaufenden Kugelwelle des Photons mit den gestreuten Kugelwellen der Atome in der unmittelbaren Umgebung des Absorbieratoms. Die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten wird durch konstruktive und destruktive Interferenz zwischen der auslaufenden Welle und der durch Nachbaratome zurückgestreuten Welle hervorgerufen. Eine Veranschaulichung zeigt Abb. 2.5 (a) am Beispiel



**Abbildung 2.5:** Vergleich der EXAFS-Spektren von MnO (a) im Festkörper, aufgenommen am HASYLAB in Hamburg im Mai 1998 und Krypton (b) in der Gasphase sowie die schematische Darstellung der Interferenz von ausgehender (durchgezogene Linie) und rückgestreuter (gestrichelter Linie) Photoelektronenwelle, entnommen aus [39].

eines MnO-Röntgenabsorptionsspektrums. Jedes Mn-Atom ist hier oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Deutlich zu sehen ist die kantenferne Feinstruktur in Form von Oszillationen im Röntgenabsorptionskoeffizienten. Als Folge der Wellennatur des Photoelektrons [40] wird die Gesamtamplitude der Elektronenwellenfunktion entweder für den Fall der Phasengleichheit der interferierenden Kugelwellen verstärkt oder bei Phasenungleichheit geschwächt, was wiederum eine Änderung der Absorptionswahrscheinlichkeit für die Röntgenquanten zur Folge hat. Ist die Interferenz konstruktiv, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, das Photoelektron außerhalb des absorbierenden Atoms anzutreffen. Die Amplitude der Modulation beträgt im allgemeinen 1% bis 20% des Wertes des Absorptionssprungs. Amplitude und Frequenz der gedämpften, sinusförmigen Schwingung sind

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

## 2.3 EXAFS-Funktion

Die bei einem Streuprozess auftretende Interferenz für nicht zu große thermische und statische Unordnung läßt sich durch die Modulation  $\chi(E)$  des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$ , normiert auf die Untergrundabsorption  $\mu_0(E)$  über folgende Gleichung beschreiben [41]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.7)$$

Unter der Annahme, dass sich das abgelöste Photoelektron mit einer sphärischen Welle, definiert über den Wellenvektor  $k$  und der kinetischen Energie  $E - E_0$  fortbewegt, lassen sich die strukturellen Parameter auf molekularer Ebene durch Konvertierung vom Energie - in den  $k$ -Raum in Bezug bringen [42].

$$k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\right)(E - E_0)} \quad (2.8)$$

$k \equiv$  Photoelektronenvektor [ $\text{m}^{-1}$ ]

$h \equiv$  PLANCKsche Konstante [ $\text{J}\cdot\text{s}$ ]

$m_e \equiv$  Masse des Elektrons [ $\text{kg}$ ]

$E \equiv$  Energie des einfallenden Photons [ $\text{J}$ ]

$E_0 \equiv$  Energie der Absorptionskante [ $\text{J}$ ]

Die daraus resultierende EXAFS-Funktion  $\chi_{theo}(k)$  für Einzelstreuung ist mit den charakteristischen Größen, wie die Art, Anzahl und Atomabstand der Nachbaratome zum Absorberatom, verknüpft [41, 43–46]. In einer Ein-Elektronen-Näherung wird die gesamte vom Photon absorbierte Energie dazu verwandt, ein einzelnes kernnahes Elektron ins Kontinuum anzuregen.

$$\chi_{theo}(k) = \sum_j^{n_i} S_{0,j}^2(k) \left(\frac{N_j}{k r_j^2}\right) F_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{\frac{-2(r_j - \Delta)}{\lambda_j(k)}} \sin(2k r_j + \delta_{ij}^l(k)) \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned}
n_i &\equiv \text{Anzahl der Absorber-Rückstreuerpaare} \\
S_{0,j}^2(k) &\equiv \text{amplitudenreduzierender Faktor} \\
\Delta &\equiv \text{Kernloch-Radius} \\
\lambda_j(k) &\equiv \text{mittlere freie Weglänge des Photoelektrons} \\
F_j(k) &\equiv \text{Amplitudenfunktion des Rückstreuers} \\
\delta_{ij}^l(k) &\equiv \text{gesamte Phasenfunktion} \\
r_j &\equiv \text{Absorber-Rückstreuerabstand} \\
N_j &\equiv \text{Koordinationszahl} \\
\sigma_j &\equiv \text{Debye-Waller ähnlicher Faktor}
\end{aligned}$$

Die Koordinationszahl  $N_j$  gibt die Anzahl der Nachbaratome in der  $j$ -ten Schale im Abstand  $r_j$  vom Absorberatom an. Die EXAFS-Gleichung setzt sich also aus der Summe von sinusförmigen Signalen zusammen, von denen jedes die Amplitude  $A_j(k)$  und die Phase  $\Phi_j(k)$  besitzt:

$$\chi_{theo}(k) = \sum_j^{n_i} A_j(k) \sin \Phi_j(k) \quad (2.10)$$

mit

$$A_j(k) = S_{0,j}^2(k) \left( \frac{N_j}{kr_j^2} \right) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{\frac{-2(r_j-\Delta)}{\lambda_j(k)}} \quad (2.11)$$

$$\Phi_j(k) = 2kr_j + \delta_{ij}^l(k) \quad (2.12)$$

Die Gesamtphasenfunktion  $\delta_{ij}^l(k)$  eines Photoelektrons in Gleichung 2.13 bildet sich aus der Phasenfunktion  $\phi_i^l(k)$ , die die Photoelektronenwelle durch das Coulomb-Potential des Absorberatoms erfährt, sowie aus der Summe der Phasenfunktionen aller Rückstreuatome  $\phi_j(k)$  [45].

$$\delta_{ij}^l(k) = \phi_i^l(k) + \sum_{j=1}^n \phi_j(k) - l\pi \quad (2.13)$$

$l = 1$  für K- und L(I)- Absorptionskanten

$l = 2$  für L(II)-Absorptionskanten

$l = 3$  für L(III)-Absorptionskanten

Gleichung 2.9 ist eine gültige Näherung für amorphe Proben, Gläser und Flüssigkeiten, in denen ein hoher Grad von lokaler Ordnung durch kovalente Bindungen oder starke Ion-Ion- Wechselwirkungen gegeben ist. Bei größerer Unordnung muss  $\chi_{theo}(k)$  in einer allgemeineren Form dargestellt werden [47]:

$$\chi_{theo}(k) = \frac{F(k)}{k} \int_0^\infty g(r) e^{\frac{-2r}{\lambda(k)}} \frac{\sin(2kr + \delta(k))}{r^2} dr \quad (2.14)$$

- $g(r) \equiv$  Paarverteilungsfunktion
- $F(k) \equiv$  Amplitudenfunktion des Rückstreuers
- $\delta(k) \equiv$  Gesamte Phasenfunktion
- $k \equiv$  Wellenvektor
- $r \equiv$  Absorber-Rückstreuerabstand
- $\lambda(k) \equiv$  mittlere freie Weglänge des Photoelektrons

$g(r)dr$  steht für die Wahrscheinlichkeit ein Nachbaratom  $B_j$  im Bereich  $r_j$  bis  $r_j + dr_j$ , also in der  $j$ -ten Koordinationsschale, zu finden. Da die rückgestreute Photoelektronenwelle im Vergleich zur Ausgangswelle um den doppelten Absorber-Rückstreuerabstand  $r_j$  verschoben ist, wird dies durch den Faktor  $2kr_j$  berücksichtigt. Die auslaufende und gestreute Kugelwelle des Photoelektrons können unter der Voraussetzung, dass die Absorber-Streuatomb-Distanz  $r_j$  größer ist als der Radius der in Wechselwirkung stehenden Atome, mit einer ebenen Welle in der unmittelbaren Nähe des jeweiligen Atoms angenähert werden (small atom - and plane wave approximation) [48]. Dadurch geht die  $\frac{1}{r}$ -Abhängigkeit in der Näherung der Einzelstreuung für größere  $k$ -Werte, d.h. für höhere Energien ab etwa 60 eV über der Absorptionskante, verloren. Ohne diese Näherungen würden die Rückstreuamplitude und die Phasenverschiebung neben  $k$  auch von  $r_j$  abhängen. Durch Fouriertransformation der EXAFS-Funktion von Gleichung 2.9 in den Abstandsraum ergibt sich die sogenannte Modulo-Funktion  $Mod(r)$  in Gleichung 2.15, die sich aus dem Real- und Imaginär-Anteil des Betrages einer radialen Verteilungsfunktion  $F(r)$  zusammensetzt.

$$Mod(r) = \sqrt{Re^2[F(r)] + Im^2[F(r)]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) k^n \omega(k) e^{2ikr} dk \quad (2.15)$$

Innerhalb der Integrationsgrenzen  $k_{min}$  und  $k_{max}$  können unter anderem auch nicht reelle Signale in der Transformierten in Erscheinung treten, die sich durch eine Wichtungsfunktion  $\omega(k)$  dämpfen lassen. Die Rückstreuamplitude  $F_j(k)$  und der Faktor  $e^{-2k^2\sigma_j^2}$  sind für das Abklingen der EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  in Gleichung 2.9 mit zunehmendem  $k$ -Wert verantwortlich. Um eine gleichmäßige Verteilung der im EXAFS-Bereich auftretenden Oszillationen über den gesamten  $k$ -Bereich zu gewährleisten, muss die EXAFS-Funktion mit dem Faktor  $k^n$  für  $n = 1 - 3$  gewichtet werden. Für Rückstreuer mit einer Ordnungszahl  $Z > 57$  wählt man  $n = 1$ ,  $n = 2$  für Elemente mit  $36 < Z < 57$  und  $n = 3$  für  $Z < 36$  [49].

Somit können Art und Abstand mit einer Abweichung von 1% sowie die Anzahl der rückstreuenden Atome mit 10-30 % Abweichung berechnet werden. Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung von Elementen, die im Periodensystem aufeinander folgen, da die Rückstreuamplituden nahezu identisch sind. Für diesen Fall müssen zusätzliche Informationen z.B. in Form von Modellsubstanzen in die Berechnung mit einbezogen werden.

### 2.3.1 Mittlere freie Weglänge

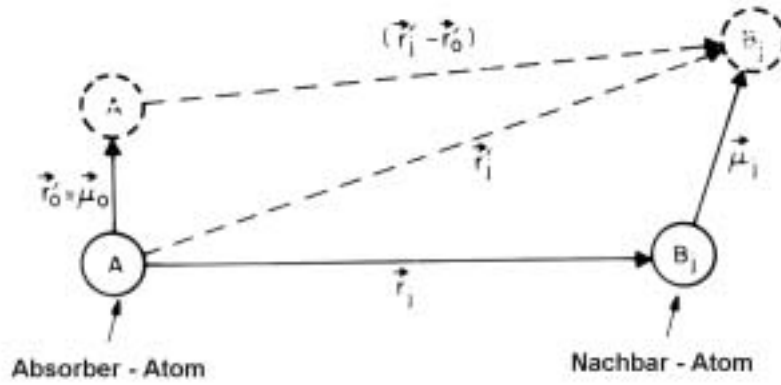
Die mittlere freie Weglänge  $\lambda(k)$  ist ein Maß für die mittlere Distanz, die Photoelektronen durchlaufen können, bevor sie die Kohärenz mit ihrem Anfangszustand verlieren, d.h. bevor sie gestreut werden und damit in einen anderen Zustand übergehen. Der Term  $e^{\frac{-2(r_j)}{\lambda_j(k)}}$  entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass das Photoelektron zu dem Streuatom und wieder zurückgelangt, ohne dass das Innerschalenloch im Absorberatom vorher gefüllt oder das Photoelektron nochmals an anderen Nachbaratomen gestreut wird und durch diese Anregung der Nachbaratome inelastische Verluste erleidet [50]. Die mittlere Lebensdauer  $\tau = \frac{\lambda}{v}$  eines Photoelektrons mit der Geschwindigkeit  $v$  wird von zwei Effekten beeinflusst:  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_h} + \frac{1}{\tau_f}$ . Damit die gestreute Welle mit der auslaufenden interferiert, muss die Lebensdauer des Innerschalenlochs im Streuatom ( $\tau_h \approx 10^{-16} - 10^{-15} \text{ sec}$ ) größer sein als die Zeit, die das Photoelektron braucht, um vom Absorber- zum Streuatom und wieder zurück zu gelangen ( $\tau_f = 10^{-17} \text{ sec}$ ). Zusätzlich müssen diese Wellen kohärent sein. Aus dieser Interferenz resultiert die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten, welche als *EXAFS* definiert ist [50]. Die  $k$ -Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge stellt ein Problem in der Datenanalyse dar, aber für die erste Koordinationsschale ist dieser Effekt vernachlässigbar klein [51].

### 2.3.2 Debye-Waller-Faktor

Beim Mössbauer-Effekt wie auch bei der Röntgen- und Neutronenbeugung wird der Einfluss der Temperatur  $T$  des Kristalls auf die Intensität durch den Debye-Waller-Faktor  $D(T) = e^{-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2}$  erfasst [52, 53].  $G$  bezeichnet den Betrag eines reziproken Gittervektors. Bei steigender Temperatur  $T$ , also bei verstärkten Vibrationen der Atome, wächst die *mittlere quadratische Auslenkung*  $\langle u^2 \rangle$  der Atome aus ihrer Ruhelage und  $D(T)$  nimmt ab.

Die rückgestreuten Wellen der Streuatome sind in *EXAFS* für eine Koordinationsschale in einer durchschnittlichen Entfernung nicht alle in Phase. Diese Abweichungen der Atomabstände resultieren aus thermischen Schwingungen und der strukturellen Unordnung. Die daraus entstehende Dämpfung des *EXAFS*-Signals wird mit der Einführung eines Debye-Waller ähnlichen Faktors, basierend auf der Debye-Theorie für Gitterschwingungen, berücksichtigt. Die zu *EXAFS* führende Autointerferenz des Photoelektrons gibt eine Momentaufnahme der Atomkonfiguration wieder. Dieser Vorgang findet in einem wesentlich kleineren Zeitbereich von ca.  $10^{-16} \text{ sec}$  statt, als die Schwingungsdauer von Atomen mit ca.  $10^{-12} \text{ sec}$  [54]. Somit steht im Faktor  $e^{i2k\vec{r}_j}$  die momentane Position des Atoms  $B$  relativ zum Absorberatom (s. Abb. 2.6).





**Abbildung 2.6:** Gleichgewichts- (durchgezogene Kreise) und momentane (gestrichelte Kreise) Positionen des Absorberatoms A und eines Nachbaratoms  $B_j$ , entnommen aus [55].

Innerhalb der für ein EXAFS-Spektrum benötigten Messzeit findet eine Mittelung über alle Atomkonfigurationen statt. Aufgrund dessen wird der Faktor  $e^{i2k\vec{r}_j}$  durch eine Mittelung über alle Vibrationen  $\langle e^{i2k(\vec{r}_j - \vec{r}_0)} \rangle$  ersetzt, wobei  $\vec{r}_0$  die momentane Position des Absorberatoms und  $\vec{r}_j$  die des Nachbaratoms  $B_j$  bezeichnen.  $(\vec{r}_j - \vec{r}_0)$  steht für die momentane Position des Atoms B relativ zum Absorberatom. Da man in EXAFS nur die Komponenten in Richtung der Gleichgewichtsbindung betrachtet, ist dies für die Entwicklung eines Debye-Waller ähnlichen Faktors zu berücksichtigen. Gleichung 2.16 drückt dies in einer harmonischen Näherung aus:

$$\langle e^{i2k\vec{r}_j(\vec{r}_j - \vec{r}_0)} \rangle = e^{i2k\vec{r}_j} e^{-2k^2\sigma_j^2} \quad (2.16)$$

Der Term  $\sigma_j$  entspricht dem Debye-Waller ähnlichen Faktor des Rückstreuers der j-ten Schale in EXAFS und ist über Gleichung 2.17 folgendermaßen definiert:

$$\sigma_j^2 = \langle [\vec{r}_j(\vec{u}_j - \vec{u}_0)]^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

Er beschreibt die relative Auslenkung zwischen Absorber- und Streuatom als mittleren quadratischen Durchschnitt der Auslenkungsdifferenz entlang der Gleichgewichtslage. Dieser Faktor entspricht im allgemeinen nicht der mittleren quadratischen Auslenkung  $\langle u^2 \rangle$ , wie aus Gleichung 2.17 deutlich hervorgeht.

$$\sigma_j^2 = \langle (\vec{r}_j\vec{u}_j)^2 \rangle + \langle (\vec{r}_j\vec{u}_0)^2 \rangle - 2 \langle (\vec{r}_j\vec{u}_0)(\vec{r}_j\vec{u}_j) \rangle \quad (2.18)$$

Die ersten beiden Terme werden als **MSD**<sup>e</sup> bezeichnet und sind mit der thermischen Bewegung des Streuatoms ( $u_j$ ) und des Absorberatoms ( $u_0$ ) verknüpft. Der letzte Term in

<sup>e</sup> Mean Square Displacement

Gleichung 2.18 ist die  $\mathbf{DCF}^f$  und verschwindet, wenn sich Absorber- und Streuatom unabhängig voneinander bewegen. In der ersten Schale korrelieren die Vibrationsbewegungen im allgemeinen. Diese Korrelation geht in höheren Schalen verloren [56]. Bewegen sich Absorber- und Streuatom in Phase, dann folgt daraus:  $\mathbf{DCF} = \mathbf{MSD}$  und somit  $\sigma_j^2 = 0$ .

Der Debye-Waller ähnliche Faktor enthält für eine symmetrische Paar-Verteilungsfunktion in der harmonischen Näherung und in der Näherung für geringe Unordnung einen dynamischen Term  $\sigma_{vib}$  (aufgrund der thermischen Bewegung) und einen statischen Term  $\sigma_{stat}$  (durch strukturelle Unordnung verursacht und nicht von der Temperatur beeinflusst):  $\sigma_j^2 = \sigma_{j,vib}^2 + \sigma_{j,stat}^2$ . Diese beiden Beiträge können nur mit einer temperaturabhängigen Messung von  $\sigma(T)$  getrennt werden [57]. Je größer der Debye-Waller ähnliche Faktor ist, desto mehr wird das *EXAFS*-Signal im  $k$ -Raum gedämpft. Dieser Effekt wird mit zunehmenden  $k$ -Werten exponentiell verstärkt.

### 2.3.3 Amplitudenreduzierender Faktor

Bei der Wechselwirkung der aktiven Photoelektronen mit den  $(Z - 1)$  ( $Z$  ist die Kernladungszahl) passiven Elektronen (Zuschauerelektronen) des Absorberatoms, liegt ein sogenannter Dipolübergang von einem  $1s$ -Zustand in das Kontinuum vor. Innerhalb des Coulomb-Feldes des Photoelektrons können die passiven Elektronen auch angeregt (shake-up Prozess) oder emittiert (shake-off Prozess) werden.

Da diese Vielfach-Elektronen-Anregung in nicht kohärenter Weise zum *EXAFS*-Signal beiträgt, wird dieses gedämpft. Der amplitudenreduzierende Faktor  $S_{0,i}^2$  mit Werten von 0,7 bis 0,8, schreibt sich als Überlappung der Anfangs- und Endzustände der passiven Elektronen:

$$S_{0,i}^2(k) = \prod_i | \langle p_i | p'_i \rangle |^2 \leq 1 \quad (2.19)$$

Der Anfangszustand  $|p_i\rangle$  des  $i$ -ten passiven Elektrons hat keine hundertprozentige Überlappung mehr mit seinem Endzustand  $|p'_i\rangle$ . Der Grund hierfür ist eine stärkere Wechselwirkung mit dem Potential am Atomkern, da dieses  $i$ -te Elektron nach der Emission des Photoelektrons ein anziehenderes Potential erfährt. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind also verschieden [58].

---

<sup>f</sup> Displacement Correlation Funktion

# Kapitel 3

## EXAFS-Spektroskopie in der Praxis

### 3.1 EXAFS-Messungen in Transmission

Die EXAFS-Messungen in Transmission wurden an den Messplätzen E4 und X1.1, am HASYLAB<sup>a</sup> beim DESY in Hamburg, im Zeitraum von November 1999 bis März 2002 durchgeführt. In Abb. 3.1 ist der Strahlengang einer Transmissionsmessung schematisch wiedergegeben. Eine Draufsicht und der Grundriss des DESY-Geländes sowie der Aufbau der Messplätze E4 und X1.1 sind im Anhang A auf S. 217, 218 und 219 zu finden.

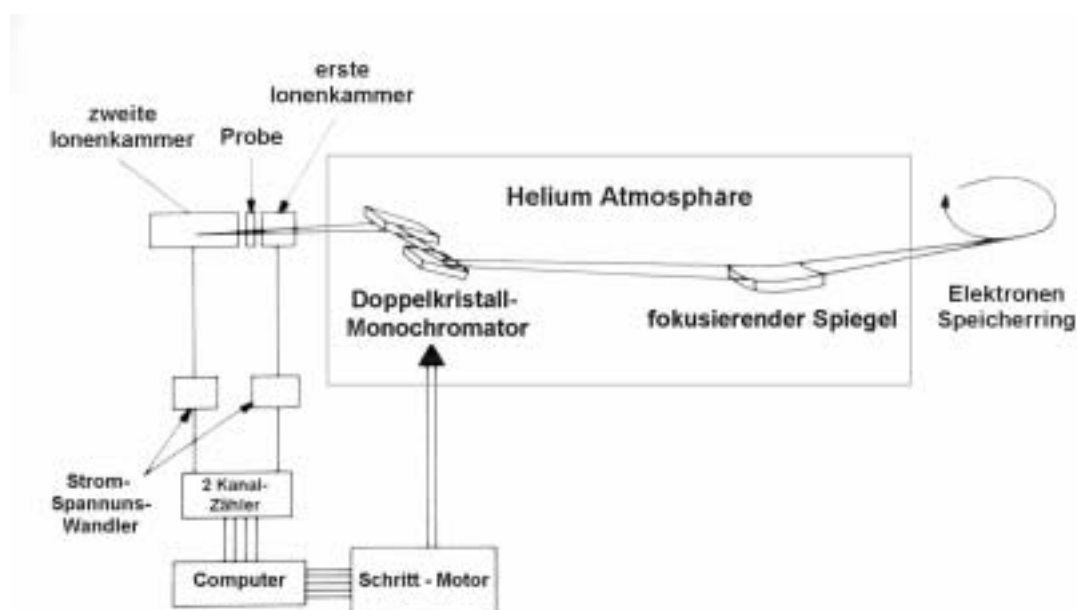


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines EXAFS-Spektrometers für ein Transmissions-Experiment mit Synchrotronstrahlung, die in einem Elektronen-Speicherring erzeugt wird, entnommen aus [59].

<sup>a</sup> Hamburger Synchrotron Strahlungs Labor

Die in einem Speicherring erzeugte weiße Synchrotronstrahlung entsteht durch Beschleunigung von energiereichen Elektronen oder Positronen im Ultrahochvakuum auf nahezu Lichtgeschwindigkeit. Die Qualität der Strahlung wird durch eine Reihe von alternierend gepolten Magneten innerhalb des Speicherrings enorm gesteigert. Hierbei zwingt man die beschleunigten Elektronen oder Positronen auf eine oszillierende Bahn. Diese in den geraden Abschnitten des Speicherrings installierten Wiggler erhöhen die Intensität der nutzbaren Strahlung im gesamten Spektralbereich um weitere 4-6 Größenordnungen. Bei Verwendung von sogenannten Undulatoren ist die Auslenkung der Elektronen aus ihrer ursprünglichen geraden Bahn gering. Diese erzeugen aufgrund von Interferenzeffekten eine energetisch schmalbandige Emission mit einer um 3-4 Zehnerpotenzen erhöhten Brillianz. Wiggler, Undulatoren und die sehr kleine Emittanz des Elektronenstrahls sind die charakteristischen Elemente von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation [60].

Über einen fokussierenden Spiegel eines optischen Systems wird die so erzeugte weiße Synchrotronstrahlung fokussiert und mit einem Doppelkristallmonochromator monochromatisiert. Monochromatische Strahlung entsteht, indem aus einem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotronstrahlung gemäß der Bragg-Gleichung 3.1 [61] ( $\lambda$  = Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,  $d$  = Netzebenenabstand des Kristalls,  $2\theta$  = Streuwinkel,  $n$  = Ordnung der Beugung ( $n = 1,2,3,\dots$ ))

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.1)$$

mit einem Kristall-Doppelmonochromator, der in Bezug auf den Bragg-Winkel  $\theta$  verkippt ist, ein Strahl der Wellenlänge  $\lambda$  ausgeblendet und gleichzeitig Strahlen mit den Wellenlängen  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  usw. unterdrückt werden. Die Intensität der Strahlung wird in der ersten Ionenkammer, vor der Probe und in der zweiten Ionenkammer nach der Probe detektiert. Eine Metallfolie des absorbierenden Elementes zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer dient als Referenz zur Bestimmung der exakten Lage der Absorptionskante für den jeweiligen Energiebereich. Die Energie des Synchrotronstrahls kann durch Änderung des Winkels zwischen dem Monochromatorkristall und dem fokussierten Röntgenstrahl computergesteuert variiert werden. Die Ionisationskammern werden für den jeweiligen Energiebereich mit unterschiedlichen Gasen (Stickstoff, Argon) oder Gasmischungen (Stickstoff, Edelgase) geflutet. Die Mischung der Gase sollte so gewählt werden, dass 10% der einfallenden Strahlung in der ersten Kammer und 90% der Strahlung in der zweiten Kammer absorbiert werden [62]. Durch Anregung der Gasatome zu Ionenpaaren wird die Synchrotronstrahlung abgebremst [63]. Die Ströme der Ionisationskammern wurden mit Stromverstärkern der Firma Keithley verstärkt, in Spannungssignale konvertiert, in Frequenzen umgewandelt und als Zählraten registriert. Die Verkipfung relativ zum Bragg-Winkel  $\theta$  wurde mittels einer MOSTAB-Einheit [64] bewerkstelligt.

## 3.2 Präparation der Proben

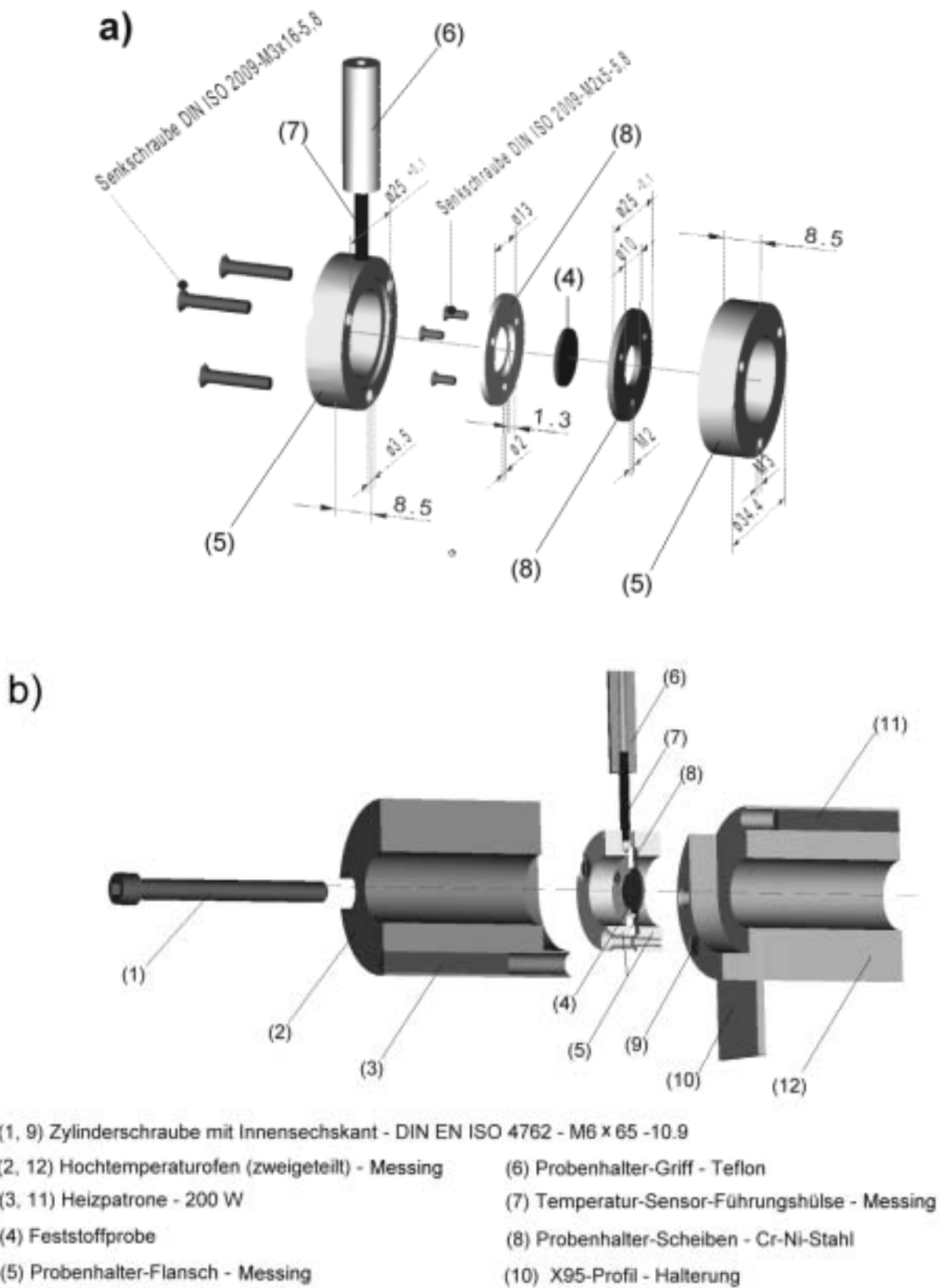
Im Falle der *Interphasen* handelt es sich um Feststoffe auf Polymerbasis, die in einem geeigneten Lösungsmittel gequollen werden. Hierbei kommt es zur Durchdringung der stationären Phase (auf Polysiloxan fixierte Organometallkomplexe) durch die mobile Komponente (Lösungsmittel) auf molekularer Ebene. Um Einflussgrößen, wie das Trägermaterial, Cokondensationsmittel und das Lösungsmittel auf die lokale Umgebung des Metallzentrums zu untersuchen, wurden Feststoffe (freie Organometallkomplexe und ihre jeweiligen Stationärphasen), Lösungen (freie Organometallkomplexe in geeigneten Lösungsmitteln) und mit Lösungsmitteln behandelte Stationärphasen (*Interphasen*) untersucht.

### 3.2.1 Feststoffproben

Freie und polymergebundene Organometallkomplexe wurden in Form von Feststoffen für EXAFS-Messungen feingepulvert zu einer Tablette mit 1-3 cm Durchmesser gepresst. Um ein besseres Fließverhalten des Presslings während des Pressvorgangs und eine größere Stabilität der Tablette zu gewährleisten, ist es notwendig, in Abhängigkeit der Probenbeschaffenheit eine Inertsubstanz in Form von Polyethylen oder Bornitrid hinzuzugeben. Die Substanzmenge hängt hierbei von der Konzentration des Absorbers und der Gesamtaborption der Probe ab und ist so zu wählen, dass der optimale Absorptionssprung an der Kante  $\mu = 1.5$  beträgt. Die so produzierte Tablette ist über Kaptonklebeband direkt an einem Probenhalter befestigt und in den Strahl gebracht worden. Empfindliche Feststoffproben wurden in Polyethylenfolie luftdicht eingeschweißt.

### 3.2.2 Feststoffproben bei hohen Temperaturen

Für die Untersuchung von Stationärphasen bei hohen Temperaturen, war es notwendig einen Hochtemperaturofen zu entwickeln, mit dem Messungen bis zirka 800 °C durchgeführt werden können. Die folgende Abb. 3.2 zeigt eine Explosionszeichnung des Probenhalters und einen Halbschnitt des Ofens mit der zugehörigen Probenhalterung. Die zu untersuchende Probe wird ohne Inertsubstanz zu einer Tablette gepresst und zwischen zwei chemisch resistente Proben-Halterscheiben (8) aus Cr-Ni-Stahl gebracht, die miteinander fest verschraubt werden. Die Probenhalter-Scheiben werden beidseitig durch zwei Probenhalterflansche aus Messing (5), die ihrerseits miteinander verschraubt sind, zusammengehalten. Dadurch wird eine bessere Wärmeübertragung auf die Cr-Ni-Elemente des

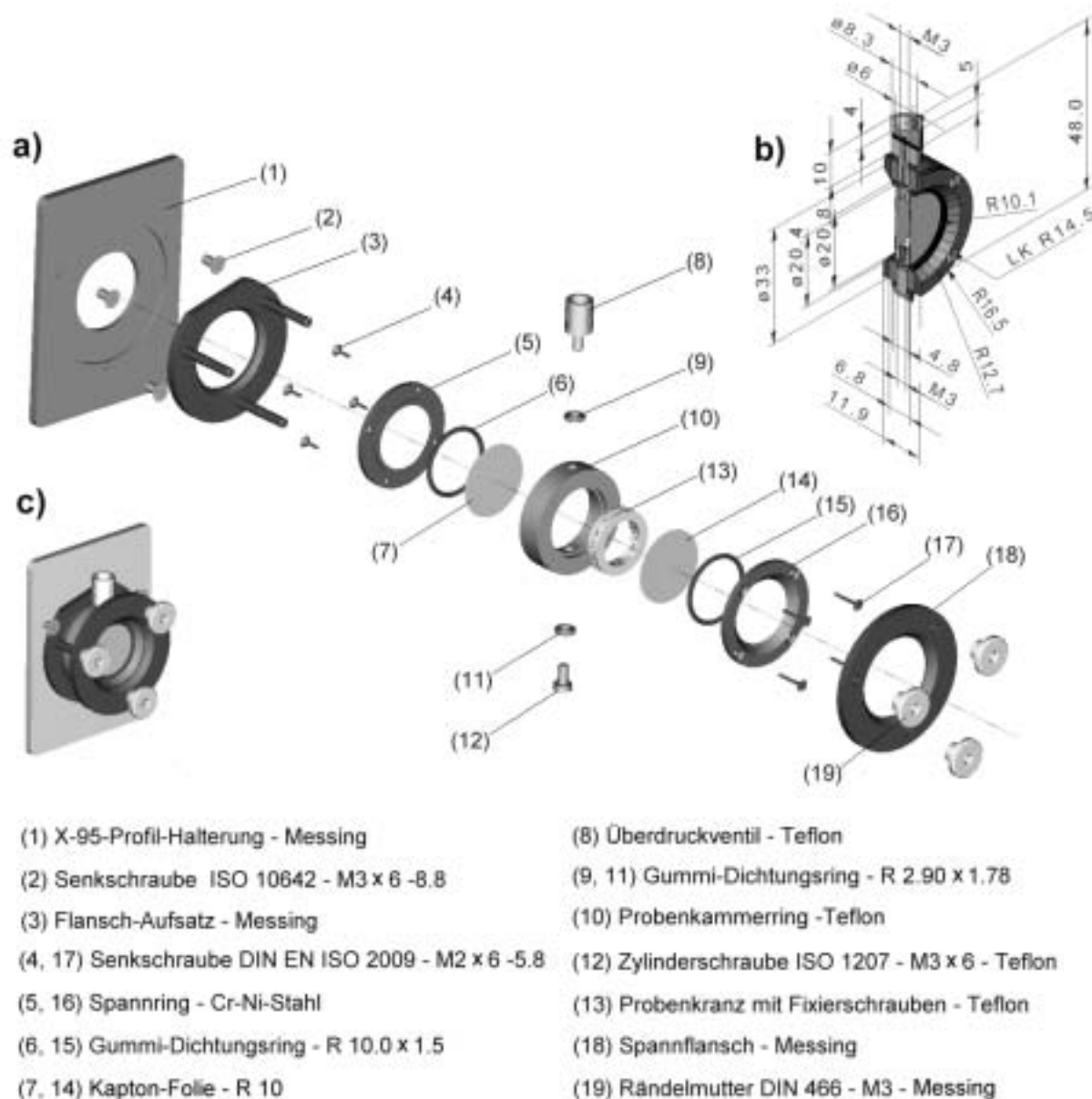


**Abbildung 3.2:** Explosionszeichnung der Probenhalterung (a) und Halbschnitt des Hochtemperaturofens mit Probenhalterung (b).

Probenhalters gewährleistet. Ein Probenhalterflansch ist mit einer Temperatur-Sensor-Führungshülse aus Messing (7) für die Aufnahme eines Wärmesensors ausgestattet, die in direktem Kontakt mit einem der Probenhalter-Scheiben (8) steht. Damit ist eine Temperaturmessung in unmittelbarer Nähe der Feststoffprobe (4) möglich. Der Hochtemperaturofen aus Messing ist zweigeteilt (2, 12) und auf zwei gegenüberliegenden Seiten verschraubbar (1, 9). Dadurch läßt sich der Probenhalter mühelos in den Schacht des Ofens einführen. In beiden Hälften des Ofens ist je eine Heizpatrone (3, 11) installiert, die über einen Eurothermregler an den Temperatursensor gekoppelt ist. Am Eurothermregler läßt sich eine gewünschte, konstante Temperatur einstellen, auf die der Ofen aufgeheizt werden soll. Um einen raschen Probenwechsel auch bei hohen Temperaturen zu ermöglichen, wurde an der Temperatur-Sensor-Führungshülse als Isolierung ein Probenhalter-Griff aus Teflon angebracht (6). Der Hochtemperaturofen wird für die Messung in Transmission über eine X95-Profil-Halterung (10) am Messplatz installiert und direkt in den Strahl gebracht.

### 3.2.3 Lösungen und Feststoffproben in Lösungsmitteln

Für die Durchführung von EXAFS-Messungen in Transmission an Lösungen und Feststoffproben in Lösungsmitteln (*Interphasen*) sowie in situ EXAFS-Messungen in Transmission von katalytischen Reaktionen an *Interphasen*, musste ein spezielles Küvetten-System entwickelt werden, das chemisch resistent und druckstabil ist (s. Abb. 3.3).



**Abbildung 3.3:** Explosionszeichnung (a) und Ganzansicht (c) des Küvetten-Systems mit Halbschnitt der Flüssigkeitsküvette (b).

Sein Probenraum besteht aus chemisch resistentem Teflon und kann in drei unterschiedlichen Schichtdicken zur Optimierung des Absorptionssprunges variiert werden. Zur Fixierung von in Lösungsmittel gequollenen Feststoffproben (*Interphasen*) wird ein Proben-



kranz aus Teflon (13) mit drei radial angebrachten Fixierschrauben aus Teflon in einen Probenkammerring (10) aus Teflon eingesetzt. Der Probenraum selbst wird beidseitig jeweils von innen durch strahldurchlässige Kaptonfolien mit 20 mm Durchmesser und von außen durch handelsübliche Dichtungsringe vom Durchmesser 20 mm über zwei Spannringe (5, 16) aus Cr-Ni Stahl dicht verschlossen. Zwei gegenseitig angebrachte Öffnungen am Probenraum dienen zum Befüllen und Entleeren von Flüssigkeitsproben, die durch Teflonschrauben (12) mit Dichtungsringen (11) verschlossen werden können. Feststoffproben in Lösungsmitteln werden zunächst als reiner Feststoff ohne Inertsubstanz in Form eines scheibenförmigen Presslings in den Probenraum eingebracht und mit den Fixierschrauben des Probenkranzes (13) arretiert. Anschließend wird das Lösungsmittel durch eine der Einfüllöffnungen am Probenraum in Kontakt mit der Feststoffprobe gebracht. Für katalytische Reaktionen, bei denen sich das Reaktionsvolumen erheblich vergrößern kann, ist es notwendig einen Druckausgleich innerhalb des Probenraumes durch Einsatz eines Überdruckventiles (8) aus Teflon in eine der Öffnungen am Probenraum zu schaffen. Zur eigentlichen Messung wird die Küvette auf einem speziellen Probenhalter mit X95-Profil (1) aus Messing<sup>b</sup> montiert und in den Strahl gebracht.

Das hier vorgestellte Küvetten-System zeichnet sich besonders durch eine leichtere und kostengünstigere Bauweise (Hauptbestandteil Teflon) sowie bessere Handhabung gegenüber herkömmlich verwendeten Küvetten-Systemen, die zum größten Teil aus chemisch resistentem Ni-Cr-Stahl bestehen, aus.

---

<sup>b</sup> Küvettenhalterungsprofil am Messplatz X1.1 am HASYLAB, DESY Hamburg

# Kapitel 4

## Analyse der Daten

Die Analyse der Daten besteht aus der Datenkonvertierung und Datenreduktion sowie der Interpretation der Spektren und der bestimmten Strukturparameter. Für die Datenkonvertierung und Datenbearbeitung kamen die Programme WINXAS von T. Ressler [65], EXRD von T.S. Ertel et al. [66] und AUTOBK aus dem Programmpaket UWXAFS der Universität Washington (Seattle) [67] zum Einsatz.

Die Auswertung des *EXAFS*-Bereiches erfolgte über das Auswertungspaket EXCURV92 (Daresbury Laboratory, England) [29–33]. Der *XANES*-Bereich wurde mit dem **Programm EXRD2000** interpretiert, das im Rahmen einer Diplomarbeit [68] zur Bestimmung von Oxidationsstufenverhältnissen von mehrkomponentigen Systemen aus dem Nahkantenbereich von *EXAFS*-Spektren entwickelt wurde.

### 4.1 Datenkonvertierung

Während der Aufnahme eines *EXAFS*-Spektrums können vereinzelte Signalspitzen von geringer Energiebandbreite im Röntgenabsorptionskoeffizienten auftauchen. Diese in der *EXAFS*-Spektroskopie als Kristall-Glitches [69] bezeichneten Spitzen sind unter Umständen wesentlich höher als das eigentliche *EXAFS*-Signal. Aufgrund der sehr geringen Energiebreite beeinflussen sie die nachfolgende Auswertung nur im geringen Maße und können so in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Zur Entfernung der Kristall-Glitches wird das zu bearbeitende *EXAFS*-Spektrum von zwei Seiten her durch ein Polynom angepasst und die Messwerte interpoliert. Hierzu wurde das Programm WINXAS [65] verwendet. Zur Reduktion der experimentellen Daten muss zuerst der totale Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Dieser Schritt erfolgte durch das Programm EXRD. Die totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{trans}(E)$  für Transmissionsmessungen lassen sich allgemein nach der Gleichung 2.1 berechnen.

## 4.2 Datenreduktion

Nachdem die Umwandlung der Daten erfolgt ist, müssen diese kalibriert und einer Korrektur der Grundabsorption und des Untergrundes unterzogen werden.

### 4.2.1 Korrektur der Kantenlage

Bei *EXAFS*-Messungen ist die genaue Kenntnis der Energie der einfallenden Strahlung notwendig. Aus diesem Grund muss eine Energiekalibrierung mit Hilfe einer Referenzverbindung bekannter Kantenlage durchgeführt werden. Hierzu verwendet man im Falle von Metallatomen als Absorber die reinen Elemente in Form von Metallfolien. Diese werden gleichzeitig mit der eigentlichen Probe über eine dritte Ionisationskammer gemessen.

Mit dem Programm EXRD erfolgt die Berechnung der relativen Kantenlage der Absorptionsenergie  $E_0$ , aus der Bestimmung der Lage des Wendepunktes von  $\mu(E)$  vor dem eigentlichen Absorptionsmaximum nach der sogenannten Wendepunktmethode. Eine andere Variante besteht darin, den gemeinsamen Schnittpunkt des experimentellen Spektrums mit einer Reihe von Polynomen nach der sogenannten Faltungsmethode zu ermitteln. Diese Polynome werden aus der Multiplikation des experimentellen Spektrums mit normierten Gaussverteilungen unterschiedlicher Halbwertsbreite gebildet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die oben erwähnte Wendepunktmethode zur Bestimmung der relativen Absorptionskantenlage gewählt.

### 4.2.2 Korrektur auf Grundabsorption

Die detektierte Gesamtabsorption bei einer *EXAFS*-Messung in Transmission setzt sich zusammen aus der Grundabsorption und der Absorptionskante des Absorberatoms, welche durch Absorptionskanten niedriger Energie vor dem Absorptionsmaximum in Erscheinung treten. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die Comptonstreuung und anderen physikalischen Vorgängen.

Die Grundabsorption lässt sich von der Gesamtabsorption durch Anpassung eines Victoreen Polynoms [7–9] für den Vorkantenbereich entfernen. Dies erfolgt durch die Extrapolation des gesamten Datenbereiches nach Gleichung 4.1 mit den Konstanten A und B.

$$\mu_v(E) = A \cdot E^{-3} + B \cdot E^{-4} \quad (4.1)$$

Durch Subtraktion des erhaltenen victoreenkorrigierten Polynoms vom kantenlagenkorrigierten totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_k(E)$ , gelangt man zum wahren Absorptionskoeffizienten in Gleichung 4.2.

$$\mu_{k,v}(E) = \mu_k(E) - \mu_v(E) \quad (4.2)$$

### 4.2.3 Korrektur des Untergrundes

Der Untergrund für den Bereich nach der Absorptionskante läßt sich nicht mehr durch ein Polynom nach J. A. Victoreen approximieren. Die Untergrundabsorption eines Absorbers in der unmittelbaren Umgebung von rückstreuenden Nachbaratomen kann auch nicht experimentell ermittelt werden, da es nicht möglich ist, das Rückstreuvermögen der Nachbaratome zu unterbinden, um allein die Absorption des Absorbers detektieren zu können. Jedoch läßt sich in der Theorie die Untergrundfunktion  $\mu_0(E)$  eines Absorbers in der Umgebung von Nachbaratomen, durch Wahl geeigneter Polynome annähern. Hierdurch bewirkt man eine Glättung des totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  [70]

Das Programm AUTOBK [67] wurde zur Bestimmung des Untergrundes  $\mu_0(E)$  eingesetzt. Durch einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus, der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate arbeitet (*Least-Squares* Methode) [71], wird ein Polynom angepasst. Dieses Polynom setzt sich aus kubischen Spline-Funktionen zusammen [72]. Die Spline-Funktionen bestehen aus gleich großen Intervallen unterschiedlicher Elementabsorption. Jedes Intervall entspricht einem Polynom eigener Ordnung. Die Enden der Intervalle werden so verknüpft, dass man dadurch eine kontinuierliche Funktion erhält, deren Ableitungen ebenfalls stetig sind.

Der so erhaltene Untergrund darf weder linear sein, noch den *EXAFS*-Oszillationen zu gut folgen. Wird zuviel Untergrund substrahiert, verliert man strukturelle Informationen, da die so erhaltene *EXAFS*-Funktion durch Verfälschung ihrer Amplitude gedämpft wird. Das Auftreten von Maxima in der fouriertransformierten *EXAFS*-Funktion bei kleinen Abständen zwischen 0.0 Å und 1.0 Å ist auf eine zu geringe Substraktion des Untergrundes zurückzuführen. Die auf den Untergrund normalisierte *EXAFS*-Funktion wird aus dem totalen, kantenlage- und victoreenkorrigierten Absorptionskoeffizienten  $\mu_{k,v}(E)$  gebildet, indem man den Untergrund  $\mu_0(E)$  abzieht und auf diesen nach Gleichung 4.3 normiert [73].

$$\chi(E) = \frac{\mu_{k,v}(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)\mu_0(E)} \quad (4.3)$$

Für den Schritt der Normierung wird ein von der Energie  $E$  unabhängiger und konstanter Parameter  $\Delta\mu_0(E_0)$  gewählt, der sich auf die jeweilige Absorptionskante bezieht. Dieser konstante Faktor wird durch angepasste Funktionen vor und nach der Absorptionsenergie  $E_0$  bestimmt und die Untergrundfunktion  $\mu_0(E)$  durch ein quadratisches Polynom angenähert. Die gemessene Absorption im Vorkantenbereich wird durch eine Geraden-Funktion approximiert und aus der Differenz beider Funktionen an der Stelle  $E_0$  der Wert für  $\Delta\mu_0(E_0)$  bestimmt.

Abschließend wird dann die energieabhängige *EXAFS*-Funktion  $\chi(E)$  aus Gleichung 4.3 in den Impulsraum  $\chi(k)$  umgerechnet und der nach der Wendepunktmethode in Abschnitt 4.2.1 auf S. 37 bestimmte Wert für  $E_0$  eingesetzt.

## 4.3 Interpretation der Spektren

### 4.3.1 Auswertung des *EXAFS*-Bereiches

Für einfache Systeme mit wohldefinierten separierten Signalen läßt sich durch Fouriertransformation der  $\chi(k)$ -Funktion in den Ortsraum eine modifizierte radiale Verteilungsfunktion bilden, deren Maxima einzelnen Rückstreuern zugeordnet werden kann [43]. Hieraus sind Strukturinformation, wie Atomabstände, Art und Anzahl der rückstreuenden Atome und der Debye-Waller ähnliche Faktor bestimmbar. Bei komplizierten Systemen muss die experimentelle *EXAFS*-Funktion durch Variation der Strukturparameter für jede einzelne Koordinationsschale durch ein Ausgangsmodell über eine theoretische Funktion nach der Curve Fitting Methode beschrieben werden [3, 70].

Hierbei verwendet man Amplituden- und Phasenfunktionen, die theoretisch berechenbar sind oder auch aus einem Spektren einer bekannten Modellverbindung ausgelesen werden können. Die Curved-Wave-Theorie liefert hierzu die derzeit besten Berechnungen [74, 75] und wurde aus diesem Grund für diese Arbeit herangezogen. Weitere Details zu den genannten Auswertungsverfahren sind ausführlich unter [3, 70] beschrieben.

Bei der Interpretation von *EXAFS*-Spektren ist es nicht auszuschließen, dass unterschiedliche Strukturmodelle das *EXAFS*-Spektrum in gleicher Weise gut beschreiben, da dieses ein eindimensionales Abbild einer dreidimensionalen Funktion darstellt und somit als unterbestimmtes System vorliegen kann. Für eine Reduktion der gegebenen Möglichkeiten ist es unerlässlich, Basisinformationen in Form von geeigneten Strukturmodellen oder kristallographischen Daten in die Auswertung einzubeziehen. Bei genauer Kenntnis der Koordinationsgeometrie kann die Zahl der Nachbaratome in der Umgebung des Absorberatoms auf konstante Werte gesetzt werden. Dieses Verfahren eignet sich ausschließlich zur Bestimmung von Atomabständen. Hierbei werden die Koordinationszahlen der Nachbaratome während des Iterationsprozesses konstant gehalten. Insbesondere bei Mehrschalenanpassungen empfiehlt es sich, den Koordinationszahlen geeignete Startwerte zu geben, die bei einer Iteration festgehalten werden können. Eine andere Variante besteht darin, den iterierbaren Parametern Grenzen zu setzen, innerhalb der sie variiert werden dürfen.

Die für eine *EXAFS*-Auswertung zulässige Zahl an Iterations-Parametern  $P$  ergibt sich aus der Anzahl der unabhängigen Datenpunkte  $N_{idp}$ , welche nicht der Gesamtzahl der Datenpunkte eines Spektrums entspricht [76, 77]. Die Zahl der unabhängigen Datenpunkte setzt sich nach Gleichung 4.4 aus dem Intervallen im  $k$ -Raum und  $r$ -Raum, in dem das Spektrum vorliegt zusammen, welche die für den *EXAFS*-Bereich relevanten Informationen enthalten.

$$N_{idp} = \frac{2 \cdot \Delta k \cdot \Delta r}{\pi} + 2 = F + P \quad (4.4)$$

Die Bestimmtheit eines Systems resultiert aus dem Quotienten von  $N_{idp}$  und der Zahl der Iterationsparameter  $P$ . Dieser Quotient sollte größer als eins sein. Folglich darf die Zahl der Freiheitsgrade  $F = N_{idp} - P$  niemals null werden [78]. Die Zahl der Unbekannten darf also die Zahl der unabhängigen Datenpunkte nicht übersteigen. Um eine Überinterpretation eines Spektrums zu vermeiden, muss die Zahl der frei wählbaren Parameter möglichst klein gehalten werden.

Liegen nun verschiedene Rückstreuenschalen eines einzigen Elementtypes vor, steigt die Zahl der Unbekannten rapide an. Es kann dabei vorkommen, dass die Atomabstände der Rückstreuer derselben Atomsorte sehr dicht zusammen liegen. Die EXAFS-Spektroskopie ist in so einem Fall nicht mehr in der Lage, diese eng aufeinander folgenden Abstände im Spektrum aufgelöst darzustellen. Es besteht dann nur noch die Möglichkeit, für diese Atomschalen einen mittleren Abstand relativ zum Absorberatom zu berechnen [79]. Bei unterschiedlichen Rückstreutypen mit nahezu identischen Atomabständen überwiegt das Element mit der größeren Ordnungszahl. In manchen Fällen trägt das schwächere Rückstreuvermögen eines Elementes nicht mehr maßgeblich zur Anpassung bei und muss daher vernachlässigt werden. Wenn sich die Ordnungszahlen zweier Rückstreuer nur geringfügig unterscheiden, muss auch hier der Mittelwert aus den jeweiligen Atomabständen gebildet werden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die  $\chi(k)$ -Funktionen sämtlicher EXAFS-Spektren entsprechend der Vorschrift von Teo und Lee [49] mit  $k^3$  gewichtet. Die Auswertung der experimentellen Funktionen innerhalb des  $k$ -Raumes erfolgte nach dem Formalismus der Einfachstreuung von gekrümmten Photoelektronenwellen, mit Hilfe des Programmes EXCURV92 [29–33]. Für jede Koordinationsschale wurden der Atomabstand  $r$  zwischen Absorberatom und rückstreuendem Nachbaratom, die Zahl  $N$  der Rückstreuer des jeweiligen Elementtypes, der Debye-Waller ähnliche Faktor  $\sigma$  und eine für alle Schalen übereinstimmende Energieverschiebung  $\Delta E_0$  angepasst. Die eigentliche Simulation wurde über die Methode der nicht-linearen Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt [80].

Eine Qualitätskontrolle der Anpassung der Parameter ermöglicht der sogenannte *R-Faktor* [33]. Er gibt die Abweichung des simulierten vom experimentellen Spektrum an. Bei Hinzunahme einer neuen Koordinationsschale sollte sich der *R-Faktor* um mindestens 10 % verbessern. Hierzu gibt es einige Studien [81,82], die jedoch noch umstritten sind. Die *International XAFS-Society* arbeitet zur Zeit an einer Verbesserung dieser Studien [83]. Wenn keine komplizierten Systeme vorliegen, so bietet das Programm EXCURV92 zur Berechnung der Potential- und Phasenfunktionen anstelle der XALPHA- die von Bart[84] und Hedin-Lundquist [85] angewandte Methodik, welche sich nur für einfache Systeme

eignet.

### 4.3.2 Auswertung des *XANES*-Bereiches

Die Interpretation des *XANES*-Bereiches ist sehr komplex. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur der Energiebereich in der Nähe der der Absorptionskante für eine Auswertung herangezogen werden. Weitere Informationen zur Auswertung des *XANES*-Bereiches finden sich in [3].

Wie schon in Kapitel 2.2.3 auf S. 19 beschrieben, existiert eine Abhängigkeit zwischen der Oxidationsstufe eines Absorberelementes und seiner Absorptionsenergie. Mit steigender Oxidationsstufe eines Absorberelementes beobachtet man eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Energien (s. auch Abb. 2.4 auf S. 21). Das *Programm EXRD2000* ist in der Lage, quantitativ Oxidationsstufen aus dem Nahkantenbereich von Röntgenabsorptionsspektren für ein Redox-System, bestehend aus zwei Komponenten, zu bestimmen. Im nun folgenden Kapitel werden Neuerungen, der Aufbau und die Funktionsweise des *Programmes EXRD2000* kurz vorgestellt.

## 4.4 Das *Programm EXRD2000*

Während einer Diplomarbeit [68] wurde das *Programm EXRD2000*, basierend auf der Grundlage des Programmes *EXRD V1.3* von T. S. Ertel [86], im Fortran77 Ansi-Standard X3.9-1978, ISO 1539-1980 und nach DIN 66027-1980 [87] geschrieben und im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Mit dem Programm *EXRD V1.3* können Rohdaten komplett in ein *EXAFS*-Spektrum umgewandelt werden.

Bei der Umwandlung der Rohdaten entstehen Fehler. Das *Programm EXRD2000* führt zunächst eine Berechnung der Standardabweichungen für die Victoreen-Korrektur, die Kantenlage-Korrektur und die Normierung der Spektren-Daten durch. Der Algorithmus hierzu stammt ebenso aus dem Programm *EXRD V1.3*.

Durch vollständige Integration des Programmes *EXRD V1.3* in das *Programm EXRD-2000*, ist es zusätzlich möglich, Oxidationsstufen aus dem Nahkantenbereich von zweikomponentigen Systemen quantitativ zu bestimmen. Hierzu wurden insgesamt vier Linearkombinations-Methoden entwickelt. Davon eignen sich die Methoden *L-ORA* und *GAUSS* aufgrund ihrer Übereinstimmung und Zuverlässigkeit für die Oxidationsstufenbestimmung von Systemen aus zwei Komponenten unterschiedlicher Oxidationsstufen am besten. Die Methoden wurden anhand verschiedener Standards auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit überprüft. Die beiden Methoden werden in den Abschnitten 4.4.6.1 und 4.4.6.2 auf S. 48, 50 genauer vorgestellt.

### 4.4.1 Kompatibilität

Das **Programm EXRD2000** wurde im Bereich Kompatibilität weiterentwickelt. Spektrenrohdaten, die über das Programm WINXAS [65] umgewandelt werden, sind nun direkt durch das **Programm EXRD2000** einlesbar. Diese Neuerung entstand aus der Notwendigkeit heraus, für jeden Messplatz eine neue Einleseroutine der Rohdaten schreiben zu müssen, da sich das Rohdatenformat saisonalbedingt für den jeweiligen Messplatz ändert. Das Programm WINXAS erkennt automatisch alle Rohdatenformate der Messplätze am HASYLAB, DESY in Hamburg. Es ist also nun nicht mehr notwendig eine Einleseroutine für jede Messung neu zu schreiben und in das **Programm EXRD2000** zu integrieren.

### 4.4.2 Dateneingabe

Das Einlesen der Spektren-Daten erfolgt über die Steuerdatei `exrd.ste` (s. Anhang A auf S. 222).

### 4.4.3 Normierung von Spektren-Daten

Der Energiebereich um die Absorptionskante dient als Hauptkriterium für eine Oxidationsstufenbestimmung (s. auch Kapitel 2.2.3 auf S. 19). Für die Bestimmung der Oxidationsstufen muss eine Linearkombination zweier Standard-Spektren unterschiedlicher Oxidationsstufen innerhalb eines für beide Standard-Spektren einheitlich definierten Energiebereiches durchgeführt werden. Somit wird gewährleistet, dass die beiden Spektren innerhalb desselben Daten-Bereiches auf das größere Maximum normiert werden. Durch Linerkombination beider Standard-Spektren Daten wird eine theoretische Funktion für den Bereich um die Absorptionskante generiert. Diese theoretische Funktion wird dann an die Spektren-Daten von unbekanntem Oxidationsstufenverhältnis angepasst und daraus die Parameter für die prozentualen Anteile der beiden Oxidationsstufen berechnet.

Das **Programm EXRD2000** ist in der Lage, eine Normierung der Spektren durch das Unterprogramm *NORM* durchzuführen. Dies kann sehr hilfreich sein, wenn andere Datenformate eingelesen werden müssen, die das Programm WINXAS nicht erkennt. Innerhalb des Unterprogrammes *NORM* werden alle experimentellen Datenpunkte für den Röntgenabsorptionskoeffizienten bei der Normierung mit dem Kehrwert des  $\mu_{k,v}(E)$ -Funktionswertes an der Stelle des Absorptionsmaximums multipliziert.

$$\mu_{k,v,n}(E) = \mu_{k,v}(E) \frac{1}{E_{Absmax}} \quad (4.5)$$



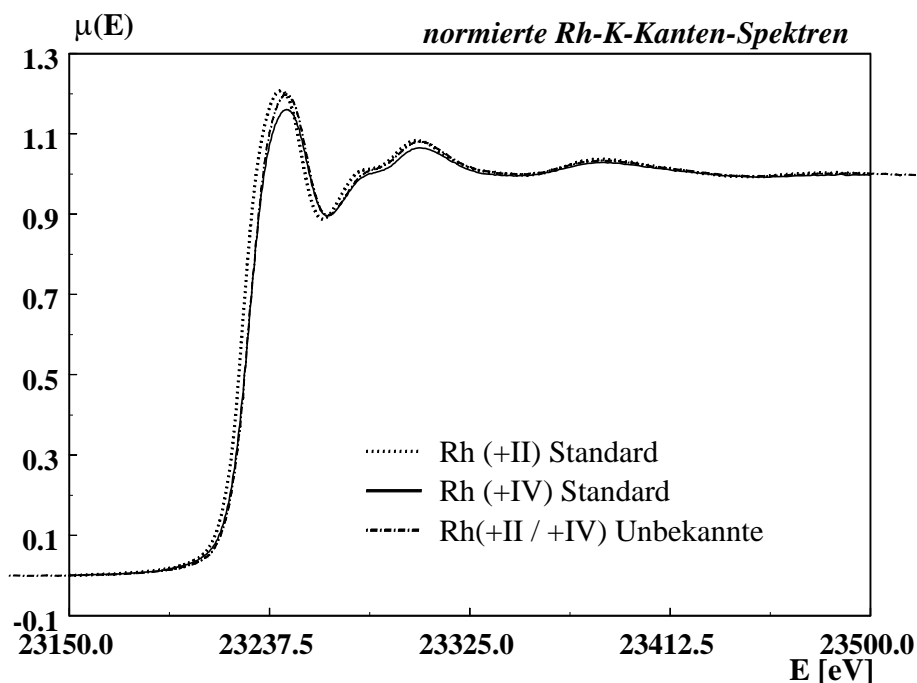
$E \equiv$  Energie der Strahlung [eV]

$E_{Absmax} \equiv$  Energie an der Stelle des Absorptionsmaximums [eV]

$\mu_{k,v}(E) \equiv$  kantenlage- und victoreen-korrigierter Röntgenabsorptionskoeffizient

$\mu_{k,v,n}(E) \equiv$  kantenlage-, victoreen-korrigierter und normierter Röntgenabsorptionskoeffizient

Um nun eine Linearkombination beider Standard-Spektren durchführen zu können, werden diese zunächst einheitlich auf der Ordinatenachse auf 1 normiert. Abb. 4.1 zeigt zwei normierte Standardspektren und ein Spektrum mit einer Mischung bestehend aus  $Rh^{(+II)}$  :  $Rh^{(+IV)}$ . Die Normierung sämtlicher Spektren-Daten wurde für die Oxidationsstufenbestimmung aus Gründen der vollen Kompatibilität und der damit einfacheren Handhabung auf der WINXAS Plattform durchgeführt. Die Normierung wird in diesem Fall nicht auf das Absorptionsmaximum der Spektren-Rohdaten bezogen.

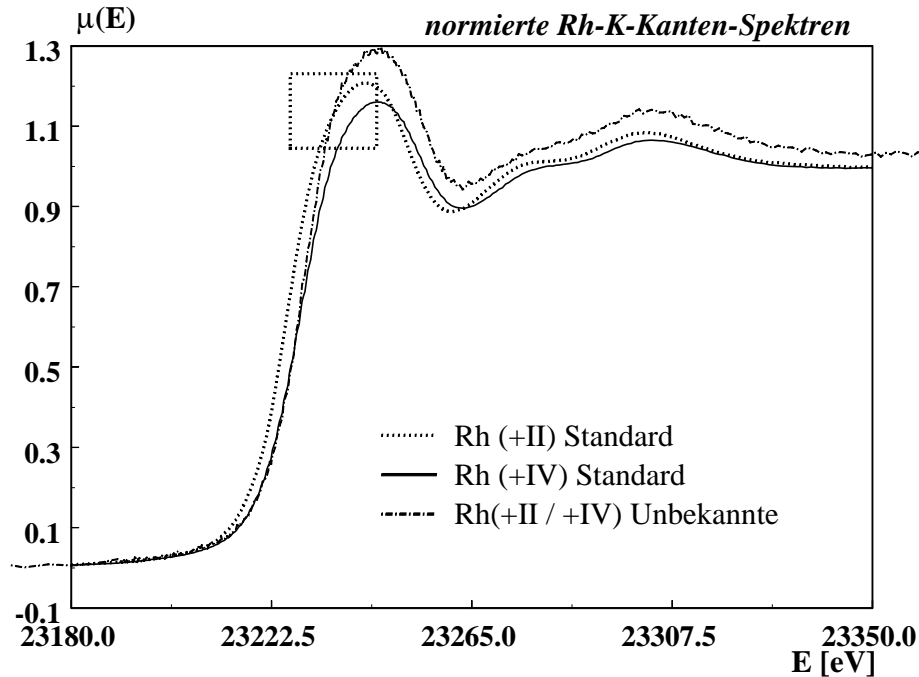


**Abbildung 4.1:** Normierte Rh-K-Kanten-Spektren für den  $Rh^{(+II)}$ -Standard mit 100%  $Rh^{(+II)}$ , den  $Rh^{(+IV)}$ -Standard mit 100%  $Rh^{(+IV)}$  und einer unbekanntem Mischung aus  $Rh^{(+II)}$  :  $Rh^{(+IV)}$ . Die Daten der Spektren wurden am X1.1 in Hamburg im Juni 01 aufgenommen.

#### 4.4.4 FIT-Bereich der Oxidationsstufenbestimmung

Im Idealfall liegen die Datenpunkte für den Bereich um die Absorptionskante des unbekanntem Spektrums genau innerhalb des Datenbereiches der beiden Standardspektren. Hin

und wieder kommt es aber zu einer Überschreitung dieses Datenbereiches. Abb. 4.2 verdeutlicht diesen Vorgang. In dem eingekästelten Bereich kommt es zur Überschneidung des Rh-Standards mit der Oxidationsstufe +II mit dem Spektrum der unbekanntes Mischung aus  $Rh^{(+II)}$  und  $Rh^{(+IV)}$ . Dies kann unter Umständen zu Ergebnisverfälschungen bei der Oxidationsstufenbestimmung führen. Aus diesem Grund muss eine Oxidationsstufenbe-



**Abbildung 4.2:** Normierte Rh-K-Kanten-Spektren für den  $Rh^{(+II)}$ -Standard mit 100%  $Rh^{(+II)}$ , den  $Rh^{(+IV)}$ -Standard mit 100%  $Rh^{(+IV)}$  und einer unbekanntes Mischung aus  $Rh^{(+II)}$  :  $Rh^{(+IV)}$ . Die Daten der Spektren wurden am X1.1 in Hamburg im Juni 01 aufgenommen.

stimmung innerhalb eines festgelegten FIT-Bereiches um die Absorptionskante erfolgen, in dem keine Überschneidungen der Spektren-Daten auftreten. Dies geschieht durch Setzen eines *fit-flag*'s in der Steuerdatei (s. Anhang A auf S. 225).

#### 4.4.5 Fehler der Datenreduktion

Bei der Umwandlung der Spektrenrohdaten entstehen Fehler. Das **Programm EXRD2000** führt zunächst eine Berechnung der Standardabweichungen für die Victoreen-Korrektur, die Kantenlage-Korrektur und die Normierung der Spektren-Daten durch. Der Algorithmus für die Victoreen- und Kantenlage-Korrektur stammt aus dem Programm *EXRD V1.3* [68,86]. In Anlehnung an die Diplomarbeit [68] sei im folgenden die mathematischen Formulierungen nochmals wiedergegeben.

#### 4.4.5.1 Standardabweichung der Kantenlage- und Victoreen-Korrektur

Es wird davon ausgegangen, dass die Zählraten  $I(E)$  der Ionisationskammern oder anderer Detektionssysteme einer *Poissonverteilung* gehorchen. In diesem Fall ist die Standardabweichung der Zählraten  $\sqrt{I(E)}$ . Dies kann durch die folgenden drei Gleichungen [88,89] gezeigt werden. Eine Zufallsgröße heißt *poissonverteilt*, wenn sie die abzählbar unendlich vielen möglichen Werte  $0, 1, 2, \dots$  mit den Wahrscheinlichkeiten

$$p_k = \frac{\lambda_p^k}{k!} e^{-\lambda_p}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (4.6)$$

annimmt.  $\lambda_p$  heißt Parameter der Verteilung. Der Erwartungswert  $EX$  einer *Poissonverteilung* mit dem Parameter  $\lambda_p$  ist gegeben durch:

$$EX = \sum_{k=0}^{\infty} k \frac{\lambda_p^k}{k!} e^{-\lambda_p} = \lambda_p \equiv I(E) \quad (4.7)$$

Der Parameter entspricht in diesem Fall direkt dem Erwartungswert. Die Varianz  $DX$  ist gegeben durch:

$$DX = \lambda_p \equiv I(E) \quad (4.8)$$

Die Standardabweichung  $\sigma_i$  an jedem Datenpunkt  $N$  entspricht wie folgt der Wurzel der Varianz  $DX$ .

$$\sigma_i = \sqrt{DX} = \sqrt{\lambda_p} \equiv \sqrt{I(E)} \quad (4.9)$$

Nach Gleichung 4.9 läßt sich nun die Standardabweichung des totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  für ein Transmissionsexperiment mit Hilfe einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnen. Es gilt hierbei allgemein,

$$\sigma_{\mu_i} = \sqrt{\left(\frac{\partial \mu(E_i)}{\partial I_0(E_i)}\right)^2 \sigma_{I_0(E_i)}^2 + \left(\frac{\partial \mu(E_i)}{\partial I(E_i)}\right)^2 \sigma_{I(E_i)}^2} \quad (4.10)$$

$$\sigma_{I_0(E_i)} = \sqrt{I_0(E_i)} \quad (4.11)$$

$$\sigma_{I(E_i)} = \sqrt{I(E_i)} \quad (4.12)$$

wobei  $I_0(E_i)$  die Primärstrahlintensität und  $I(E_i)$  die nach der Probe detektierte Intensität ist. Damit ergeben sich

$$\sigma_{\mu_{trans,i}} = \sqrt{\frac{1}{I_0(E_i)} + \frac{1}{I_{trans}(E_i)}} \quad (4.13)$$

$$(4.14)$$

als entsprechende Fehlerfunktionen.  $I_{trans}(E_i)$  ist die bei einem Transmissionsexperiment durch die Probe geschwächte Intensität.

Basierend auf Gleichung 4.2 auf S. 37, ergibt sich folgender Fehler der kantenlage- und victoreenkorrigierten Absorptionsspektren:

$$\sigma_{\mu_k, v_i} = \sqrt{\sigma_{\mu_i}^2 + \sigma_{vic_i}^2} \cong \sigma_{\mu_i} \quad (4.15)$$

Der Fehler für die Victoreen-Korrektur ergibt sich aus Gleichung 4.1 wie folgt:

$$\sigma_{vic_i} = \sqrt{E_i^{-6} \sigma_a^2 + E_i^{-8} \sigma_b^2} \quad (4.16)$$

$\sigma_a$  und  $\sigma_b$  sind die Fehler der Victoreen-Fitparameter. Da  $\sigma_{\mu_i} \gg \sigma_{vic_i}$ , kann  $\sigma_{vic_i}$  vernachlässigt werden, und die in Gleichung 4.15 gemachte Näherung ist gültig.

Mit Hilfe eines *Chi-Quadrat-Testes* [90] können die Fitparameter  $a$  und  $b$  sowie ihre Standardabweichungen  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  nach Gleichung 4.17 berechnet werden.

$$\chi^2(a, b) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - aE_i^{-3} + bE_i^{-4}}{\sigma_{\mu_i}} \right)^2 \quad (4.17)$$

Eine gute Übereinstimmung der theoretischen Victoreen-Funktion in Gleichung 4.1 mit den eperimentellen Daten  $y_i$ , ergibt sich aus der Minimierung der  $\chi^2$ -Funktion in Gleichung 4.17. Für den Vorkantenbereich reduziert sich die Anzahl der Daten auf  $N$  Datenpunkte.

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - aE_i^{-3} + bE_i^{-4}}{\sigma_{\mu_i}} \right) \left( \frac{-1}{E^3 \sigma_{\mu_i}} \right) \quad (4.18)$$

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_i - aE_i^{-3} + bE_i^{-4}}{\sigma_{\mu_i}} \right) \left( \frac{1}{E^4 \sigma_{\mu_i}} \right) \quad (4.19)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 4.18 und 4.19 lassen sich die unbekanntenen Fitparameter  $a$  und  $b$  unter Berücksichtigung folgender Definitionen bestimmen:

$$S_{y3} \equiv \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{E^3 \sigma_{\mu_i}^2} \quad (4.20)$$

$$S_{y4} \equiv \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{E^4 \sigma_{\mu_i}^2} \quad (4.21)$$

$$S_6 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{E^6 \sigma_{\mu_i}^2} \quad (4.22)$$

$$S_7 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{E^7 \sigma_{\mu_i}^2} \quad (4.23)$$

$$S_8 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{E^8 \sigma_{\mu_i}^2} \quad (4.24)$$

Daraus folgt für  $a$  und  $b$ :

$$a = \frac{S_8 S_{y3} - S_7 S_{y4}}{S_8 S_6 - (S_7)^2} \quad (4.25)$$

$$b = \frac{S_8 S_{y4} - S_7 S_{y3}}{S_8 S_6 - (S_7)^2} \quad (4.26)$$

Ausgehend von einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung, ist die Varianz  $\sigma_f^2$  einer beliebigen Funktion wie folgt definiert:

$$\sigma_f^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left( \frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 \quad (4.27)$$

Daraus ergeben sich die Standardabweichungen der Fitparameter  $a$  und  $b$  in Abhängigkeit von  $y_i$ :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{S_8}{S_8 S_6 - (S_7)^2}} \quad (4.28)$$

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{S_6}{S_8 S_6 - (S_7)^2}} \quad (4.29)$$

Für die normierten Funktionswerte  $\mu_{k,v,n}(E)$  läßt sich die Gleichung 4.5 auf S. 42 zur Vereinfachung in folgende Gleichung 4.30 umformulieren.

$$\mu_{k_i,v_i,n_i}(E_i) = \frac{1}{f_i} \mu_{e_i,v_i}(E_i) \quad (4.30)$$

$i \equiv$  Subskript für das i-te Spektrum

$E_i \equiv$  Energie der Strahlung [eV]

$f_i \equiv$  Normierungsfaktor für die Energie an der Stelle des Absorptionsmaximums

$\mu_{k_i,v_i,n_i}(E_i) \equiv$  kantenlage-, victoreen-korrigierter und normierter Röntgenabsorptionskoeffizient

#### 4.4.5.2 Standardabweichung der Normierung

Die Standardabweichung für die Normierung wird nach Gleichung 4.31 wie schon für die Gleichung 4.10 auf S. 45 in einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet.

$$\sigma_{\mu_{n_i}} = \sqrt{\left( \frac{\partial \mu_{k_i,v_i,n_i}(E_i)}{\partial f_i} \right)^2 \sigma_{f(xf_i)}^2 + \left( \frac{\partial \mu_{k_i,v_i,n_i}(E_i)}{\partial \mu_{k_i,v_i}(E_i)} \right)^2 \sigma_{\mu_{k_i,v_i}(E_i)}^2} \quad (4.31)$$

Wendet man nun Gleichung 4.31 auf Gleichung 4.30 an, so ergibt sich folgende Lösung für die Standardabweichung der Normierung.

$$\sigma_{\mu_{n_i}} = \sqrt{\frac{1}{f_i^4} \mu_{k_i,v_i}(E_i)^2 \sigma_{f(xf_i)}^2 + \frac{1}{f_i^2} \sigma_{\mu_{k_i,v_i}(E_i)}^2} \quad (4.32)$$

$$\sigma_{f(xf_i)}^2 = \sigma_{\mu_{k_i,v_i}(E_i)}^2 \quad (4.33)$$

- $x_{f_i} \equiv$  Ort des Absorptionsmaximums auf der Energie-Skala  
 $\sigma_{f(x_{f_i})} \equiv$  Fehler für die Bestimmung des Absorptionsmaximums an der Stelle  $x_{f_i}$   
 $\sigma_{\mu_{n_i}} \equiv$  Standardabweichung für die Normierung  
 $\sigma_{\mu_{k_i, v_i}}(E_i) \equiv$  Standardabweichung für die Kantenlage- und Victoreen-Korrektur

#### 4.4.5.3 Gesamtfehler der Daten-Umwandlung

Der gesamte Fehler der Daten-Umwandlung setzt sich aus dem Fehler für die Kantenlage-, Victoreen-Korrektur und dem Fehler für die Normierung nach folgender Gleichung 4.34 zusammen.

$$\sigma_{\mu_{e_i, v_i, n_i}} = \sqrt{\sigma_{\mu_{e_i, v_i}}(E_i)^2 + \sigma_{\mu_{n_i}}^2} \quad (4.34)$$

#### 4.4.6 Quantitative Oxidationsstufenbestimmung

Nachdem eine Normierung der victoreen- und kantenlagekorrigierten Spektrenrohdaten erfolgte und der *FIT-Bereich*, innerhalb dessen die Oxidationsstufenbestimmung durchgeführt werden soll, festgelegt wurde, werden die Molenbrüche  $x_1$  und  $x_2$  für die Oxidationsstufen mit den Unterprogrammen *MOLRELAT* und *GAUSSRELAT* nach den Methoden *L-ORA* und *GAUSS* berechnet. Die beiden Parameter  $x_1$  und  $x_2$  werden indirekt über eine Linearkombination zweier Standard-Spektren Daten unterschiedlich bekannter Oxidationsstufen ermittelt. Die daraus erhaltene theoretische Funktion wird mit Hilfe eines Chi-Quadrat-Testes [90] an die experimentellen Daten eines Spektrums mit einer unbekanntem Mischung aus den Oxidationsstufen der beiden Standard-Spektren für den Nahkantenbereich angepasst. Durch Minimierung der Chi-Quadrat Funktion sind die beiden Parameter  $x_1$  und  $x_2$  direkt berechenbar. In den folgenden Abschnitten sind die Methoden *GAUSS* und *L-ORA* aus der Diplomarbeit [68] nochmals wiedergegeben.

##### 4.4.6.1 Linerkombinations-Methode *L-ORA*

Innerhalb des Unterprogrammes *MOLRELAT* wird zunächst die Unterprogrammroutine *FUNKSET* aufgerufen, welche einen Funktionensatz von theoretischen Funktionswerten  $\mu_{theo}(E)$  für die **O**rdinaten-Werte des **R**öntgen- **A**bsorptionskoeffizienten des zu berechnenden experimentellen Spektrums  $\mu_{exp}(E)$  entwickelt. Dies geschieht innerhalb der Grenzen des angegebenen *FIT-Bereiches* nach Gleichung 4.35. Durch eine *Linearkombination* der beiden Funktionswerte  $\mu_{standard1}(E)$ , vorzugsweise für die niedrigere Oxidationsstufe und

$\mu_{Standard2}(E)$  für die höhere Oxidationsstufe werden die Parameter  $x_1$  (Standard 1) und  $x_2$  (Standard 2), als prozentuale Anteile der beiden Oxidationsstufen berechnet.

$$\mu_{theo}(E) = \mu_{St1}(E) x_1 + \mu_{St2}(E) x_2 \quad (4.35)$$

$E \equiv$  Energie der Strahlung [J]

$\mu_{theo}(E) \equiv$  Theoretisch berechneter Ordinaten-Wert für  $\mu_{exp}(E)$

$\mu_{St1}(E) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 1

$\mu_{St2}(E) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 2

$x_1, x_2 \equiv$  Molenbrüche für die Oxidationsstufen, mit  $x_1 + x_2 = 1$

Anschließend erfolgt eine *Chi-Quadrat*-Anpassung [90] der theoretisch berechneten Ordinaten-Werte  $\mu_{theo}(E)$  an die experimentellen Ordinaten-Werte  $\mu_{exp}(E)$  des Röntgenabsorptionskoeffizienten für das zu berechnende Spektrum. Hierbei werden zunächst für jedes der insgesamt hundert festen Molenbruchverhältnisse der Parameter  $x_1$  und  $x_2$  alle  $\chi^2$ -Funktionswerte nach Gleichung 4.36 für jeden einzelnen Datenpunkt innerhalb des *FIT-Bereiches* aufsummiert. Danach wird das Minimum aus den hundert  $\chi^2$ -Funktionswerten mit den Parametern  $x_1$  und  $x_2$  als Lösung für die Oxidationsstufen und die beste Anpassung für die theoretisch berechneten Ordinaten-Werte  $\mu_{theo}(E)$  an die experimentellen Ordinaten-Werte  $\mu_{exp}(E)$ , berechnet.

$$\chi^2(x_1) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{exp,i}(E_i) - x_1 (\mu_{St1,i}(E_i) - \mu_{St2,i}(E_i)) - \mu_{St2,i}(E_i)}{\sigma_{\mu_i}} \right)^2 \quad (4.36)$$

$E_i \equiv$  Energie der Strahlung [J]

$\chi^2(x_1) \equiv$  Funktionswert für die Anpassung der Theorie an das Experiment

$\mu_{exp,i}(E_i) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient für die experimentellen Datenpunkte  $i$

$\mu_{St1,i}(E_i) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 1 des Datenpunktes  $i$

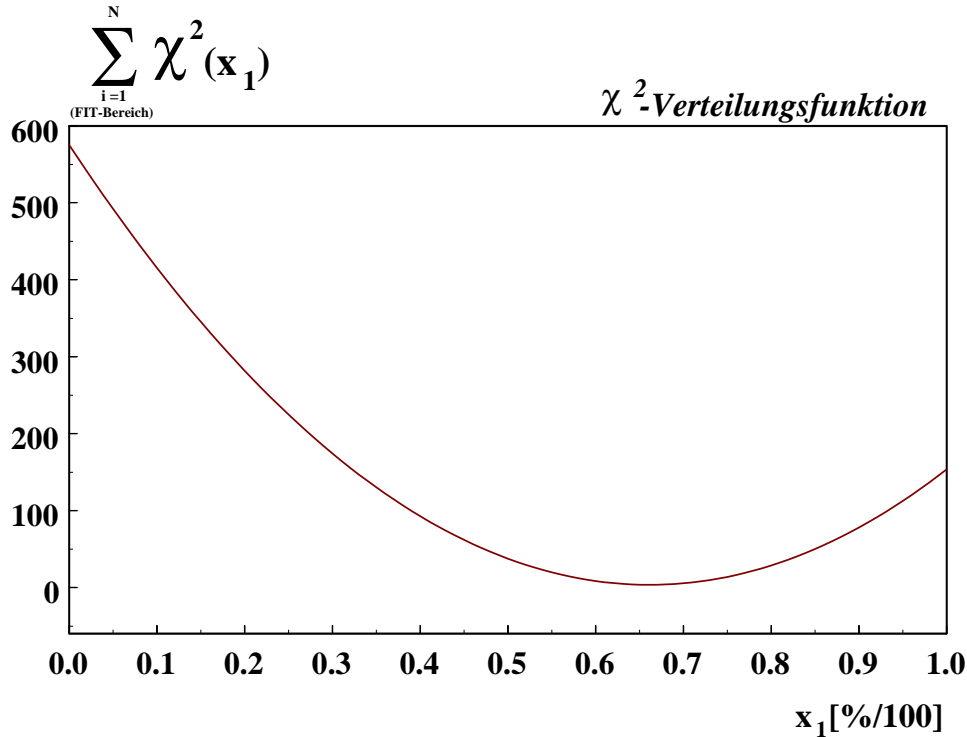
$\mu_{St2,i}(E_i) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient für den Standard 2 des Datenpunktes  $i$

$x_1 \equiv$  Molenbruch und Parameter für die niedrigere Oxidationsstufe

$\sigma_{\mu_i} \equiv$  Standardabweichung für die *Chi-Quadrat*-Anpassung

$N \equiv$  Anzahl der Datenpunkte innerhalb des *FIT-Bereiches*

Abb. 4.3 zeigt den Verlauf der  $\chi^2$ -Funktionswerte in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_1$  am Beispiel eines Cu-K-Kanten-Spektrums einer Referenz-Mischung aus  $x_1 = 66 \%$   $Cu^{(I)}$  und  $x_2 = 34 \%$   $Cu^{(II)}$ . Deutlich zu erkennen ist das berechnete Minimum der *Chi-Quadrat*-Funktion bei  $66.4 \%$  für  $x_1$ .



**Abbildung 4.3:** Verlauf der  $\chi^2$ -Funktionswerte in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_1$  am Beispiel eines Cu-K-Kanten-Spektrums einer Referenz-Mischung aus  $x_1 = 66\%$  Cu<sup>(I)</sup> und  $x_2 = 34\%$  Cu<sup>(II)</sup>, aufgenommen im Januar 1999 am SSRL in Stanford.

#### 4.4.6.2 GAUSS-Methode

Im Gegensatz zur Methode L-ORA werden hier die beiden Parameter  $x_1$  (Standard 1) und  $x_2$  (Standard 2) direkt aus der Minimierungsbedingung für die  $\chi^2$ -Funktion berechnet. Hierzu sind keine weiteren Unterprogrammrouninen notwendig. Die  $\chi^2$ -Funktion wird lediglich nach dem Parameter  $x_1$  differenziert. Die Summe der beiden Parameter ergibt eins. Wie schon im Abschnitt 4.4.6.1 zuvor wird auch hier ein *Chi-Quadrat-Test* durchgeführt. Hierfür werden ausschließlich nach Gleichung 4.37 die kantenlage-, victoreen-korrigierten und normierten Spektren verwendet.

$$\chi^2(x_1) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{e_i, v_i, n_i}(\text{exp})(E_i) - x_1 \mu_{e_i, v_i, n_i}(\text{St1})(E_i) - (1 - x_1) \mu_{e_i, v_i, n_i}(\text{St2})(E_i)}{\sigma_{\mu_{e_i, v_i, n_i}}} \right)^2 \quad (4.37)$$



- $e_i, v_i, n_i \equiv$  Subskript für die Kantenlage-, Victoreen-Korrektur und Normierung  
 $\mu_{e_i, v_i, n_i}(exp)(E_i) \equiv$  experimenteller Röntgenabsorptionskoeffizient  
 $\mu_{e_i, v_i, n_i}(St1)(E_i) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient des Standard 1  
 $\mu_{e_i, v_i, n_i}(St2)(E_i) \equiv$  Röntgenabsorptionskoeffizient des Standard 2  
 $x_1 \equiv$  Molenbruch des Standard 1  
 $\sigma_{\mu_{e_i, v_i, n_i}} \equiv$  Standardabweichung für den Gesamtfehler der Datenumwandlung  
 $E_0 \equiv$  Energie der Absorptionskante [J]

Wie aus der Verteilungsfunktion von *Chi-Quadrat* in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_1$  in Abb. 4.3 hervorgeht, wird die Lösung für den Molenbruch  $x_1$  durch das Minimum der Verteilungsfunktion charakterisiert. Um nun zu einer allgemeinen Lösung für den Molenbruch  $x_1$  zu kommen, minimiert man die Gleichung 4.37 in Bezug auf  $x_1$  und erhält folgende Gleichung 4.40 mit den Definitionen in den Gleichungen 4.38 und 4.39.

$$S_1 \equiv \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i)}{\sigma_{\mu_{g_i}}} \right) \quad (4.38)$$

$$S_2 \equiv \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i)}{\sigma_{\mu_{g_i}}} \right)^2 \quad (4.39)$$

$$0 = \frac{\partial \chi^2}{\partial x_1} = 2 \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{g_i, (exp)}(E_i) - x_1 \mu_{g_i, (St1)}(E_i) - (1 - x_1) \mu_{g_i, (St2)}(E_i)}{\sigma_{\mu_{g_i}}} \right) \cdot S_1 \quad (4.40)$$

$$0 = \sum_{i=1}^N \frac{(\mu_{g_i, (exp)}(E_i) - \mu_{g_i, (St2)}(E_i)) (\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i))}{\sigma_{\mu_{g_i}}^2} + x_1 \cdot S_2 \quad (4.41)$$

$$e_i, v_i, n_i \equiv g_i$$

Mit Hilfe der Gleichung 4.41 läßt sich der unbekannte Parameter für den Molenbruch  $x_1$  mit Einführung folgender Definitionen der Gleichungen 4.42 und 4.43 in Gleichung 4.44 bestimmen.

$$S_3 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{(\mu_{g_i, (exp)}(E_i) - \mu_{g_i, (St2)}(E_i)) (\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i))}{\sigma_{\mu_{g_i}}^2} \quad (4.42)$$

$$S_4 \equiv \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i)}{\sigma_{\mu_{g_i}}} \right)^2 \quad (4.43)$$

$$x_1 = -\frac{S_3}{S_4} x_2 = 1 + \frac{S_3}{S_4} \quad (4.44)$$

### 4.4.6.3 Fehler der Oxidationsstufenbestimmung

Im Falle der Linearkombinations-Methode **L-ORA** lässt sich die Varianz der Molenbruchberechnung analog nach Gleichung 4.27 auf S. 47 wie folgt berechnen.

$$\sigma_{x_1}^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_{\mu_{g_i, m_i}}^2 \left( \frac{\partial x_1}{\partial \mu_{g_i(\text{exp})}(E_i)} \right)^2 \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial \mu_{g_i(\text{exp})}(E_i)} = -\frac{1}{S_4} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_{g_i, (St2)}(E_i) - \mu_{g_i, (St1)}(E_i)}{\sigma_{\mu_{g_i, m_i}}^2} \right) \quad (4.46)$$

Somit ergibt sich für die Standardabweichung des Molenbruchs mit Gleichung 4.47 folgende Lösung.

$$\sigma_{x_1} = \sqrt{\frac{1}{S_4}} \quad (4.47)$$

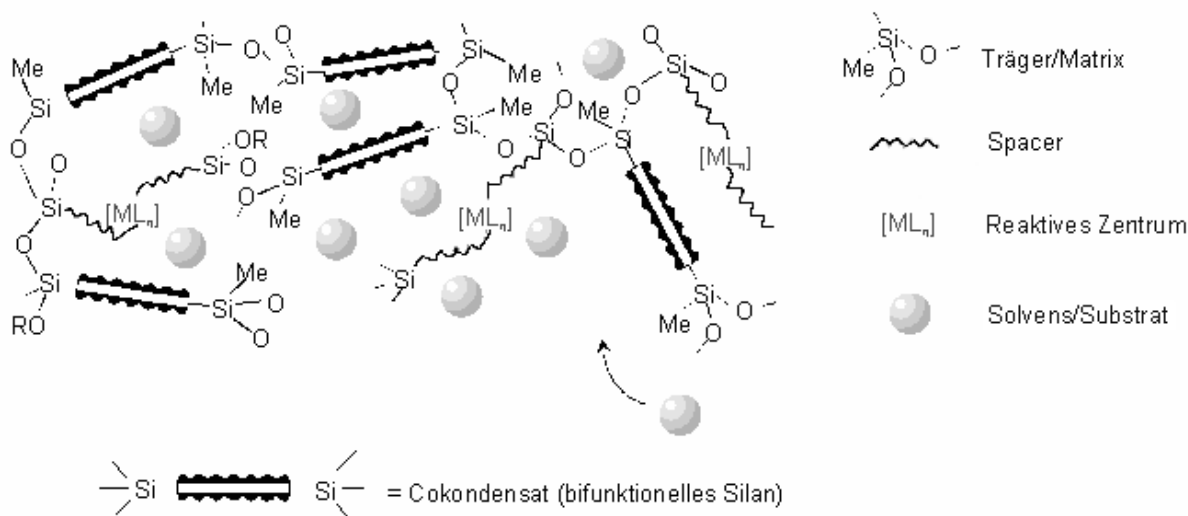
# Kapitel 5

## Das *Interphasen*-Konzept

An den Instituten für Anorganische, Organische und Physikalische Chemie der Universität Tübingen sowie am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart gibt es insgesamt acht Arbeitsgruppen, die in einer von der DFG eingerichteten Forschergruppe auf dem Gebiet Chemie in *Interphasen* interdisziplinär zusammenarbeiten. Das am 01. Oktober 1998 eingerichtete Graduiertenkolleg mit dem Thema Chemie in *Interphasen* - Synthese, Dynamik und Anwendung polymerfixierter Reaktionszentren profitiert erheblich von dieser flächenübergreifenden Kooperation. Hierbei stellen die Synthese und Charakterisierung von neu entwickelten *Interphasen*-Systemen eine Basis für die Anwendungsbereiche in der Chromatographie, Katalyse und Sensorik dar.

### 5.1 *Interphasen*

Der Begriff *Interphase* trat zum ersten mal in Zusammenhang mit der sogenannten Umkehrphasen-Chromatographie in Erscheinung [91–93]. Im Jahre 1995 wurde dieser Begriff auch auf dem Gebiet der Katalyse eingesetzt [94]. Abb. 5.1 zeigt den schematischen Aufbau eines *Interphasen*-Systems. Die *Interphase* ist als eine Region innerhalb eines Materials definiert, in der sich eine stationäre Phase und mobile Komponente auf molekularer Ebene durchdringen. Die stationäre Phase besteht aus einer inerten Matrix (Träger) und reaktiven Zentren, die mit der Matrix über eine flexible Kette verbunden sind (Spacer). Die mobile Komponente tritt in Form von gasförmigen oder in einem Lösungsmittel gelösten Reaktanden hinzu. Die Matrix ist ein Bestandteil der stationären Phase (Festphase) und für die Quervernetzung und Unlöslichkeit des Trägermaterials verantwortlich. Neben den klassischen Metallalkoxiden als Netzwerkbildner [95], wie z.B. TEOS (Tetraethoxysilan) oder TMOS (Tetramethoxysilan), werden auch Polysesquioxane [96,97] (di- und polysilylierte organische Moleküle) verwendet. Quellfähigkeit und Porosität sind in *Interphasen*, bedingt durch ihren hohen Polymeranteil, einstellbar. Das Ziel hierbei ist ein hohes Maß



**Abbildung 5.1:** Aufbau des *Interphasen*-Systems, bestehend aus einem Träger (Matrix) und dem über einen Spacer an den Träger fixierten reaktiven Zentrum (Stationärphase). Durch Einführung von Cokondensationsmitteln kann die Reaktionszentrendichte beeinflusst werden. Die eigentliche *Interphase* entsteht durch Zugabe eines Solvens.

an Quervernetzung (effiziente Anbindung der funktionellen Gruppen) und gleichzeitig eine ausreichende Quellfähigkeit (hohe Beweglichkeit des reaktiven Zentrums) des Materials zu erhalten. Als Bindeglied zwischen dem Träger (Matrix) und dem reaktiven Zentrum dient der Spacer (meist Kohlenwasserstoffketten). Die Länge des Spacers beeinflusst die Beweglichkeit des reaktiven Zentrums. Das reaktive Zentrum selbst stellt im allgemeinen einen Metallkomplex dar.

