

**Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an  
katalytisch aktiven Metallkomplexen und  
nanostrukturierten anorganisch-organischen  
Hybridmaterialien**

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

Vorgelegt von

Martin Philipp Feth

aus Kassel

Hauptberichter: Prof. Dr. Helmut Bertagnolli

Mitberichter: Prof. Dr. Klaus Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2003

Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Stuttgart

2003



## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, daß ich diese Dissertation selbstständig verfaßt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Stuttgart, 25.11.2003.

Martin Philipp Feth

Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Thomas Schleid
Hauptberichter:	Prof. Dr. Helmut Bertagnolli
Mitberichter:	Prof. Dr. Klaus Müller
Tag der mündlichen Prüfung:	21. November 2003



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand von April 1999 bis Juli 2003 am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Stuttgart unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Helmut Bertagnolli.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli für die interessante Themenstellung, das ausgezeichnete Arbeitsklima und die sehr guten Arbeitsbedingungen. Die angeführten Punkte haben maßgeblich zum erfolgreichen Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Für seine persönliche Unterstützung, sein großes Engagement und das in mich gesetzte Vertrauen danke ich ihm vielmals.

Diese Arbeit wäre ohne die Mitwirkung und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen nicht denkbar gewesen. Für die hervorragende Kooperation möchte ich mich deshalb bei den folgenden Personen herzlich bedanken:

- Dr. habil. Axel Klein und Dipl. Chem. Akbey Dogan vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart.
- Dr. Guido Kickelbick, Prof. Dr. Ulrich Schubert, Dr. Viktoria Torma, Dipl. Ing. Dieter Holzinger und Dr. Nicola Hüsing vom Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien, Österreich.
- Prof. Dr. Carsten Bolm, Dr. Marc Martin, Dr. Jens P. Hildebrand, Dr. Oliver Beckmann und Manuela Köhler vom Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen.
- Dr. Silvia Gross vom Institute of Molecular Sciences and Technologies (ISTM) of the Italian National Research Council (CNR) der Universität Padua, Italien.
- Prof. Dr. Georg Gescheidt vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel, Schweiz und Prof. Dr. Arthur Schweiger vom Institut für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Hönggerberg-Zürich, Schweiz.
- Prof. Dr. Alexei Erko und Dr. Martin Fieber-Erdmann von der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron Strahlung (BESSY) m. b. H..
- Dr. Tomislav Pintauer und Prof. Dr. Krzysztof Matyjaszewski vom Department of Chemistry der Carnegie Mellon University Pittsburgh, USA.

Bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Greiner und Herrn Prof. Dr. Hermann Rau vom Institut für Chemie der Universität Hohenheim möchte ich mich für die Zurverfügungstellung des Dioden-Array UV/Vis-Spektrometers bedanken.

Für den freundschaftlichen Umgang und die produktive Arbeitsatmosphäre möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises bedanken. Großen Dank für die tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit schulde ich Björn Schmid, Dr. Ulrich Eberhardinger, Dr. Till Pfeleiderer, Stefan Jagiella, Dr. Isabella Waldner und Dr. Dieter Leicht.

Meinen EXAFS-Kollegen Dr. Ulrich Reinöhl, Dr. Achim Weber und Dr. Teja Sebastian Ertel möchte ich ein besonderes Wort des Dankes aussprechen, da sie mich in zahlreichen Diskussionen in die Methode der Röntgenabsorptionsspektroskopie eingeführt haben.

Meinen Kollegen Markus Kreitmeir, Rivo Ramamonjisoa und Dr. Michael Seiler danke ich herzlich für die aktive Teilnahme und Mitarbeit an so manch anstrengender Meßreise. Bedanken möchte ich mich auch bei den Damen der Chemotechnik (Diana Zauser, Gabi Bräuning und Annette Hirtler) und den Herren der mechanischen Werkstatt (Peter Haller, Walter Ottmüller und Jochen Graf).

Meiner Frau Anna und meinen Eltern, Heinz-Peter und Marianne Feth, danke ich für Ihre liebevolle Unterstützung.

"Der Zweifel ist der Beginn der Wissenschaft.  
Wer nichts anzweifelt, prüft nichts. Wer nichts prüft, entdeckt nichts.  
Wer nichts entdeckt, ist blind und bleibt blind."

Teilhard de Chardin (1881-1955),  
frz. Theologe, Paläontologe und Philosoph.





## Publikationsliste

### Veröffentlichungen in Zeitschriften

N.A. Braun, U. Bürkle, **M. P. Feth**, I. Klein, D. Spitzner: Synthesis and Anionically Induced Domino Reactions of Chiral  $\alpha$ -Bromo  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters / Asymmetric dihydroxylation (Sharpless-AD) / Wittig olefination /  $\alpha$ -Bromo  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters / Diastereoselective aprotic Michael domino reaction / Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octanes /; *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1569-1576.

G. Greiner, **M. Feth**, H. Rau, W. M. Nau: The Dual Temperature Dependence of the Fluorescence Lifetimes of 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene (DBO) due to Solvent-Induced Quenching and Deazation; *J. Inf. Recording* **1998**, 24, 115-122.