Die Vorteile des *Interphasen*-Konzeptes liegen hauptsächlich im Bereich der Katalyse. Neben der leichten Abtrennbarkeit von Produkt und Katalysator ist die Gefahr des Leachings (Ausbluten) der katalytisch aktiven Zentren auf ein Minimum reduziert. Dies wird realisiert durch Optimierung von Beweglichkeit und Quervernetzung des Polymers und Verwendung polyfunktionalisierter Liganden und Komplexe. Somit lässt sich der Reaktionszentrenabstand und -dichte einstellen und die Reaktivität kontrollieren. Hierbei werden auch Diffusionsprobleme maßgeblich verringert und eine Kontrolle der Selektivität durch Flexibilität und Variation des Cokondensationsmittels sowie Maßschneidung der katalytisch aktiven Zentren angestrebt. Das Ziel des *Interphasen*-Konzeptes ist die Schaffung von lösungsähnlichen Zuständen, in denen die reaktiven Zentren durch eine homogene Verteilung ähnlich gut zugänglich sind wie in homogener Phase.

## 5.2 Der Sol-Gel Prozess

### 5.2.1 Geschichtliche Entwicklung

Die Herstellung von Stationärphasen (an einem Träger fixierte Metallkomplexe) in *Interphasen* basiert auf dem sogenannten Sol-Gel Prozess [98]. Seine Entwicklung reicht weit zurück bis in das Jahr 1845, als Ebelmen [99] beobachtete, wie Tetrachlorsilan, gelöst in Alkohol, an Luft gelierte. Mit dieser Entdeckung konnten erstmals Metallalkoxide synthetisiert werden. Anfang der dreissiger Jahre berichtete Geffcken [100] darüber, dass Alkoxide ebenso zur Darstellung von oxidischen Filmen verwendet werden können. Dieser Prozess wurde von der Firma Schott Glas weiterentwickelt und von Schroeder [101] veröffentlicht. Arbeiten von Graham [102] zeigten, dass das Wasser in Silicagel durch organische Lösungsmittel ersetzt werden kann. Dadurch wurde die Theorie bekräftigt, dass Gele aus einem festen Netzwerk von durchdringenden Poren bestehen. Allgemeine Anerkennung und endgültige Bestätigung fand diese Theorie erst durch die Arbeiten von Hurd [103]. Anhand des Prozesses des überkritischen Trocknens von Gelen konnte Kistler [104] die Existenz des festen Skelettes demonstrieren. In weiteren Untersuchungen befasste er sich mit den Feststrukturen der daraus erhaltenen Aerogele. Das beim Sol-Gel Prozess entstandene Gel kann durch Abzug des darin enthaltenen Lösungsmittels in ein sogenanntes Xerogel überführt werden. Eine Darstellung von homogenen Pulvern auf Xerogel-Basis wurde von Roy [105, 106], ohne einen genaueren Mechanismus anzugeben, veröffentlicht. Erst viel später konnte dieser Mechanismus von der Nuklearindustrie aufgeklärt werden. Hierbei stützte man sich auf Arbeiten zur Darstellung von kleinsten sphärischen Partikeln mit etwa 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Diese bestanden aus radioaktiven Oxiden zur Packung von Kernreaktoren [107, 108]. In den siebziger Jahren wurde die Keramikindustrie auf diesen Verbindungstyp aufmerksam. Eine kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden führte zur Entwicklung von Gläsern des Multikomponententyps [109, 110], welche auch heutzutage noch in vielen Firmen hergestellt werden [111, 112].

Der Sol-Gel Prozess ist aufgrund seiner vielseitigen Anwendbarkeit in den Materialwissenschaften etabliert und eingehend erforscht [113–115]. Die weltweite Forschung auf diesem Gebiet spiegelt sich in den Arbeiten von Yoldas [116, 117] und Yamane [118] wieder. Hierin wird unter anderem die Synthese von Monolithen beschrieben. Die folgende Abbildung gibt einen allgemeinen Überblick über die Sol-Gel Chemie.

### 5.2.2 Reaktionsablauf

Der eigentliche Sol-Gel Prozess erfolgt in einer Polykondensation der Silanolgruppen. Die Reaktion selbst ist meist nicht quantitativ, und man erhält daher nicht die erwarteten stöchiometrischen Verhältnisse des Polysiloxan-Netzwerkes [113, 119]. Abb. 5.2 gibt den Ablauf des Sol-Gel Prozesses schematisch wieder. Der erste Schritt ist eine katalysierte Hydrolyse [115]. Die entstehenden Silanole kondensieren unter Bildung einer Siloxanbindung zu einem Polysiloxannetzwerk (Sol). Mit steigender Quervernetzung bildet sich ein Gel, welches aus einem festen Polymernetzwerk besteht und von Lösungsmittelmolekülen durchdrungen ist. Bei der anschließenden Trocknung schrumpft das Netzwerk unter Abzug des Lösungsmittels stark zusammen. Es bildet sich hierbei ein sogenanntes Xerogel aus [120, 121]. Führt man die Trocknung unter überkritischen Bedingungen durch, so erhält man nahezu ungeschrumpfte Aerogele [104] (s. Abb. 5.3).

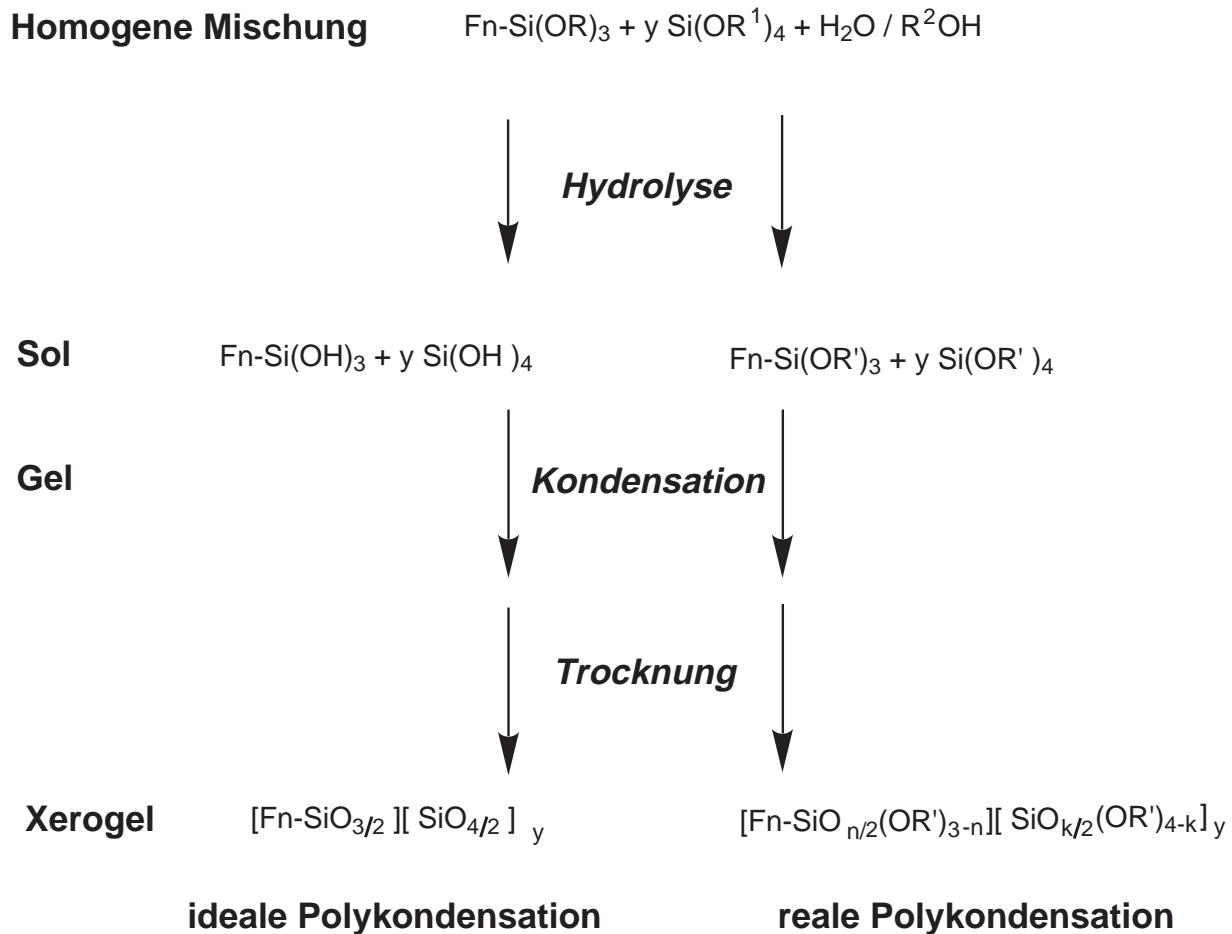
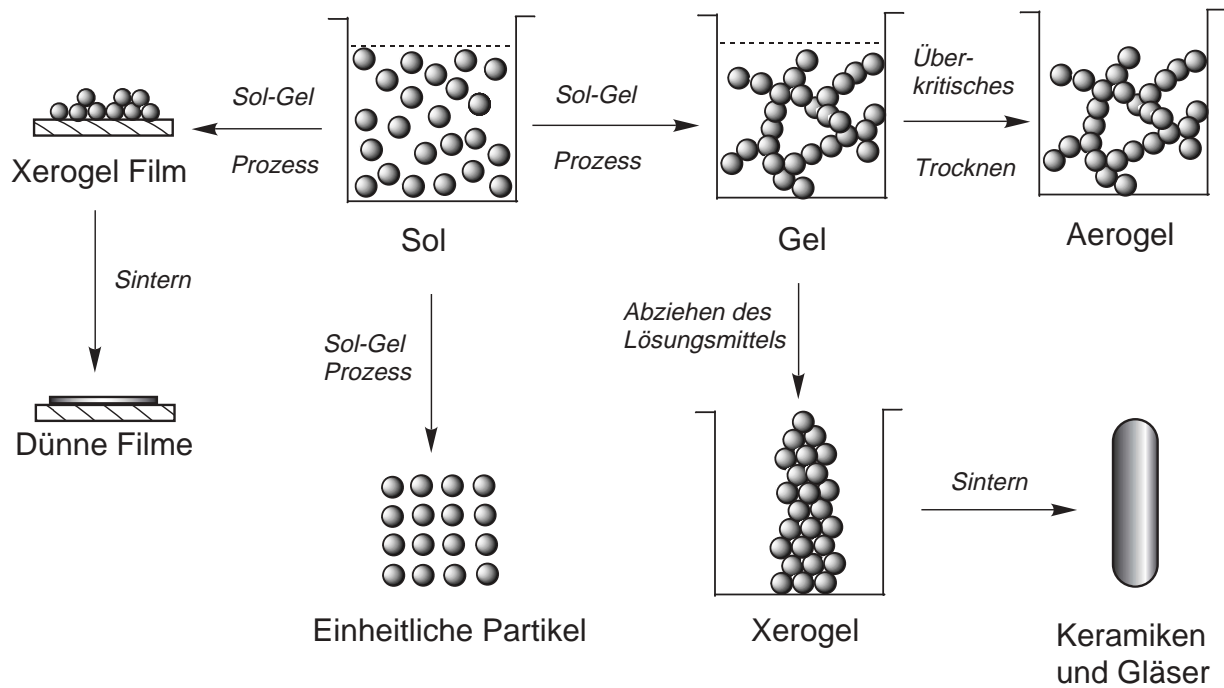


Abbildung 5.2: Schematischer Reaktionsablauf des Sol-Gel Prozesses, entnommen aus [122].



**Abbildung 5.3:** Überblick über die Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten beim Sol-Gel Prozess, entnommen aus [114].

# Kapitel 6

## *EXAFS*-Strukturuntersuchungen

### 6.1 Charakterisierung von *Interphasen*-Systemen

Die Optimierung von *Interphasen*-Komplexen setzt eine genaue Kenntnis der strukturellen Zusammenhänge zwischen den Einzelkomponenten in solchen Systemen voraus. Der Nahordnungsbereich um das Metallzentrum in *Interphasen*-Systemen spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Das zentrale Metallatom in *Interphasen* stellt das reaktive Zentrum dar und sollte im Idealfall leicht zugänglich sein. Die Zugänglichkeit wird im allgemeinen durch den Diffusionskoeffizienten charakterisiert, einer makroskopischen Transportgröße, welche die lokale Struktur im reaktiven Zentrum unberücksichtigt läßt [123].

Bei der *EXAFS*-Spektroskopie kann hierzu im allgemeinen nur die erste Koordinationssphäre um das Metallzentrum herangezogen werden. Aus diesem Grund kann an dieser Stelle keine direkte Aussage über die Zugänglichkeiten der Metallzentren in *Interphasen* erfolgen. Bei gleicher Koordinationszahl bedingt eine Aufweitung der ersten Koordinationssphäre eine geringere Abschirmung des Metallzentrums durch die Atome in der unmittelbaren Nachbarschaft. Wenn nun die Atomabstände der ersten Koordinationssphäre kleiner werden, ist die Abschirmung des Metallzentrums folglich größer. In diesem Fall kann man davon ausgehen, dass das Metallzentrum für einen Reaktionspartner schwerer zu erreichen ist, da die erste Koordinationssphäre im Vergleich zu den nachfolgenden Koordinationssphären maßgeblich das Metallzentrum nach außen hin abschirmt.

Entscheidende Einflussgrößen auf den Nahordnungsbereich um das Metallzentrum sind die Art (MZ) und der Ladungszustand (LA) des Metallzentrums, koordinierte Liganden (LI) am Metallzentrum, das Trägermaterial (TM) (Polysiloxanmatrix), die Länge des Spacers (SP) (Verbindungseinheit zwischen dem Organometallkomplex und dem Träger), das verwendete Cokondensations- (CM) bzw. Lösungsmittel (LM) und die Temperatur (T).



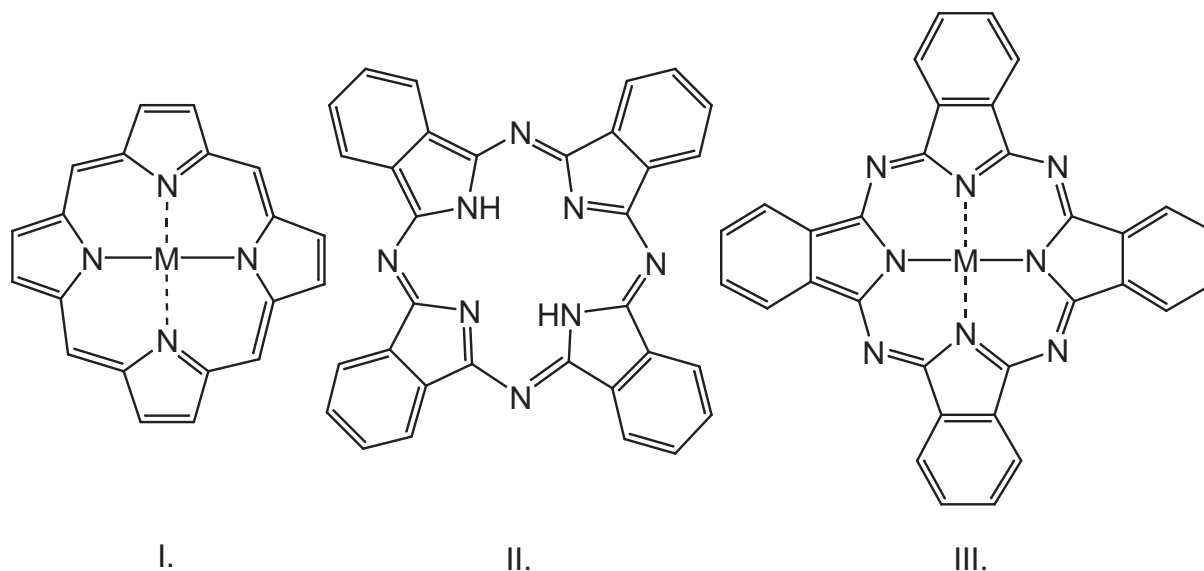
## 6.2 Auflistung der untersuchten Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche *Interphasen*-Systeme mit den Metallzentren Ni, Gd, Rh, Ru und Zn mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht und charakterisiert. Hierzu war es erforderlich die freien Organometallkomplexe, deren zugehörige Stationär- und *Interphasen*-Komplexe im Hinblick auf die bereits angesprochenen Einflussgrößen zu untersuchen, um Zusammenhänge zwischen den einzelnen Systemen bezüglich der Einflussgrößen abzuleiten. In einem weiteren Schritt wurden *Interphase*-Systeme in den Anwendungsbereichen der Sensorik und Katalyse untersucht und mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie charakterisiert. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung aller nach den Einflussgrößen (LA, LI MZ, TM, SP, CM, LM und T) untersuchten Systeme und deren untersuchte Anwendungsbereiche. Aus dem direkten Vergleich der Untersuchungsergebnisse sollen Aussagen über die Veränderung der lokalen Umgebung des Metallzentrums gemacht werden, die wiederum dessen katalytische Aktivität und Reaktivität in *Interphasen*-Systemen beeinflussen kann.



## 6.3 Phthalocyanin-Systeme

Das Phthalocyanin wurde erstmals im Jahre 1907 als Nebenprodukt bei der Synthese von *o*-Cyanbenzamid erhalten [124]. Linstead klärte im Jahre 1934 die Struktur des in Abb. 6.1 II. dargestellten Grundkörpers durch eine Abbaureaktion auf [125] und gab ihm den Namen Phthalocyanin. Durch Röntgenstrukturanalyse von Robertsen [126, 127] und feldionenmikroskopischen Untersuchungen von Melmed und Müller [128], konnte der Strukturvorschlag von Linstead mit einer quadratisch planaren Umgebung des Zentralmetallatoms bestätigt werden.



**Abbildung 6.1:** Struktur von Porphyrin (I), Phthalocyanin (II) und Metallphthalocyanin (III).

Die Struktur des Phthalocyanins  $PcH_2$  ähnelt der des in der Natur häufig vorkommenden Porphyrins (s. Abb. 6.1 I.). Porphyrinmetallkomplexe stellen wichtige prostetische Gruppen und Coenzyme dar. Sie liegen dort als Redox- und Koordinationssysteme (Cytochrom und Vitamin  $B_{12}$ ) oder als Photoreaktionszentren (Chlorophyll) und Sauerstofftransporter (Hämoglobin) vor. Im Phthalocyanin sind die Methinbrücken des Porphyrins durch Azabrücken ersetzt. Dies entspricht einem Tetrabenzotetraazaporphyrin. Das PhthalocyaninGrundgerüst setzt sich zusammen aus vier Isoindoleinheiten. Aus dem  $PcH_2$  Grundgerüst erhält man durch formale Substitution der beiden Wasserstoffatome durch Metallatome Phthalocyaninmetallkomplexe,  $PcM$  [129, 130]. Kleine Metallionen ( $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ , ...) bilden ebene Metallkomplexe. Größere Kationen wie  $Pb^{+2}$  oder  $Sn^{+2}$  wölben das Phthalocyaningerüst quadratisch pyramidal auf [131]. Bei noch größeren Kationen ( $UO_2^{2+}$ ) bildet sich ein sogenanntes Superphthalocyanin [132], das aus fünf Isoindoleinheiten besteht. Subphthalocyanine entstehen durch Kondensation von drei Isoindoleinheiten in Gegenwart von kleinen Zentren wie beispielsweise Bor [133–135]. In Phthalocyaninen

können ca. 70 Elemente als Zentrum des Makrozyklus dienen [136–139]. Im Festkörper liegen die Metallphthalocyanine häufig in einer  $\alpha$ - oder auch  $\beta$ -Modifikation vor (s. Abb. 6.2, 6.3).

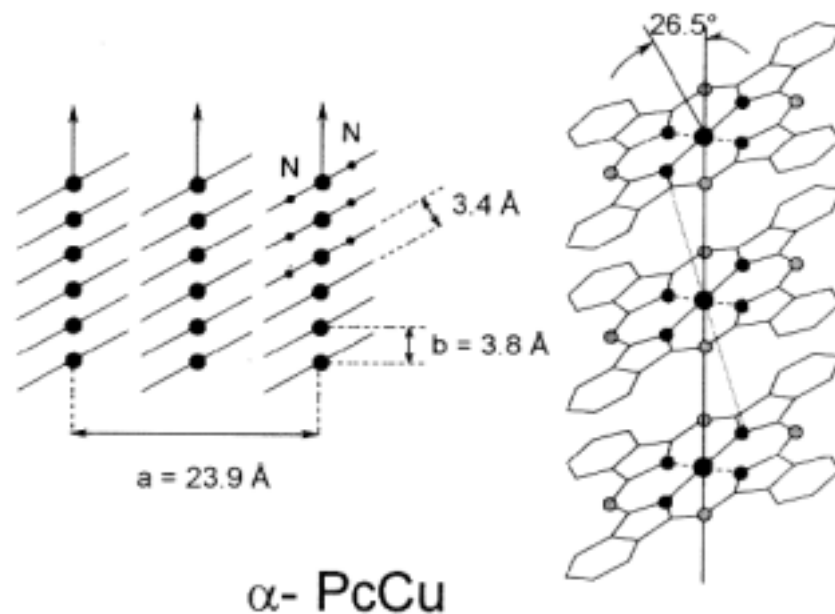


Abbildung 6.2:  $\alpha$ -Modifikation von Kupferphthalocyanin, entnommen aus [137].

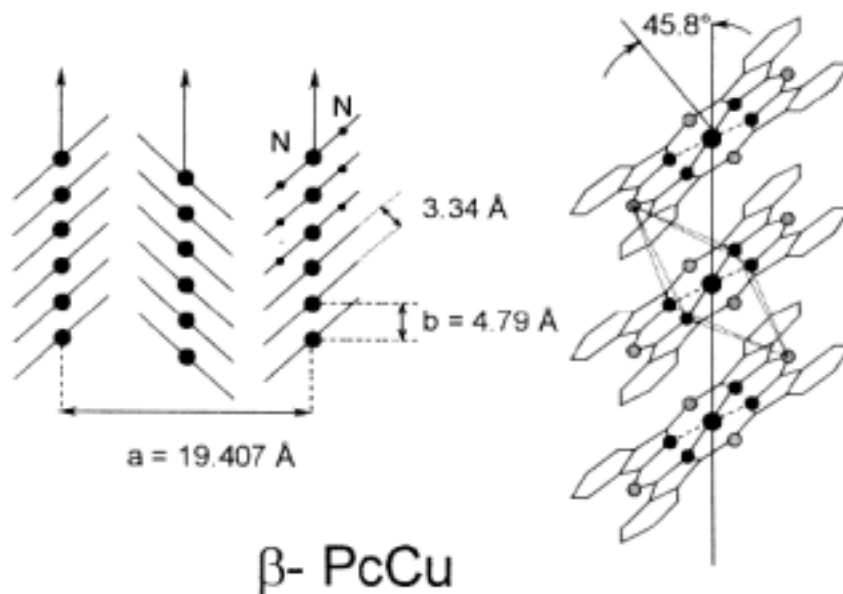
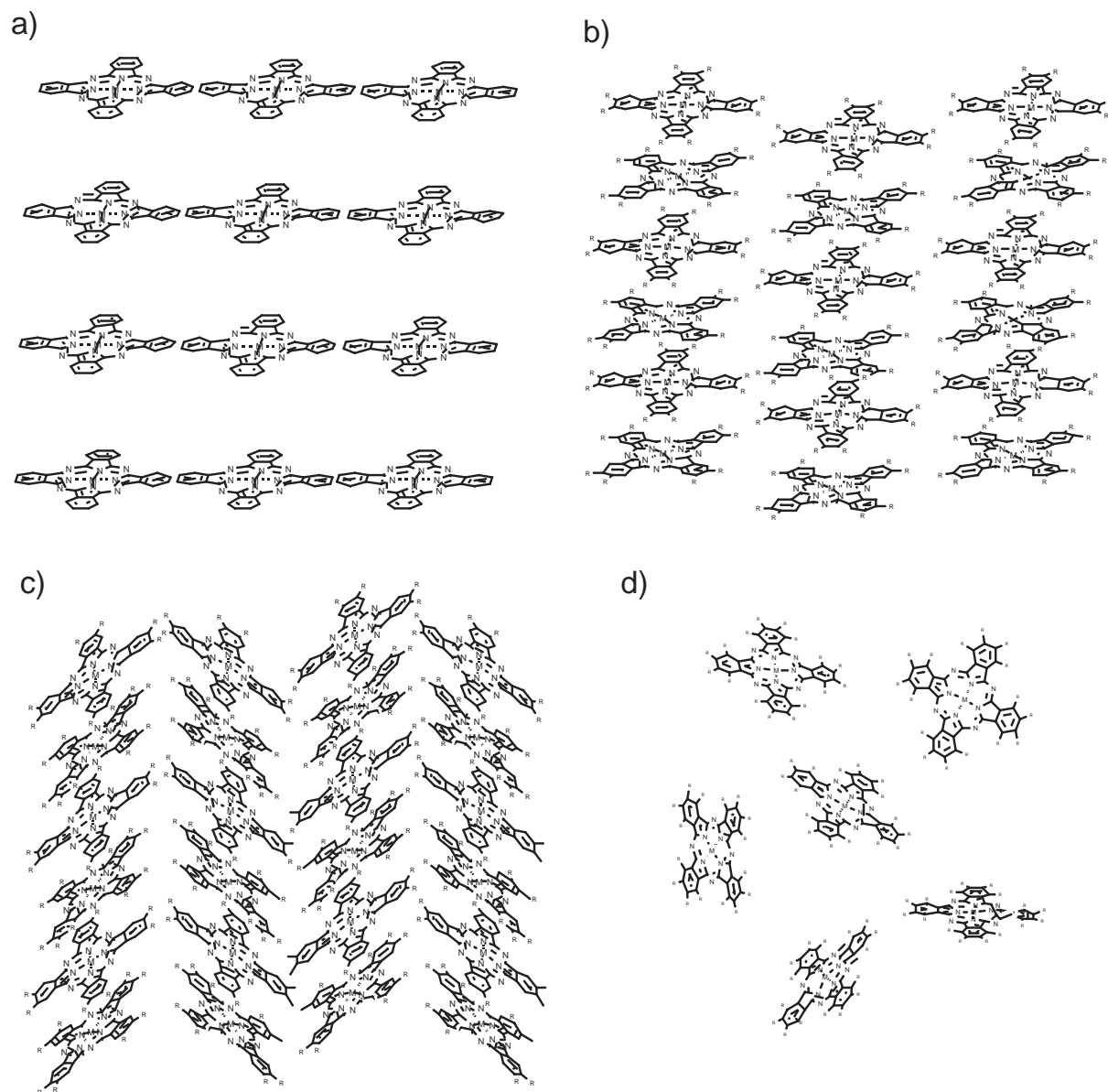


Abbildung 6.3:  $\beta$ -Modifikation von Kupferphthalocyanin, entnommen aus [137].

Beide Modifikationen zeichnen sich durch eine stapelförmige Anordnung der einzelnen Phthalocyanin-Makrozyklen entlang der Molekülzentrenverbindungsachse aus. In der thermodynamisch weniger stabilen  $\alpha$ -Modifikation sind die Makrozyklen geringer gegen die

Stapelachse gekippt als in der thermodynamisch stabileren  $\beta$ -Modifikation mit einer quasi oktaedrischen Stickstoffatom-Umgebung des Metallzentrums [137]. UV-Messungen an lackgeschleuderten Phthalocyanin-Filmen bestätigen die stapelförmige Anordnung der Makrozyklen [140]. Abb. 6.4 zeigt eine schematische Darstellung der Orientierungsmöglichkeiten der Phthalocyanine in lackgeschleuderten Schichten.



**Abbildung 6.4:** Anordnungsmöglichkeiten von Phthalocyaninen in lackgeschleuderten Schichten, entnommen aus [140]. (a) edge to edge, (b) columnar, (c) fischgrätenartig und (d) isoliert.

### 6.3.1 Eigenschaften und Verwendung

Phthalocyanine zeichnen sich besonders durch ihre hohe chemische und thermische Stabilität aus. So läßt sich reines Kupferphthalocyanin bis ca.  $500^{\circ}\text{C}$  unzersetzt sublimieren. Es wird weder von siedender Salzsäure noch von Laugen angegriffen [141]. Aufgrund der Mesomerie des Bindungssystems weisen Phthalocyanine einen intensiven Farbton auf und werden als Pigment-, Mineral-, Druckfarben und in der Textilindustrie eingesetzt [142,143]. Einige Kuper- und Nickel-Phthalocyanine, die meist am Benzolkern chloriert sind, können direkt an eine Faser gebunden und in der Textilfärberei verwendet werden [144]. Durch ihre Redox-, sowie photoresistive und dunkelresistive Eigenschaften gewinnt ihre Anwendung in technischen Bereichen immer mehr an Bedeutung [145]. Zu nennen ist hier die Verwendung als nicht leitende Ladungsträger in Fotokopierern, als Speicherschicht in beschreibbaren Compact Disks oder als photoresistives Material. Ein neues Anwendungsgebiet stellt hierbei die Sensorik dar. Die stapelförmige Anordnung der Phthalocyanin Moleküle ermöglicht eine Intercalation von Molekülen zwischen zwei Phthalocyanineinheiten. So ist es möglich, geringste Spuren des eingelagerten Moleküls sensorisch nachzuweisen. Eine genauere Strukturuntersuchung dessen wird in Kapitel 7.1 auf S. 146 vorgestellt.

### 6.3.2 Beeinflussung des Löslichkeitsverhaltens

In unsubstituierten Phthalocyaninkomplexen kommt es zu starken intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen. Dies wiederum führt zu einer sehr schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Einführung axialer, peripherer Substituenten bedingt eine Störung der  $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen den Metallzyklen und somit eine verbesserte Solvataion in organischen Lösungsmitteln [129, 146, 147]. Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Löslichkeit von Phthalocyaninen ergibt sich aus der Einführung peripherer, voluminöser Gruppen [148]. Dadurch wird der Abstand der einzelnen Phthalocyaninmoleküle vergrößert und somit die Solvataion beträchtlich erleichtert.

Tetrasubstituierte Phthalocyanine mit Alkyl- und Alkoxygruppen sind sehr gut in Chloroform, Dichlormethan, Toluol, n-Hexan oder Tetrahydrofuran löslich. Werden ausschließlich Carboxy-, Amino- oder Sulfongruppen als periphere Substituenten in das Ringsystem eingeführt, wird eine gute Löslichkeit mit polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, Aceton oder auch Wasser erzielt.

Im Falle der oktasubstituierten Phthalocyanine induzieren Substituenten, wie z.B. Alkoxygruppen [149] zusätzliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und gewährleisten dadurch eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Eine weitere Erhöhung der Löslichkeit kann durch verzweigte Substituenten erzielt werden [150]. Im Vergleich mit den 2,3-oktasubstituierten Verbindungen weisen oktasubstituierte Phthalocyanine in Position 1,4 eine größere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf. Der Grund dafür ist ein

Herausdrehen der Substituenten aus der Ringebene [151].

Der Ordnungsgrad im Festkörper von tetrasubstituierte Phthalocyaninen ist aufgrund der unterschiedlichen Molekülsymmetrien deutlich geringer als der von oktasubstituierten Phthalocyaninen. Daraus resultiert im allgemeinen eine bessere Löslichkeit der tetrasubstituierten- im Vergleich zur oktasubstituierten Spezies in organischen Lösungsmitteln.

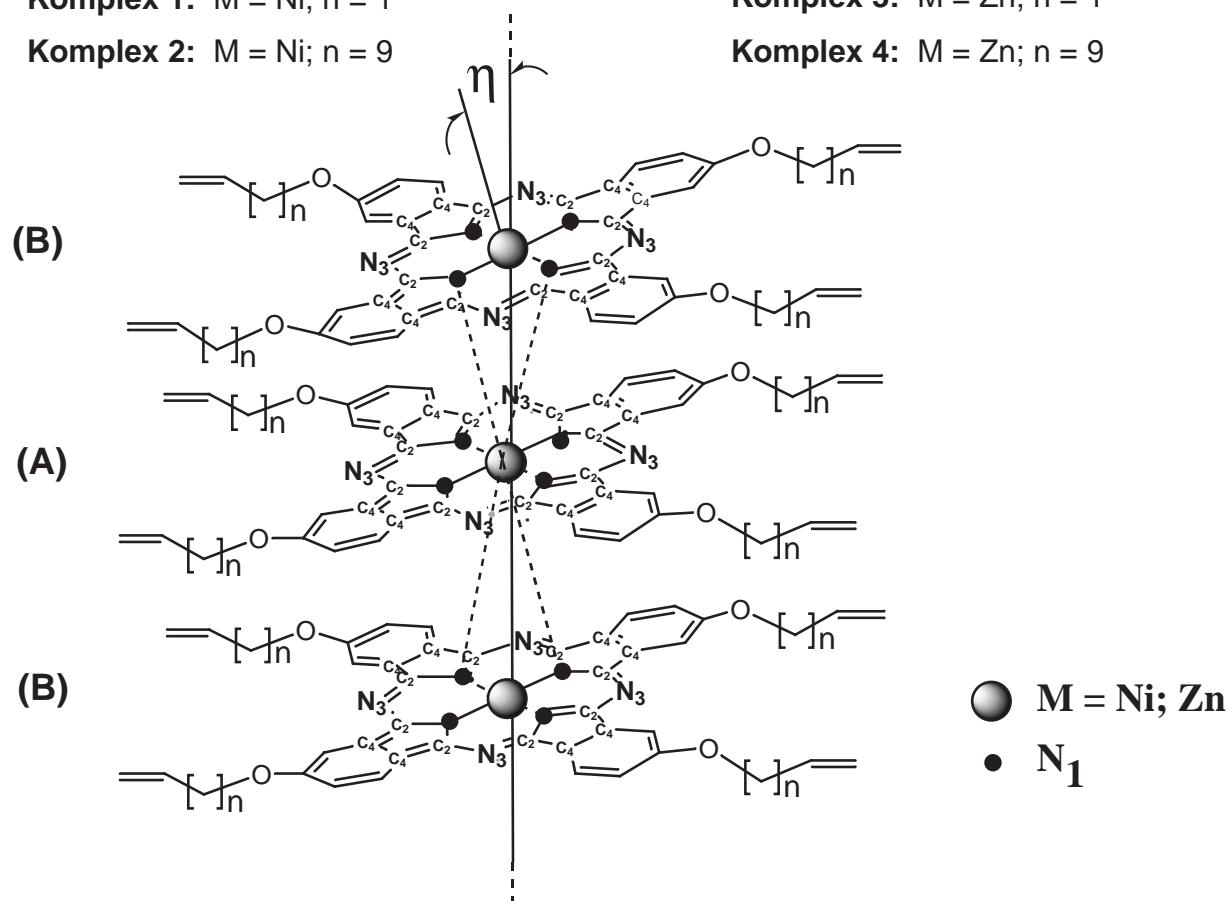
### 6.3.3 Strukturuntersuchungen monomerer Phthalocyanine

Unsubstituierte Phthalocyanine sind aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Aus diesem Grund kommen für die Charakterisierung solcher Verbindungen nur Festkörpermethode in Frage. Die meisten Phthalocyanine können durch Einführung peripherer Gruppen nicht mehr kristallisieren und sind daher ausschließlich in amorpher Form oder als feinkristallines Pulver erhältlich. Somit scheidet eine Strukturuntersuchung über die konventionelle Röntgenstrukturanalyse in diesem Fall aus. Die EXAFS-Spektroskopie ermöglicht eine zerstörungsfreie Untersuchung solcher amorpher Proben und liefert Informationen über die Art, Anzahl und Atomabstände der Nachbaratome in der unmittelbaren Umgebung des Metallzentrums [152, 153].

#### 6.3.3.1 Einfluss peripherer Gruppen auf den Metallzentren-Nahordnungsbereich

Die Struktur von Phthalocyaninen ist bekannt. Für gewöhnlich sind die einzelnen Phthalocyaninmakrozyklen stapelförmig angeordnet. Hierbei kann zusätzlich eine Verkipfung der Phthalocyaninmoleküle gegen die Molekülzentrenachse auftreten (s. Abschnitt 6.3 auf S. 61). Die folgenden EXAFS-Strukturuntersuchungen von tetrasubstituierten Phthalocyaninen der Metallzentren Ni und Zn sollen Aufschluss über den Einfluss der Metallzentrenart auf den Nahordnungsbereich um das Metallzentrum geben. Des Weiteren soll geklärt werden, welchen Einfluss die Variation der Kettenlänge  $n$  der peripheren Alkenoxygruppen auf den Verkipfungswinkel der einzelnen Phthalocyaninmoleküle gegen die Molekülzentrenachse hat. Die Alkenoxygruppen stellen eine funktionalisierte Endgruppe für die Anbindung an einen Träger (Polysiloxanmatrix) dar. In der Stationär- bzw. *Interphase* bilden sie die Verknüpfungsstelle zwischen Organometallkomplex und Träger, auch bekannt unter der Bezeichnung *Spacer*.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Strukturuntersuchung beider Phthalocyaninsysteme soll hierzu die benötigten Informationen liefern. Abb. 6.5 zeigt ein erwartetes Strukturmodell des Ni- und Zn-Phthalocyanin-Systems mit der Kettenlänge 1 und 9 der Alkenoxygruppen mit dem Verkipfungswinkel  $\eta$ .

**Ni - Phthalocyanin - System****Zn - Phthalocyanin - System****Komplex 1:** M = Ni; n = 1**Komplex 3:** M = Zn; n = 1**Komplex 2:** M = Ni; n = 9**Komplex 4:** M = Zn; n = 9

**Abbildung 6.5:** Strukturmodell eines mit Alkenoxygruppen tetrasubstituierten Ni- und Zn-Phthalocyanin-Systems. Der zentrale Makrozyklus (A) ist von zwei weiteren Makrozyklen (B) umgeben. Variiert wird die Kettenlänge  $n$  mit  $n = 1, 9$ . Jedes der Phthalocyaninmoleküle ist um den Verkippungswinkel  $\eta$  gegen die Molekülzentren- bzw. Stapelachse gekippt.

Für die EXAFS-Simulationen wurde angenommen, dass das Phthalocyaningerüst starr vorliegt und nicht durch das Metallzentrum deformiert wird. Eine Verkippung der Phthalocyanin-Makrozyklen liegt nur dann vor, wenn je vier äquivalente Stickstoffatome ( $N_1$  und  $N_3$ ) sowie jeweils acht äquivalente Kohlenstoffatome ( $C_2$  und  $C_4$ ), die von benachbarten Makrozyklen (B) stammen, als Ergebnis der EXAFS-Auswertung erhalten werden. Sind die Moleküle nicht verkippert, sollten dementsprechend die doppelten Werte dieser Koordinationszahlen mit einer EXAFS-Anpassung gefunden werden. Die intramolekularen Koordinationszahlen für den Phthalocyaninmakrozyklus (A) wurden für die EXAFS-Simulationen auf bekannte Werte des Strukturmodelles in Abb. 6.5 gesetzt und während der Anpassung festgehalten. Alle Koordinationszahlen der Atome der benachbarten Makrozyklen (B) wurden iteriert. Die hier untersuchten Systeme (Komplexe 1-4) dienen

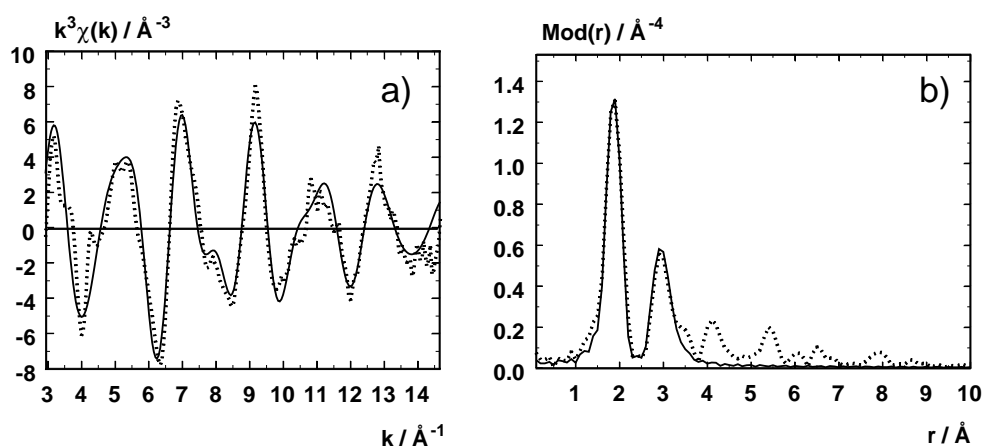


gleichzeitig als Modellverbindungen für die Stationär- bzw. *Interphase* und wurden am Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen durch B. Görlach bereitgestellt und synthetisiert [122].

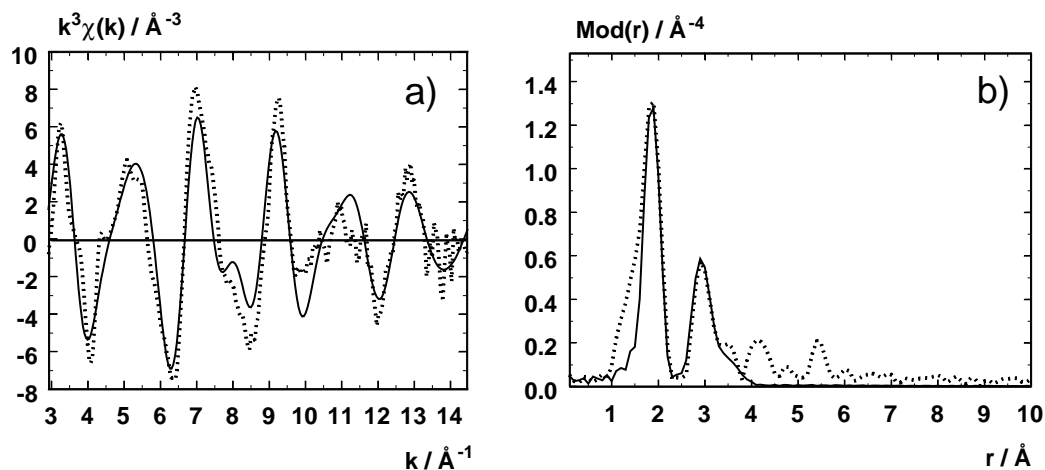
Alle EXAFS-Untersuchungen der Komplexe 1-4 wurden in Hamburg am HASYLAB am Meßplatz X1.1 in Transmission bei Raumtemperatur an der Ni-K-Kante mit 8333 eV und an der Zn-K-Kante mit 9659 eV durchgeführt. Hierzu wurde ein Si(311)-Doppelkristallmonochromator verwendet. Die Intensitäten wurden mit Ionisationskammern gemessen. Eine Kalibrierung der Energie erfolgte mittels einer Metallfolie des jeweiligen Elementabsorbers als Referenz zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer. Die erste Ionenkammer wurde im Falle der Ni-Phthalocyanine mit Stickstoff geflutet und die zweite Ionenkammer kontinuierlich mit Argon gespült. Für die Proben der Zn-Phthalocyanine ist das Gas in der ersten Kammer gegen eine Mischung aus 45% Stickstoff und 55% Argon ausgetauscht worden. Die reinen und amorphen Feststoffe der Komplexe 1-4 wurden mit Polyethylen zu einer Tablette gepresst.

### 6.3.3.2 EXAFS-Ergebnisse: Monomere Ni-Phthalocyanine

Für den Komplex 1 und Komplex 2 in Abb. 6.5 auf S. 66 mit den Alkyl-Kettenlängen  $n = 1, 9$  sind in den Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen in Abb. 6.6b und 6.7b mehrere Schalen deutlich sichtbar. Der Phthalocyaninmakrozyklus (A) läßt sich in beiden Fällen am besten durch vier Schalen beschreiben.

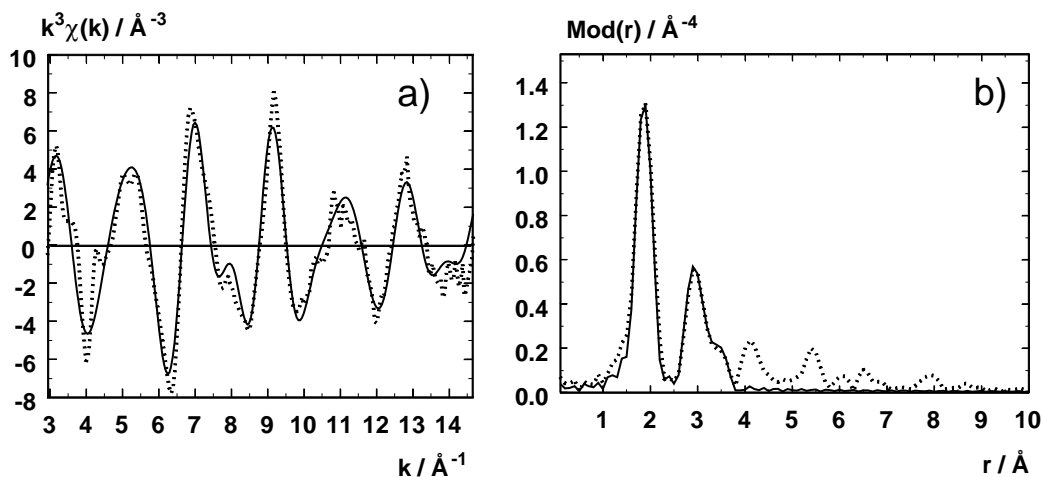


**Abbildung 6.6:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 1. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.



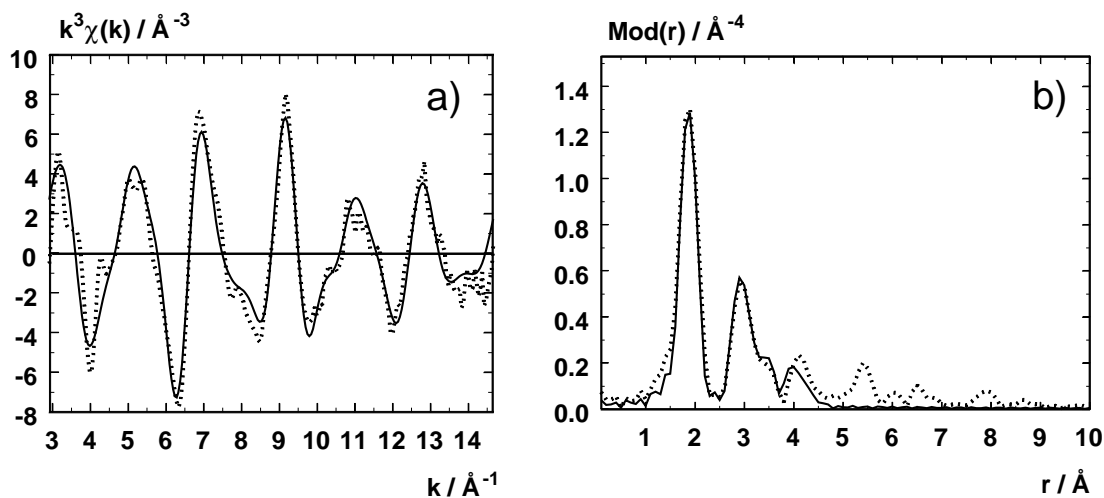
**Abbildung 6.7:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Ni-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 2. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.

Für eine vollständige Beschreibung des Phthalocyaninmakrozyklus (A) ohne periphere Substituenten sind insgesamt sechs Schalen notwendig, bestehend aus zwei unterschiedlichen Stickstoffschalen (K 4) und vier unterschiedlichen Kohlenstoffschalen (K 8). Jedoch befinden sich zwei Kohlenstoffschalen der äußeren Koordinationssphären in einer für die EXAFS-Methode zu großen Entfernung vom Zentralatom. Eine Anpassung von je zwei unterschiedlichen Stickstoffschalen (K 4) und Kohlenstoffschalen (K 8) führt insgesamt zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen und zu einer ausreichenden Strukturbeschreibung des Ni-Phthalocyaninmakrozyklus (A). Bei Hinzunahme einer weiteren Stickstoffschale für Komplex 1, verbessert sich der R-Faktor um weitere 5.1 %. Im Vergleich der Fouriertransformierten in Abb. 6.6 und 6.8 ist diese Zunahme deutlich zu erkennen. Eine Iteration der Koordinationszahl für diese Stickstoffschale lieferte einen Wert von 4.4 bei einem Atomabstand von 3.33 Å. Da der Phthalocyaninmakrozyklus selbst keine weiteren Stickstoffrückstreuer mehr enthält, ist anzunehmen, dass diese Stickstoffschale benachbarten Makrozyklen zuzuordnen ist. Bei einer Koordinationszahl von 8 für eine Stickstoffschale eines Nachbarmoleküls liegt laut dem Strukturmodell in Abb. 6.5 auf S. 66 keine Verkippung der Phthalocyanin Moleküle gegen die Molekülzentrenachse vor. Der aus der EXAFS-Auswertung ermittelte Wert von 4.4 widerspricht aber dieser Tatsache und bestätigt somit eine Verkippung der Ni-Phthalocyaninmoleküle für Komplex 1.



**Abbildung 6.8:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Ni-K-}k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 1. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.

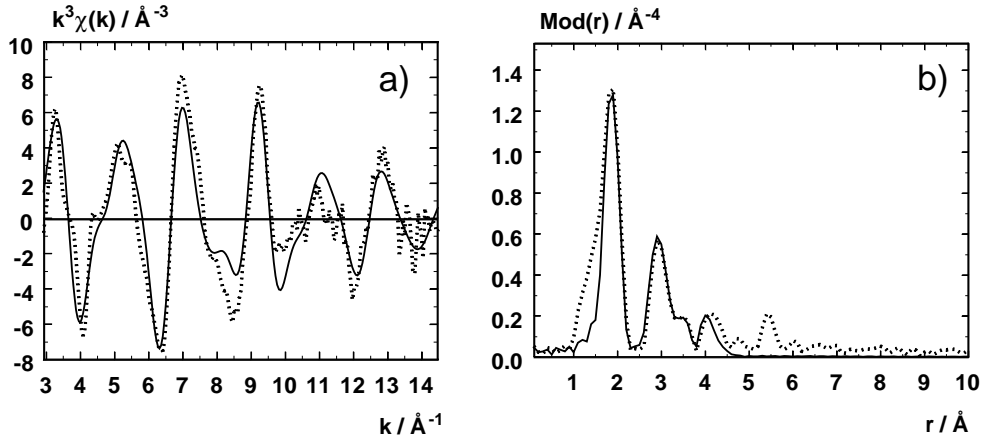
Zur Überprüfung dieses Resultates wurde noch eine weitere Nickelschale im Falle von Komplex 1 für die EXAFS-Berechnung herangezogen. Dies führte zu einer Verbesserung des R-Faktors um 8.4 % und einer iterierten Koordinationszahl von 2.2. In der Fouriertransformierten in Abb. 6.9b ist die Verbesserung des Fites bei ca.  $4.0 \text{\AA}$  zu erkennen. Dieses Ergebnis bestätigt eine stapelförmige Anordnung der einzelnen Phthalocyaninmoleküle.



**Abbildung 6.9:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Ni-K-}k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 1. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.

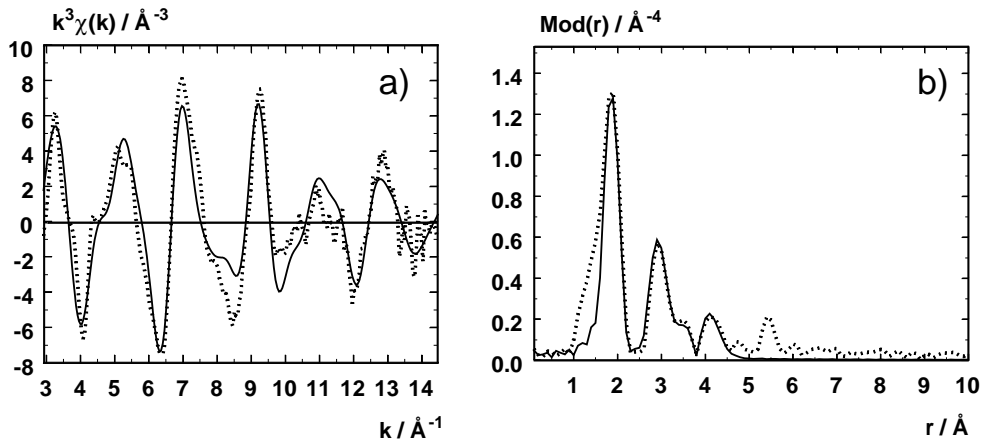
Eine Anpassung einer weiteren Stickstoffschale für Komplex 2 im selben Abstandsbereich wie für Komplex 1 führte zu einer deutlichen Verschlechterung des R-Faktors. Es ist anzunehmen, dass ein weiterer Stickstoffrückstreuer bei größerem Abstand zu finden ist.

Anstelle einer Stickstoffschale wurde zunächst eine Nickelschale angenommen. Dies führte ebenso zu einer Verbesserung der Anpassung um 7.9 % und bestätigt auch in diesem Fall eine stapelförmige Anordnung der einzelnen Phthalocyaninmoleküle. Ein Vergleich der beiden Fouriertransformierten der Abb. 6.7b und 6.10b zeigt eine Verbesserung des Fits im Bereich 4-5 Å. Wie erwartet konnte eine weitere Stickstoffschale im Fall von Komplex



**Abbildung 6.10:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 2. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.

2 erst für einen größeren Abstand im Bereich 4-5 Å mit einer Verbesserung des R-Faktors um 5.1 % gefunden werden (s. Abb. 6.11b).



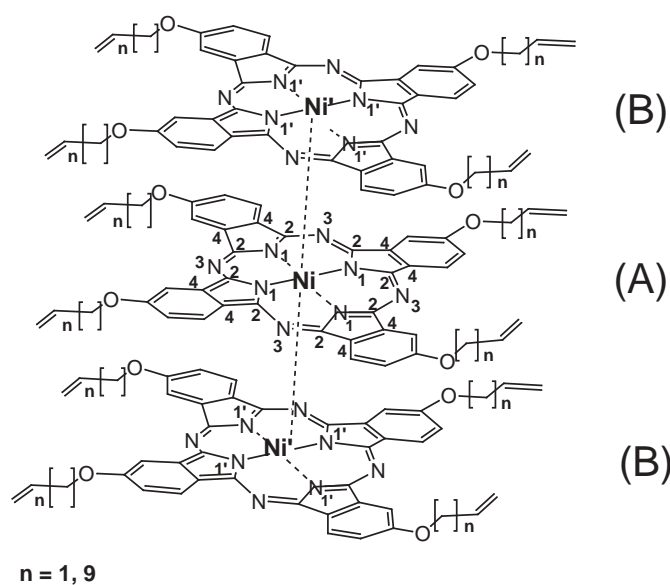
**Abbildung 6.11:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 2. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.

Die jeweilige Atomsorte, Koordinationszahl (K), der Atomabstand und der Debye-Waller ähnliche Faktor sind als Ergebnis für die Komplexe 1, 2 in der folgenden Tab. 6.2 zusammengefasst.

**Tabelle 6.2:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Ni-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der monomeren Ni-Phthalocyanine Komplexe 1, 2 (Kettenlängen  $n = 1, 9$ ) mit den  $k$ -Bereichen von 2.89 - 14.70 (Komplex 1 mit  $n=1$ ) und von 2.82 - 14.49 (Komplex 2 mit  $n=9$ ). Die  $\Delta E_0$  Verschiebung aus EXURV92 betrug 17.70 eV (Komplex 1) und 19.15 eV (Komplex 2). Der R-Faktor der gesamten Anpassung betrug 30.6 (Komplex 1) und 39.7 (Komplex 2).  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer		K		r[Å]		$\sigma$ [Å]	
		n=1	n=9	n=1	n=9	n=1	n=9
Ni - (N <sub>1</sub> )	(A)	4		1.89	1.89	0.059 ± 0.009	0.059 ± 0.009
Ni - (C <sub>2</sub> )	(A)	8		2.94	2.92	0.071 ± 0.014	0.077 ± 0.019
Ni - (N <sub>3</sub> )	(A)	4		3.18	3.25	0.067 ± 0.013	0.086 ± 0.017
Ni - (C <sub>4</sub> )	(A)	8		3.65	3.71	0.122 ± 0.024	0.122 ± 0.025
Ni - (Ni')	(B)	2.2 ± 0.5	2.3 ± 0.5	3.91	3.94	0.094 ± 0.009	0.095 ± 0.009
Ni - (N <sub>1</sub> ')	(B)	4.4 ± 0.7	4.4 ± 1.1	3.33	4.21	0.074 ± 0.011	0.083 ± 0.013

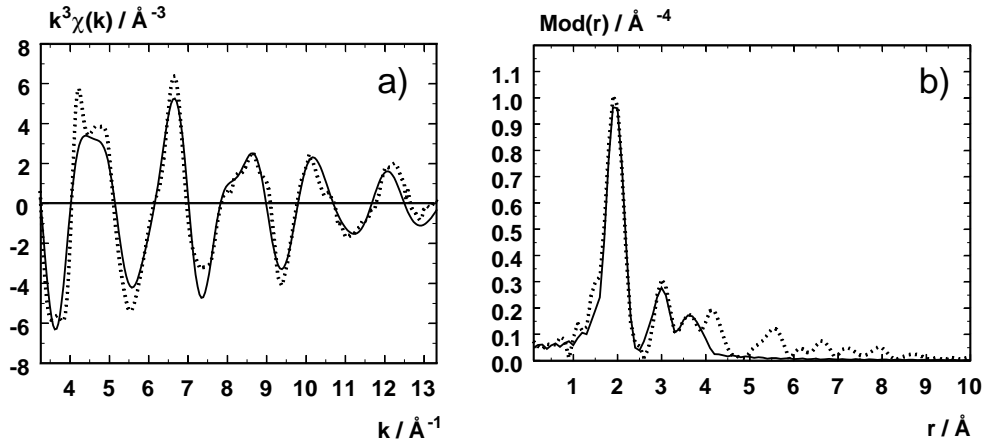
Der Strukturvorschlag für die Ni-Komplexe 1, 2, der aus den EXAFS-Ergebnissen in Tab. 6.2 abgeleitet wurde, ist in folgender Abbildung wiedergegeben.



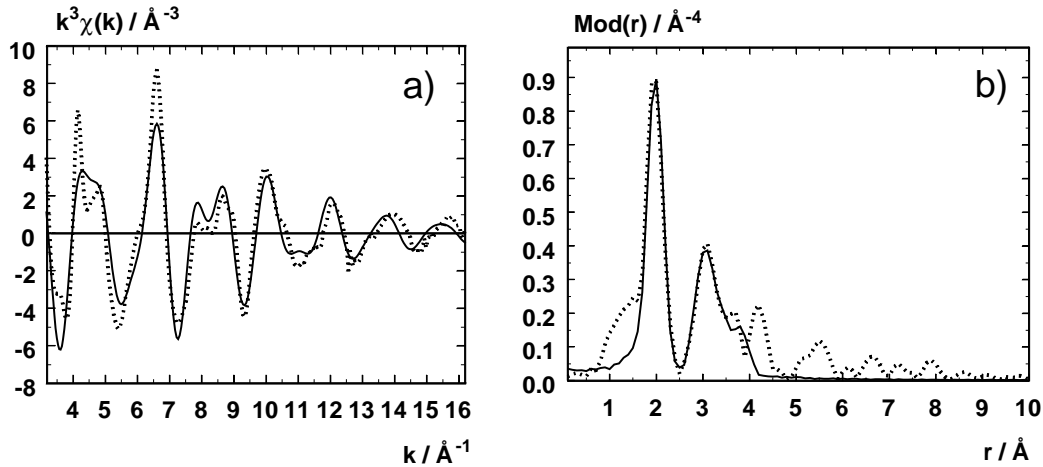
**Abbildung 6.12:** Aus den Strukturdaten in Tab. 6.2 ermittelte Struktur der monomeren Ni-Phthalocyanine (Komplex 1, 2) mit den Alkylkettenlängen  $n = 1, 9$ .

### 6.3.3.3 EXAFS-Ergebnisse: Monomere Zn-Phthalocyanine

Die EXAFS-Funktionen in Abb. 6.13 und 6.14 der beiden monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexe 3, 4 wurden analog, wie bei den Ni-Phthalocyaninen, durch vier Schalen angepasst.



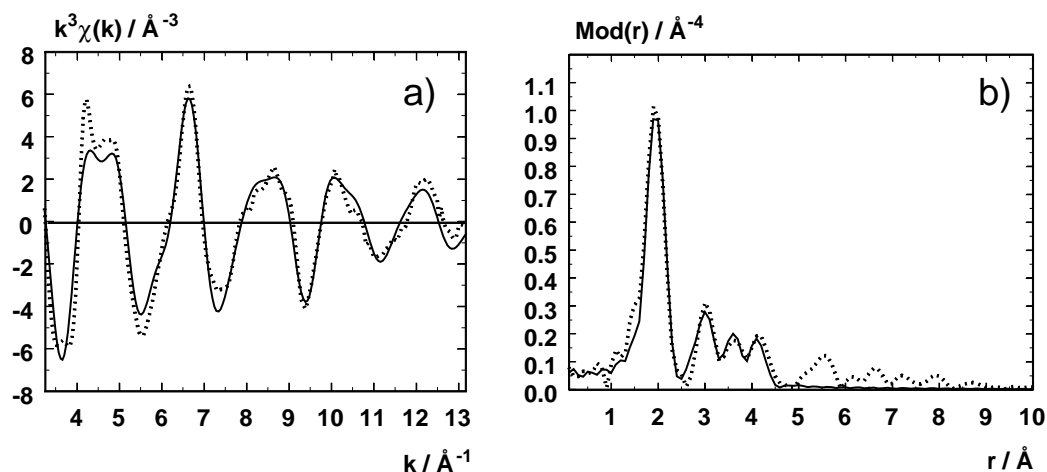
**Abbildung 6.13:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 3. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.



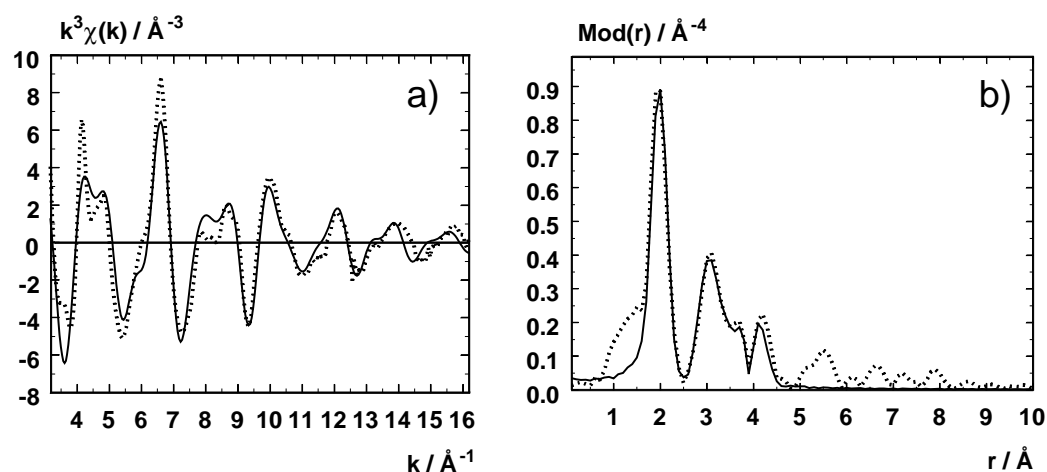
**Abbildung 6.14:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 4. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.

Die beste Beschreibung des Phthalocyaningrundgerüsts gelang auch in diesem Fall mit je zwei unterschiedlichen Stickstoffschalen (K 4) und Kohlenstoffschalen (K 8). Die experimentellen und angepassten Funktionen zeigen eine gute Übereinstimmung.

Um nun eine columnare Anordnung der Zn-Phthalocyaninmakrozyklen zu überprüfen, wurde zunächst eine weitere Zinkschale für Komplex 3 und Komplex 4 angepasst. Der R-Faktor verbesserte sich dadurch um weitere 7.4 % für Komplex 3 und 11.3 % für Komplex 4. Die Koordinationszahlen wurden iteriert. Die hierbei erhaltene Koordinationszahl von 2.1 für Komplex 3 bei einem Atomabstand von 3.94 Å und 3.95 Å für Komplex 4 bestätigt eine Anordnung der monomeren Zn-Phthalocyanine in Stapeln entlang der Molekülzentrachse.



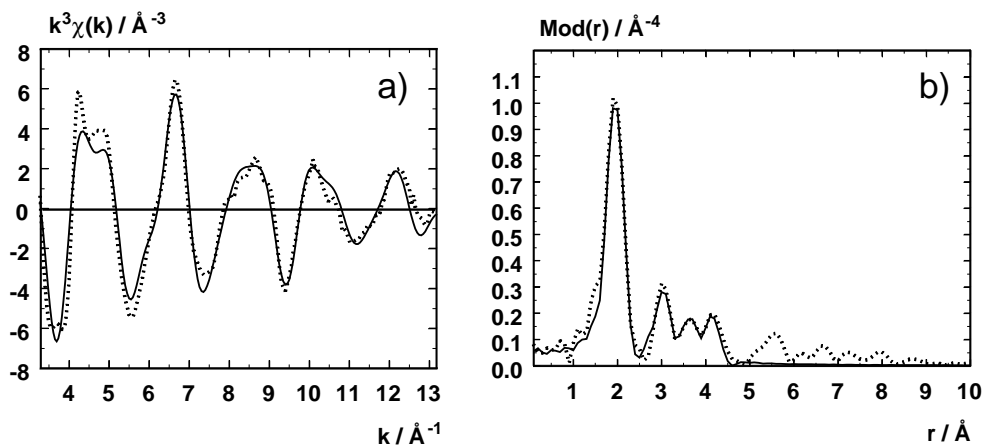
**Abbildung 6.15:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 3. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.



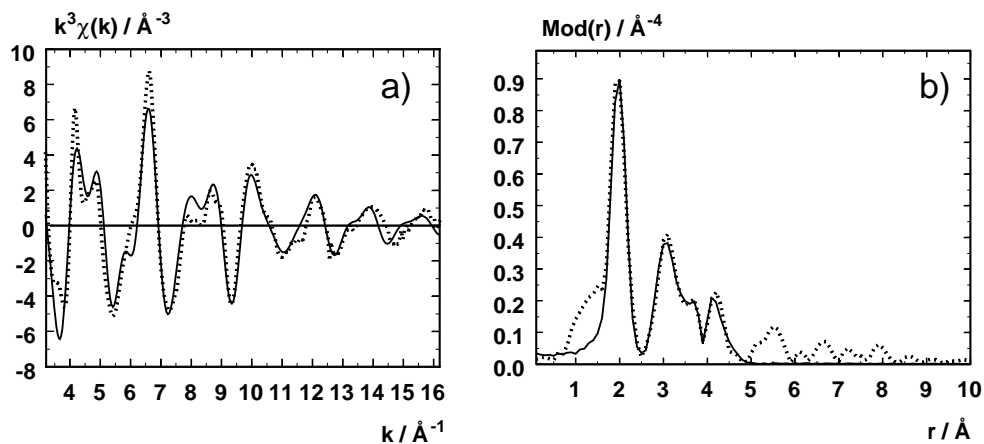
**Abbildung 6.16:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 4. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.

Der kürzeste Atomabstand, ausgehend vom Metallzentrum zu einem benachbarten Phthalocyaninmolekül wird nach dem Strukturmodell in Abb. 6.5 auf S. 66 durch eine Stickstoffschale beschreiben.

Eine Anpassung der EXAFS-Funktionen in den Abb. 6.17 und 6.18 mit einer weiteren Stickstoffschale führte zu einer Verbesserung des R-Faktors um 4.9 % für Komplex 3 und 6,3 % für Komplex 4. Die Iteration der Koordinationszahlen ergab einen Wert von 4.4 für Komplex 3 bei einem Atomabstand von 3.56 Å und 8,4 bei 4.42 Å für Komplex 4. Nach diesem Ergebnis zufolge sind die Phthalocyaninmoleküle des Komplexes 3 gegen die Hauptachse geneigt. Für Komplex 4 kann dies nicht mehr zutreffen, da eine gefundene Koordinationszahl von 8 einer verkipfungsfreien Anordnung entspricht.



**Abbildung 6.17:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 3. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.



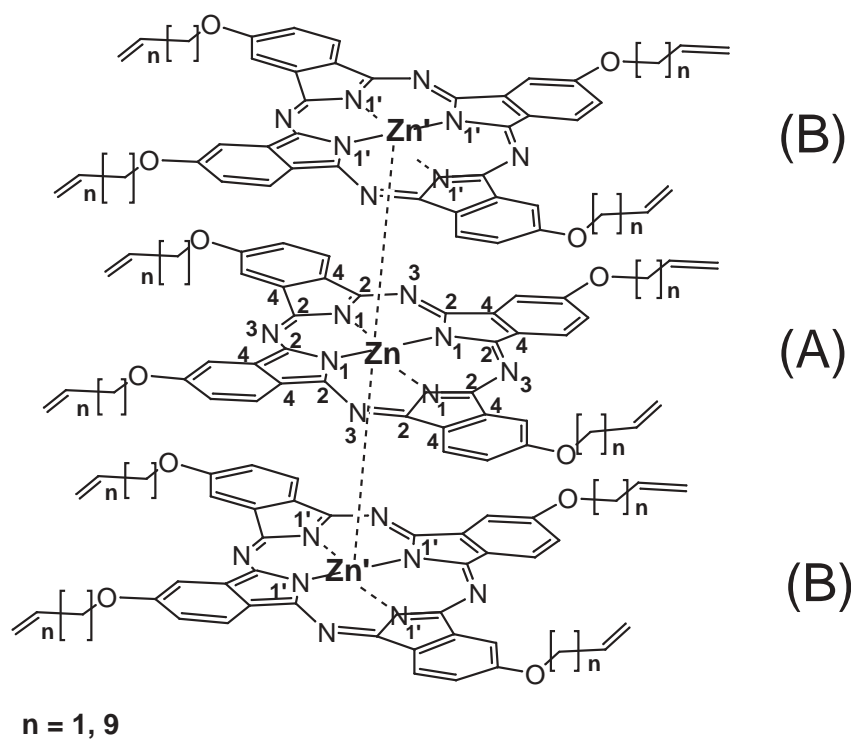
**Abbildung 6.18:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 4. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.



Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungen der monomeren Zn-Phthalocyanine ist folgender Tab. 6.3 zu entnehmen.

**Tabelle 6.3:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexe 3, 4 (Kettenlängen  $n = 1, 9$ ) mit den  $k$ -Bereichen von 3.20 - 13.20 (Komplex 3 mit  $n=1$ ) und von 3.16 - 16.24 (Komplex 4 mit  $n=9$ ). Die  $\Delta E_0$  Verschiebung aus EXURV92 betrug 14.15 eV (Komplex 3) und 20.40 eV (Komplex 4). Der R-Faktor der gesamten Anpassung betrug 23.7 (Komplex 3) und 36.6 (Komplex 4).  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	K		r[Å]		$\sigma$ [Å]	
	n=1	n=9	n=1	n=9	n=1	n=9
Zn - (N <sub>1</sub> ) (A)	4		1.98	1.99	0.071 ± 0.011	0.067 ± 0.013
Zn - (C <sub>2</sub> ) (A)	8		2.99	2.99	0.122 ± 0.025	0.095 ± 0.010
Zn - (N <sub>3</sub> ) (A)	4		3.31	3.32	0.074 ± 0.012	0.071 ± 0.011
Zn - (C <sub>4</sub> ) (A)	8		3.78	3.78	0.097 ± 0.025	0.084 ± 0.021
Zn-(Zn') (B)	2.1 ± 0.5		3.94	3.95	0.094 ± 0.009	0.095 ± 0.009
Zn - (N <sub>1'</sub> ) (B)	4.4 ± 0.7	8.4 ± 2.1	3.56	4.42	0.107 ± 0.027	0.122 ± 0.024



**Abbildung 6.19:** Aus den Strukturdaten in Tab. 6.3 ermittelte Struktur der monomeren Zn-Phthalocyanine (Komplex 3, 4) mit den Alkylkettenlängen  $n = 1, 9$ .

### 6.3.4 Strukturuntersuchung von Zn-Phthalocyanin Stationär- und *Interphasen*

Als Grundlage für die Synthese der hier untersuchten tetrasubstituierten Zn-Phthalocyanin Stationärphase in Abb. 6.20, diente der monomere, tetrasubstituierte Zn-Phthalocyanin Komplex 3 mit einer Alkylkettenlänge der Alkenoxysubstituenten von  $n = 1$  aus Abschnitt 6.3.3.3. Der monomere Zn-Phthalocyanin Komplex 3 wurde einem Sol-Gel Prozess unter Bildung des Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplexes 5 unterzogen. Das Trägermaterial in Form einer Polysiloxanmatrix liegt hierbei im Überschuss vor und stellt somit eine entscheidende Einflussgröße im Hinblick auf den Nahordnungsbereich um das Metallzentrum dar.

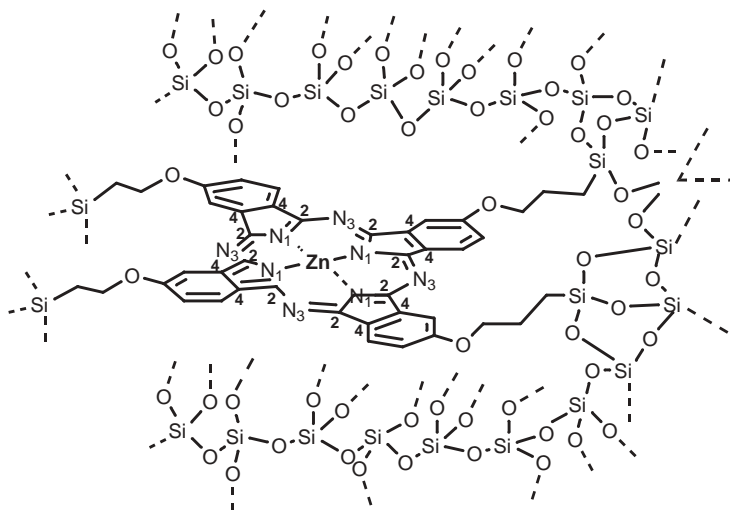


Abbildung 6.20: Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplex 5.

Beim Übergang des Stationärphasen-Systems zur sogenannten *Interphase* findet eine Quellung des Stationärphasen-Komplexes in einem geeigneten Lösungsmittel statt. Es kommt zu einer Durchdringung beider Komponenten auf molekularer Ebene (s. Abb. 6.21). Entscheidend ist auch an dieser Stelle, inwieweit sich der lokale Bereich um das Metallzentrum ändert. Um diese Einflussgröße charakterisieren zu können, wurde der Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplex 5 mit Methanol behandelt, wobei eine Quellung des Komplexes unter Bildung der Zn-Phthalocyanin *Interphase* einsetzte.

Das Schema in der folgenden Abb. 6.22 gibt den Syntheseweg, ausgehend vom Monomerkomplex bis hin zur Stationärphase, wieder. Die Synthese basiert auf der Einführung von Spacergruppen und der darauffolgenden Anbindung an die Polysiloxanmatrix (Träger). Der Stationärphasen Komplex 5 wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen, durch B. Görlach synthetisiert und bereitgestellt [122].

Im nachfolgenden Abschnitt soll die Auswertung der EXAFS-Ergebnisse Klarheit über den Einfluss des Trägermaterials (Polysiloxanmatrix) in der Stationärphase und des Lö-

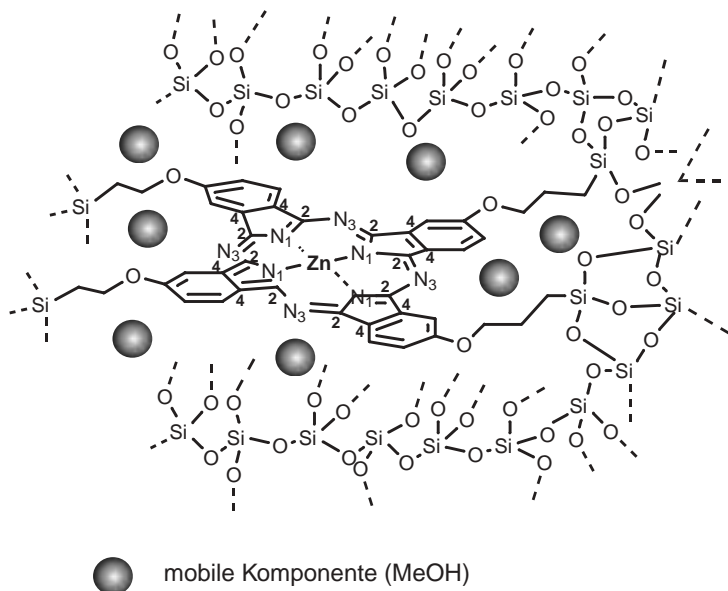
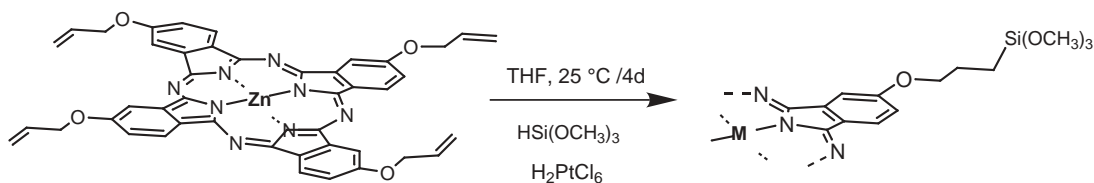


Abbildung 6.21: Zn-Phthalocyanin Interphasen Komplex 6 in MeOH.

### Einführung von funktionellen Spacer- Gruppen:



### Anbindung an die Polysiloxanmatrix:

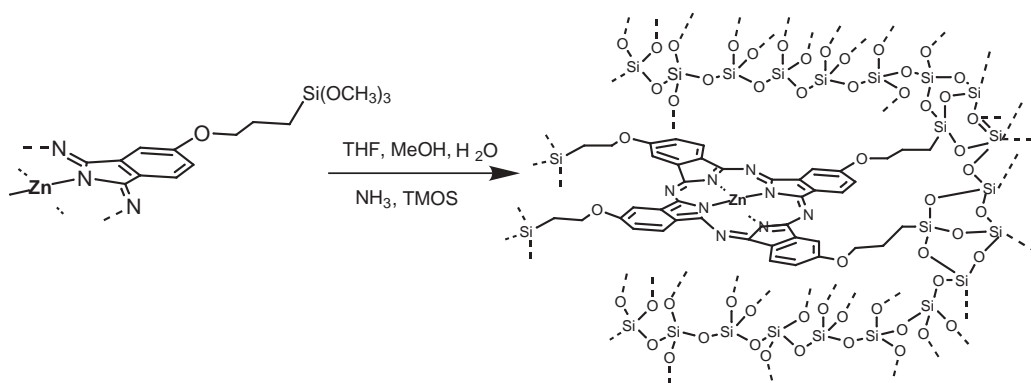
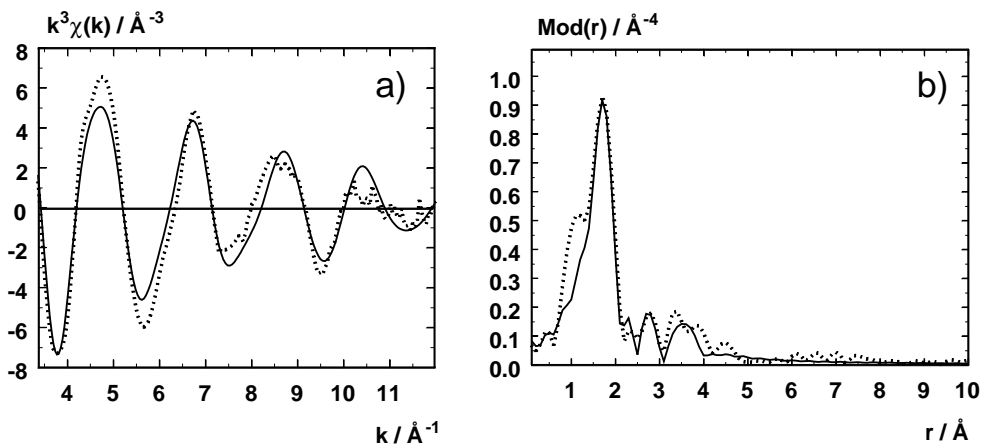


Abbildung 6.22: Syntheseweg des Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplexes 5.

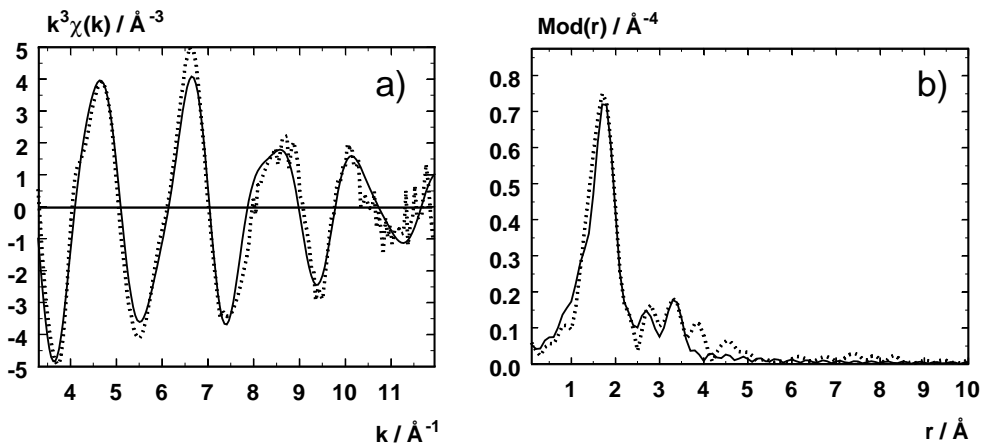
sungsmittels in der *Interphase* auf die lokale Umgebung um das Metallzentrum schaffen.

### 6.3.4.1 EXAFS-Ergebnisse: Trägerfixierte Zn-Phthalocyanine

Da es sich bei der Zn-Phthalocyanin Stationär (Komplex 5)- bzw. *Interphase* (Komplex 6) um dasselbe PhthalocyaninGrundgerüst wie für den monomeren Zn-Phthalocyanin Komplex 3 handelt, erfolgte eine Anpassung der EXAFS-Funktionen in Abb. 6.23, 6.24 analog mit vier Schalen, bestehend aus je zwei unterschiedlichen Stickstoffschalen (K 4) und Kohlenstoffschalen (K 8). Die experimentellen und angepassten Funktionen zeigen eine gute Übereinstimmung.



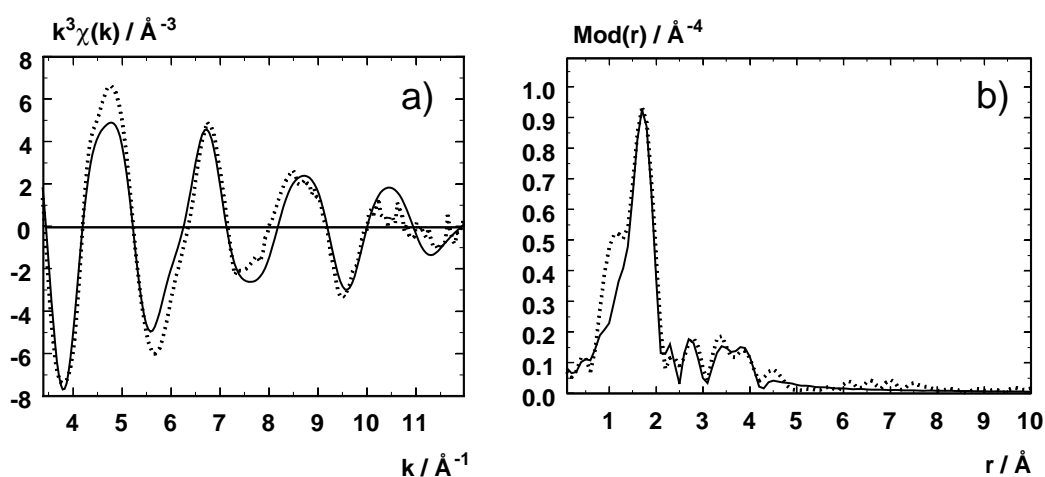
**Abbildung 6.23:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Stationärphasen Komplexes 5. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.



**Abbildung 6.24:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Interphasen Komplexes 6. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.

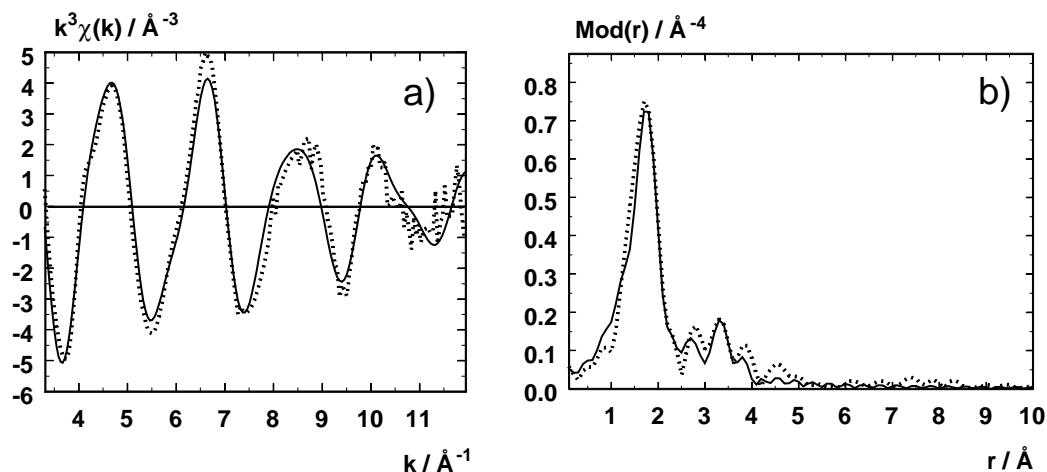
Der im Sol-Gel Verfahren hergestellte Stationärphasen-Komplex ist von einem Polysiloxannetzwerk umgeben. Ein interessanter Aspekt hierbei ist, inwieweit eine columnare Anordnung der einzelnen Phthalocyaninmoleküle durch die Anbindung an eine Trägermatrix erhalten bleibt. Eine columnare Anordnung kann nur beim Nachweis von zwei weiteren Zinkrückstreuern angenommen werden.

Durch die Anpassung einer weiteren Zinkschale für den Stationärphasen Komplex 5 konnte der R-Faktor um 5.6 % verbessert werden. Abb. 6.25 verdeutlicht diese Zunahme in der Fouriertransformierten b) der EXAFS-Funktion a). Hierbei wurden die Koordinationszahlen iteriert und zwei äquivalente Zn(A)-Zn(B) Atomabstände von 3.85 Å zu je zwei benachbarten Makrozyklen gefunden. Somit bleibt in diesem Fall eine columnare Anordnung der Phthalocyaninmoleküle bestehen.



**Abbildung 6.25:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K \cdot k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 5. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.

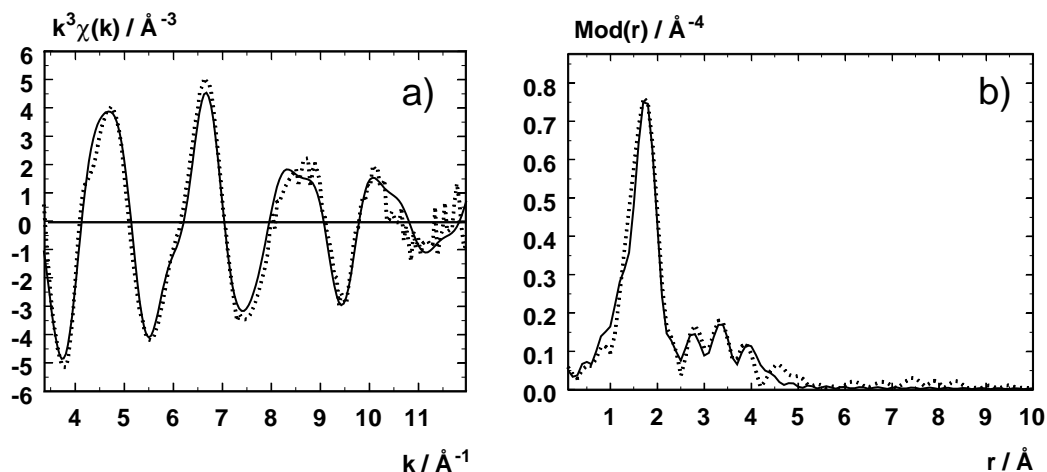
Bei Hinzugabe des Lösungsmittels Methanol zu der Stationärphase sind innerhalb der entstanden *Interphase* (Komplex 6) weitere Änderungen im Nahordnungsbereich um das Metallzentrum zu erwarten. Auch hier konnte die Annahme einer stapelförmigen Anordnung der einzelnen Makrozyklen durch eine zusätzliche Zn-Schale mit zwei äquivalenten Zn(A)-Zn(B) Atomabständen von 3.93 Å zu zwei benachbarten Phthalocyaninmolekülen bestätigt werden. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung des R-Faktors um 8.5 % (s. Abb. 6.26).



**Abbildung 6.26:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 6. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomshalen.

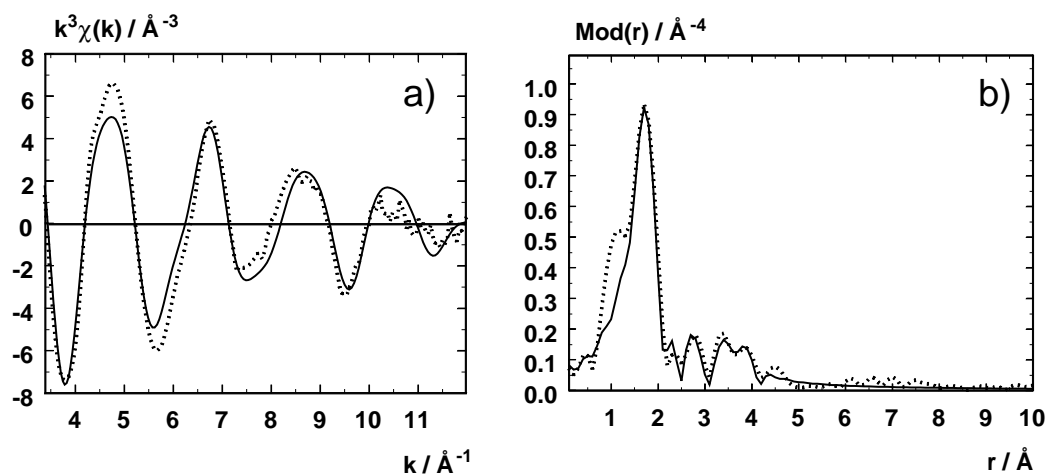
Da dieselbe Alkylkettenlänge mit  $n = 1$  der Alkenoxysubstituenten und dadurch bedingt eine äquivalente Strukturbasis der Stationär- und *Interphase* wie im Falle des korrespondierenden Monomer-Komplexes 3 vorliegt, ist anzunehmen, dass der nächste Stickstoffrückstreuer zu einem benachbarten Phthalocyaninmolekül bei einem vergleichbaren  $Zn(A)-N_1(B)$  Atomabstand von  $3.56 \text{ \AA}$  zu finden ist.

Ein Atomabstand dieser Größenordnung konnte jedoch nur für die *Interphase* bei  $3.49 \text{ \AA}$  mit einer iterativ überprüften Koordinationszahl von 4.4 ermittelt werden. Der R-Faktor dieser Anpassung wurde hierdurch um deutliche  $8.2 \%$  verbessert (s. Abb. 6.27). Dies schließt eine vollkommen planare Anordnung der Makrozyklen nach dem Strukturmodell in Abschnitt 6.5 auf S. 66 aus und verdeutlicht, dass die einzelnen Phthalocyanine in einer verkippten Anordnung vorliegen müssen.



**Abbildung 6.27:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Zn-K-k}^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 6. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.

Eine Anpassung der Stationärphase mit demselben ermittelten  $\text{Zn(A)}-N_1(\text{B})$  Atomabstand wie für die *Interphase* führte zu einer deutlichen Verschlechterung des R-Faktors. Ein  $\text{Zn(A)}-N_1(\text{B})$  Atomabstand von  $3.96 \text{ Å}$  mit einer iterierten Koordinationszahl von  $4.4$  führte schließlich zu einer Verbesserung des R-Faktors um weitere  $5.3 \%$  (s. Abb. 6.28b.)

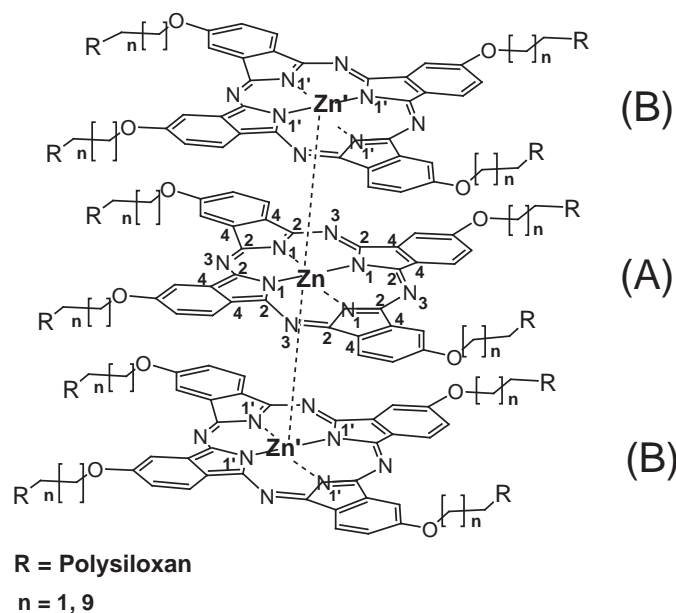


**Abbildung 6.28:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Zn-K-k}^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Komplex 5. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Anpassungen des Zn-Phthalocyanine Stationärphasen Komplexes 5 und des *Interphasen* Komplexes 6 ist folgender Tab. 6.4 zu entnehmen. Die daraus abgeleitete Struktur ist in Abb. 6.29 dargestellt.