A. Weber, T. S. Ertel, U. Reinöhl, **M. Feth**, H. Bertagnolli, M. Leuze, M. Hanack: Structural Investigations of Oligomeric Axially Bridged Ruthenium Phthalocyanines by EXAFS Spectroscopy; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 679-684.

**M.P. Feth**, A. Weber, R. Merkle, U. Reinöhl, H. Bertagnolli: EXAFS- and X-ray diffraction-studies on sol-gel prepared zirconium titanium oxides; *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, 298/1, 43-52.

**M.P. Feth**, A. Weber, R. Merkle, U. Reinöhl, H. Bertagnolli: Investigation of the Crystallisation Behaviour of Lead Titanate (PT), Lead Zirconate (PZ) and Lead Zirconate Titanate (PZT) by EXAFS-Spectroscopy and X-Ray Diffraction; *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, 27, 193-204.

G. Kickelbick, **M.P. Feth**, H. Bertagnolli, B. Moraru, G. Trimmel, U. Schubert: EXAFS investigation on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Zirconium-, and Zirconium/Titanium Metal Oxo Clusters and Organic Polymers; *Monat. Chem.* **2002**, 133, 919-929.

M. Amme, B. Renker, B. Schmid, **M.P. Feth**, W. Döblin, H. Bertagnolli: Raman microspectrometric investigations of corrosion products formed on UO<sub>2</sub> nuclear fuel during leaching experiments; *J. Nuc. Mat.* **2002**, 306(2-3), 202-212.

T. Pintauer, U. Reinöhl, **M. Feth**, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski: Extended X-ray Absorption Fine Structure Study of Cu<sup>I</sup> and Cu<sup>II</sup> complexes in Atom Transfer Radical Polymerization; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Polym. Div.)* **2002**, 43(2), 219-220.

G. Kickelbick, **M.P. Feth**, H. Bertagnolli, M. Puchberger, D. Holzinger, S. Gross: Formation of Organically Surface-Modified Metal Oxo Clusters from Carboxylic Acids - A Mechanistic Study; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3892-3898.

A. Klein, A. Dogan, **M. Feth**, H. Bertagnolli: Cyclooctadienemethylpalladium complexes: synthesis, structures and reactivity; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 343, 189-201.

**M.P. Feth**, C. Bolm, J.P. Hildebrand, M. Köhler, O. Beckmann, M. Bauer, R. Ramamonjisoa, H. Bertagnolli: Structural Investigation of High-Valent Salen Manganese Complexes by UV/Vis-, Raman-, XANES- and EXAFS-Spectroscopy; *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, No.6, 1348-1359.

**M.P. Feth**, A. Klein, H. Bertagnolli: Investigation of the ligand exchange behavior of square planar nickel(II) complexes by X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 839-852.

T. Pintauer, U. Reinöhl, **M. Feth**, H. Bertagnolli, K. Matyjaszewski: Extended X-ray Absorption Fine Structure Study of Copper(I) and Copper(II) Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2082-2094.

C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, H. Bertagnolli, **M. Feth**, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer: Spectroscopic Investigations of Bis(sulfoximine) Copper(II) Complexes and their Relevance in Asymmetric Catalysis; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6222-6227.

N. Huesing, B. Launay, G. Kickelbick, S. Gross, L. Armelao, G. Bottaro, **M. Feth**, H. Bertagnolli, G. Kothleitner: Transition metal oxide doped mesostructured silica films; *Appl. Catalysis A: General* **2003**, 254 (2), 297-310.

S. Buchmann, H.A. Mayer, B. Speiser, M. Seiler, **M.P. Feth**, H. Bertagnolli, S. Steinbrecher, E. Plies: Electrochemistry of Transition Metal Complex Catalysts. Part 9. One- and Two-Electron Oxidation of Iridium Complexes with Cyclohexane-Derived Tripod Phosphine Ligands; *Electrochim. Acta* **2003**, 48 (19), 2725-2737.

V. Krishnan, **M.P. Feth**, E. Wendel, Y. Chen, M. Hanack, H. Bertagnolli: EXAFS Spectroscopy - Fundamentals, Measurement techniques, Data evaluation and Applications in the field of Phthalocyanines; *Z. Phys. Chem.*, im Druck.

### **Veröffentlichungen in Jahresberichten**

**M.P. Feth**, U. Reinöhl, T.S. Ertel, M. Seiler, H. Bertagnolli, S. Maier, B. Speiser, H.A. Mayer: Investigation of Organometallic Iridium Complexes; *HASYLAB Jahresbericht* **1999**, 779-780.

M. Seiler, U. Reinöhl, **M. Feth**, H. Bertagnolli, M. Hanack, B. Görlach: EXAFS investigation of Tetrasubstituted Indium(III)-Chlorine Phthalocyanines; *HASYLAB Jahresbericht* **1999**, 781-782.

**M.P. Feth**, U. Reinöhl, T.S. Ertel, M.A. Seiler, R. Ramamonjisoa, H. Bertagnolli, A. Klein: EXAFS investigation of organometallic palladium complexes; *HASYLAB Jahresbericht* **2000**, 780-781.