**Tabelle 6.4:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der trägerfixierten Zn-Phthalocyanin Komplexe 5, 6 (Kettenlängen  $n = 1$ ) mit den  $k$ -Bereichen von 3.28 - 12.01 (Komplex 5) und von 3.30 - 12.01 (Komplex 6). Die  $\Delta E_0$  Verschiebung aus EXURV92 betrug 21.56 eV (Komplex 5) und 14.95 eV (Komplex 6). Der R-Faktor der gesamten Anpassung betrug 28.30 (Komplex 5) und 22.92 (Komplex 6).  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	K	r[Å]		$\sigma$ [Å]	
		Komplex 5	Komplex 6	Komplex 5	Komplex 6
$Zn - (N_1)$ (A)	4	1.95	1.98	$0.074 \pm 0.011$	$0.077 \pm 0.012$
$Zn - (C_2)$ (A)	8	2.67	3.03	$0.122 \pm 0.030$	$0.122 \pm 0.030$
$Zn - (N_3)$ (A)	4	2.89	3.29	$0.094 \pm 0.023$	$0.065 \pm 0.016$
$Zn - (C_4)$ (A)	8	3.71	3.75	$0.097 \pm 0.029$	$0.077 \pm 0.023$
Zn-(Zn')	$2.0 \pm 0.4$	3.85	3.93	$0.100 \pm 0.030$	$0.097 \pm 0.029$
$Zn - (N_{1'})$ (B)	$4.4 \pm 0.7$	3.96	3.49	$0.122 \pm 0.030$	$0.074 \pm 0.018$



**Abbildung 6.29:** Aus den Strukturdaten in Tab. 6.4 ermittelte Struktur des Stationärphasen-Komplexes 5 und des *Interphasen*-Komplexes 6 in MeOH.

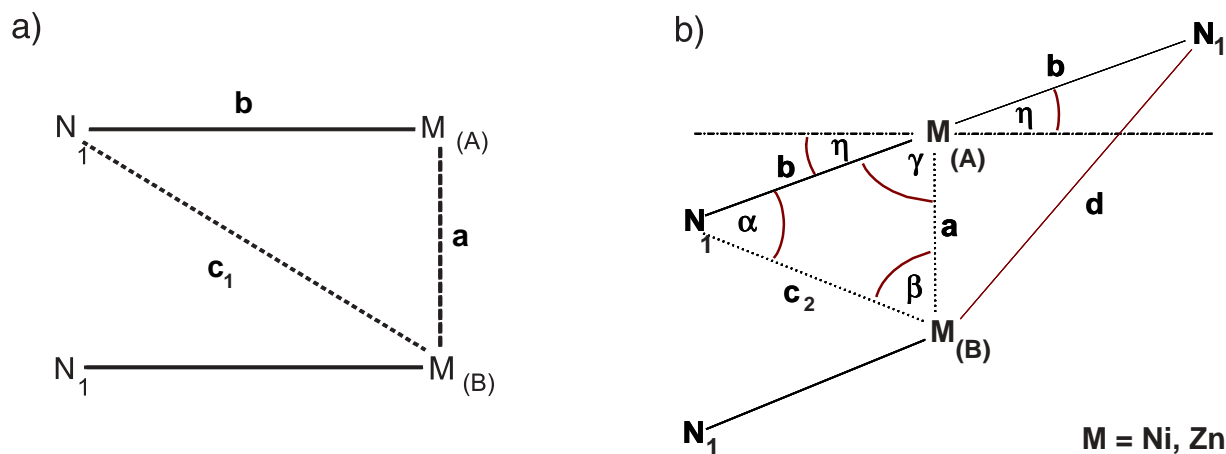


### 6.3.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Das PhthalocyaninGrundgerüst (A) läßt sich, wie die Ergebnisse in den Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4 für die Komplexe 1-6 zeigen durch je zwei unterschiedliche Stickstoff- und Kohlenstoffschalen beschreiben. Aus den Strukturdaten aller untersuchten Phthalocyanin Komplexe ist weiterhin zu entnehmen, dass das Metallzentrum des PhthalocyaninGrundgerüsts (A) von zwei weiteren Metallatomen (B) benachbarter Phthalocyaninmoleküle umgeben ist. Es konnten zwei äquivalente Metall-Metall Abstände von ca. 3.9 Å zu je zwei Nachbarmakrozyklen ermittelt werden. Es wurden keine anderen Metall-Metall Atomabstände gefunden. Daraus ist zu schließen, dass die einzelnen Phthalocyaninmakrozyklen in einer columnaren Anordnung entlang der Molekülzentrenhauptachse vorliegen (s. Abb. 6.5 auf S. 66).

Von kristallographischen Daten ist bekannt, dass der Metall-Stickstoff Atomabstand in planaren Systemen, wie z. B. Phthalocyanatomangan(tetracyanoethinid), 1.97 Å oder weniger beträgt [154, 155]. Die Zn-Stickstoffabstände der Komplexe 3-6 der ersten Koordinationssphäre sind aufgrund des größeren Atomradius des Zinkatoms im Vergleich zum Nickelatom etwas länger als die der Ni-Phthalocyanin Komplexe 1, 2. Die gefundenen Metall Stickstoffabstände der Zn-Phthalocyaninkomplexe 3-6 liegen mit ihren Fehlertoleranzen genau in dem Bereich für eine planare Ringstruktur. Ohne jegliche Kenntnis der Struktur würde man erwarten, dass beide Metallzentren in der Ebene des Phthalocyaninrings sitzen. Bei einer ebenen Anordnung der Phthalocyaninmakrozyklen müsste Vielfachstreuung auftreten. Da jedoch keine Anzeichen für Vielfachstreuung in den Berechnungen der Komplexe 1-6 auftreten, liegt die Vermutung nahe, dass die Metallatome Nickel und Zink nicht in der Ringebene sitzen oder der Ring selbst nicht planar ist oder beides zutrifft.

Wenn die Molekülzentrenachse die Flächennormale eines jeden Phthalocyaninrings bildet, liegt keine Verkipfung der Makrozyklen vor. Für diesen Fall ergibt sich aus theoretisch berechneten Atomabständen der Komplexe 1, 2 zu dem nächsten Stickstoffrückstreuer des Nachbarmoleküls (B) ein Ni(A)-N<sub>1</sub>(B)-Atomabstand von 4.3 Å und ein Zn(A)-N<sub>1</sub>(B)-Atomabstand von 4.4 Å für die Komplexe 3-6 (s. Abb. 6.30a). In der EXAFS-Simulation für diese Stickstoffsschale müssten dann insgesamt 8 äquivalente Zn(A)-N<sub>1</sub>(B)-Atomabstände gefunden werden. Diese Annahme wird nur durch den monomeren Zn-Phthalocyanin Komplex 4 mit einer Alkylkettenlänge von n = 9 erfüllt. Mit einer iterativ ermittelten Koordinationszahl von 8.4 bei einem Zn(A)-N<sub>1</sub>(B)-Atomabstand von 4.42 Å sollten die einzelnen Phthalocyaninmakrozyklen nur geringfügig gegen die Kristallachse verkippt sein. Unter Berücksichtigung eines nichtplanaren Strukturmodells für den Fall einer Verkipfung der Phthalocyaninmakrozyklen (s. Abb. 6.30b) konnte durch theoretische Berechnungen ein geringfügiger Verkipfungswinkel  $\eta$  von  $1.4 \pm 0.5^\circ$  für den monomeren Zn-Phthalocyaninkomplex bestätigt werden. Für den monomeren Ni-Phthalocyanin Komplex



Phthalocyanin Komplexe 1-4:  $a = 3.9 \text{ \AA}$  (Zn / Ni)  
 $b = 1.9 \text{ \AA}$  (Ni) /  $2.0 \text{ \AA}$  (Zn)  
 $c_1 = 4.3 \text{ \AA}$  (Ni) /  $4.4 \text{ \AA}$  (Zn)

**Abbildung 6.30:** a) Modell ohne Verkipfung der Molekülebenen gegen die Molekülzentrenachse ( $\eta = 0^\circ$ ). b) Nichtplanares Modell mit einer Verkipfung gegen die Hauptachse  $M(A)$ - $M(B)$  um den Winkel  $\eta$ .

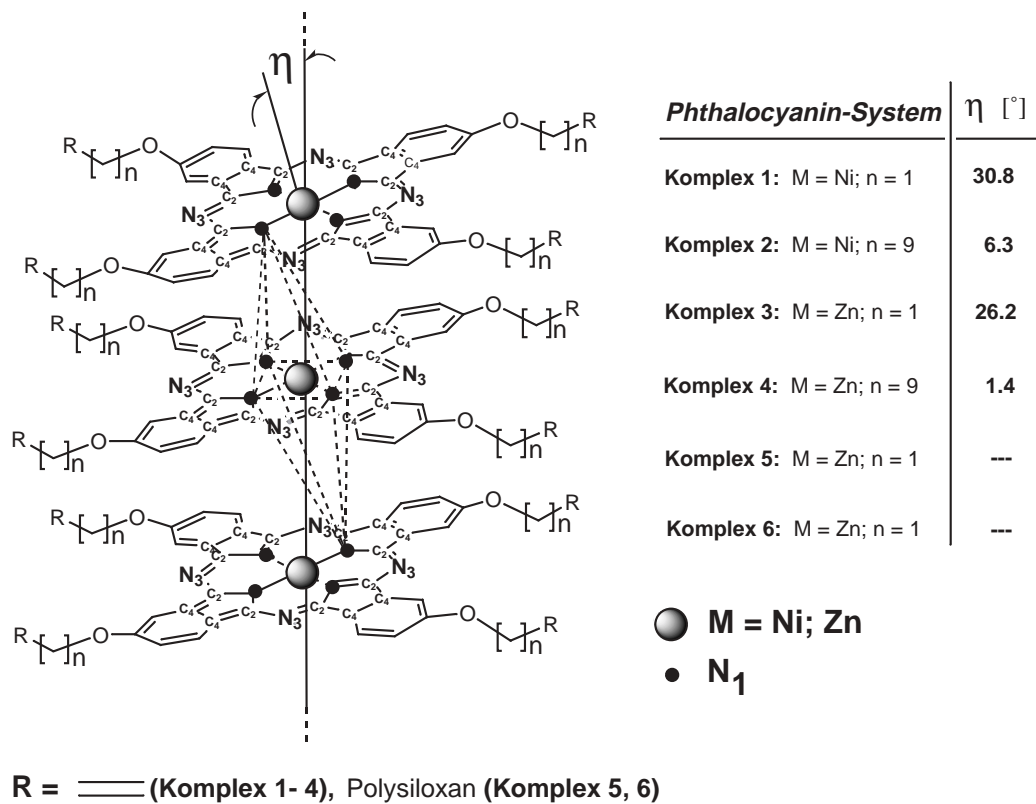
2 mit einer Alkylkettenlänge von  $n = 9$ , ergab sich ein ebenso kleiner Verkipfungswinkel  $\eta$  von  $6.3 \pm 2.1^\circ$ . Der berechnete Winkel ist etwas größer als der für den Zn-Phthalocyanin Komplex 4. In diesem Fall kann man nicht mehr von einer planaren Ausrichtung der Phthalocyaninmoleküle entlang ihrer Stapelachse sprechen. Eine ungefähre Halbierung der Koordinationszahl von 8 auf einen iterierten Wert von 4.4 für einen ermittelten Ni(A)- $N_1$ (B)-Atomabstand von  $4.21 \text{ \AA}$  belegt den etwas größeren Verkipfungswinkel. Eine Reduktion der Alkylkettenlänge der Alkenoxysubstituenten von  $n = 9$  nach  $n = 1$  der monomeren Komplexe 1-4 führt insgesamt zu einer größeren Verkipfung der Makrozyklen von  $30.8 \pm 2.1^\circ$  für den monomeren Ni-Phthalocyanin Komplex 1 und  $26.2 \pm 2.1^\circ$  im Falle des monomeren Zn-Phthalocyanin Komplex 3. Iterativ ermittelte Koordinationszahlen von 4.4 in beiden Fällen sind in guter Übereinstimmung mit einer nichtplanaren Anordnung der Phthalocyaninmoleküle (s. Abb. 6.5 auf S. 66 und 6.30b). Das Metallzentrum hat zusätzlich einen entscheidenden Einfluss auf den Verkipfungswinkel. Bei den monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexen 3, 4 wurde insgesamt ein kleinerer Verkipfungswinkel berechnet als für die monomere Spezies der Ni-Phthalocyanin Komplexe 1, 2.

Bei der Stationär- und *Interphase* liegen die peripheren Gruppen nicht mehr frei vor, sondern sind an eine Polysiloxanmatrix gebunden und von dieser eingehüllt. Da das Polysiloxanetzwerk sehr voluminös ausfällt, ist unter Umständen mit einer Änderung des Neigungswinkels der einzelnen Makrozyklen entlang der Molekülzentrenachse zu rechnen. Als Folge einer auf dem Sol-Gel Verfahren basierenden Trägerfixierung des mono-

meren Zn-Phthalocyanin Komplexes 3 auf Polysiloxanbasis, ist für den korrespondierenden Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplex 5 eine Verkürzung aller intramolekularen Atomabstände und des intermolekularen Metall-Metall Atomabstandes zu einem benachbarten Makrozyklus zu beobachten (s. Tab. 6.3 auf S. 75 und Tab. 6.4 auf S. 82). Da die trägerfixierten Zn-Phthalocyaninmoleküle vom Polysiloxannetzwerk umgeben sind, ist die Abnahme aller Atomradien vermutlich auf eine Verdichtung des freien Volumens um das Metallzentrum zurückzuführen. Im Gegensatz zu der monomeren Spezies findet man jedoch einen wesentlich längeren  $Zn(A)-N_1(B)$  Atomabstand zu einem Nachbarmakrozyklus von  $3.96 \text{ \AA}$  im Vergleich zu  $3.56 \text{ \AA}$  mit derselben Koordinationszahl von 4.4. Daraus berechnet sich ein Verkipfungswinkel  $\eta$  von  $11.3 \pm 1.0^\circ$ , der im Vergleich zu dem berechneten Verkipfungswinkel des Monomer Komplexes 3 viel größer ausfällt. Die Zunahme des Verkipfungswinkels, die beim Übergang vom monomeren Komplex 3 zum Stationärphasen Komplex 5 mit derselben Alkylkettenlänge von  $n = 1$  ermittelt wurde, ist folglich auf den Einfluss des Trägermaterials zurückzuführen. Die geringfügige Verkipfung der Phthalocyaninmoleküle in den monomeren Komplexen 2, 4 kann mit einer parallelen Ausrichtung der langen Alkenoxysubstituenten mit einer Alkylkettenlänge von  $n = 9$  begründet werden, wobei eine nahezu planare Anordnung der Makrozyklen erzwungen wird.

Durch Hinzugabe von Methanol zum Stationärphasen Komplex 5 entsteht der *Interphasen* Komplex 6. Es ist eine deutliche Zunahme aller ermittelten Atomstände zu beobachten, die mit den Atomständen der monomeren Spezies (Komplex 3) vergleichbar sind (s. Tab. 6.3 auf S. 75 und Tab. 6.4 auf S. 82). Eine Quellung des Stationärphasen Komplexes 5 durch die Lösungsmittelmoleküle bedingt somit eine Vergrößerung des freien Volumens um das Metallzentrum. Dadurch ergibt sich ein vergleichsweise kürzerer  $Zn(A)-N_1(B)$  Atomabstand zu zwei benachbarten Phthalocyaninmolekülen von  $3.49 \text{ \AA}$ , bedingt durch eine Vergrößerung des Verkipfungswinkels von  $11.3 \pm 1.0^\circ$  auf  $27.5 \pm 2.2^\circ$ .

Der Verkipfungswinkel der Phthalocyaninmoleküle der Komplexe 1-4 relativ zu ihrer Molekülzentrenachse kann folglich durch die Alkylkettenlänge der Alkenoxysubstituenten und durch das jeweilige Metallzentrum beeinflusst werden. Die Wahl eines größeren Metallatoms wie Zink, führt zu einer geringeren Verkipfung der Makrozyklen gegen ihrer Molekülzentrenachse. Längere Alkylketten der peripheren Alkenoxysubstituenten bewirken einen kleineren Verkipfungswinkel  $\eta$ . Durch Fixierung des monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexes 3 auf einem Polysiloxanträger unter Bildung des Stationärphasen Komplexes 5 wird die Verkipfung der einzelnen Makrozyklen deutlich reduziert. Beim Übergang zum *Interphasen* Komplex 6 nimmt die Verkipfung der einzelnen Makrozyklen wieder zu und erreicht einen ähnlichen Zustand wie im monomeren Ausgangskomplex 3. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse kann die folgende, allgemeingültige Struktur in Abb. 6.31 für die Ni- und Zn-Phthalocyanin Komplexe 1-6 postuliert werden. Die Metallzentren Ni und Zn befinden sich hierbei in einer oktaedrischen Umgebung von Stickstoffatomen.

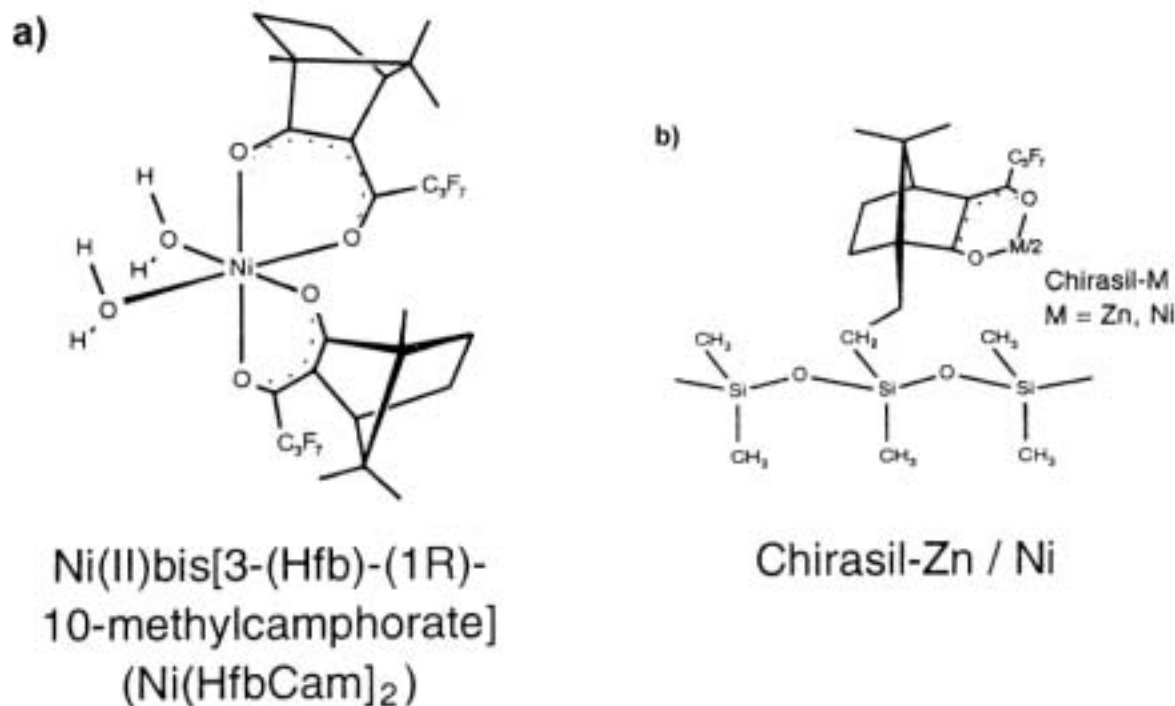


**Abbildung 6.31:** Postulierte Struktur der monomeren Ni- und Zn-Phthalocyanin Komplexe 1-4, des Zn-Phthalocyanin Stationärphasen Komplexes 5 und des Interphasen Komplexes 6 mit Angabe des Verkippungswinkels  $\eta$ . Die Strukturdaten sind Tab. 6.2 auf S. 71, Tab. 6.3 auf S. 75 und Tab. 6.4 auf S. 82 zu entnehmen.

## 6.4 CHIRASIL-Ni Systeme

Chelatkomplexe, wie CHIRASIL-Ni in Abb. 6.32 (b) finden hauptsächlich ihre Anwendung als chirale Stationärphasen im Bereich der Chromatographie [156]. Die CHIRASIL-Ni Stationärphase wird ausgehend von dem wasserhaltigen Ni-Monomer-Komplex in Abb. 6.32 (a) durch einen Sol-Gel Prozess erhalten.

Basierend auf den Methoden von Pasteur zur Spaltung von Racemformen [157–159] werden heutzutage gaschromatographische Trennungen von Racemformen an chiralen stationären Phasen durchgeführt [160]. Bereits im Jahre 1966 wurde dieses enantiospezifische Trennverfahren durch Gil-Av zur quantitativen Spaltung der Racemformen von Aminosäurederivaten verwirklicht. Als chirale Stationärphasen werden hauptsächlich Polyorganosiloxane verwendet. Diese enthalten in regelmässigen Abständen chirale Baugruppen. Die chirale Stationärphase bezeichnet man als *Selektor* und die zu trennende Racemform als *Selektand* [161].



**Abbildung 6.32:** Strukturen des monomeren Ni-Komplexes (a) und des auf Kieselgel immobilisierten CHIRASIL-Ni Komplexes (b), entnommen aus [162].

Organische Verbindungen, die Heteroatome wie Sauerstoff und Stickstoff enthalten, gehen bevorzugt eine koordinative Bindung mit dem ungesättigten Ni-Metallzentrum ein. In Abschnitt 7.2 auf S. 159 wird genauer auf die sensorischen Eigenschaften des CHIRASIL-Ni Komplexes in Gegenwart von Pyridin eingegangen.

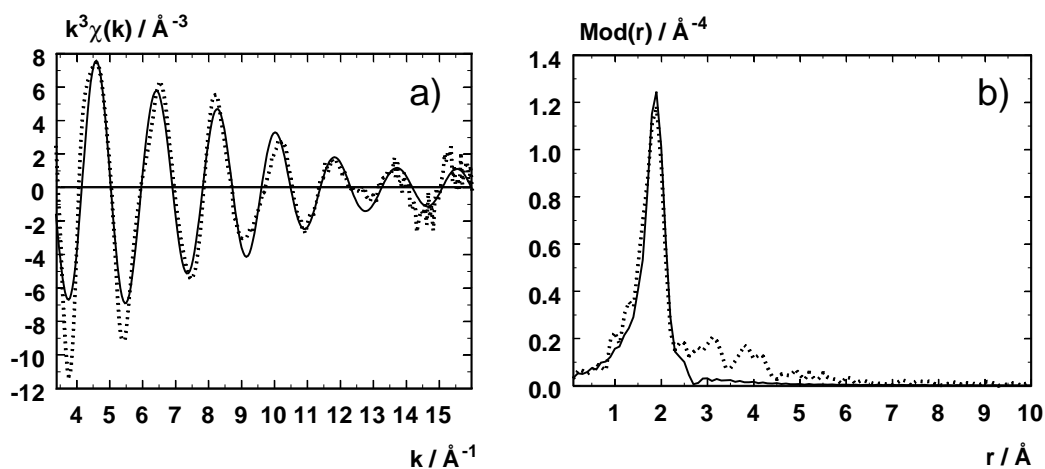
Die genaue Struktur der CHIRASIL-Ni Stationärphase ist bislang noch unbekannt, da es sich hierbei um eine amorphe Verbindung handelt und somit eine Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung nicht möglich ist.

Zunächst soll mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie geklärt werden, welche Struktur im freien Komplex, in der Stationärphase und in der *Interphase* in Dichlormethan vorliegt. Weiterhin soll der Einfluss des Trägermaterials in der Stationärphase und der Einfluss des Lösungsmittels in der *Interphase* auf den Nahordnungsbereich um das Ni-Metallzentrum untersucht werden. Als Referenz dient in beiden Fällen der Ni-Monomer-Komplex, der in wasserhaltiger und wasserfreier Form vorlag. Alle Ni-Monomer Komplexe sowie die CHIRASIL-Ni Stationärphase in Abb. 6.32 wurden durch M. Preschel vom Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen zur Verfügung gestellt.

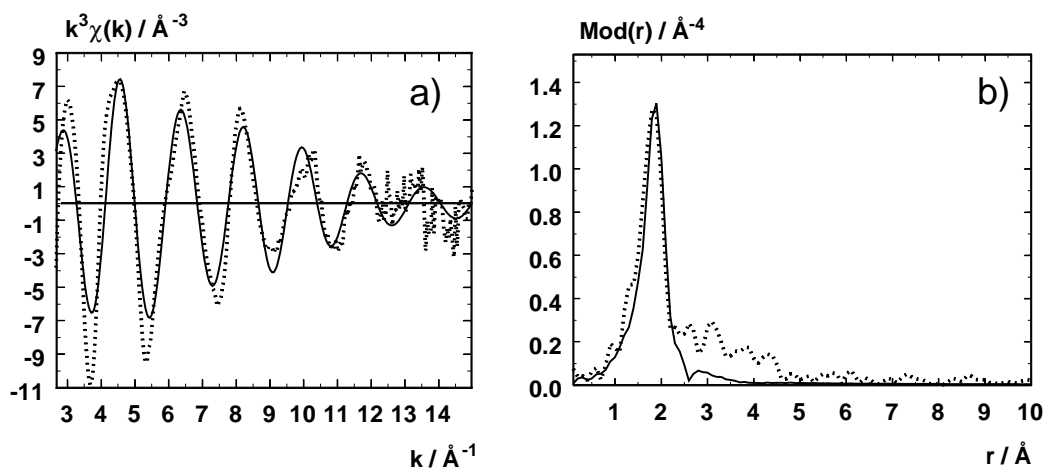
Alle EXAFS-Messungen wurden in Transmission unter Verwendung eines Si(111) Doppelkristallmonochromators am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg durchgeführt. Die Energie wurde auf die Ni-K-Kante bei 8333 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Stickstoff und die zweite mit Argon geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Ni-Metallfolie gemessen. Die Proben der beiden Ni-Monomer Komplexe wurden mit Polyethylen und die der Stationärphase ohne Polyethylen zu einer Tablette gepresst. Die CHIRASIL-Ni Stationärphase wurde mit und ohne Dichlormethan gemessen. Die Messungen in Dichlormethan wurden in der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 durchgeführt.

### 6.4.1 EXAFS-Ergebnisse

Mit der Anpassung von insgesamt zwei Sauerstoff- und einer Nickel-Atomschale wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen aller untersuchten Ni-Monomer- und CHIRASIL-Ni Proben erzielt. Alle Koordinationszahlen wurden iteriert. Die zugehörigen EXAFS-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

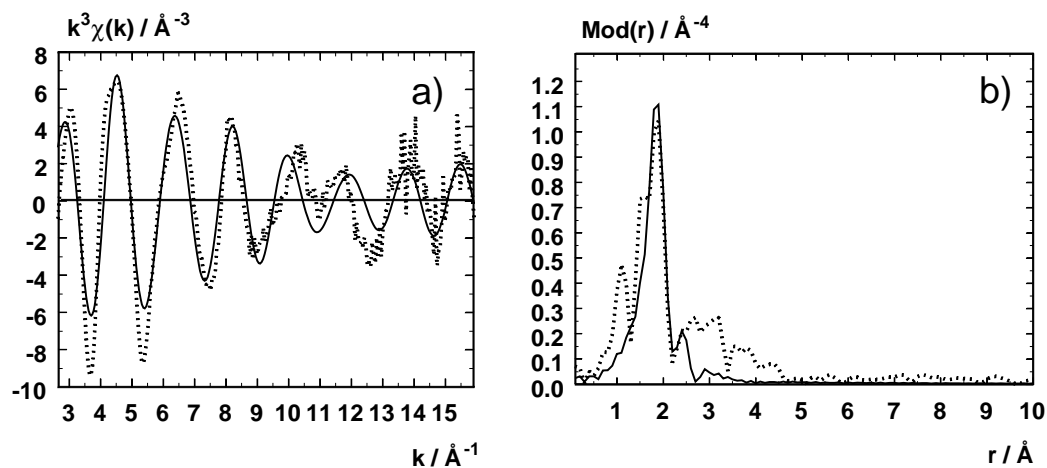
Ni-Monomer Komplexe:

**Abbildung 6.33:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Ni-Monomer Komplexes ohne H<sub>2</sub>O. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.34 - 16.0  $\text{Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 20.51 eV. Der R-Faktor der Anpassung beträgt 33.28.



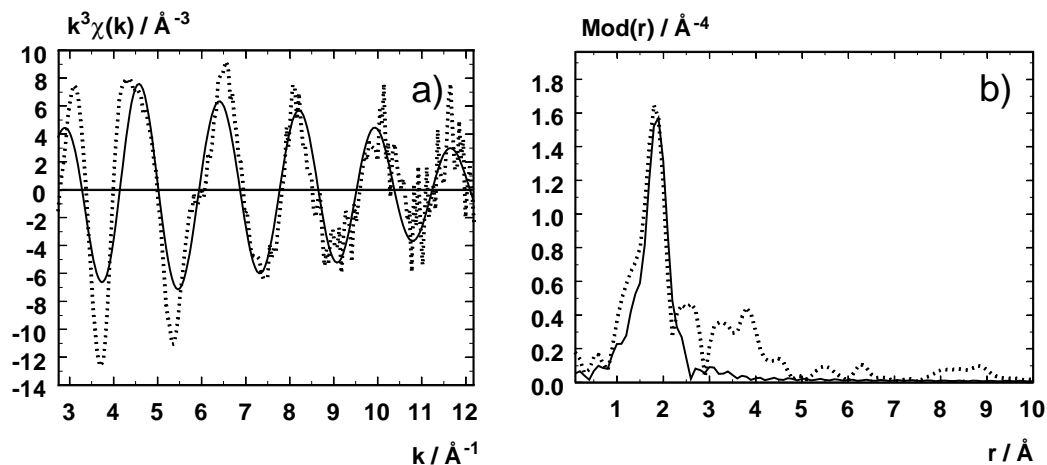
**Abbildung 6.34:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Ni-Monomer Komplexes mit H<sub>2</sub>O. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 2.70 - 15.00  $\text{Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 22.51 eV. Der R-Faktor der Anpassung beträgt 42.12.

### CHIRASIL-Ni Stationärphase:



**Abbildung 6.35:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der CHIRASIL-Ni Stationärphase. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.77 - 15.94 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $20.14 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $48.30$ .

### CHIRASIL-Ni Interphase in Dichlormethan:



**Abbildung 6.36:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der CHIRASIL-Ni Interphase. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.72 - 12.21 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.04 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $51.63$ .



Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 6.5:** Ergebnisse der EXAFS-Anpassung der experimentellen  $Ni - K - k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der Ni-Monomer Komplexe (mit  $H_2O$  (**M1**) und ohne  $H_2O$  (**M2**)) und der CHIRASIL-Ni Komplexe (reine Stationärphase(**S**) und Interphase in Dichlormethan(**I**)).  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Gegeben sind die intramolekularen- (A) und intermolekularen Atomabstände (B). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	M1			M2		
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
Ni - (O <sub>1</sub> ) (A)	4.1 ± 0.6	2.01	0.050 ± 0.008	4.2 ± 0.6	2.03	0.055 ± 0.008
Ni - (O <sub>2</sub> ) (A)	2.0 ± 0.3	2.13	0.067 ± 0.010	2.0 ± 0.3	2.14	0.050 ± 0.008
Ni - (Ni) (B)	1.2 ± 0.3	2.35	0.122 ± 0.030	1.2 ± 0.3	2.36	0.118 ± 0.030
Rückstreuer	S			I		
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
Ni - (O <sub>1</sub> ) (A)	4.1 ± 0.6	2.03	0.050 ± 0.008	6.3 ± 0.9	2.05	0.067 ± 0.010
Ni - (O <sub>2</sub> ) (A)	2.2 ± 0.3	2.17	0.050 ± 0.008	—	—	—
Ni - (Ni) (B)	2.1 ± 0.5	2.39	0.122 ± 0.030	1.2 ± 0.3	2.37	0.122 ± 0.030

## 6.4.2 Diskussion der Ergebnisse

Die mit der EXAFS-Spektroskopie erhaltenen Atomabstände der Komplexe **M1**, **M2**, **S** und **I** in Tab. 6.5 unterscheiden sich kaum. Bei einem Vergleich der EXAFS-Strukturdaten in Tab. 6.5 zeigt sich, dass die Ni-Monomer Komplexe (**M1**, **M2**) aufgrund eines gefundenen Ni-Nachbaratoms (**B**) (K 1.2) als Dimere vorliegen müssen. Eine Ausnahme bildet hier der CHIRASIL-Ni Stationärphasen-Komplex (**S**) mit etwa zwei äquivalenten Ni-Nachbaratomen (K 2.1). Möglicherweise liegen hier Dimere in einem Netzwerk nebeneinander vor. Im Kristall der Verbindung Bis(Acetyl-Acetonato)Nickel(II) findet man vergleichsweise eine trimere Struktur [163] (s. Abb. 6.37). Eine trimere Struktur ist jedoch im Falle der Stationärphase auszuschließen, da der sterische Einfluss der Liganden deutlich überwiegt. Diese netzwerkartige Struktur der CHIRASIL-Ni Stationärphase (**S**) wird jedoch durch die Zugabe von Dichlormethan als mobile Komponente zerstört. Hierbei bildet sich ein zweikerniger CHIRASIL-Ni Interphasen-Komplex (**I**), da nur ein einziges Ni-Nachbaratom gefunden wurde (K 1.2).

Das Ni-Metallzentrum (**A**) befindet sich in den Komplexen **M2**, **S** und **I** in einer oktaedrischen Umgebung von Sauerstoffatomen, die im Falle von Komplex **M1** vermutlich verzerrt ist. Die Ni-(O<sub>2</sub>) Atomabstände (**A**) der axial koordinierten Sauerstoffatome sind bei

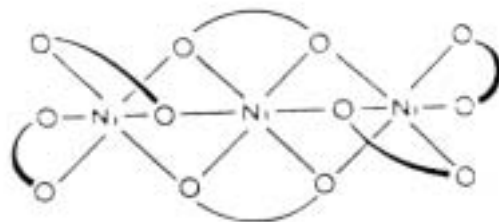


Abbildung 6.37: Struktur von Bis(Acetyl-Acetonato)Nickel(II), entnommen aus [164].

den Komplexen **M1**, **M2** und **S** etwas länger als die Ni-(O<sub>1</sub>) Atomabstände (**A**) der äquatorial koordinierten Sauerstoffatome. Im Lösungsmittel Dichlormethan im CHIRASIL-Ni *Interphasen*-Komplex (**I**) sind die axialen und äquatorialen Ni-(O) Atomabstände (**A**) nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Man findet in diesem Zusammenhang ungefähr sechs am Ni-Metallzentrum (**A**) äquivalent gebundene Sauerstoffatome (K 6.3). In der folgenden Abbildung sind alle mit EXAFS ermittelten Strukturen zusammengefasst.

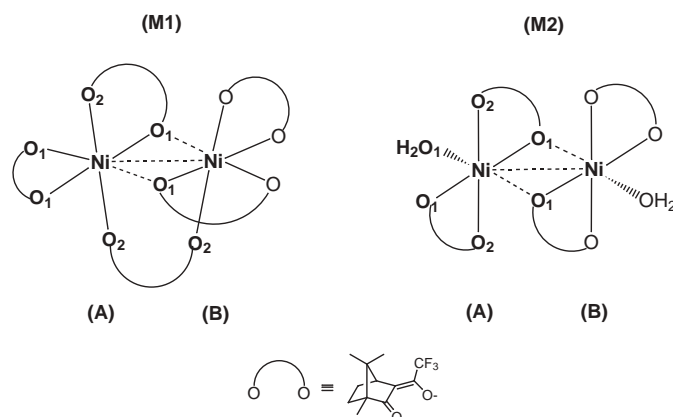


Abbildung 6.38: Strukturvorschläge der monomeren Ni-Komplexe **M1** und **M2**.

Rückstreuer	K	M1 r[Å]	M2 r[Å]
Ni - (O <sub>1</sub> ) (A)	4	2.01	2.03
Ni - (O <sub>2</sub> ) (A)	2	2.13	2.14
Ni - (Ni) (B)	1	2.35	2.36

**Tabelle 6.6:** EXAFS-Ergebnisse der monomeren Ni-Komplexe **M1** und **M2**. *K* entspricht der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand. Die Koordinationszahlen wurden auf ganze Werte gerundet. Gegeben sind die intramolekularen- (A) und intermolekularen Atomabstände (B). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

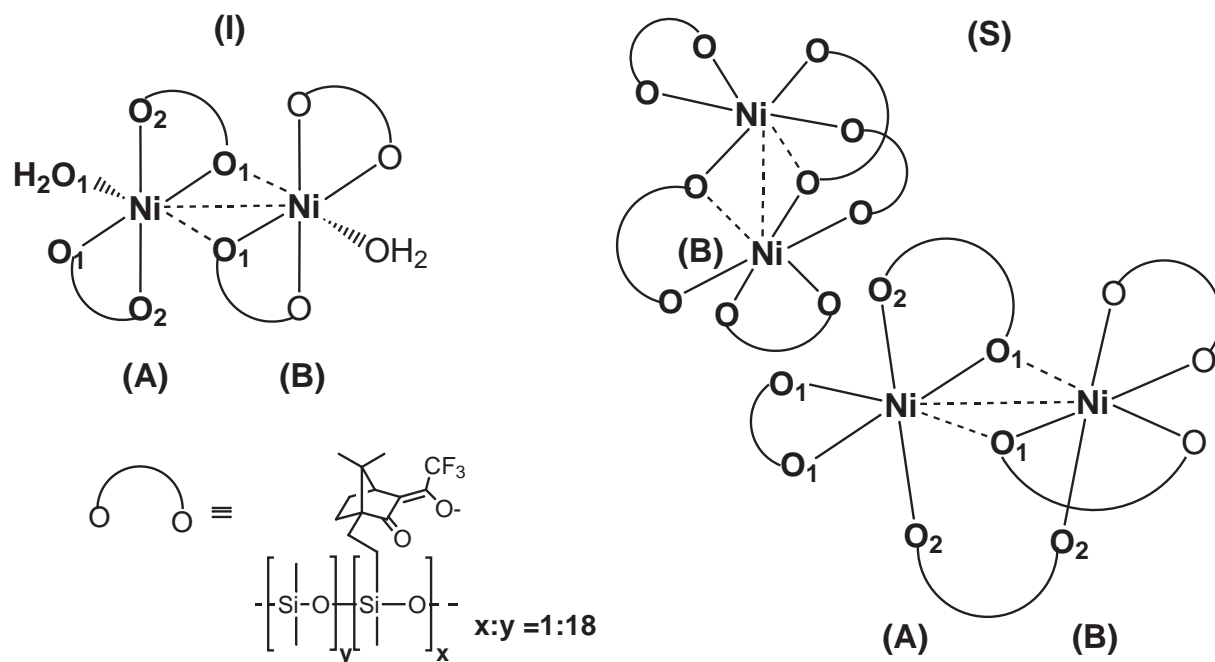


Abbildung 6.39: Strukturvorschläge der CHIRASIL-Ni Komplexe **S** und **I**.

Rückstreuer	S		I	
	K	r[Å]	K	r[Å]
Ni – (O <sub>1</sub> ) (A)	4	2.03	6	2.05
Ni – (O <sub>2</sub> ) (A)	2	2.17	—	—
Ni – (Ni) (B)	2	2.39	1	2.37

Tabelle 6.7: EXAFS-Ergebnisse der monomeren Ni-Komplexe **S** und **I**. *K* entspricht der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand. Die Koordinationszahlen wurden auf ganze Werte gerundet. Gegeben sind die intramolekularen- (A) und intermolekularen Atomabstände (B). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

## 6.5 Gadolinium-Systeme

Die paramagnetischen Gd-Metallchelate in Abb. 6.40 werden in der kernmagnetischen Bildgebung (MRI) als Wasser- Relaxationsreagenz<sup>a</sup> eingesetzt [165,166]. Dort sind Gadolinium-Chelatkomplexen sehr verbreitet und unterscheiden sich, je nach Zielort und Anwendungsgebiet im Körper, in der Art des Chelatliganden.

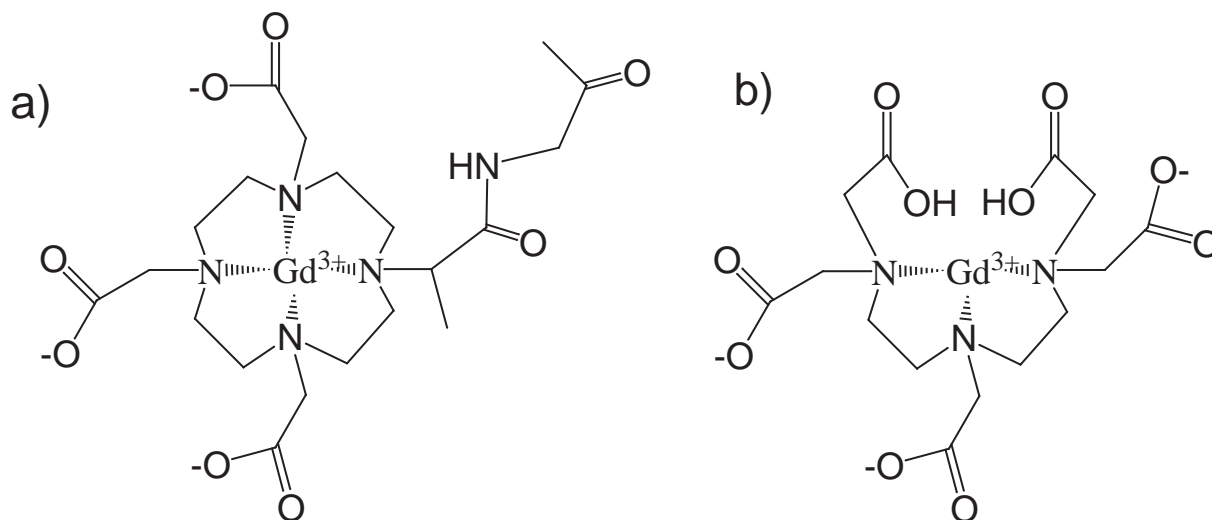
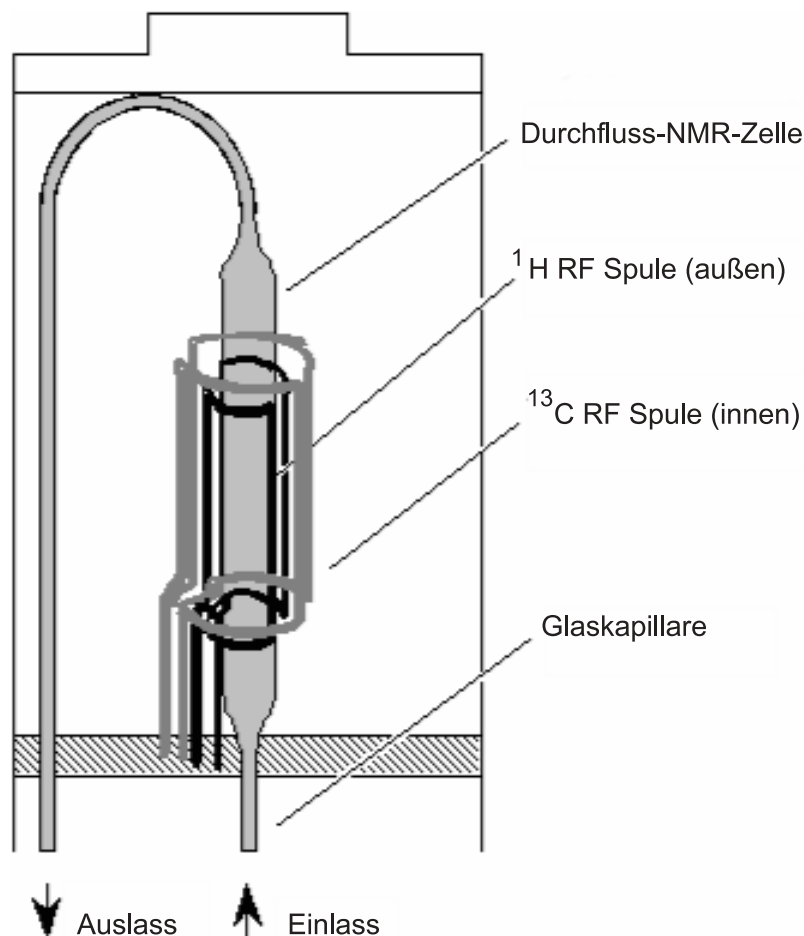


Abbildung 6.40: Strukturen von Gd-GlyMeDOTA (a) und Gd-DTPA (b).

GlyMeDOTA steht für einen Glycin-modifizierten, methylierten Tetrazacyclododecyltetraessigsäure-Liganden (engl.: acetic acid, für Essigsäure) und DTPA für einen Dietylen-triamin pentaessigsäure-Liganden. In stabilen Verbindungen besitzt das  $Gd^{3+}$ -Ion mit seinen 7 ungepaarten Elektronen in der 4f-Schale den höchsten Paramagnetismus und ist deshalb besonders effektiv bei der  $T_1$ -Zeit-Verkürzung. Dies ist ein wichtiger Aspekt in der Durchfluss-NMR-Spektroskopie, in der die Methode der NMR-Spektroskopie an eine chromatographische Trennung gekoppelt ist [167]. Sie ermöglicht Analysen von licht-, luft- und temperaturempfindlichen Substanzen mit hohem Probendurchsatz. Der hierbei limitierende Faktor ist, dass manche Atome, wie z.B.  $^{13}C$ -Kerne, lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  besitzen, was eine Detektion im Durchfluss besonders erschwert. Um ein NMR-Signal mit maximaler Intensität zu erhalten, muss nach Einbringen der Probe in das Magnetfeld eine bestimmte Wartezeit eingehalten werden. Diese Wartezeit liegt in der Größenordnung der fünffachen  $T_1$ -Relaxationszeit des am langsamsten relaxierenden Atomkerns. Im sogenannten continuous-flow Verfahren wird hierbei die Probe kontinuierlich über eine Kapillare der NMR-Messzelle zugeführt (s. Abb. 6.41). Die hierzu benötigte Wartezeit sollte allerdings nicht all zu lang sein, ansonsten verlässt die Probe die Messzelle vor Aufnahme eines Spektrums. Ein zu langer Fluss wirkt sich andererseits negativ auf die chromatogra-

<sup>a</sup>  $T_1$ -Kontrastmittel



**Abbildung 6.41:** Schematische Darstellung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Durchflussprobenkopfes, entnommen aus [168].

phische Trennleistung aus.

Eine Möglichkeit, diese Probleme zu umgehen, besteht in der Reduktion der Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Atomkernen durch Einbringen von stabilen freien Radikalen (Spin-Labels) oder paramagnetische Reagenzien in die Messzelle. Dies bedingt jedoch auch gleichzeitig eine Verkürzung der transversalen Spin-Spin-Relaxationszeiten  $T_2$ , was zu einer zusätzlichen Linienverbreiterung [169] und somit zu einer schlechteren Auflösung der NMR-Spektren führt. Durch die Hinzugabe der Relaxationsreagenzien wird zudem die zu untersuchende Probe damit kontaminiert.

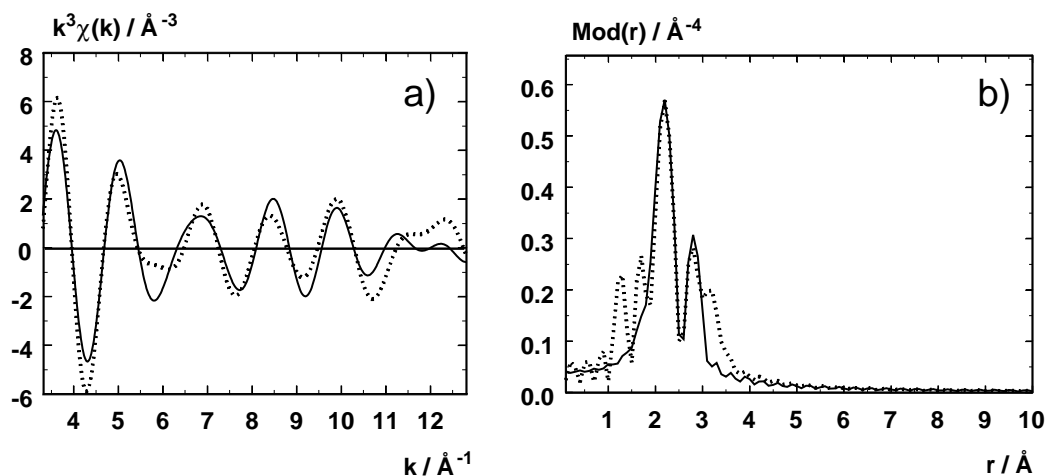
Wenn man nun die freien Radikale und paramagnetischen Verbindungen auf einem Träger immobilisiert, werden all diese Probleme vermieden und damit ausschließlich eine Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  erreicht. Die Anbindung auf einer Polysiloxan-Trägermatrix wird durch einen oberflächenmodifizierenden Prozess realisiert. Zwischen Radikal und Trägermaterial wird zusätzlich ein Spacer (Linker) eingeführt, der die Beweglichkeit und Zugänglichkeit der Gd-Metallzentren erhöhen soll. Die Immobi-

lisierung auf APS-Kieselgel findet über eine Carboxy-Funktion statt. Die Synthese der Komplexe GlyMeDOTA und DTPA sowie der trägerfixierten Gd-Komplexe wurde von H. Schmitt-Willich der Schering AG in Berlin übernommen. Die Proben für die EXAFS-Messungen wurden durch H. H. Fischer der Universität Tübingen bereitgestellt [168].

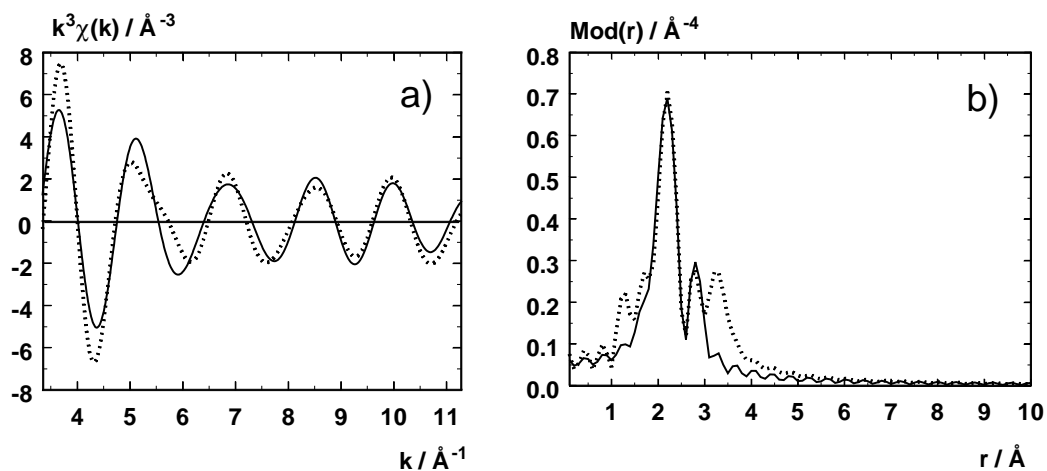
Die EXAFS-Messungen wurden in Transmission unter Verwendung eines Si(111) Doppelkristallmonochromators an den Messplätzen E4 und X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg durchgeführt. Die Energie wurde auf die Gd- $L_3$ -Kante bei 7243 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Stickstoff und die zweite mit Argon geflutet. Zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Gd-Metallfolie gemessen. Die Proben der Gd-Stationärphasen Komplexe, wurden ohne Zugabe von Polyethylen zu einer Tablette gepresst und frei auf einem Probenhalter montiert. Die mit Lösungsmittel gesättigten Gd-*Interphasen*-Komplexe wurden in den Probenraum der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf Seite 34 überführt. Die immobilisierten Gd-Komplexe wurden direkt zu einer Tablette gepresst und mit Hilfe des Hochtemperaturofens in Abschnitt 3.2 auf S. 31 bei 100°C, 150°C, 200°C und 250°C in Transmission gemessen. Ein Vergleich der EXAFS-Strukturdaten der freien Komplexe GlyMeDOTA und DTPA mit den immobilisierten Komplexen, mit und ohne Lösungsmittel, soll Aufschluss über Abstandsänderungen im Lokalbereich um das Gd-Metallzentrum geben. Hierbei sollen Einflussgrößen, wie das Trägermaterial, das Lösungsmittel und die Temperatur berücksichtigt werden.

### 6.5.1 EXAFS-Ergebnisse: Einfluss des Trägermaterials

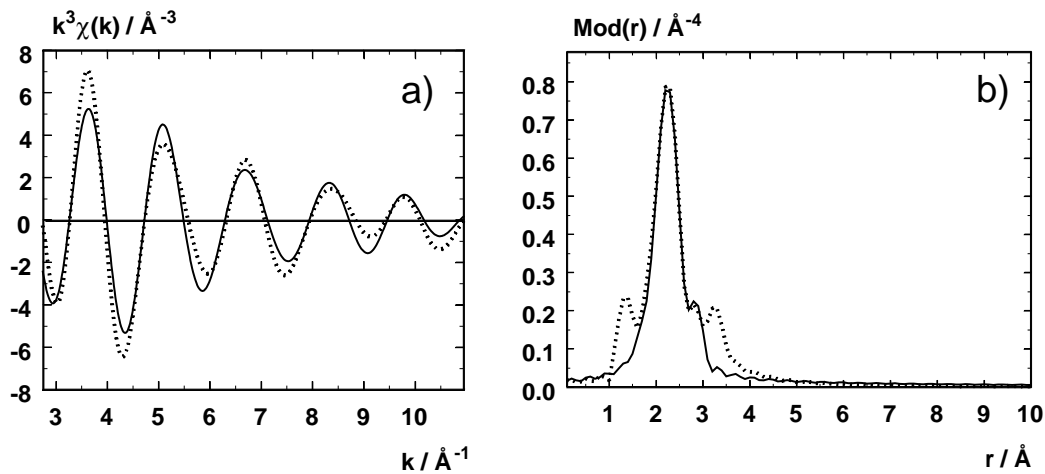
Bei der EXAFS-Auswertung der freien und immobilisierten Gd-Komplexe GlyMeDOTA und DTPA konnten insgesamt zwei Sauerstoffschalen und eine Stickstoffschale in guter Übereinstimmung der experimentellen und angepassten Funktionen gefunden werden. Die Koordinationszahlen ( $K$ ) der Atomschalen wurden iteriert. Die im Bereich 1-3 Å fouriergefilterten EXAFS-Funktionen und deren Fouriertransformierten sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.



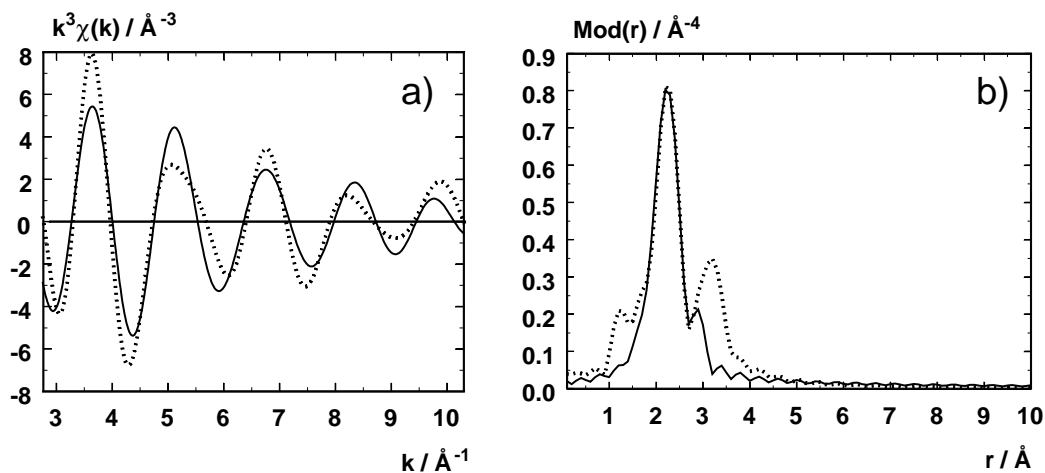
**Abbildung 6.42:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des freien Gd-Komplexes GlyMeDOTA. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.31 - 12.82 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $15.63 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $41.59$ .



**Abbildung 6.43:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes GlyMeDOTA. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.34 - 11.29 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $14.85 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $35.40$ .



**Abbildung 6.44:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des freien Gd-Komplexes DTPA. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.74 - 10.96 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $14.51 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $29.79$ .



**Abbildung 6.45:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes DTPA. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.18 - 11.97 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $16.20 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $42.55$ .



Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in Tab. 6.8 zusammengefasst.

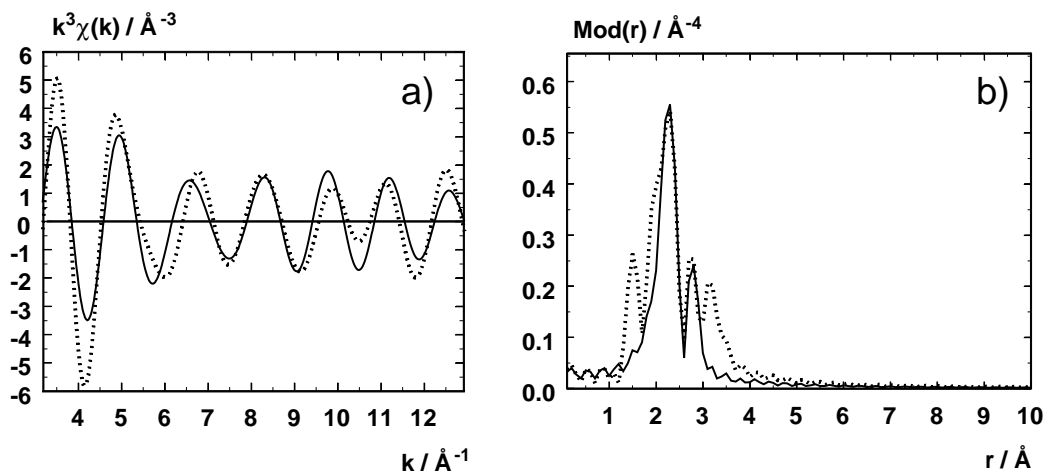
**Tabelle 6.8:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Gd-L_3 - k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des freien und immobilisierten GlyMeDOTA- und DTPA-Komplexes.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	GlyMeDOTA, frei			GlyMeDOTA-Stationärphase		
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$4.1 \pm 0.6$	2.32	$0.063 \pm 0.009$	$5.1 \pm 0.8$	2.33	$0.087 \pm 0.013$
$Gd - (O_2)$	$5.1 \pm 1.3$	2.48	$0.071 \pm 0.011$	$5.2 \pm 1.3$	2.45	$0.112 \pm 0.017$
$Gd - (N_1)$	$4.3 \pm 1.0$	2.69	$0.059 \pm 0.009$	$4.3 \pm 1.0$	2.65	$0.081 \pm 0.012$
Rückstreuer	DTPA, frei			DTPA-Stationärphase		
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$5.1 \pm 0.8$	2.34	$0.074 \pm 0.011$	$6.1 \pm 0.9$	2.33	$0.084 \pm 0.013$
$Gd - (O_2)$	$5.4 \pm 1.4$	2.49	$0.071 \pm 0.011$	$5.4 \pm 1.4$	2.48	$0.074 \pm 0.011$
$Gd - (N_1)$	$3.4 \pm 0.9$	2.70	$0.067 \pm 0.010$	$3.4 \pm 0.9$	2.70	$0.063 \pm 0.009$

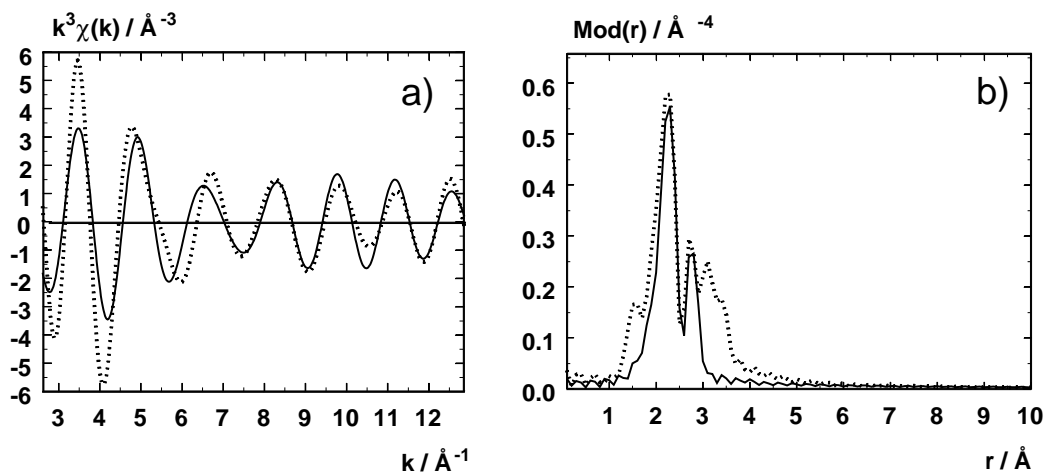
### 6.5.2 EXAFS-Ergebnisse: Einfluss des Lösungsmittels

Die freien und immobilisierten Gd-Komplexe wurden zu einer Tablette gepresst und jeweils mit Wasser und Methanol behandelt. Durch den Vergleich der freien und immobilisierten Komplexe sollen Aussagen über Änderungen im Lokalbereich um das Gd-Metallzentrum gemacht werden. Es wurde je eine Sauerstoff- und Stickstoffschale in guter Übereinstimmung der experimentellen und angepassten Funktionen gefunden. Die Koordinationszahlen dieser Atomschalen wurden alle iteriert. Die im Bereich 1-3 Å fouriergefilterten EXAFS-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

### GlyMeDOTA-Komplexe in $H_2O$ :

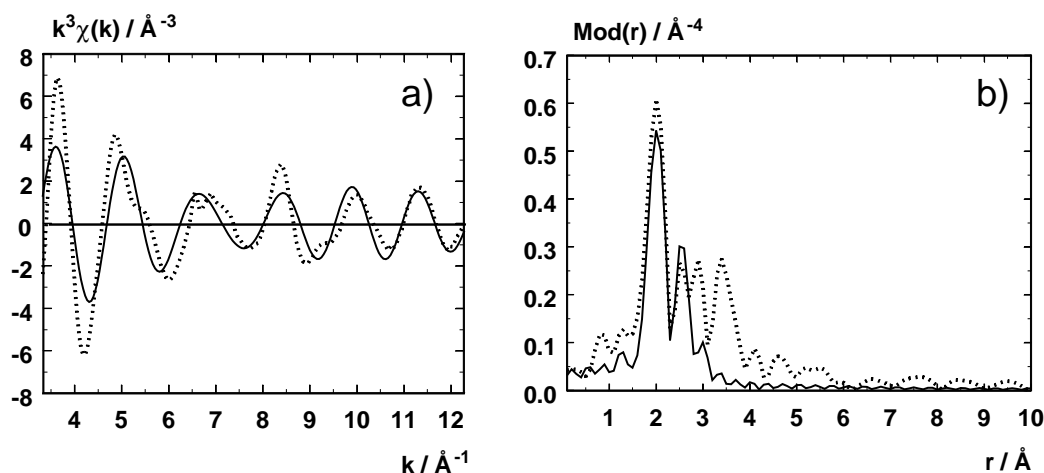


**Abbildung 6.46:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des freien  $Gd$ -Komplexes GlyMeDOTA in  $H_2O$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.20 - 12.97 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $16.55 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung betragt  $44.50$ .

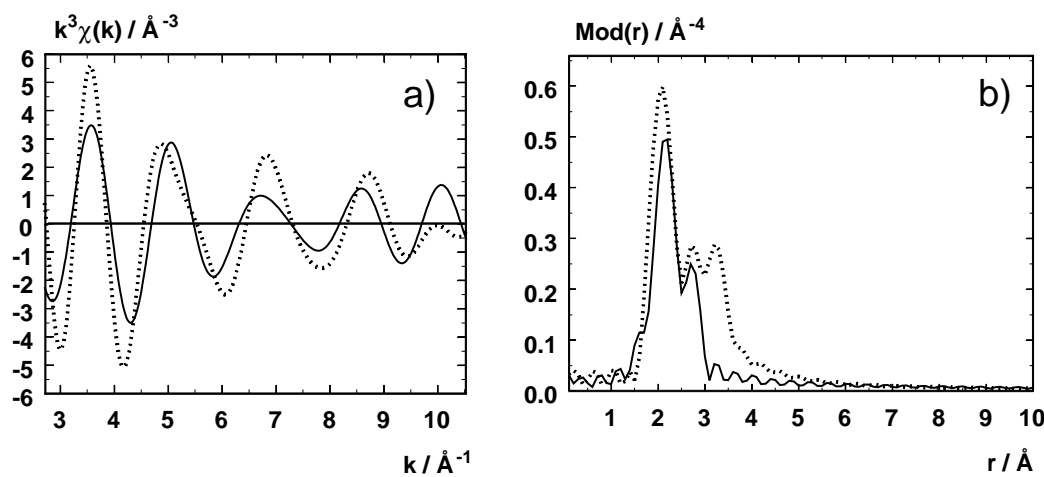


**Abbildung 6.47:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten  $Gd$ -Komplexes GlyMeDOTA in  $H_2O$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.70 - 12.90 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $11.55 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung betragt  $44.78$ .

### GlyMeDOTA-Komplexe in MeOH:

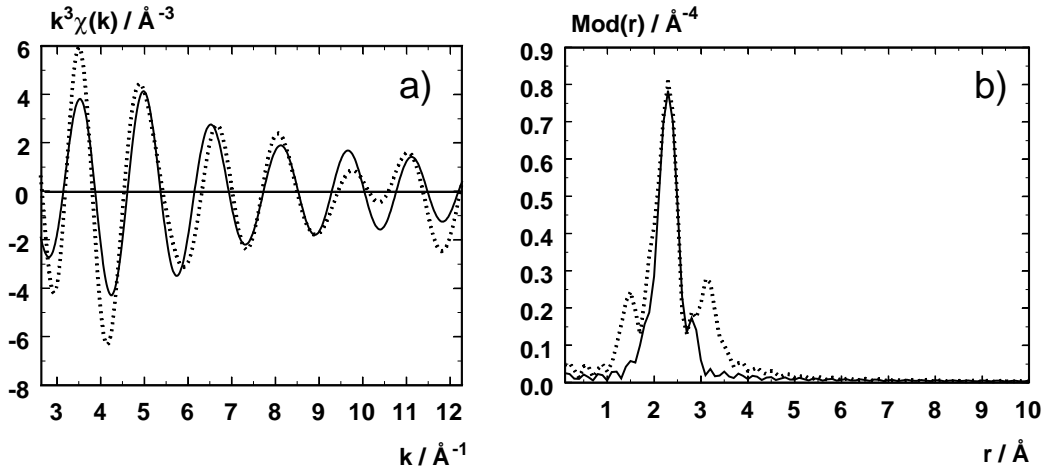


**Abbildung 6.48:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des freien Gd-Komplexes GlyMeDOTA in MeOH. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.17 - 12.30 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $17.22 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $53.45$ .

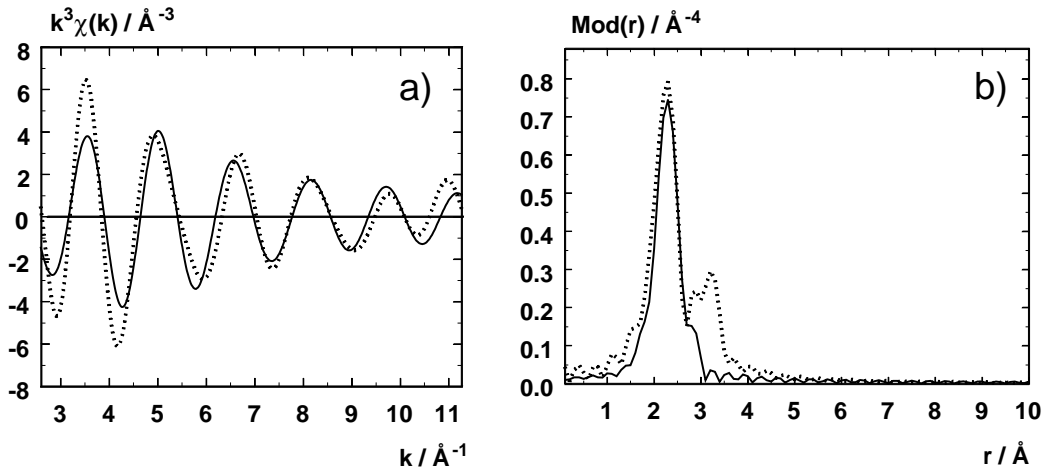


**Abbildung 6.49:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes GlyMeDOTA in MeOH. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.58 - 10.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $15.55 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $57.62$ .

### DTPA-Komplexe in $H_2O$ :

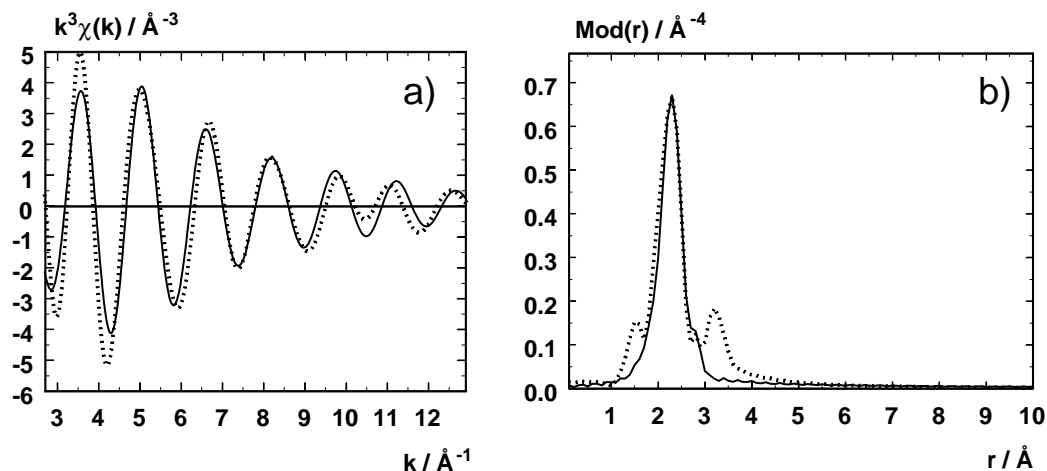


**Abbildung 6.50:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des freien  $Gd$ -Komplexes DTPA in  $H_2O$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.63 - 12.30 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $12.51 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $43.43$ .

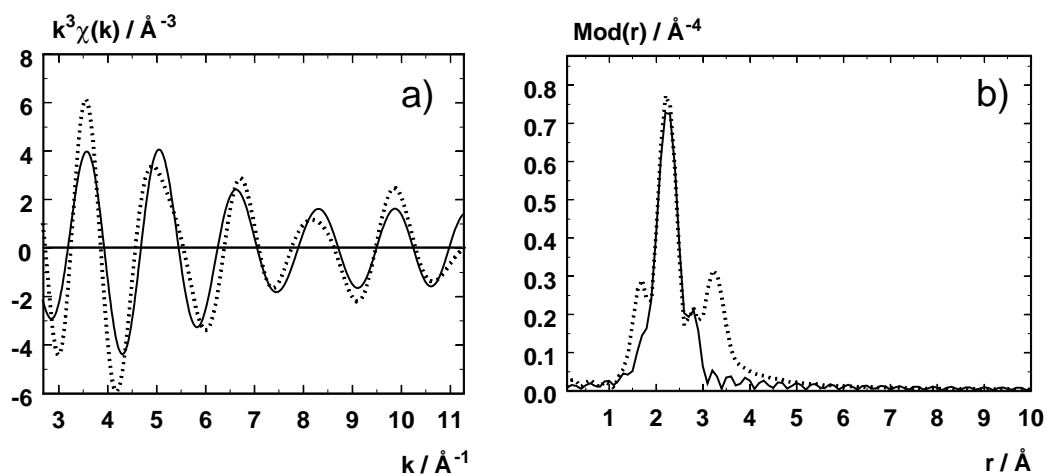


**Abbildung 6.51:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten  $Gd$ -Komplexes DTPA in  $H_2O$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.62 - 11.30 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $15.50 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $42.51$ .

### DTPA-Komplexe in MeOH:



**Abbildung 6.52:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des freien Gd-Komplexes DTPA in MeOH. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.80 - 12.94 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $13.75 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $34.07$ .



**Abbildung 6.53:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes DTPA in MeOH. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.69 - 11.29 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $17.50 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $45.68$ .

Die Ergebnisse sind in Tab. 6.9 zusammengefasst.

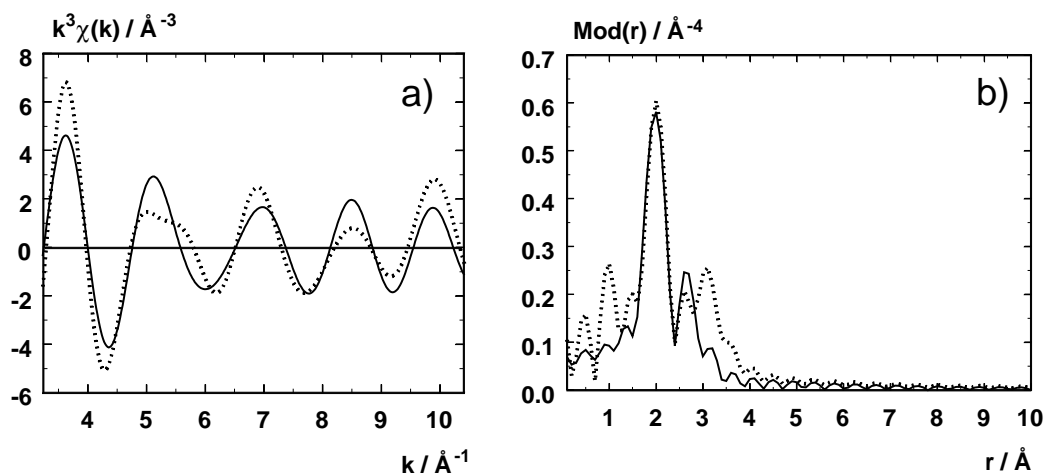
**Tabelle 6.9:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Gd-L_3 - k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des freien und immobilisierten GlyMeDOTA und DTPA-Komplexes in  $H_2O$  und  $MeOH$ .  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 % .

$H_2O$	GlyMeDOTA, frei			GlyMeDOTA-Interphase		
Rückstreuer	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$6.2 \pm 1.6$	2.42	$0.092 \pm 0.023$	$5.4 \pm 1.4$	2.41	$0.087 \pm 0.021$
$Gd - (N_1)$	$4.3 \pm 1.0$	2.67	$0.067 \pm 0.017$	$4.3 \pm 1.0$	2.66	$0.074 \pm 0.019$
$MeOH$	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$6.1 \pm 1.6$	2.39	$0.092 \pm 0.023$	$5.1 \pm 1.3$	2.35	$0.095 \pm 0.024$
$Gd - (N_1)$	$4.0 \pm 1.0$	2.64	$0.067 \pm 0.017$	$4.3 \pm 1.0$	2.59	$0.077 \pm 0.019$
$H_2O$	DTPA, frei			DTPA-Interphase		
Rückstreuer	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$6.3 \pm 1.6$	2.41	$0.081 \pm 0.020$	$6.3 \pm 1.5$	2.40	$0.087 \pm 0.021$
$Gd - (N_1)$	$3.3 \pm 0.8$	2.64	$0.077 \pm 0.019$	$3.2 \pm 0.8$	2.62	$0.087 \pm 0.021$
$MeOH$	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$6.2 \pm 1.6$	2.36	$0.095 \pm 0.023$	$6.4 \pm 1.6$	2.38	$0.086 \pm 0.021$
$Gd - (N_1)$	$3.1 \pm 0.8$	2.55	$0.100 \pm 0.017$	$3.3 \pm 0.8$	2.62	$0.071 \pm 0.017$

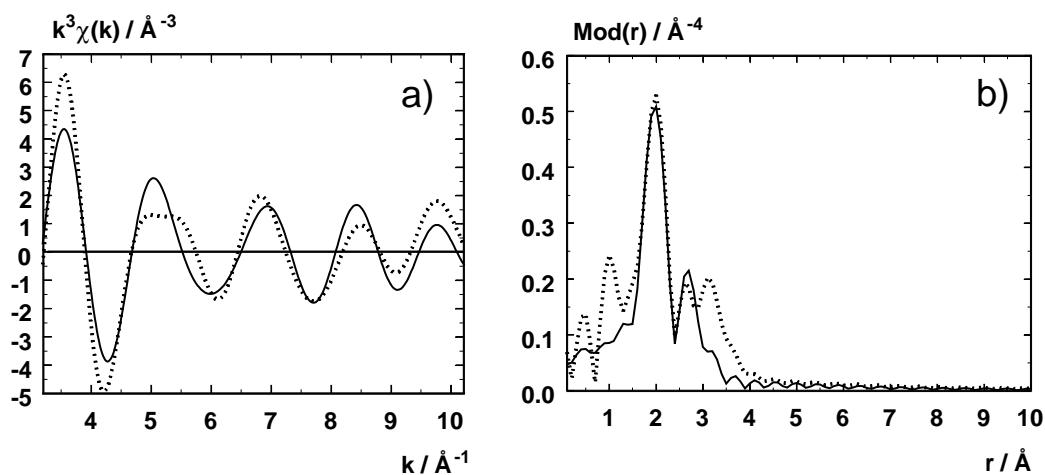
### 6.5.3 EXAFS-Ergebnisse: Einfluss der Temperatur

Durch den Vergleich der Temperaturbereiche  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  und  $250^\circ\text{C}$  sollen Aussagen über Änderungen im Lokalbereich um das Gd-Metallzentrum gemacht werden. Die EXAFS-Auswertung ergab zwei Sauerstoff- und eine Stickstoffschale in guter Übereinstimmung der experimentellen und angepassten Funktionen. Die im Bereich  $1\text{-}3 \text{ \AA}$  fouriergefilterten EXAFS-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

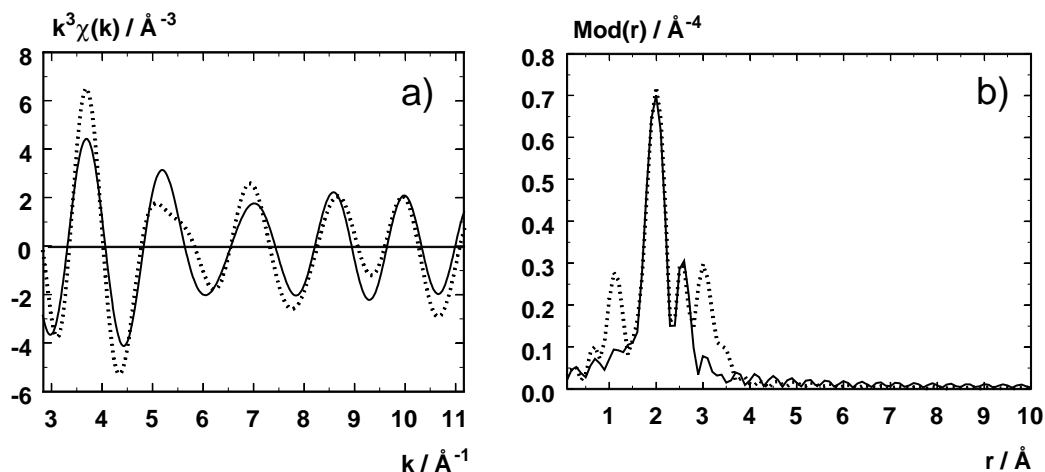
### GlyMeDOTA-Stationärphase (100 - 250°C):



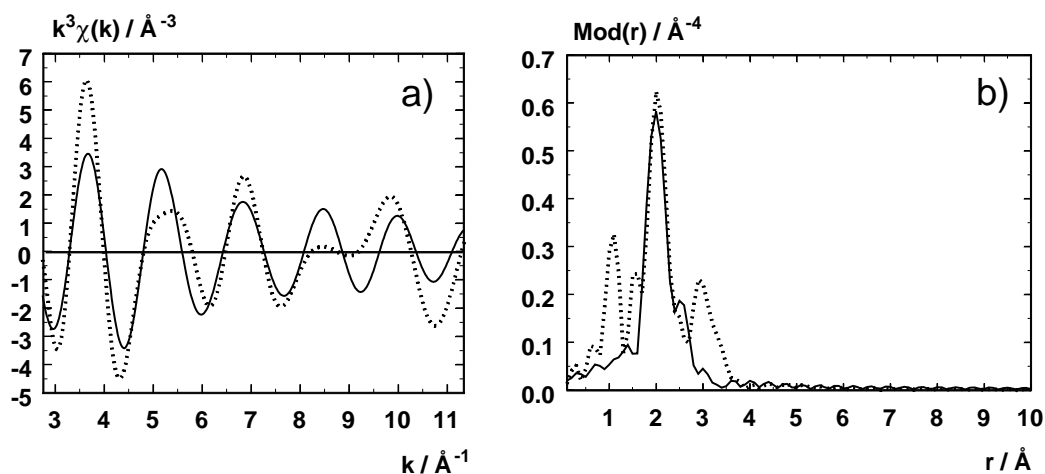
**Abbildung 6.54:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes GlyMeDOTA bei 100°C. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.11 - 10.40  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 15.29 eV. Der R-Faktor der Anpassung beträgt 44.67.



**Abbildung 6.55:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes GlyMeDOTA bei 150°C. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.08 - 10.20  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 16.29 eV. Der R-Faktor der Anpassung beträgt 41.55.

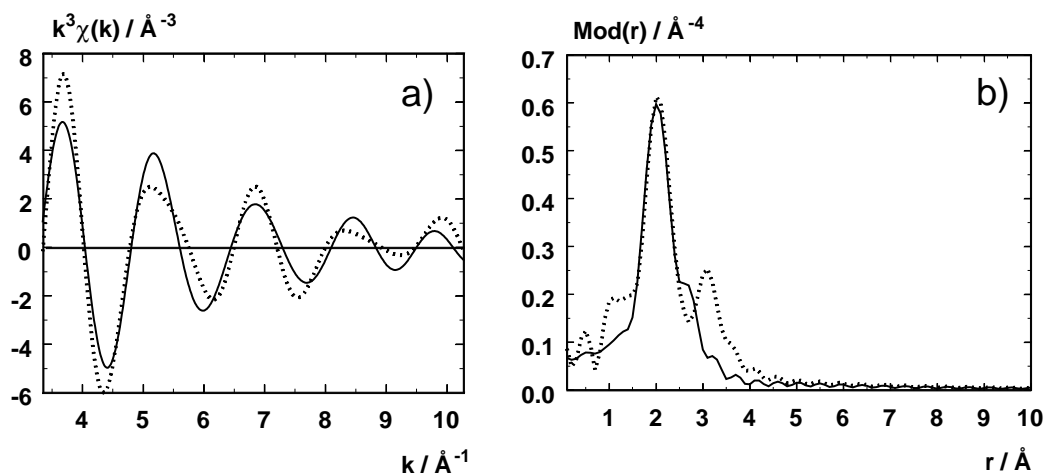


**Abbildung 6.56:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3\cdot\chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten  $Gd$ -Komplexes  $GlyMeDOTA$  bei  $200^\circ C$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 11.20 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $16.60 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $42.48$ .

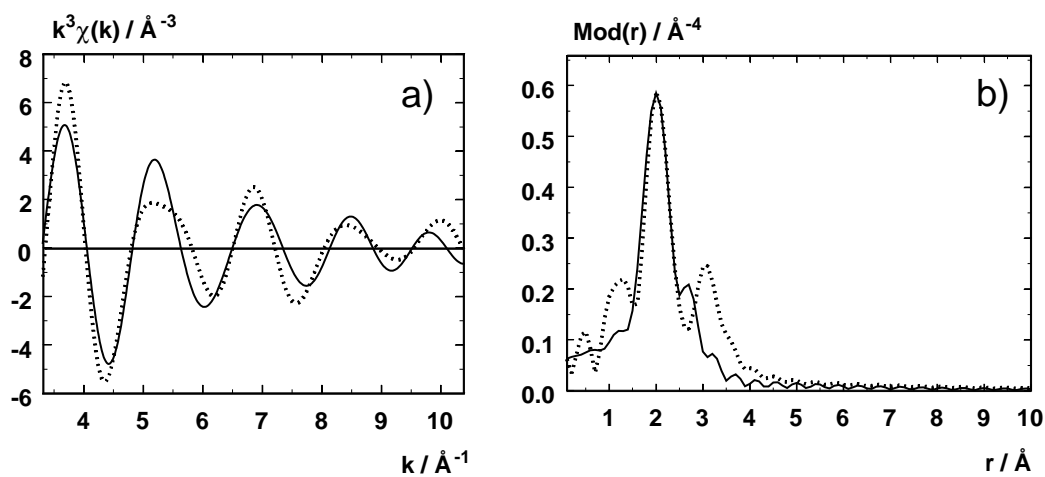


**Abbildung 6.57:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3\cdot\chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten  $Gd$ -Komplexes  $GlyMeDOTA$  bei  $250^\circ C$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.93 - 11.40 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $14.93 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $56.81$ .

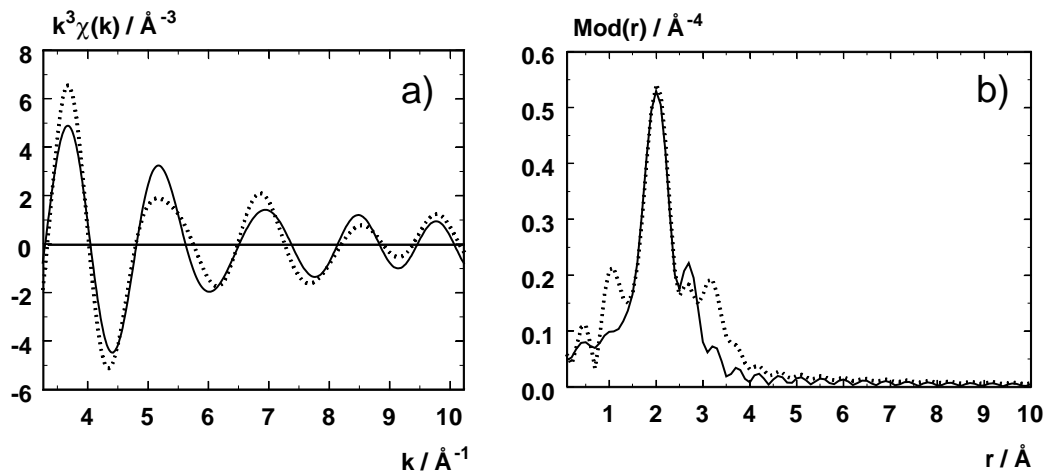


DTPA-Stationärphase (100 - 200°C):

**Abbildung 6.58:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Gd-L}_3\text{-}k^3\cdot\chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes DTPA bei  $100^\circ\text{C}$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.33 - 10.30 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $15.29 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $38.10$ .



**Abbildung 6.59:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Gd-L}_3\text{-}k^3\cdot\chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes DTPA bei  $150^\circ\text{C}$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.30 - 10.40 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $16.52 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $41.18$ .



**Abbildung 6.60:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Gd-L_3-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Gd-Komplexes DTPA bei  $200^\circ C$ . Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.40 - 10.30 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $16.36 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $34.25$ .

Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 6.10:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Gd-L_3 - k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des immobilisierten DTPA-Komplexes bei  $100^\circ$ ,  $150^\circ$  C,  $200^\circ$  C und  $250^\circ$  C.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 % .

100°C	GlyMeDOTA-Stationärphase			DTPA-Stationärphase		
Rückstreuer	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$5.4 \pm 1.4$	2.31	$0.116 \pm 0.029$	$6.0 \pm 1.5$	2.29	$0.059 \pm 0.015$
$Gd - (O_2)$	$5.4 \pm 1.4$	2.44	$0.109 \pm 0.027$	—	—	—
$Gd - (N_1)$	$4.1 \pm 1.0$	2.67	$0.063 \pm 0.016$	$3.3 \pm 0.8$	2.68	$0.092 \pm 0.023$
150°C	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$5.4 \pm 1.4$	2.31	$0.097 \pm 0.024$	$6.1 \pm 1.5$	2.29	$0.077 \pm 0.019$
$Gd - (O_2)$	$5.2 \pm 1.3$	2.49	$0.086 \pm 0.021$	—	—	—
$Gd - (N_1)$	$4.4 \pm 1.1$	2.71	$0.063 \pm 0.016$	$3.3 \pm 0.8$	2.68	$0.054 \pm 0.014$
200°C	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$5.3 \pm 1.6$	2.30	$0.089 \pm 0.022$	$6.2 \pm 1.5$	2.28	$0.097 \pm 0.024$
$Gd - (O_2)$	$3.1 \pm 1.6$	2.45	$0.107 \pm 0.026$	—	—	—
$Gd - (N_1)$	$4.4 \pm 0.8$	2.63	$0.074 \pm 0.019$	$3.4 \pm 0.8$	2.68	$0.063 \pm 0.016$
250°C	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Gd - (O_1)$	$5.2 \pm 1.3$	2.35	$0.089 \pm 0.022$	—	—	—
$Gd - (O_2)$	—	—	—	—	—	—
$Gd - (N_1)$	$4.3 \pm 0.8$	2.60	$0.105 \pm 0.026$	—	—	—

#### 6.5.4 Diskussion der Ergebnisse

Laut Literaturangaben ist das  $Gd^{3+}$ -Ion in den freien Gd-Komplexen DOTA und DTPA von insgesamt neun anderen Atomen in Form eines dreifach überkappten, verzerrten trigonalen Prismas umgeben, wobei eine Koordinationsstelle durch ein Sauerstoffatom, das von Kristallwasser stammt, besetzt ist [170, 171] (siehe auch Kristallstrukturen der Abb. 6.61 und 6.62).

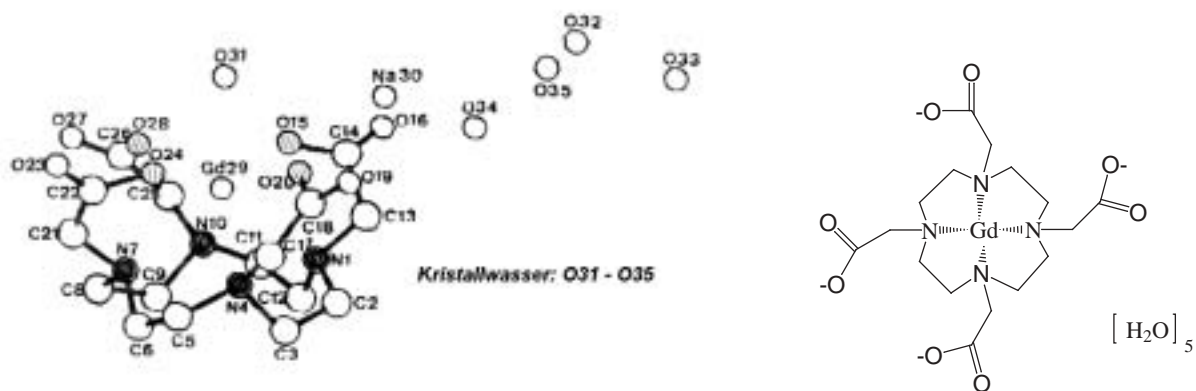


Abbildung 6.61: Kristallstruktur und Struktur des freien Gd-DOTA-Komplexes [171].

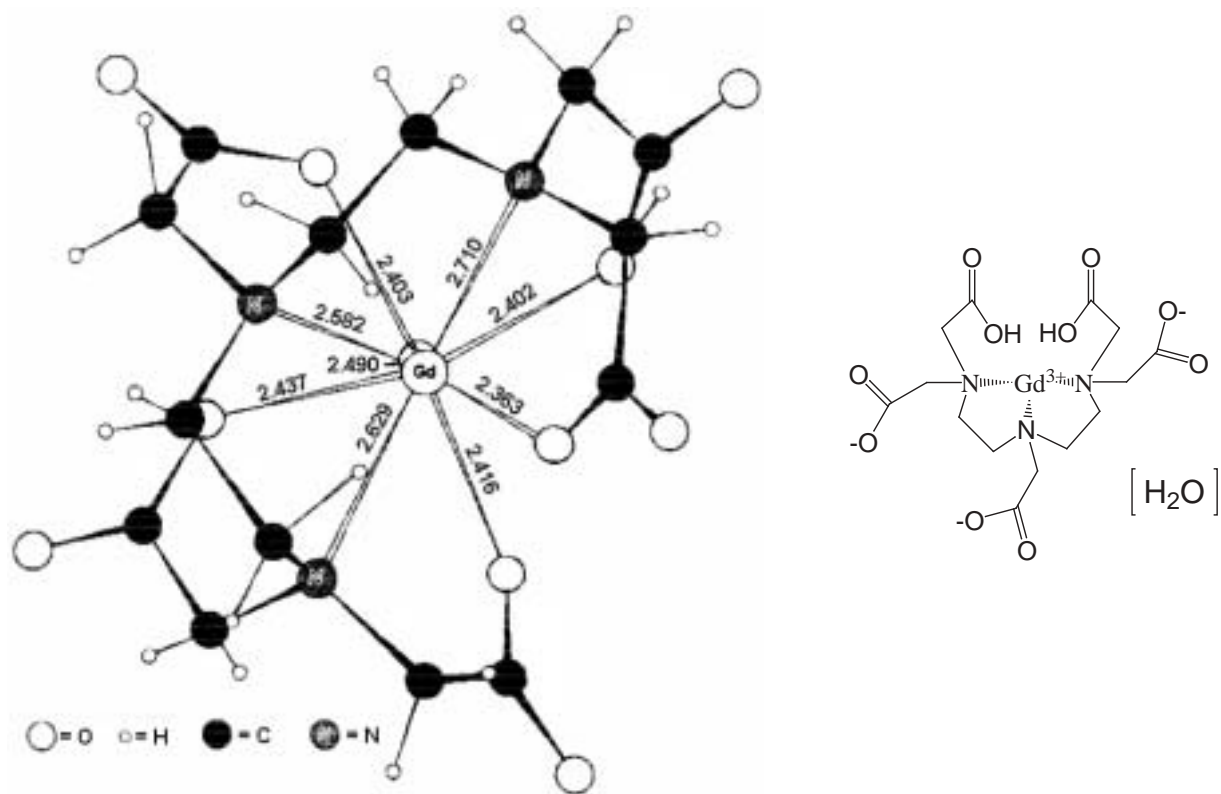


Abbildung 6.62: Kristallstruktur und Struktur des freien Gd-DTPA-Komplexes [170].