**M.P. Feth**, G. Kickelbick, B. Moraru, G. Trimmel, U. Schubert, H. Bertagnolli: EXAFS investigation on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Zirconium Oxo Clusters and Organic Polymers; *HASYLAB Jahresbericht* **2001**, 745-746.

**M.P. Feth**, M. Kreitmeir, M.A. Seiler, H. Bertagnolli, A. Erko, M. Fieber-Erdmann, A. Klein: Investigation of the ligand exchange behaviour of Ni(II)-complexes by XANES and EXAFS spectroscopy; *BESSY Jahresbericht* **2001**, 111-112.

**M.P. Feth**, G. Kickelbick, V. Krishnan, D. Holzinger, S. Gross, V. Torma, H. Bertagnolli: Structural investigation of the formation of organically surface-modified metal oxo clusters by EXAFS spectroscopy; *HASYLAB Jahresbericht* **2002**, 397-398.

**M.P. Feth**, C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer, H. Bertagnolli: EXAFS investigations of Bis(sulfoximine) Copper(II) Complexes; *HASYLAB Jahresbericht* **2002**, 731-732.

V. Krishnan, M. Seiler, **M.P. Feth**, I. Warad, S. El-Garabli, E. Lindner, H. Bertagnolli: EXAFS investigations on diamine(diphosphine) and diamine(ether-phosphine) ruthenium(II) complexes; *HASYLAB Jahresbericht* **2002**, 267-268.

**M.P. Feth**, M. Kreitmeir, V. Krishnan, H. Bertagnolli, A. Erko, M. Fieber-Erdmann, A. Klein: Structural investigations of square-planar Ni(II)-complexes by XANES and EXAFS spectroscopy; *BESSY Jahresbericht* **2002**, 46-48.

V. Krishnan, A. Glisenti, **M.P. Feth**, E. Wendel, M. Bauer, M.M. Natile, H. Bertagnolli: Structural studies on mixed oxide nanocomposites of  $Ti_xFe_yO_z$  by EXAFS spectroscopy; *ANKA Jahresbericht* **2003**, 42-43.

**M.P. Feth**, G. Kickelbick, S. Gross, M. Bauer, V. Krishnan, E. Wendel, U. Schubert, H. Bertagnolli: EXAFS Investigations on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Hafnium Oxo Clusters and Organic Polymers; *HASYLAB Jahresbericht* **2003**, eingereicht.

V. Krishnan, Y. Chen, **M.P. Feth**, E. Wendel, M. Bauer, M. Hanack, H. Bertagnolli: Structural studies on dioxane containing gallium phthalocyanine dimer with a direct Ga-Ga bond; *HASYLAB Jahresbericht* **2003**, eingereicht.

## Poster

M. Seiler, **M.P. Feth**, U. Reinöhl, T. S. Ertel and H. Bertagnolli: "EXAFS - Investigations of Catalytic Active Organometallic Complexes"; HASYLAB Nutzertreffen vom 27.01.- 28.01.2000 in Hamburg.

**M.P. Feth**, U. Reinöhl, M.A. Seiler, H. Bertagnolli and A. Klein: "EXAFS - Investigations of Catalytic Active Organometallic Pd-Complexes"; HASYLAB Nutzertreffen vom 25.01.- 26.01.2001 in Hamburg.

V. Krishnan, I. Warad, **M.P. Feth**, E. Wendel, M. Bauer, Z.-L. Lu, M. Sunjuk, H.A. Mayer, E. Lindner, H. Bertagnolli: EXAFS Spectroscopic Investigations on the Structure of Ruthenium(II) Complexes in Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalysis; ESRF Workshop "XAS at Third Generation Sources: Highlights and Future Perspectives" vom 19.06.-20.06.2003 in Grenoble (Frankreich).

V. Krishnan, G. Bottaro, **M.P. Feth**, E. Wendel, M. Bauer, S. Gross, L. Armelao, H. Bertagnolli: Structural investigations on nanophasic pure and  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{LaCoO}_3$  by X-ray absorption spectroscopy; 9th European Conference on Solid State Chemistry vom 03.09.- 06.09.2003 in Stuttgart.

V. Krishnan, A. Glisenti, **M.P. Feth**, E. Wendel, M. Bauer, M.M. Natile, H. Bertagnolli: "Structural studies on mixed oxide nanocomposites of  $\text{Ti}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  by X-ray Absorption Spectroscopy"; ANKA Nutzertreffen vom 15.09.- 16.09.2003 in Karlsruhe.

## Vorträge

„X-Ray Absorption Spectroscopy on catalytic active Ni(II) complexes“; Seminar „Science on the Fly“ des Berliner Elektronensynchrotrons (BESSY II) am 24. Januar 2002.

## Forschungsaufenthalte

### **BESSY II (Berlin, Deutschland)**

(Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.)