Nach den Kristalldaten des Gd-DOTA-Komplexes liegen die Gd-(O) Atomabstände der Carboxylatgruppen zwischen 2.361 - 2.371 Å und die der Gd-(N) Atomabstände zwischen 2.648 - 2.679 Å. Der Gd-(O) Kristallwasser-Atomabstand beträgt 2.447 Å. In der Kristallstruktur des DTPA-Komplexes liegen die Gd-(O) Atomabstände der Carboxylatgruppen zwischen 2.363 - 2.437 Å und die der Gd-(N) Atomabstände zwischen 2.582 - 2.710 Å, wobei ein Gd-(O) Kristallwasser-Atomabstand mit 2.490 Å gefunden wurde.

### Einfluss des Trägermaterials:

Für beide Gd-Stationärphasen-Komplexe in Abb. 6.40 wurde eine für Gd-Übergangsmetallkomplexe typische Koordinationszahl der Gd-(O<sub>1</sub>) und Gd-(N<sub>1</sub>) Atomabstände von neun gefunden (s. Tab. 6.8).

Im Falle der GlyMeDOTA-Stationärphase setzt sich diese aus etwa fünf äquivalenten Gd-(O<sub>1</sub>)- und etwa vier äquivalenten Gd-(N<sub>1</sub>) Atomabständen zusammen. Die erste Koordinationssphäre der DTPA-Stationärphase wird durch etwa fünf äquivalenten Gd-(O<sub>1</sub>)- und etwa drei äquivalenten Gd-(N<sub>1</sub>) Atomabständen beschrieben.

Bei den freien Gd-Komplexen liegt die Koordinationszahl der Gd-(O<sub>1</sub>) und Gd-(N<sub>1</sub>) Atomabstände bei etwa acht. Eine Koordinationszahl von neun kann nur unter Berücksichtigung eines weiteren Gd-(O<sub>2</sub>) Atomabstandes bei 2.48 Å (GlyMeDOTA, frei) und 2.49 Å (DTPA, Stationärphase) erhalten werden. Kristallographische Daten der Kristallstruktur des Gd-DTPA-Komplexes in Abb. 6.62 belegen, dass die neunte Koordinationsstelle des Gd-Metallzentrums durch ein Kristallwassermolekül in einem Gd-(O) Atomabstand von 2.490 Å besetzt ist. In der Kristallstruktur des DOTA-Komplexes in Abb. 6.61 findet man einen von Kristallwasser stammenden Gd-(O) Atomabstand bei 2.447 Å. Für die freien Gd-Komplexe wurden vier weitere, äquivalente Gd-(O<sub>2</sub>) Atomabstände bei 2.48 Å (GlyMeDOTA, frei) und 2.49 Å (DTPA, frei) gefunden. Folglich ist das Gd-Metallzentrum hier von insgesamt fünf Kristallwassermolekülen umgeben.

Beim Übergang der freien Gd-Referenz Komplexe zur jeweiligen Gd-Stationärphase findet man ebenfalls fünf äquivalente Gd-(O<sub>2</sub>) Atomabstände bei 2.45 Å (GlyMeDOTA, Stationärphase) und 2.48 Å (DTPA, Stationärphase). Auch in diesem Fall ist das Gd-Metallzentrum von insgesamt fünf Kristallwassermolekülen umgeben. Weiterhin ist eine Zunahme der Sauerstoffkoordination um ein weiteres Sauerstoffatom in einem Gd-(O<sub>1</sub>) Atomabstand von 2.33 Å für beide Stationärphasen zu beobachten. Dieser zusätzlich gefundene Gd-(O<sub>1</sub>) Atomabstand stammt von einem Sauerstoffatom aus der Polysiloxanmatrix, da eine weitere Kristallwasserkoordination aufgrund eines dadurch bedingten längeren Gd-(O) Atomabstandes auszuschließen ist. Wenn es sich um ein Sauerstoffatom der Polysiloxanmatrix handelt, so ist es jedoch nicht möglich diese Atom exakt zu lokalisieren.

Bei der Gd-GlyMeDOTA-Stationärphase beobachtet man eine minimale Verkleinerung der Gd-( $O_2$ )- und Gd-( $N_1$ )-Atomabstände als Folge der Trägerfixierung des freien Komplexes. Im Falle der Gd-DTPA-Stationärphase ist jedoch keine Veränderung der Atomabstände im Vergleich zum freien Gd-DTPA-Komplex zu erkennen.

### Einfluss des Lösungsmittels:

Durch die Behandlung der Gd-Komplexe mit den Lösungsmitteln *MeOH* und *H<sub>2</sub>O* ist eine genaue Zuordnung der Gd-( $O_2$ ) Atomabstände aufgrund der Hydroxygruppen enthaltenden Lösungsmittel nicht mehr möglich. Somit kann auch keine Aussage darüber erfolgen, ob es sich hierbei um eine Koordination von reinen Kristallwasser- oder Lösungsmittel-Molekülen handelt. Aus diesem Grund wurden ausschließlich die Gd-( $O_1$ )- und Gd-( $N_1$ ) Atomabstände der ersten Koordinationssphäre um das Gd-Metallzentrum für eine EXAFS-Auswertung in Betracht gezogen.

Alle lösungsmittelbehandelten Gd-Komplexe, bis auf den freien GlyMeDOTA-Komplex mit einer Koordinationszahl von zehn, weisen laut den Ergebnissen in Tab. 6.9 auf S. 104 eine für Übergangsmetallkomplexe typische Koordinationszahl von neun auf. Für den freien GlyMeDOTA-Komplex wurden etwa sechs äquivalente Gd-( $O_1$ ) Atomabstände im Gegensatz zu ungefähr fünf äquivalenten Gd-( $O_1$ ) Atomabständen, wie im Falle des immobilisierten GlyMeDOTA-Komplex, erhalten.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der lösungsmittelfreien Gd-Komplexe in Tab. 6.8 auf S. 99, so stellt man fest, dass alle Gd-( $O_1$ ) Atomabstände der mit Lösungsmittel behandelten Gd-Komplexe signifikant gegenüber den unbehandelten Gd-Komplexen aufgeweitet sind. Bei Verwendung von *MeOH* anstelle von *H<sub>2</sub>O* als Lösungsmittel beobachtet man eine deutliche Verkürzung aller Atomabstände im Falle des freien DTPA- und immobilisierten GlyMeDOTA-Komplexes. Bei Verwendung des Lösungsmittels *H<sub>2</sub>O* stellt man keine signifikante Änderung der Atomabstände zwischen den monomeren Komplexen und den korrespondierenden *Interphasen* fest. Folglich handelt es sich hier um einen lösungsähnlichen Zustand, wie er nur in einem idealen *Interphasen*-System in Erscheinung tritt. Somit stellt *H<sub>2</sub>O* das geeignetere Lösungsmittel dar.

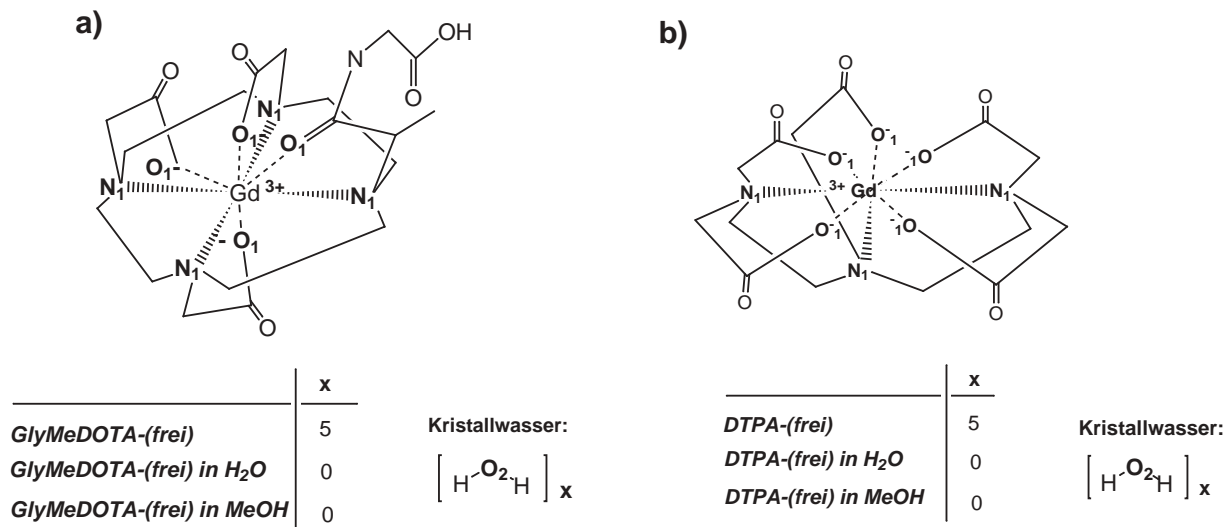
Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung haben gezeigt, dass die Teilchendichte um das Gd-Reaktionszentrum in der ersten Koordinationssphäre durch das jeweilige Lösungsmittel in der *Interphase* beeinflussbar ist.

### Einfluss der Temperatur:

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 6.10 auf Seite 109 ist zu sehen, dass die DTPA-Stationärphase bereits bei 100°C kein Kristallwasser mehr enthält, da es nicht möglich war, einen entsprechenden Gd-(O<sub>2</sub>) Atomabstand zu finden. Die GlyMeDOTA-Stationärphase zeichnet sich hingegen als sehr widerstandsfähig aus. Erst bei 200°C ist eine Abnahme der Sauerstoffkoordination um zwei Kristallwassermoleküle bei einem Gd-(O<sub>2</sub>) Atomabstand von 2.45 Å zu beobachten. Bei 250°C findet man bei der GlyMeDOTA-Stationärphase kein Kristallwasser mehr, und die DTPA-Stationärphase ist zerstört. Im speziellen Fall der hier untersuchten Gd-Systeme lässt sich der Anteil des enthaltenen Kristallwassers über die Wahl der Temperatur beeinflussen.

### Struktur der Gd-Systeme:

Mit Hilfe der Ergebnisse in den Tabellen 6.8, 6.9 und 6.10 und den Kristalldaten [170,171] lassen sich die folgenden Strukturen in den Abbildungen 6.63, 6.64 konstruieren. Das Gd-Metallzentrum ist hierbei in Form eines dreifach überkappten Prismas von Atomen der ersten Koordinationssphäre (O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>1</sub>) umgeben. Das Sauerstoffatom (O<sub>2</sub>) stammt von eingelagertem Kristallwasser. Für die freien und immobilisierten Gd-Komplexe wurden vier weitere Sauerstoffatome (O<sub>2</sub>) gefunden, die von Kristallwassermolekülen stammen. Bei Behandlung der Gd-Komplexe mit Lösungsmittel bleiben die Gd-(O<sub>2</sub>) Kristallwasseratomabstände jedoch unberücksichtigt, da diese nicht mehr von den Sauerstoffatomen der Lösungsmittelmoleküle unterschieden werden können. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme der Kristallwassermoleküle zu beobachten.

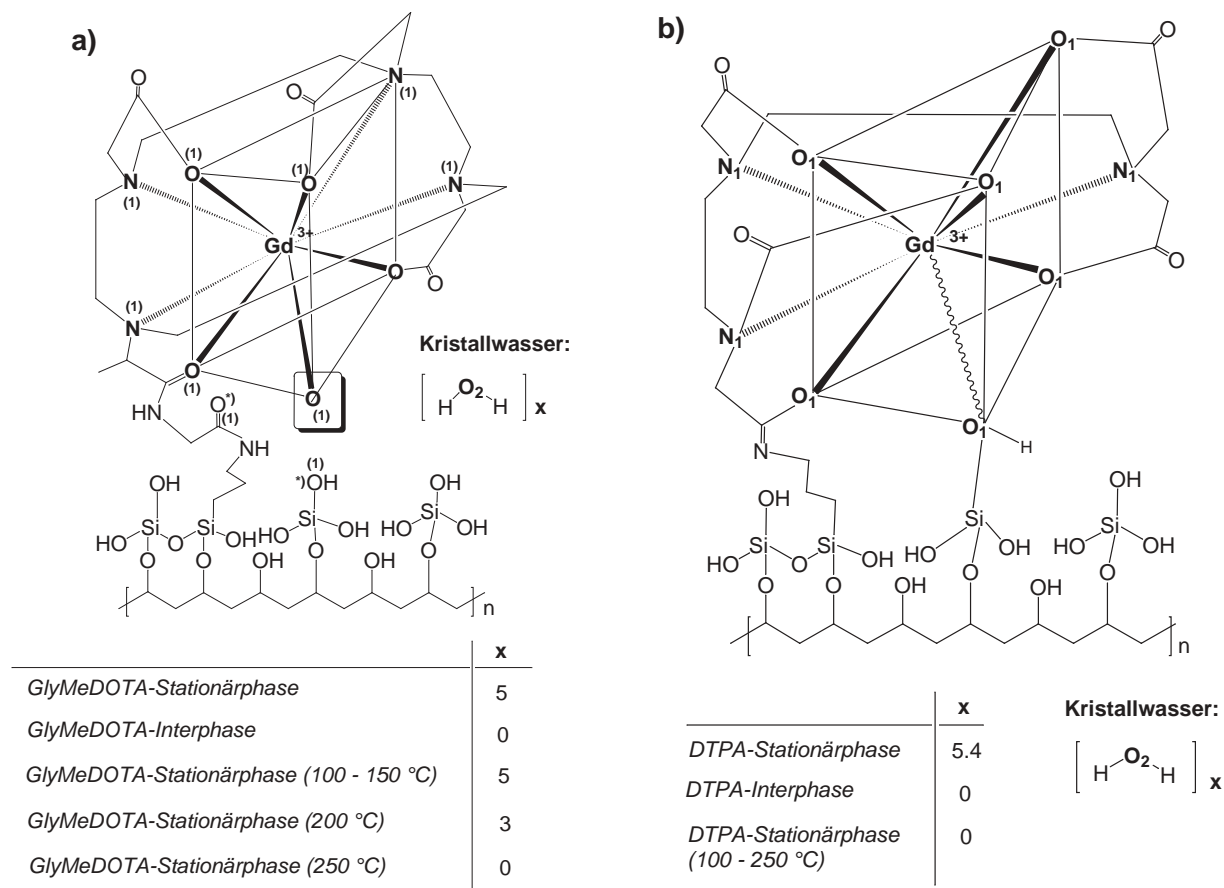


**Abbildung 6.63:** Strukturvorschlag des freien *GlyMeOH*-(a) und *DTPA*-Komplexes (b). Die genauen Strukturdaten sind der Tab. 6.8, 6.9 zu entnehmen. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse hierzu findet sich in nachfolgender Tab. 6.11.

**Tabelle 6.11:** Zusammenfassung der EXAFS-Ergebnisse der freien *Gd*-Komplexe *GlyMeDOTA*- und *DTPA* mit und ohne Lösungsmittel (Wasser, Methanol). *K* entspricht hier der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %. Die Koordinationszahlen wurden auf ganze Werte gerundet.

Rückstreuer	GlyMeDOTA, frei		DTPA, frei	
	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	4	2.32	5	2.34
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	5	2.48	5	2.49
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.69	3	2.70
$H_2O$ Rückstreuer	GlyMeDOTA, frei		DTPA, frei	
	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	6	2.42	6	2.41
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.67	3	2.64
$MeOH$	K		K	
	r[Å]		r[Å]	
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	6	2.39	6	2.36
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.64	3	2.55





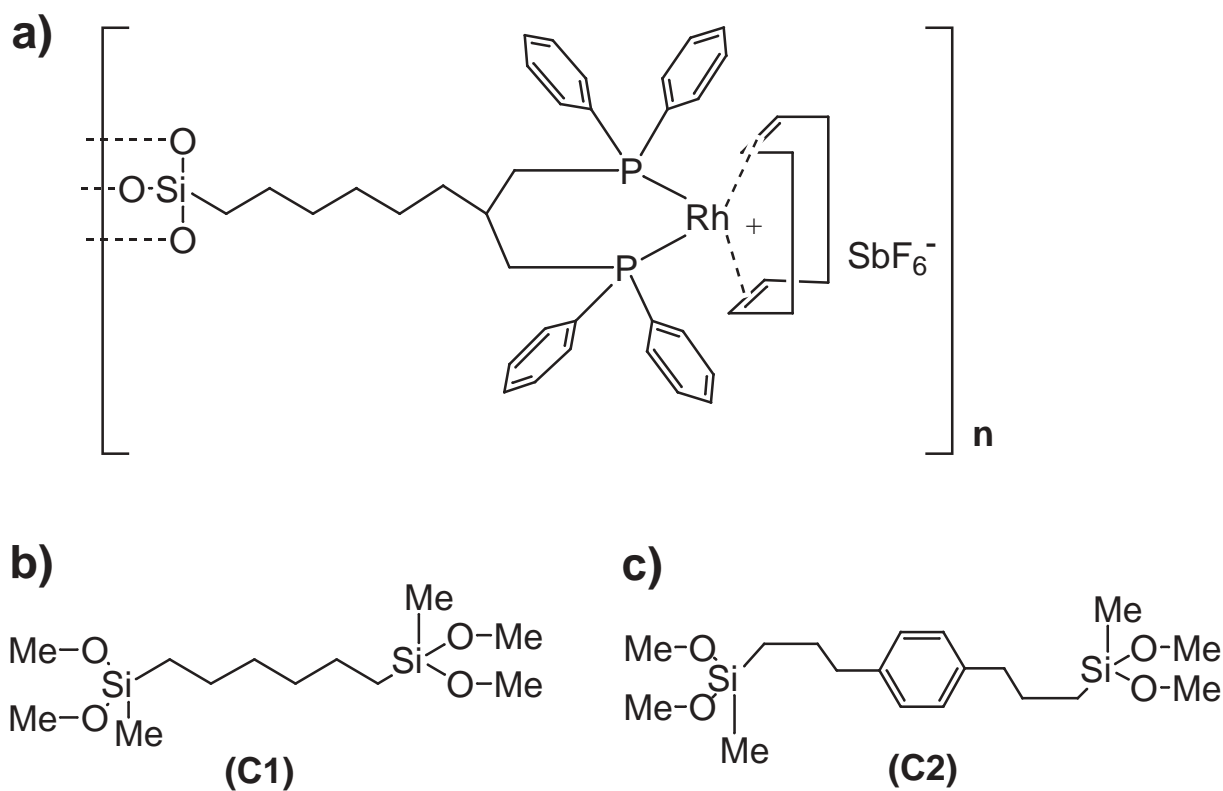
**Abbildung 6.64:** Strukturvorschlag des immobilisierten GlyMeOH- und DTPA-Komplexes. Die genauen Strukturdaten sind der Tabellen 6.8, 6.9 und 6.10 zu entnehmen. Für das eingekästelte Sauerstoffatom  $O_1$  in Abb. (a) ergeben sich zwei Möglichkeiten \*) der Koordination an das Gd-Metallzentrum, da eine genaue Zuordnung nicht möglich ist. Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse hierzu findet sich in nachfolgender Tabelle 6.12.

**Tabelle 6.12:** Zusammenfassung der EXAFS-Ergebnisse der Gd-Stationärphasen GlyMeDOTA und DTPA mit (I) und ohne (S) Lösungsmittel (Wasser, Methanol). Die Stationärphasen wurden in einem Temperaturbereich von 24 – 250°C gemessen. K entspricht hier der Koordinationszahl, r dem Atomabstand. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %. Die Koordinationszahlen wurden auf ganze Werte gerundet.

24°C Rückstreuer	GlyMeDOTA-(S)		DTPA-(S)	
	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.33	6	2.33
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	5	2.45	5	2.48
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.65	3	2.70
100°C	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.31	6	2.29
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	5	2.44	—	—
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.67	3	2.68
150°C	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.31	6	2.29
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	5	2.49	—	—
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.71	3	2.68
200°C	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.30	6	2.28
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	3	2.45	—	—
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.63	3	2.68
250°C	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.35	—	—
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>2</sub> )	—	—	—	—
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.60	—	—
<i>H</i> <sub>2</sub> <i>O</i>	GlyMeDOTA-(I)		DTPA-(I)	
	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.41	6	2.40
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.66	3	2.62
<i>MeOH</i>	K	r[Å]	K	r[Å]
<i>Gd</i> – ( <i>O</i> <sub>1</sub> )	5	2.35	6	2.38
<i>Gd</i> – ( <i>N</i> <sub>1</sub> )	4	2.59	3	2.62

## 6.6 Rhodium(I)-Systeme

Das Cokondensationsmittel in Stationär- bzw. *Interphasen* dient hauptsächlich zur Steuerung der Teilchendichte um das katalytisch aktive Metallzentrum. Um eine bessere Zugänglichkeit des Metallzentrums im Hinblick auf eine katalytische Reaktion zu gewährleisten, werden bei der Synthese von Stationärphasen-Systemen über das Sol-Gel Verfahren Cokondensationsmittel in Form von multifunktionalen Siloxanen hinzugefügt. Durch die Verknüpfung dieser Siloxane mit dem Polysiloxannetzwerk werden zusätzlich freie Volumina geschaffen, die eine bessere Zugänglichkeit des katalytisch aktiven Metallzentrums bewirken. Ein solches Stationärphasen-System stellt der Rh-(I)-Katalysator in der folgenden Abbildung dar.



**Abbildung 6.65:** Struktur eines Rh-(I)-Katalysators (a) mit den Cokondensationsmitteln **C1** (b) und **C2** (c).

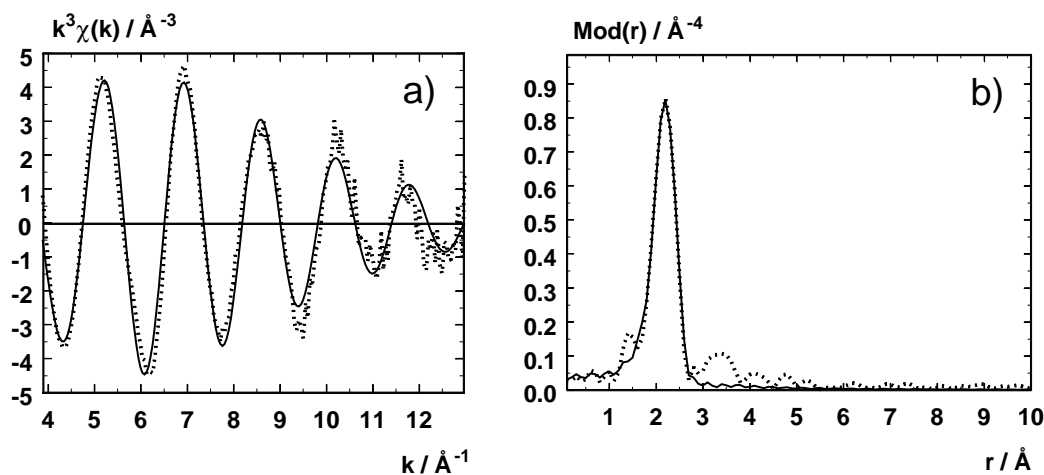
Der obige Rh-(I)-Katalysator wird in der katalytischen Hydrierung von Olefin-Verbindungen eingesetzt [172]. Die positive Ladung am Rh-Metallzentrum wird zusätzlich durch den elektronenreichen Cyclooctadien-Liganden stabilisiert.

Um den Einfluss der hier verwendeten Cokondensationsmittel auf den Lokalbereich um das Rh-(I)-Metallzentrum zu untersuchen, wurden der reine Rh-(I)-Katalysator mit und ohne die Cokondensationsmittel (**C1**) und (**C2**) vom Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen durch S. Brugger für EXAFS-Messungen zur Verfügung gestellt. Zunächst soll mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie die Struktur der Rh-(I)-Stationärphasen-Systeme mit und ohne das Lösungsmittel Toluol charakterisiert werden. Durch einen Vergleich der EXAFS-Strukturdaten des Rh-(I)-Katalysators mit und ohne Cokondensationsmittel sollen Veränderungen im Nahordnungsbereich mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie erfasst werden.

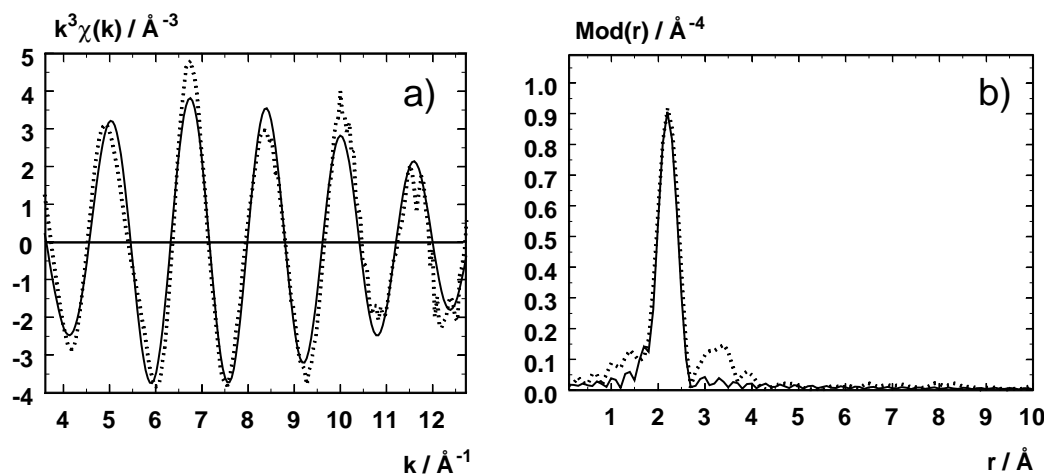
Alle EXAFS-Messungen wurden in Transmission unter Verwendung eines Si(311) Doppelkristallmonochromators am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg durchgeführt. Die Energie wurde auf die Rh-K-Kante bei 23220 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Argon und die zweite mit Krypton geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Rh-Metallfolie gemessen. Die Rh-Proben wurden direkt zu einer Tablette gepresst. Die Messungen in Toluol wurden in der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 durchgeführt.

### 6.6.1 EXAFS-Ergebnisse

Durch die Anpassung von je einer Kohlenstoff- (K 4) und Phosphor-Atomschale (K 2) konnte insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen aller untersuchten Rh-Proben erzielt werden. Alle Koordinationszahlen wurden auf bekannte Werte der Struktur des Rh-(I)-Katalysators in Abb. 6.65 auf S. 117 gesetzt und während der Anpassung festgehalten. Die zugehörigen EXAFS-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

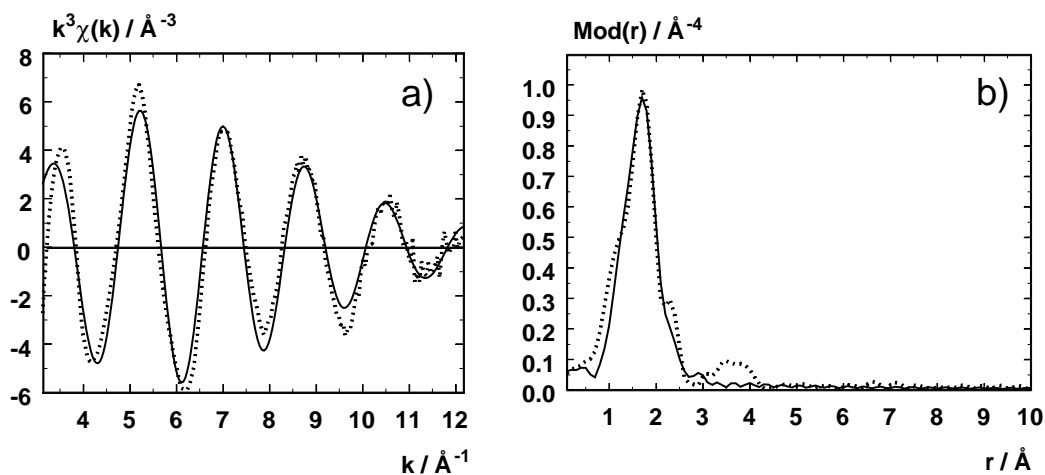
Rh-(I)-Katalysator ohne Cokondensationsmittel:

**Abbildung 6.66:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Rh-(I)-Katalysators ohne Cokondensationsmittel. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.85 - 13.00 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $28.51 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $22.78$ .

Rh-(I)-Katalysator mit Cokondensationsmittel (C1):

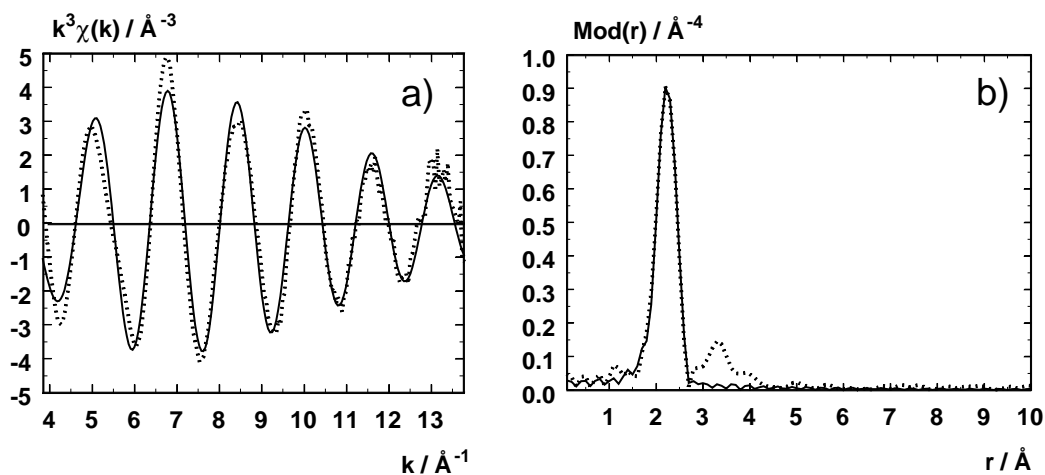
**Abbildung 6.67:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Rh-(I)-Katalysators mit Cokondensationsmittel (C1). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.59 - 12.73 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.43 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $24.79$ .

### Rh-(I)-Katalysator mit Cokondensationsmittel (C1) in Toluol:

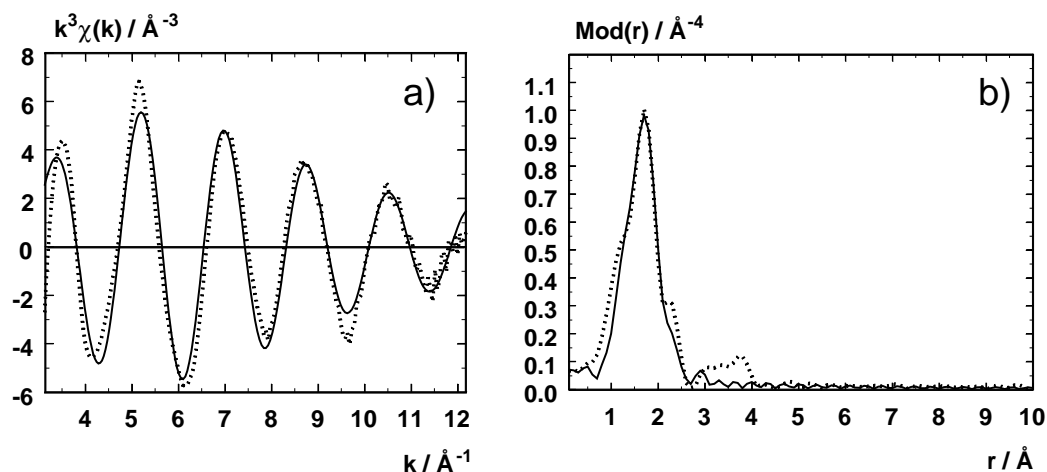


**Abbildung 6.68:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Rh-(I)-Katalysators mit Cokondensationsmittel (C1) in Toluol. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.12 - 12.19 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.50 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $28.96$ .

### Rh-(I)-Katalysator mit Cokondensationsmittel (C2):



**Abbildung 6.69:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Rh-(I)-Katalysators mit Cokondensationsmittel (C2). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.88 - 13.77 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.88 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $23.85$ .

**Rh-(I)-Katalysator mit Cokondensationsmittel (C2) in Toluol:**

**Abbildung 6.70:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des Rh-(I)-Katalysators mit Cokondensationsmittel (C2) in Toluol. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.11 - 12.20  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 28.20 eV. Der R-Faktor der Anpassung beträgt 27.92.

Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 6.13:** Ergebnisse der EXAFS-Anpassung der experimentellen Rh - K -  $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der Rh-(I)-Katalysator-Stationärphasen ohne Cokondensationsmittel (Rh(I)) und mit den Cokondensationsmitteln C1 (Rh(I)C1), C2 (Rh(I)C2). Die Rh-Systeme (Rh(I)C1) und (Rh(I)C2) wurden jeweils ohne Toluol (S) und mit Toluol (I) gemessen.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

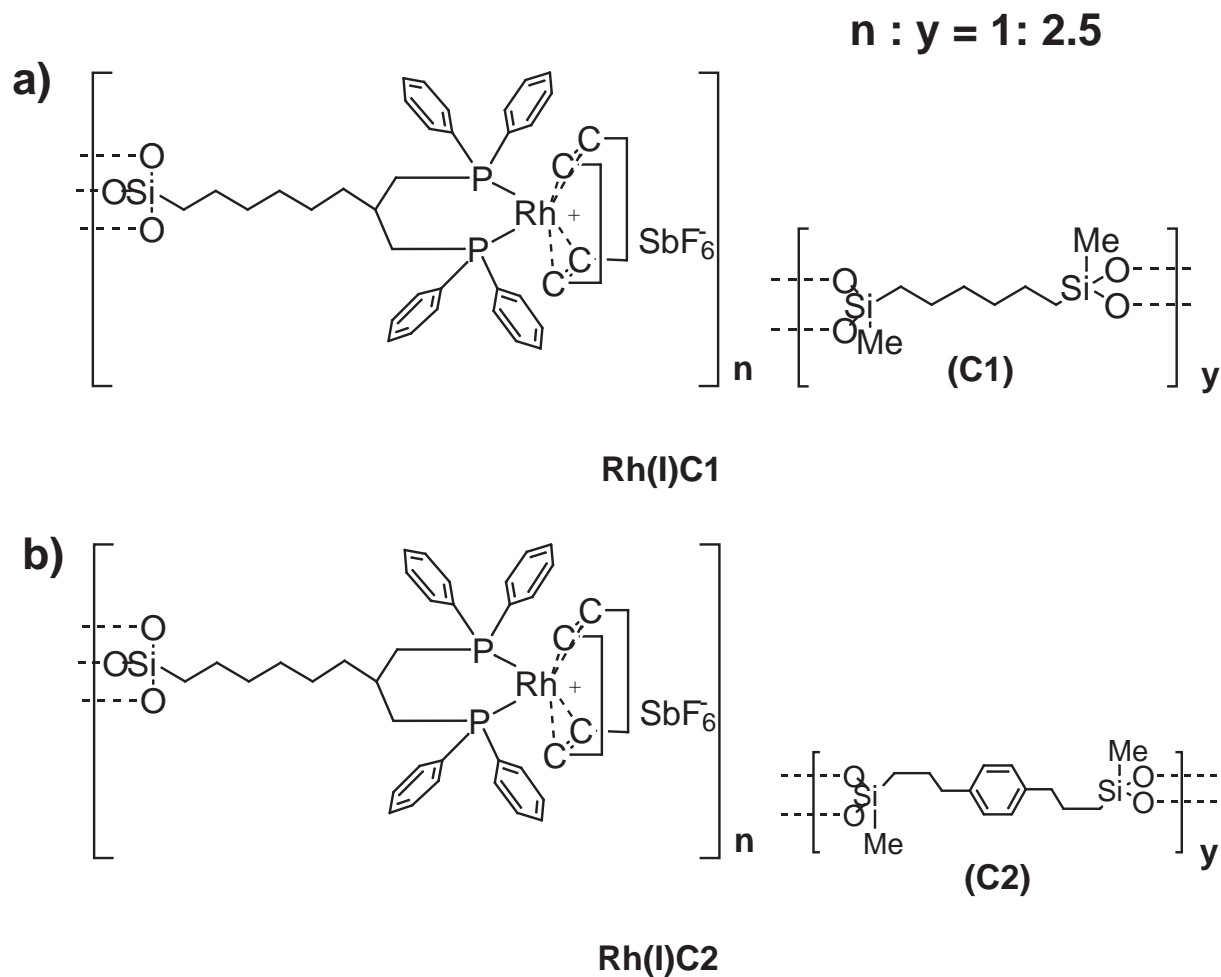
Rückstreuer	K	(Rh(I))		(Rh(I)C1)		(Rh(I)C2)		
		$r[\text{\AA}]$	$\sigma[\text{\AA}]$	$r[\text{\AA}]$	$\sigma[\text{\AA}]$	$r[\text{\AA}]$	$\sigma[\text{\AA}]$	
Rh - (C)	(S)	4	2.14	$0.081 \pm 0.008$	2.21	$0.059 \pm 0.015$	2.23	$0.067 \pm 0.017$
	(I)	4	—	—	2.07	$0.071 \pm 0.011$	2.08	$0.067 \pm 0.010$
Rh - (P)	(S)	2	2.28	$0.109 \pm 0.027$	2.29	$0.081 \pm 0.020$	2.31	$0.089 \pm 0.022$
	(I)	2	—	—	2.26	$0.095 \pm 0.024$	2.27	$0.112 \pm 0.028$

### 6.6.2 Diskussion der Ergebnisse

Anhand der EXAFS-Ergebnisse in Tab. 6.13 ist zu sehen, dass die Rh-(C) Atomabstände der **Rh(I)C1**- und **Rh(I)C2**- Systeme (mit Rh-(C) = 2.21 Å und 2.23 Å) gegenüber dem reinen Rh-(I)-Katalysator ohne Cokondensationsmittel (mit Rh-(C) = 2.14 Å) signifikant aufgeweitet sind. Dies spricht für die Wirkungsweise von Cokondensationsmitteln in Stationär- bzw. *Interphasen* und führt in diesem Fall zu einer Verkleinerung der Teilchendichte um das Rh-Metallzentrum in der ersten Koordinationssphäre, bei Verwendung der Cokondensate **C1** und **C2**. Dadurch ist das Rh-Metallzentrum für eine katalytische Reaktion weniger stark abgeschirmt. Der Unterschied zwischen beiden Cokondensaten macht sich nur in einer minimalen Aufweitung des Rh-(C) Atomabstandes im Falle des sterisch anspruchsvolleren Cokondensates **C2** bemerkbar. Durch Behandlung der Rh-(I)-Stationärphasen (**S**) mit Toluol gehen diese in die *Interphase* (**I**) über. In diesem Fall beobachtet man bei den Rh-(I)-Systemen **Rh(I)C1** und **Rh(I)C2** eine Abnahme aller Atomabstände, die bei den Rh-(C) Atomabständen am auffälligsten in Erscheinung tritt.

Die Auswertung der EXAFS-Ergebnisse hat gezeigt, dass sich die Abschirmung bzw. die Teilchendichte der ersten Koordinationssphäre um das Rh-Metallzentrum sowohl durch den Einsatz von Cokondensationsmitteln in Stationär- und *Interphasen*-Systemen, als auch durch das Lösungsmittel in der *Interphase* steuern lässt. Die Struktur der Rh-(I)-Katalysator-Systeme in Tab. 6.13 wird durch insgesamt vier äquivalente Rh-(C)-Atomabstände, die vom Cyclooktadien-Liganden stammen und zwei äquivalente Rh-(P) Atomabstände in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Daten von vergleichbaren Rh-(I)-Komplexen beschrieben [173,174]. Die Rh-(C) Atomabstände, die mit EXAFS ermittelt wurden, sind gleichzeitig die kürzesten Rh-(C) Atomabstände, die zu finden waren. Die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen sind aus sterischen Gründen viel weiter vom Rh-Metallzentrum entfernt als die des Cyclooktadien-Liganden. Abb. 6.71 zeigt nochmals die Struktur der Rh-(I)-Systeme mit einer Zusammenfassung der EXAFS-Ergebnissen in Tab. 6.14.





**Abbildung 6.71:** Strukturvorschläge der Rh-(I)-Systeme (**Rh(I)C1** und **Rh(I)C2**) mit den Cokondensaten (**C1** und **C2**). Der reine Rh(I)-Katalysator (**Rh(I)**) ist hier ohne die Cokondensate (**C1** und **C2**) zu betrachten.

Rückstreuer	K	(Rh(I)) r[Å]	(Rh(I)C1) r[Å]	(Rh(I)C2) r[Å]
Rh - (C)	(S)	4	2.14	2.23
	(I)	4	—	2.08
Rh - (P)	(S)	2	2.28	2.31
	(I)	2	—	2.27

**Tabelle 6.14:** EXAFS-Ergebnisse der Rh-(I)-Systeme. K entspricht der Koordinationszahl, r dem Atomabstand. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

## 6.7 Di-Rhodium-Systeme

Di-Rhodium(II)-Carboxylatkomplexe, wie sie in Abb. 6.72 zu sehen sind, besitzen eine typische Laternenstruktur. Deren lösliche Harze dienen als Stationärphasen in der Komplexierungschromatographie. Die freien Komplexe werden bislang für (enantioselektive) Reaktionen zur Darstellung von Cyclopropanderivaten eingesetzt [175]. Näheres dazu wird für den Anwendungsbereich von *Interphasen* im Abschnitt 7.3.1.5 auf S. 237 beschrieben. Hier wird unter anderem geklärt, ob auch der an ein Polymer gebundene Di-Rh-Komplex **Kat 2** in Form eines schwerlöslichen Harzes als *Interphase* in der Katalyse eingesetzt werden kann.

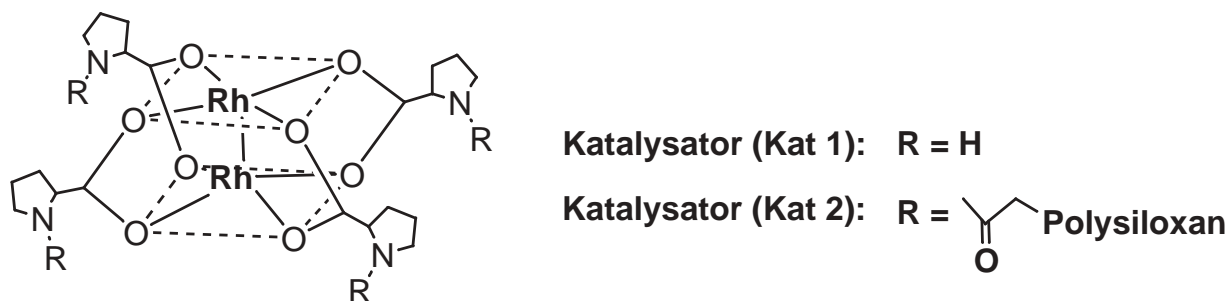


Abbildung 6.72: Laternenstruktur von ungebundenen und trägerfixierten Di-Rh-Komplexen.

Mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie soll zunächst die Struktur beider Komplexe charakterisiert werden. Es bleibt zu klären, wie der Stationärphasen-Komplex an die Polysiloxanmatrix gebunden ist. Weiterhin soll der Einfluss des Trägermaterials (Polysiloxanmatrix) anhand des Stationärphasen-Komplexes **Kat 2** über die EXAFS-Spektroskopie untersucht werden. Durch Behandeln der Stationärphase mit Dichlormethan, soll der Einfluss des Lösungsmittels in der hieraus entstandenden *Interphase* auf den Lokalbereich um das Rh-Metallzentrum untersucht werden. Als Referenz dient in beiden Fällen der Monomer-Komplex (**Kat 1**), der mit und ohne Dichlormethan gemessen wurde.

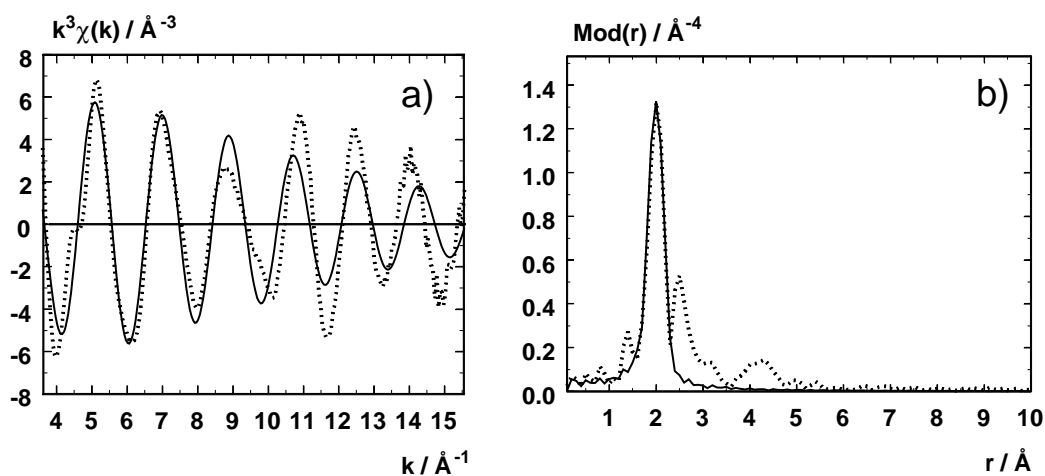
Durch den Vergleich der Stationär- und *Interphase* mit dem Referenz-Komplex **Kat 1** sollen Aussagen über auftretende Veränderungen des Nahordnungsbereiches um das Rh-Metallzentrum, infolge der Fixierung an einer Polysiloxanmatrix und der Hinzugabe des Lösungsmittels zur Stationärphase gemacht werden. Hierzu wurden die beiden Di-Rh-Komplexe in Abb. 6.72 durch M. Preschel vom Institut für Organische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen zur Verfügung gestellt.

Die *EXAFS*-Messungen wurden alle in Transmission am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB) am DESY in Hamburg durchgeführt. Hierbei wurde ein Si(311) Doppelkristallmonochromator verwendet und die Energie auf die Rh-K-Kante bei 23220 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Argon und die zweite mit Krypton geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Rh-Metallfolie gemessen. Die Rh-Proben wurden direkt zu einer Tablette gepresst.

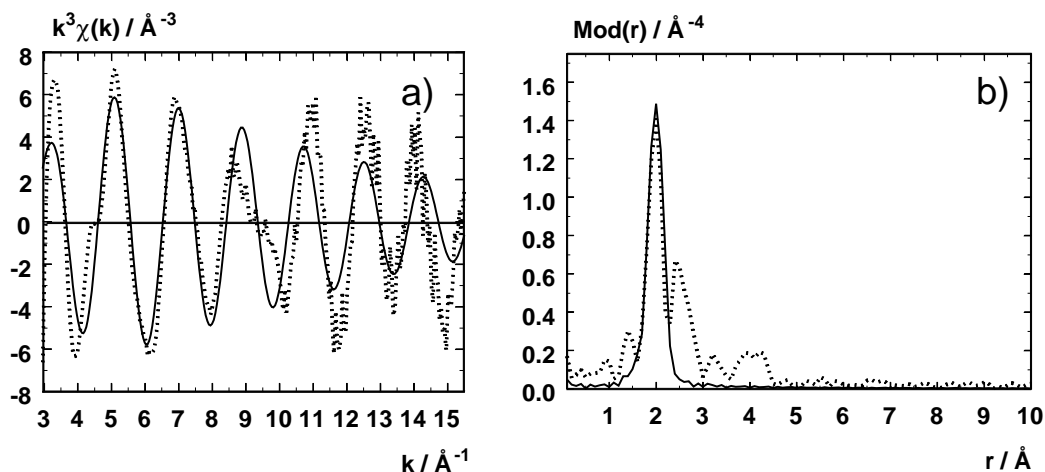
### 6.7.1 Ergebnisse der *EXAFS*-Untersuchung

Die Grundstruktur der Di-Rh-Komplexe in Abb. 6.72 läßt sich insgesamt mit 4 Atomshalen, bestehend aus je einer Rhodium- (K 1), Stickstoffschale (K 4) und zwei Sauerstoffschalen (K 4) beschreiben. Die Koordinationszahlen dieser 4 Atomshalen wurden für die *EXAFS*-Simulationen auf bekannte Werte des Strukturmodells in Abb. 6.72 gesetzt und während der Anpassung festgehalten. Für die Anbindung der Stationärphase an Polysiloxan wurde eine weitere Sauerstoffschale angenommen und deren Koordinationszahl iterativ überprüft. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Bei der *EXAFS*-Anpassung wurde zunächst eine Sauerstoffschale (K 4) mit vier äquivalenten Rh-(O) Atomabständen bei 2.03 Å für beide Komplexe gefunden. Dies führte insgesamt zu einer guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen (s. Abb. 6.73 und 6.74).

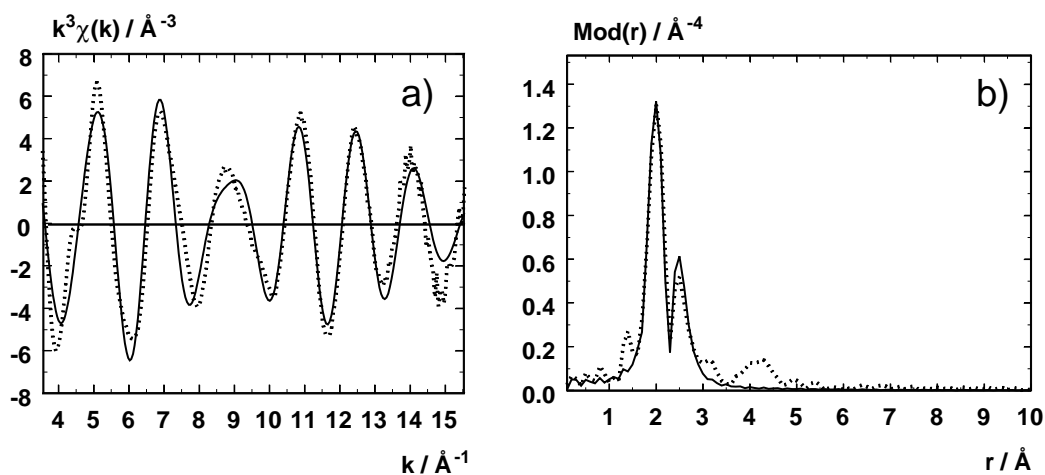


**Abbildung 6.73:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit einer Atomshale.

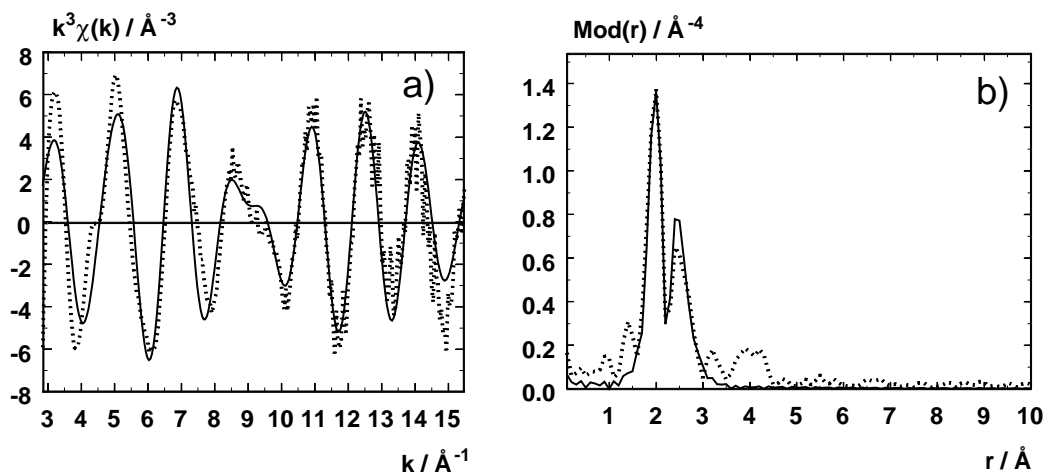


**Abbildung 6.74:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit einer Atomschale.

Durch Hinzunahme einer Rh-Schale (K 1) verbesserte sich der R-Faktor der Anpassung um etwa 30 % für beide Komplexe. In der Fouriertransformierten (b) der Abb. 6.75 und 6.76 ist diese Verbesserung deutlich zu erkennen. Der gefundene Rh-(Rh) Atomabstand beträgt 2.42 Å im Falle von **Kat 1** und 2.41 Å für **Kat 2**.

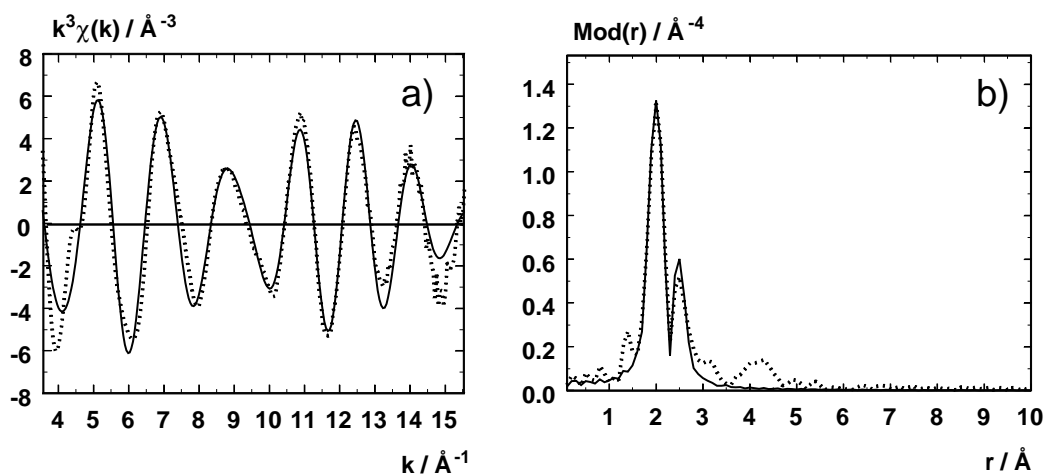


**Abbildung 6.75:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit zwei Atomschalen.

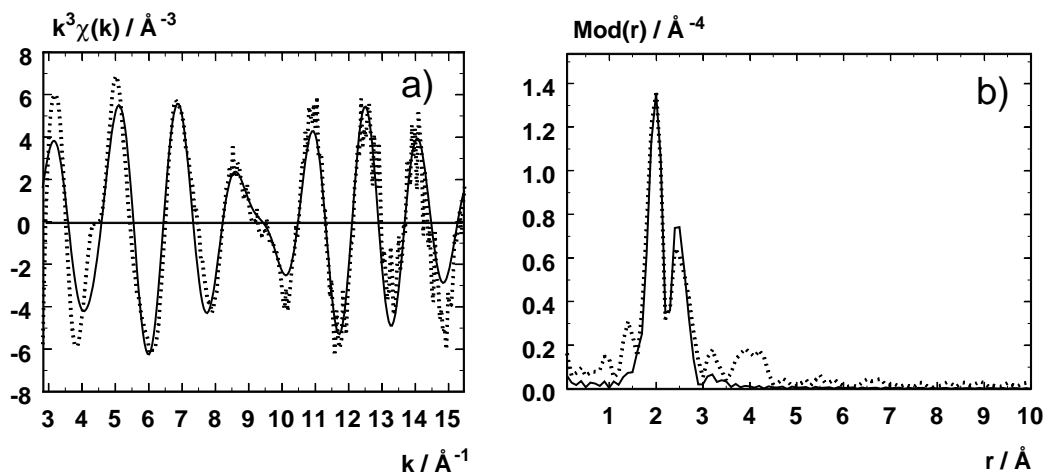


**Abbildung 6.76:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K \cdot k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit zwei Atomschalen.

Überraschenderweise wurde eine weitere Rh-Schale (K 1) bei einem Atomabstand von 2.59  $\text{\AA}$  mit einer Verbesserung des R-Faktors um weitere 17.9 % (**Kat 1**) und 6.6 % (**Kat 2**) gefunden (s. Abb. 6.77 und 6.78). Offensichtlich sind die Di-Rh-Komplexe beider Systeme stapelförmig übereinander angeordnet.

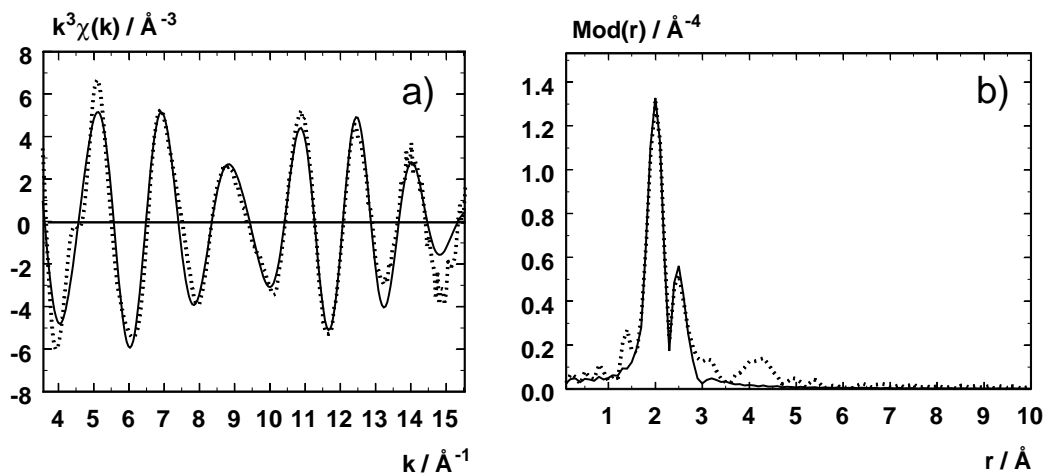


**Abbildung 6.77:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K \cdot k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit drei Atomschalen.

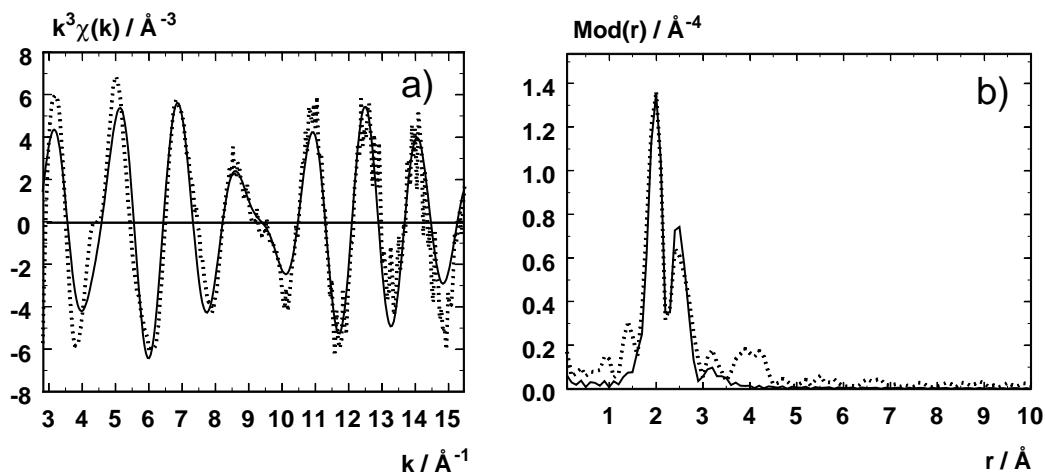


**Abbildung 6.78:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit drei Atomshalen.

Da die Grundstruktur der Di-Rh-Komplexe insgesamt 8 Sauerstoffatome enthält, wurde für die EXAFS-Anpassung eine weitere Sauerstoffschale (K 4) angenommen. Dies führte zu einer Verbesserung des Fits um 5.5 % für **Kat 1** und 9.8 % für **Kat 2**. Aus der Anpassung resultierten insgesamt vier äquivalente Rh-(O) Atomabstände bei 2.89 Å (**Kat 1**) und 3.09 Å (**Kat 2**) (s. Abb. 6.79 und 6.80).

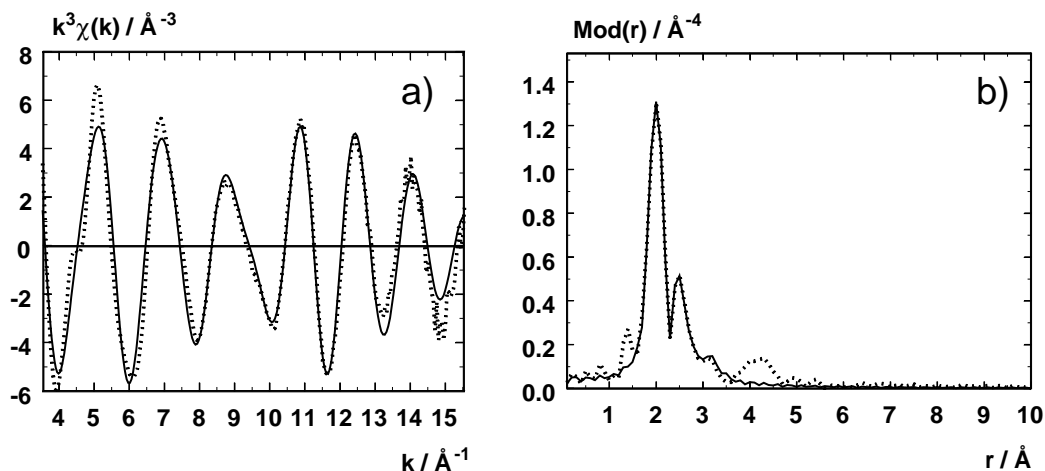


**Abbildung 6.79:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit vier Atomshalen.

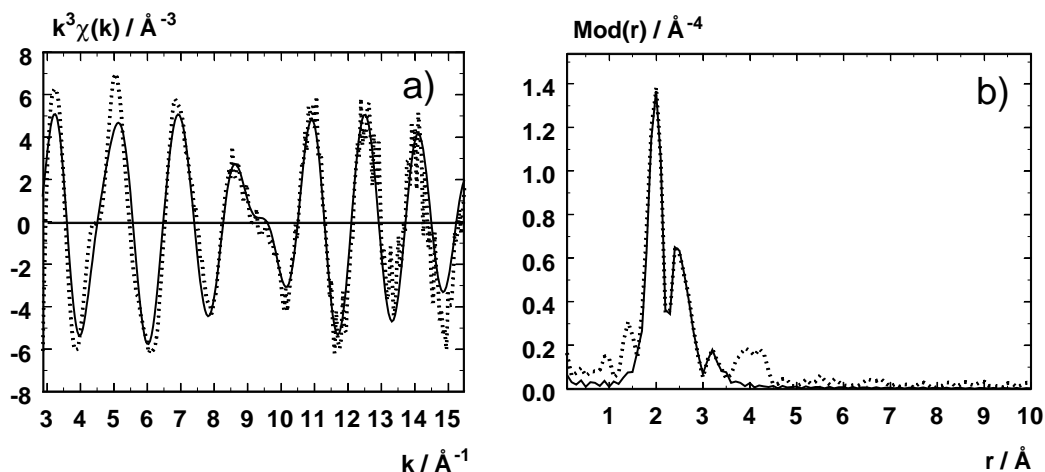


**Abbildung 6.80:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit vier Atomschalen.

Mit einer Anpassung von einer Kohlenstoffschale (K 4) konnten insgesamt vier äquivalenten Rh-(C) Atomabstände bei 3.08 Å (**Kat 1**) und 2.91 Å (**Kat 2**) gefunden werden. Der R-Faktor der Anpassung verbesserte sich hierbei um 12.1 % für **Kat 1** und 5.9 % für **Kat 2**. In beiden Fällen ist diese Verbesserung in einer sehr guten Übereinstimmung der experimentellen und angepassten Funktionen zu sehen (s. Abb. 6.81 und 6.82).

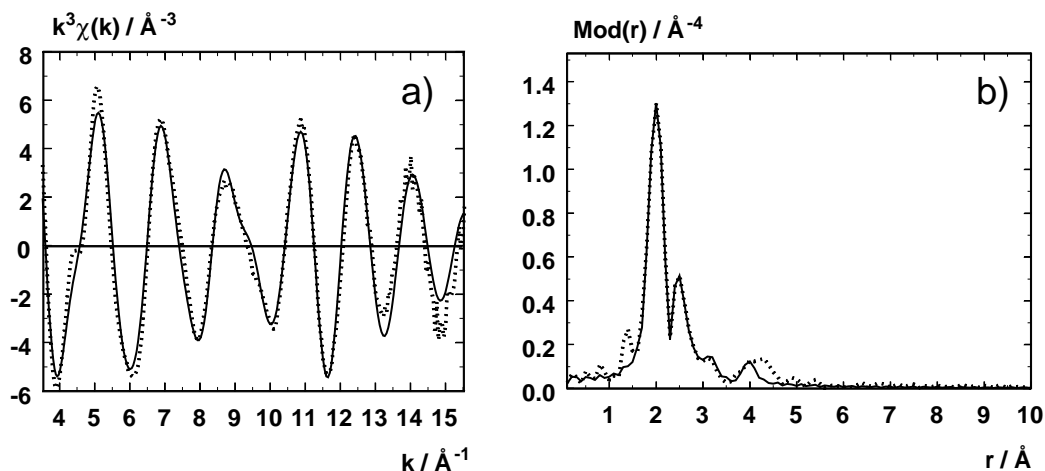


**Abbildung 6.81:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit fünf Atomschalen.



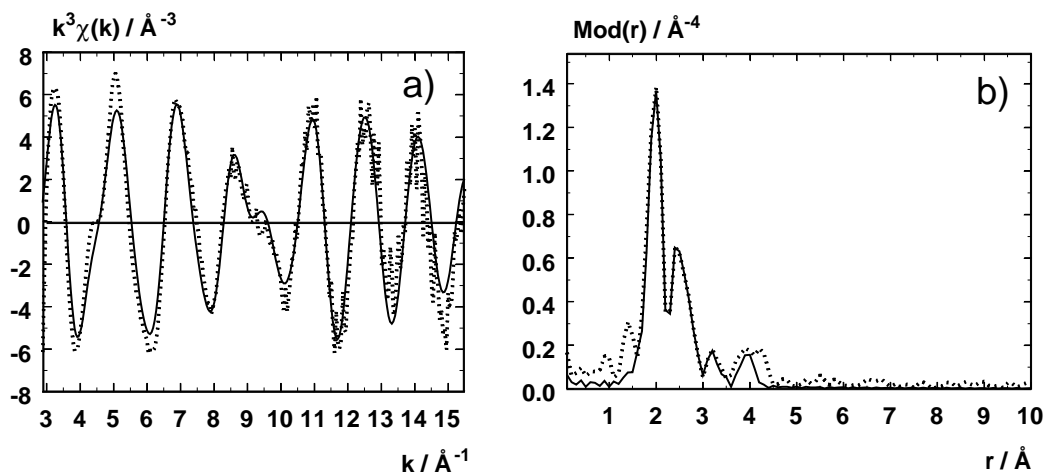
**Abbildung 6.82:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit fünf Atomschalen.

Mit einer letzten Stickstoffschale (K 4) ist die Grundstruktur beider Di-Rh-Komplexe vollständig beschrieben. Für diese Anpassung konnten vier Rh-(N) Atomabstände bei 3.92 Å (**Kat 1**) und 4.00 Å (**Kat 2**) ermittelt werden. Auch in diesem Fall verbesserte sich der R-Faktor der Anpassung um weitere 13.6 % für den Monomer-Komplex **Kat 1** und um 9.0 % für den *Interphasen*-Komplex **Kat 2** (s. Abb. 6.83 und 6.84).



**Abbildung 6.83:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** mit sechs Atomschalen.

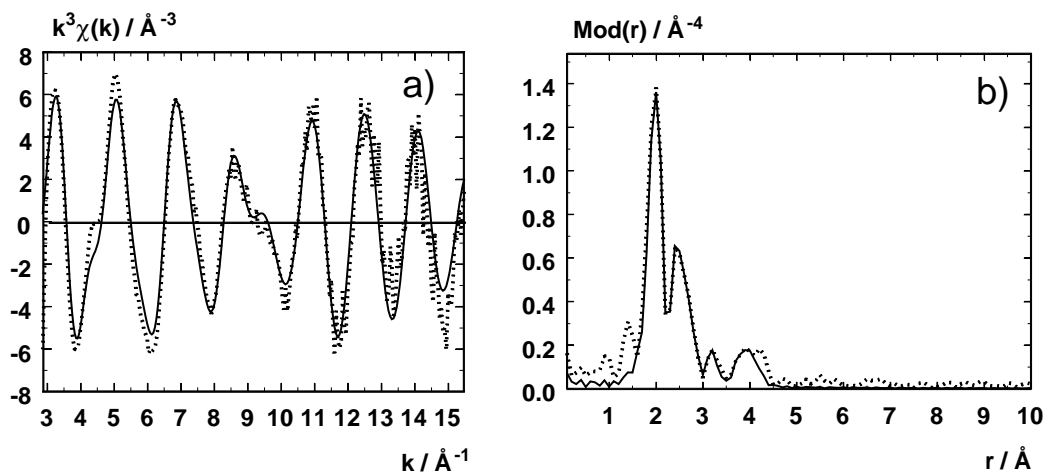




**Abbildung 6.84:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit sechs Atomschalen.

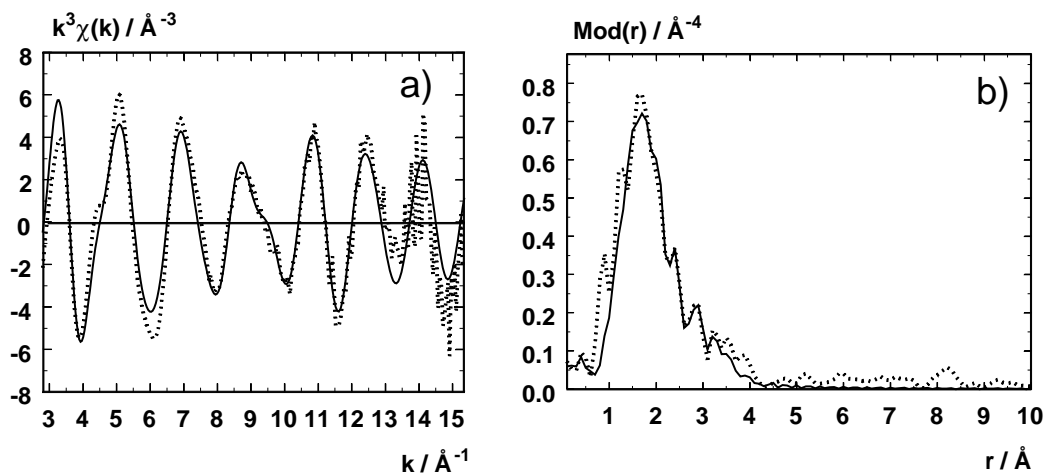
Im Falle der Stationärphase ist maximal eine Vierfachanbindung an die Polysiloxanmatrix möglich. Um nun zu überprüfen, wieviel Verknüpfungsstellen zwischen dem Di-Rh-Komplex und dem Polymer existieren, wurde eine weitere Sauerstoffschale in der Anpassung mit einer Verbesserung des Fits um 6.7 % berücksichtigt (s. Abb. 6.85).

Die Koordinationszahl für diese Atomschale wurde iterativ überprüft und ein Wert von 4.2 bei einem Rh-(O) Atomabstand von 3.85 Å ermittelt. Damit steht fest, dass die Di-Rh-Stationärphase **Kat 2** vierfach an die Polysiloxanmatrix angebunden ist.

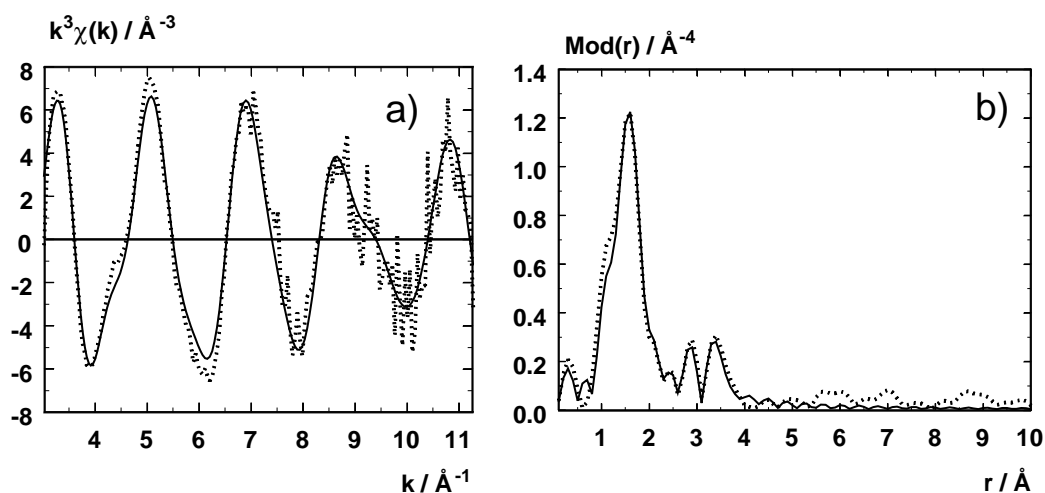


**Abbildung 6.85:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Stationärphasen-Komplex **Kat 2** mit sieben Atomschalen.

Die experimentellen und angepassten Funktionen beider Katalysatorsysteme in Dichlormethan zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung. Da auch hier dieselben Atomschalen wie für die lösungsmittelfreien Komplexe angenommen wurden, soll an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung aller einzelnen Anpassungsschritte verzichtet werden. Die EXAFS- und Fouriertransformierte der Gesamtanpassung beider Komplexe **Kat 1** und **Kat 2** sind in den folgenden Abb. 6.86 und 6.87 dargestellt.



**Abbildung 6.86:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Monomer-Komplex **Kat 1** in Dichlormethan mit sechs Atomschalen.



**Abbildung 6.87:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) von Interphasen-Komplex **Kat 2** in Dichlormethan mit sechs Atomschalen.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst.

**Tabelle 6.15:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des Monomer Komplexes **Kat 1** mit und ohne Dichlormethan. Der  $k$ -Bereich betrug 3.61 - 15.59 Å für den reinen Monomer-Komplex und mit Dichlormethan als Lösungsmittel 2.79 - 15.40 Å.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor.

Rückstreuer	K	Monomer( <b>Kat 1</b> )		Monomer( <b>Kat 1</b> ) in $CH_2Cl_2$	
		r[Å]	$\sigma$ [Å]	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Rh - (O_1)$	4	2.03	$0.054 \pm 0.008$	2.04	$0.063 \pm 0.009$
$Rh - (Rh_1)$	1	2.42	$0.067 \pm 0.017$	2.42	$0.063 \pm 0.016$
$Rh - (Rh_2)$	1	2.59	$0.089 \pm 0.022$	2.57	$0.100 \pm 0.025$
$Rh - (O_2)$	4	2.89	$0.089 \pm 0.022$	2.86	$0.100 \pm 0.025$
$Rh - (C)$	4	3.08	$0.118 \pm 0.029$	3.17	$0.087 \pm 0.021$
$Rh - (N)$	4	3.92	$0.087 \pm 0.022$	3.91	$0.100 \pm 0.025$

**Tabelle 6.16:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des Stationärphasen- und Interphasen-Komplexes **Kat 2**. Die Interphase wurde durch Behandlung der Stationärphase mit Dichlormethan erhalten. Der  $k$ -Bereich betrug 3.61 - 15.59 Å für den Stationärphasen-Komplex und 2.79 - 15.40 Å für den Interphasen-Komplex.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor.

Rückstreuer	K	Stationärphase(S)( <b>Kat 2</b> )		Interphase(I)( <b>Kat 2</b> )	
		r[Å]	$\sigma$ [Å]	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Rh - (O_1)$	4	2.03	$0.055 \pm 0.009$	2.03	$0.050 \pm 0.008$
$Rh - (Rh_1)$	1	2.41	$0.063 \pm 0.016$	2.39	$0.089 \pm 0.022$
$Rh - (Rh_2)$	1	2.59	$0.089 \pm 0.022$	—	—
$Rh - (O_2)$	4	3.09	$0.116 \pm 0.029$	2.85	$0.111 \pm 0.027$
$Rh - (C)$	4	2.91	$0.063 \pm 0.016$	3.21	$0.081 \pm 0.009$
$Rh - (N)$	4	4.00	$0.086 \pm 0.021$	4.01	$0.063 \pm 0.009$
$Rh - (O_3)$	4.2(S) / 3.9(I)	3.85	$0.089 \pm 0.022$	3.84	$0.077 \pm 0.019$

## 6.7.2 Diskussion der Ergebnisse

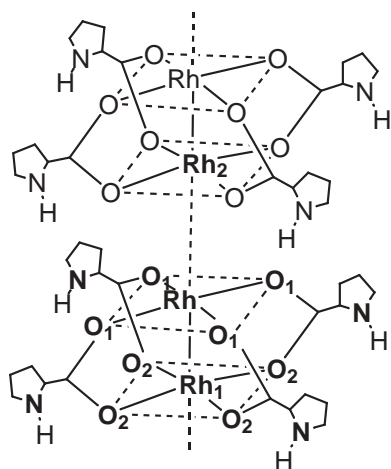
Die Ergebnisse in den Tabellen 6.15 und 6.16 belegen, dass das Di-Rhodium Grundgerüst durch insgesamt sechs Atomschalen beschrieben werden kann. Dazu zählen je eine Sauerstoffschale (K 4), zwei Rhodiumschalen (K 4) der ersten Koordinationssphäre, eine Sauerstoff- (K 4), Kohlenstoff- (K 4) und eine Stickstoffschale (K 4) der nachfolgenden Koordinationssphäre.

Die Atomabstände der ersten Koordinationssphäre aller hier betrachteten Komplexe unterscheiden sich nur geringfügig. Einzige Ausnahme bildet hier der *Interphasen*-Komplex. In diesem Fall konnte nur ein einziges Rh-Atom gefunden werden. Das Vorhandensein von zwei Rh-Rückstreueratomen bei den übrigen Komplexen deutet auf eine stapelförmige Anordnung der einzelnen Di-Rh-Komplexe hin. Bei der *Interphase* ist dies nicht mehr der Fall. Verantwortlich dafür ist vermutlich das Lösungsmittel in Form von Dichlormethan, das sich in die Polymermatrix einlagert und zu einer Aufquellung des Polymernetzwerkes führt. Dadurch vergrößern sich die Atomabstände des Lokalbereiches um das Rh-Metallzentrum. Im Falle der *Interphase* ist das Rh-Metallzentrum folglich nicht mehr durch ein zweites Rh-Metallzentrums eines Nachbarkomplexes abgeschirmt. Damit ist eine Koordination an das Metallzentrum erleichtert. In Abschnitt 7.3.1.5 auf S. 237 wird diese Problematik genauer untersucht.

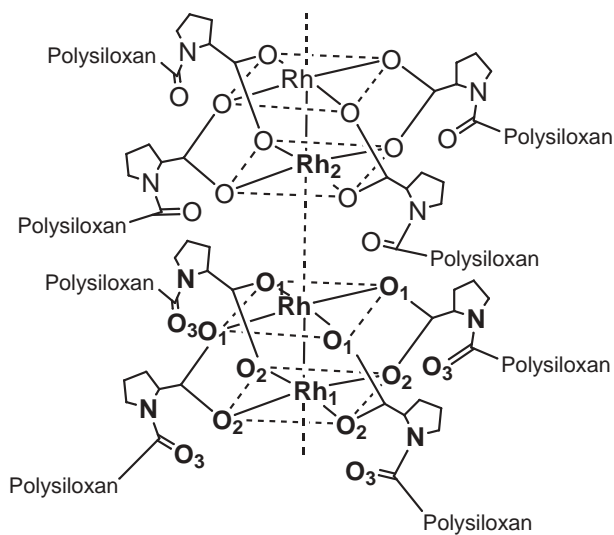
Wenn nun der Monomer-Komplex (**Kat 1**) und der Stationärphasen-Komplex (**Kat 2**) jeweils mit Dichlormethan behandelt werden, ist in beiden Fällen eine Aufweitung des Rh-(C) Atomabstandes zu beobachten. Für Katalysator **Kat 1** von 3.08 Å auf 3.17 Å und für **Kat 2** von 2.91 Å auf 3.21 Å. Alle anderen Atomabstände bleiben nahezu unverändert.

Der Unterschied zwischen den Systemen **Kat 1** und **Kat 2** ist eine gleichmäßige Aufweitung der vier gefundenen Rh-(N) Atomabstände in der äußeren Peripherie der Di-Rh-Komplexe von etwa 3.90 Å auf 4.00 Å. Diese strukturelle Änderung läßt sich durch die Fixierung an eine Polymermatrix erklären. Hierdurch bewegen sich die Stickstoffatome weiter vom Rh-Metallzentrum weg. Die Trägerfixierung an der Polysiloxanmatrix konnte für die Stationär- und *Interphase* durch etwa vier äquivalente *Rh* – ( $O_3$ ) Atomabstände von 3.85 Å (Stationärphasen-Komplex **Kat 2**) und 3.84 Å (*Interphasen*-Komplex **Kat 2**) bestätigt werden. Die Strukturen der Katalysatoren **Kat 1** und **Kat 2** sind in folgender Abbildung wiedergegeben.

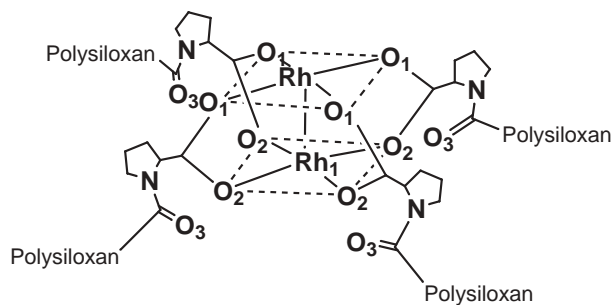
**Monomerkomplex (Kat1)**  
mit und ohne Dichlormethan



**Stationärphase (Kat2)**



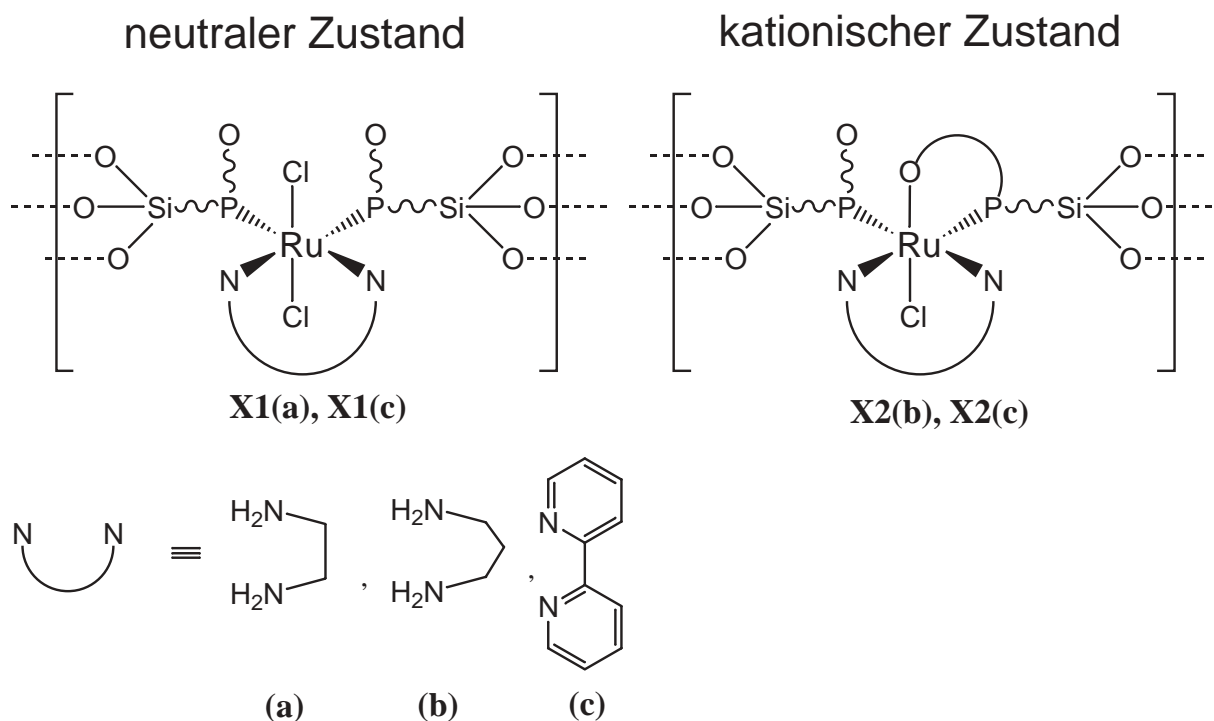
**Interphase in Dichlormethan (Kat2)**



**Abbildung 6.88:** Strukturen der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** mit und ohne Dichlormethan.

## 6.8 Ruthenium-Systeme

Wie aus Kapitel 6.3 hervorgeht, spielt der Einfluss des Metallzentrums auf dessen Lokalebene eine entscheidende Rolle. Ein noch bisher unberücksichtigter Faktor ist der Einfluss der Ladung und koordinierter Liganden am Metallzentrum in Stationärphasen- und *Interphasen*-Systemen auf den Lokalebene um das Metallzentrum. In Arbeiten von E. Lindner und H. A. Mayer wurden monomere Ruthenium-Systeme mit unterschiedlicher Ladung und Diamin-Liganden am Metallzentrum untersucht [176]. Abb. 6.89 zeigt die erwartete Struktur der Stationärphasen-Systeme. Hier wurde eine analoge Struktur wie bei den Monomer-Komplexen angenommen.



**Abbildung 6.89:** Mögliche Struktur der Stationärphasen-Systeme **X1(a)**, **X1(c)**, **X2(b)** und **X2(c)**.

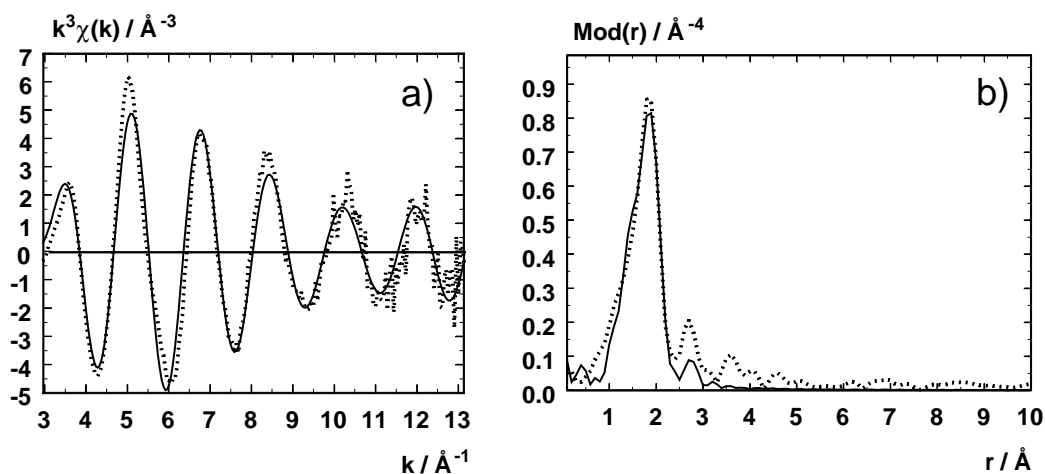
Die Ru-Stationärphasen-Komplexe in Abb. 6.89 wurden vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen durch S. Al-Gharabli für EXAFS-Messungen zur Verfügung gestellt. Mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie soll zunächst die Struktur der Stationärphasen-Komplexe und deren *Interphasen* in Toluol charakterisiert werden. Durch einen Vergleich der erhaltenen EXAFS-Strukturdaten der Stationärphasen- und *Interphasen*-Systeme, soll weiterhin der Einfluss des Lösungsmittels, des Ladungszustandes und der jeweils verwendeten Diamin-Liganden auf den Nahordnungsbereich um das Ru-Metallzentrum untersucht werden.

Alle *EXAFS*-Messungen wurden in Transmission unter Verwendung eines Si(311) Doppelkristallmonochromators am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg durchgeführt. Die Energie wurde auf die Ru-K-Kante bei 22117 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Argon und die zweite mit Krypton geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Ru-Metallfolie gemessen. Die Proben der Ru-Stationärphasen-Komplexe (**S**), wurden ohne Zugabe von Polyethylen zu einer Tablette gepresst und frei auf einem Probenhalter montiert. Die mit Toluol gesättigten Ru-*Interphasen*-Komplexe (**I**) wurden in den Probenraum der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 überführt.

### 6.8.1 *EXAFS*-Ergebnisse

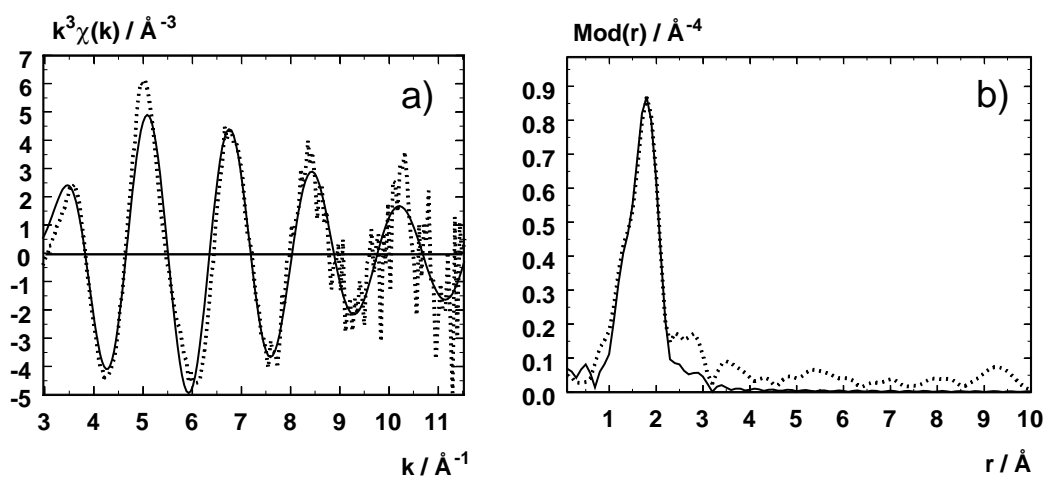
Bei der *EXAFS*-Auswertung konnte je eine Chlor-, Stickstoff- und Phosphor-Atomschale in guter Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen der untersuchten Ru-Komplexe angepasst werden. Die Koordinationszahlen der Chlorschale der kationischen Komplexe **X2(b)** und **X2(c)** wurden iterativ überprüft. Alle anderen Koordinationszahlen wurden auf bekannte Werte der Strukturen in Abb. 6.89 gesetzt und während der Anpassung festgehalten. Die zugehörigen *EXAFS*-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

Ru-Stationärphase X1(a) mit Ligand (a):



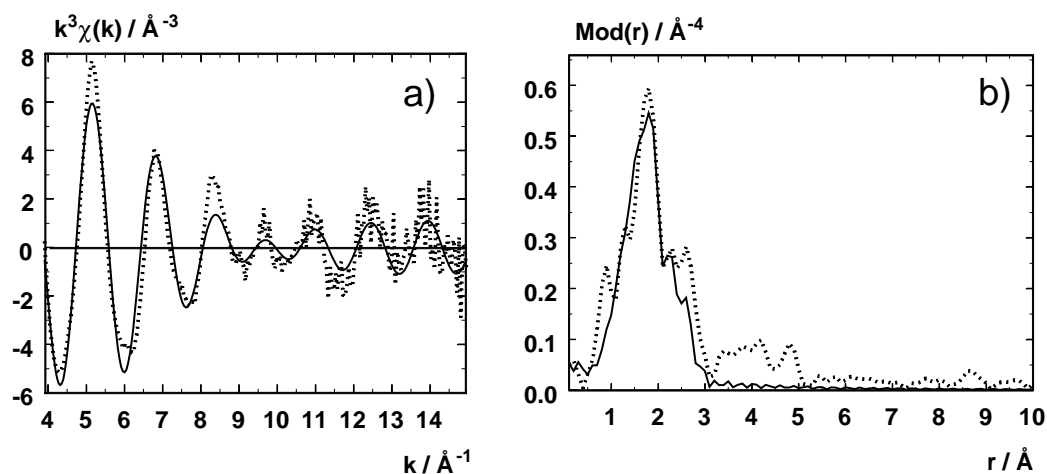
**Abbildung 6.90:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Ru-Komplexes **X1(a)** mit Ligand (a). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.10 - 13.20 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.65 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $29.21$ .

Ru-Interphase X1(a) in Toluol mit Ligand (a):

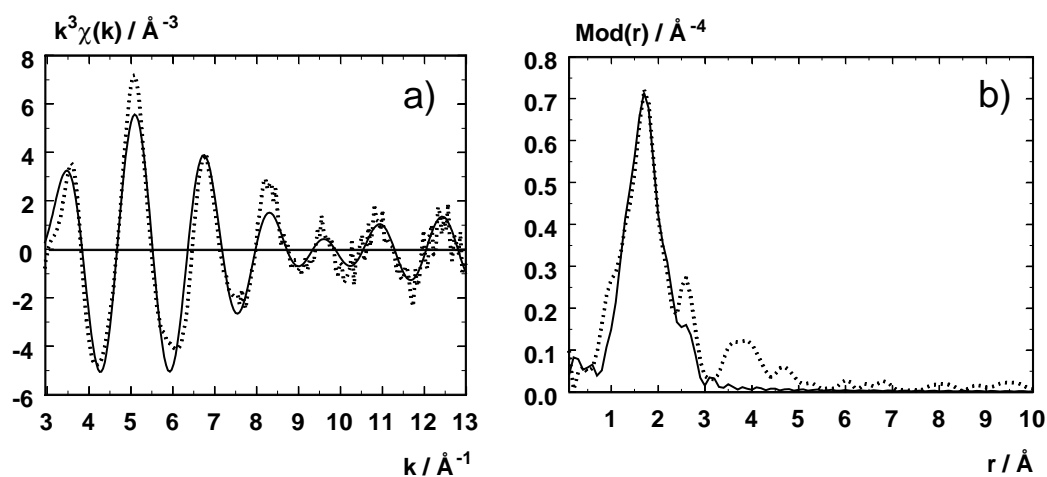


**Abbildung 6.91:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten Ru-Komplexes **X1(a)** in Toluol mit Ligand (a). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.96 - 11.53 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.75 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $33.17$ .