<b>Meßplatz</b>	<b>Zeitraum der Meßzeit</b>
<b>KMC-2</b> μ-XANES-, EXAFS- und XRD-Meßplatz	01.06. - 03.06.2001
<b>KMC-2</b> μ-XANES-, EXAFS- und XRD-Meßplatz	22.07. - 05.08.2001
<b>KMC-2</b> μ-XANES-, EXAFS- und XRD-Meßplatz	21.01. - 03.02.2002

### **HASYLAB bei DESY (Hamburg, Deutschland)**

(Hamburger Synchrotronstrahlungslabor beim Deutschen Elektronensynchrotron)

<b>Meßplatz</b>	<b>Zeitraum der Meßzeit</b>
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	11.08. - 16.08.1999
<b>E4 (EXAFS II)</b> High Intensity Beamline for X-Ray Absorption Spectroscopy	24.11. - 29.11.1999
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	27.01. - 31.01.2000
<b>E4 (EXAFS II)</b> High Intensity Beamline for X-Ray Absorption Spectroscopy	30.07. - 04.08.2000
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	10.09. - 14.09.2000
<b>E4 (EXAFS II)</b> High Intensity Beamline for X-Ray Absorption Spectroscopy	12.04. - 17.04.2001
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	28.06. - 03.07.2001
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	21.08. - 27.08.2001

<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	12.09. - 17.09.2001
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	28.02. - 05.03.2002
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	09.09. - 13.09.2002
<b>X1 (RÖMO II)</b> X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline for In-situ Experiments, High-Energy Applications	20.02. - 25.02.2003

### **ESRF (Grenoble, Frankreich)**

(European Synchrotron Radiation Facility)

<b>Meßplatz</b>	<b>Zeitraum der Meßzeit</b>
<b>BM29</b> X-ray Absorption Spectroscopy Beamline	07.04. - 02.05.1999

### **SSRL (Stanford, USA)**

(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)

<b>Meßplatz</b>	<b>Zeitraum der Meßzeit</b>
<b>2-3</b> Unfocused XAS Beamline	22.05. - 01.06.2000





# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>5</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung .....</b>	<b>11</b>
1.1 Allgemeines .....	11
1.2 Problemstellung .....	12
<b>Kapitel 2 Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie .....</b>	<b>15</b>
2.1 Die Röntgenabsorption .....	15
2.2 Das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS).....	20
<b>Kapitel 3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>31</b>
3.1 EXAFS-Messungen .....	31
3.2 Probenpräparation .....	32
3.3 EXAFS-Datenanalyse .....	33
3.3.1 Datenkonvertierung .....	33
3.3.2 Korrektur der Gesamtabsorption und Normierung.....	33
3.3.3 Bestimmung der Kantenlage .....	34
3.3.4 Untergrundkorrektur und Umrechnung in den k-Raum .....	35
3.3.5 Interpretation der $\chi(k)$ -Funktion durch "Curve-Fitting" .....	36
3.4 Ergänzende Methoden .....	38
3.4.1 UV/Vis-Spektroskopie.....	38
3.4.2 FT-IR-Spektroskopie .....	39
3.4.3 FT-Raman-Spektroskopie.....	40
3.4.4 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) .....	40
3.4.5 Gaussian 98-Rechnungen .....	40
<b>Kapitel 4 Spektroskopische Untersuchungen an katalytisch aktiven Metallkomplexen. 41</b>	<b>41</b>
4.1 Untersuchungen von Kupfer(II)-Bissulfoximin-Komplexen.....	41
4.1.1 Einleitung.....	41
4.1.2 EXAFS-Untersuchungen an Kupfer-Bissulfoximin-Komplexen.....	47
4.1.3 Zusammenfassung .....	59
4.2 Hochvalente Mangan-Salen-Komplexe (Jacobsen-Katsuki Katalysator).....	65

4.2.1 Einleitung.....	65
4.2.2 Probenpräparation, Nomenklatur der Proben und experimentelle Methoden .....	67
4.2.3 UV/Vis-Spektroskopie.....	70
4.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie .....	74
4.2.5 XANES-Spektroskopie an der Mn K-Kante .....	79
4.2.6 EXAFS-Spektroskopie an der Mn K- und Br K-Kante .....	86
4.2.7 Zusammenfassung .....	96
4.3 Untersuchungen von metallorganischen Ein- und Zweikernkomplexen des Nickels ....	99
4.3.1 Allgemeines .....	99
4.3.2 Probenpräparation, Nomenklatur der Proben und experimentelle Methoden .....	102
4.3.3 XANES- und EXAFS-Untersuchungen an ausgewählten ein- und zweikernigen Dimesityl- und Bromomesitylnickel(II)komplexen .....	104
4.3.4 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes [(bpy)Ni(Mes)Br] .....	119
4.3.5 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes [( <sup>i</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br] .....	139
4.3.6 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br] .....	146
4.3.7 Zusammenfassung .....	153
<b>Kapitel 5 Strukturuntersuchungen an nanostrukturierten organisch-anorganischen Hydridmaterialien .....</b>	<b>155</b>
5.1 Einleitung und Motivation .....	155
5.2 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung von Zirkonium-Oxo-Clustern .....	161
5.2.1 Einleitung.....	161
5.2.2 XANES- und EXAFS-Spektroskopie.....	163
5.2.3 Raman-Spektroskopie.....	175
5.2.4 Untersuchungen mittels HPLC .....	180
5.2.5 Zusammenfassung .....	182
5.3 Untersuchung zur Stabilität von Zirkonium-Oxo-Clustern in Lösungsmitteln .....	183
5.3.1 EXAFS-Untersuchungen .....	183
5.3.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen der aus den Lösungen ausgefallenen Feststoffe .....	188
5.3.3 Zusammenfassung .....	188