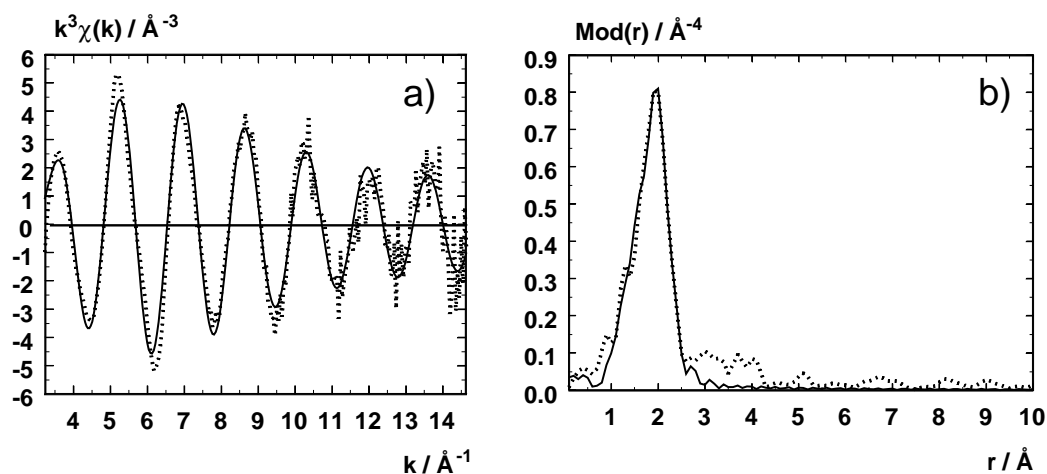
Ru-Stationärphase X1(c) mit Ligand (c):

**Abbildung 6.92:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Ru-Komplexes X1(c) mit Ligand (c). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.91 - 14.95 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.83 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $33.93$ .

Ru-Interphase X1(c) in Toluol mit Ligand (c):

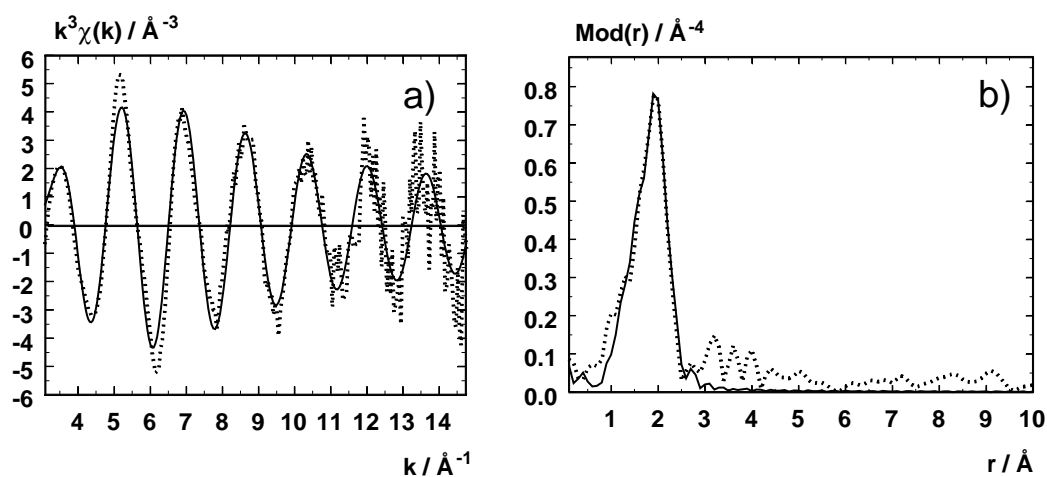
**Abbildung 6.93:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) des immobilisierten Ru-Komplexes X1(c) in Toluol mit Ligand (c). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.94 - 13.00 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.99 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $33.48$ .

### Kationische Ru-Stationärphase X2(b) mit Ligand (b):

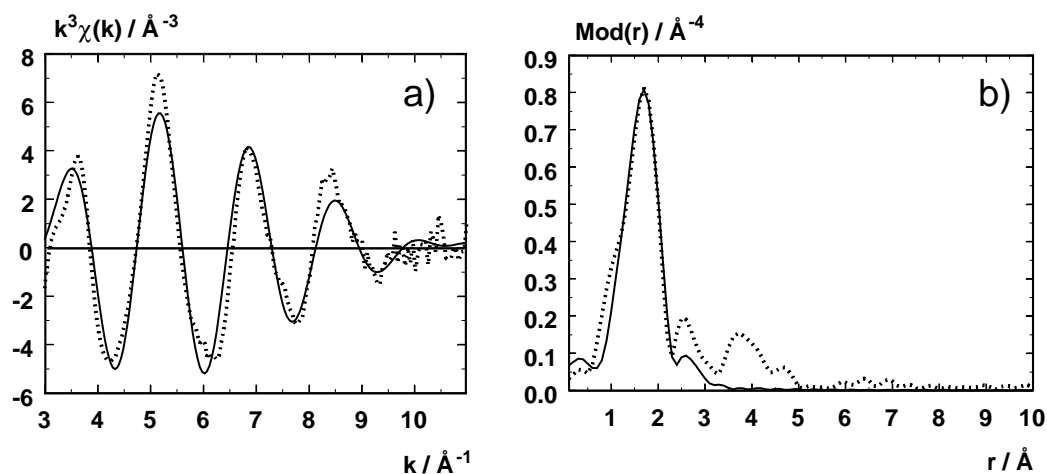


**Abbildung 6.94:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten, kationischen Ru-Komplexes **X2(b)** mit Ligand (b). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.00 - 14.59 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $28.80 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $26.50$ .

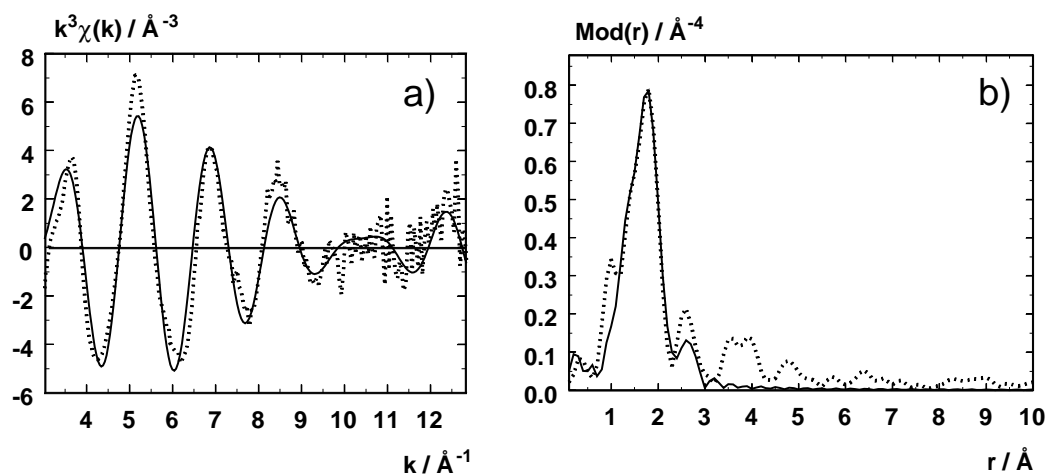
### Kationische Ru-Interphase X2(b) in Toluol mit Ligand (b):



**Abbildung 6.95:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten, kationischen Ru-Komplexes **X2(b)** in Toluol mit Ligand (b). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.07 - 14.75 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $28.57 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $32.72$ .

Kationische Ru-Stationärphase X2(c) mit Ligand (c):

**Abbildung 6.96:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten, kationischen Ru-Komplexes X2(c) mit Ligand (c). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.99 - 10.97 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.18 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $31.95$ .

Kationische Ru-Interphase X2(c) in Toluol mit Ligand (c):

**Abbildung 6.97:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ru- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des immobilisierten, kationischen Ru-Komplexes X2(c) in Toluol mit Ligand (c). Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.02 - 12.83 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.86 \text{ eV}$ . Der R-Faktor der Anpassung beträgt  $37.70$ .

Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

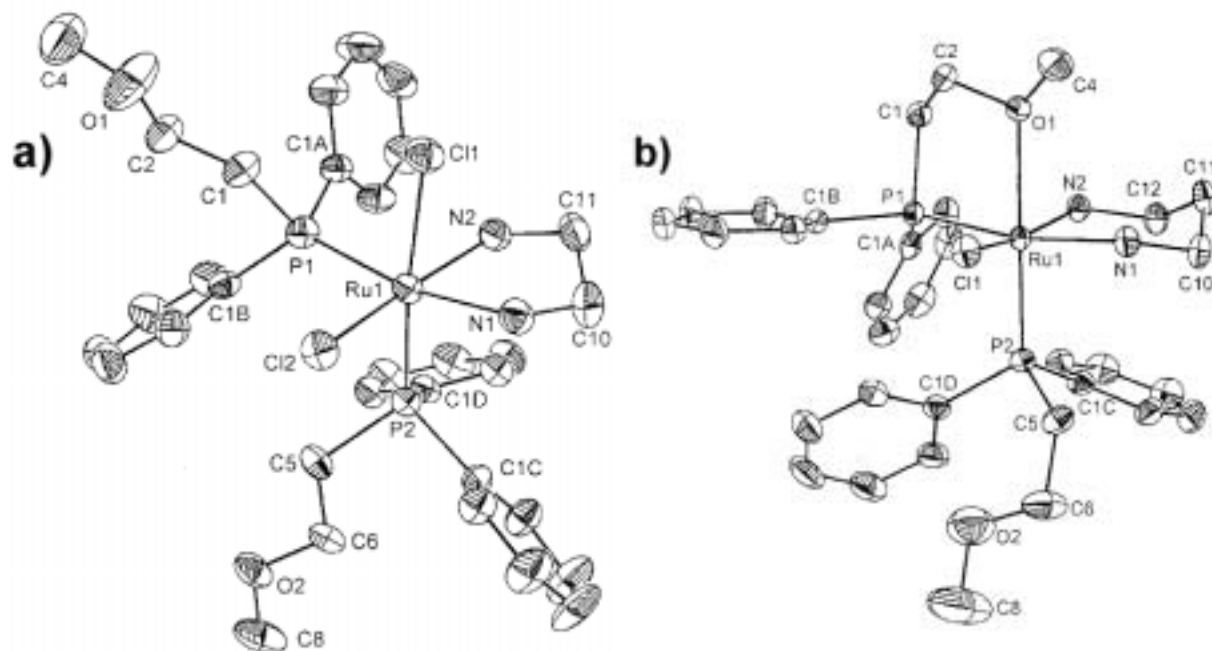
**Tabelle 6.17:** Ergebnisse der EXAFS-Anpassung der experimentellen  $Ru - K - k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der neutralen Ru-Stationärphasen-Komplexe **X1(a)**, **X1(c)** sowie der kationischen Ru-Stationärphasen-Komplexe **X2(b)**, **X2(c)** mit Toluol (**I**) und ohne Toluol (**S**).  $K$  entspricht hier der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	X1(a), neutral			X2(b), kationisch			
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	
$Ru - (N)$	(S)	2	2.19	$0.050 \pm 0.008$	2	2.15	$0.092 \pm 0.014$
	(I)	2	2.15	$0.050 \pm 0.008$	2	2.12	$0.063 \pm 0.010$
$Ru - (P)$	(S)	2	2.26	$0.050 \pm 0.008$	2	2.25	$0.050 \pm 0.010$
	(I)	2	2.22	$0.059 \pm 0.009$	2	2.21	$0.063 \pm 0.016$
$Ru - (Cl)$	(S)	2	2.38	$0.063 \pm 0.016$	$1.1 \pm 0.3$	2.35	$0.122 \pm 0.030$
	(I)	2	2.36	$0.067 \pm 0.017$	$1.4 \pm 0.4$	2.32	$0.083 \pm 0.022$

Rückstreuer	X1(c), neutral			X2(c), kationisch			
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	
$Ru - (N)$	(S)	2	2.08	$0.100 \pm 0.015$	2	2.05	$0.095 \pm 0.015$
	(I)	2	2.08	$0.102 \pm 0.015$	2	2.05	$0.118 \pm 0.018$
$Ru - (P)$	(S)	2	2.26	$0.122 \pm 0.018$	2	2.25	$0.067 \pm 0.017$
	(I)	2	2.26	$0.071 \pm 0.018$	2	2.25	$0.050 \pm 0.013$
$Ru - (Cl)$	(S)	2	2.39	$0.063 \pm 0.016$	$1.2 \pm 0.3$	2.37	$0.081 \pm 0.016$
	(I)	2	2.38	$0.059 \pm 0.015$	$1.0 \pm 0.1$	2.37	$0.100 \pm 0.025$

## 6.8.2 Diskussion der EXAFS-Ergebnisse

Nach den Ergebnissen der EXAFS-Auswertung in Tab. 6.17 zufolge, ist das Ru-Metallzentrum der neutralen und kationischen Ru-Komplexe mit und ohne Toluol von je zwei Stickstoff- und Phosphoratomen umgeben. Bei den neutralen Ru-Komplexen findet man in EXAFS in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Strukturdaten zwei Chloratome [176]. Durch Abstraktion eines Chloratoms am Ru-Metallzentrum geht dieses in einen kationischen Ladungszustand über. Die folgende Abb. 6.98 zeigt die Kristallstrukturen der neutralen und kationischen Monomer-Komplexe. Die Kristall-Strukturdaten sind der Tab. 6.18 zu entnehmen. Wie aus Tab. 6.18 hervorgeht, stimmen die Kristalldaten der Ru-Komplexe (**3a**) und (**4b**) insgesamt gut mit den EXAFS-Strukturdaten in Tab. 6.17 auf S. 142 überein. Im kationischen Ru-Monomerkomplex wird die positive Ladung am Ru-Metallzentrum durch ein Sauerstoffatom der Methoxygruppen in einem Ru(1)-



**Abbildung 6.98:** Kristallstrukturen des neutralen (a) und kationischen (b) Ru-Monomer-Komplexes, entnommen aus [176].

**Tabelle 6.18:** Kristallstrukturdaten der neutralen und kationischen Ru-Monomer-Komplexe (**3a**) und (**4b**) (Bindungslängen in Å), entnommen aus [176].

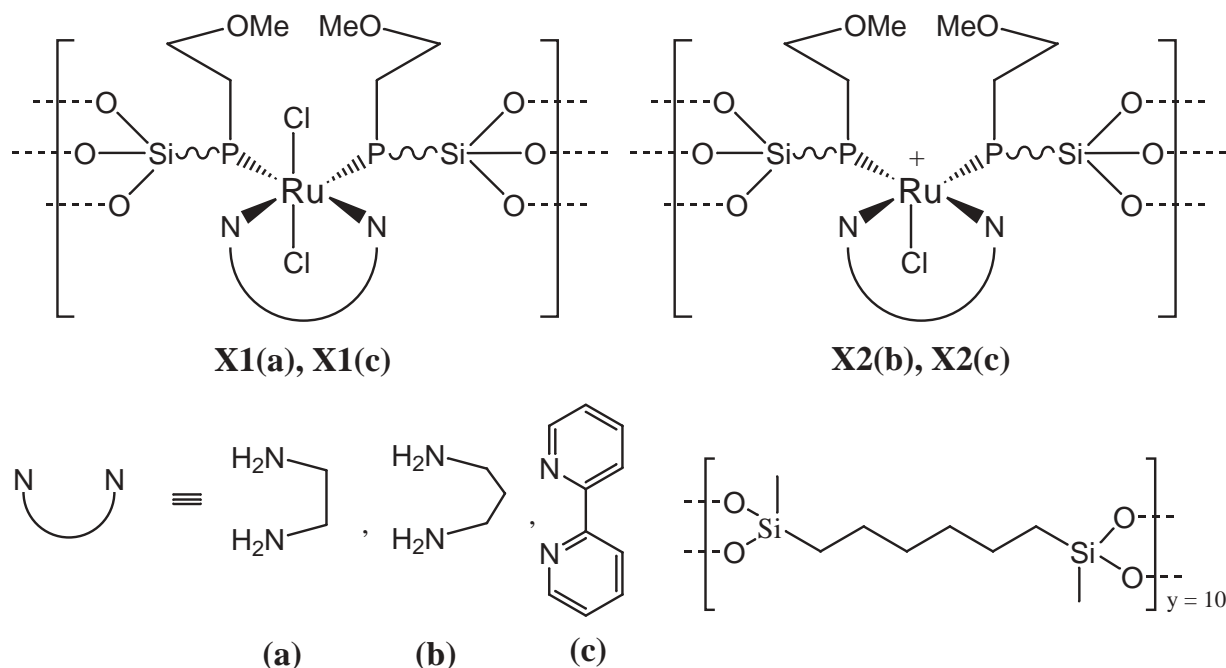
	neutral	kationisch
$Ru(1) - N(1)$	2.134	2.148
$Ru(1) - N(2)$	2.147	2.178
$Ru(1) - P(2)$	2.244	2.272
$Ru(1) - P(1)$	2.296	2.307
$Ru(1) - O(1)$	—	2.309
$Ru(1) - Cl(2)$	2.436	—
$Ru(1) - Cl(1)$	2.488	2.412

O(1) Bindungsabstand von 2.309 Å kompensiert. Mit EXAFS ist es jedoch nicht gelungen, ein Sauerstoffatom im Bereich von 2.30 Å im Falle der Stationär- und *Interphase* zu finden. Folglich findet ein derartiger Ladungsausgleich wie im Falle der monomeren Spezies am Ru-Metallzentrum in der Stationär- oder *Interphase* nicht statt. Vermutlich wird das kationische Ru-Metallzentrum durch das Polysiloxannetzwerk der immobilisierten Ru-Komplexe **X2(b)** und **X2(c)** zu stark abgeschirmt, so dass eine Absättigung des kationischen Ladungszustandes am Ru-Metallzentrum durch ein Sauerstoffatom der Methoxygruppen erschwert ist.

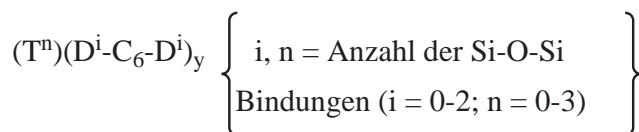
Aus den EXAFS-Strukturdaten ist weiterhin zu entnehmen, dass die Ru-(N)- und Ru-(Cl)-Atomabstände der kationischen Spezies im Vergleich zu denen der neutralen Ru-Komplexe etwas kleiner ausfallen. Bei den Monomer-Komplexen beobachtet man hingegen eine Zunahme der Ru-(N)- und Ru-(P)-Atomabstände beim Übergang vom neutralen zum kationischen Zustand. Einzige Ausnahme ist eine signifikante Verkleinerung des Ru(1)-Cl(1) Atomabstandes. Durch Behandlung der Stationärphasen (**S**) mit Toluol gehen diese in die *Interphase* über. Eine daraus resultierende Veränderung im Lokalbereich um das Ru-Metallzentrum ist nur für den neutralen Ru-Komplex **X1(a)** und den kationischen Ru-Komplex **X2(b)** zu beobachten. Dies äußert sich in einer Abnahme aller Atomabstände im Falle der *Interphasen*-Systeme (**I**).

Der Einfluss der Diamin-Liganden (**a**, **b**, **c**) auf den Nahordnungsbereich um das Ru-Metallzentrum zeigt sich in einem Vergleich der Liganden (**a**) und (**c**) der neutralen Ru-Komplexe **X1(a)** und **X1(c)**. Der Ligand (**c**) befindet sich in einem viel kürzeren Ru-(N) Atomabstand vom Ru-Metallzentrum entfernt als Ligand (**a**). Beim Vergleich der kationischen Komplexe **X2(b)** und **X2(c)** beobachtet man ebenso eine Verkürzung des Ru-(N) Atomabstandes im Falle von Ligand (**c**). Erwartet hätte man jedoch genau das Gegenteil aufgrund des sterisch anspruchsvolleren Liganden (**c**) im Vergleich zu den Liganden (**a**) und (**b**). Vermutlich spielt hier der mesomere Einfluss des Liganden (**c**) eine entscheidende Rolle.

Unter Berücksichtigung der EXAFS-Strukturdaten in Tab. 6.17 auf S. 142 werden die folgenden Strukturen der Komplexe **X1(a)**, **X1(c)**, **X2(b)** und **X2(c)** der Abb. 6.99 vorgeschlagen. Die EXAFS-Strukturdaten aller immobilisierten Ru-Komplexe sind in Tab. 6.19 nochmals zusammengefasst. Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung haben gezeigt, dass die Überführung der monomeren Ru-Komplexe in die Stationär- bzw. *Interphase* zu einer Abschirmung des Ru-Metallzentrums durch das Polysiloxannetzwerk führt, in der das kationische Ru-Metallzentrum frei vorliegt und nicht, wie im Fall der Ru-Monomer-Komplexe, durch ein Sauerstoffatom abgesättigt ist. Der Diamin-Ligand (**c**) hat aufgrund des elektronenreichen aromatischen Systems einen zusätzlich stabilisierenden Einfluss auf den kationischen Zustand des Ru-Metallzentrums. Dies äußert sich in einer deutlichen Verkürzung des Ru-(N) Bindungsabstandes gegenüber den aliphatischen Diamin-Liganden (**a**) und (**b**). In diesem speziellen Fall überwiegt der mesomere Einfluss gegenüber dem sterischen Einfluss.



Zusammensetzung:



**Abbildung 6.99:** Strukturvorschlag der Stationärphasen- und Interphasen-Systeme **X1(a)**, **X1(c)**, **X2(b)** und **X2(c)**.

**Tabelle 6.19:** Zusammenfassung der EXAFS-Ergebnisse der neutralen Ru-Stationärphasen-Komplexe **X1(a)**, **X1(c)** sowie der kationischen Ru-Stationärphasen-Komplexe **X2(b)**, **X2(c)** mit Toluol (**I**) und ohne Toluol (**S**). *K* entspricht hier der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer		X1(a)		X2(b)		X1(c)		X2(c)	
		K	r[Å]	K	r[Å]	K	r[Å]	K	r[Å]
Ru – (N)	(S)	2	2.19	2	2.15	2	2.08	2	2.05
	(I)	2	2.15	2	2.12	2	2.08	2	2.05
Ru – (P)	(S)	2	2.26	2	2.25	2	2.26	2	2.25
	(I)	2	2.22	2	2.21	2	2.26	2	2.25
Ru – (Cl)	(S)	2	2.38	1.1 ± 0.3	2.35	2	2.39	1.2 ± 0.3	2.37
	(I)	2	2.36	1.4 ± 0.4	2.32	2	2.38	1.0 ± 0.1	2.37

# Kapitel 7

## Anwendungsbereiche von *Interphasen*

### 7.1 Phthalocyanin-Systeme in der Sensorik

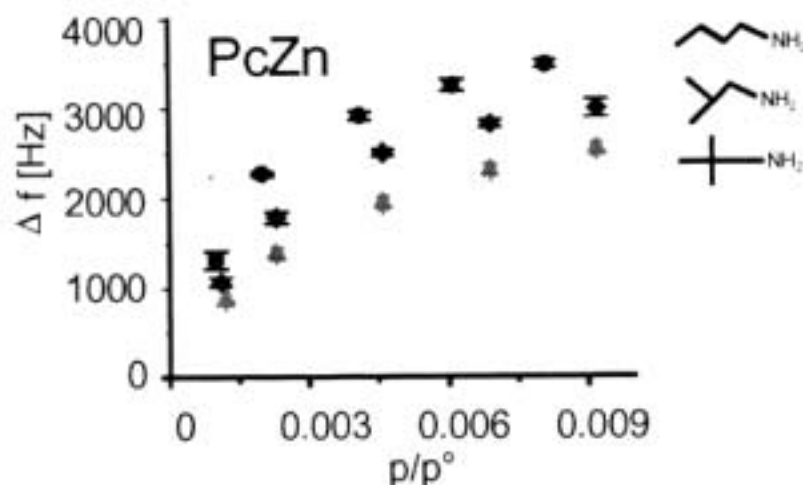
Chemische Sensoren stellen einen großen Anwendungsbereich bei der zeit- und ortsaufgelösten Erkennung oder Quantifizierung spezifisch chemischer Komponenten dar. Für den Nachweis geringster Konzentrationen im ppb-Bereich muss die Erkennungsebene in Sensorsystemen optimiert werden, um zu hochselektiven (bio)chemischen Sensoren zu gelangen. Der aufwändigste, aber auch eleganteste Weg dort hin ist die Synthese angepasster Erkennungsstrukturen. Untersuchungen hierzu wurden durch die DFG-Forschergruppe „Molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Verbindungen und Polymeren“ an der Universität Tübingen durchgeführt [177]. Eine der untersuchten Substanzklassen sind Phthalocyaninato-Metall Komplexe.

Die Verwendung von Phthalocyaninen in der chemischen Sensorik als Beschichtung von Sensoren ist literaturbekannt [178]. Bei den in der Literatur beschriebenen Arbeiten wurden unsubstituierte Phthalocyanine mit verschiedenen Zentralmetallatomen verwendet. Schwierigkeiten bereitet hierbei die Unlöslichkeit der einzelnen Phthalocyaninverbindung in organischen Lösungsmitteln. Somit stellt eine reproduzierbare Schichtpräparation ein grundlegendes Problem dar. Peripher substituierte Phthalocyanine können hingegen mittels dem sogenannten "Spray-Coating-Verfahren" durch Aufsprühen einer verdünnten Phthalocyaninlösung auf Sensoren (Schwingquarze) in Form einer dünnen Beschichtung aufgebracht werden [179]. Erste vielversprechende Erfolge mit löslichen Phthalocyaninen als Sensorbeschichtung wurden durch die Arbeiten von W. Göpel und M. Hanack erhalten [180].

In Zusammenarbeit mit C. Fietzek vom Institut der Physikalischen und Theoretischen Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen wurden die monomeren Ni- und Zn-Phthalocyanin Komplexe 1-4 auf eine potentielle Anwendbarkeit in der Sensorik untersucht. Unter Verwendung eines Phthalocyanin-Ebenenabstandes von 3.90 Å (siehe EX-



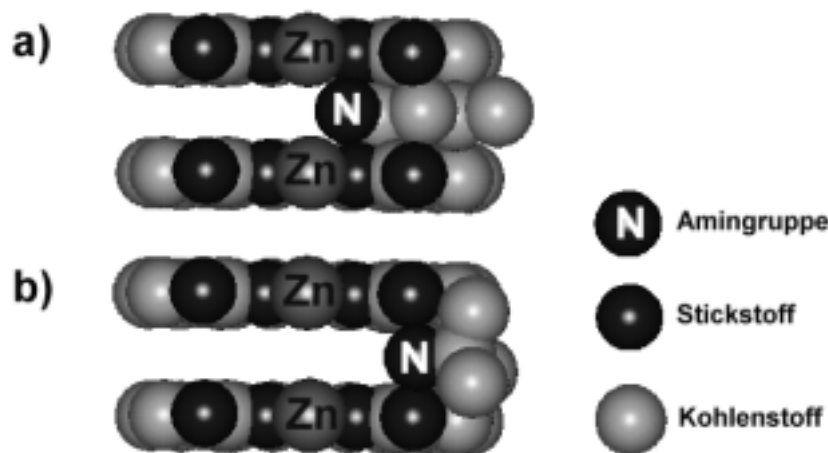
AFS-Strukturdaten der Tab. 6.3 auf S. 75) wurde die Annäherung verschiedener Amine bis zum Kontakt der vdW-Radien zugelassen und simuliert [181]. Butylamin zeigte die größte Wechselwirkung mit den monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexen 3, 4 und tritt in drei verschiedenen Konstitutionsisomeren auf. Unverzweigt als n-Butylamin, gefolgt von Isobutylamin mit einer Verzweigung und vollständig verzweigtem t-Butylamin. Die Anreicherung von n-Butylamin in der Zn-Phthalocyanin Beschichtung ist nach Abbildung 7.1 am größten. Die Anreicherung von t-Butylamin ist um etwa 40 % geringer.



**Abbildung 7.1:** Sensorergebnisse der Anreicherung von Aminmolekülen von unterschiedlichem sterischem Anspruch in einer Zn-Phthalocyanin Beschichtung, entnommen aus [181].

Eine Erklärung hierfür liefert das anschauliche Ergebnis von Kraftfeldrechnungen, anhand der Einlagerung von n- und t-Butylamin zwischen zwei Zn-Phthalocyaninmolekülen (s. Abb. 7.2). Für den Analyten n-Butylamin ist laut Kraftfeldrechnungen eine Einlagerung in die Stapelzwischenräume möglich. Dies entspricht einem Zn(A)-N(Amin) Atomabstand von etwa 2,2 Å. Mit t-Butylamin ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen Verzweigung der Alkylketten nur noch eine Annäherung an das Metallzentrum bis auf etwa 4,0 Å wahrscheinlich. Mit Hilfe von QCM<sup>a</sup>-Messungen wurde eine Einlagerung von einem n-Butylamin Molekül in die Stapelzwischenräume der Zn-Phthalocyanin Komplexe 3, 4 bestätigt [181].

<sup>a</sup>Quartz Crystal Microbalance



**Abbildung 7.2:** Kraftfeldrechnungen der Einlagerung von Butylamin in die Stapelzwischenräume von Zn-Phthalocyanin, mit unverzweigtem *n*-Butylamin (a) und verzweigtem *t*-Butylamin (b) [181].

### 7.1.1 EXAFS-Untersuchung der Sorption von Aminen

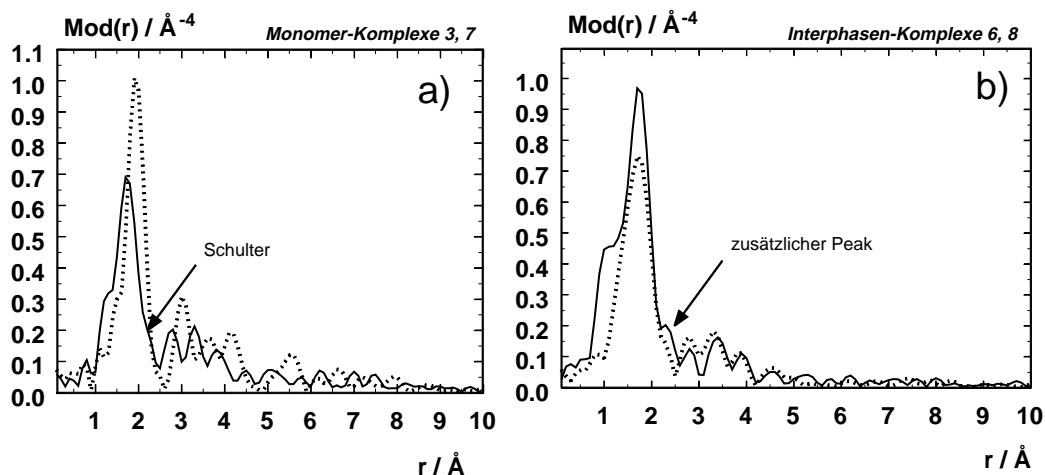
Der monomere Zn-Phthalocyanin Komplex 3 mit einer Seitenkettenlänge von  $n = 1$  hat sich als geeigneter Sensor für *n*-Butylamin erwiesen [182]. Die Reversibilität der Analyteinlagerung ist im Vergleich zu Komplex 4 mit einer Seitenkettenlänge von  $n = 9$  nicht ganz so hoch. Dennoch werden mehr Analytmoleküle wegen der größeren Zahl an freien Adsorptionsplätzen angereichert. Da eine EXAFS-Transmissions Messung in einem Zeitfenster von etwa einer halben Stunde durchgeführt wird, sollten für diesen Zeitraum so wenig wie möglich Änderungen und eine hohe Konzentration der zu erfassenden Aminspezies in der zu messenden Probe auftreten. Diese Voraussetzung ist nur durch eine geringe Reversibilität der Analyteinlagerung wie im Falle von Komplex 3 gegeben.

Die Auswertung der sensorischen Messungen allein lassen nur vermuten, dass genau ein Molekül von *n*-Butylamin in die Stapelzwischenräume der Zn-Phthalocyanin Moleküle eingelagert werden kann. Eine EXAFS-Transmissions Messung des Zn-Phthalocyanin Komplexes 3 soll Klarheit schaffen. Weiterhin soll geklärt werden, ob der Zn-Phthalocyanin *Interphasen* Komplex 6 ebenso geeignet ist für eine sensorische Erkennung von *n*-Butylamin. Alle EXAFS-Untersuchungen wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASY-LAB) am DESY, des Meßplatzes X1.1 in Transmission bei Raumtemperatur an der Zn-K-Kante mit 9659 eV durchgeführt. Es wurde hierbei ein Si(311)-Doppelkristallmonochromator verwendet. Die experimentellen Daten wurden mit Ionenkammern erfasst. Eine Kalibrierung der Energie erfolgte mittels einer Referenzmetallfolie des Zn-Absorbers zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer. Die erste Ionenkammer wurde mit 45% Stickstoff und 55% Argon geflutet und die zweite Ionenkammer kontinuierlich mit Argon gespült.

Die reinen und amorphen Feststoffe der Komplexe 3, 6 wurden direkt zu einer Tablette gepresst. Der monomer Komplex 3 und dessen *Interphasen* Komplex 6 in Methanol wurden mit n-Butylamin behandelt und in den Probenraum der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 überführt.

### 7.1.1.1 EXAFS-Ergebnisse

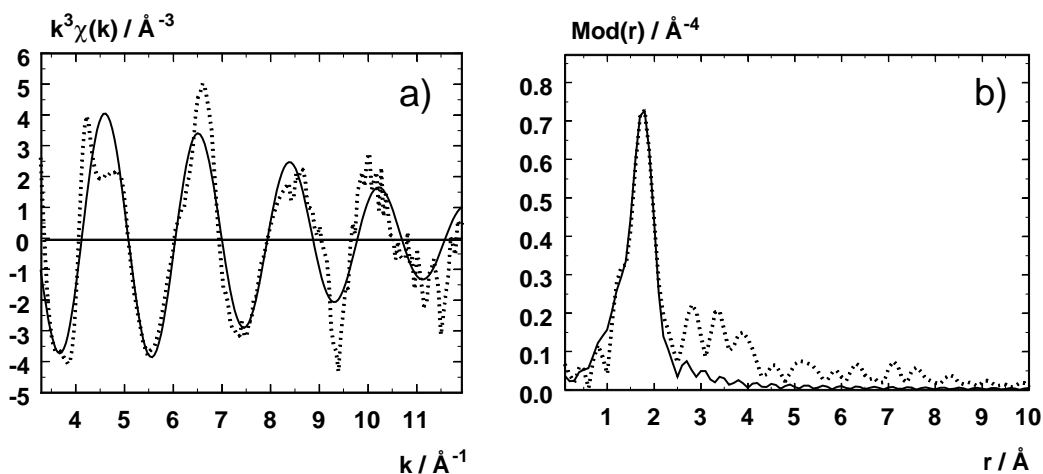
Die Anlagerung eines n-Butylamin Moleküls an das Metallzentrum wird nach Kraftfeldrechnungen bei einem  $\text{Zn(A)}\text{-N}_{\text{Amin}}$  Atomabstand von etwa  $2.2 \text{ \AA}$  angenommen [181]. In einem Vergleich der Fouriertransformierten des reinen Komplexes 3 und des mit n-Butylamin behandelten Komplexes 7 in Abb. 7.3a) (durchgezogene Linie) ist dieser Atomabstand als eine leichte Schulter im Peak mit der größten Intensität zu sehen. In der Fouriertransformierten b) (durchgezogene Linie) für den mit n-Butylamin behandelten *Interphasen* Komplex 8, taucht diese Schulter nicht mehr auf. Jedoch ist ein weiterer Peak bei einem etwas größeren Atomabstand im Vergleich zum Monomer-Komplex 7 deutlich zu erkennen. Die Fouriertransformierte des reinen Monomer-Komplexes 3 (gestrichelte Linie) zeigt keine Schulter zwischen  $2.0$  und  $2.5 \text{ \AA}$ . In der Fouriertransformierten des reinen *Interphasen*-Komplexes 6 ist zwischen  $2.0$  und  $2.5 \text{ \AA}$  zwar eine leichte Schulter erkennbar, jedoch nicht mit einer derartig erhöhten Intensität wie für den mit n-Butylamin angereicherten *Interphasen*-Komplex 8.



**Abbildung 7.3:** Vergleich der experimentellen Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen der Monomer Komplexe 3, 7 (a) und der Interphasen Komplexe 6, 8 (b). Unbehandelte Komplexe 3, 6 (gestrichelte Linie) und mit n-Butylamin behandelte Komplexe 7, 8 (durchgezogene Linie). Die  $k^3$  gewichteten EXAFS-Funktionen wurden an der Zn-K-Kante gemessen.

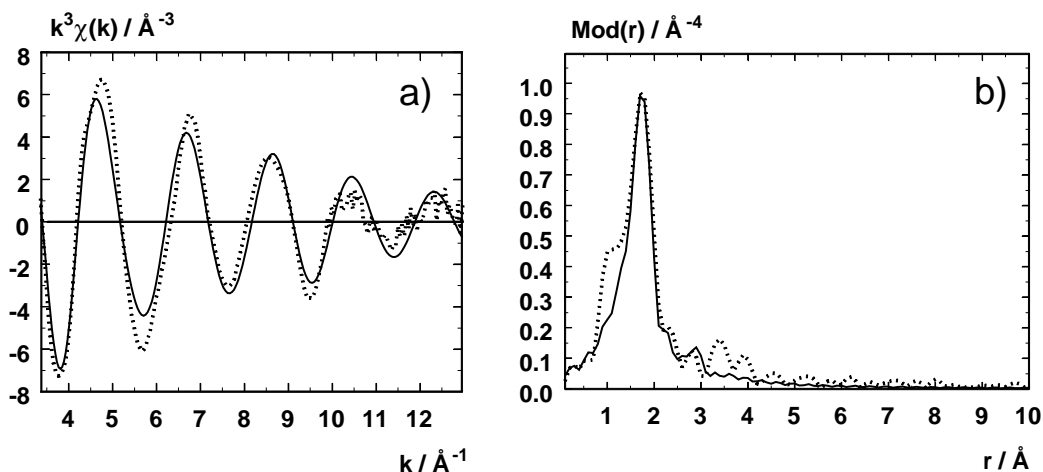
Die erste Koordinationssphäre für den Monomer Komplex 7 um das Metallzentrum, wurde zunächst aufgrund der schlechteren Auflösung der einzelnen Peaks in der Fouriertransformierten mit einer Stickstoffschale mit einer Koordinationszahl von 4 angepasst. Dies führte zu einer guten Übereinstimmung zwischen der experimentellen und angepassten Funktion (s. Abb. 7.4). Die Schulter des ersten Peaks in der Fouriertransformierten in Abb. 7.4 b) bleibt jedoch unangepasst. Daraus ist zu schließen, dass es sich bei dieser Schulter um eine weitere Atomschale handeln muss.

Im Falle des *Interphasen* Komplexes 8 in Abb. 7.3b) (durchgezogene Linie) erfolgte aufgrund der schlechteren Datenqualität zunächst eine Anpassung mit insgesamt drei Atomshalen. Diese setzen sich aus einer Kohlenstoff- und je zwei verschiedenen Stickstoffschalen zusammen. Bei der EXAFS-Simulation findet man eine ebenso gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen und angepassten Funktion. Da in der Fouriertransformierten im Bereich zwischen 2.0 und 2.5 Å durch diese Anpassung kein weiterer Peak auftaucht (s. Abb. 7.5),



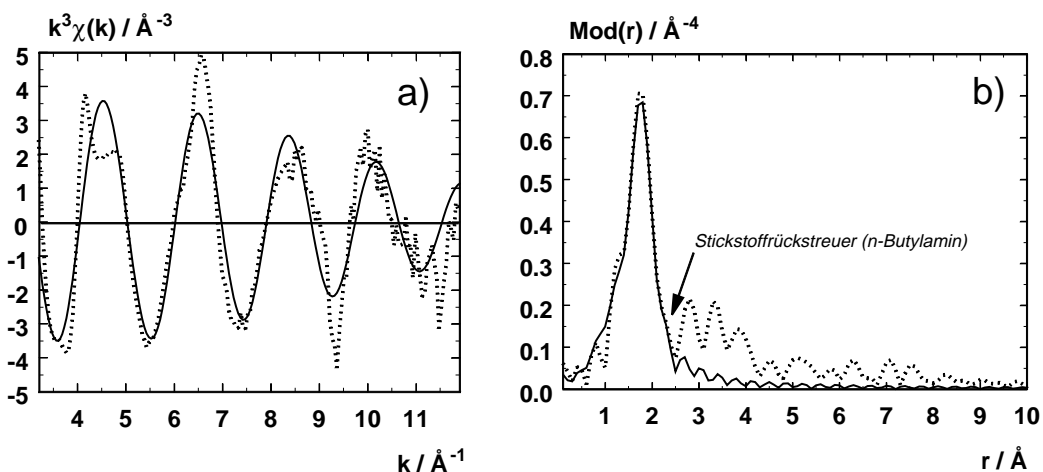
**Abbildung 7.4:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit n-Butylamin behandelten Monomer-Komplexes 7. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für eine Atomschale.

muss dieser durch eine weitere Atomschale beschrieben werden. Durch Hinzunahme einer weiteren Stickstoffschale für die EXAFS-Berechnungen verbesserte sich der R-Faktor der Anpassung um weitere 5.2 % für den Monomer-Komplex 7 und um 8.5 % im Falle des *Interphasen*-Komplexes 8. Bei der Iteration der Koordinationszahl für diese Schale wurde ein Wert von 2.0 (Monomer-Komplex 7) und 2.4 (*Interphasen*-Komplex 8) bei einem Zn(A)-N Atomabstand von 2.24 Å (Monomer-Komplex 7) und 2.41 Å (*Interphasen*-Komplex 8) ermittelt (s. Abb. 7.6, 7.7). Da die bei der Behandlung mit n-Butylamin entstandene Schulter und der zusätzliche Peak in den Fouriertransformierten der Abb. 7.3 a) und b)



**Abbildung 7.5:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Interphasen-Komplexes 8. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für drei Atomschalen.

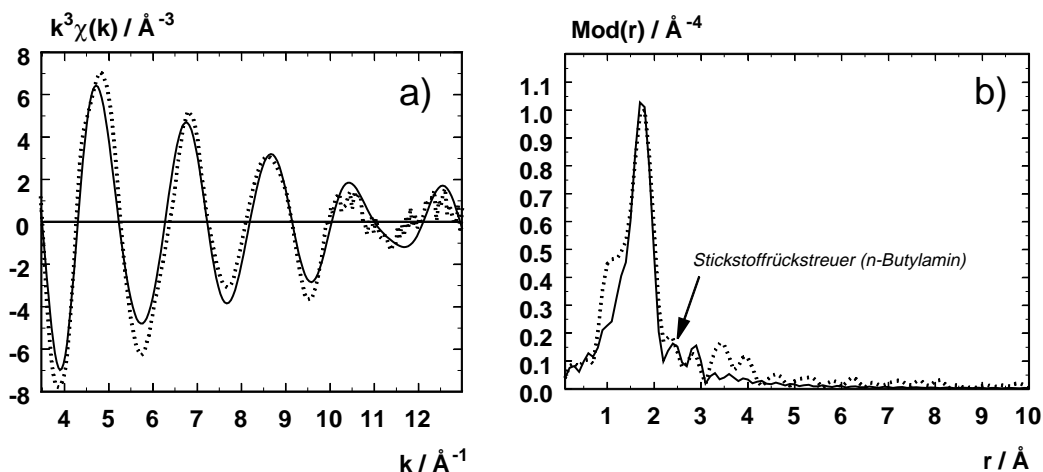
einer Stickstoffschale zuzuordnen sind, liegt der Schluß nahe, dass es sich in diesem Fall um das Stickstoffatom der Aminogruppe des *n*-Butylamin Moleküls handeln muss.



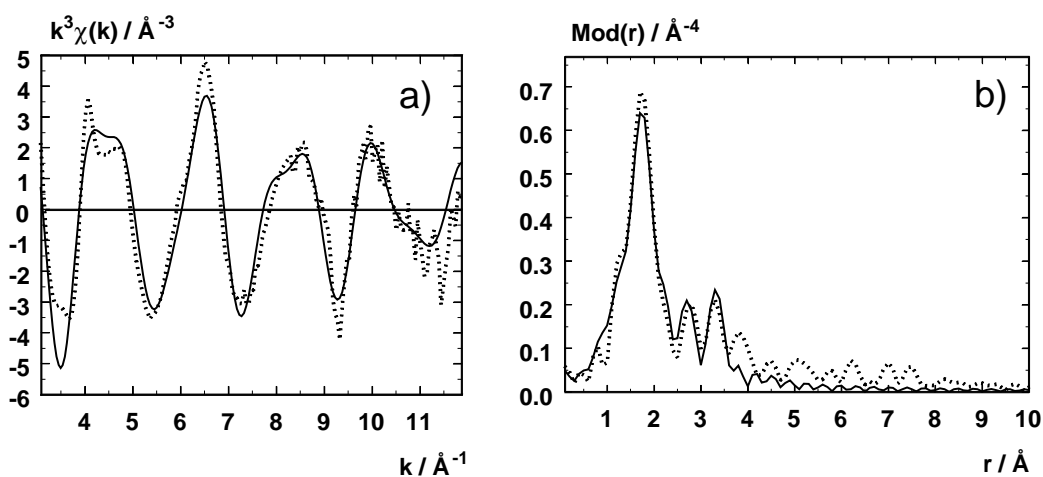
**Abbildung 7.6:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Monomer-Komplexes 7. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für zwei Atomschalen.

Um den Phthalocyanin-Makrozyklus von Komplex 7 vollständiger zu beschreiben, wurden noch je zwei weitere Stickstoff- und Kohlenstoffschalen mit einer Verbesserung 16.9 % angepasst (s. Abb. 7.8).

Da noch zusätzlich eine weitere Stickstoffschale gefunden wurde, muss es sich hierbei um Stickstoffatome der benachbarten Phthalocyanin Moleküle handeln. Eine iterativ er-



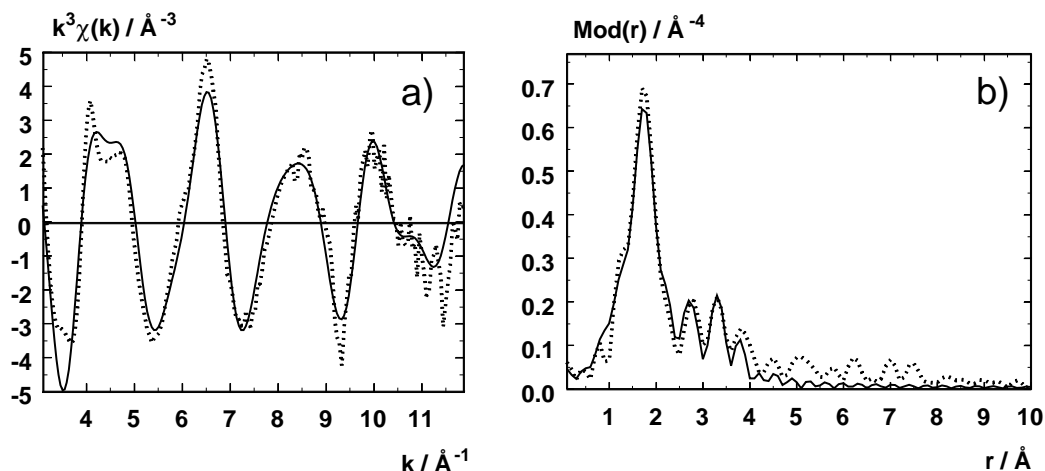
**Abbildung 7.7:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Interphasen-Komplexes 8. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für vier Atomschalen.



**Abbildung 7.8:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Zn-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Monomer-Komplexes 7. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für fünf Atomschalen.

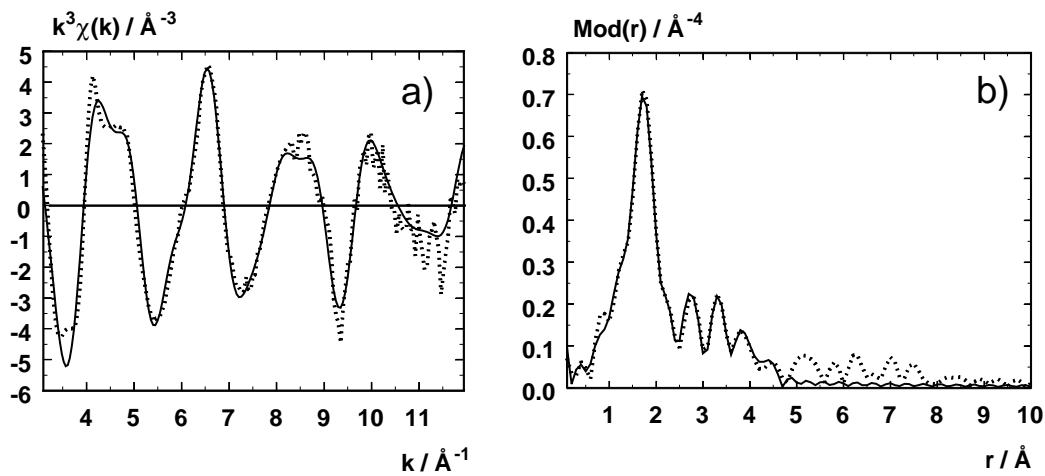
mittelte Koordinationszahl von 4.0 für diese Stickstoffschale weist auf eine Verkipfung der einzelnen Phthalocyanin Moleküle gegen eine Stapelachse hin. Für eine planare Anordnung hätte man nach dem Strukturmodell 6.5 auf Seite 66 insgesamt 8 äquivalente  $Zn(A)-N(B)$  Atomabstände finden müssen. Der gefundene Atomabstand von  $3.55 \text{\AA}$  ist gleichzeitig der kürzeste  $Zn(A)-N(B)$  Atomabstand zu einem benachbarten Makrozyklus und ist aus diesem Grund der ersten Koordinationsphäre mit dem Stickstoffrückstreuer  $N_1(B)$  um das Zentralatom eines Nachbarphthalocyanin Moleküls zuzuordnen. Für den

*Interphasen* Komplex 8 konnte keine weitere Stickstoffschale angepasst werden.

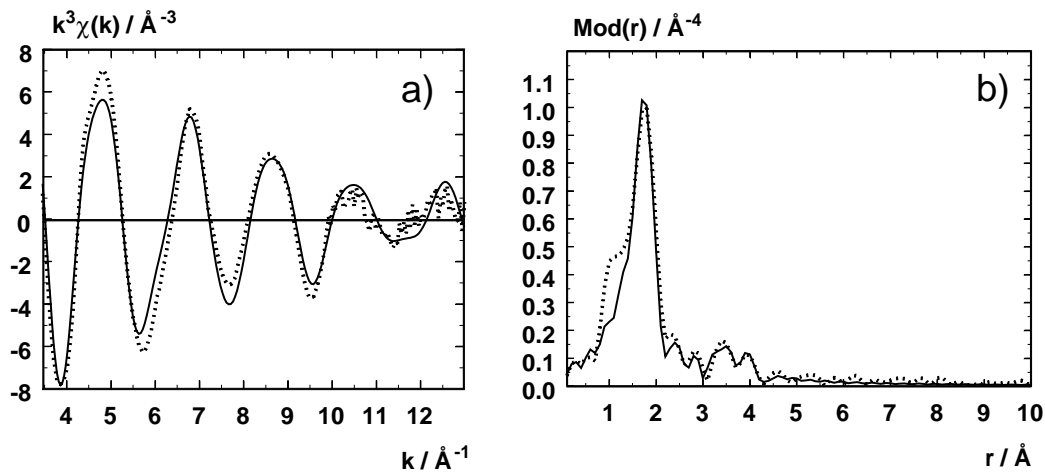


**Abbildung 7.9:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Zn-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Monomer-Komplexes 7. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sechs Atomschalen.

Als nächstes ist zu überprüfen, ob die columnare Anordnung der einzelnen Phthalocyanin-Makrozyklen bei der Einlagerung von *n*-Butylamin in die Stapelzwischenräume erhalten bleibt oder sich eventuell Änderungen in den Ebenenabständen ergeben. Die Annahme einer Zn-Schale mit einer iterierten Koordinationszahl von 2.3 (Monomer-Komplex 7) und 2.0 (*Interphasen*-Komplex 8) führte zu einer Verbesserung des R-Faktors um 23.5 % für den Monomer-Komplex 7 und um 5.4 % für den *Interphasen*-Komplex 8. In den Fouriertransformierten der Abb. 7.10 b) und 7.11 b) ist eine bessere Übereinstimmung der experimentellen und angepassten Funktionen deutlich zu erkennen. Die gefundenen Koordinationszahlen und die ermittelten Zn(A)-Zn(B) Atomabstände von 4.00 Å (Monomer Komplex 7) und 3.88 Å (*Interphasen*-Komplex 8) belegen eine gleichmäßig columnare Anordnung der Phthalocyanin-Makrozyklen entlang ihrer Molekülzentrenachse.



**Abbildung 7.10:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Zn-K-}k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Monomer-Komplexes 7. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sieben Atomschalen.



**Abbildung 7.11:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $\text{Zn-K-}k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des mit *n*-Butylamin behandelten Interphasen-Komplexes 8. Die Anpassung erfolgte mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen für sieben Atomschalen.



Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 7.1:** Zusammenfassung der EXAFS-Ergebnisse des monomeren Zn-Phthalocyanin Komplexes 7 (**K-7**) und des Interphasen-Komplexes 8 (**K-8**). *K* entspricht der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Gegeben sind die Atomabstände des zentralen Makrozyklus (*A*) und der Nachbarmakrozyklen (*B*). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

Rückstreuer	K		r[Å]		$\sigma$ [Å]	
	(K-7)	(K-8)	(K-7)	(K-8)	(K-7)	(K-8)
Zn – N <sub>1</sub> (A)	4		2.00	1.94	0.067 ± 0.013	0.071 ± 0.010
Zn – N <sub>Amin</sub>	2.0 ± 0.3	2.4 ± 0.4	2.24	2.41	0.126 ± 0.019	0.077 ± 0.012
Zn – C <sub>2</sub> (A)	8		3.07	2.66	0.100 ± 0.030	0.089 ± 0.013
Zn – N <sub>3</sub> (A)	4		3.33	2.84	0.050 ± 0.008	0.086 ± 0.012
Zn – C <sub>4</sub> (A)	8		3.83	—	0.074 ± 0.022	—
Zn – N <sub>1'</sub> (B)	4.0 ± 1.0	—	3.55 ± 0.04	—	0.110 ± 0.022	—
Zn-Zn' (B)	2.3 ± 0.6	2.0 ± 0.4	4.00	3.88	0.089 ± 0.018	0.118 ± 0.029

### 7.1.1.2 Diskussion der EXAFS-Ergebnisse

Das PhthalocyaninGrundgerüst (A) der mit n-Butylamin behandelten Komplexe 7, 8 kann wie im Falle der monomeren Phthalocyanine in Abschnitt 6.3.4.2 auf S. 83 durch je zwei unterschiedliche Stickstoff (N<sub>1</sub>, N<sub>3</sub>)- und Kohlenstoffschalen (C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>) beschrieben werden. Beim *Interphasen*-Komplex 8 ist jedoch im Vergleich zum Monomer-Komplex 7 eine Verkleinerung der Atomabstände des zentralen Makrozyklus (A) zu beobachten. Vermutlich ist dies auf die Polysiloxan-Trägermatrix zurückzuführen, von der die einzelnen Phthalocyanin Moleküle aufgrund des Sol-Gel Verfahrens umschlossen sind. Dadurch verdichtet sich das freie Volumen um das Metallzentrum. Daraus kann eine Verzerrung der Phthalocyanin-Grundstruktur und eine dadurch bedingte Verkleinerung der Atomabstände innerhalb des Nahordnungsbereiches um das Metallzentrums resultieren. Wenn man nun die Ergebnisse des mit n-Butylamin behandelten *Interphasen*-Komplexes 8 mit denen des reinen Stationärphasen Komplexes 5 (s. Abb. 6.4 auf Seite 82) vergleicht, so stellt man fest, dass sich die Atomabstände (A) gleichen.

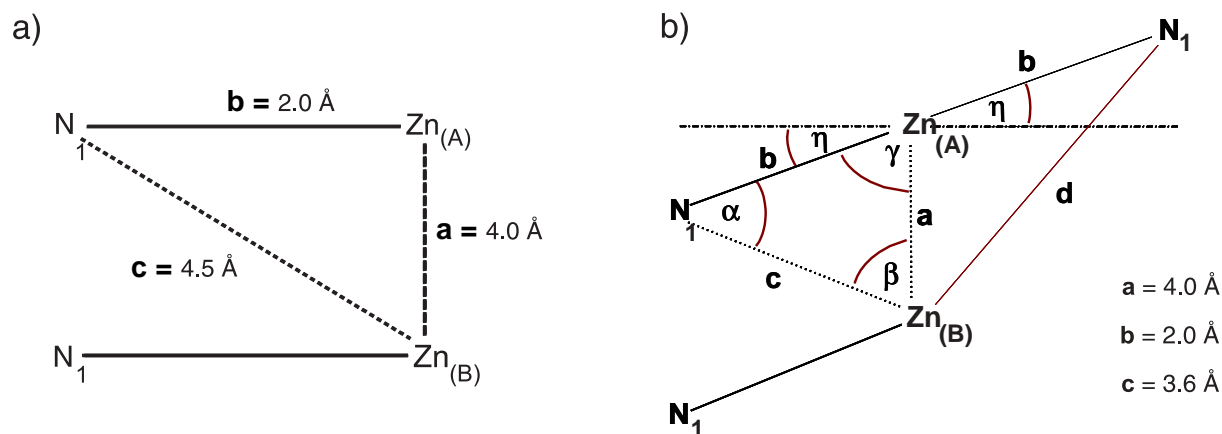
Da das Lösungsmittel MeOH in der Zn-Phthalocyanin-*Interphase* eine Aufweitung der Atomabstände (A) bewirkt (s. Abb. 6.4 auf S. 82), hätte man vergleichbare Atomabstände (A), wie im Fall des *Interphasen*-Komplexes 6, erwartet. Man findet aber viel kleinere Atomabstände (A). Offensichtlich trägt die Wechselwirkung mit n-Butylamin maßgeblich zu einer Verkleinerung der Atomabstände (A) im *Interphasen*-Komplex 8 bei. Für den mit

n-Butylamin behandelten Monomer-Komplex 7 beobachtet man keine derartige Reduktion der intramolekularen Atomabstände (A).

Eine Intercalation in die Stapelzwischenräume des Monomer-Komplexes 7 und des *Interphasen*-Komplexes 8 wird durch je zwei gefundene  $\text{Zn(A)}\text{-}N_{\text{Amin}}$  Atomabstände von 2.24 Å und 2.41 Å in guter Übereinstimmung mit einem durch Kraftfeldberechnungen ermittelten Atomabstand von 2.2 Å [181] bestätigt. Anhand der iterativ erhaltenen Koordinationszahlen von 2.3 (Komplex 7) und 2.0 (Komplex 8) erfolgt eine Intercalation in jeden Stapelzwischenraum, ober- und unterhalb des Phthalocyaninmakrozyklus (A).

Die columnare Anordnung der Phthalocyaninmoleküle entlang ihrer Molekülzentrenachse der Komplexe 7, 8 bleibt erhalten, da je zwei äquivalente  $\text{Zn(A)}\text{-Zn(B)}$  Atomabstände zu benachbarten  $\text{Zn}$ -Phthalocyaninmolekülen von 4.00 Å (Komplex 7) und 3.88 Å gefunden wurden. Die Iteration der Koordinationszahlen für diese  $\text{Zn}$ -Schalen ergab einen Wert von 2.3 für Komplex 7 und ca. 2.0 für Komplex 8.

Der nächste Stickstoffrückstreuer zu einem benachbarten Phthalocyaninmolekül konnte in einem  $\text{Zn(A)}\text{-}N_1\text{(B)}$  Atomabstand von 3.55 Å für Komplex 7 ermittelt werden. Eine iterativ bestimmte Koordinationszahl von 4.0 entspricht hierbei einer Verkippung der einzelnen Phthalocyaninmoleküle in einem Winkel  $\eta$  von  $27.5 \pm 2.2^\circ$  gegen die Stapelachse (s. Abb. 7.12). Bei keiner vorliegenden Verkippung der Makrozyklen hätte man nach Strukturmodell 6.5 auf S. 66 eine Koordinationszahl von 8 bei einem theoretisch berechneten  $\text{Zn(A)}\text{-}N_1\text{(B)}$  Atomabstand zu einem Nachbarmakrozyklus von 4.5 Å finden müssen.

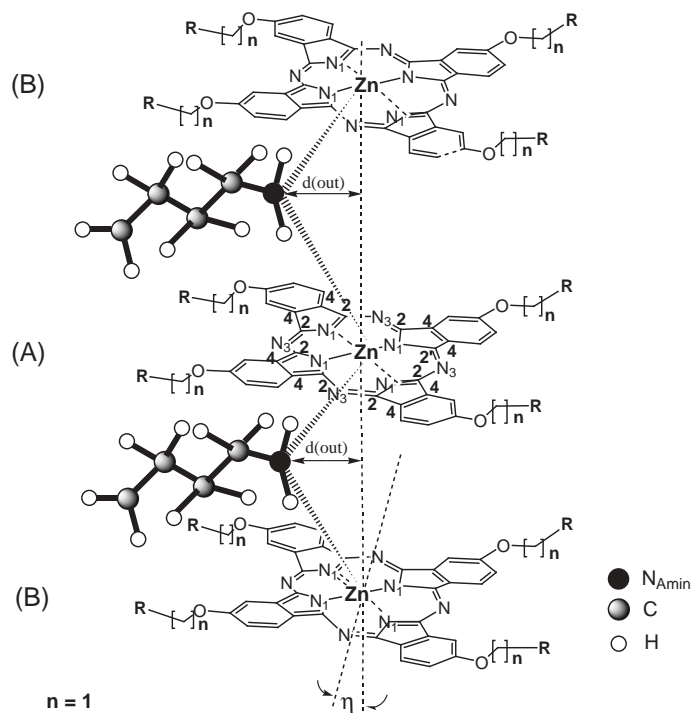


**Abbildung 7.12:** a) Modell ohne Verkippung der Moleküleben gegen die Molekülzentrenachse ( $\eta = 0^\circ$ ). b) Nichtplanares Modell mit einer Verkippung gegen die Hauptachse  $\text{Zn(A)}\text{-Zn(B)}$  um den Winkel  $\eta$  für den mit n-Butylamin behandelten Monomer-Komplex 7.

Ein weiterer Stickstoffrückstreuer konnte im Falle des *Interphasen*-Komplexes 8 jedoch nicht gefunden werden. Somit kann an dieser Stelle kein Verkipfungswinkel berechnet werden.

Die Auswertung der *EXAFS*-Ergebnisse hat die sensorischen Ergebnisse [181] bewiesen. Eine Intercalation von n-Butylamin in den Komplexen 7, 8 erfolgt in einer 1:1 Koordination. Die Wechselwirkung zwischen den n-Butylaminmolekülen ist im Falle des Monomerkomplexes 7 aufgrund des etwas kürzeren  $\text{Zn(A)}-N_{\text{Amin}}$  Atomabstandes vermutlich größer. Beide  $\text{Zn(A)}-N_{\text{Amin}}$  Atomabstände in den Komplexen 7, 8 sind so kurz, so dass man nicht mehr von einer Koordination der Aminogruppe des n-Butylaminmoleküls an das Metallzentrum, sondern von einer echten Bindung sprechen kann. Für eine derartige Bindung kann entweder eine  $sp^2$ -Hybridisierung in einer planaren oder eine  $sp^3$ -Hybridisierung in einer tetraedrischen Umgebung in Betracht gezogen werden. Die Aminogruppe des n-Butylamins liegt nicht genau auf der Molekülzentrenachse der stapelförmig angeordneten Phthalocyaninmoleküle. Aus den *EXAFS*-Ergebnisse in Tab. 7.1 berechnet sich der Abstand  $d_{(\text{out})}$  des Stickstoffatoms der Aminogruppe als Senkrechte zur Molekülzentrenachse mit  $1.00 \pm 0.01 \text{ \AA}$  für Komplex 7 und  $1.43 \pm 0.01 \text{ \AA}$  für Komplex 8 (s. Abb. 7.13). Aus diesem Grund scheidet eine  $sp^2$ -Hybridisierung für diese Bindung aus, da hierzu die Aminogruppe genau auf der Molekülzentrenachse lokalisiert sein müsste, um eine Überlappung der Orbitale des Metallzentrums mit den Orbitalen der Aminogruppe zu gewährleisten. In Betracht kommt also nur noch eine Lewis-Base Koordination unter Ausbildung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen in einer tetraedrischen Umgebung, wie man sie auch in tertiären Aminosilanen findet [183]. Damit ist sowohl der monomere Zn-Phthalocyanin Komplex 7 als auch der *Interphasen* Komplex 8 für den Einsatz als sensorisches Erkennungszentrum für n-Butylamin geeignet und könnten somit zur Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie verwendet werden. Hier finden sich oftmals Amine als steter Begleiter von Lebensmitteln [184]. Die Struktur der intercalierten Zn-Phthalocyanin Komplexe **K-7**, **K-8** sowie deren *EXAFS*-Ergebnisse sind nochmals in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

**Abbildung 7.13:** Strukturvorschlag und EXAFS-Ergebnisse der 1:1 Intercalation von *n*-Butylamin in die Stapelzwischenräume der Zn-Phthalocyanin Komplexe 7 (**K-7**), 8 (**K-8**).  $\eta$  ist der Verkippungswinkel der Phthalocyaninmoleküle gegen die Molekülzentrenachse.  $d_{(out)}$  gibt den Abstand, ausgehend von dem Stickstoffatom der Aminogruppe des *n*-Butylamins, als Senkrechte bis zur Molekülzentrenachse an.  $K$  ist die Koordinationszahl und  $r$  der Atomabstand. Gegeben sind die Atomabstände des zentralen Makrozyklus (A) und der Nachbarmakrozyklen (B). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

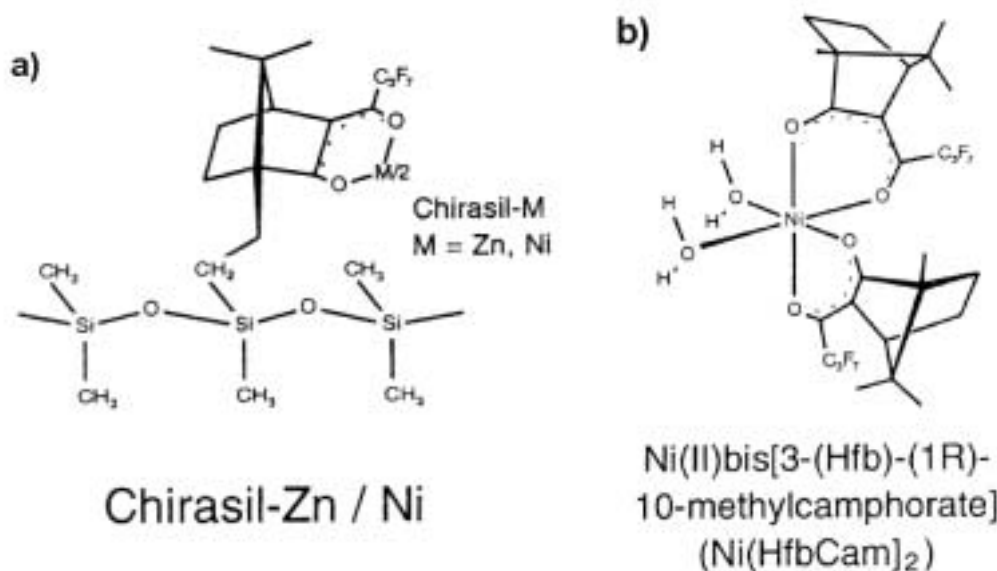


	R	$d(out)$ [Å]	$\eta$ [°]
<b>Komplex 7</b>	=	1.00	27.5
<b>Komplex 8</b>	Polysiloxan	1.43	unbekannt

Rückstreuer	K			r [Å]		
	K-7	K-8	SENSORIK [181]	K-7	K-8	Ab-initio [181]
$Zn - N_1$ (A)	4	—	—	2.00	1.94	—
$Zn - N_{Amin}$	$2.0 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.4$	2	2.24	2.41	2.20
$Zn - C_2$ (A)	8	—	—	3.07	2.66	—
$Zn - N_3$ (A)	4	—	—	3.33	2.84	—
$Zn - C_4$ (A)	8	—	—	3.83	—	—
$Zn - N_{1'}$ (B)	$4.0 \pm 1.0$	—	—	3.55	—	—
$Zn-Zn'$ (B)	$2.3 \pm 0.06$	$2.0 \pm 0.4$	—	4.00	3.88	—

## 7.2 CHIRASIL-Ni Systeme in der Sensorik

Die CHIRASIL-Ni Komplexe aus Abschnitt 6.4 auf Seite 87 wurden schon in früheren Arbeiten von V. Schurig und W. Göpel auf ihre Anwendung als Sensoren für Analyte, die Heteroatome enthalten, untersucht [162]. Hierbei wurde analog wie schon in Abschnitt 7.1 auf Seite 146, ein Quarz-Kristall mit Goldelektroden zur Aufzeichnung der Frequenzänderung durch die Analyteinlagerung in die Sensorbeschichtung (Chirasil-Ni Komplexe) verwendet. In der folgenden Abbildung ist ein Teil der in diesem Artikel untersuchten Ni-Komplexverbindungen zu sehen.



**Abbildung 7.14:** Ni-Komplexverbindungen für die Sensorbeschichtung, entnommen aus [162]. (a) Chirasil-Zn/Ni Stationärphase, (b) Ni-Monomer Komplex als molekulares Erkennungszentrum der CHIRASIL-Ni Stationärphase.

Der monomere Ni-Komplex in Abb. 7.14(b) ist das molekulare Erkennungszentrum der CHIRASIL-Ni Systeme. Das Ni-Atom befindet sich in einer oktaedrischen Umgebung von Sauerstoffatomen (siehe auch Abschnitt 6.4 auf Seite 87). Da bevorzugt Lewisbasen wie Amine und Pyridin mit dem Ni-Metallzentrum in Wechselwirkung treten, soll mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie die koordinative Bindung des Analyten Pyridin am Ni-Metallzentrum des Ni-Monomer-Komplexes **M2** aus Abschnitt 6.4 auf S. 87 (s. Abb. 7.14) und am CHIRASIL-Ni *Interphasen*-System in Dichlormethan untersucht werden.

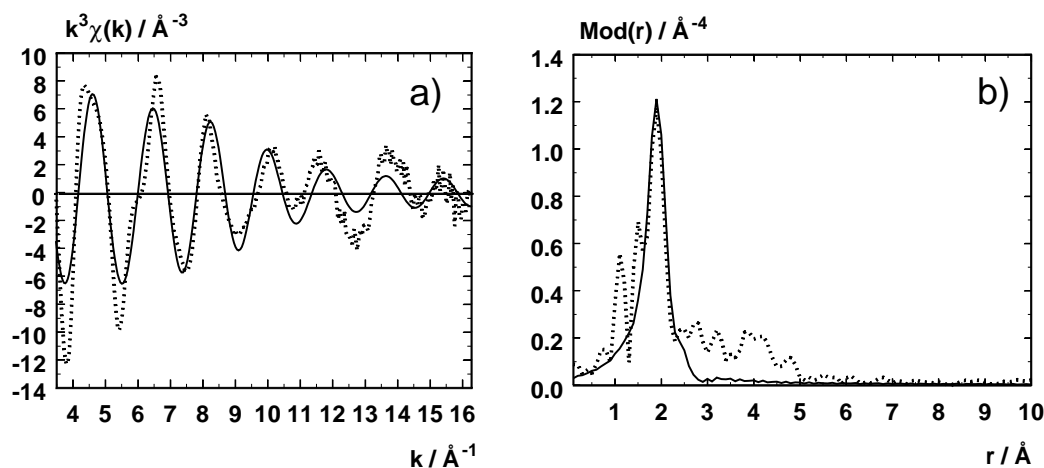
Alle EXAFS-Messungen wurden in Transmission an der Ni-K-Kante bei 8333 eV unter Verwendung eines Si(111) Doppelkristallmonochromators am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg durchgeführt. Die erste Ionenkammer wurde mit Stickstoff und die zweite mit Argon geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine

Ni-Metallfolie gemessen. Die Proben des Ni-Monomer Komplexes **M2** und die der Chiral-Ni *Interphase I* in Dichlormethan wurden in Form von Presslingen (ohne Polyethylen) in den Probenraum der Flüssigkeitsküvette aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 überführt und mit Pyridin behandelt.

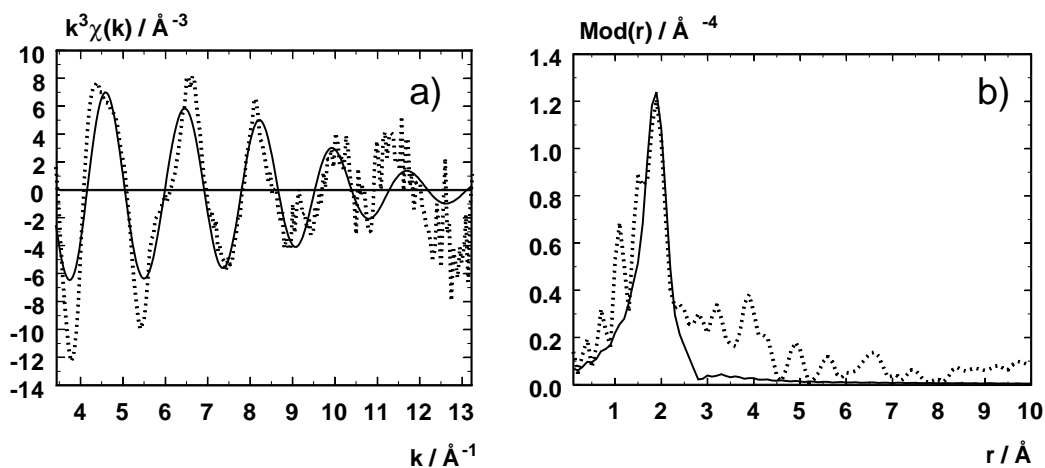
### 7.2.1 EXAFS-Ergebnisse

Bei der EXAFS-Auswertung konnten insgesamt je eine Sauerstoff-, Stickstoff- und Nickel-Atomschale in guter Übereinstimmung zwischen den experimentellen und angepassten Funktionen der untersuchten Ni-Komplexe erhalten werden. Alle Koordinationszahlen wurden iterativ überprüft. Die zugehörigen EXAFS-Funktionen (a) und deren Fouriertransformierten (b) sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

#### Ni-Monomer Komplex M2 mit Pyridin:



**Abbildung 7.15:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Ni- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) des monomeren Ni-Komplexes **M2** mit  $H_2O$  in Pyridin. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.80 - 16.20 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.02 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $48.43$ .

CHIRASIL-Ni *Interphase* (I) mit Pyridin:

**Abbildung 7.16:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Ni-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der CHIRASIL-Ni *Interphase* in Dichlormethan (I) mit Pyridin. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.43 - 13.28 \text{ \AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.51 \text{ eV}$ . Der  $R$ -Faktor der Anpassung beträgt  $53.38$ .

Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertung sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

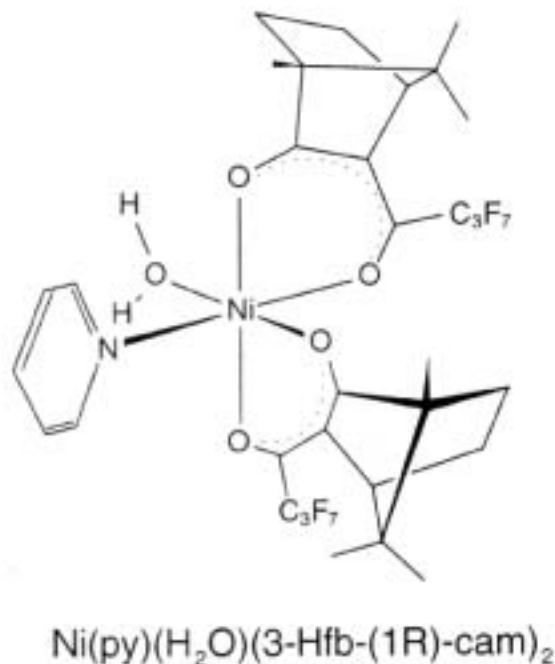
**Tabelle 7.2:** Ergebnisse der EXAFS-Anpassung der experimentellen  $Ni-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion des monomeren Ni-Komplexes **M2** und der CHIRASIL-Ni- *Interphase* in Dichlormethan (I) mit Pyridin.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Gegeben sind die intramolekularen- (A) und intermolekularen Atomabstände (B). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt  $1 \%$ .

Rückstreuer	(M2) mit Pyridin			(I) mit Pyridin		
	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]	K	r[Å]	$\sigma$ [Å]
$Ni - (O)$ (A)	$5.2 \pm 0.8$	2.03	$0.063 \pm 0.009$	$5.3 \pm 0.8$	2.04	$0.071 \pm 0.011$
$Ni - (N_{Pyridin})$ (A)	$1.4 \pm 0.4$	2.18	$0.071 \pm 0.018$	$1.3 \pm 0.3$	2.15	$0.081 \pm 0.020$
$Ni - (Ni)$ (B)	$1.1 \pm 0.3$	2.42	$0.122 \pm 0.030$	$1.1 \pm 0.3$	2.41	$0.120 \pm 0.029$

## 7.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Für den Ni-Monomer Komplex (**M2**) und den CHIRASIL-Ni *Interphasen*-Komplex (**I**) wurde laut Tab. 7.2 jeweils ein weiteres Ni-Nachbaratom (**B**) gefunden. Es handelt sich also folglich in beiden Fällen um zweikernige Ni-Komplexe. Ein Pyridinstickstoffatom (K 1.4(**M2**) und K 1.3(**I**)) wurde in einem Ni-( $N_{Pyridin}$ ) Atomabstand von 2.18 Å (**M2**) und 2.15 Å (**I**) in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Daten des monomeren Ni-Komplexes **M2** ermittelt (s. Abb. 7.18). Hier beträgt der Ni-( $N_{Pyridin}$ ) Atomabstand 2.12 Å, und die Ni-(O) Atomabstände liegen zwischen 2.02 - 2.06 Å. Eine wie im Kristall einkernige Struktur konnte mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie nicht gefunden werden. Das Ni-Metallzentrum (**A**) ist in beiden Ni-Komplexen verzerrt oktaedrisch von fünf äquivalenten Sauerstoffatomen umgeben.

Die *EXAFS* Ergebnisse stimmen gut mit den Sensor-Ergebnissen des Ni-Monomer Komplexes (**M2**) [162] überein. Die *EXAFS*-Auswertung bestätigt dies bezüglich einen gefundenen Ni-( $N_{Pyridin}$ ) Bindungsabstand in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Daten [185] des Ni-Monomer Komplexes (**M2**). Da eine nahezu analoge Struktur für beide Ni-Komplexe aus den *EXAFS*-Strukturdaten in Tab. 7.2 hervorgeht, besitzt die CHIRASIL-Ni *Interphase* dieselben sensorischen Eigenschaften wie der Ni-Monomerkomplex (**M2**).



**Abbildung 7.17:** Aus der Kristallstruktur abgeleitete Struktur des mit Pyridin umgesetzten Ni-Monomer Komplexes (**M2**), entnommen aus [162].



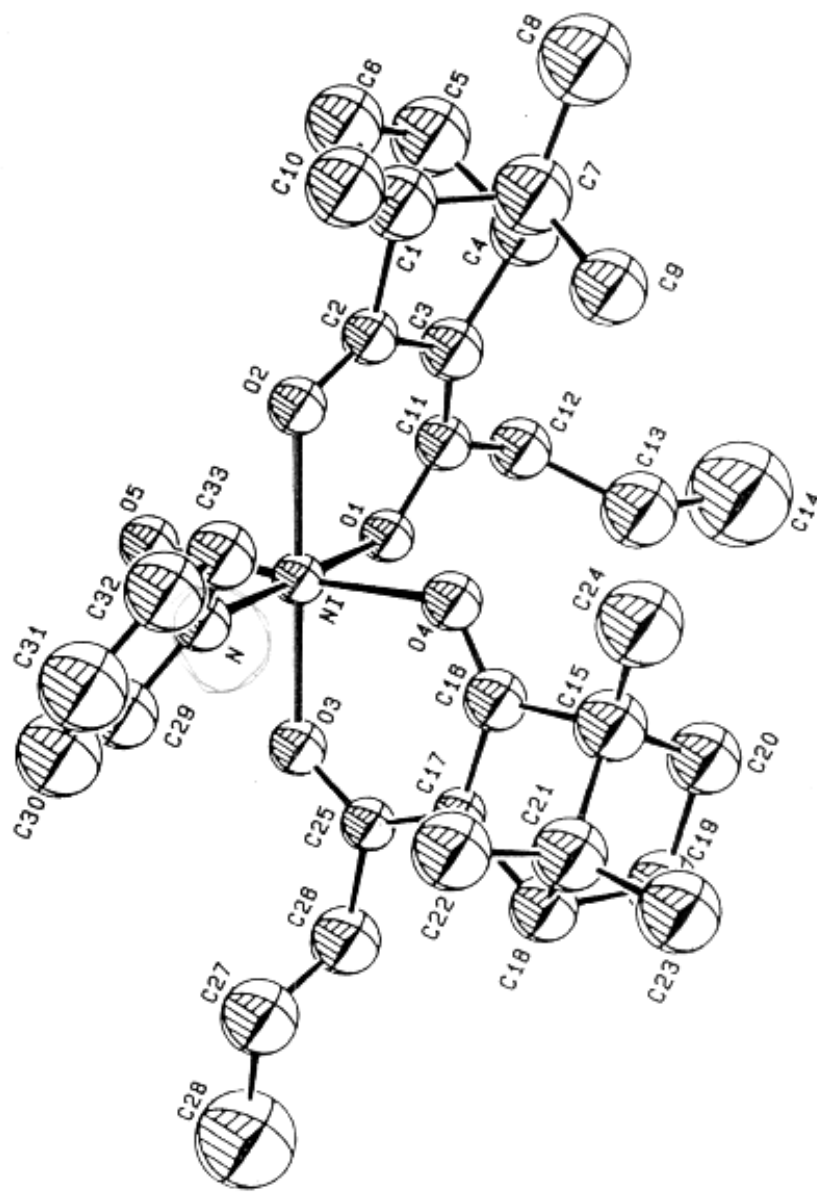
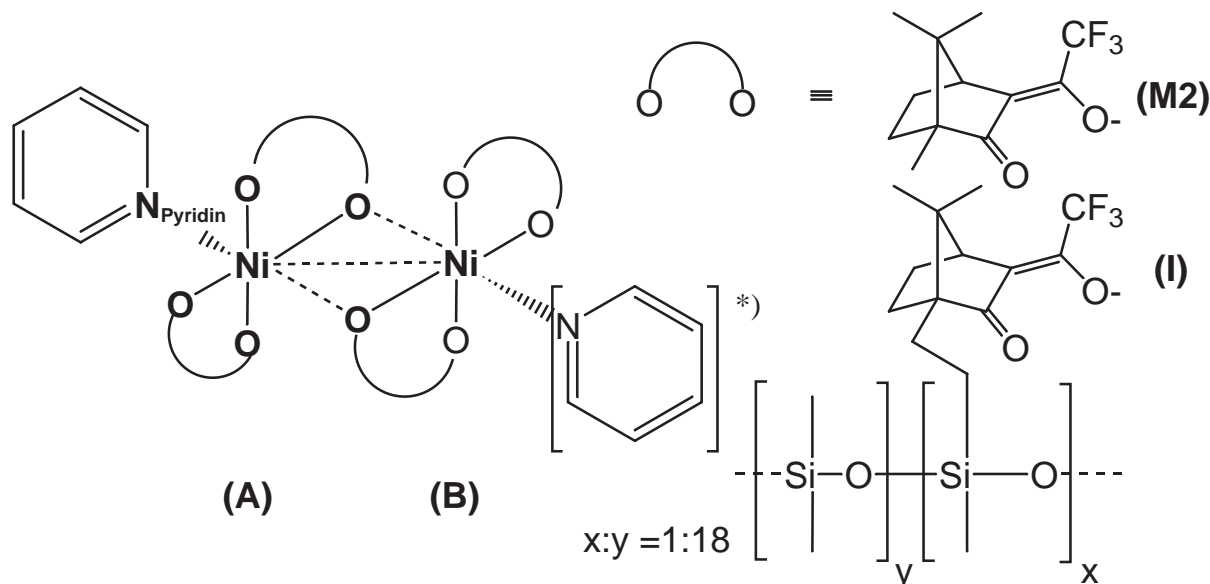


Abbildung 7.18: Kristallstruktur des mit Pyridin umgesetzten Ni-Monomer Komplexes (M2), entnommen aus [185].

Aus den erhaltenen *EXAFS*-Strukturdaten wurden die Strukturen der Ni-Komplexe (**M2**) und (**I**) in Abb. 7.19 abgeleitet. Die *EXAFS*-Strukturdaten sind nochmals in Tab. 7.3 zusammengefasst.



**Abbildung 7.19:** Strukturvorschläge des mit Pyridin behandelten Ni-Monomer Komplexes (**M**) und des CHIRASIL-Ni Interphasen-Komplexes (**I**).

**Tabelle 7.3:** Zusammenfassung der *EXAFS*-Ergebnisse des monomeren Ni-Komplexes **M2** und der CHIRASIL-Ni Interphase in Dichlormethan (**I**) mit Pyridin. *K* entspricht der Koordinationszahl, *r* dem Atomabstand. Gegeben sind die intramolekularen- (**A**) und intermolekularen Atomabstände (**B**). Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %. Zum Vergleich sind Röntgendiffraktometrie-Daten(*XRD*) aufgeführt.

Rückstreuer	K	( <b>M2</b> ) mit Pyridin <i>r</i> [Å]	( <b>I</b> ) mit Pyridin <i>r</i> [Å]	<i>XRD</i> (( <b>M2</b> ) mit Pyridin) <i>r</i> [Å] [185]	
<i>Ni</i> – ( <i>O</i> )	( <b>A</b> )	5	2.03	2.04	2.02 - 2.09
<i>Ni</i> – ( <i>N<sub>Pyridin</sub></i> )	( <b>A</b> )	1	2.18	2.15	2.12
<i>Ni</i> – ( <i>Ni</i> )	( <b>B</b> )	1	2.42	2.41	—

Das am Ni-Metallzentrum (**B**) koordinierte Pyridinmoleküle \*) konnte mit *EXAFS* nicht mehr erfasst werden und wird daher nur angenommen.

## 7.3 Di-Rh-Systeme in der Katalyse

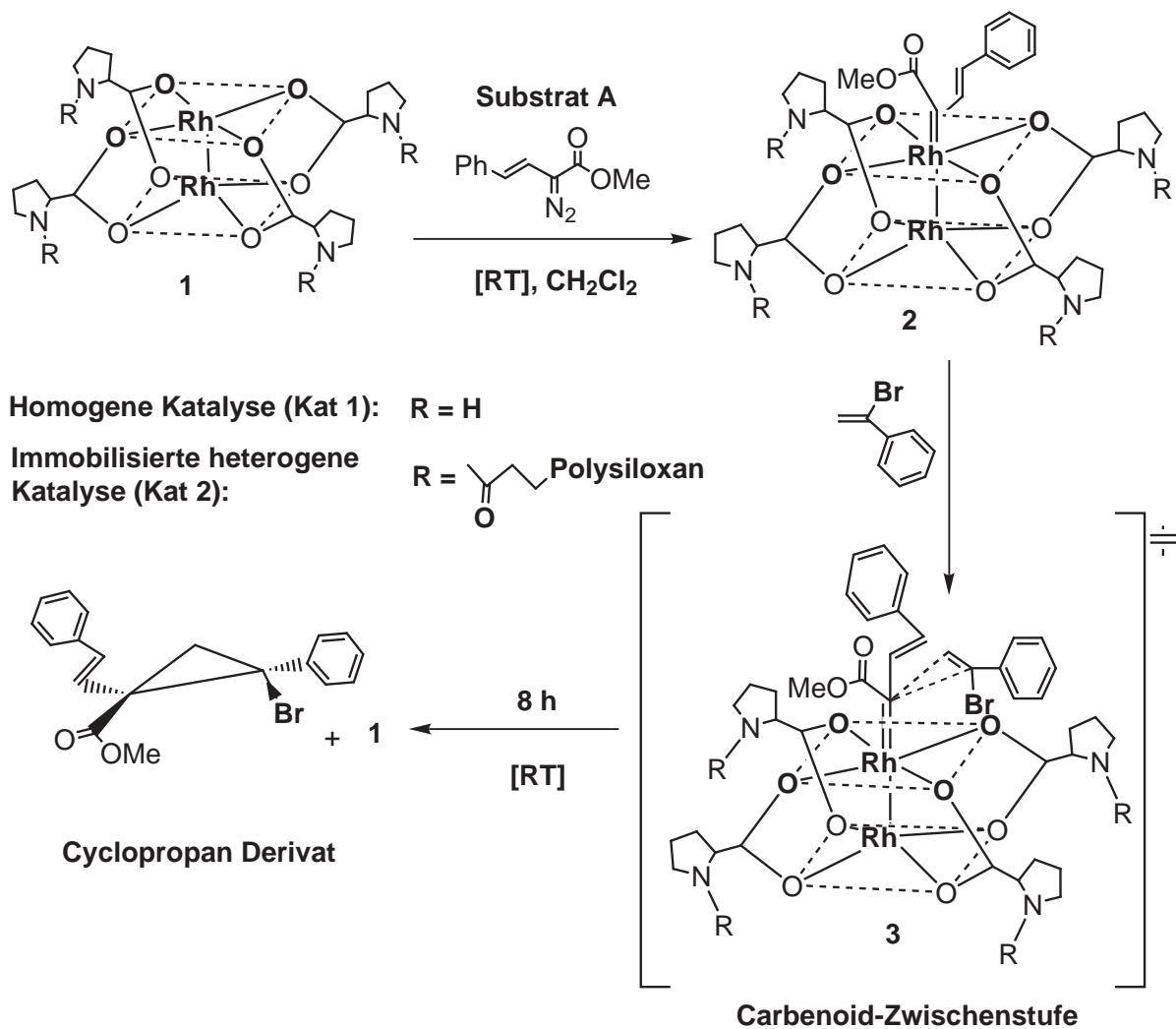
### 7.3.1 EXAFS-Untersuchung einer homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse

Funktionalisierte Cyclopropane stellen eine breite Produktpalette der chemische Industrie dar [186–188] und finden auch Anwendung in stereoselektiven chemischen Prozessen [189, 190]. In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl an enantioselektiven Methoden zur Synthese von funktionalisierten Cyclopropanringen entwickelt [191–195]. Eine Methode, die sich hierbei besonders etabliert hat, ist die metallkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Olefinen [196–199].

Als Gegenstand der EXAFS-Untersuchung dient die katalysierte Zersetzung von Vinyldiazomethan in Gegenwart der in Abschnitt 6.7 auf S. 124 vorgestellten Di-Rh-Katalysatoren und der olefinischen Komponente  $\alpha$ -Br-Styrol unter Ausbildung eines funktionalisierten Cyclopropanringes. Die Reaktion wurde zum einen mit dem Monomerkomplex **Kat 1** als homogene Katalyse, zum anderen mit dem immobilisierten Komplex **Kat 2** in Dichlormethan bei Raumtemperatur diffusionskontrolliert nach der Vorschrift von Davies [175] durchgeführt. Abb. 7.20 gibt den Reaktionsablauf schematisch wieder. Der Syntheseweg der homogenen Cyclopropanierung von Styrol mit Vinyldiazomethan Derivaten als Substrat in Gegenwart von **Kat 1** mit  $R = \text{COOMe}$  und der Mechanismus der Carbenbildung ist literaturbekannt [175]. Entscheidend für die Wechselwirkung der Di-Rhodiumkomplexe **Kat 1**, **Kat 2** mit dem **Substrat A** sind die freien Koordinationsstellen in Verlängerung der Rh-Rh Achse, die reversibel mit Molekülen, die  $\sigma$ -Donor Eigenschaften besitzen, besetzt werden können. Das Vinyldiazomethan zerfällt hierbei metallkatalysiert in Stickstoff und ein Carben. Der reine Katalysator liegt in der Oxidationsstufe +II mit der Elektronenkonfiguration  $5s^2 4d^{10} 5p^4$  vor und ist somit als Akzeptor befähigt, zwei weitere Elektronen aufzunehmen. Das entstandene Carben mit der Oxidationsstufe  $\pm 0$  besitzt ein freies Elektronenpaar und fungiert somit als  $\sigma$ -Donor. Unter Ausbildung eines **Carbenoids 2** geht das Rh-Metallzentrum in die Oxidationsstufe +IV über. Durch Annäherung eines Alkens an das Carbenoid bildet sich zunächst eine cyclische **Carbenoid-Zwischenstufe** unter Einbeziehung der Doppelbindung des Alkens aus. Dabei entsteht ein Cyclopropanderivat unter Rückbildung des reinen Katalysators. Die Reaktion ist laut Literaturangaben nach etwa 8 h abgeschlossen.

Das Ziel der EXAFS-Untersuchung ist das Auffinden der carbenoiden Strukturen der Anlagerung des Substrates an den Katalysator und der Ausbildung der **Carbenoid-Zwischenstufe** in Folge der Annäherung der olefinischen Komponente an den Katalysator. Weiterhin ist zu überprüfen, inwieweit sich die katalytischen Eigenschaften des homogenen Katalysators **Kat 1** auf das *Interphasen*-System **Kat 2** übertragen lassen.

Axiale Koordination von **Substrat A** an **Katalysator 1** unter Ausbildung des **Carbenoids 2**



**Abbildung 7.20:** Reaktionsablauf der homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse einer Cyclopropanierungsreaktion mit  $\alpha$ -Br-Styrol, unter Zersetzung von substituiertem Vinyl-diazomethan (**Substrat A**) in Gegenwart der Katalysatoren **Kat 1** und **Kat 2**. Als Produkt erhält man ein Cyclopropan Derivat.

Hierzu war es notwendig, die olefinische Komponente (Styrol) für EXAFS sichtbar zu machen. Da Styrol ausschließlich aus Kohlenstoffatomen besteht, ist es sehr schwierig, mit der EXAFS-Spektroskopie das Carbenoid-Kohlenstoffatom von denen des Styrols zu unterscheiden. Aus diesem Grund wurde die olefinische Komponente Styrol durch  $\alpha$ -Br-Styrol ersetzt. Das Erkennungszentrum des Olefins ist hierbei das mit EXAFS leicht identifizierbare Bromatom. Es ist nicht möglich, mit EXAFS den gesamten Verlauf einer Katalyse zu erfassen, da das Zeitfenster für eine einzige EXAFS-Messung in Transmission eine halbe Stunde beträgt. Ein katalytischer Prozess, der sehr schnell abläuft, scheidet daher für eine EXAFS-Untersuchung aus. Aus diesem Grund wurde eine Reaktion gewählt, die über

einen langen Zeitraum zu beobachten ist. Um den Reaktions-Prozess zusätzlich zu verlangsamen, wurde die Reaktion diffusionkontrolliert ohne zu rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Die in situ EXAFS-Messungen hierzu wurden alle in Transmission nacheinander innerhalb eines Zeitfensters von einer halben Stunde aufgenommen. Nach 9.5 h wurde der Messzyklus beendet.

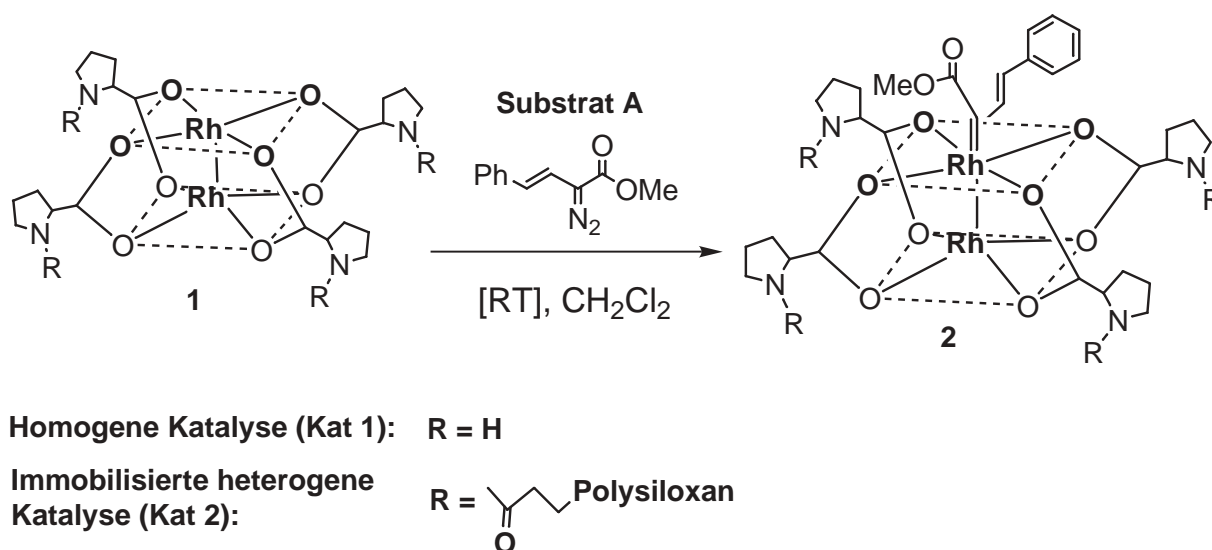
### 7.3.1.1 Quantitative Bestimmung von Oxidationsstufen

Wie schon in Abschnitt 2.2.3 auf S. 19 beschrieben, korreliert die Oxidationsstufe eines angeregten Metallzentrums mit der für seine Anregung benötigten Absorptionsenergie. Die Absorptionsenergie des Metallatoms nimmt hierbei mit steigender Oxidationsstufe zu. In diesem Zusammenhang ist eine genaue Kenntnis über den prozentualen Anteil der Oxidationsstufe +IV aller für den Reaktionsablauf relevanten Röntgenabsorptionsspektren für das Auffinden der carbenoiden Struktur sehr hilfreich.

Das in Abschnitt 4.4 auf S. 41 beschriebene *Programm EXRD2000* ist in der Lage, aus zwei Referenz-Röntgenabsorptionsspektren 1, 2 mit bekannten Oxidationsstufen 1, 2 des angeregten Metallzentrums den prozentualen Anteil der Oxidationsstufen 1, 2 eines zu analysierenden dritten Röntgenabsorptionsspektrums zu berechnen. Die Daten der beiden Referenzspektren werden hierbei innerhalb des Nahkantenbereiches durch Linearkombination mittels Variation der anteiligen Parameter der Oxidationsstufen 1, 2 an die Röntgenabsorptions-Spektrendaten der zu analysierenden Probe angepasst. Das Referenzspektrum des reinen Katalysators mit einer Oxidationsstufe von + II ist für beide Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** bekannt. Hierzu wurden EXAFS-Messungen in Transmission in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Auswertung dieser beiden Spektrendaten ist in Abschnitt 6.7 auf S. 124 ausführlich beschrieben. Bislang noch unbekannt ist das Referenz-Röntgenabsorptionsspektrum der Oxidationsstufe +IV des Rh-Metallzentrums, bei welcher der Katalysator in einer carbenoidähnlichen Struktur vorliegt. Um dieses Referenzspektrum zu erhalten, ist ein in situ Langzeit-EXAFS-Experiment unter Verwendung beider Katalysatoren **Kat 1**, **Kat 2** und des **Substrates A** in Dichlormethan erforderlich. Die Ergebnisse hierzu werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

### 7.3.1.2 EXAFS-Ergebnisse: Substrat-Koordination

Für das Auffinden der carbenoidanalogen Struktur und somit des Referenz-Röntgenabsorptionsspektrums der Oxidationsstufe + IV infolge der Substratkoordination an das Rh-Metallzentrum (s. Abb. 7.21), wurden beide Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** über einen Zeitraum von 3 h in situ in Transmission bei Raumtemperatur am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg gemessen. Eine EXAFS-Messung erfolgte in einem Zeitfenster von einer halben Stunde in Dichlormethan und mit Hinzugabe von **Substrat A**. Hierbei wurde ein Si(311) Doppelkristallmonochromator verwendet und die Energie auf die Rh-K-Kante bei 23220 eV eingestellt. Die erste Ionenkammer wurde mit Argon und die zweite mit Krypton geflutet. Als Referenz und zur Energiekalibrierung wurde zwischen der zweiten und dritten Ionenkammer eine Rh-Metallfolie gemessen. Die Rh-Proben wurden direkt zu einer Tablette gepresst und zusammen mit **Substrat A** und Dichlormethan in den Probenraum des Küvettensystems aus Abschnitt 3.2.3 auf S. 34 überführt.



**Abbildung 7.21:** Substratkoordination an das Rh-Metallzentrum der Katalysatoren **Kat 1** und **Kat 2**, unter Ausbildung eines **Carbenoids 2**.

Die experimentellen EXAFS-Funktionen (a) (s. Anhang B auf S. 227) wurden mit insgesamt 3 Atomschalen zur Beschreibung der ersten Koordinationssphäre um das Rh-Metallzentrum, bestehend aus jeweils einer Sauerstoff- ( $K = 4$ ), Kohlenstoff- ( $K = 1$ ) und Rhodium-Schale ( $K = 1$ ) angepasst. Im Bereich 1 - 3 Å wurden alle EXAFS-Funktionen zusätzlich fouriergefiltert. Die Anpassungen erfolgten mit EXCURV92 XALPHA Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Die Koordinationszahl eines Rh-Atoms, der vier Sauerstoffatome und eines Carben-Kohlenstoffatoms um das Rh-Metallzentrum wurden während der Anpassung festgehalten. Die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 7.4:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2**.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor.

t[h]	Rückstreuer	K	Kat 1 (Monomer)		Kat 2 (Interphase)	
			r[Å]	$\sigma$ [Å]	r[Å]	$\sigma$ [Å]
0.5	Rh – (C)	1	<b>1.94 ± 0.02</b>	0.050 ± 0.008	<b>2.00 ± 0.02</b>	0.050 ± 0.008
	Rh – (O)	4	2.02 ± 0.02	0.055 ± 0.008	2.01 ± 0.02	0.050 ± 0.008
	Rh – (Rh)	1	2.41 ± 0.02	0.104 ± 0.026	2.34 ± 0.02	0.097 ± 0.025
1.0	Rh – (C)	1	<b>1.92 ± 0.02</b>	0.095 ± 0.014	—	—
	Rh – (O)	4	2.03 ± 0.02	0.055 ± 0.008	—	—
	Rh – (Rh)	1	2.43 ± 0.02	0.097 ± 0.02	—	—
1.5	Rh – (C)	1	<b>1.93 ± 0.02</b>	0.107 ± 0.016	<b>1.96 ± 0.02</b>	0.050 ± 0.008
	Rh – (O)	4	2.03 ± 0.02	0.059 ± 0.009	2.02 ± 0.02	0.050 ± 0.008
	Rh – (Rh)	1	2.42 ± 0.02	0.084 ± 0.021	2.36 ± 0.02	0.102 ± 0.026
2.0	Rh – (C)	1	<b>1.90 ± 0.02</b>	0.095 ± 0.014	<b>1.93 ± 0.02</b>	0.054 ± 0.008
	Rh – (O)	4	2.03 ± 0.02	0.050 ± 0.008	2.02 ± 0.02	0.050 ± 0.008
	Rh – (Rh)	1	2.41 ± 0.02	0.095 ± 0.023	2.36 ± 0.02	0.092 ± 0.023
2.5	Rh – (C)	1	<b>1.90 ± 0.02</b>	0.098 ± 0.015	—	—
	Rh – (O)	4	2.03 ± 0.02	0.055 ± 0.008	2.02 ± 0.02	0.055 ± 0.008
	Rh – (Rh)	1	2.41 ± 0.02	0.095 ± 0.023	2.37 ± 0.02	0.114 ± 0.028

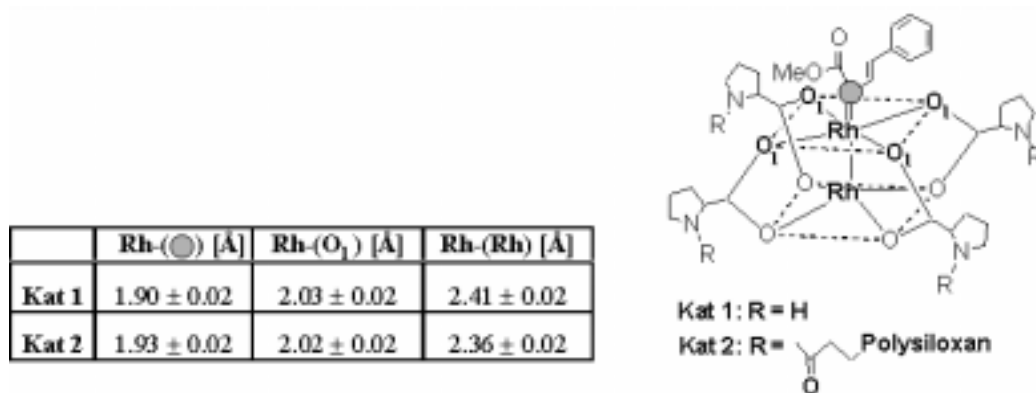
### 7.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse: Substrat-Koordination

In beiden Katalysator-Systemen (**Kat 1**, **Kat 2**) ist nach den Ergebnissen in Tab. 7.4 eine Annäherung des **Substrates A** an das Rh-Metallzentrum zu beobachten. Dies äußert sich in einer kontinuierlichen Verkürzung des Rh-(C) Bindungsabstandes in einem Zeitraum von 2.5 h, ausgehend von 1.94 Å auf 1.90 Å für **Kat 1** und von 2.00 Å auf 1.93 Å unter Verwendung von **Kat 2**.

Nach 2.5 h findet man im Falle der immobilisierten heterogenen Substrat-Koordination mit **Kat 2** keinen Rh-(C) Bindungsabstand mehr. Dasselbe trifft für die homogene Substrat-Koordination mit **Kat 1** bei 3 h zu. Die EXAFS-Messungen für beide Katalysator-Systeme wurden aus diesem Grund nur bis zu einem Zeitraum von 2.5 h ausgewertet. Die carbenoidanaloge Struktur des **Kat 1**-Systems ist folglich nur bis zu 2.5 h stabil. Beim **Kat 2**-System hingegen findet ein Zerfall des Carbenoids bereits bei 2.5 h statt. Vermutlich ist der vorzeitige Zerfall des Carbenoids in beiden Fällen auf den hier fehlenden, stabilisierenden

Einfluss der olefinischen Komponente zurückzuführen. Es besteht durchaus die Möglichkeit, dass das Substrat an beide Metallzentren koordiniert wird. Mit *EXAFS* ist jedoch eine genaue Zuordnung einer potentiellen Koordination an das zweite Rh-Metallzentrum nicht möglich. Aus diesem Grund bleibt die *EXAFS*-Auswertung nur auf ein Rh-Metallzentrum beschränkt. Ein Vergleich aller gefundenen Atomabstände zeigt, dass die Rh-(C) Atomabstände des *Interphasen*-Systems **Kat 2** etwas größer als die des monomer vorliegenden Katalysator-Systems **Kat 1** sind. Der Grund dafür ist vermutlich eine teilweise Abschirmung des Rh-Metallzentrums durch die Polysiloxanmatrix des **Kat 2**-Systems. Die Rh-(Rh) Bindungsabstände liegen deutlich verkürzt im Falle des *Interphasen*-Systemes vor. Möglicherweise ist dafür wiederum das Polysiloxannetzwerk verantwortlich, von der die einzelnen Di-Rh-Komplexe aufgrund einer vierfachen Anbindung umschlossen sind. Dadurch kommt es zu einer Verkleinerung des freien Volumens um das Rh-Metallzentrum und somit zu einer Verkürzung der intramolekularen Atomabstände. Interessanterweise trifft dies nicht für die Rh-(O) Bindungsabstände zu, die in beiden Katalysator-Systemen unverändert bleiben.

Nach kristallographischen Daten ist der Rh-(C) Carbenabstand in einem Bereich zwischen 1.857 - 2.009 Å zu finden [200, 201]. Da nun alle gefundenen Rh-(C) Atomabstände innerhalb dieses Bereiches liegen, wird der kürzeste Rh-(C) Atomabstand mit 1.90 Å für den monomeren Katalysator (**Kat 1**) und mit 1.93 Å für die *Interphase* (**Kat 2**) als wahrscheinlichster Rh-(C) Bindungsabstand für eine carbenoidanaloge Struktur mit der Oxidationsstufe +IV angenommen. Die *EXAFS*-Strukturdaten der wahrscheinlichsten Carbenoid-Strukturen beider Katalysator-Systeme sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst:

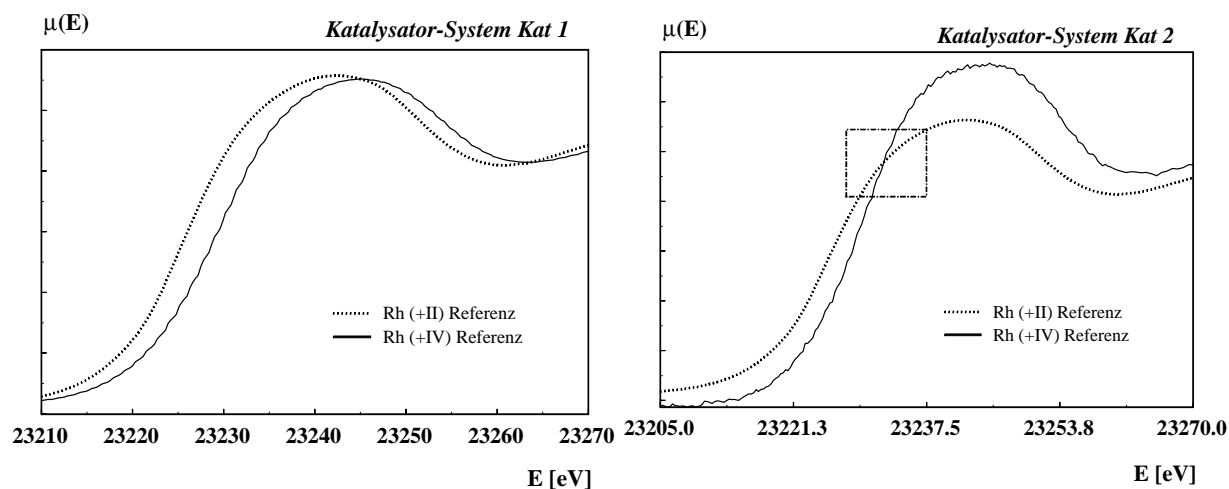


**Abbildung 7.22:** *EXAFS*-Strukturdaten und Carbenoid-Strukturen der Substrat-Koordination, der Systeme **Kat 1** und **Kat 2**.

Die Röntgenabsorptionsspektren der ermittelten carbenoidanalogen Strukturen beider Katalysator-Systeme dienen nun als Referenzspektren der Oxidationsstufe +IV. Abb. 7.23 zeigt



einen Ausschnitt des Nahkantenbereiches der Referenzspektren der Oxidationsstufe +II des reinen Katalysator-Systems und der Oxidationsstufe + IV.



**Abbildung 7.23:** Röntgenabsorptionsspektren des Nahkantenbereiches, der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2**. Dargestellt sind die Referenzen der Oxidationsstufe + II des reinen Katalysators und der Oxidationsstufe + IV der carbenoidanalogen Struktur.

Deutlich zu erkennen ist eine Verschiebung der Absorptionsenergie zu höheren Energien im Falle der Oxidationsstufe +IV. Dies bestätigt eine Zunahme der Absorptionsenergie mit steigender Oxidationsstufe, wie sie auch bei Manganverbindungen gefunden wurde (s. Abb. 2.4 in Abschnitt 2.2.3 auf S. 21). Beim Katalysator-System **Kat 2** kommt es innerhalb des Nahkantenbereiches zu einer Überschneidung der beiden Referenz-Spektren Daten. Dies muss bei einer nachfolgenden Auswertung der Oxidationsstufen durch Eingrenzung des Fit-Bereiches berücksichtigt werden (s. Abschnitt 4.4.4 auf S. 43).

## 7.3.1.4 EXAFS-Ergebnisse:

## Homogene und immobilisierte heterogene Katalyse

In einem Zeitraum von 9.5 h wurden jede halbe Stunde EXAFS-Messungen in Transmission am Messplatz X1.1 des Hamburger Synchrotron Strahlungslabors (HASYLAB), am DESY in Hamburg an den Katalysator-Systemen **Kat 1** (homogene Katalyse) und **Kat 2** (immobilisierte heterogene Katalyse), durch gleichzeitige Hinzugabe von **Substrat A** und  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan bei Raumtemperatur nach folgendem Reaktionsschema in Abb. 7.24 durchgeführt.

Axiale Koordination von **Substrat A** an **Katalysator 1** unter Ausbildung des **Carbenoids 2**

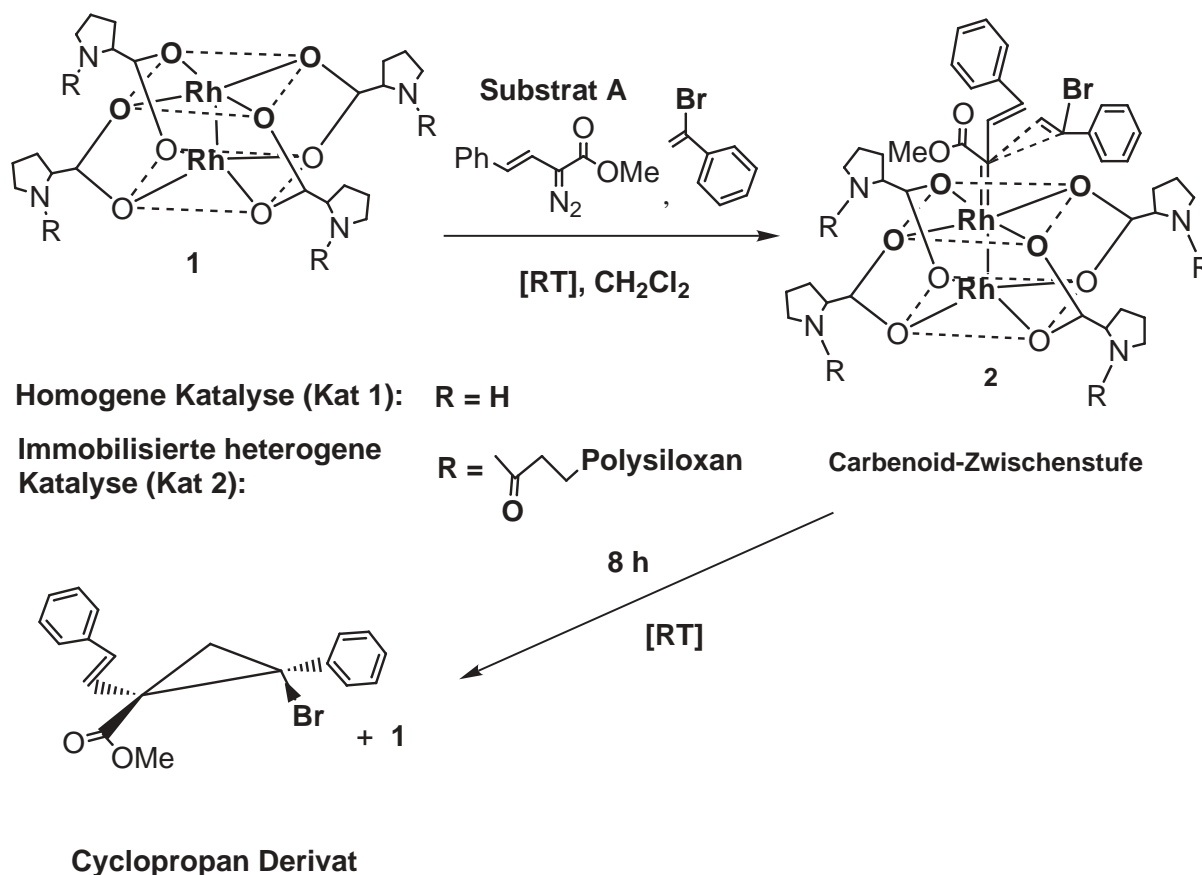
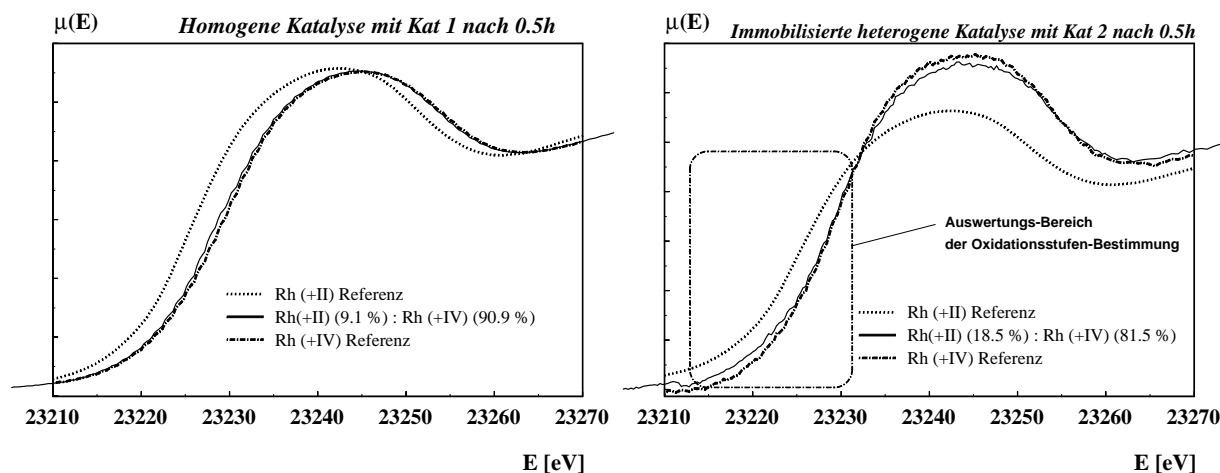


Abbildung 7.24: Reaktionsschema der homogenen- (Katalysator **Kat 1**) und immobilisierten heterogenen Katalyse (Katalysator **Kat 2**).

Bei der *EXAFS*-Auswertung der erhaltenen Spektren-Rohdaten, wurde ausschließlich die erste Koordinationssphäre, bestehend aus je einer Sauerstoffschale (K 4), Kohlenstoffschale (K 1), Rhodiumschale (K 1) und Bromschale (K 1), betrachtet. Die Koordinationszahl der Kohlenstoffschale wurde iterativ überprüft und alle anderen Koordinationszahlen wurden während der Anpassung festgehalten.

Parallel zur *EXAFS*-Auswertung wurden die prozentualen Anteile der Oxidationsstufe +II des reinen Katalysator-Systems und der Oxidationsstufe +IV der -Struktur mit den jeweiligen Referenz-Spektren in Abb. 7.23 auf Seite 171 über das **Programm EXRD2000** berechnet. Die folgende Abb. 7.25 zeigt die jeweiligen Referenz-Spektren im Vergleich mit dem Spektrum der homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse nach 0.5 h.



**Abbildung 7.25:** Röntgenabsorptionsspektren des Nahkantenbereiches, der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2**. Dargestellt sind die Referenzen der Oxidationsstufe + II des reinen Katalysators und der Oxidationsstufe + IV der carbenoidanalogen Struktur und die Spektren der homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse nach 0.5 h.

In den Abbildungen in Anhang B auf S. 237 sind die *EXAFS*- (a) und Fourierier-transformierten Funktionen (b) beider Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** über einen Zeitraum von 9.5 h dargestellt. Für das **Kat 2**-System kam es aufgrund von Strahlverlusten zu einer Unterbrechung bei 6.5 - 7.0 h sowie 8.0 - 8.5 h. Die Ergebnisse der *EXAFS*-Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 7.5:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** in der Katalyse.  $K$  entspricht der Koordinationszahl,  $r$  dem Atomabstand,  $OX +IV$  dem berechneten Anteil der Oxidationsstufe  $+IV$  und  $\sigma$  dem Debye-Waller ähnlichen Faktor. Die Standardabweichung der Atomabstände beträgt 1 %.

t[h]	OX +IV [%]	Rückstreuer	K	Monomer( <b>Kat 1</b> )		Interphase( <b>Kat 2</b> )	
				r[Å]	$\sigma$ [Å]	r[Å]	$\sigma$ [Å]
0.5	$90.1 \pm 0.5$ ( <b>Kat 1</b> ) $81.5 \pm 0.5$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.01</b>	$0.083 \pm 0.012$	<b>2.20</b>	$0.059 \pm 0.009$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.02	$0.059 \pm 0.009$	2.01	$0.054 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.44	$0.089 \pm 0.022$	2.42	$0.111 \pm 0.028$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.75	$0.092 \pm 0.023$	2.75	$0.118 \pm 0.030$
1.0	$74.4 \pm 1.1$ ( <b>Kat 1</b> ) $86.2 \pm 0.9$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.25</b>	$0.084 \pm 0.013$	<b>2.17</b>	$0.122 \pm 0.018$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	$0.054 \pm 0.008$	2.05	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	$0.89 \pm 0.022$	2.38	$0.109 \pm 0.027$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	$0.92 \pm 0.023$	2.74	$0.100 \pm 0.025$
1.5	$68.2 \pm 0.9$ ( <b>Kat 1</b> ) $88.8 \pm 0.5$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.28</b>	$0.067 \pm 0.010$	<b>2.14</b>	$0.122 \pm 0.018$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	$0.054 \pm 0.008$	1.96	$0.055 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	$0.095 \pm 0.023$	2.29	$0.059 \pm 0.015$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.79	$0.089 \pm 0.022$	2.52	$0.071 \pm 0.018$
2.0	$77.6 \pm 1.0$ ( <b>Kat 1</b> ) $98.1 \pm 1.1$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.25</b>	$0.084 \pm 0.013$	<b>2.02</b>	$0.067 \pm 0.010$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.03	$0.055 \pm 0.008$	2.04	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	$0.092 \pm 0.023$	2.34	$0.063 \pm 0.016$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	$0.094 \pm 0.024$	2.56	$0.077 \pm 0.019$
2.5	$82.5 \pm 0.9$ ( <b>Kat 1</b> ) $58.0 \pm 0.4$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.25</b>	$0.059 \pm 0.009$	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.03	$0.059 \pm 0.009$	2.00	$0.080 \pm 0.012$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	$0.092 \pm 0.023$	2.23	$0.071 \pm 0.018$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	$0.059 \pm 0.015$	2.46	$0.107 \pm 0.027$
3.0	$89.0 \pm 1.2$ ( <b>Kat 1</b> ) $52.1 \pm 0.5$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>1.99</b>	$0.102 \pm 0.015$	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.03	$0.054 \pm 0.008$	2.01	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.44	$0.089 \pm 0.023$	2.38	$0.089 \pm 0.022$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.76	$0.097 \pm 0.024$	2.70	$0.122 \pm 0.030$
3.5	$89.8 \pm 1.0$ ( <b>Kat 1</b> ) $97.3 \pm 1.4$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>1.99</b>	$0.114 \pm 0.017$	<b>1.91</b>	$0.067 \pm 0.010$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.03	$0.059 \pm 0.009$	2.01	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	$0.089 \pm 0.022$	2.36	$0.054 \pm 0.014$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.77	$0.092 \pm 0.023$	2.64	$0.063 \pm 0.016$
4.0	$78.4 \pm 0.9$ ( <b>Kat 1</b> ) $82.0 \pm 0.8$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.30</b>	$0.054 \pm 0.008$	<b>2.03</b>	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.05	$0.055 \pm 0.008$	2.01	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	$0.104 \pm 0.026$	2.40	$0.086 \pm 0.022$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.80	$0.102 \pm 0.025$	2.69	$0.097 \pm 0.025$
4.5	$89.4 \pm 1.2$ ( <b>Kat 1</b> ) $81.5 \pm 0.5$ ( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>1.99</b>	$0.116 \pm 0.017$	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.03	$0.054 \pm 0.008$	2.03	$0.050 \pm 0.008$
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.44	$0.089 \pm 0.022$	2.41	$0.071 \pm 0.018$
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.76	$0.100 \pm 0.025$	2.72	$0.087 \pm 0.021$

**Tabelle 7.6:** Ergebnisse der Anpassung der experimentellen  $Rh\text{-}K\text{-}k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion der Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** in der Katalyse (Fortsetzung von Tab. 7.5).

t[h]	OX +IV [%]	Rückstreuer	K	Monomer( <b>Kat 1</b> )		Interphase( <b>Kat 2</b> )	
				r[Å]	$\sigma$ [Å]	r[Å]	$\sigma$ [Å]
5.0	85.1 ± 1.0( <b>Kat 1</b> ) 62.1 ± 0.7( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.28</b>	0.083 ± 0.013	<b>2.28</b>	0.086 ± 0.013
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	2.03	0.050 ± 0.008
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	0.089 ± 0.022	2.40	0.071 ± 0.018
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.75	0.092 ± 0.023	2.77	0.092 ± 0.023
5.5	91.0 ± 1.2( <b>Kat 1</b> ) 75.0 ± 0.6( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>1.97</b>	0.112 ± 0.016	<b>2.05</b>	0.074 ± 0.011
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.054 ± 0.008	2.03	0.050 ± 0.008
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.43	0.92 ± 0.023	2.41	0.074 ± 0.019
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.75	0.102 ± 0.026	2.70	0.081 ± 0.020
6.0	89.0 ± 0.9( <b>Kat 1</b> ) 78.0 ± 0.9( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.02</b>	0.081 ± 0.012	<b>2.03</b>	0.095 ± 0.014
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	1.98	0.083 ± 0.013
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.43	0.087 ± 0.021	2.48	0.059 ± 0.015
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.75	0.081 ± 0.020	2.48	0.071 ± 0.018
6.5	80.2 ± 0.8( <b>Kat 1</b> ) —( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.29</b>	0.067 ± 0.010	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	—	—
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	0.094 ± 0.023	—	—
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	0.094 ± 0.024	—	—
7.0	65.1 ± 0.5( <b>Kat 1</b> ) —( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.31</b>	0.071 ± 0.011	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	—	—
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	0.092 ± 0.023	—	—
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.77	0.095 ± 0.024	—	—
7.5	78.5 ± 1.0( <b>Kat 1</b> ) 96.0 ± 1.1( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.29</b>	0.080 ± 0.012	<b>1.96</b>	0.059 ± 0.009
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.054 ± 0.008	2.02	0.050 ± 0.008
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	0.092 ± 0.023	2.29	0.081 ± 0.020
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.77	0.081 ± 0.020	2.52	0.071 ± 0.018
8.0	78.3 ± 1.0( <b>Kat 1</b> ) —( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.28</b>	0.074 ± 0.011	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	—	—
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.46	0.095 ± 0.022	—	—
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	0.092 ± 0.023	—	—
8.5	78.1 ± 0.9( <b>Kat 1</b> ) 82.0 ± 0.8( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.30</b>	0.077 ± 0.012	—	—
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	—	—
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.44	0.092 ± 0.023	—	—
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.77	0.100 ± 0.025	—	—
9.0	77.7 ± 1.0( <b>Kat 1</b> ) 90.0 ± 0.5( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.28</b>	0.077 ± 0.012	<b>1.97</b>	0.071 ± 0.011
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	2.00	0.050 ± 0.008
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	0.097 ± 0.024	2.34	0.067 ± 0.017
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.78	0.097 ± 0.024	2.63	0.089 ± 0.022
9.5	77.5 ± 1.0( <b>Kat 1</b> ) 81.5 ± 0.5( <b>Kat 2</b> )	<i>Rh - (C)</i>	1	<b>2.28</b>	0.077 ± 0.012	<b>2.15</b>	0.095 ± 0.015
		<i>Rh - (O)</i>	4	2.04	0.059 ± 0.009	2.00	0.059 ± 0.009
		<i>Rh - (Rh)</i>	1	2.45	0.092 ± 0.023	2.49	0.104 ± 0.026
		<i>Rh - (Br)</i>	1	2.77	0.097 ± 0.024	2.49	0.104 ± 0.026

### 7.3.1.5 Diskussion der Ergebnisse:

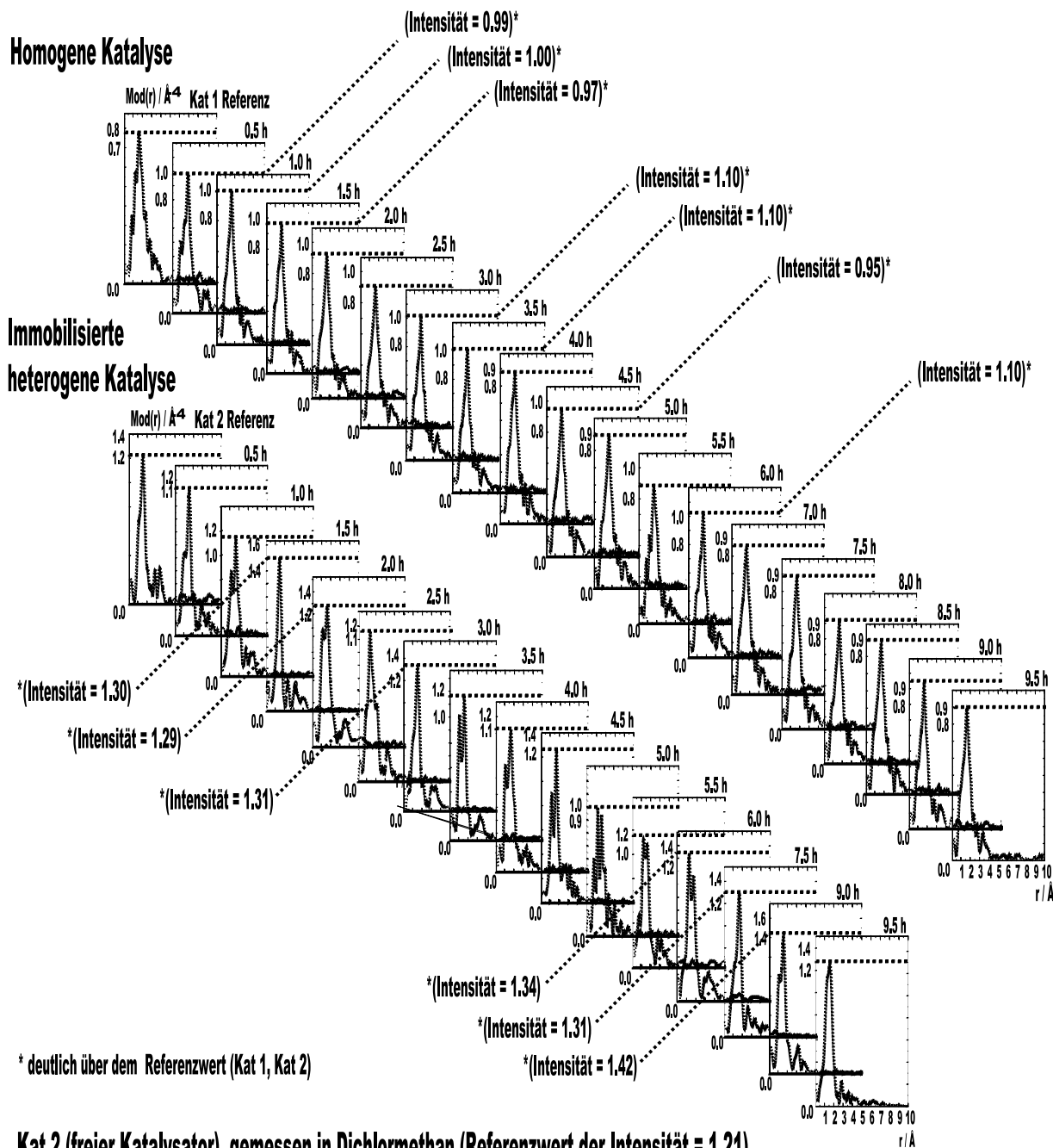
#### Homogene und immobilisierte heterogene Katalyse

Die Berechnungen des Anteiles der Oxidationsstufe +IV dienen hauptsächlich der Auffindung der Carbenoid-Struktur. Es ist nicht möglich, allein mit Hilfe dieser Berechnungen den Katalyse-Zyklus vollständig zu beschreiben, da eine *EXAFS*-Messung im Mittel alle möglichen Katalyse-Zustände innerhalb eines Zeitfensters von einer halben Stunde erfasst. Aber dennoch ist es möglich, die Struktur mit der größten Wahrscheinlichkeit für eine Oxidationsstufe +IV am Rh-Metallzentrum zu finden. Außerdem kann eine Aussage über das Reaktionsende und über den Besetzungszustand am Katalysator- Metallzentrum gemacht werden.

Bevor mit einer Interpretation der berechneten Oxidationsstufenanteile +IV begonnen werden kann, soll die folgende Abbildung einen Überblick über den gesamten Messzyklus von 9.5 h für beide Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** verschaffen. Hierbei sind die Fouriertransformierten der experimentellen *EXAFS*-Funktionen dargestellt. Im Bereich zwischen 1.0 - 2.1 Å ist der Rh-(C) Carbenoidabstand zu finden. Im Falle der homogenen Katalyse findet man hier eine Intensitätserhöhung von etwa 0.8 auf 1.0 in der Fouriertransformierten, bei 0.5 - 1.5 h, 3.0 h, 3.5 h, 4.5 h und 6.0 h. Bei der immobilisierten heterogenen Katalyse beobachtet man für diesen Abstandsbereich eine Erhöhung der Intensität in der Fouriertransformierten von etwa 1.2 auf 1.3 - 1.4, bei 1.5 h, 2.0 h, 3.0 h, 6.0 h, 7.5 h und 9.0 h. Diese Intensitätserhöhung, ausgehend von den Referenzen in Dichlormethan, ist auch bei den experimentellen *EXAFS*-Funktionen zu finden.

Eine quantitative Oxidationsstufenbestimmung des prozentualen Anteils der Oxidationsstufe +IV ergibt für den Fall einer vorliegenden Intensitätserhöhung in der Fouriertransformierten eine Wahrscheinlichkeit von etwa 70 - 90 % für **Kat 1** und etwa 90 - 100 % für **Kat 2**. Eine Ausnahme bildet eine Wahrscheinlichkeit von etwa 50 % der Oxidationsstufe +IV bei 3.0 h für **Kat 2** (s. Ergebnisse in Tab. 7.5 und 7.6).

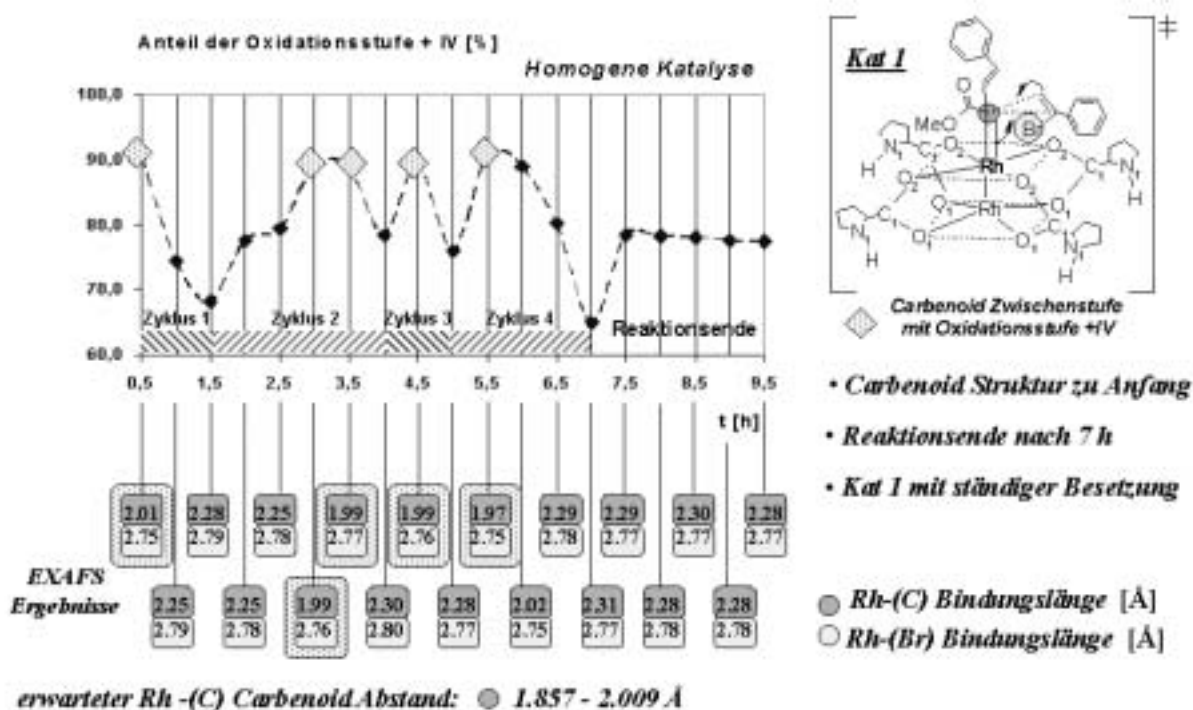
### Kat 1 (freier Katalysator), gemessen in Dichlormethan (Referenzwert der Intensität = 0.78)



### Kat 2 (freier Katalysator), gemessen in Dichlormethan (Referenzwert der Intensität = 1.21)

Abbildung 7.26: Darstellung der experimentellen Fouriertransformierten der EXAFS-Funktionen für die Katalysator-Systeme **Kat 1** und **Kat 2** in einem Zeitraum von 9.5 h. Der freie Katalysator wurde ausschließlich in Dichlormethan gemessen und dient als Referenz.

Die folgenden Abbildungen 7.27 und 7.28 verdeutlichen die Charakterisierungsvielfalt einer quantitativen Oxidationsstufenbestimmung über das **Programm EXRD2000** und fassen die Ergebnisse nochmals zusammen.



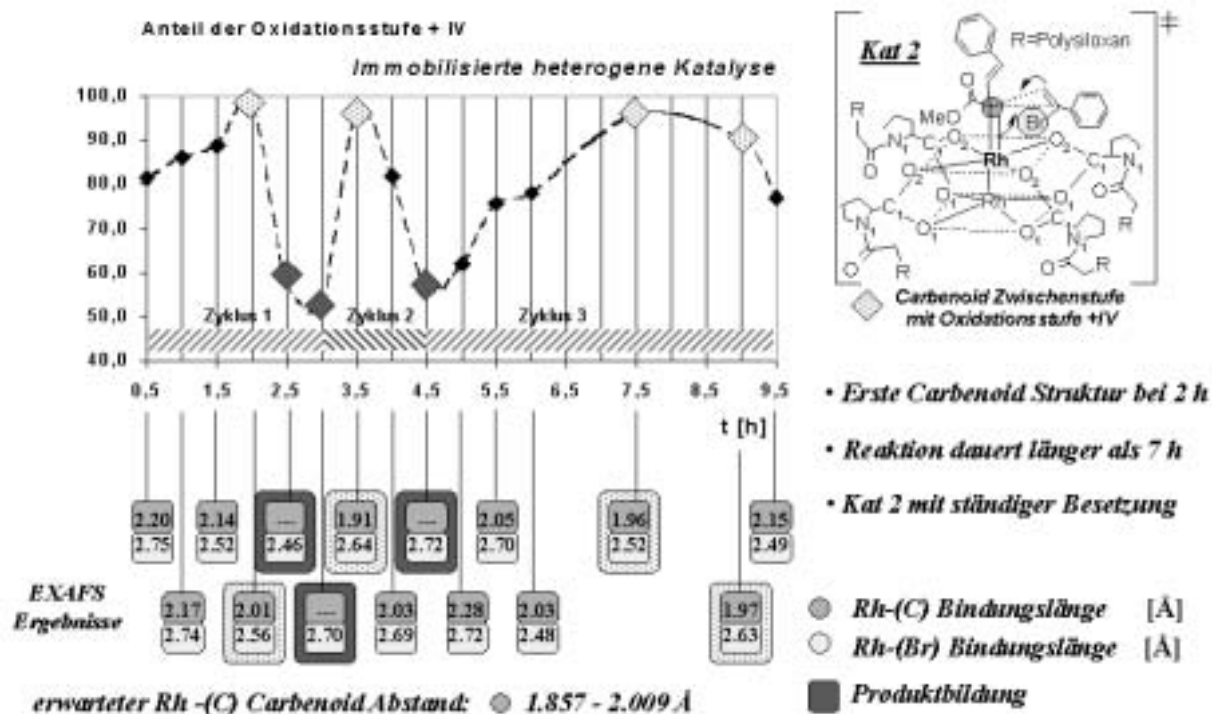
**Abbildung 7.27:** Prozentualer Anteil der Oxidationsstufe +IV des Rh-Metallzentrums in Katalysator **Kat 1** für einen Zeitraum von 9.5 h. Die aus EXAFS erhaltenen Rh-(C) und Rh-(Br) Atomabstände sind ebenso dargestellt.

Im Falle der homogenen Katalyse mit **Kat 1** findet man schon bereits zu Beginn der Reaktion (0.5 h) einen carbenoidähnlichen Rh-(C) Atomabstand von 2.01 Å. Dieser Atomabstand liegt genau in dem Bereich, in dem man eine Rh-Carben Bindung erwarten würde (1.857 - 2.009 Å [200, 201]). Der berechnete Anteil der Oxidationsstufe +IV bestätigt in diesem Fall eine Carbenoid-Struktur mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 90 %.

Bei der immobilisierten heterogenen Katalyse mit Katalysator **Kat 2** findet man die erste Carbenoid-Struktur erst nach 2 h. Es wurde jedoch ebenso ein Rh-(C) Atomabstand von 2.01 Å mit einer Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV von nahezu 100 % ermittelt. Dies verdeutlicht, dass die Reaktion mit der *Interphase Kat 2* als Katalysator viel langsamer abläuft als die homogene Katalyse mit dem Monomer-Komplex **Kat 1**.

In den Abbildungen 7.27 und 7.28 sind eindeutig mehrere Zyklen sichtbar. Dieser Zyklus darf nicht mit dem eigentlichen Katalysezyklus verwechselt werden. Der hier zu beschreibende Zyklus wird durch auftretende Maxima des Oxidationsstufenanteils +IV charakterisiert. Die Begrenzung eines Zyklus erfolgt durch zwei Minima des Oxidationsstufenanteils +IV.





**Abbildung 7.28:** Prozentualer Anteil der Oxidationsstufe +IV des Rh-Metallzentrums in Katalysator **Kat 2** für einen Zeitraum von 9.5 h. Die aus EXAFS erhaltenen Rh-(C) und Rh-(Br) Atomabstände sind ebenso dargestellt.

Für die homogene Katalyse findet man insgesamt vier solcher Zyklen. Zyklus 2 enthält mit einer Dauer von 2.5 h insgesamt zwei Carbenoid-Strukturen mit einer Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV von etwa 90 %. Die R-(C) Atomabstände beider Strukturen sind mit jeweils 1.99 Å etwas kürzer als für die Carbenoid-Struktur in Zyklus 1. Zwei weitere Carbenoid-Strukturen konnten in Zyklus 3 und Zyklus 4 mit Rh-(C) Atomabständen von 1.99 Å und 1.97 Å gefunden werden. Die Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV beträgt auch hier um die 90 %.

Ähnliches beobachtet man auch für die immobilisierte heterogene Katalyse. Jedoch findet man hier nur 3 Zyklen. In Zyklus 3 kam es aufgrund von Strahlverlusten während des in situ EXAFS-Transmissions Experimentes zu zwei Unterbrechungen im Bereich 6.5 - 7.0 h und 8.0 - 8.5 h. Vermutlich hätte man in dieser Zeit mehrere Zyklen und somit auch weitere Carbenoid-Strukturen finden können. Dennoch war es möglich, innerhalb dieses Zyklus insgesamt zwei Carbenoid-Strukturen bei einem Rh-(C) Atomabstand von 1.96 Å und 1.97 Å zu erfassen. Eine berechnete Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV zwischen 90 und 100 % bestätigt auch hier eine carbenoide Struktur. Innerhalb von Zyklus 2 konnte eine weitere Carbenoid-Struktur isoliert werden. Der hier gefundene Rh-(C) Atomabstand von 1.91 Å ist mit Abstand der kürzeste. Die Berechnung des Anteiles der Oxidationsstufe +IV rechtfertigt dies mit einer Wahrscheinlichkeit von nahezu 100 %.

Der entscheidende Unterschied zwischen der homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse ist eine um etwa 10 % größere Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV der Carbenoid-Strukturen, bei Verwendung der *Interphase Kat 2*. Die Reaktion ist jedoch deutlich langsamer als mit **Kat 1**. Etwa nach 7 h bleibt die Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV für die homogene Katalyse auf einem konstanten Wert von ungefähr 80 % stehen. Da für diesen Zeitraum nur Rh-(C) Atomabstände in der Größenordnung von 2.30 Å gefunden wurden, ist anzunehmen, dass die Reaktion zu einem Stillstand gekommen ist. Der hohe Wert von 80 % deutet weiter darauf hin, dass das Rh-Metallzentrum nicht frei vorliegt. Es wurden Rh-(Br) Atomabstände von 2.77 Å und 2.78 Å gefunden. Eine Koordination des Br-Atoms an das Metallzentrum entspricht einer Oxidationsstufe von +3. Wäre das Rh-Metallzentrum des Katalysators frei (Oxidationsstufe + II), so hätte man eine Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV von nahezu 0 % finden müssen. Während der gesamten Reaktion nimmt jedoch diese Wahrscheinlichkeit nicht weiter als bis zu einem Wert von etwa 65 % ab.

Im Gegensatz dazu zeigt das *Interphasen*-System ein sehr interessantes Verhalten, symbolisiert durch die Minima der Zyklen 1 und 2. Hier findet man eine Wahrscheinlichkeit der Oxidationsstufe +IV zwischen 50 % und 60 %, also deutlich unter dem Wert der homogenen Katalyse. Da es auch nicht möglich war, für diesen Bereich bei 2.5 h, 3 h und 4.5 h ein Carbenkohlenstoffatom zu finden, ist anzunehmen, dass es an dieser Stelle zur Produktbildung gekommen ist. Die in diesem Zusammenhang deutlich über 0 % liegenden Werte deuten auf eine besetzte Koordinationsstelle des Katalysators hin. Gefundene Rh-(Br) Atomabstände bei 2.46 Å (2.5 h), 2.70 Å (3.0 h) und 2.72 Å (3.5 h) bestätigen eine Koordination durch ein Brom Atom.

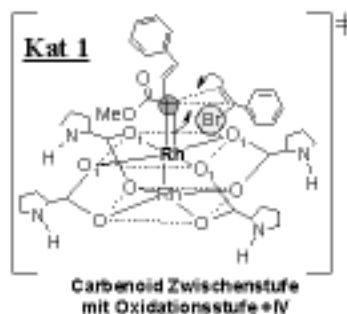
Wenn man alle EXAFS-Spektren des *Interphasen*-Systems vergleicht, so stellt man fest, dass sich die Qualität der einzelnen Spektren mit fortschreitender Dauer der Reaktion deutlich verbessert. Das lässt vermuten, dass die Reaktion bis zum Ende des Experiments, bei 9.5 h zum Stillstand gekommen ist. Daraus resultiert eine größere Homogenität in der zu messenden Probe und somit eine bessere Qualität der Spektren. Es kann im Fall der immobilisierten heterogenen Katalyse dennoch nicht auf ein Ende der Reaktion bei 9.5 h geschlossen werden, da selbst nach 9 h noch eine carbenoide Struktur gefunden wurde.

Die sich bildende carbenoide Zwischenstufe in beiden Katalysator-Systemen **Kat 1** und **Kat 2** wird am besten durch die gefundenen Carbenoid-Strukturen charakterisiert. Ähnlich wie bei der untersuchten Substrat-Koordination kommt es auch hier zu einer Verkürzung der Rh-(C) Atomabstände, die im Falle der *Interphase Kat 2* stärker ausgeprägt ist. Entscheidend ist aber vielmehr die Koordination von  $\alpha$ -Br-Styrol an den Carbenkohlenstoff, vermutlich unter Ausbildung einer cyclischen Zwischenstufe. In der Regel verkürzen sich auch hier die Rh-(Br) Atomabstände. Dies macht sich besonders im Falle des *Interphasen*-Systems bemerkbar. In den folgenden Tabellen in Abb. 7.29 sind abschließend alle

Atomabstände und die Struktur der Carbenoid-Zwischenstufe des Monomer- und *Interphasen*-Systems wiedergegeben.

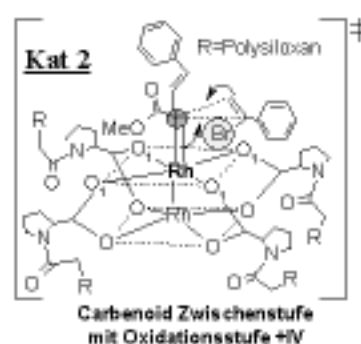
### Homogene Katalyse (Kat 1)

Zyklus	t [h]	Oxst. +IV [%]	Rh-(O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ) [Å]	Rh-(Rh) [Å]	Rh-(Br) [Å]
1	0.5	90.1 ± 0.5	2.01 ± 0.04	2.44 ± 0.02	2.76 ± 0.03
2	3.0	89.0 ± 1.0	2.01 ± 0.04	2.44 ± 0.02	2.76 ± 0.03
	3.5	89.8 ± 1.0	2.01 ± 0.04	2.45 ± 0.02	2.77 ± 0.03
3	4.5	89.4 ± 1.2	2.01 ± 0.04	2.44 ± 0.02	2.76 ± 0.03
4	5.5	91.0 ± 1.2	2.01 ± 0.04	2.43 ± 0.02	2.75 ± 0.03



### Immobilisierte heterogene Katalyse (Kat 2)

Zyklus	t [h]	Oxst. +IV [%]	Rh-(O <sub>1</sub> ; O <sub>2</sub> ) [Å]	Rh-(Rh) [Å]	Rh-(Br) [Å]
1	2.0	98.1 ± 1.1	2.02 ± 0.04	2.34 ± 0.02	2.57 ± 0.03
2	3.5	97.3 ± 1.4	1.96 ± 0.04	2.36 ± 0.02	2.64 ± 0.03
3	7.5	96.0 ± 1.1	1.99 ± 0.04	2.29 ± 0.02	2.53 ± 0.03
	9.0	90.0 ± 0.5	1.98 ± 0.04	2.34 ± 0.02	2.64 ± 0.03



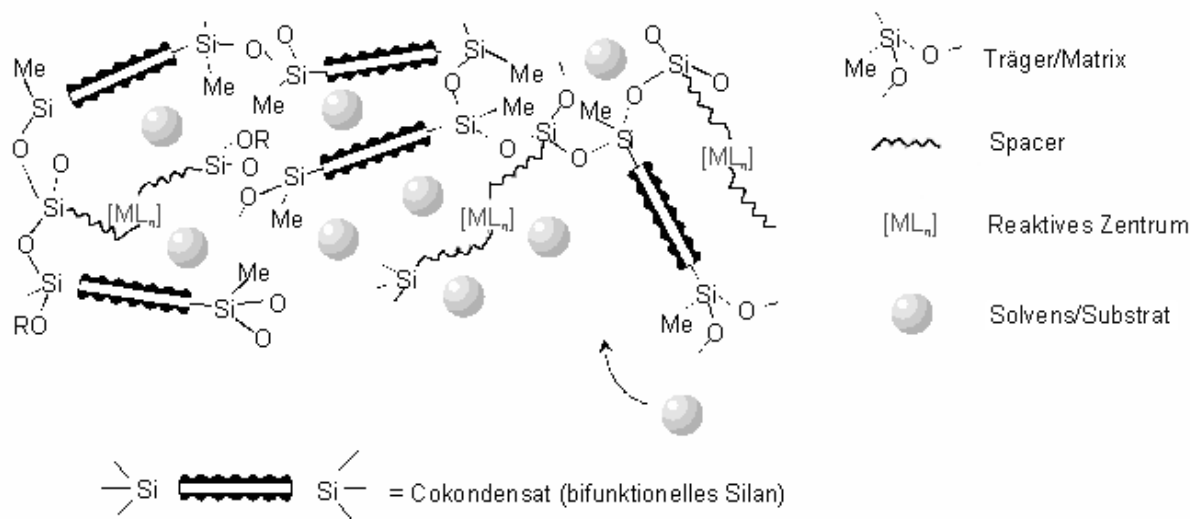
- geringe Abschirmung des katalytisch aktiven Reaktionszentrums
- lösungsähnlicher Zustand

**Abbildung 7.29:** Zusammenfassung der EXAFS-Strukturdaten der Carbenoid-Zwischenstufen mit den prozentualen Anteilen der Oxidationsstufe +IV, der homogenen u. immobilisierten heterogenen Katalyse.

# Zusammenfassung und Ausblick

Das Graduiertenkolleg „Chemie in *Interphasen*“ der Eberhard Karls Universität in Tübingen fördert und pflegt eine interdisziplinäre Zusammenarbeit in den Bereichen Synthese, Charakterisierung und Dynamik von *Interphasen*, im Rahmen des von der *DFG*<sup>b</sup> unterstützten Forschungsprojektes „Chemie in *Interphasen* von polymerfixierten Reaktionszentren“. Hierbei wird die Charakterisierung zur Optimierung von *Interphasen*-Systemen eingesetzt.

*Interphasen* sind Bereiche, in denen sich eine stationäre Phase (Kieselgel) und eine mobile Komponente (Lösungsmittel und Substrat) in molekularer Dimension durchdringen (siehe Abb. 7.30).



**Abbildung 7.30:** Aufbau des *Interphasen*-Systems, bestehend aus einem Träger (Matrix) und dem über einen Spacer an den Träger fixierten reaktiven Zentrum (Stationärphase). Durch Einführung von Cokondensationsmitteln kann die Reaktionszentrendichte beeinflusst werden. Die eigentliche *Interphase* entsteht durch Zugabe eines Solvens.

<sup>b</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft

Die Stationärphase besteht aus einer inerten Matrix (Polysiloxanträger), reaktiven Zentren und flexiblen Spacern (Bindeglied zwischen reaktiven Zentren und dem Träger). Durch Einführung von Cokondensationsmitteln kann die Reaktionszentrendichte beeinflusst werden. Die mobile Komponente tritt in Form von gasförmigen oder in einem Lösungsmittel gelösten Reaktanden hinzu.

Das Ziel des *Interphasen*-Konzeptes ist die Erschaffung von idealen *Interphasen*. Diese stellen einen lösungsähnlichen Zustand dar, in dem die reaktiven Zentren durch eine homogene Verteilung ähnlich gut zugänglich sind wie in homogener Phase. Die Optimierung von *Interphasen*-Komplexen setzt hierbei eine genaue Kenntnis der strukturellen Zusammenhänge zwischen den Einzelkomponenten in solchen Systemen voraus. Der Nahordnungsbereich um das Metallzentrum in *Interphasen*-Systemen spielt hierbei eine entscheidende Rolle.

*Interphasen* können als amorphe Verbindungsklasse nicht mit Hilfe herkömmlicher Methoden, wie z.B. der Röntgenbeugung untersucht werden, da hierzu Kristallbildung erforderlich wäre, die in den meisten Fällen misslingt. Deshalb erweist sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*EXAFS*<sup>c</sup>-Spektroskopie) als eine geeignete Methode zur Strukturaufklärung und Charakterisierung solch ungeordneter Systeme für den Nahordnungsbereich bis zu 5 Å um das reaktive Metallzentrum. Der besondere Vorteil dieser Methode besteht in einer selektiven und zerstörungsfreien Bestimmung von Atomsorten der Atome in unmittelbarer Nachbarschaft des Absorberatoms. Hierbei werden wichtige strukturelle Informationen, wie Atomabstände und die Anzahl der rückstreuenden Atome erhalten. Je nach Anregungsenergie läßt sich somit gezielt die lokale Umgebung eines absorbierenden Atoms strukturell erfassen. Für die Durchführung von *EXAFS*-Experimenten ist Synchrotronstrahlung notwendig, die nur an wenigen Großforschungseinrichtungen zur Verfügung steht.

Im Rahmen dieser Arbeit waren hierzu mehrere Forschungsaufenthalte am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB), beim **DESY**<sup>d</sup> in Hamburg erforderlich. Es wurden *Interphasen*-Systeme der Metallzentren Nickel, Zink, Gadolinium, Rhodium und Ruthenium in Kooperation mit den Instituten der Physikalischen und Theoretischen Chemie, der Anorganischen und Organischen Chemie, der Universität Tübingen mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie untersucht und charakterisiert. Zu diesem Zweck wurde ein Flüssigkeitsküvetten-system für *Interphasen*-Systeme entwickelt (s. Anhang A auf S. 221). Zielsetzung dieser Arbeit war es zunächst, das System *Interphase* mit Hilfe der *EXAFS*-Spektroskopie zu untersuchen und zu charakterisieren. Weiterhin wurden Einflussgrößen, wie das reaktive Metallzentrum, der Ladungszustand und koordinierte Liganden am Metallzentrum, die Spacerlänge (Linker), das Trägermaterial (Polysiloxanmatrix), das

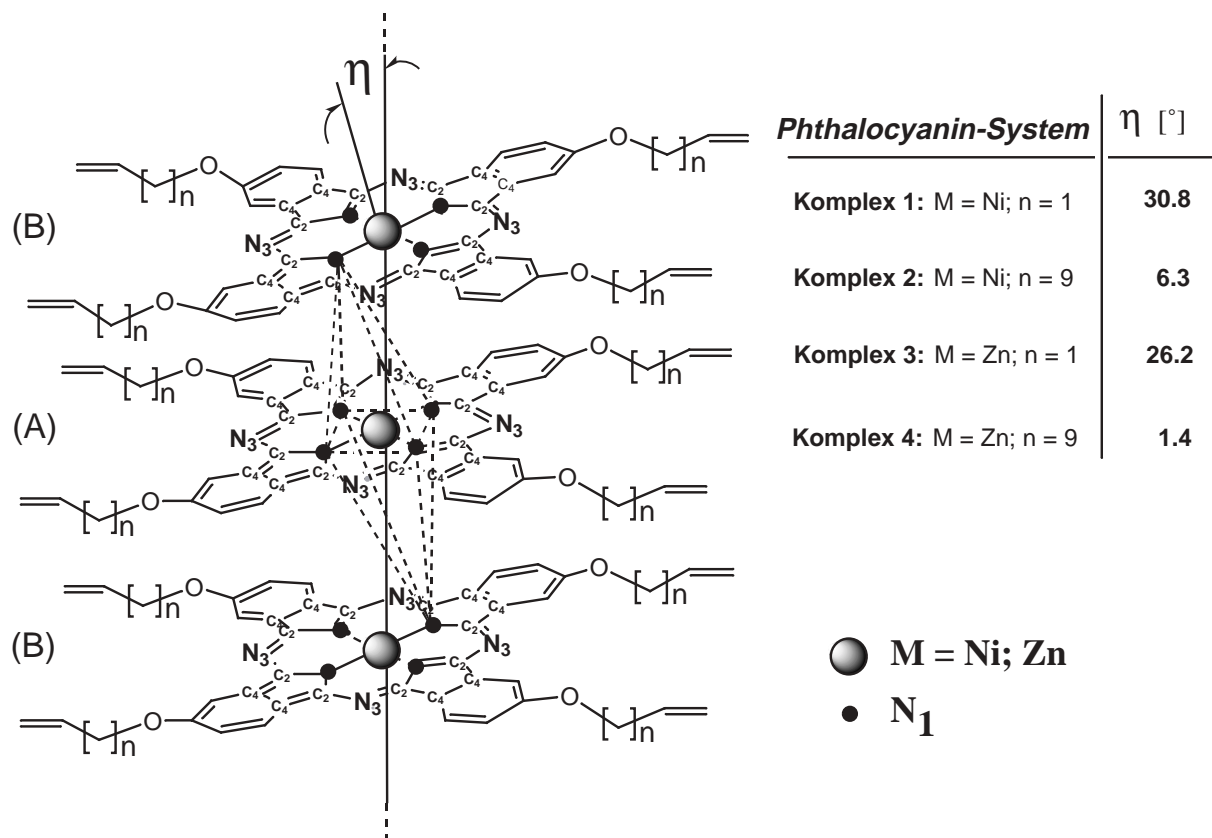
---

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

<sup>d</sup> **D**eutsches **E**lektronen **S**ynchrotron

Lösungs- bzw. Cokondensationsmittel sowie die Temperatur auf den Lokalbereich um das Metallzentrum bestimmt.

Der Einfluss des Spacers und Metallzentrums wurde im Falle von monomeren Phthalocyanin-Komplexen, der Metallzentren Nickel und Zink mit peripheren Alkenoxygruppen untersucht. Aus den EXAFS-Ergebnissen konnte ein signifikanter Einfluss der peripheren Alkenoxygruppen auf den Lokalbereich um das Metallzentrum abgeleitet werden (s. Abb. 7.31).



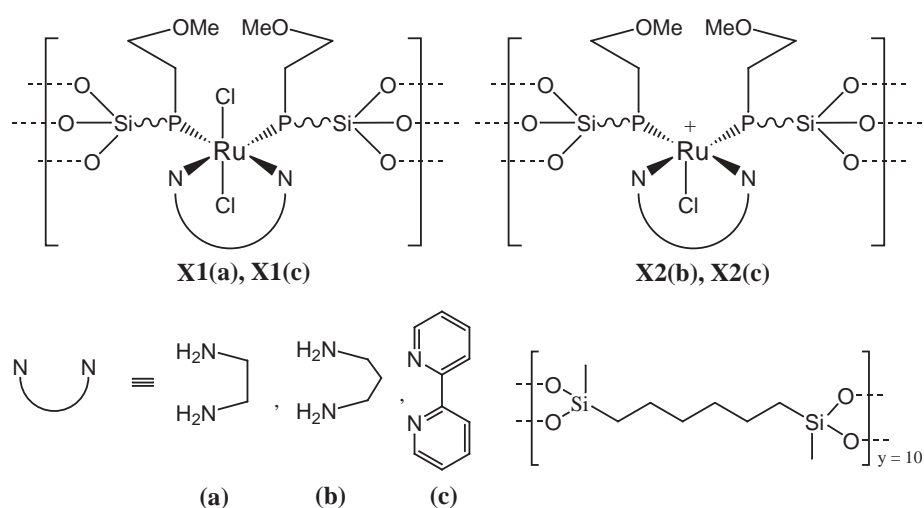
**Abbildung 7.31:** Strukturvorschlag des Ni- und Zn-Phthalocyanin Systems mit Verkippungswinkel  $\eta$  und Kettenlänge  $n$  der Alkenoxy-Gruppen.

Die untersuchten Phthalocyanine sind in Stapeln angeordnet und jeder Makrozyklus ist gegen die Molekülzentrenachse über einen Winkel  $\eta$  verkipppt. Eine kleinere Spacerlänge  $n$  führt zu einem größeren Verkippungswinkel. Die lokale Struktur um das Metallzentrum wird auch durch Variation des Metallzentrums beeinflusst. Die berechneten Verkippungswinkel der Ni- und Zn-Phthalocyaninsysteme sind sehr unterschiedlich. Durch den Vergleich beider Systeme findet man für das Zn-Phthalocyaninsystem insgesamt kleinere Verkippungswinkel. Die EXAFS-Ergebnisse haben gezeigt, dass die lokale Struktur um das Metallzentrum in unterschiedlichen Phthalocyaninsystemen durch die Kettenlänge  $n$

der peripheren Gruppen und durch die Art des Metallzentrums kontrolliert werden kann.

Durch die Fixierung von monomeren Metall-Komplexen an einer Trägermatrix (Polysiloxan) entstehen Stationärphasen. EXAFS-Untersuchungen von unterschiedlichen Organometallkomplexen der Metallzentren Nickel, Zink, Gadolinium und Rhodium zeigten eine deutliche Änderung im Lokalbereich um das Metallzentrum infolge einer Fixierung auf Polysiloxanbasis.

EXAFS-Untersuchungen des Ladungszustandes am Ru-Metallzentrum von Stationär- und *Interphasen* mit unterschiedlichen Liganden ergaben ähnliche Ergebnisse aller kationischen Verbindungen. Alle Atomabstände des Lokalbereiches um das Metallzentrum sind bei den kationischen Verbindungen kürzer als bei den Neutralkomplexen.

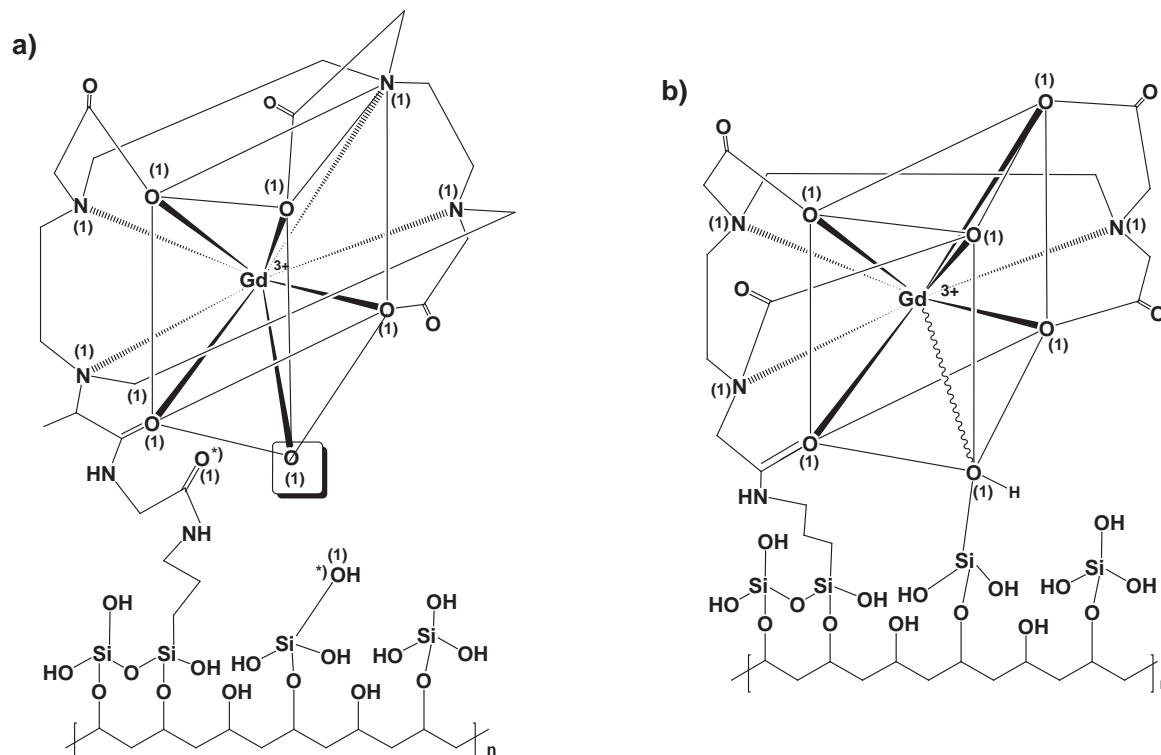


**Abbildung 7.32:** Strukturvorschlag des Ru-Systems mit neutralem und kationischem Zustand. Als Liganden wurden die Diamine (a), (b) und (c) eingesetzt.

Eine Absättigung der positiven Ladung durch ein Sauerstoffatom wurde aufgrund der Abschirmung des Metallzentrums durch die Polysiloxanmatrix nicht gefunden. Bei Verwendung des aromatischen Liganden (c) wurde im Vergleich zu den Liganden (a) und (b) eine deutliche Verkürzung der Atomabstände gefunden. Dies bedingt eine zusätzliche Stabilisierung des kationischen Zustandes.

Durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels geht die Stationärphase in die *Interphase* über. In diesem Fall wurde bei fast allen Systemen insgesamt eine Aufweitung der Atomabstände innerhalb des Lokalbereiches um die Metallzentren Nickel, Gadolinium und Zink beobachtet.

In Kooperation mit der Schering AG in Berlin wurden Stationärphasen von zwei Gd-Systemen mit den Lösungsmitteln Methanol und Wasser durch die EXAFS-Spektroskopie untersucht. Laut EXAFS-Strukturdaten ist das Gd-Metallzentrum in beiden Gd-Systemen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von neun weiteren Atomen umgeben (s. Abb. 7.33).



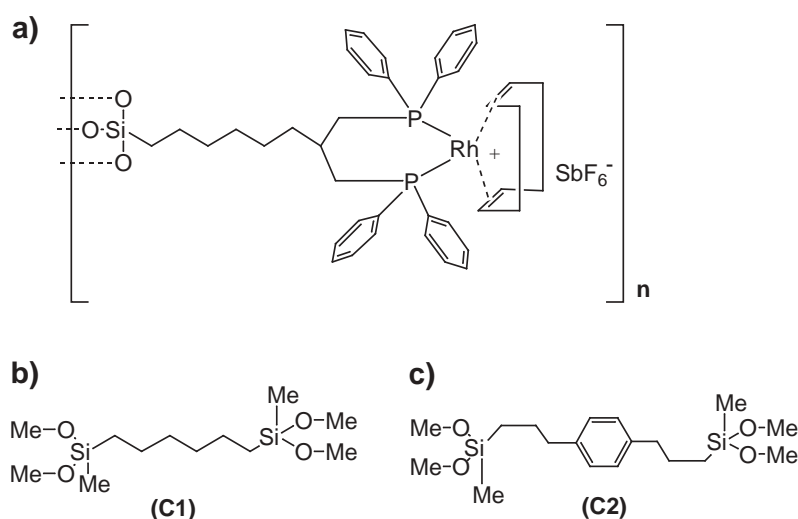
**Abbildung 7.33:** Strukturvorschlag der Gd-Systeme GlyMeDOTA (a) und DTPA (b). Für das eingekästelte Sauerstoffatom O<sub>1</sub> in Abbildung (a) ergeben sich zwei Möglichkeiten (\*) der Koordination an das Gd-Metallzentrum.

Wenn Wasser anstelle von Methanol als Lösungsmittel verwendet wird, so findet man in beiden Gd-Systemen einen lösungsähnlichen Zustand, wie im Falle der Gd-Monomer-Komplexe. Mit Methanol als Lösungsmittel ist es unmöglich eine strukturelle Übereinstimmung der Gd-*Interphasen* mit den jeweiligen Gd-Monomer-Komplexen zu finden. Folglich lässt sich der Lokalbereich um das Metallzentrum in *Interphasen* durch das jeweilige Lösungsmittel beeinflussen.

Die Stationärphasen der Gd-Systeme in Abb. 7.33 wurden in einem Temperaturbereich von 24 - 250 °C untersucht. Ein dafür speziell entwickelter Hochtemperaturofen wurde für EXAFS-Messungen in Transmission verwendet (s. Anhang A auf S. 220). Im Normalfall ist das Gd-Zentrum von fünf Wassermolekülen umgeben. Wenn die Temperatur erhöht wird, so findet man anhand der EXAFS-Ergebnisse eine schrittweise Entfernung der Wassermoleküle.



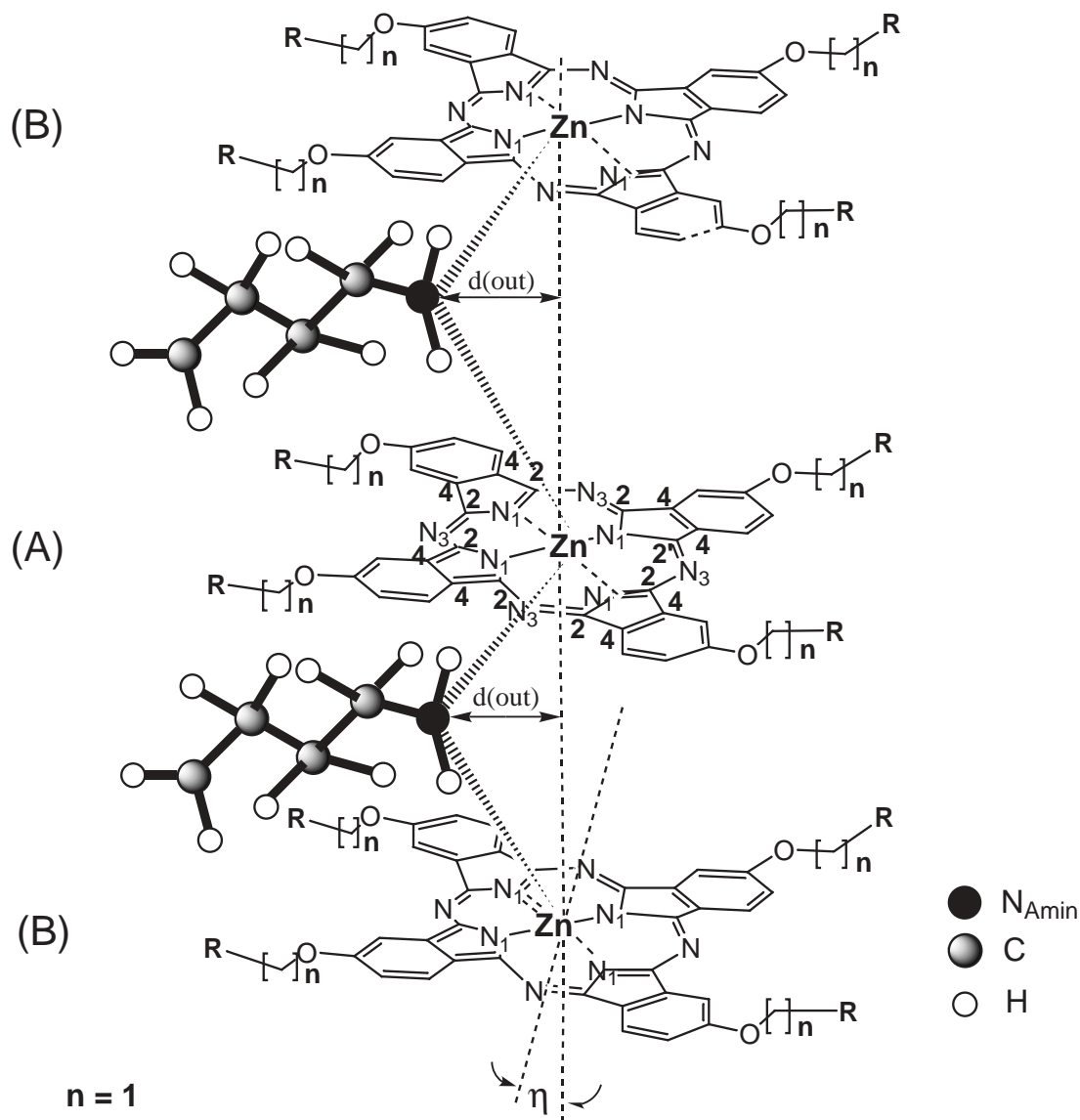
Ein weiterer wichtiger Parameter für das Design von *Interphasen*-Systemen ist die Art des verwendeten Cokondensationsmittels. Cokondensationsmittel werden in Form von multifunktionalen Siloxanen eingesetzt, um zusätzlich freie Volumina zwischen den reaktiven Zentren und der Trägermatrix zu schaffen. Dadurch soll die Zugänglichkeit des katalytisch aktiven Reaktionszentrums verbessert werden. Die folgenden Rh(I)-*Interphasen*-Systeme (s. Abb. 7.34), die als Hydrierungs-Katalysator eingesetzt werden, sind mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie untersucht worden.



**Abbildung 7.34:** Strukturvorschlag eines Rh-Systems (a), welches als Katalysator für Hydrierungsreaktionen eingesetzt wird. Es wurden die Cokondensate **C1** (b) und **C2** (c) verwendet.

Die EXAFS-Ergebnisse bestätigen die Schaffung von zusätzlich freien Volumina innerhalb des *Interphasen*-Systems, infolge der Verwendung der Cokondensate **C1** und **C2**. In der *Interphase* ist eine Aufweitung aller Atomabstände innerhalb des Lokalbereiches um das Metallzentrum unter Verwendung beider Cokondensate zu beobachten. Folglich läßt sich die Dichte um das Reaktionszentrum durch die Art des Cokondensationsmittels kontrollieren.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Anwendungen von *Interphasen*. *Interphasen* können als Sensoren verwendet werden. Von chromatographischen Studien her ist es bekannt, dass einige Komplexverbindungen eine Affinität zu spezifischen Aminverbindungen besitzen. Es besteht beispielsweise eine starke Wechselwirkung zwischen Zn-Phthalocyanin Komplexen und n-Butylamin, sowie zwischen CHIRASIL-Ni Komplexen und Pyridin. Um diese Wechselwirkung erklären zu können, wurden die Monomerverbindungen und ihre *Interphasen* der genannten Komplexe mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie untersucht. Die Strukturen der untersuchten Systeme sind in Abb. 7.35 und 7.36 wiedergegeben. Aus den EXAFS-Ergebnissen wurde eine Intercalation von einem n-Butylaminmolekül



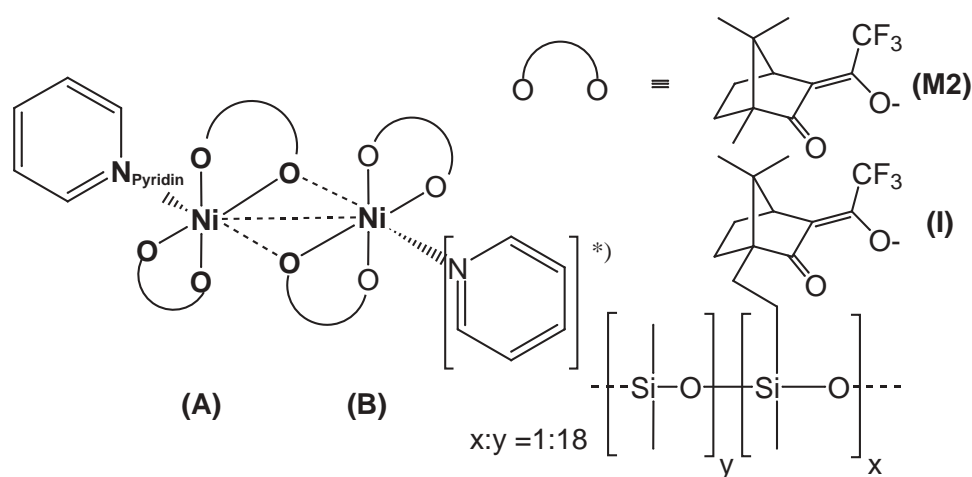
	R	d(out) [Å]	$\eta$ [°]
<b>Komplex 7</b>	$\equiv$	1.00	27.5
<b>Komplex 8</b>	Polysiloxan	1.43	unbekannt

**Abbildung 7.35:** Strukturvorschlag des monomeren Zn-Phthalocyanins (Komplex 7) und der Zn-Phthalocyanin Interphase (Komplex 8). Beide Komplexe wurden mit *n*-Butylamin behandelt.

ober- und unterhalb des Metallzentrums in die Stapelzwischenräume des Phthalocyanin-Systems abgeleitet. Dieses Ergebnis erklärt die guten sensorischen Eigenschaften dieses Systems. Die Aminogruppe befindet sich außerhalb der Molekülzentrenachse. Aufgrund

der Nähe der Aminogruppe zum Metallzentrum wird eine Lewis Base Koordination vorgeschlagen. Wahrscheinlich ist diese Wechselwirkung gleichzeitig Voraussetzung für eine Intercalation. Es gibt zwei Möglichkeiten der Hybridisierung für diese Koordination. Eine  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoffatoms der Aminogruppe in einer planaren Umgebung ist unwahrscheinlich. Die Aminogruppe ist nicht auf der Molekülzentrenachse lokalisiert. Am besten wird die koordinative Bindung der Aminogruppe durch eine  $sp^3$ -Hybridisierung in einer tetraedrischen Umgebung beschrieben.

CHIRASIL-Ni wird als Stationärphase in der Komplexierungschromatographie zur Trennung von Racematen eingesetzt. Durch Quartz Crystal Microbalance (QCM) Messungen wurde eine bevorzugte Koordination von stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden. Die EXAFS-Ergebnisse konnten in guter Übereinstimmung mit kristallographischen Daten und Ergebnissen aus Sensormessungen die Koordination von Pyridin an das Ni-Metallzentrum bestätigen.

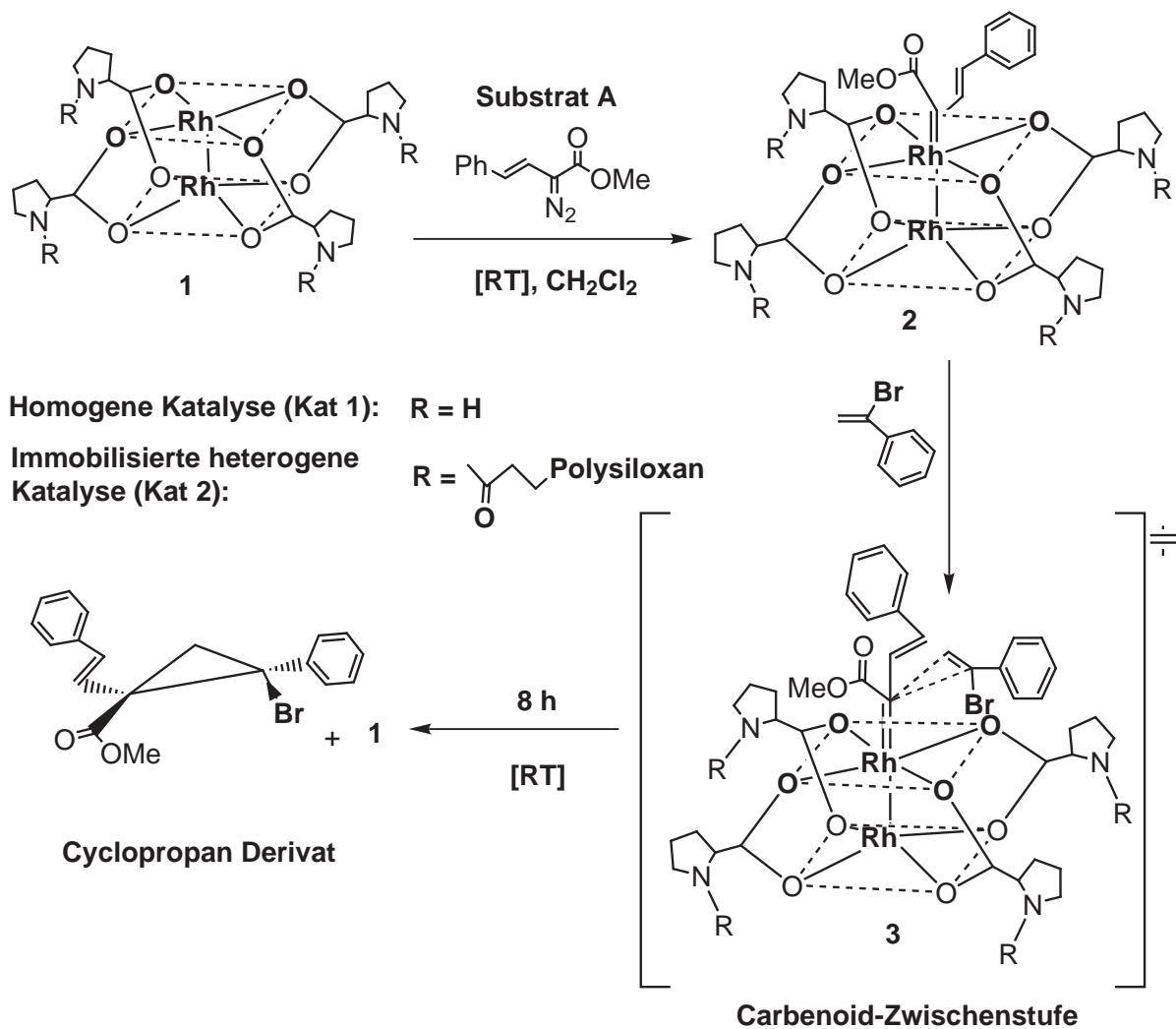


**Abbildung 7.36:** Strukturvorschlag des monomeren Ni-Komplexes (**M2**) und des Interphasen-Komplexes CHIRASIL-Ni (**I**), jeweils umgesetzt mit Pyridin. \*) Angenommene Koordination von Pyridin.

Ein anderer Anwendungsbereich von *Interphasen* ist die Katalyse. Abb. 7.37 zeigt das Reaktionsschema einer homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse, eines monomeren (**Kat 1**) und immobilisierten Di-Rh Katalysators (**Kat 2**). Beide Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Dichlormethylen durchgeführt. Der freie Katalysator besitzt die Oxidationsstufe +II. Die Koordinationsstellen der Rh-Rh Verbindungsachse können sehr leicht durch  $\sigma$ -Donor Liganden unter Bildung eines **Carbenoids 2** und einer **Carbenoid-Zwischenstufe** mit der Oxidationsstufe + IV besetzt werden.

Zunächst findet eine metallkatalysierte Zersetzung der Diazoverbindung (**Substrat A**) in Gegenwart eines Alkens ( $\alpha$ -Br-Styrol) statt. Mit der EXAFS-Spektroskopie wur-

Axiale Koordination von **Substrat A** an **Katalysator 1** unter Ausbildung des **Carbenoids 2**



**Abbildung 7.37:** Reaktionsablauf der homogenen und immobilisierten, heterogenen Katalyse einer Cyclopropanierungsreaktion mit  $\alpha\text{-Br-Styrol}$ , unter Zersetzung von substituiertem Vinyl-diazomethan (**Substrat A**) in Gegenwart der Katalysatoren **Kat 1** und **Kat 2**. Als Produkt erhält man ein Cyclopropan Derivat.

de die Koordination des **Substrates A** an das Rh-Metallzentrum in situ gemessen. Ein Scan in Transmission dauerte eine halbe Stunde. Es war möglich, diese Koordination zu beobachten, da ein Atomabstand zwischen dem Rh-Metallzentrum und dem Carben-Kohlenstoffatom des sich bildenden **Carbenoid 2** gefunden wurde. Im Falle des Katalysator-Systems **Kat 1** war der Rh-(Carben) Abstand nach 2 h unverändert. Nach 2.5 h war es unmöglich, für das Katalysator-System **Kat 2** einen Rh-(Carben) Abstand zu finden. Normalerweise wird das hierbei entstandene **Carbenoid 2** zusätzlich durch eine olefinische Komponente stabilisiert. Ohne eine derartige Stabilisierung sind beide Carbenoid-Strukturen bereits nach 3 h vollständig zerstört.

In einem weiteren Schritt wurden beide Katalysator-Systeme in Gegenwart von  $\alpha$ -Br-Styrol in situ über einen Zeitraum von 9.5 h in Transmission gemessen. Abb. 7.38 gibt einen Überblick der EXAFS-Ergebnisse in Kombination mit dem berechneten Anteil der Oxidationsstufe +IV beider Katalysator-Systeme.