5.4 Untersuchung zur Stabilität von Zirkonium-Oxo-Clustern, Zirkonium-Titan-Oxo-Clustern und Hafnium-Oxo-Clustern in Polymeren .....	191
5.4.1 Einleitung.....	191
5.4.2 EXAFS-Untersuchungen an Hybridpolymeren des Zirkonium-Oxo-Cluster Zr <sub>6</sub> ..	191
5.4.3 EXAFS-Untersuchungen an Zirkonium/Titan-Oxo-Cluster und deren Hybridpolymeren.....	195
5.4.4 EXAFS-Untersuchungen am Hafnium-Oxo-Cluster.....	204
5.4.5 Zusammenfassung .....	209
<b>Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>211</b>
<b>Kapitel 7 Summary .....</b>	<b>215</b>
7.1 Introduction.....	215
7.2 Spectroscopic Investigations on catalytically active metal complexes.....	216
7.2.1 EXAFS Spectroscopic Investigations of Bis(sulfoximine) Copper(II) Complexes and their Relevance in Asymmetric Catalysis .....	216
7.2.2 Structural Investigation of High-Valent Salen Manganese Complexes by UV/Vis-, Raman-, XANES- and EXAFS-Spectroscopy.....	219
7.2.3 Investigation of the ligand exchange behavior of square planar nickel(II) complexes by X-ray absorption spectroscopy .....	222
7.3 Spectroscopic Investigation of Nanostructured Organic-Inorganic Hybridmaterials...	224
7.3.1 Formation of Organically Surface-Modified Metal Oxo Clusters from Carboxylic Acids and Metal Alkoxides – A Mechanistic Study.....	224
7.3.2 Investigations of the stability of zirconium-oxo-clusters in different solvents .....	226
7.3.3 EXAFS Investigations on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Zirconium-, Hafnium and Zirconium/Titanium Mixed Metal Oxo Clusters and Organic Polymers .....	227
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>231</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>243</b>
<b>Lebenslauf.....</b>	<b>257</b>



# Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

## Abkürzungen für die Röntgenabsorptionsspektroskopie

### Lateinische Zeichen:

$a_0$	Bohrscher Radius ( $\cong 0.529 \text{ \AA}$ )
$AFAC$	Amplitudenreduzierender Faktor (EXCURV92-Modul von Cerius <sup>2</sup> )
$A_{\text{ges}}(E)$	Gesamtabsorption
$A_{\text{kor}}(E)$	"wahre" Absorption
A-Rs	Absorber-Rückstreuer
$C$	Konstante
$d$	Probendicke
$d_{hkl}$	Netzebenenabstand
$E$	Energie des einfallenden Röntgenphotons
$E_0$	Ionisationsenergie des Absorberatoms
FT	Fourier-Transformierte
$F_j(k)$	Rückstreuamplitude der Atome in Schale $j$
$I_0(E)$	einfallende Intensität (Ionisationskammer 1)
$I_1(E)$	transmittierte Intensität (Ionisationskammer 2)
Im	Imaginärteil einer Funktion
$k$	Betrag des Wellenvektor des Photoelektrons
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons ( $= 9.109\ 381\ 88(72) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ ) <sup>1</sup>
$Mod(r)$	Modulofunktion
$N_A$	Avogadro-Konstante ( $= 6.022\ 141\ 99(47) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) <sup>1</sup>
$N_j$	Anzahl der rückstreuenden Atome in Schale $j$ (Koordinationszahl)
$N_{bkg}$	Anzahl unabhängiger Datenpunkte für die Untergrundkorrektur
$N_{idp}$	Anzahl unabhängiger Datenpunkte eines Spektrums
$P$	Zahl der variierten Parameter in einer Simulation
$q_{abs}$	Absorptionsquerschnitt
$q_{ein}$	Einfangsquerschnitt

---

<sup>1</sup> Wert aus der Datenbank des National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.

## Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

---

$R$	Gütefaktor einer EXAFS-Simulation (Fit-Index)
$\text{Re}$	Realteil einer Funktion
$r_j$	Abstand der Koordinationsschale $j$ vom Absorberatom $i$
$R_{bkg}$	Obere Grenze des Datenbereichs für die Untergrundkorrektur
$S_{0,i}^2(k)$	Amplitudenreduzierender Faktor
$Z$	Ordnungszahl
$h$	Plancksches Wirkungsquantum ( $= 6.626\ 068\ 76(52) \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ) <sup>1</sup>

### Griechische Zeichen:

$\chi(k)$	EXAFS-Funktion
$\Delta$	Kern-Loch-Radius
$\Delta\mu_0(E_0)$	Sprung in der Absorption bei der Energie $E_0$
$\Delta E_0$	Innere Energieverschiebung des EXCURV92-Moduls von Cerius <sup>2</sup>
$\Delta k$	$k$ -Bereich eines Spektrums
$\Delta r$	$r$ -Bereich eines Spektrums
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_j(k)$	Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons
$\lambda_n$	Wellenlänge
$\mu(E)$	gemessener Röntgenabsorptionskoeffizient
$\mu_0(E) \cdot d$	Untergrundfunktion
$\mu_{\text{Victoreen}}(E) \cdot d$	Untergrundfunktion (durch eine Victoreen-Funktion angenähert)
$\mu_{\text{total}}(E)$	totaler Röntgenabsorptionskoeffizient
$\nu$	Zahl der Freiheitsgrade einer Simulation
$\Phi_{ij}^l(k)$	Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons
$\rho$	Dichte
$\sigma(E)$	energieabhängiger Streukoeffizient
$\sigma_j$	Debye-Waller-ähnlicher Faktor der Schale $j$
$\sigma_{KN}$	Klein-Nishina-Koeffizient
$\tau(E)$	wahrer, energieabhängiger Absorptionskoeffizient
$\theta$	Bragg-Winkel
$\phi_i^l(k)$	Phasenverschiebung durch das Absorberatom

$\varphi_j(k)$  Phase des Rückstreuers  $j$

### Allgemeine Abkürzungen

BINAP	2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BMA	Butylmethacrylat = Methacrylsäurebutylester
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bpz	2,2'-Bipyrazin
<sup>t</sup> Bu	tertiär Butyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Col	Collidin = 2,4,6-Trimethylpyridin
CpH	Cyclopentadien
DAB	1,4-Diazabutadien = 1,4-Ethandiimin
dba	Dibenzylidenaceton = 1,5-Diphenyl-1,4-pentadienon
dmOEP	5,15-Dimethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5 <i>H</i> ,15 <i>H</i> -porphorin
dNbpy	4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin
DPPE <sub>20</sub>	<i>Meso</i> -5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octakisphenylporphorin
$\epsilon_{max}$	maximaler Absorptionskoeffizient (UV/Vis-Spektroskopie)
EMA	Ethylmethacrylat = Methacrylsäureethylester
EPR	electron paramagnetic resonance
ESR	electron spin resonance = Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
EXAFS	Extented X-ray Absorption Fine Structure
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie
$k_1$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 1. Ordnung
$\lambda_{max}$	Wellenlänge der maximalen Extinktion
MAS	Methacrylsäure
MCPBA	m-Chlorperoxobenzoesäure
MCBA	m-Chlorbenzoesäure
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl

## Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

---

MMA	Methymethacrylat = Methacrylsäuremethylester
N <sup>^</sup> N	$\alpha$ -Diiminchelatlignand
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure
NMO	N-Methylmorpholin-N-Oxid
NMR	nuclear magnetic resonance = Kernspinresonanz
OMc	Methacrylat
OTf	Trifluormethansulfonat
Phen	1,10-Phenanthrolin
$pK_S$	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante $K_S$
PMA	Propylmethacrylat = Methacrylsäurepropylester
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphan
4-PPNO	4-Phenylpyridin-N-Oxid
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl
<sup>i</sup> Pr-DAB	<i>N,N'</i> -Diisopropyl-1,2-Ethandiimin = <i>N,N'</i> -Diisoprpyl-1,4-Diazabutadien
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl
Py	Pyridin
salen	( <i>S,S</i> )-(+)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin
saltmen	2,3-diamino-2,3-dimethylbutane Struktur im salen Liganden ohne <i>tert</i> -Butyl-Gruppen
( <i>S,S</i> )-1	( <i>S,S</i> )- <i>N,N'</i> -1,2-Bis[ <i>S</i> -methyl- <i>S</i> -phenylsulfonimidoyl]benzol
( <i>S,S</i> )	( <i>S</i> )- <i>S</i> -Methyl- <i>S</i> -phenylsulfoximin
ST	Stryrol
$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung
terpy	2,2',6''-Terpyridin
Tf	Trifluormethansulfonyl-
THF	Tetrahydrofuran
tmphen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenantrolin
TMP	Chlor-(5,10,15,20- <i>meso</i> -tetramesityl-Porphorin)
Triflat	Trifluormethansulfonat
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy



## Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

---

XRD	X-Ray Diffraction
Zr <sub>4</sub>	Zr <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (OMc) <sub>12</sub>
Zr <sub>6</sub>	Zr <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (OMc) <sub>12</sub>
Zr(O <sup>n</sup> Pr) <sub>4</sub>	Zirkon(IV)-n-propylat
Zr(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub>	Zirkon(IV)-n-butylat



# Kapitel 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Die Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (XAFS-Spektroskopie) ist in den letzten drei Jahrzehnte zu einer der wichtigsten Methoden für die strukturellen Aufklärung der Nahordnung amorpher (gestaltloser) Systeme geworden. Die besonderen Stärken dieser Spektroskopieart liegen darin begründet, daß die Nahordnungen der in einer Substanz enthaltenen Elemente getrennt voneinander bestimmt werden können, unabhängig davon ob die Probe röntgenamorph ist und in welchem Aggregatzustand sie vorliegt.

Obwohl das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur sowie dessen grundlegender Erklärung durch quantenmechanische Interferenzeffekte schon seit Anfang der Zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt war [1], konnte es erst in den Siebziger Jahre im Zuge der Entwicklung geeigneter Synchrotron-Röntgenquellen und durch die Ausarbeitung einer allgemein akzeptierten Theorie praktisch genutzt werden. Die wichtigsten theoretischen Arbeiten stammen hierbei von Stern, Sayers und Lytle aus den Jahren 1970-1975 [2], in denen sie einerseits die XAFS-Gleichung quantenmechanisch herleiten und andererseits eine einfache Methode zur Datenanalyse vorstellen. Seit dieser Zeit hat die Zahl an publizierten Röntgenabsorptionsexperimenten und die Anzahl an Programmen zur Datenevaluation stetig zugenommen. Einen guten Überblick über die Auswertungsverfahren und die Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gibt der Übersichtsartikel von Ertel und Bertagnolli [3] aus dem Jahre 1994.

Die Anzahl der aus einem einzelnen Röntgenabsorptionsspektrum gewonnenen Strukturparameter (in der Regel 10-20 Parameter) erscheint zunächst gering, wenn man sie mit den Ergebnissen eines herkömmlichen Röntgenbeugungsexperimentes vergleicht. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn es sich um die Untersuchungen von hochgeordneten Systemen (kristalline Feststoffe) handelt. Will man Strukturdaten von amorphen Feststoffen, Flüssigkeiten oder gar Gasen ermitteln, so ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie eine der wenigen Methoden, welche die Möglichkeit bietet, Strukturdaten solcher Systeme zu ermitteln. Besonders effektiv ist die XAFS-Spektroskopie, wenn sie in Verbindung mit

anderen Strukturaufklärungsmethoden, wie z.B. Röntgendiffraktion (XRD), Infrarot-, Raman-, UV/Vis-, Kernresonanz- und Massenspektroskopie, verwendet wird.

### 1.2 Problemstellung

Metallkomplexe spielen in der homogenen Katalyse eine zentrale Rolle. Erst sie ermöglichen bestimmte chemische Prozesse bzw. beschleunigen diese. Für die Wirkung eines Komplexes als Katalysator ist das Metallatom und dessen chemische Umgebung von entscheidender Bedeutung. Diese Tatsache macht die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) zu einem interessanten Werkzeug bei der Aufklärung von Mechanismen von metallkatalysierten Reaktionen in Lösung, da sie die Möglichkeit bietet, ungeordnete Systeme elementspezifisch und unabhängig vom Aggregatzustand strukturell zu untersuchen und somit die Struktur katalytisch aktiver Spezies aufzuklären. Zusätzlich kann man durch die Röntgenabsorptionsspektroskopie auch Informationen über den Oxidationszustand der Metallionen erhalten. Zeitaufgelöste in-situ XAS-Studien können also oxidative bzw. reduktive Prozesse während einer Reaktion nachweisen. Mit Hilfe dieser Informationen ist es möglich, postulierte Reaktionsmechanismen auf ihre Richtigkeit hin zu überprüfen.

In der vorliegenden Arbeit wurden einerseits schon etablierte Katalysatorsysteme im Hinblick auf ihren Reaktionsmechanismus untersucht, andererseits wurden neuartige Metallkomplexe strukturell charakterisiert und ihr Verhalten gegenüber dem Reaktionsmedium und potentiellen Reaktanden untersucht. Im einzelnen wurden XAS-Studien an den folgenden Systemen durchgeführt:

- an Bissulfoximinkupfer(II)komplexen, die als Katalysatoren für asymmetrische Hetero-Diels-Alder Reaktionen dienen,
- am Jacobsen-Katsuki-Katalysator, der bei der enantioselektiven Epoxidierung von Olefinen zum Einsatz kommt,
- und an ein- und zweikernigen Bromomesitylnickel(II)komplexen und einkernigen Dimesitylnickelkomplexen mit  $\alpha$ -Diiminliganden, die potentielle Katalysatoren für die Olefinpolymerisation bzw. Olefin/CO-Copolymerisation darstellen.

Zusätzlich zu den XAS-Untersuchungen wurden einige Systeme auch mittels Raman-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie vermessen, um ergänzende Strukturinformationen über die Systeme zu erhalten.

Eine ebenfalls sehr interessante Klasse von Verbindungen sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, welche die Eigenschaften von organischen Substanzen mit denjenigen von anorganischen Verbindungen verknüpfen. Hybridmaterialien, die durch Copolymerisierung von Polyoxometallaten (Metalloxocluster) mit organischen Monomeren erhalten werden, gehören zu einer Klasse von Hybridmaterialien, bei denen die anorganischen und organischen Bestandteile durch starke kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Herstellung von Polyoxometallaten der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium erfolgt durch die Reaktion alkoholischer Lösungen von Metallalkoxiden mit definierten Mengen Vinylgruppen tragender Carbonsäuren (z. B. Methacrylsäure). Obwohl die Strukturen der resultierenden kristallinen Polyoxometallate durch XRD-Messungen bekannt sind, ist über den eigentlichen Reaktionsmechanismus der Bildung und die Struktur etwaig auftretender intermediärer Spezies während der Reaktion nur wenig bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Bildungsreaktion zweier Zirkoniumoxocluster in Lösung zeitabhängig mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht und die erhaltenen Ergebnissen mit einem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus verglichen. Begleitend und ergänzend dazu wurden auch ramanspektroskopische und HPLC-Messungen durchgeführt, um notwendige Zusatzinformationen über die Reaktionen zu erhalten, die mittels XAS-Spektroskopie nicht zu gewinnen sind.