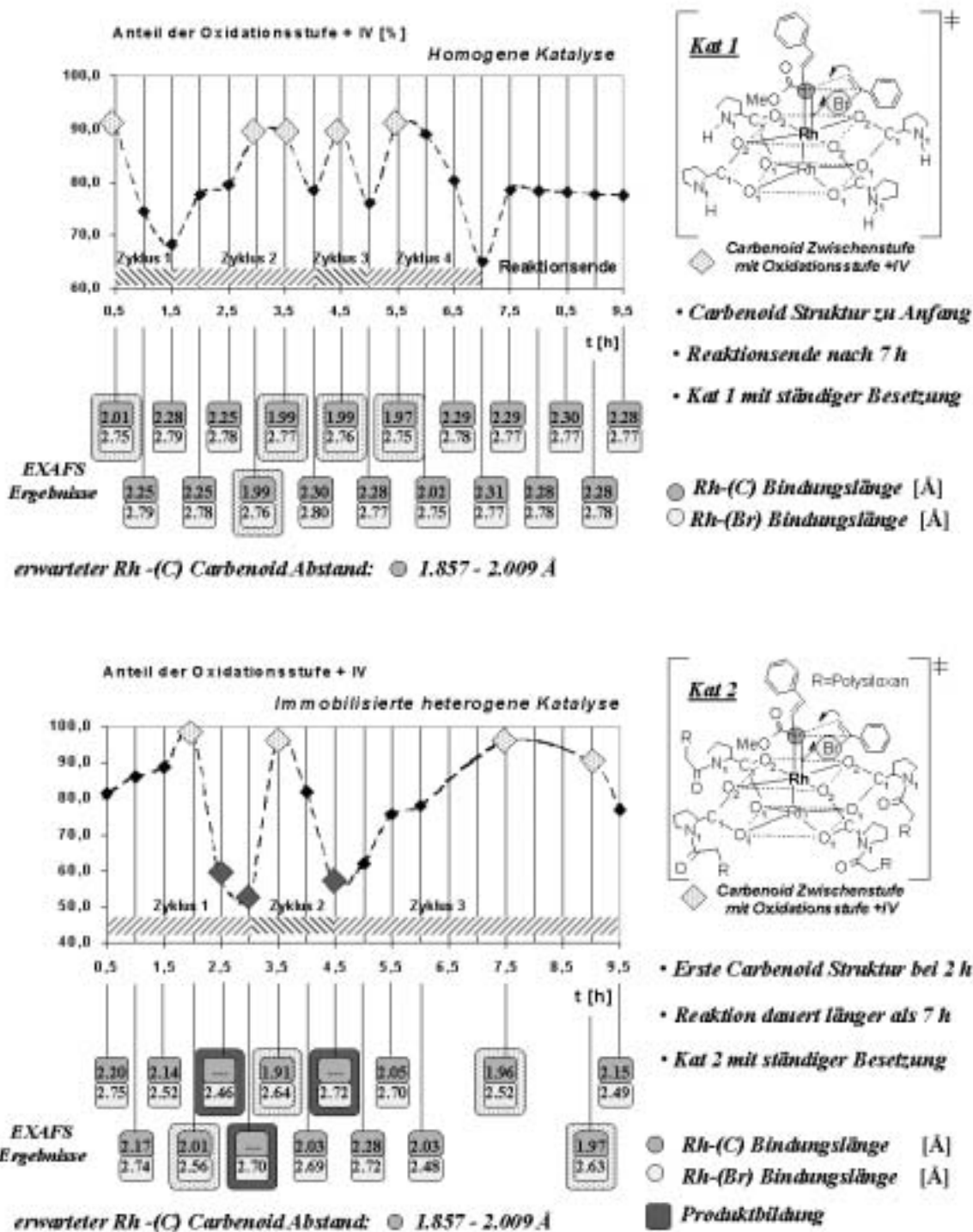
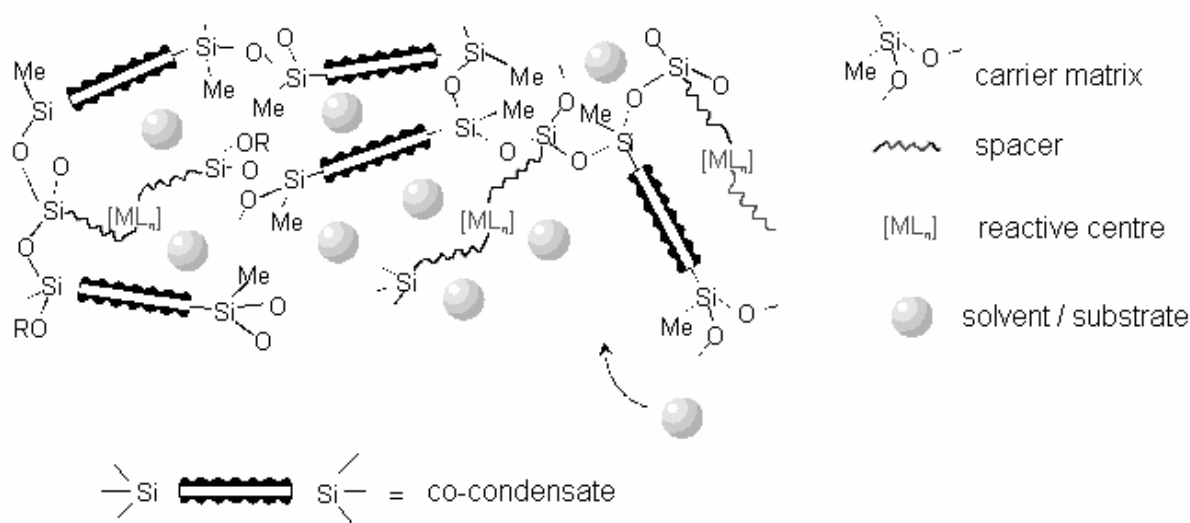


Abbildung 7.38: Prozentualer Anteil der Oxidationsstufe +IV am Rh-Metallzentrum der homogenen und immobilisierten heterogenen Katalyse, in Kombination mit den EXAFS-Ergebnissen.

Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer Carbenoid-Verbindung der Oxidationsstufe +IV wurde über ein speziell entwickeltes Computerprogramm berechnet. Es war möglich, Carbenoid-Strukturen mit einer prozentualen Wahrscheinlichkeit von 90 % im Falle der homogenen Katalyse und einer Wahrscheinlichkeit von nahezu 100 % der Oxidationsstufe +IV für die immobilisierte heterogene Katalyse zu isolieren. Die Ergebnisse des Anteiles der Oxidationsstufe +IV zeigen, dass die homogene Katalyse bereits nach 7 h beendet war. Das *Interphasen*-System reagierte deutlich langsamer. Die gefundenen Rh-(Carben) und Rh-(Br) Atomabstände der immobilisierten heterogenen **Carbenoid-Zwischenstufen** sind im Vergleich zu denen der homogenen **Carbenoid-Zwischenstufen** viel kürzer. Dies läßt auf eine geringe Abschirmung des katalytisch aktiven Metallzentrums im Falle der *Interphase* schließen, vergleichbar mit einer lösungsähnlichen Phase. Das sind gleichzeitig gute Voraussetzungen für eine katalytische Reaktion. Aus den Ergebnissen beider Katalysator-Systeme erschließen sich somit in Kombination mit einer Interpretation des Nahkantenbereiches von Röntgenabsorptionsspektren neue Möglichkeiten der Charakterisierung.

# summary and outlook

The Graduate College „Chemistry in Interphases“ is interdisciplinary working in the fields of synthesis, characterization and dynamics of interphases, based on the research project „Chemistry in Interphases, Synthesis, Dynamics and Applications of Polymer-Anchored Active Centres“, founded by the DFG<sup>e</sup>. *Interphases* are systems, in which a stationary phase (active centres, anchored on silica) is penetrated by a mobile component (solvent, substrate) in molecular dimension (see fig. 7.39).



**Figure 7.39:** Composition of an interphase-systems, consisting of a carrier matrix and the reactive centres, fixed by a spacer on a carrier matrix (stationary phase). The density of the reaction centres can be influenced by co-condensates. The interphase is formed by adding a mobile component (solvent, substrate) to the stationary phase.

<sup>e</sup> Deutsche Forschungsgemeinschaft

The stationary phase consists of an inert carrier matrix (polysiloxane), reactive centres and flexible spacers (linker between reactive centres and carrier matrix). The co-condensate is used to control the density of the reaction centres. The mobile component is added to the stationary phase as gaseous or liquid reactands (*interphase*).

The aim of the *interphase* concept is based on the generation of ideal *interphase*-systems with a liquid like state and a good accessibility of the reactive centres, as well as in the homogeneous phase. An important condition for the optimization of *interphases* is the exact knowledge of the structural correlation between each single component in such systems. But the local environment around the metal centre which represents the reactive centre in *interphase*-complexes plays a decisive role.

*Interphases* are amorphous compounds. It is very difficult to get structural data of such systems with conventional X-ray diffraction methods. Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*), however, has been considered to be a powerful technique for determining the local atomic environment of a specific atom without regard to the state of amorphous samples. An analysis of the *EXAFS* provides information on the bond distance, the coordination number, the Debye-Waller like factor, and the nature of the scattering atoms surrounding an excited atom. The primary effect is the excitation of an electron in an inner shell. The absorption curve versus the X-rays energy reveals discontinuities (absorption edges) that are characteristic of the absorbing element. The structural information is included in the oscillations which appear beyond the absorption edges, also called *EXAFS* region. The oscillations result from an interference effect between the outgoing electron with the primary ejected electron and a wave back scattered by the neighbouring atoms. This phenomenon enables the determination of interatomic distances of the first coordination shell with an accuracy of 0.02 Å. *EXAFS* measurements require synchrotron radiation, which will be provided by few synchrotron radiation research facilities.

Within the frame of this work, it was necessary to perform *EXAFS* measurements in transmission mode, at the Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) at DESY<sup>f</sup>, Hamburg. *Interphase*-systems with the metal centres Ni, Gd, Rh, Ru and Zn, were investigated and characterized by *EXAFS*-spectroscopy, in cooperation with the institutes of Physical and Theoretical Chemistry, of Inorganic- and Organic Chemistry, of the University of Tübingen. For the preparation of the samples as suspension with solvents, a specially developed container-system was used (see attachment A, page 221). The objective of this work can be split into two parts. First of all, it was necessary to investigate the *interphase*-system by means of *EXAFS*-spectroscopy, and to determine the effect of the parameters, like the reactive metal centre, the state of charge and different ligands

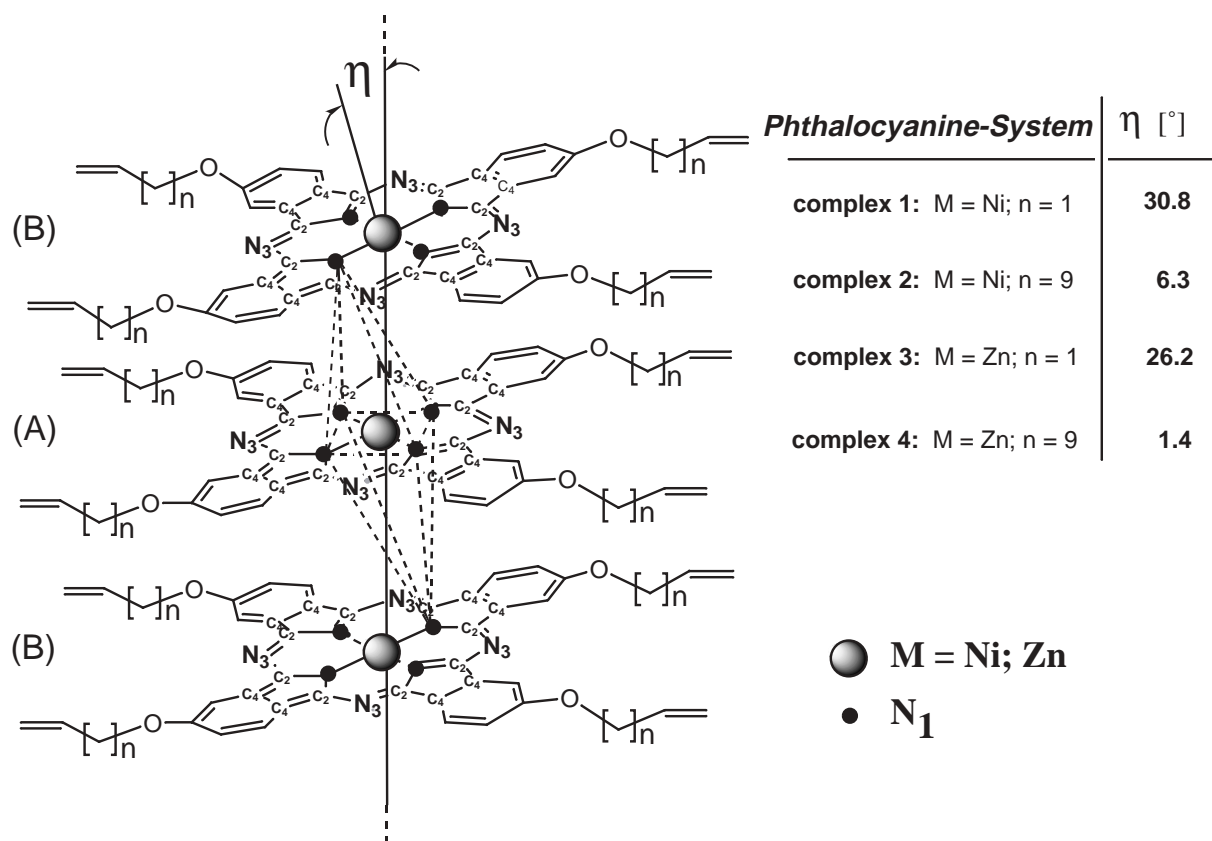
---

<sup>f</sup> Deutsches Elektronen Synchrotron



at the metal centre, the spacer (linker), the carrier material (polysiloxane matrix), the solvent, the co-condensate, and the temperature on the local region around the reactive metal centre in *interphase* complexes. For the second part, applications of *interphases*, as sensors and catalysts were investigated and characterized by *EXAFS*-spectroscopy. By comparison of the *EXAFS* results of the monomer species, the corresponding stationary phases and *interphases*, structural modifications in the local region around the reactive metal centre were found.

The influence of the spacer and type of metal atom was investigated in the case of monomer Ni-, and Zn-phthalocyanine complexes with different peripheral alkenoxy substituent. From the *EXAFS* results a significant influence of the peripheral groups on the local structure around the metal centre of the phthalocyanine complexes could be deduced (see fig. 7.40).



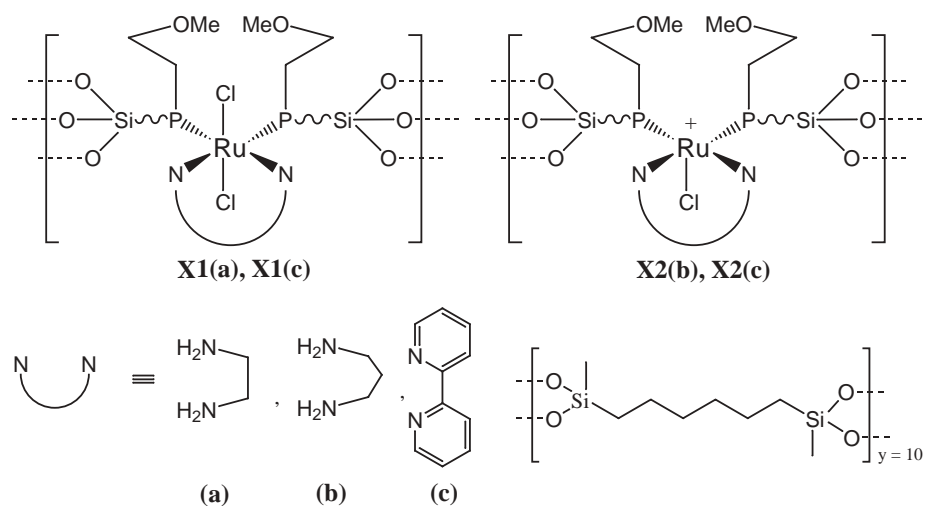
**Figure 7.40:** Postulated structure of Ni- and Zn-phthalocyanine systems with tilting angle  $\eta$  and chainlength  $n$  of the alkenoxy substituent.

The investigated phthalocyanines are arranged in stacks and each macrocycle is tilted against the molecule centre axis by a tilting angle  $\eta$ . A shorter spacer length leads to a greater tilting angle. The local structure around the metal centre in such compounds

also affected by the type of metal centre. The observed tilting angles of the Ni- and Zn-phthalocyanine systems are quite different. Comparing the Zn- with the Ni-atom as metal centre, smaller tilting angles were obtained in the case of the Zn-phthalocyanines. The *EXAFS* results showed, that the local structure around the metal centre in different phthalocyanine systems can be controlled by the chain length  $n$  of the peripheral groups, and the type of metal centre.

By fixing the monomer metal complexes on a carrier material, like polysiloxane, stationary phases are generated. The investigations of different organometallic complexes with the metal centres Ni, Gd, Rh, Ru and Zn yield significant modifications in the local structure around the metal centre. The type of carrier material has a strong effect on the local structure around the metal centre in stationary phases.

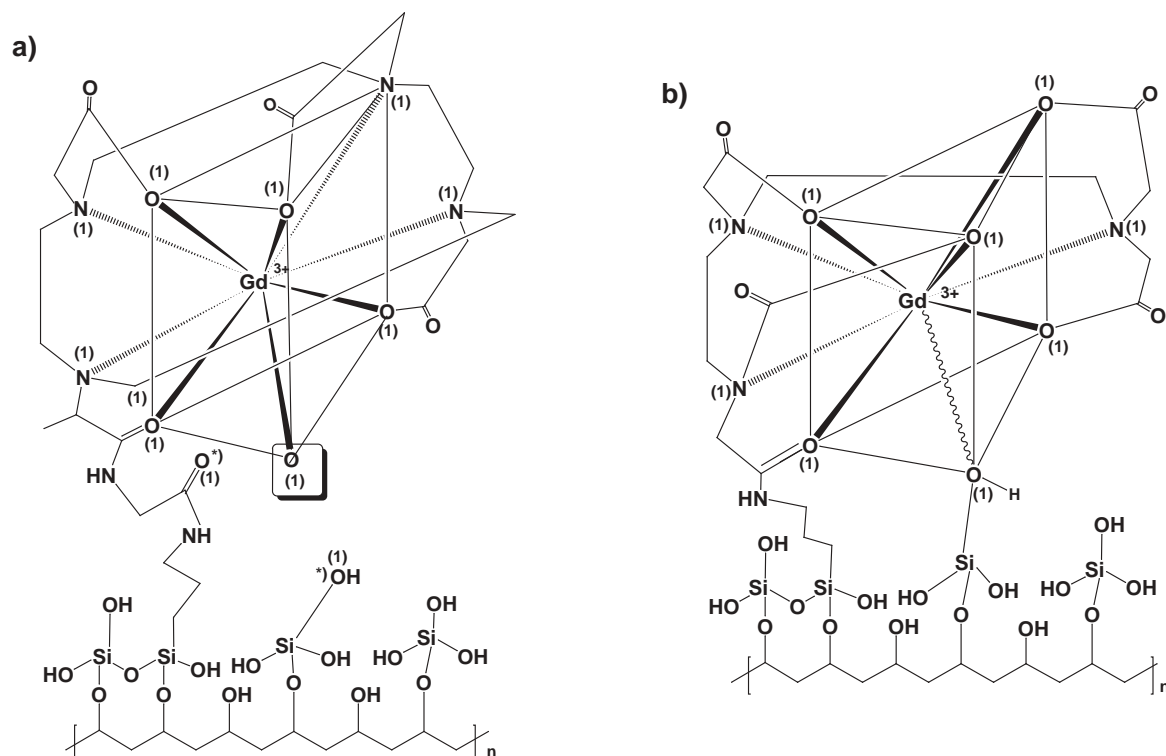
The *EXAFS* investigations of the oxidation state of the metal centre in stationary phases and *interphases* of Ru-systems (see fig. 7.41) with different ligands give similar results for all cationic compounds. All atomic distances around the metal centre, become shorter.



**Figure 7.41:** Postulated structure of Ru-systems with neutral and cationic state of Ru, and the diamine ligands *a*, *b*, *c*.

The metal centre was not surprisingly coordinated by any oxygen atom of the methoxy groups. A reason for this phenomenon could be a very good shielding of the metal centre by the polysiloxane matrix. The influence of diamine ligands, directly coordinated at the metal centre, was investigated for three different kinds of diamine ligands (**a**, **b**, **c**). The ligand (**c**) produces an additional stabilization of the cationic state and causes a shortening of the atomic distances, in comparison with ligand (**a**, **b**). In the case of the *interphase* an extension of the atomic distances around the metal centres Ni, Gd and Zn was observed.

In cooperation with the Schering AG, Berlin, stationary phases of two Gd-systems with the solvents methanol and water were investigated by *EXAFS*-spectroscopy. The structural data of both Gd-systems were characterized as a three capped trigonal prism with a coordination number of nine of the Gd metal centre. The structure is shown in fig. 7.42.

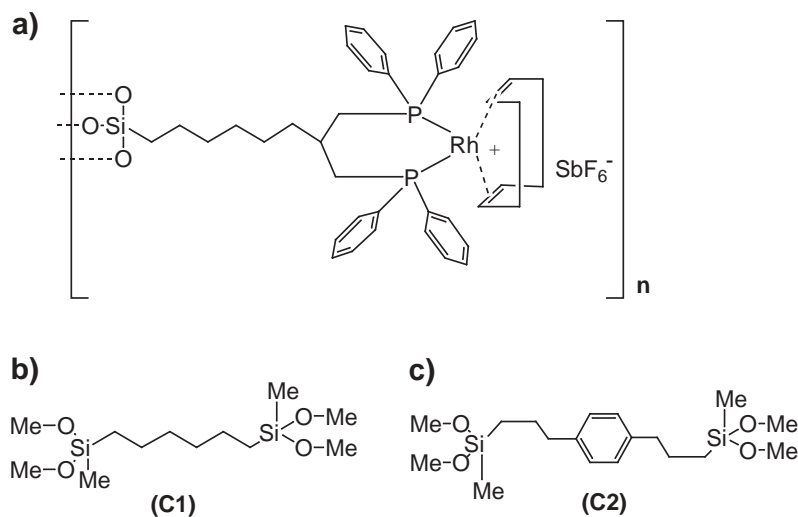


**Figure 7.42:** Postulated structure of Gd-systems GlyMeDOTA (a) and DTPA (b). In the case of the oxygen atom  $O_1$ , marked by a box, two possibilities (\*) of a coordination at the metal centre exists.

If water instead of methanol is used as solvent, a liquid like state was obtained in both Gd-*interphase*-systems with atomic distances, similar to the monomer Gd-complexes. With methanol as solvent, it was impossible to find any similarity between the *interphase*-systems and the corresponding monomer Gd-complexes. As it follows from these results, the local structure can be influenced by the solvent as mobile component in *interphase*-systems.

The stationary phases of both Gd-systems, which are already mentioned above, were investigated in a temperature scale of 24 - 250°C. A specially developed high temperature oven was used for *EXAFS* measurements in transmission mode (see attachment A, page 220). Generally, the Gd metal centre is surrounded by five crystal water molecules. If the temperature increases, the water molecules were gradually removed.

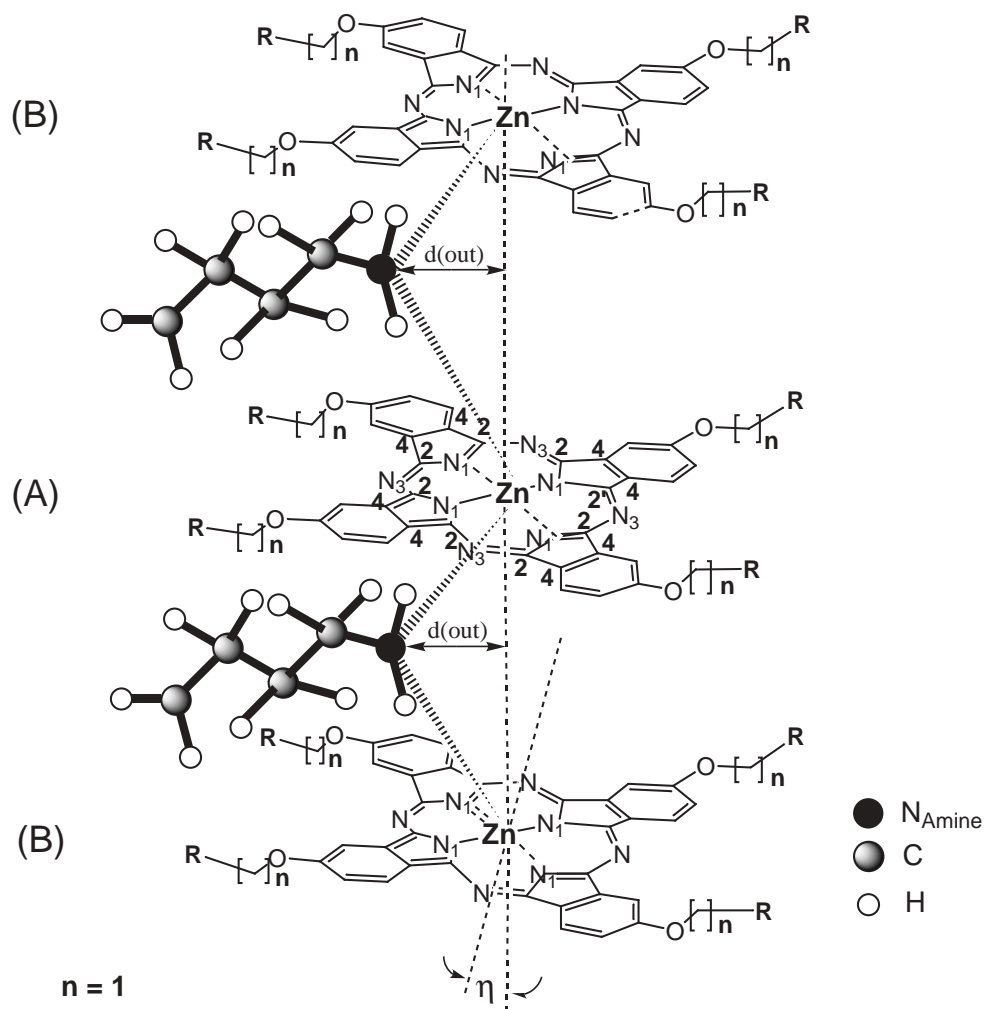
A further important parameter in the design of *interphase* systems is the type of co-condensates. Co-condensates were applied in form of multi functionalized siloxanes, in order to enlarge the space between the reactive metal centre and the carrier matrix, and improve the accessibility of the catalytically active reaction centre. The following Rh-*interphase*-system, used as catalyst for hydrogenation reactions (see fig. 7.43), was investigated by EXAFS-spectroscopy.



**Figure 7.43:** Postulated structure of a Rh-system (a), used as catalyst for hydrogenation reactions with the co-condensates **C1** (b) and **C2** (c).

The EXAFS results confirm the creation of additional space in the *interphase*-system with the co-condensates **C1**, **C2**. An extension of the first coordination sphere corresponding to larger atomic distances in comparison with the catalyst without any co-condensate, was obtained. Hence, the density of the reaction centre can be controlled by the type of co-condensates.

The second part of this work is concerned to the applications of *interphases*. *Interphases* can be used as sensors. It is known from chromatographic studies that some complexes have a strong affinity to specific amines, for example there is a strong interaction between Zn-phthalocyanines and n-butylamine and between Ni-complexes and pyridine. In order to elucidate this interaction, the monomer species and the corresponding *interphases* of the mentioned systems were investigated. The structure of both systems is shown in fig. 7.44 and fig. 7.45, respectively. From the EXAFS calculations an intercalation of one n-butylamine molecule in each stack between the Zn-phthalocyanine molecules could be deduced. This result explains the good sensoric properties. The amine function is located outside of the molecule centre axis. Due to the close position of the amine with respect to the zinc atom an orientated Lewis base coordination is suggested. Probably, this

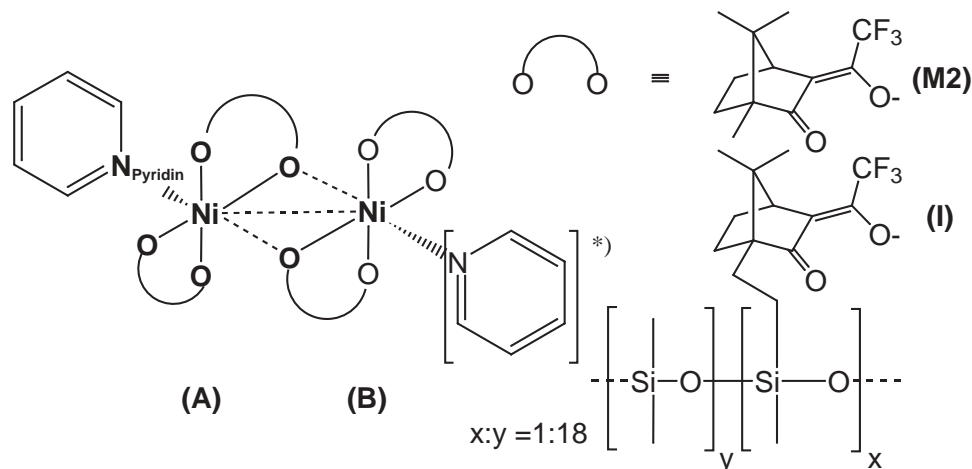


	R	d(out) [Å]	$\eta$ [°]
<b>complex 7</b>	$\equiv$	1.00	27.5
<b>complex 8</b>	polysiloxane	1.43	unknown

**Figure 7.44:** Postulated structure of a monomer Zn-phthalocyanine (complex 7) and Zn-phthalocyanine interphase (complex 8) with *n*-butylamine, respectively.

interaction is the driving force for intercalation. There are two possibilities of hybridization for this coordination.  $sp^2$ -hybridization of the nitrogen in a planar arrangement seems unlikely due to the fact that the amino function is not located in the molecule centre axis of the phthalocyanines. The coordinative binding can be best described by  $sp^3$  hybrid orbitals in a tetrahedral environment.

CHIRASIL-Ni is a complex, appropriate for the separation of racemic forms, and is used as stationary phase in complexometric chromatography. By Quartz Crystal Microbalance (QCM) measurements, a preferred coordination of compounds with nitrogen atoms was found. The coordination of pyridine at the Ni metal centre was confirmed by the EXAFS results, in good agreement with crystallographic data and sensoric results.



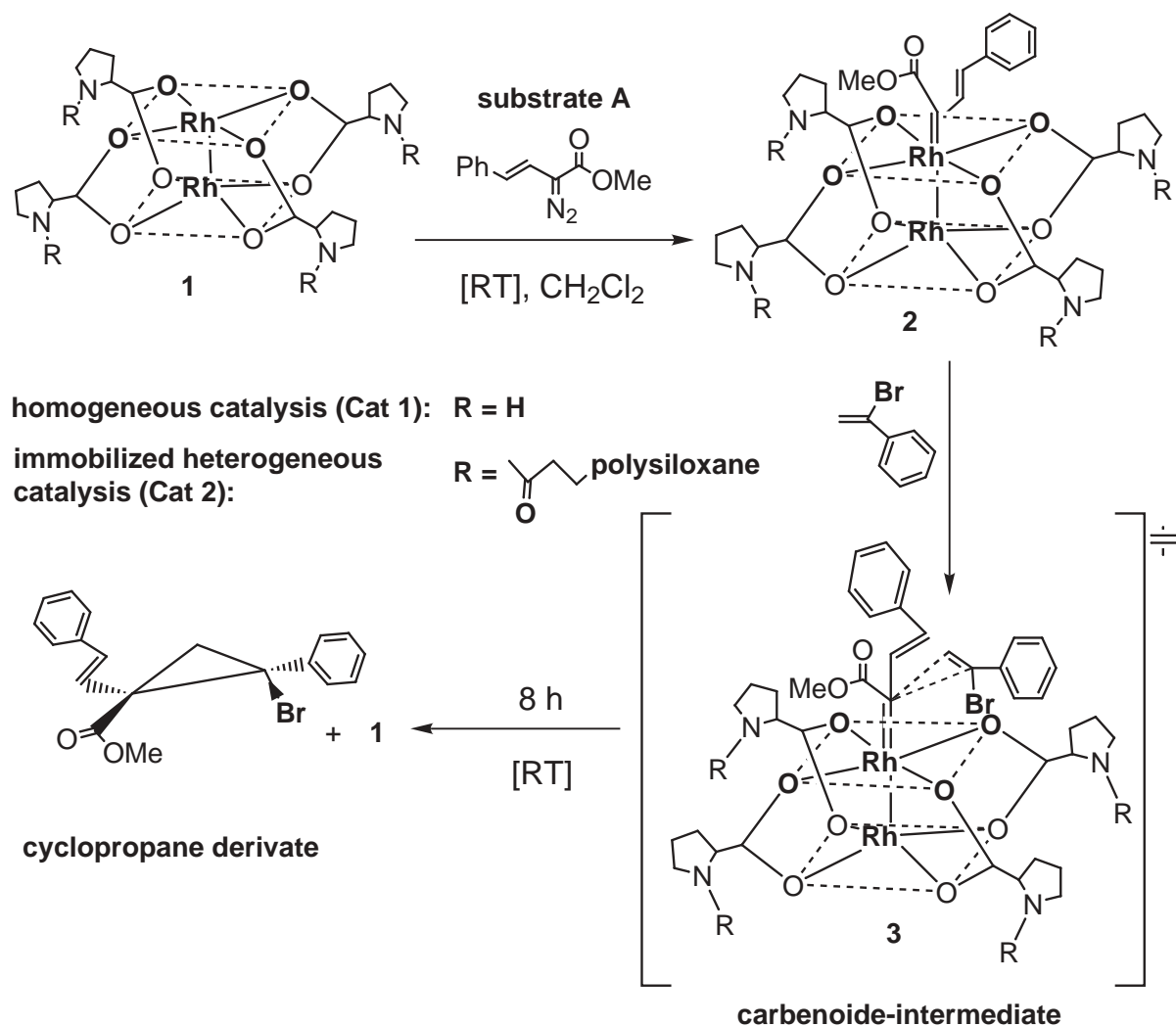
**Figure 7.45:** Postulated structure of a monomer Ni-complex (**M2**) and interphase-complex CHIRASIL-Ni (**I**) with pyridine. \*) Assumed coordination of pyridine.

Another application of *interphases* represents the catalysis. Fig. 7.46 shows a reaction scheme of a homogeneous and immobilized heterogeneous catalysis, of a monomer (**Cat 1**) and immobilized Di-Rh-catalyst (**Cat 2**). Both reactions were performed at room temperature in dichloromethylene. The free catalyst possesses the oxidation state +II. The coordination sites on the Rh-Rh axis can be easily occupied by  $\sigma$ -donor ligands under formation of a **carbenoide 2**, and a **carbenoide-intermediate** with the oxidation state +IV.

First, a metal-catalyzed decomposition of a diazo compound (**substrate A**) in presence of an alkene ( $\alpha$ -Br-styrene) occurs. With EXAFS-spectroscopy the coordination of **substrate A** at the metal centre of both catalytic systems was measured in situ, despite of the fact, that the duration of one scan amounts to 30 min. It was possible to observe this coordination, since the atomic distance between the Rh metal centre and the carbon atom of the formed **carbenoide 2** is induced. In the case of **Cat 1** the Rh-(C) distances were unchanged after 2 h. After 2.5 h it was impossible to find any Rh-(C) distance in the case of **Cat 2**. Usually, the carbenoide is additionally stabilized by an alkene compound. Without such stabilization, both carbenoide structures vanish after 3h. In both cases carbenoide structures were isolated with the help of EXAFS-spectroscopy.

In the next step, both catalytic systems were measured in situ in presence of  $\alpha$ -Br-

axial coordination of **substrate A** on **catalyst 1** under formation of **carbenoide 2**



**Figure 7.46:** Reaction scheme of a homogeneous (**Cat 1**) and immobilized heterogeneous catalysis (**Cat 2**), at room temperature.

styrene, over a period of 9.5 h. It was possible to isolate carbenoide structures with a probability of 90 % in the case of the homogeneous catalysis, and a probability of about 100 % of the oxidation state +IV for the immobilized heterogeneous catalysis. The probability of the formation of carbenoide structures with oxidation state +IV was calculated by a specially developed computer program. Fig. 7.47 gives an overview of the EXAFS results in combination with the calculated fraction of oxidation state +IV of both catalytic systems.

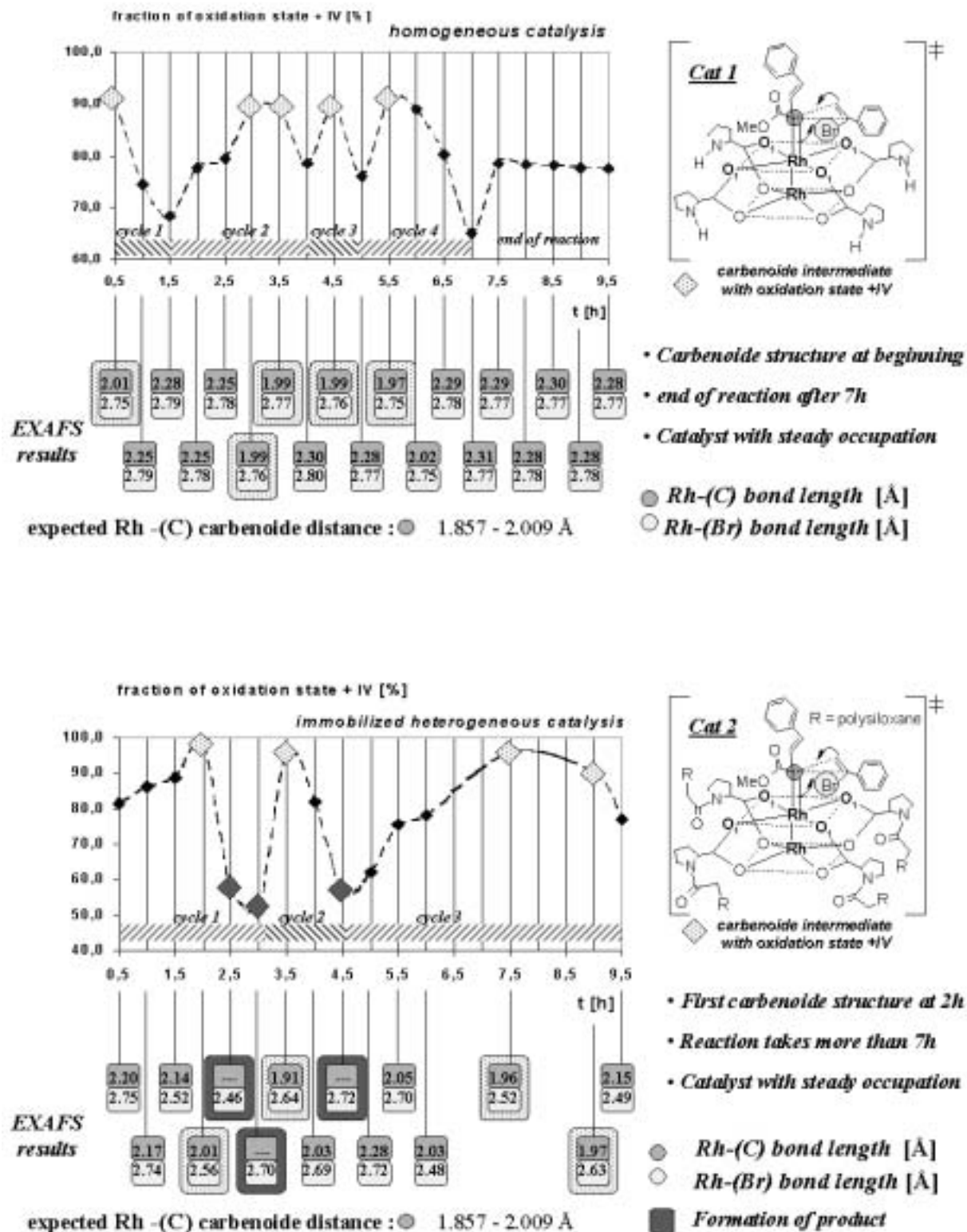


Figure 7.47: Fraction of oxidation state +IV of the homogeneous and immobilized heterogeneous catalysis, as well as the EXAFS results.



The results of the fraction of oxidation state +IV of homogeneous catalytic system points out, that the reaction is already finished after 7 h. The reaction, catalysed by the *interphase* system, is significantly slower. The atomic distances of the immobilized heterogeneous carbenoide intermediates are on the average shorter in comparison with the homogeneous system. As it follows from these results, the catalytically active metal centre in the *interphase* system possesses a minor shielding, like in a liquid phase, and these are good conditions for catalytic reactions. The results of both catalytic systems, in combination with an interpretation of the near edge area of X-Ray absorption spectras, offers new possibilities of characterization.



# Literaturverzeichnis

- [1] H. Fricke, *Phys. Rev.* **16**, 202 (1920).
- [2] G. Hertz, *Z. Phys.* **3**, 19 (1920).
- [3] D. E. Sayers, B. A. Bunker, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 237. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [4] E. P. Bertin, RCA Laboratories, D. Sarnoff, Research Center, Princeton, New Jersey. *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*. (Plenum Press, New York and London, 1. Aufl., 1978).
- [5] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, S. 503. (Verlag Chemie, Weinheim, 3. Aufl., 1984).
- [6] G. M. Barrow, G. W. Herzog. *Physikalische Chemie*, S. 198, Teil 1. (Bohmann Verlag and Wien, 6. Aufl., 1984).
- [7] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **19**, 855 (1948).
- [8] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **20**, 1141 (1949).
- [9] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **14**, 95 (1943).
- [10] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmer, *Phys. stat. sol.* **B 146**, 287 (1988).
- [11] G. M. Barrow, G. W. Herzog. *Physikalische Chemie*, S. 44, Teil 1. (Bohmann Verlag and Wien, 6. Aufl., 1984).
- [12] E. A. Stern, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 8. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [13] 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).

- [14] B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **35**, 929 (1927).
- [15] B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **35**, 1308 (1927).
- [16] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 19. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [17] A. Bianconi, *Appl. Surf. Sci.* **6**, 392 (1980).
- [18] A. Bianconi, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 601. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [19] A. Bianconi, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 602. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [20] M. Ya Amusia, Eds.: R. Marrus, M. Prior, H. Shugart. *Atomic Physics 5, Proceedings of V International Conference on Atomic Physics*, S. 537. (Plenum, New York).
- [21] G. Wendin, Eds.: A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich. *EXAFS and Near Edge Structure*, S. 29. (Springer Verlag, Berlin, 1983).
- [22] G. Wendin. *Breakdown of One-electron Pictures in Photoionization Spectra*, Vol. 45, S. 1. (Springer Verlag, Berlin, 1981).
- [23] J. C. Fuggle, E. U. Hillebrecht, Z. Zolmerk, R. Lassert, C. Freiburg, O. Gunarsson, K. Schonhammer, *Phys. Rev. B.* **22**, 7330 (1983).
- [24] U. von Barth, G. Grossman, *Phys. Rev. B.* **25**, 5150 (1982).
- [25] R. E. Dietz, E. G. McRae, J. H. Weaver, *Phys. Rev. B.* **21**, 2229 (1980).
- [26] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- [27] J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3397 (1992).
- [28] J. J. Rehr, C. H. Booth, F. Bridges, S. I. Zabinsky, *Phys. Rev. B* **49**, 12347 (1994).
- [29] S. J. Gurman, N. Binstedt, I. Ross, *J. Phys.* **C 17**, 143 (1984).
- [30] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys.* **C 19**, 1845 (1986).
- [31] S. J. Gurman, *J. Phys.* **C 21**, 3699 (1988).

- [32] S. J. Gurman. *Applications of Synchrotron Radiation*. (Blackie, Glasgow and London, 1990).
- [33] N. Binsted, R. W. Stange, S. S. Hasnain, *Biochem.* **31**, 12117 (1992).
- [34] A. Filiponi, A. Di Cicco, *Synchr. Rad. News.* **6**, 13 (1993).
- [35] A. Di Cicco, *J. de Phys.* **IV C2-7**, 171 (1993).
- [36] A. Bianconi, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 607. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [37] P. J. Durham, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 53. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [38] A. Bianconi, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 573. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [39] B. K. Teo, Eds.: B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, S. 16. (Plenum Press, New York, 1980).
- [40] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, S. 108. (Verlag Chemie, Weinheim, 3. Aufl., 1984).
- [41] B. K. Teo, Eds.: B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, S. 17. (Plenum Press, New York, 1980).
- [42] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 5. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [43] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
- [44] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev.* **B11**, 2795 (1971).
- [45] G. Benny P. A. Lee, *Phys. Rev.* **B15**, 2862 (1971).
- [46] S. Doniach C. A. Ashley, *Phys. Rev.* **B11**, 1279 (1975).
- [47] B. K. Teo, Eds.: B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, S. 19. (Plenum Press, New York, 1980).
- [48] E. A. Stern, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 17. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).

- [49] B. K. Teo, P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
- [50] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 26. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [51] G. Bunker, *Application of EXAFS Analysis to Disorder Systems.* **207**, 437 (1983).
- [52] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik.* (R. Oldenburg Verlag GmbH, München, 1989).
- [53] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik.* (B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 1989).
- [54] H. Haken, H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenmechanik.* (Springer Verlag, Heidelberg, 1992).
- [55] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 62. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [56] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 63. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [57] G. Dalba, D. Diop, P. Fornasini, F. Rocca, *Journal of Physics: Condensed Matter.* **6**, 3599 (1994).
- [58] E. A. Stern, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins (Eds.). *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 39. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [59] B. K. Teo, Eds.: B. K. Teo, D. C. Joy. *EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications*, S. 39. (Plenum Press, New York, 1980).
- [60] S. M. Heald, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 125. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [61] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, S. 101. (Verlag Chemie, Weinheim, 3. Aufl., 1984).
- [62] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 769 (1981).
- [63] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel. *Physik.* (Springer-Verlag, Berlin, 16. Aufl., 1989).

- [64] R. Frahm. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1983.
- [65] T. Ressler, *J. de Phys.* **IV (2-7)**, 269 (1997).
- [66] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **46**, 690 (1992).
- [67] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B47**, 14124 (1993).
- [68] M. Seiler. Diplomarbeit, Universität Stuttgart. 1999.
- [69] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 124. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [70] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [71] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling. *Numerical recipes*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [72] C. de Boor. *A practical guide to splines*. (Springer-Verlag, New York, 1978).
- [73] B. K. Teo. *Basic Principles and Data Analysis*, S. 115. (Springer Verlag, Berlin, 1986).
- [74] A. G. McKale, G. S. Knapp, S. K. Chan, *Phys. Rev.* **B33**, 841 (1986).
- [75] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan, G. S. Knapp, *J. Amer. Chem. Soc.* **110**, 3763 (1988).
- [76] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B48**, 9825 (1993).
- [77] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica B.* **208**, 117 (1995).
- [78] D. C. Koningsberger, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32(Suppl 32-2)**, 877 (1993).
- [79] D. Peter. Dissertation, Universität Würzburg, 1993.
- [80] P. R. Bevington. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. (Mc Graw-Hill, New York, 1969).
- [81] R. W. Joyner, K. J. Martin, P. Meehan, *J. Phys.* **C20**, 4005 (1987).
- [82] A. Filippini, *J. Phys. Cond. Matter.* **7**, 9343 (1995).

- [83] A. Michalowicz, K. Provost, S. Laruelle, A. Mimouni, G. Vlaic, *J. Synchr. Rad.* **6**, 233 (1999).
- [84] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
- [85] L. Hedin, L. Lundquist, *Solid State Phys.* **23**, 1 (1969).
- [86] T. S. Ertel. Dissertation, Würzburg. 1991.
- [87] Regionales Rechenzentrum für Niedersachsen Universität Hannover. *FORTRAN 77-Sprachumfang*. (RRZN-Klassifizierungsschlüssel SPR.F77 15, Hannover, 2. Aufl., 1985).
- [88] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*, Kapitel 5, S. 663. (Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1981).
- [89] S. M. Heald, Eds.: D. C. Koningsberger, R. Prins. *X-Ray-Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Vol. 92, S. 96. (J. Wiley & Sons, New York, 1988).
- [90] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*, Kapitel 14, S. 504. (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [91] J. A. Marqusee, K. A. Dill, *J. Chem. Phys.* **85**, 434 (1986).
- [92] J. G. Dorsey, K. A. Dill, *Chem. Rev.* **89**, 331 (1969).
- [93] L. C. Sander, S. A. Wise, Eds.: R. M. Smith. *Retention and Selectivity Studies in HPLC*, S. 337. (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- [94] E. Lindner, M. Kemmler, T. Schneller, H. A. Mayer, *Inorg. Chem.* **34**, 5489 (1995).
- [95] P. Judenstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **6**, 511 (1996).
- [96] D. A. Loy, J. Shea, *Chem. Rev.* **95**, 1431 (1995).
- [97] R. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem.* **108**, 1524 (1996).
- [98] E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, A. Mayer, *Angew. Chemie.* **111**, 2288 (1999).
- [99] J. J. Ebelmen, *Ann.* **57**, 331 (1846).
- [100] W. Geffcken, E. Berger. Deutsches Patent 736411, 1939.
- [101] H. Schroeder, *Phys. Thin Films.* **5**, 87 (1969).
- [102] T. Graham, *J. Chem. Soc.* **17**, 318 (1864).



- [103] C. B. Hurd, *Chem. Rev.* **22**, 403 (1938).
- [104] S. S. Klistler, *J. Phys. Chem.* **36**, 52 (1932).
- [105] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **Vol. 4**, 145 (1956).
- [106] R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **Vol. 6**, 344 (1969).
- [107] R. M. Dell, Eds.: J. S. Anderson, M. W. Roberts, F. S. Stone. *Reactivity of Solids*, S. 553. (Chapman and Hall, New York, 1972).
- [108] J. L. Woodhead, *Silicates Ind.* **37**, 91 (1972).
- [109] L. Levene, I. M. Thomas. US Patent 3.640.093, 1972.
- [110] H. Dislich, *Angewandte Chemie, Int. Ed.* **10**, 363 (1971).
- [111] E. Wainer. Deutsches Patent 1.249.832, 1968.
- [112] H. G. Sowman. US Patent 3.795.524, 1974.
- [113] L. C. Klein. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specific Shapes*. (Noyes Publications, New Jersey, 1988).
- [114] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science*. (Academic Press, New York, 1990).
- [115] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, Eds.: L. V. Interrante, M. J. Hampden-Smith. *Chemistry of Advanced Materials*, S. 389. (VCH, New York, 1998).
- [116] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **10**, 1856 (1975).
- [117] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* **12**, 1203 (1977).
- [118] M. Yamane, A. Shinji, t. Sakaino, *J. Mater. Sci.* **13**, 865 (1978).
- [119] R. A. Komoroski, A. J. Magistro, P. P. Nicholas, *Inorg. Chem.* **25**, 3917 (1986).
- [120] N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem.* **110**, 22 (1998).
- [121] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci.* **37**, 515 (1995).
- [122] B. Görlach. Dissertation, Universität Tübingen. 2000.
- [123] E. Lindner, F. Auer, T. Schneller, H. A. Mayer, *Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 2154 (1999).
- [124] A. Braun, J. Techerniac, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **40**, 2709 (1907).

- [125] C. Dent, R. Linstead, A. Lowe, *J. Chem. Soc.* **2**, 1033 (1934).
- [126] J. Robertsen, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1**, 219 (1937).
- [127] J. Robertsen, I. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1**, 36 (1940).
- [128] A. Melmed, E. Müller, *J. Chem. Phys.* **29**, 1037 (1958).
- [129] C. C. Leznoff, Ed.: A. B. P. Lever. *In Phthalocyanines. Properties and Applications*, Vol. I-IV. (VCH Publishers: New York, 1989-1994).
- [130] U. Drechsler, M. Hanack, Eds.: J. Atwood, J. E. Davies, D. MacNicol, F. Vögtle. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9. (Pergamon, 1989-1994).
- [131] K. Kasuga, M. Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.* **32**, 67 (1980).
- [132] T. J. Marks, D. Stojakovic, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1695 (1978).
- [133] A. Meller, A. Ossoko, *Monatsheft Chemie.* **103**, 150 (1972).
- [134] M. Hanack, M. Geyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2**, 2253 (1994).
- [135] J. Rauschnabel, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **36**, 1629 (1995).
- [136] D. Wöhrle, G. Meyer, *Kontakte (Darmstadt).* **3**, 38 (1985).
- [137] D. Wöhrle, *Kontakte (Darmstadt).* **1**, 24 (1986).
- [138] R. Orti, J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **89**, 1009 (1989).
- [139] M. J. Cook, *Pure Appl. Chemistry.* **71**, 2145 (1999).
- [140] B. M. Hassan, H. Li, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **10**, 39 (2000).
- [141] H. R. Christen, F. Vögtle. *Grundlagen der Organischen Chemie*, S. 800. (Otto Salle Verlag GmbH und Co., Frankfurt a. M., 1989).
- [142] H. G. Völz, *Angew. Chem.* **87**, 721 (1975).
- [143] F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, *Angew. Chem.* **68**, 133 (1956).
- [144] H. Beyer, W. Walter. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, S. 718. (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 22. Aufl., 1991).
- [145] P. Gregory, *Journal of Porphyrines and Phthalocyanines.* **3**, 468 (1999).
- [146] A. Hirsch and M. Hanack, *Chem. Ber.* **124**, 833 (1991).

- [147] K. Mitulla, M. Hanack, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1111 (1980).
- [148] A. Beck, K. M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **124**, 2315 (1991).
- [149] M. Hanack, A. Hirsch, B. K. Mandal, L. R. Subramanian, E. Witke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **187**, 365 (1990).
- [150] M. Hanack, A. Hirsch, H. Lehmann, *Angew. Chem.* **102**, 1499 (1990).
- [151] I. Chambrier, M. J. Cook, M. Helliwell, A. K. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1**, 444 (1992).
- [152] E. A. Stern, *Phys. Rev.* **B10**, 3027 (1974).
- [153] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B.* **11**, 4825 (1975).
- [154] L. H. Vogt Jr., A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **6**, 1725 (1967).
- [155] J. S. Miller, C. Vasquez, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. Epstein, *Adv. Mater.* **6**, 217 (1994).
- [156] V. Schurig, W. J. Bürkle, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 7573 (1982).
- [157] S. H. Wilen et al., *Tetrahedron.* **33**, 2725 (1977).
- [158] J. Jaques et al. *Enantiomers, Racemates and Resolutions.* (Wiley, New York, 1981).
- [159] P. Newman. *Optical Resolution Procedures for Chemical Compounds*, Vol. 1-3. (Optical Resolution Information Center, Manhattan College, Riverside N. Y., 1979-1984).
- [160] V. Schurig, *Angew. Chem.* **96**, 733 (1984).
- [161] H. Beyer, W. Walter. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Vol. 22. Auflage, S. 347. (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991).
- [162] A. Hierlemann, K. Bodenhöfer, M. Fluck, V. Schurig, W. Göpel, *Analytica Chimica Acta.* **346**, 327 (1997).
- [163] G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.* **4**, 456 (1965).
- [164] D. P. Graddon, *Coordin. Chem. Rev.* **4**, 1 (1969).
- [165] R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **87**, 901 (1987).
- [166] H. J. Weinmann, A. Müller, B. Radüchel. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, S. 2166. (John Wiley and Sons Ltd.; Chichester, New York, 1996).

- [167] H. C. Dorn. *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, S. 2026. (John Wiley and Sons Ltd.; Chichester, New York, 1996).
- [168] H. H. Fischer. Dissertation, Universität Tübingen. 2001.
- [169] C. A. Fyfe, M. Cocivera, S. W. H. Damji, *Acc. Chem. Res.* **11**, 277 (1978).
- [170] H. Gries, H. Miklautz, *Physiological Chemistry and Physics and Medical NMR.* **16**, 105 (1984).
- [171] J.-P. Dubost, J.-M. Leger, M.-H. Langlois, D. Meyer et M. Schaefer, *C. R. Acad. Sci. Paris.* **312**, 349 (1991).
- [172] E. Lindner, S. Brugger, S. Steinbrecher, E. Plies, M. Seiler, H. Bertagnolli, P. Wegner, H. A. Mayer, *Inorg. Chim. Acta.* **327**, 54 (2002).
- [173] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **3**, 405 (1999).
- [174] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **571**, 231 (1998).
- [175] H. M. L. Davies, P. R. Bruzinski, D. H. Lake, N. Kong, M. J. Fall, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6897 (1996).
- [176] C. Nachtigal, S. Al-Gharabli, K. Eichele, E. Lindner, H. A. Mayer, *J. Organomet.* **21**, 105 (2002).
- [177] *Abschlussbericht der DFG-Forschergruppe, erhältlich über:*  
<http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/projects/forschergruppe/index.html>.
- [178] W. Snow, W. R. Brager in C. C. Leznoff, Ed.: A. B. P. Lever. *Phthalocyanines, Properties and Applications*, Vol. 1, S. 341. (VCH Publishers Inc. New York, 1992).
- [179] A. Battenberg, V. F. Breidt, H. Vahrenkamp, *Sens. and Act. B.* **30**, 29 (1996).
- [180] K. D. Schierbaum, R. Zhou, S. Knecht, R. Dieing, M. Hanack, W. Göpel, *Sens. and Act. B.* **23**, 69 (1995).
- [181] C. Fietzek. Dissertation, Universität Tübingen. 2001.
- [182] C. Fietzek, M. Seiler, B. Görlach, P. Schütz, U. Weimar, M. Hanack, C. Ziegler, H. Bertagnolli, *J. Mater. Chem.* **12**, 2305 (2002).
- [183] H. Fleischer, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Bühl, W. Thiel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1**, 593 (1998).

- [184] A. Askar, H. Treptow. *Biogene Amine in Lebensmitteln*. (Ulmer Verlag, Stuttgart, 1986).
- [185] J. Ossig. Dissertation, Universität Tübingen. 1990.
- [186] C. H. Stammer, *Tetrahedron*. **46**, 2231 (1990).
- [187] S. Sakamura, A. Ichihara, K. Shiraishi, K. Sato, K. Nishiyama, R. Sakai, A. Furusaki, T. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 636 (1977).
- [188] M. L. English, C. H. Stammer, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **85**, 780 (1978).
- [189] H. U. Reissig, *Top. Curr. Chem.* **144**, 73 (1988).
- [190] Z. Goldschmidt, B. Crammer, *Chem. Soc. Res.* **17**, 229 (1988).
- [191] R. M. Williams, G. J. Fegley, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8796 (1991).
- [192] R. M. Williams, *Aldrichim. Acta*. **25**, 11 (1992).
- [193] R. M. Williams, G. J. Fegley, *J. Org. Chem.* **58**, 6933 (1993).
- [194] H. S. Chang, S. C. Bergmeier, J. A. Frick, A. Bathe, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **59**, 5336 (1994).
- [195] K. Burgess, K. Ho, L. Wen, *Tetrahedron Lett.* **36**, 2725 (1995).
- [196] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1**, 5239 (1966).
- [197] T. G. Gant, M. C. Noe, E. J. Corey, *Tetrahedron Lett.* **36**, 8745 (1995).
- [198] S. F. Martin, C. J. Oalman, S. Lira, *Tetrahedron*. **49**, 3521 (1993).
- [199] H. Brunner, K. Kluschanzoff, Wutz, *Bull. Chem. Soc. Belg.* **98**, 63 (1989).
- [200] J. Gil-Rubio, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics*. **17**, 1202 (1998).
- [201] A. F. Hill, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. E. T. Wilton-Ely, *Organometallics*. **17**, 3154 (1998).



# Anhang A

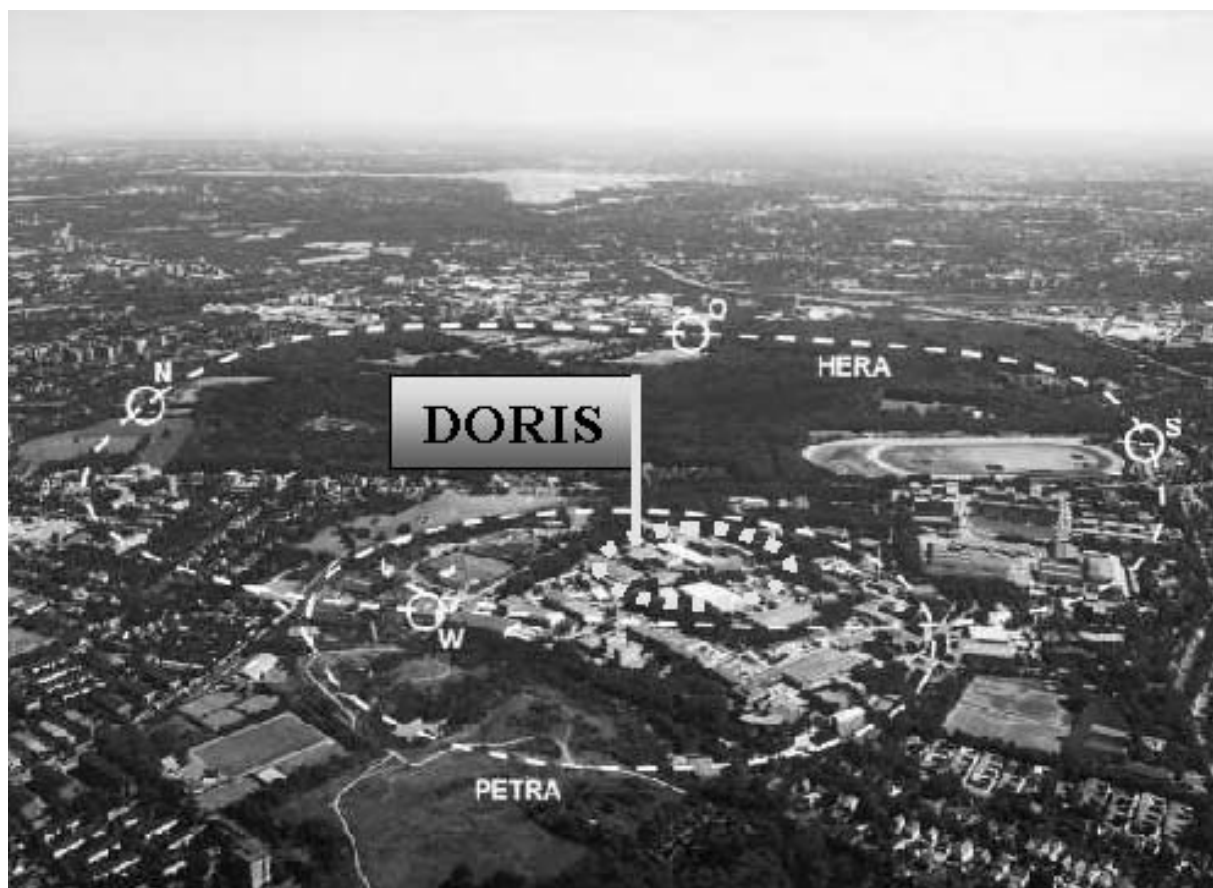
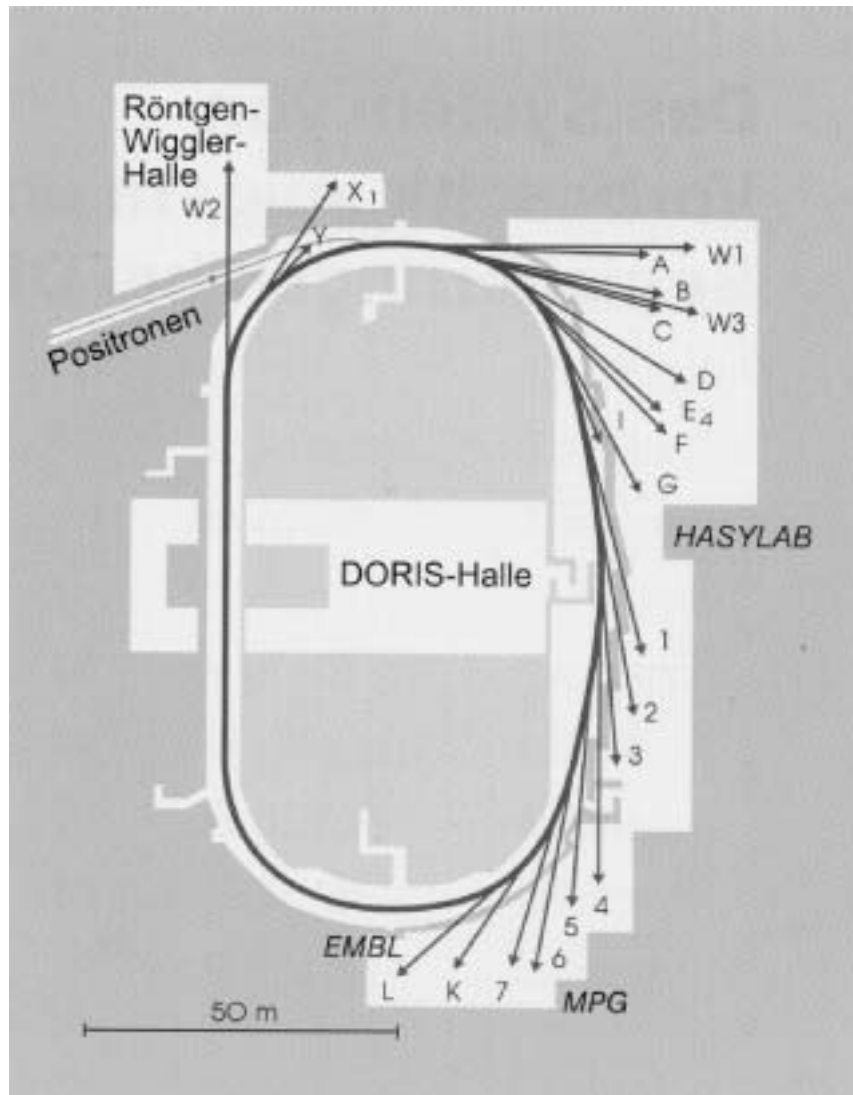


Abbildung 7.48: Blick auf das DESY-Gelände in Hamburg mit den Speicherringen DORIS, PETRA und HERA.



**Abbildung 7.49:** Grundriss des DORIS-Elektronen-Speicherrings mit schematischer Einteilung der Messplätze am HASYLAB (Hamburger Synchrotron Strahlungslabor) des DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) in Hamburg.



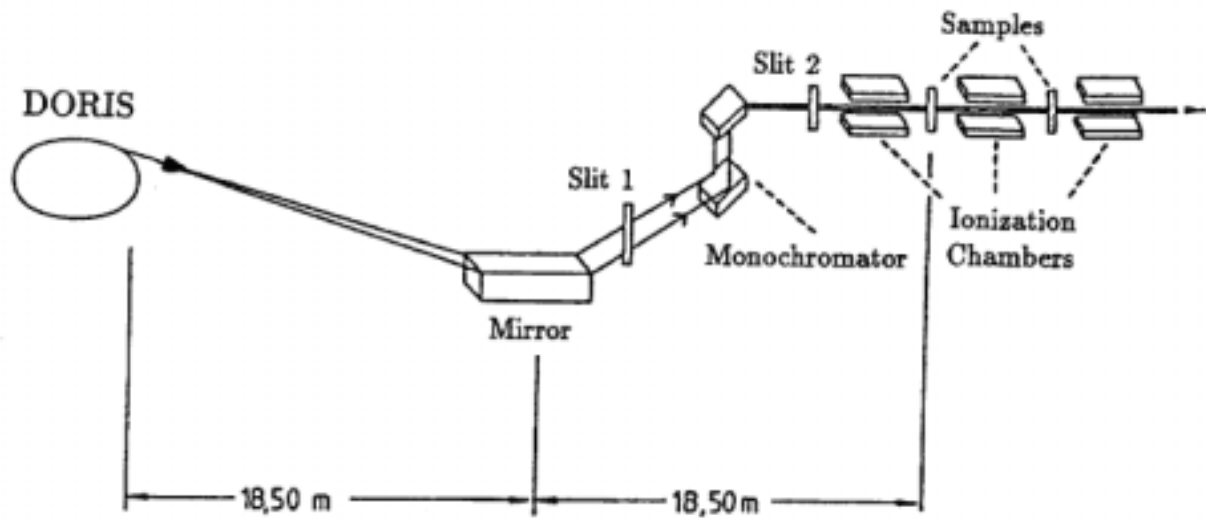


Abbildung 7.50: Schematischer Strahlengang und Aufbau des Experimentes am Messplatz E4 des HASYLAB am DESY in Hamburg.

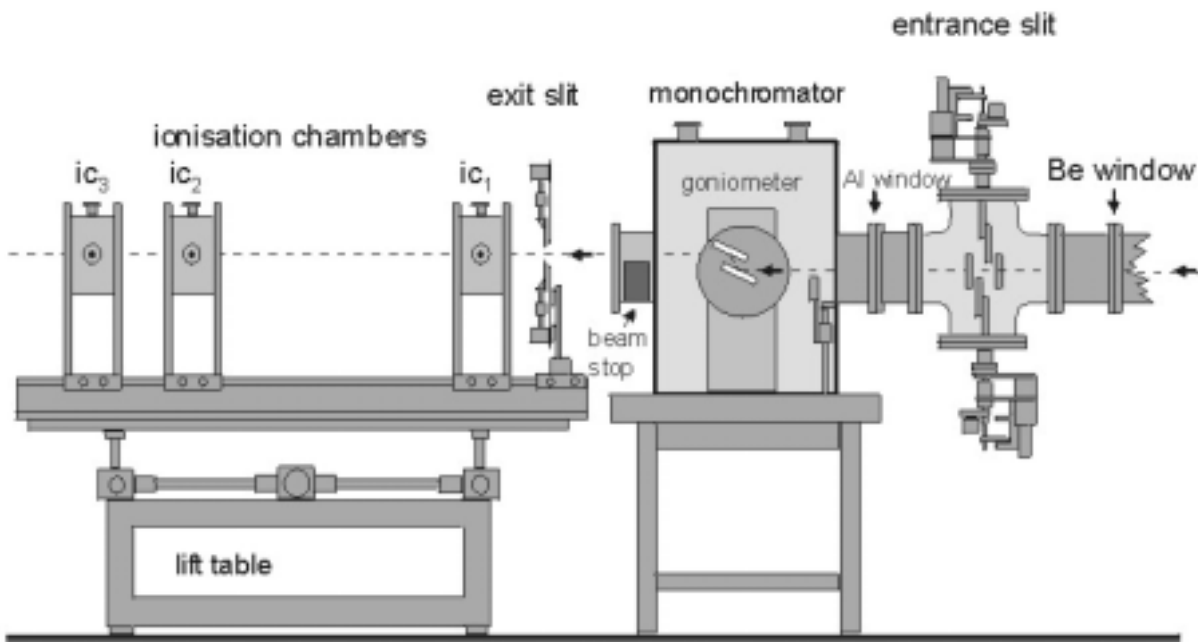
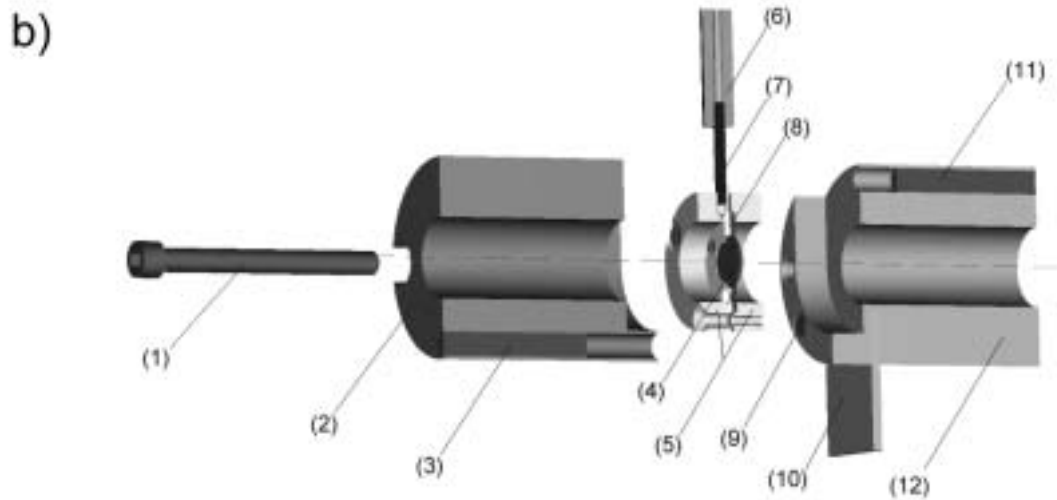
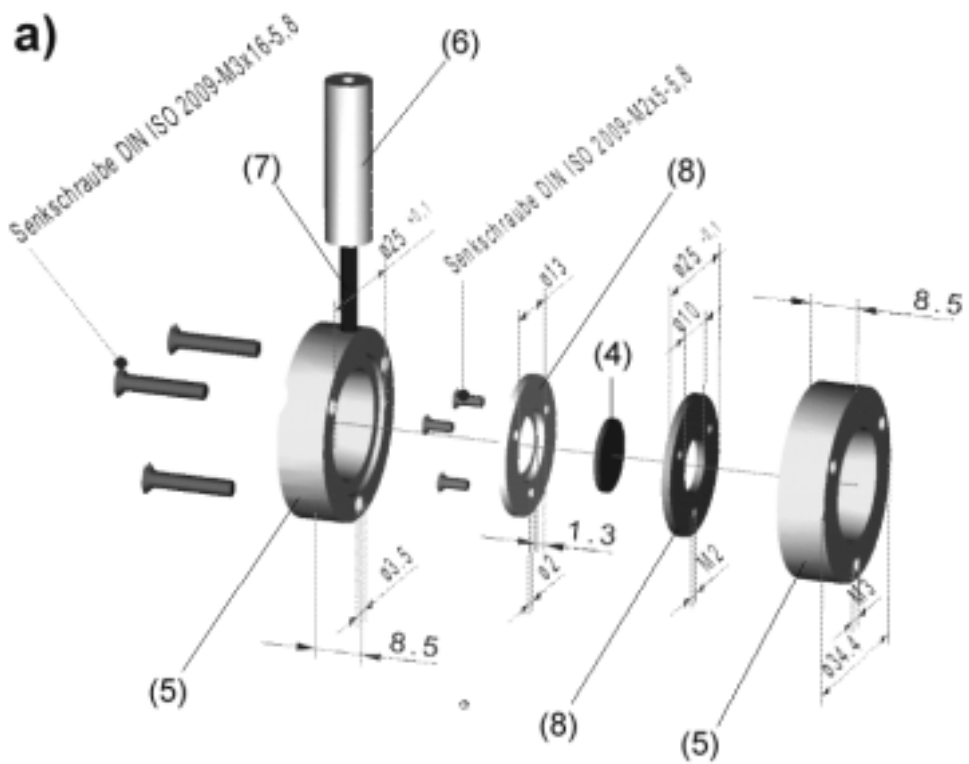
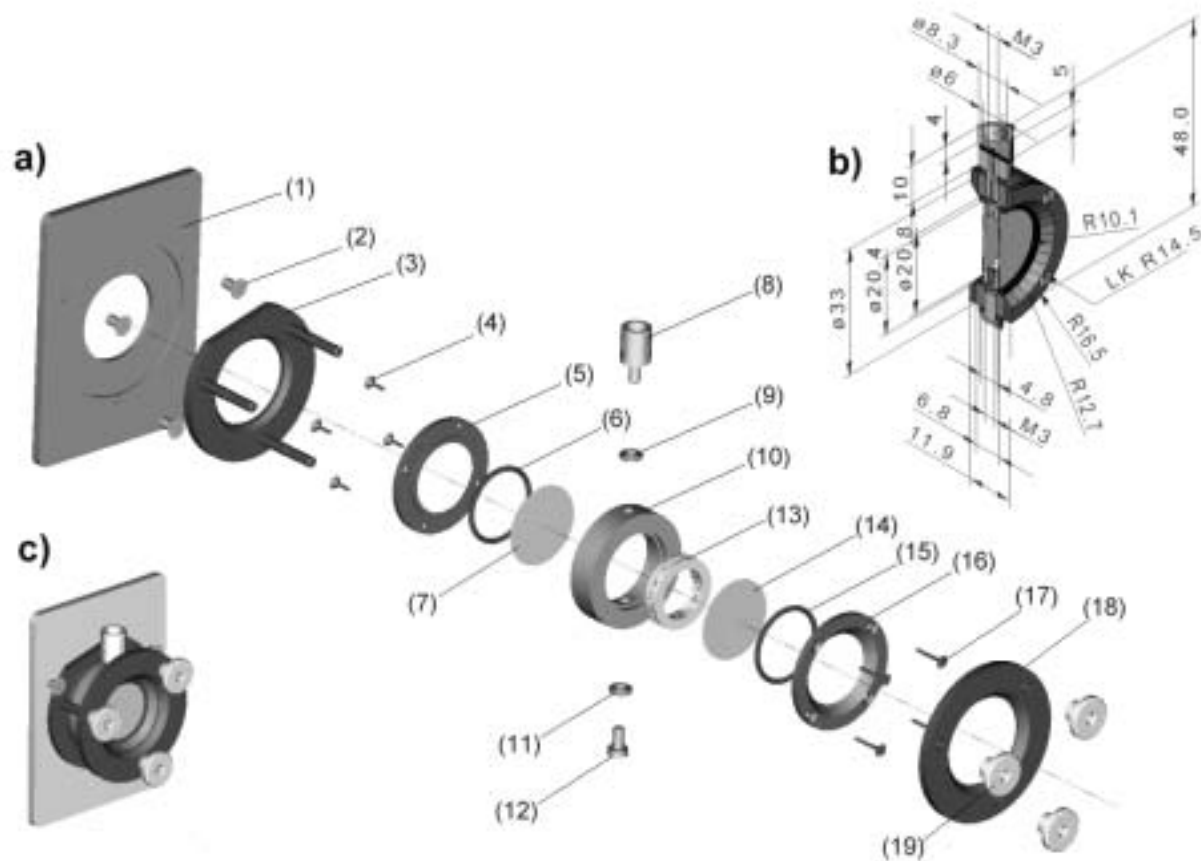


Abbildung 7.51: Aufbau des Experimentes am Messplatz X1.1 des HASYLAB am DESY in Hamburg.



- |  |   |
|--|---|
| (1, 9) Zylinderschraube mit Innensechskant - DIN EN ISO 4762 - M6 x 65 -10.9 | (6) Probenhalter-Griff - Teflon               |
| (2, 12) Hochtemperaturofen (zweigeteilt) - Messing                           | (7) Temperatur-Sensor-Führungshülse - Messing |
| (3, 11) Heizpatrone - 200 W  | (8) Probenhalter-Scheiben - Cr-Ni-Stahl       |
| (4) Feststoffprobe   | (10) X95-Profil - Halterung                   |
| (5) Probenhalter-Flansch - Messing   |   |

Abbildung 7.52: Explosionszeichnung der Probenhalterung (a) und Halbschnitt des Hochtemperaturofens mit Probenhalterung (b).



- |  |  |
|--|--|
| (1) X-95-Profil-Halterung - Messing                | (8) Überdruckventil - Teflon                     |
| (2) Senkschraube ISO 10642 - M3 x 6 -8.8           | (9, 11) Gummi-Dichtungsring - R 2.90 x 1.78      |
| (3) Flansch-Aufsatz - Messing                      | (10) Probenkammerring -Teflon                    |
| (4, 17) Senkschraube DIN EN ISO 2009 - M2 x 6 -5.8 | (12) Zylinderschraube ISO 1207 - M3 x 6 - Teflon |
| (5, 16) Spannring - Cr-Ni-Stahl                    | (13) Probenkranz mit Fixierschrauben - Teflon    |
| (6, 15) Gummi-Dichtungsring - R 10.0 x 1.5         | (18) Spannflansch - Messing                      |
| (7, 14) Kapton-Folie - R 10                        | (19) Rändelmutter DIN 466 - M3 - Messing         |

Abbildung 7.53: Explosionszeichnung (a) und Ganzansicht (c) des Küvetten-Systems und Halbschnitt der Flüssigkuvette (b).

# Dateneingabe im *Programm EXRD2000*

EXRD2000 (16.03.1999), (c) M. Seiler	
Institut fuer Physikalische Chemie, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart-Vaihingen	
winxas-format (1) or exrd-format (0) :	1.
read code (1-3) number of files :	2.
fit-flag (1,2,3=x1/x2; 0=normal) :	3.
fit-area (max=600 eV) fit-flag=1 :	4.
fit-area auto (til absmax)fit-flag=2 :	5.
fit-range (start,end)[eV] fit-flag=3 :	6.
Data Nr.1 (standard1)	
Path and name of experimental file : ../hamburg/oxst/rh2.xas	7.
Path of data files : ../hamburg/oxst/	8.
Name of data file without extension : rh2	9.
Flag of data format (0-11) :	10.
Data format 3 (time/offset/dspace) : 10 333.6 616.2 1.63751	11.
Columns code (I0/I1), exp. code (0-1) : 4 5 0	12.
Relation of Keithley-adjustment : 001.00	13.
Calibration energy : 23220.0	14.
Data Nr.2 (standard2)	
Path and name of experimental file : ../hamburg/oxst/rh4.xas	15.
Path of data files : ../hamburg/oxst/	16.
Name of data file without extension : rh4	
Flag of data format (0-11) :	
Data format 3 (time/offset/dspace) : 10 333.6 616.2 1.63751	
Columns code (I0/I1), exp. code (0-1) : 4 5 0	
Relation of Keithley-adjustment : 001.00	
Calibration energy : 23220.0	
Data Nr.3 (unknown)	
Path and name of experimental file : ../hamburg/oxst/rhmodsubsty.xas	17.
Path of data files : ../hamburg/oxst/	
Name of data file without extension : rhmodsubsty	
Flag of data format (0-11) :	
Data format 3 (time/offset/dspace) : 10 333.6 616.2 1.63751	
Columns code (I0/I1), exp. code (0-1) : 4 5 0	
Relation of Keithley-adjustment : 001.00	
Calibration energy : 23220.0	

Abbildung 7.54: Steuerdatei *EXRD.STE* des Programmes *EXRD2000* (01.02.2002).

1. Neu hinzugekommen ist die Möglichkeit, direkt WINXAS-Spektren Daten einzulesen. Hierzu setzt man den flag-Schalter auf 1. Es können auch weiterhin exrd-Daten Formate eingelesen werden (flag =0).
2. Anzahl der einzulesenden Daten-Files. Es können maximal drei Daten-Files gleichzeitig eingelesen werden, was im Falle der Oxidationsstufenbestimmung auch erforderlich ist.
3. Wenn das Flag auf eins, zwei oder drei gesetzt ist, wird die Art des Fit-Bereiches (*fit-area*, *fit-area auto* und *fit-range*), in dem die Oxidationsstufenbestimmung durchgeführt wird, festgelegt und Daten-Files umgewandelt sowie die Oxidationsstufenbestimmung nach zwei Methoden L-ORA und GAUSS durchgeführt. Wenn nun das Flag auf null gesetzt wird, werden ausschließlich nur Daten-Files eingelesen und umgewandelt.
4. Fit-Bereich in [eV], für das *fitflag* = 1. Jeweils die Hälfte des hier angegebenen Bereiches wird vom Energiewert der Kantenlage entweder abgezogen (Start-Wert) oder hinzuaddiert(End-Wert).
5. Fit-Bereich in [eV], für das *fitflag* = 2. Der Bereich für die Oxidationsstufenbestimmung wird automatisch innerhalb der Ordinaten-Grenzen des Röntgenabsorptionskoeffizienten von 0.2 bis zum Absorptionsmaximum festgelegt. Optimalste Methode, wenn es nicht zu Überschneidungen der drei Daten-Files innerhalb dieses Bereiches kommt (siehe Kapitel 4.4.4 auf Seite 43).
6. Fit-Bereich in [eV], für das *fitflag* = 3. Der Bereich für die Oxidationsstufenbestimmung wird hier für den Anfangs-(start) und den Start-Wert (end) auf der Energie-Skala manuell festgelegt. Optimale Methode, wenn es zu Überschneidungen der Daten-Files innerhalb dieses Bereiches kommt (siehe Kapitel 4.4.4 auf Seite 43).
7. Daten-Files für den ersten *Standard*; vorzugsweise mit der niedrigeren Oxidationsstufe.
8. Absoluter oder relativer Pfad und Dateiname der Messdatei. Maximal 50 Zeichen. Im Beispiel ist der Name der Messdatei „rh2.xas“, unter dem relativem Pfad „../hamburg/oxst/“ *aufgeführt*.
9. Absoluter oder relativer Pfad, unter dem sämtliche Ausgabedateien abgespeichert werden sollen. Maximal 38 Zeichen. Im Beispiel ist ein relativer Pfad angegeben.
10. Name, hier im Beispiel „rh2“, unter dem die Ausgabedateien mit entsprechenden Extensionen abgespeichert werden sollen. Aus Gründen der TOS- und MS-DOS-Kompatibilität dürfen maximal 8 Zeichen verwendet werden.
11. Wie in Klammern erläutert, gibt es elf verschiedene Einleseformate, die durch Eingabe eines Datenformat-Flags, für das jeweilige Daten-Format aktiviert werden.

### I. Einlesen von XY-ASCII-Dateien:

Die Eingabe von null ermöglicht das Einlesen von EXAFS-Spektren, als XY-ASCII-Dateien. Die erste Spalte muss dann die Energie in eV, die zweite den Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  enthalten. Außerdem müssen die jeweiligen XY-ASCII-Dateien mit den entsprechenden Extensionen „DAT“, „COM“ oder „FLU“ [86] versehen werden.

In diesem speziellen Fall kann die Fehlerfunktion nicht mehr berechnet werden, weil die Zählraten der Ionisationskammern nicht bekannt sind.

### II. Einlesen des Hamburg-Datenformats, erzeugt am HASYLAB:

- a.) Meßdateien, die mit dem Programm EXAFSX am HASYLAB vor dem 1.6.1989 erzeugt wurden [86], für das *Datenformat-Flag* = 1.
- b.) Dateien späteren Datums [86], für das *Datenformat-Flag* = 2.
- c.) EXAFS-Dateien vom Mai 1998, für das *Datenformat-Flag* = 3.
- d.) EXAFS-Dateien vom September 1998, für das *Datenformat-Flag* = 4.
- e.) EXAFS-Dateien vom Dezember 1998, für das *Datenformat-Flag* = 5.
- f.) EXAFS-Dateien, gemessen am Messplatz A1, für das *Datenformat-Flag* = 6.

### III. Einlesen des Daresbury-Datenformats, erzeugt am SRS:

Für das *Datenformat-Flag* = 7.

### IV. Einlesen des Stanford-Datenformats, erzeugt am SSRL:

Messdateien die im Januar 1999 aufgenommen wurden, für das *Datenformat-Flag* = 8.

### V. Einlesen des Grenoble-Datenformats, erzeugt am ESRF:

Messdateien die im April 1999 an der *Beamline 29* aufgenommen wurden, für das *Datenformat-Flag* = 9.

12. Der Wert 10 entspricht der Dunkelstrommesszeit, pro Messpunkt(hier 10 s). Die Werte 333.6 und 616.2 stehen jeweils für die Dunkelstromkorrekturen (Offsets) für  $I_0(E)$  und  $I_1(E)$ . Der Wert 3.13650 steht für den Netzebenenabstand des Monochromatorkristalls, hier für Si(111) in Å.
13. Spaltenschlüssel und Messart:  
Die ersten beiden Zahlenwerte (4 5) im Beispiel legen fest, daß  $I_0(E)$  in Spalte 4 und  $I_1(E)$  in Spalte 5 der Messdatei steht. Der nachfolgende Zahlenwert (0) steht für eine Transmissionsmessung, wobei im Falle einer Fluoreszenzmessung hier eine eins eingegeben werden muss.
14. Verhältnis der *Keithley*-Verstärkungen für die Ionisationskammern (Daten aus dem Mes-

Monochromatorkristall	Netzebenenabstand [Å]
Si111	3.13650
Si220	1.92015
Si311	1.63751
Si422	1.10860
Ge111	3.26652
Ge311	1.70589

**Abbildung 7.55:** Zusammenstellung einiger Netzebenenabstände für die entsprechenden Monochromatorkristalle.

sprotokoll).

15. Unter Kalibrierungsenergie wird der literaturbekannte Energiewert der Absorptionskante, an welcher gemessen wurde, eingegeben. Im Beispiel der der K-Absorptionskante von Radium mit 23220.0 eV.
16. Daten-Files für den zweiten *Standard*; vorzugsweise mit der größeren Oxidationsstufe.
17. Daten-Files, für das die Oxidationsstufenbestimmung durchgeführt werden soll.

## Definition des FIT-Bereiches im Programm EXRD2000

Das Unterprogramm *XYFIT* führt die Berechnungen zur Festlegung des *FIT-Bereiches* durch. Hierzu werden folgende Möglichkeiten angeboten:

1. Entwicklung eines *FIT-Bereiches* um  $E_0$  [fit-flag = 1]:  
 Jeweils die Hälfte des in der Steuerdatei angegebenen Bereiches wird vom Energiewert der Kantenlage abgezogen (Start-Wert) und hinzuaddiert (End-Wert). Diese Methode erweist sich dann als sinnvoll, wenn man sich nicht sicher ist, ob es zu Überschneidungen der drei relevanten Spektren innerhalb des *FIT-Bereiches* kommt. Dann sollte man allerdings den *FIT-Bereich* sehr klein wählen (z.B. 5 eV).
2. Automatische Festlegung des *FIT-Bereiches* [fit-flag = 2]:  
 Der Bereich für die Oxidationsstufenbestimmung wird automatisch innerhalb der Ordinaten-Grenzen des Röntgenabsorptionskoeffizienten von 0.2 bis zum Absorptionsmaximum festgelegt. Das Absorptionsmaximum wird durch das Unterprogramm *ABSMAX* bestimmt. Der Anfangswert von 0.2 wurde deshalb gewählt, da es unterhalb dieses Wertes zu Unstetigkeiten des Röntgenabsorptionskoeffizienten kommen kann und dieser Grenzwert sich für die nachfolgenden Auswertungen als sinnvoll

erwiesen hat. Die Obergrenze des *FIT-Bereiches* wird durch das Absorptionsmaximum festgelegt, da es unmittelbar danach zu Überschneidungen der Spektren kommen kann. Die Methode ist am besten geeignet, wenn keine Überschneidungen der Spektren innerhalb des automatisch festgelegten *FIT-Bereiches* auftreten.

3. Festlegung eines *variablen FIT-Bereiches* [fit-flag = 3]:

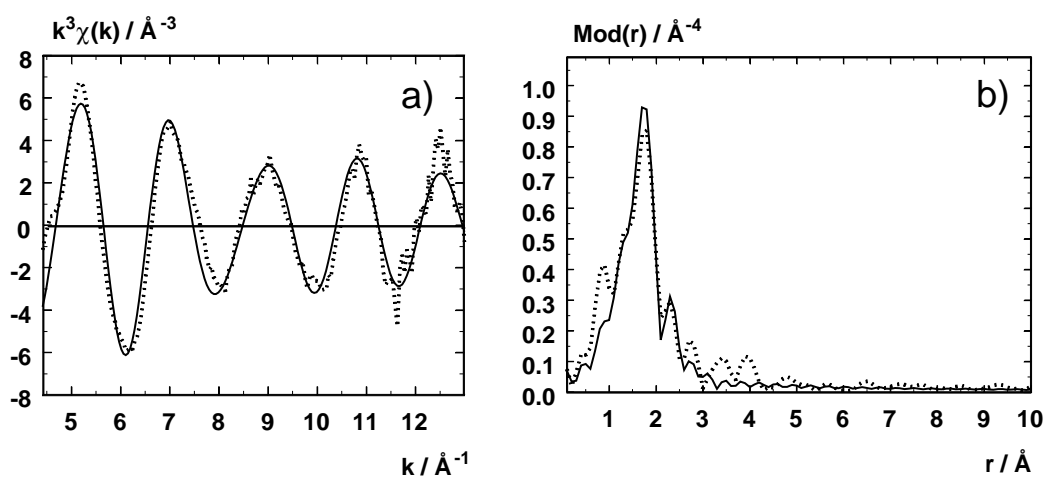
Der Bereich für die Oxidationsstufenbestimmung wird hier für den Anfangs-(start) und den Start-Wert (end) auf der Energie-Skala manuell festgelegt. Optimale Methode, wenn es zu Überschneidungen der Spektren kommt (siehe Abbildung 4.2 auf Seite 44). Der Bereich, wo die Überschneidungen der Spektren auftreten, läßt sich dadurch ausgrenzen.



# Anhang B

## EXAFS-Ergebnisse: Substrat-Koordination

Homogene Substrat-Koordination nach 0.5 h:



**Abbildung 7.56:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.40 - 12.70 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $28.86 \text{ eV}$ .

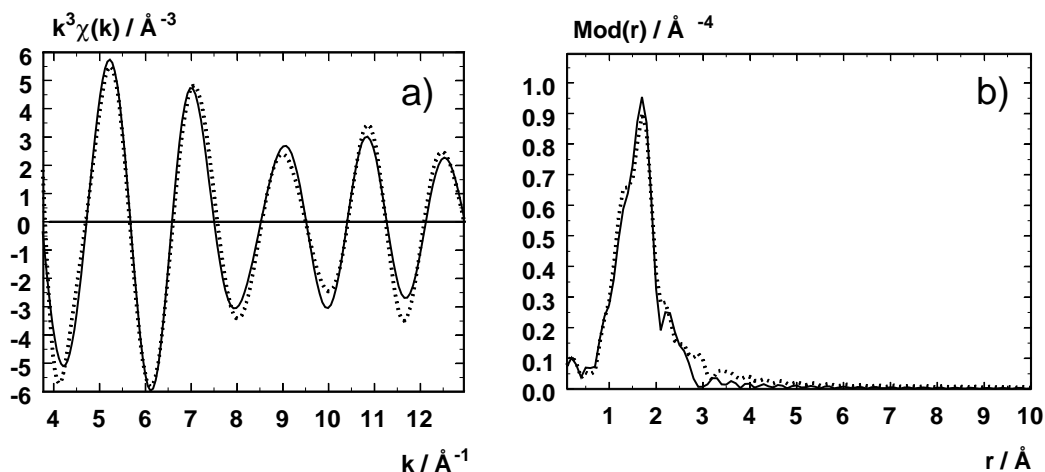


Abbildung 7.57: Im Bereich 1- 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.70 - 13.00 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 20.40 eV.