In einem weiteren Schritt wurden die amorphen Polymerisationsprodukte zahlreicher Polyoxometallate (Titan-, Zirkonium-, Titan/Zirkonium- und Hafnium-Oxometallate) mit unterschiedlichen organischen Monomeren (Methacrylsäure, Styrol, Methacrylat) mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht, um festzustellen, ob die Struktur der Polyoxometallate auch nach der Polymerisation erhalten bleibt oder es zu einem teilweisen oder vollständigen Abbau der Strukturen kommt. Diese Untersuchungen sollen helfen, möglichst optimale Reaktionsbedingungen für die Polymerisierung von Oxometallaten zu ermitteln.

Neben der Untersuchung chemischer Systeme sollte ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Erweiterung der experimentellen Möglichkeiten der Röntgenabsorptionsspektroskopie sein.

Aus diesem Grund wurden zum einen neue XAS-Auswertungsprogramme zur Datenanalyse zeitaufgelöster XAS-Messungen eingesetzt und zum anderen neu eingerichtete Synchrotronmeßplätze für den Arbeitskreis erschlossen.

# Kapitel 2 Theorie der Röntgenabsorptionsspektroskopie

## 2.1 Die Röntgenabsorption

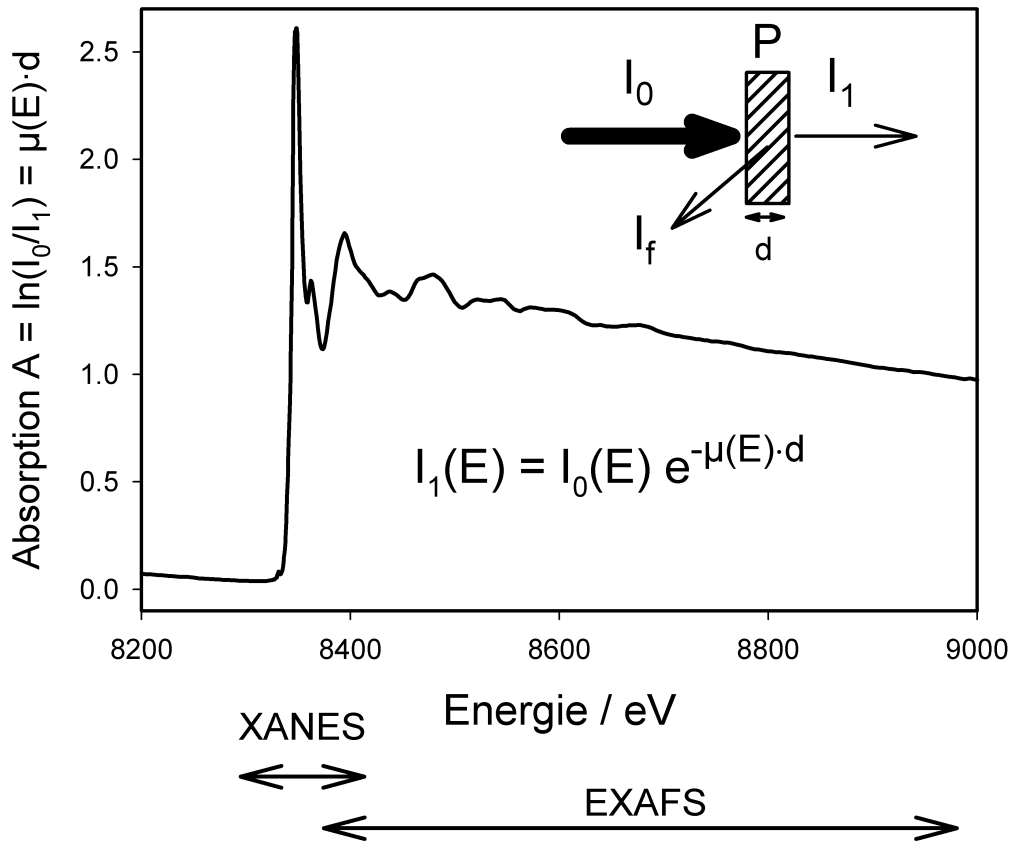
Die einfachsten Röntgenabsorptionsexperimente werden in Transmissionsgeometrie durchgeführt, d.h. es wird die Intensität der eingestrahnten Röntgenphotonen vor ( $I_0$ ) und nach ( $I_I$ ) dem Durchgang durch eine Probe P der Schichtdicke  $d$  in Abhängigkeit der Photonenenergie  $E$  registriert (siehe Abbildung 2-1). Die für dieses Experiment erforderlichen monochromatischen Röntgenstrahlen werden entweder durch konventionelle Röntgenröhren oder Drehanoden erzeugt oder neuerdings in Synchrotronquellen (Elektronen- bzw. Positronspeicherringen) bereitgestellt. Die wichtigsten Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber herkömmlich erzeugter Röntgenstrahlung sind ihre höhere Intensität (ca.  $10^3$  mal höher als die von Drehanoden erzeugten charakteristischen Linien und ca.  $10^6$  mal größer als die