#### Homogene Substrat-Koordination nach 1.0 h:

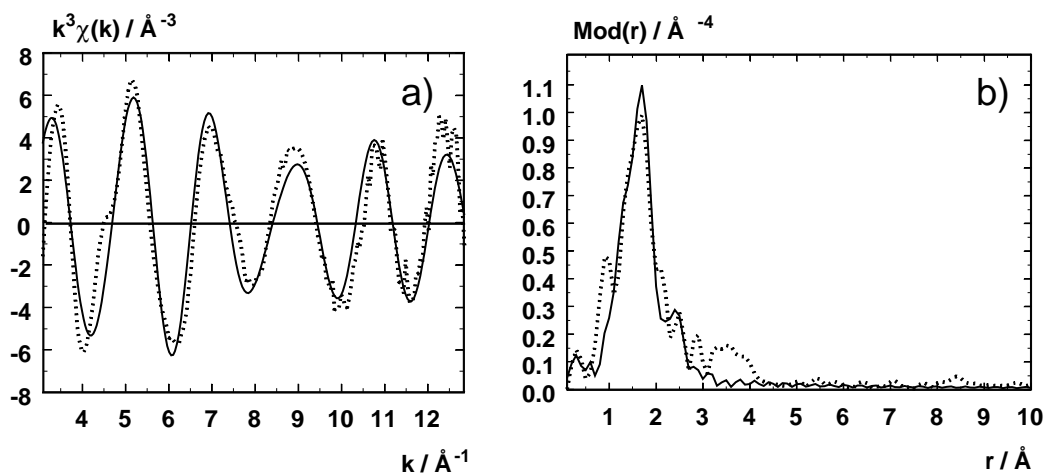


Abbildung 7.58: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 2.92 - 12.85 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.66 eV.

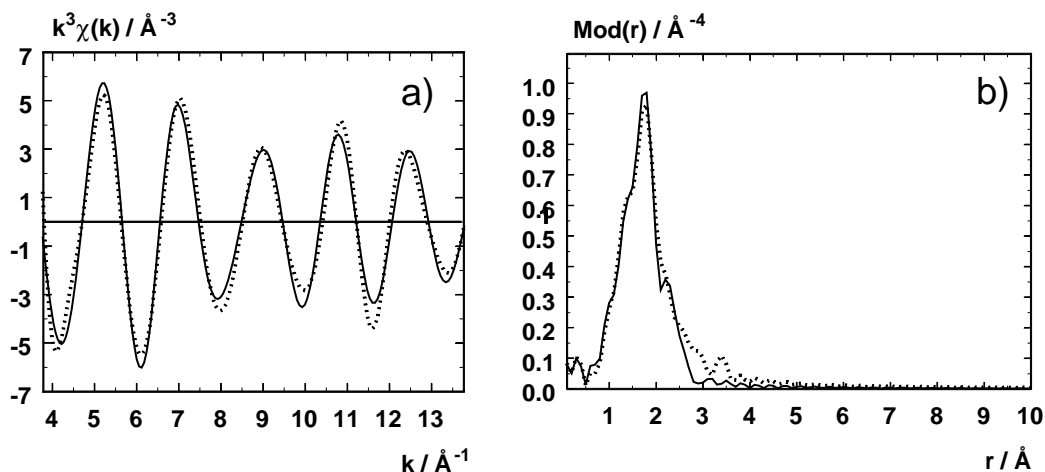


Abbildung 7.59: Im Bereich 1- 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.80 - 13.80 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.70 eV.

#### Homogene Substrat-Koordination nach 1.5 h:

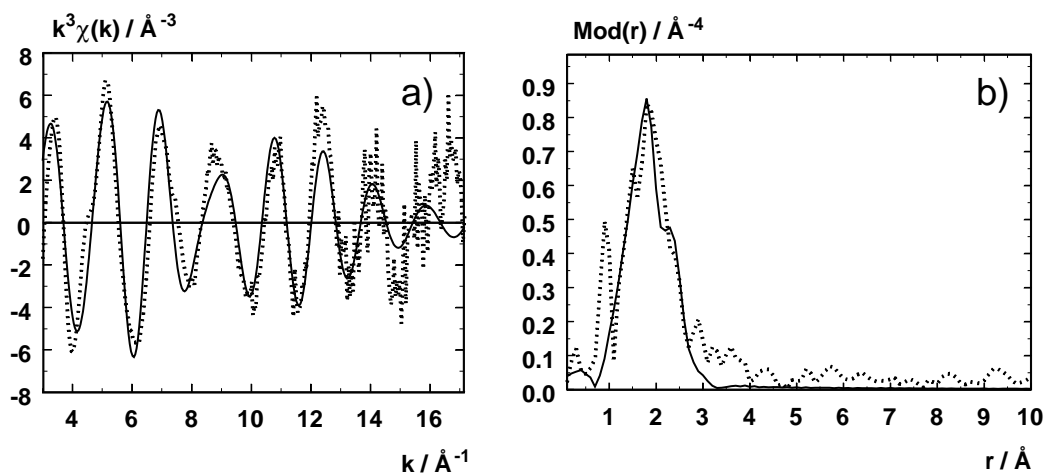


Abbildung 7.60: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.04 - 17.2 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 26.77 eV.

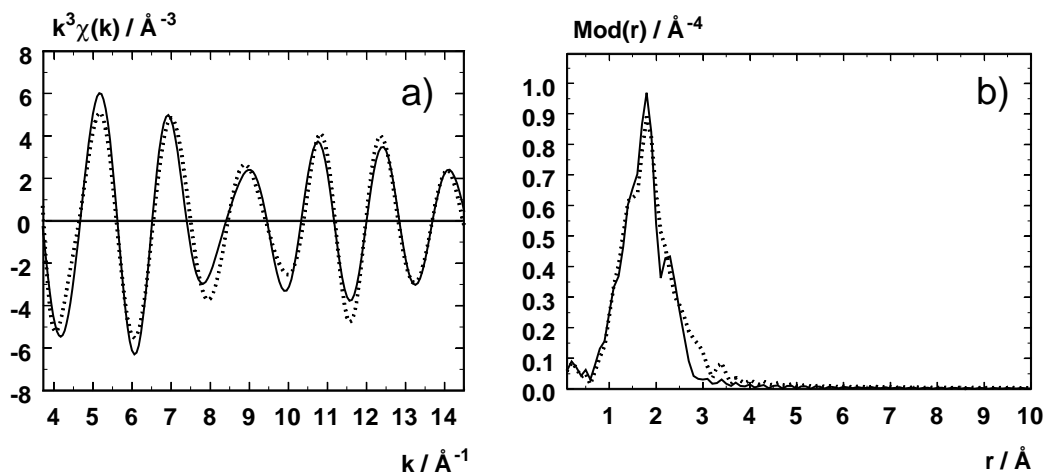


Abbildung 7.61: Im Bereich 1- 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.65 - 14.55 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 27.90 eV.

#### Homogene Substrat-Koordination nach 2.0 h:

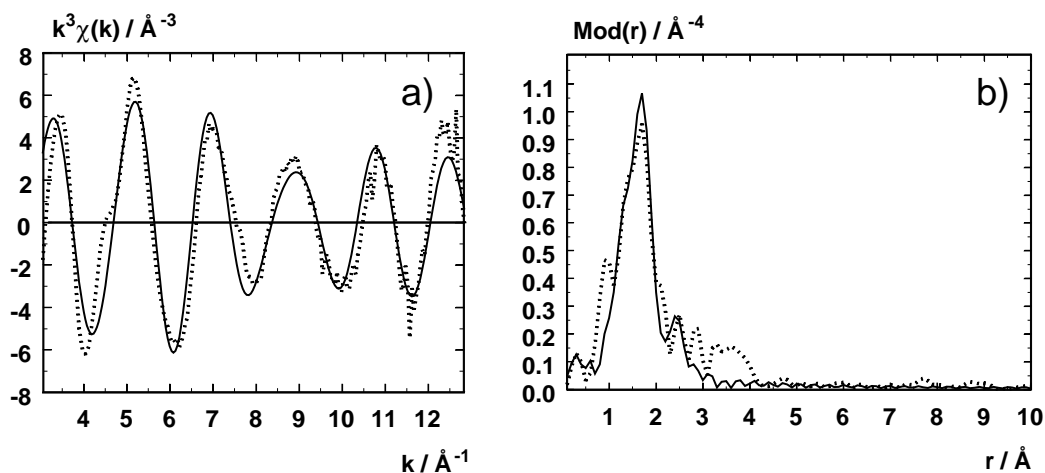


Abbildung 7.62: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.07 - 12.88 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 27.80 eV.

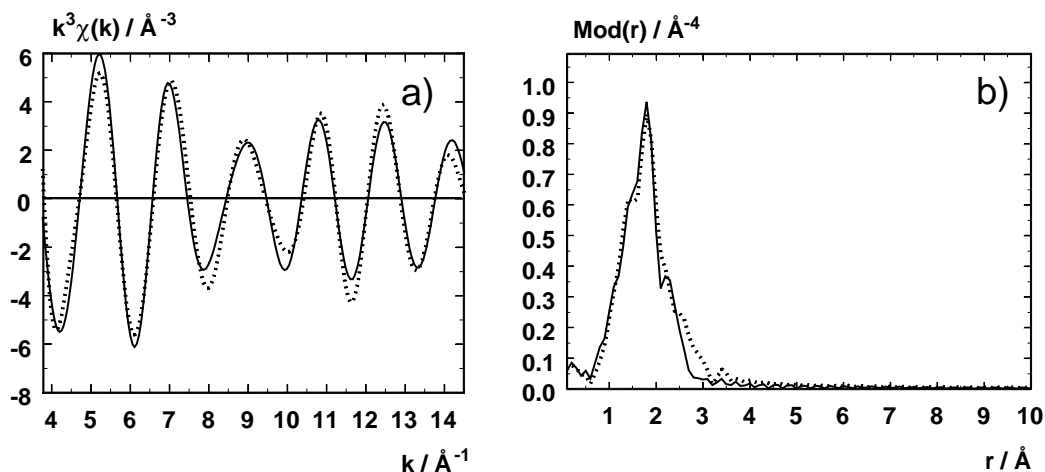


Abbildung 7.63: Im Bereich 1- 3  $\text{\AA}$  fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.75 - 14.50  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 29.87 eV.

#### Homogene Substrat-Koordination nach 2.5 h:

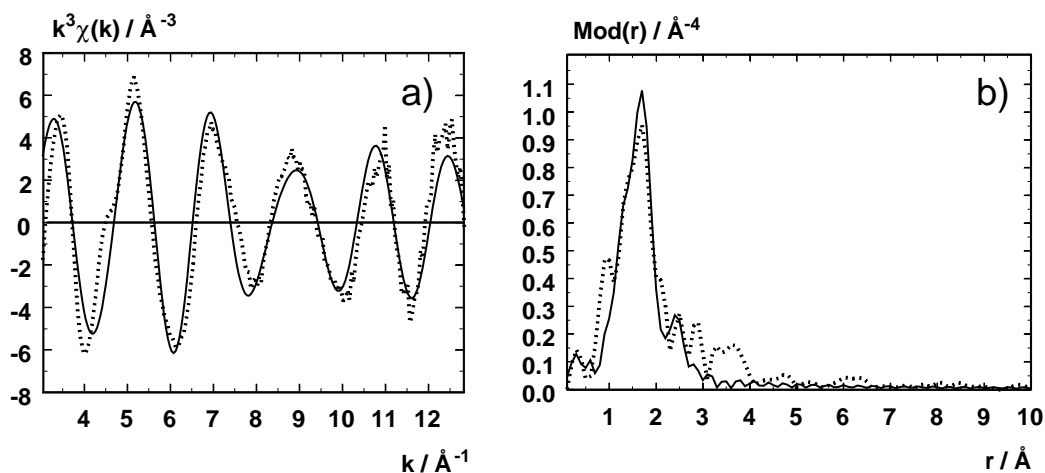


Abbildung 7.64: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.04 - 12.87  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 27.55 eV.

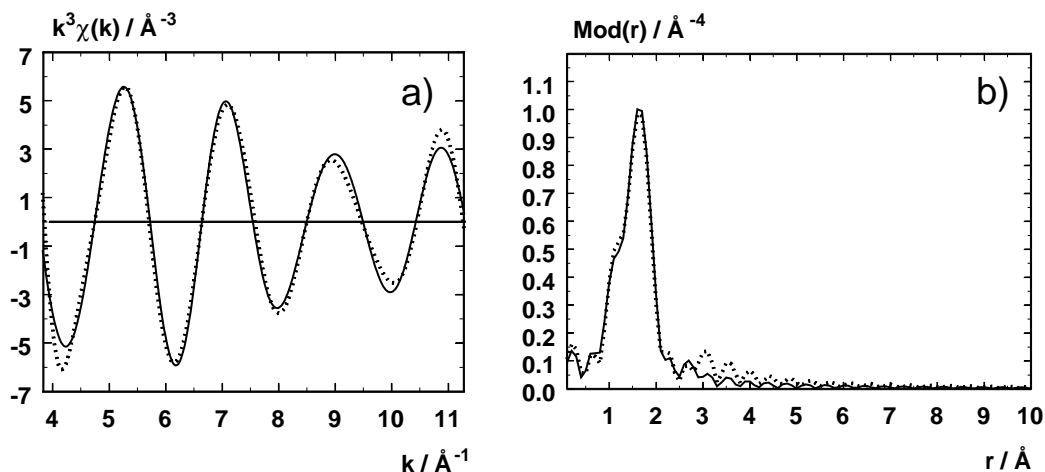


Abbildung 7.65: Im Bereich 1- 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **homogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 1** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.82 - 11.30 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 29.00 eV.

#### Immobilisierte heterogene Substrat-Koordination nach 0.5 h:

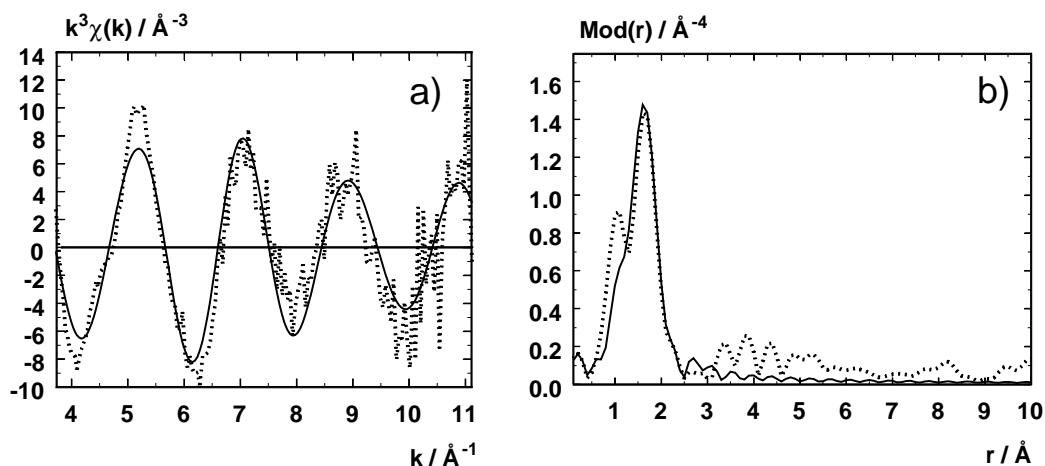
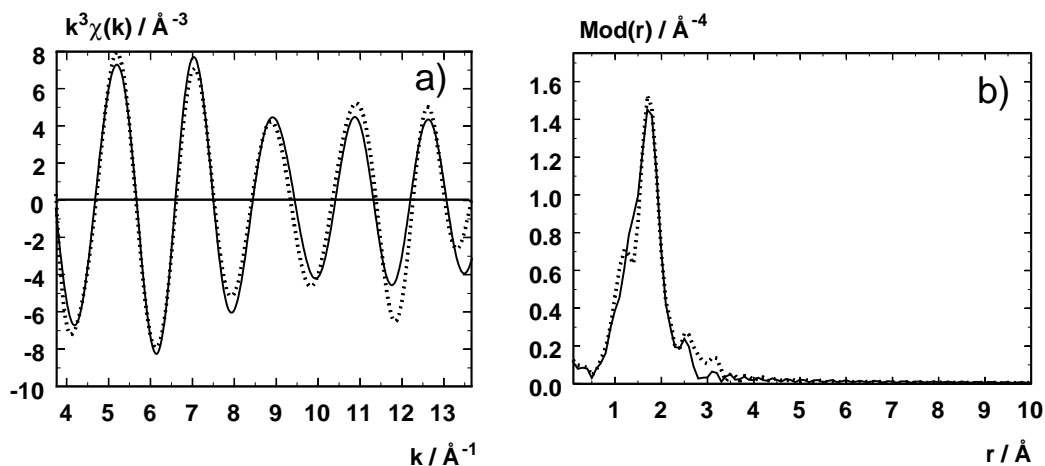
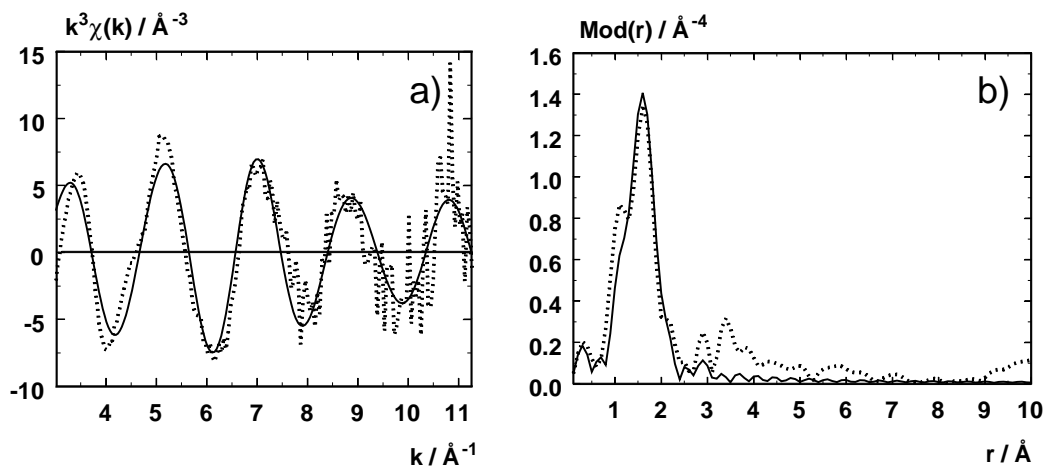


Abbildung 7.66: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.70 - 11.10 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 30.00 eV.

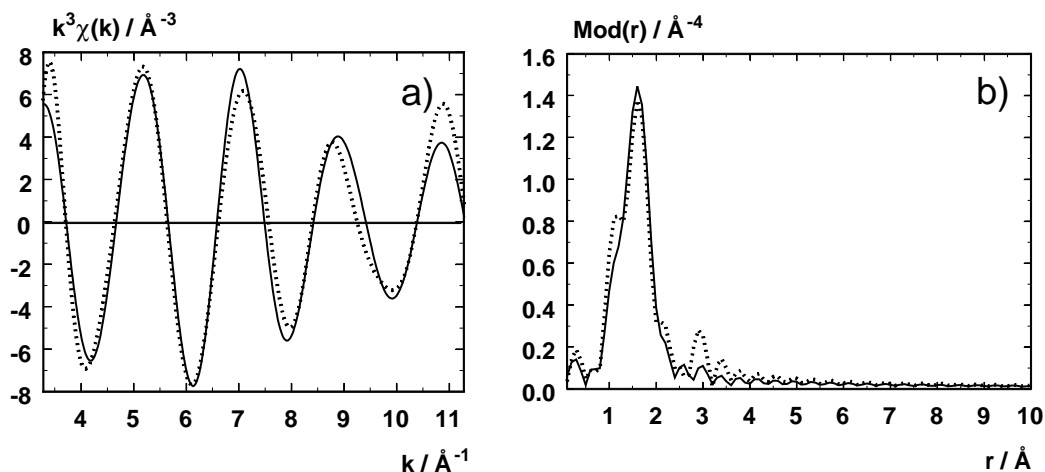


**Abbildung 7.67:** Im Bereich 1 - 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.79 - 13.7 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.10 eV.

**Immobilisierte heterogene Substrat-Koordination nach 1.5 h:**

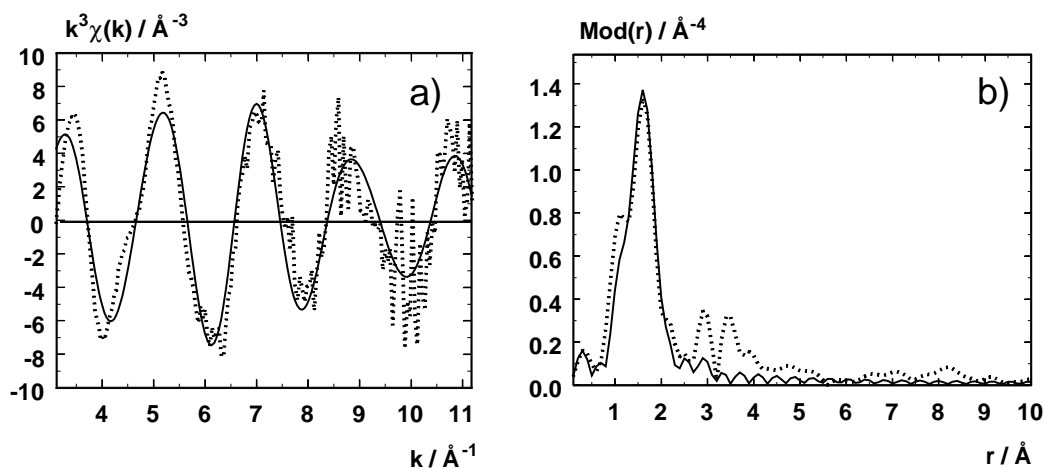


**Abbildung 7.68:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.17 - 11.35 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 26.95 eV.



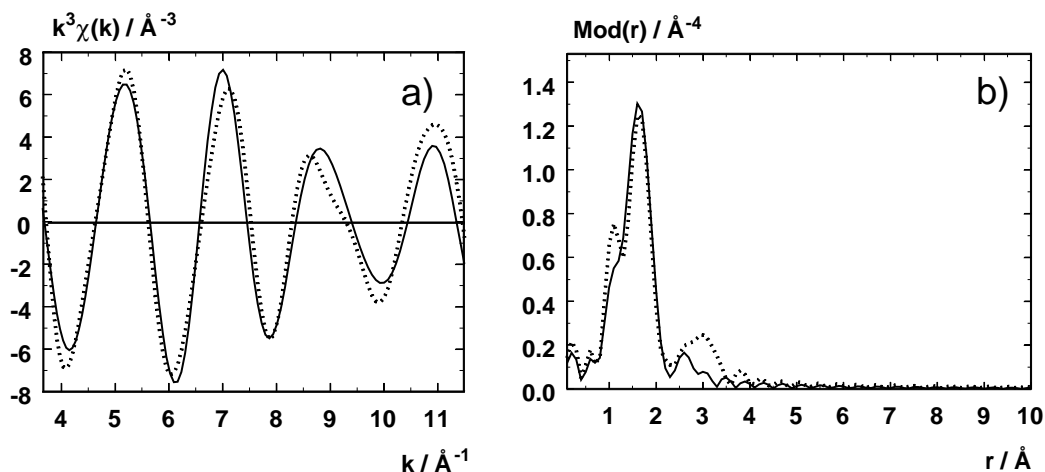
**Abbildung 7.69:** Im Bereich 1 - 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.3 - 11.40 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.00 eV.

#### Immobilisierte heterogene Substrat-Koordination nach 2.0 h:



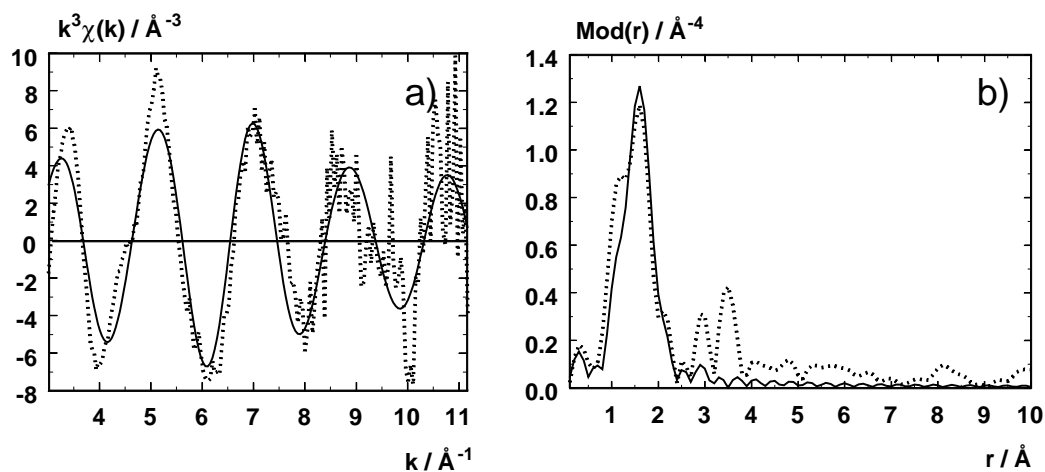
**Abbildung 7.70:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.20 - 11.25 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.00 eV.



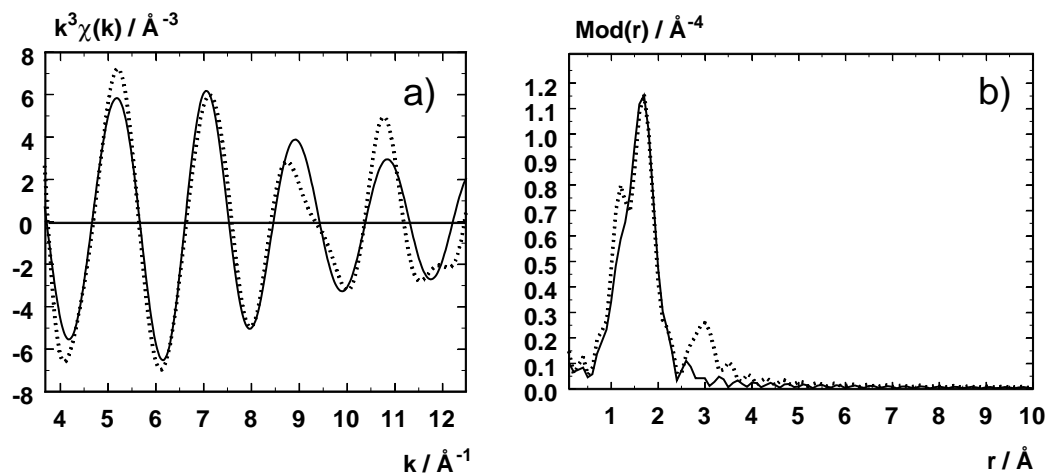


**Abbildung 7.71:** Im Bereich 1 - 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.65 - 11.50 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.00 eV.

#### Immobilisierte heterogene Substrat-Koordination nach 2.5 h:



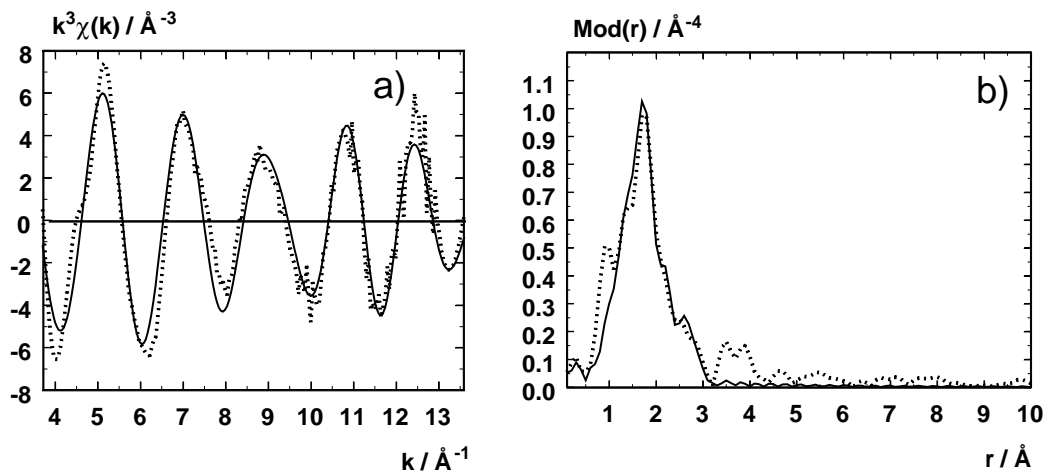
**Abbildung 7.72:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der **immobilisierten heterogenen Substratkoordination** an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.04 - 11.02 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 26.93 eV.



**Abbildung 7.73:** Im Bereich 1 - 3 Å fourierfilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) der immobilisierten heterogenen Substratkoordination an Katalysator **Kat 2** in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.51 -12.52 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 28.00 eV.

# EXAFS-Ergebnisse: Homogene und immobilisierte heterogene Katalyse

Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 0.5 h:



**Abbildung 7.74:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh$ - $K$ - $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.30 - 13.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.32 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 1.0 h:

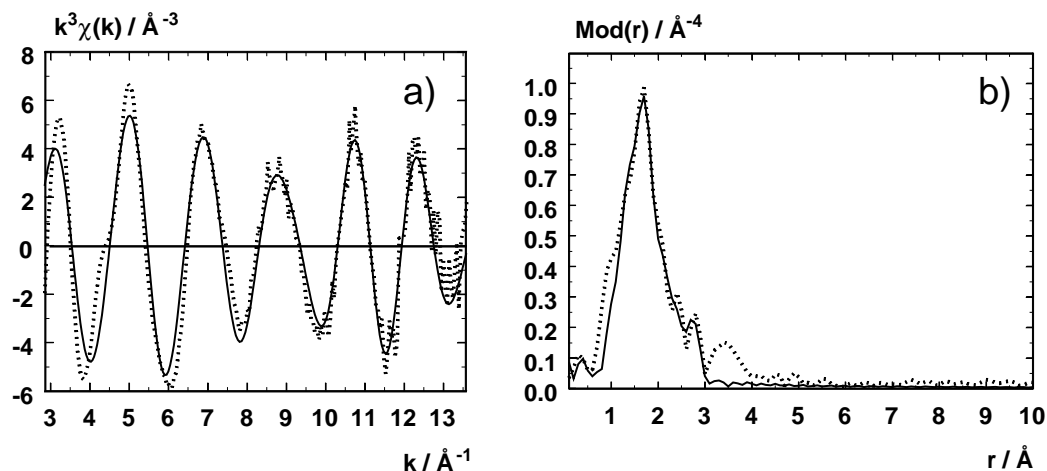


Abbildung 7.75: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.10 - 13.64 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.94 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 1.5 h:

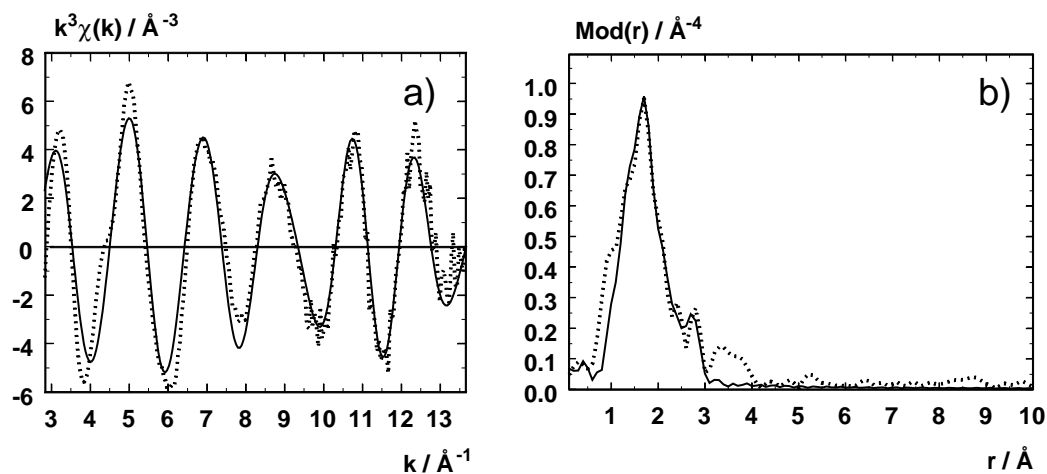


Abbildung 7.76: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.80 - 13.72 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.94 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 2.0 h:

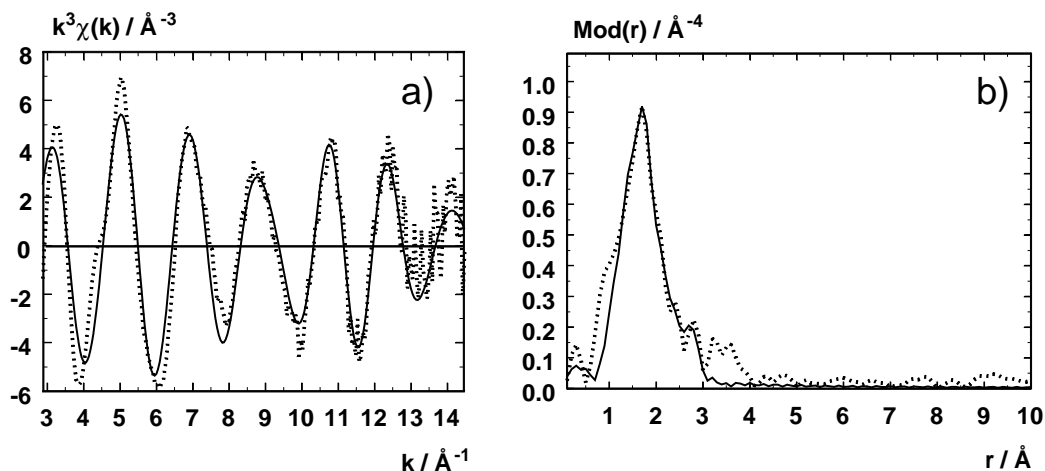


Abbildung 7.77: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.81 - 14.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.70 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 2.5 h:

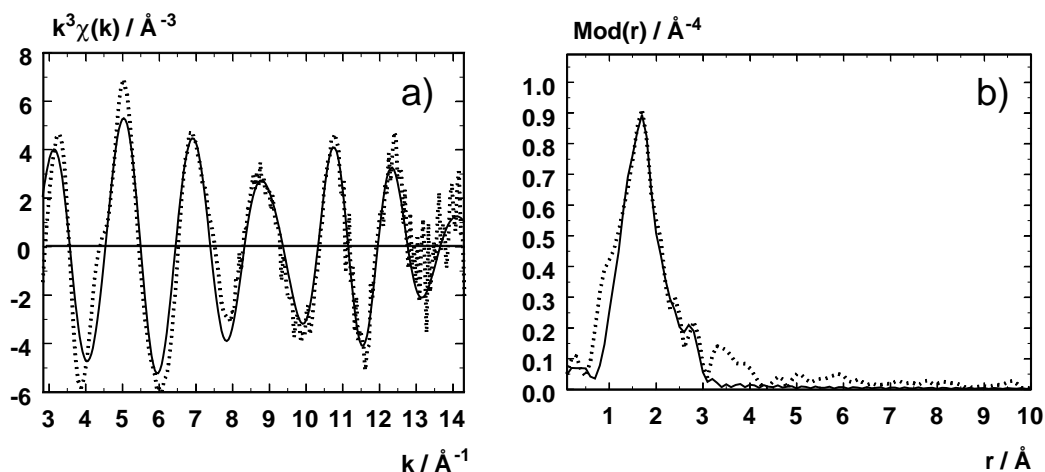


Abbildung 7.78: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.89 - 14.35 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.00 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 3.0 h:

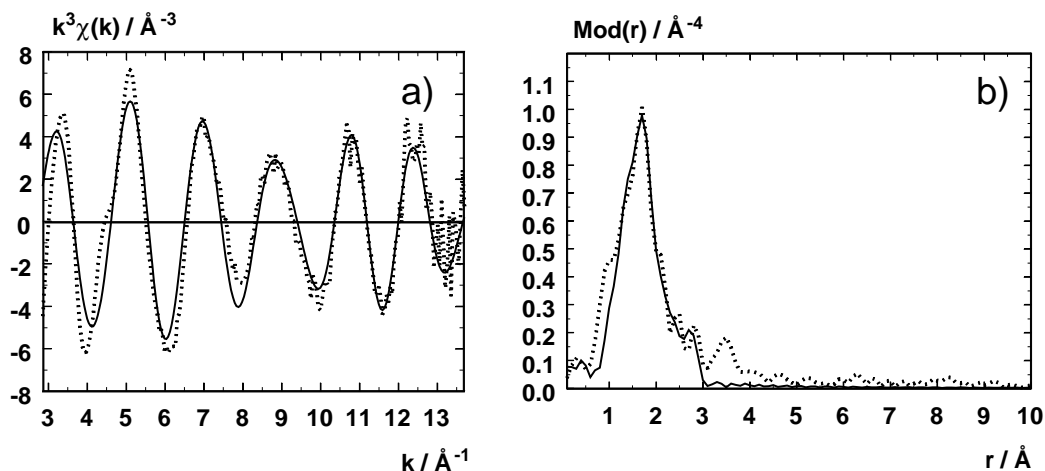


Abbildung 7.79: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 13.70 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.50 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 3.5 h:

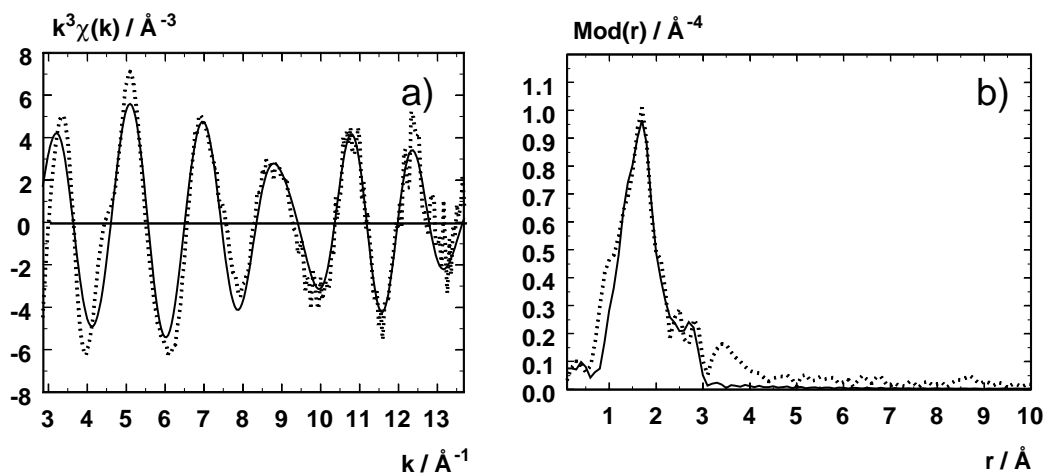


Abbildung 7.80: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 13.70 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.50 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 4.0 h:

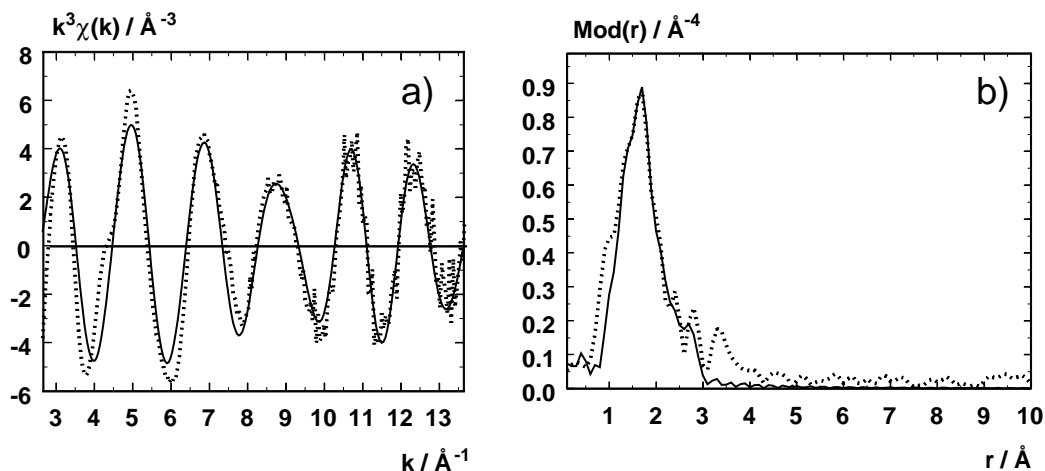


Abbildung 7.81: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 13.70 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $21.27 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 4.5 h:

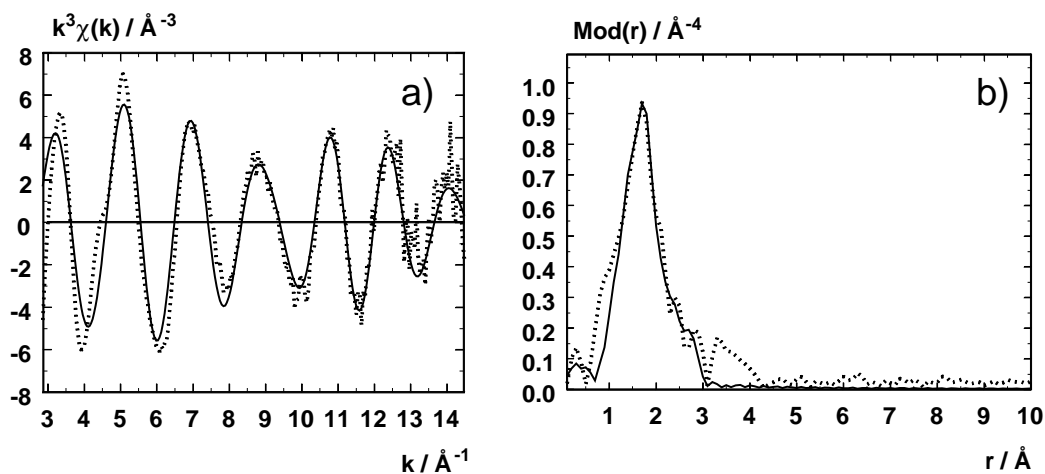


Abbildung 7.82: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 14.50 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.51 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 5.0 h:

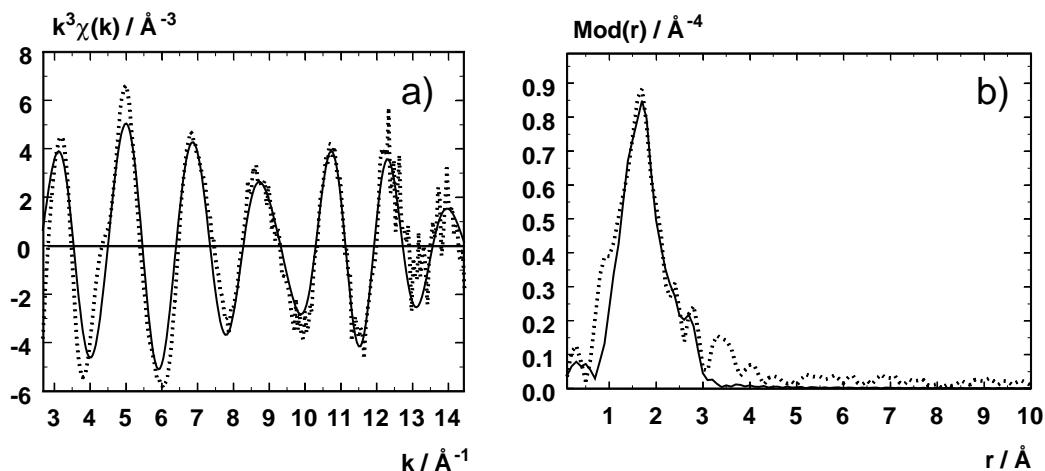


Abbildung 7.83: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 14.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.50 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 5.5 h:

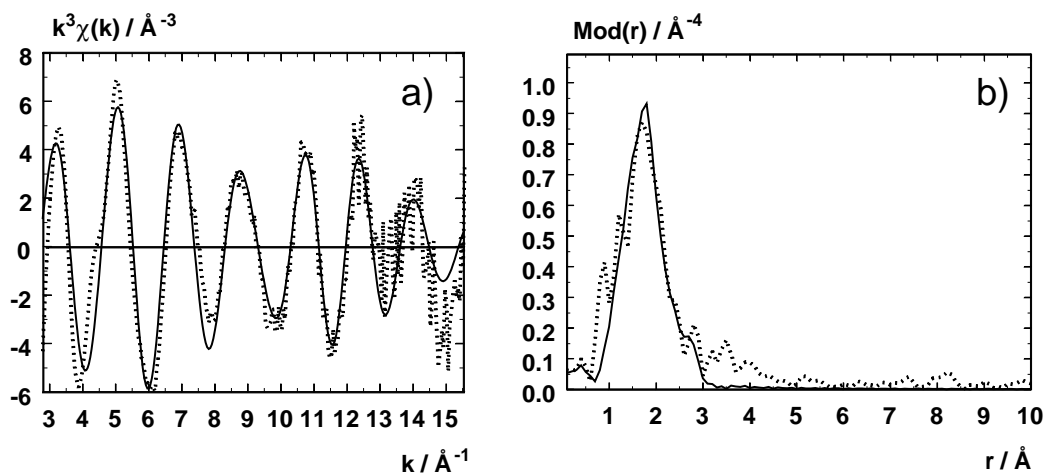


Abbildung 7.84: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 15.60 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.51 \text{ eV}$ .



### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 6.0 h:

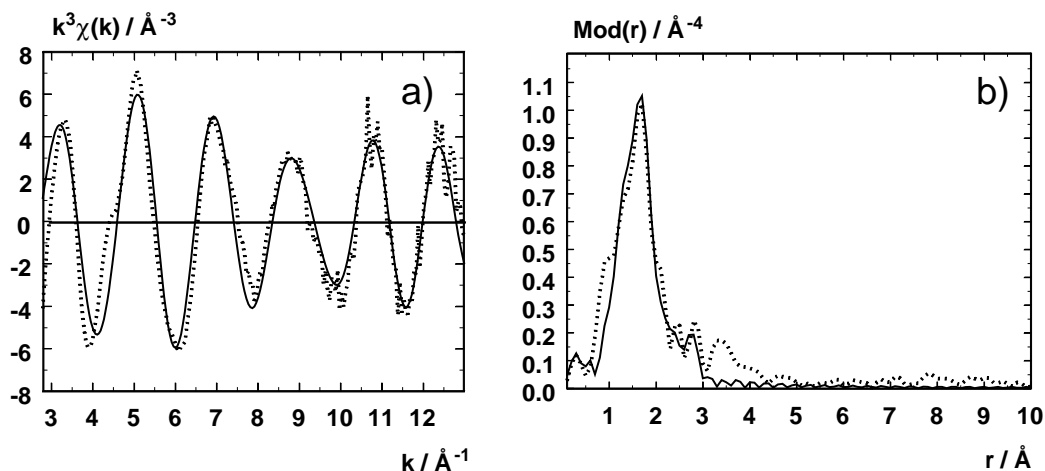


Abbildung 7.85: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.78 - 13.00 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.09 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 6.5 h:

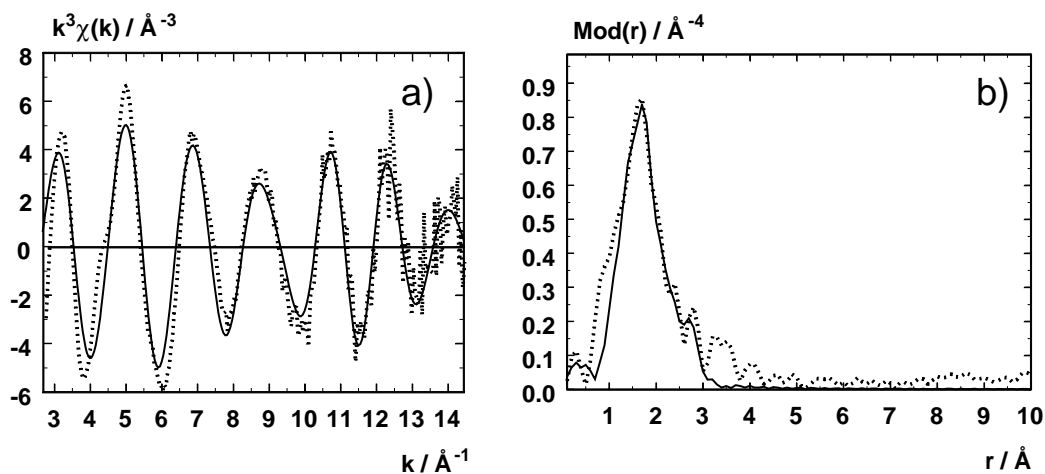


Abbildung 7.86: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.78 - 14.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $21.67 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 7.0 h:

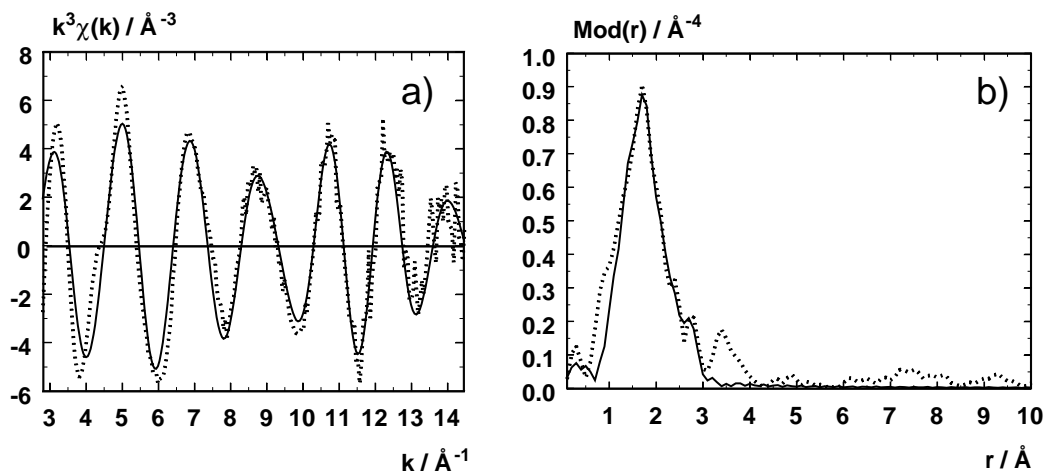


Abbildung 7.87: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.70 - 14.47 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.41 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 7.5 h:

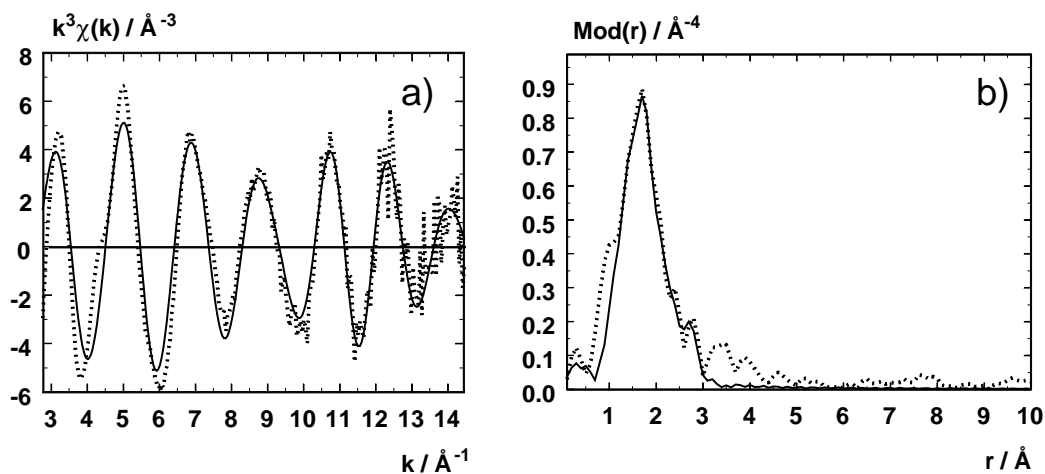


Abbildung 7.88: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.78 - 14.49 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.65 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 8.0 h:

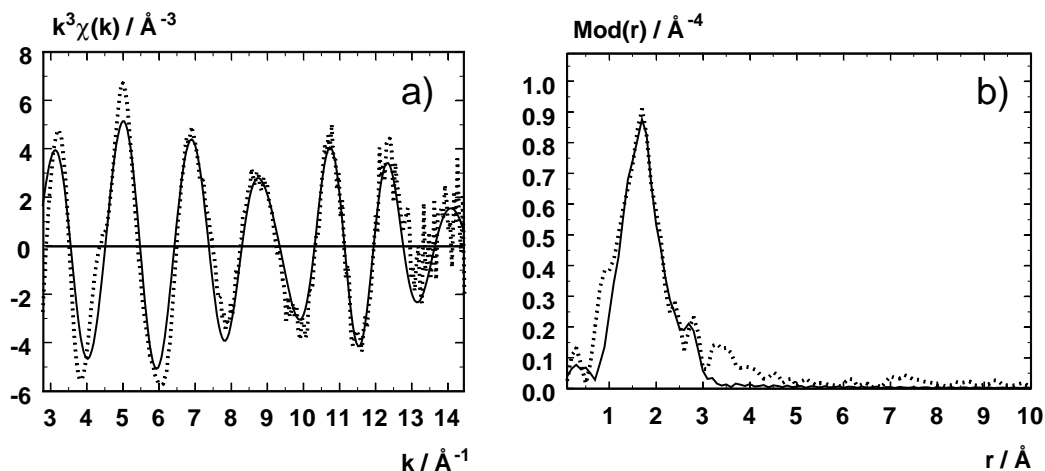


Abbildung 7.89: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.76 - 14.50 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.96 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 8.5 h:

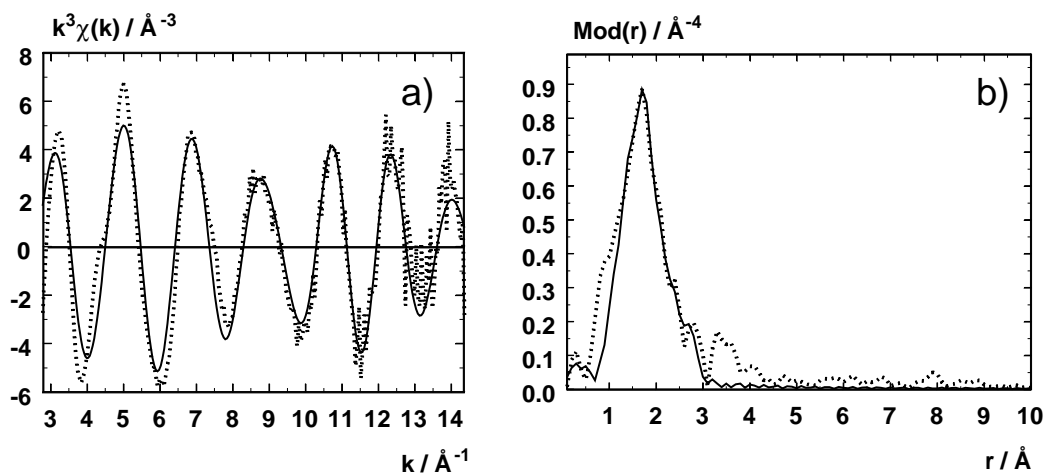


Abbildung 7.90: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.76 - 14.37 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.96 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 9.0 h:

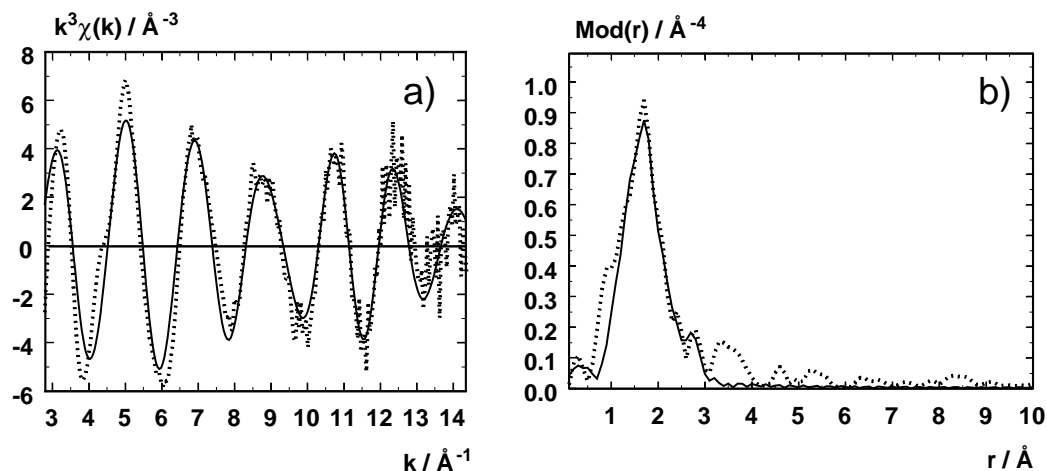


Abbildung 7.91: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.76 - 14.37 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $23.13 \text{ eV}$ .

### Homogene Katalyse mit Katalysator Kat 1 nach 9.5 h:

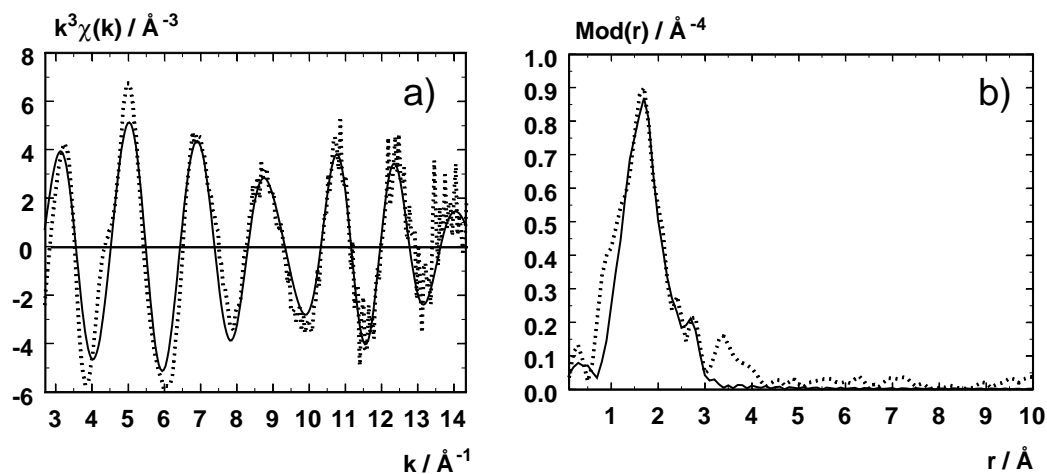
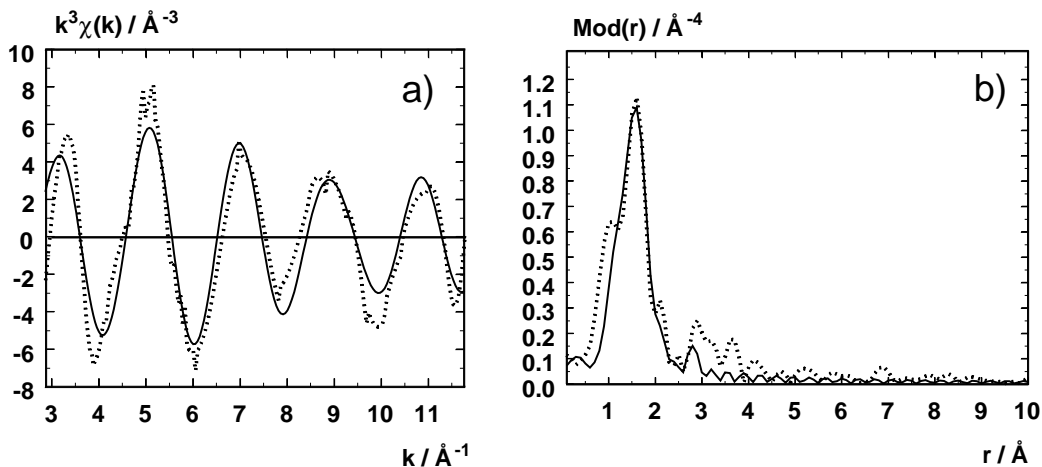
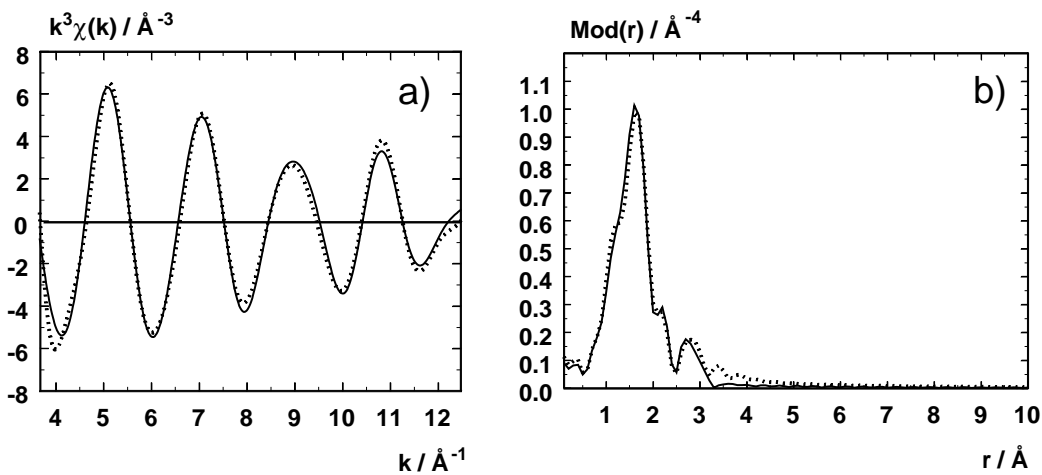


Abbildung 7.92: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh- $K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **homogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.76 - 14.37 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $21.29 \text{ eV}$ .

Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 0.5 h:

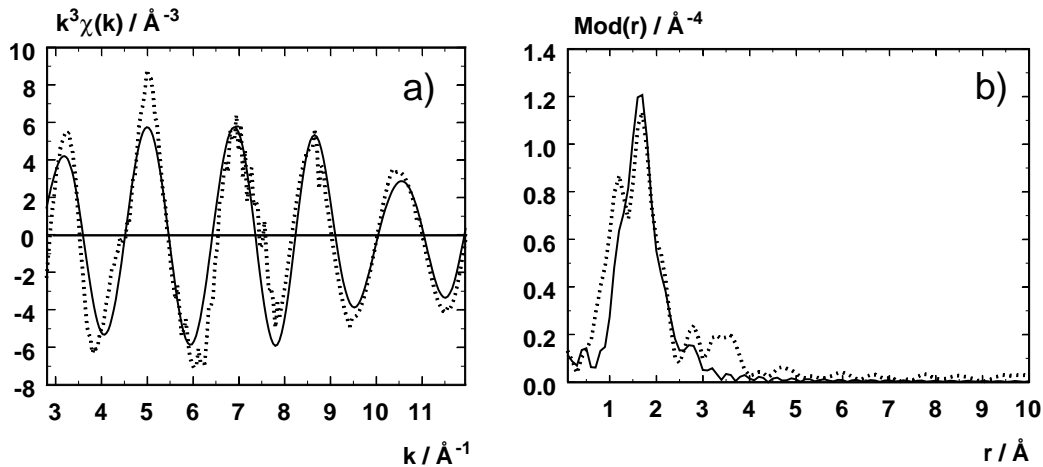


**Abbildung 7.93:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.05 - 11.85 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $21.96 \text{ eV}$ .

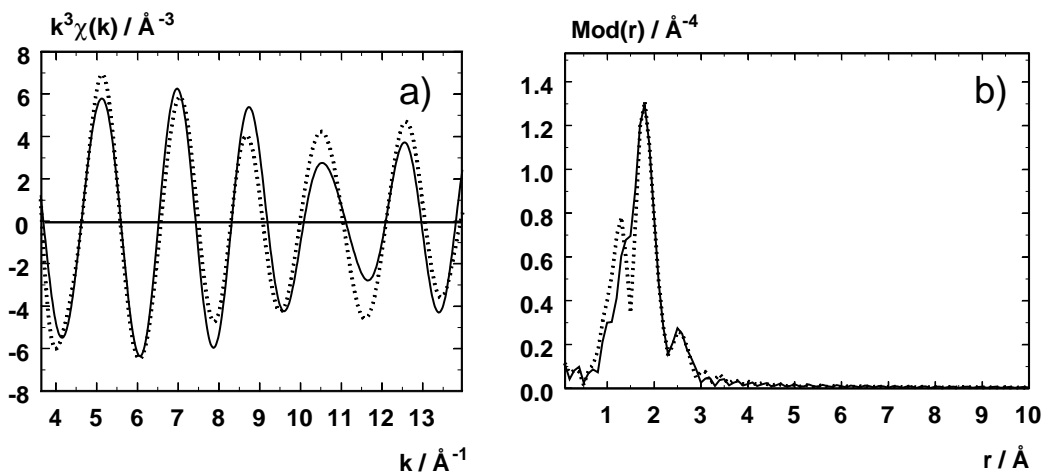


**Abbildung 7.94:** Im Bereich  $1 - 3 \text{ Å}$  fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.61 - 12.50 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.58 \text{ eV}$ .

Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 1.0 h:



**Abbildung 7.95:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.15 - 12.05 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $22.86 \text{ eV}$ .



**Abbildung 7.96:** Im Bereich  $1 - 3 \text{\AA}$  fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.50 - 13.94 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $25.98 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 1.5 h:

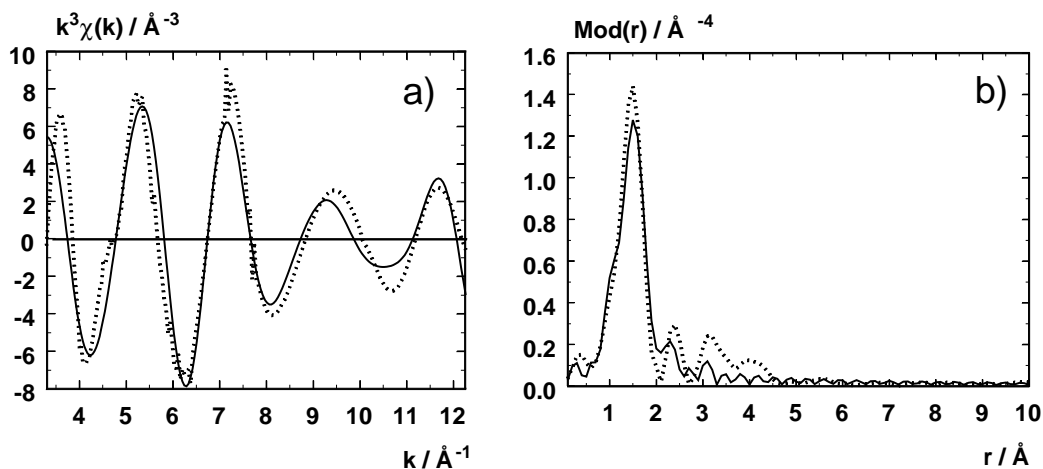


Abbildung 7.97: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 2.84 - 12.20  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 28.86 eV.

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 2.0 h:

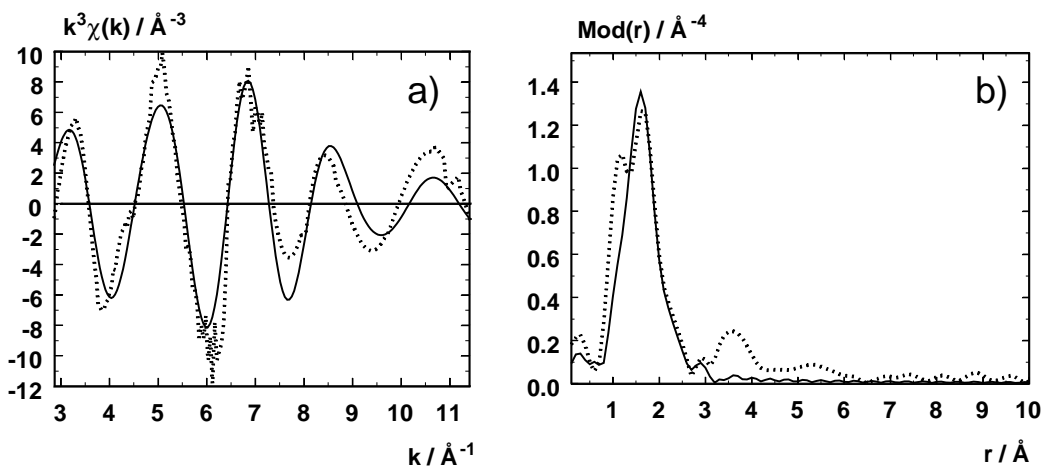
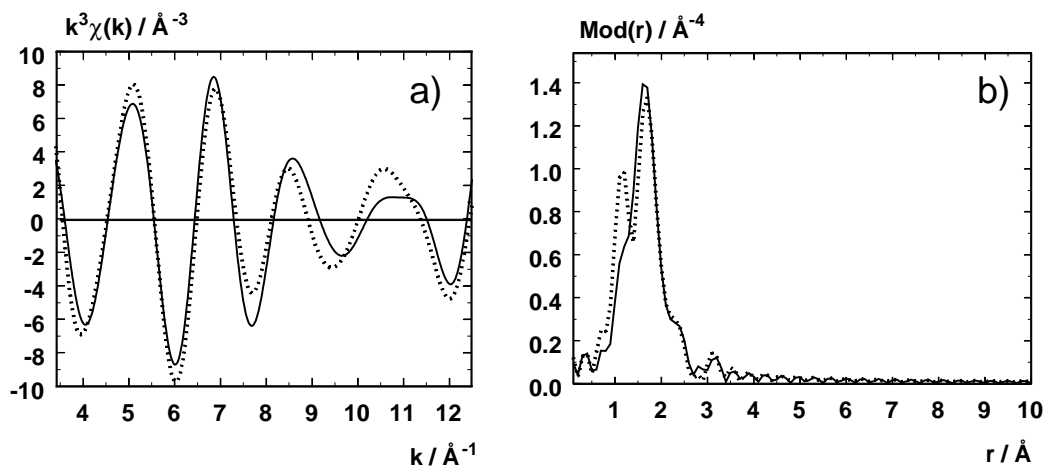
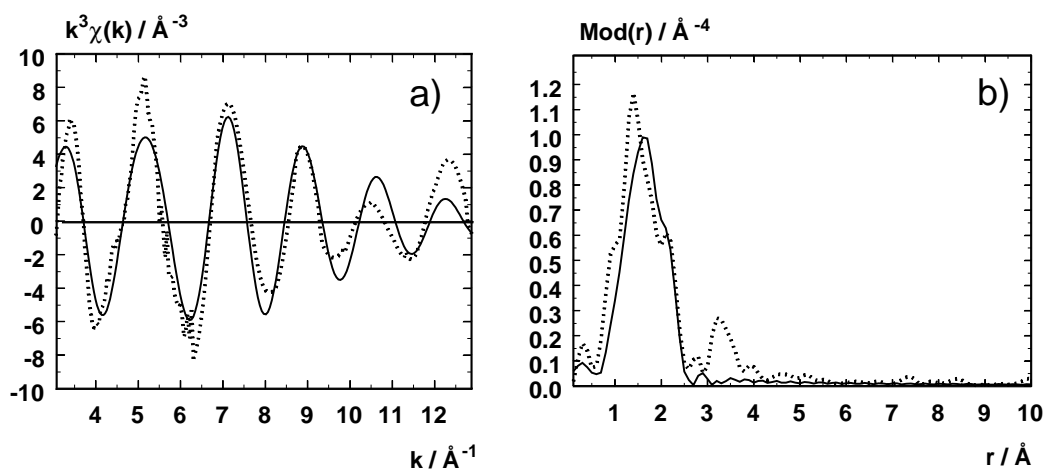


Abbildung 7.98: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 2.99 - 11.50  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 23.05 eV.



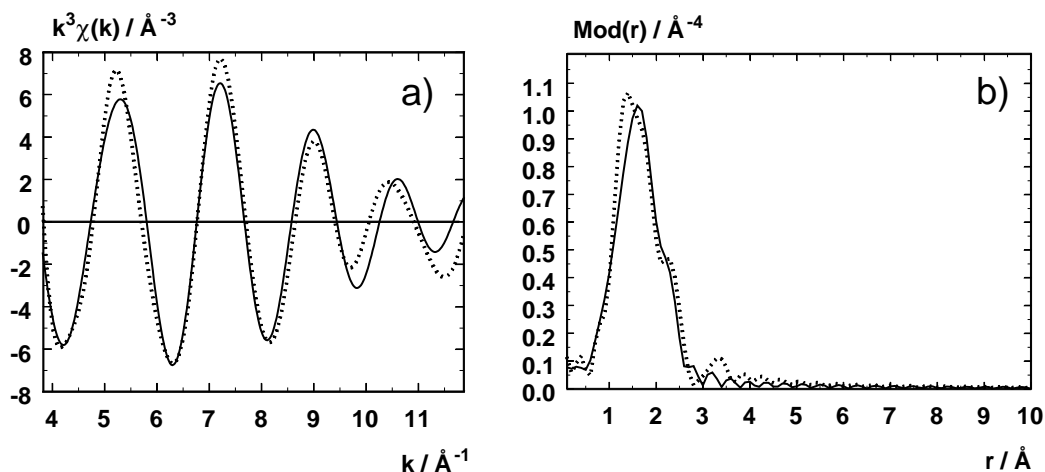
**Abbildung 7.99:** Im Bereich 1 - 3 Å fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.40 - 12.50 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 23.60 eV.

Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 2.5 h:



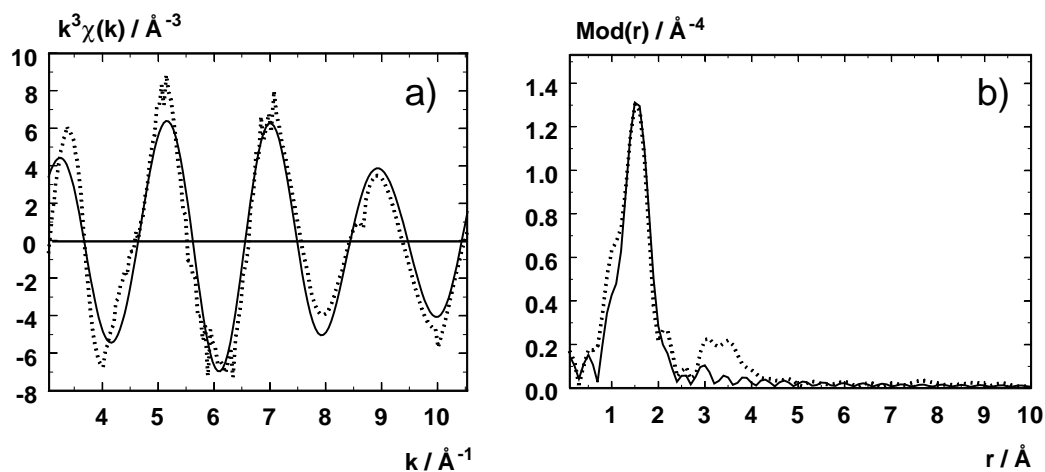
**Abbildung 7.100:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.01 - 12.90 Å<sup>-1</sup> mit einer Energieverschiebung von 27.60 eV.





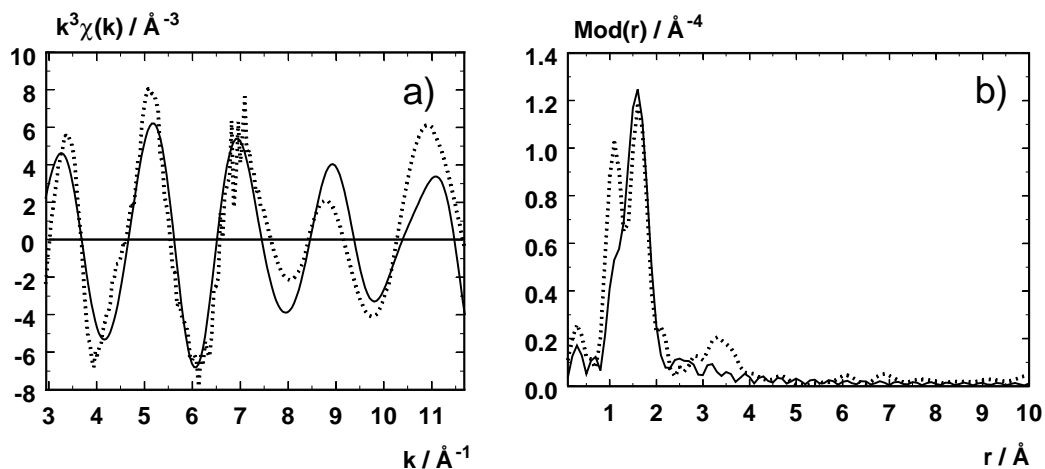
**Abbildung 7.101:** Im Bereich 1 - 3  $\text{\AA}$  fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.80 - 11.90  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 28.90 eV.

#### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 3.0 h:

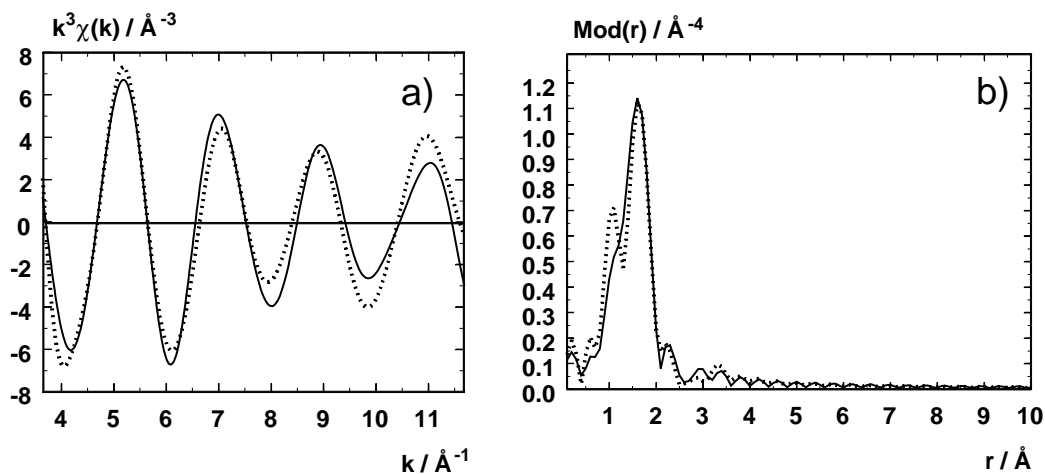


**Abbildung 7.102:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie) Rh-K- $k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.09 - 10.60  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 27.09 eV.

Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 3.5 h:



**Abbildung 7.103:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.92 - 11.72 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $26.67 \text{ eV}$ .



**Abbildung 7.104:** Im Bereich  $1 - 3 \text{\AA}$  fouriergefilterte experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.63- 11.70 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.90 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 4.0 h:

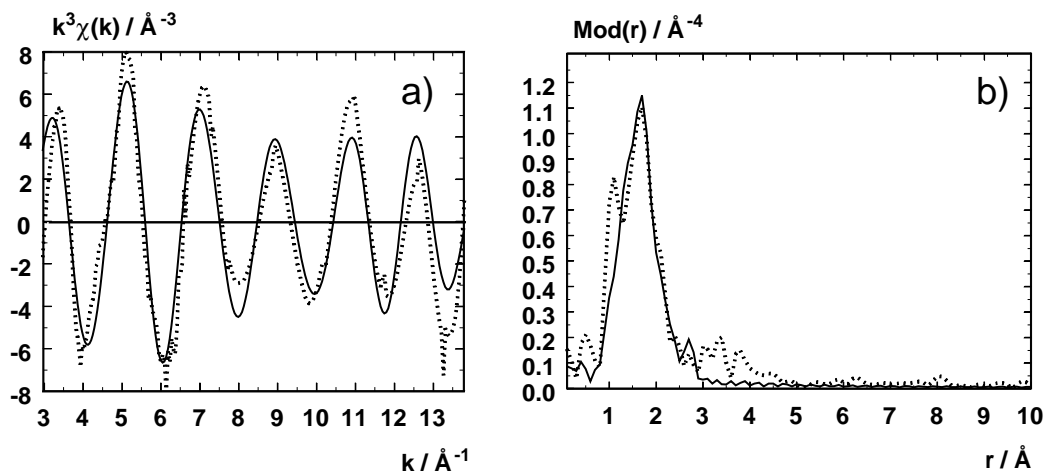


Abbildung 7.105: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 2.95 - 13.80  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 24.06 eV.

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 4.5 h:

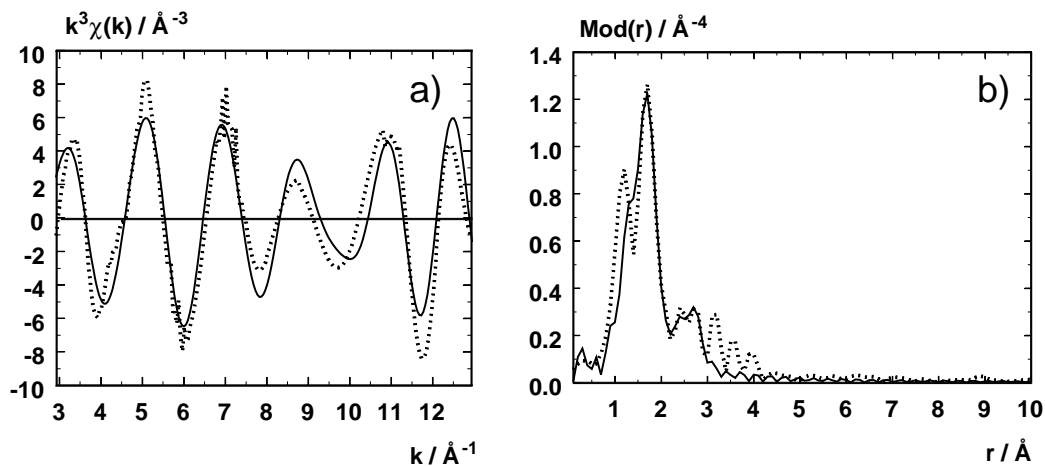


Abbildung 7.106: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von 3.05 - 13.00  $\text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von 24.38 eV.

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 5.0 h:

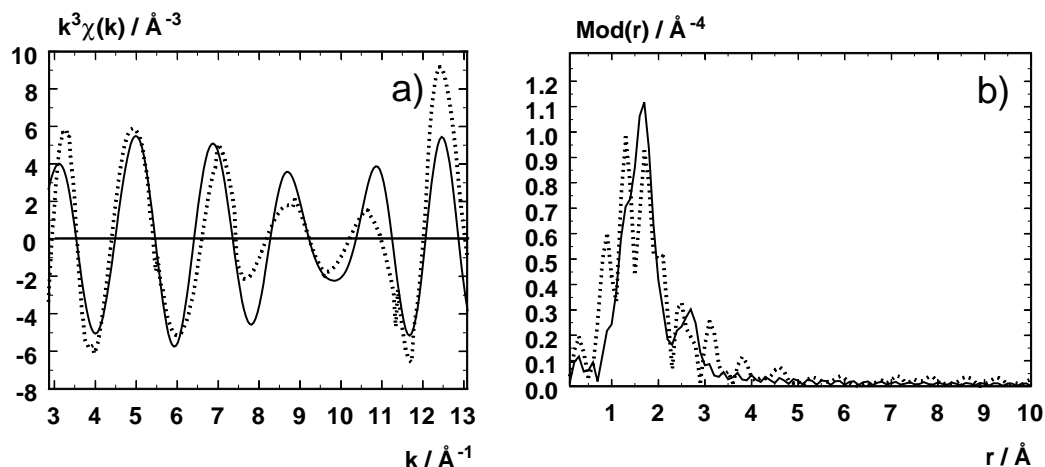


Abbildung 7.107: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 13.10 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.61 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 5.5 h:

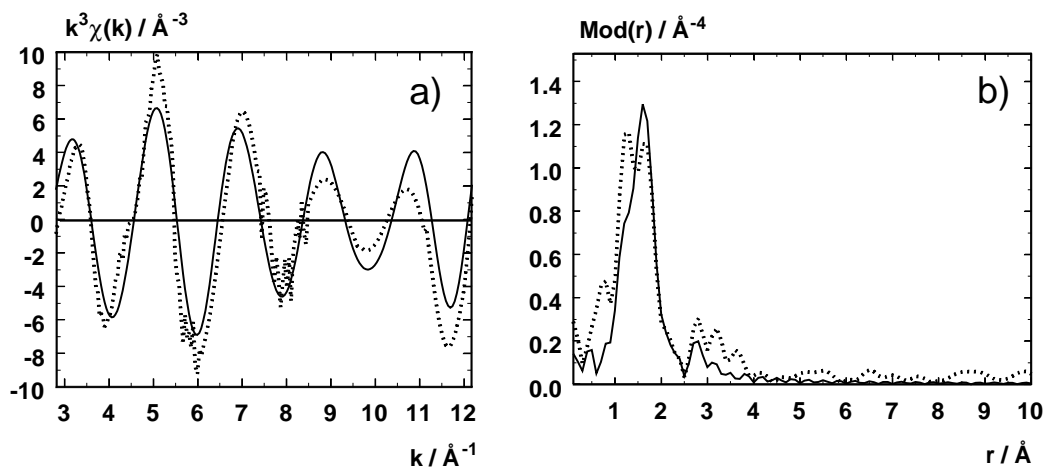
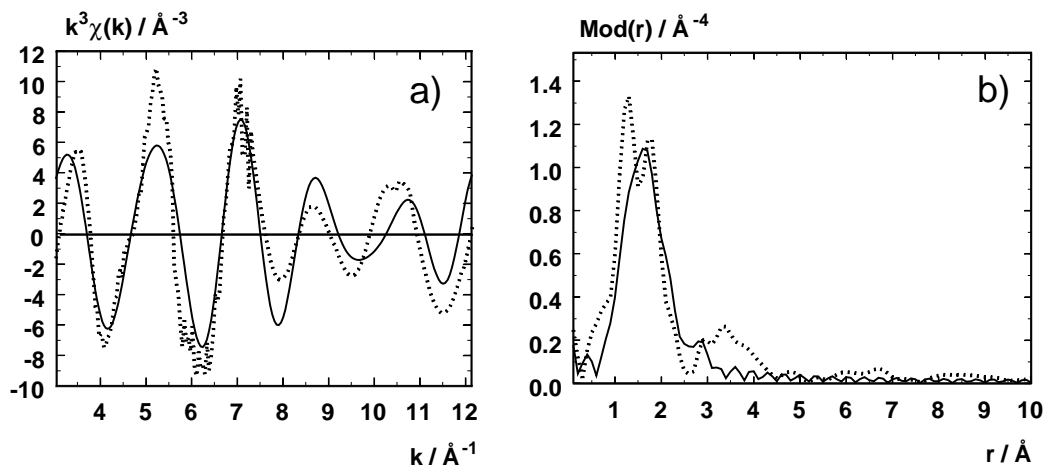


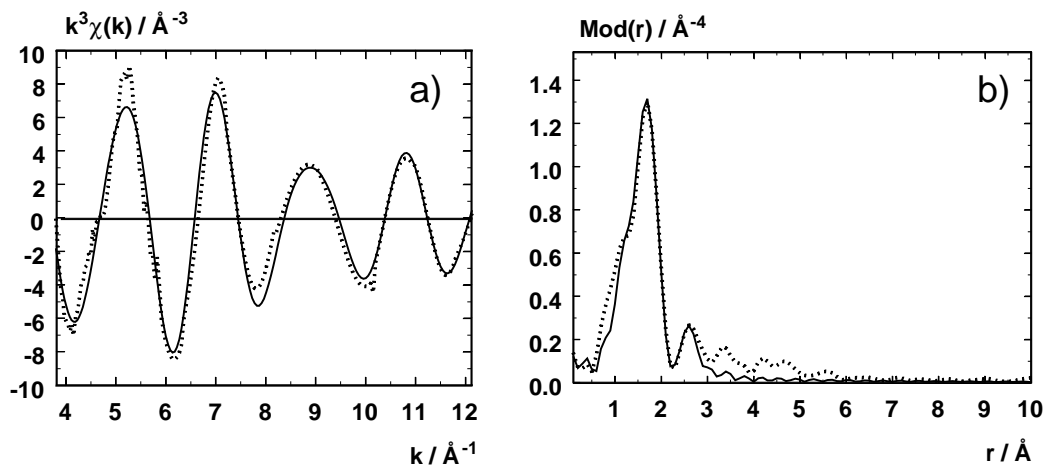
Abbildung 7.108: Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformaten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.75 - 12.20 \text{ Å}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $21.38 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 6.0 h:



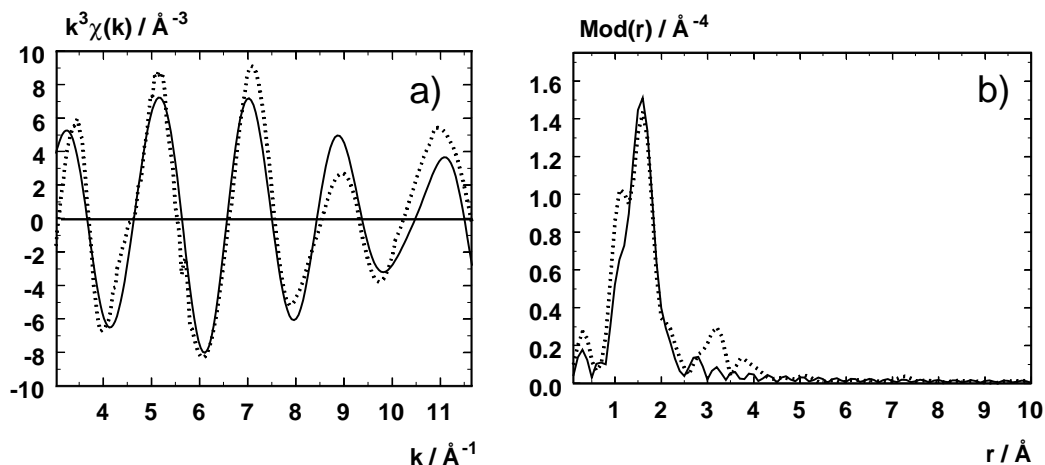
**Abbildung 7.109:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.90 - 12.14 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $26.89 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 7.5 h:



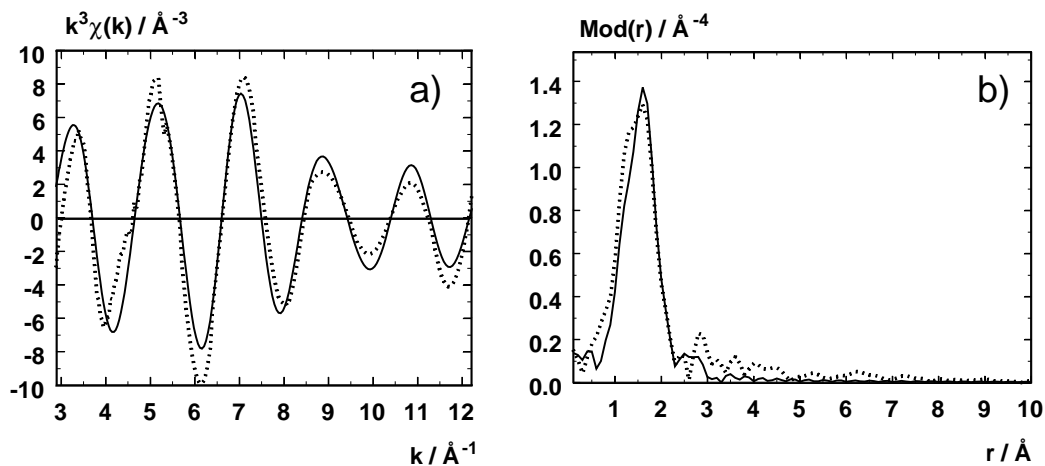
**Abbildung 7.110:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.20 - 12.00 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.40 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 9.0 h:



**Abbildung 7.111:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $3.00 - 11.66 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $27.21 \text{ eV}$ .

### Immobilisierte heterogene Katalyse mit Katalysator Kat 2 nach 9.5 h:



**Abbildung 7.112:** Experimentelle (gestrichelte Linie) und angepasste (durchgezogene Linie)  $Rh-K-k^3 \cdot \chi(k)$ -Funktion (a) und deren Fouriertransformierten (b) einer **immobilisierten heterogenen Katalyse** der Cyclopropanierung von  $\alpha$ -Br-Styrol in Dichlormethan, bei Raumtemperatur. Der  $k$ -Bereich erstreckt sich von  $2.85 - 12.25 \text{\AA}^{-1}$  mit einer Energieverschiebung von  $24.57 \text{ eV}$ .







## Lebenslauf

Michael Achim Seiler

geb. am 10 Nov. 1970 in Gaildorf

### *Schulbildung:*

1977 - 1981

Grundschule Gaildorf

1981 - 1987

Realschule Gaildorf, Abschluss mit der Mittleren Reife

1987 - 1990

Technisches Gymnasium Schwäbisch Hall,  
Abschluss mit der fachgebundenen Hochschulreife

### *Wehrdienst:*

1990 - 1991

Ableistung des Grundwehrdienstes in Kassel und  
des Wehrdienstes in Bad Mergentheim

### *Hochschulbildung:*

Okt. 1991 - Aug. 1999

Studium der Chemie an der Universität Stuttgart

15. März 1999 - 06. Aug. 1999

Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. H. Bertagnolli, mit dem Thema: „Quantitative Bestimmung von Oxidationsstufen aus dem Nahkantenbereich von Röntgenabsorptionsspektren“. Entwicklung eines Computerprogrammes.

15 Okt. 1999 - Sep. 2002

Erhalt eines Doktoranden-Stipendiums, im Rahmen des DFG Forschungsprojektes „Chemie in *Interphasen* von polymerfixierten Reaktionszentren“ und Aufnahme in das Graduierten Kolleg „Chemie in *Interphasen*“, der Eberhard Karls Universität in Tübingen, unter der Leitung von Prof. Dr. E. Lindner.

15. Okt. 1999 - Nov. 2002

Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, unter der Leitung von Prof. Dr. H. Bertagnolli mit dem Thema: Charakterisierung von katalytisch aktiven, trägerfixierten Metallzentren mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Entwicklung eines Küvettensystems und Hochtemperaturofens.

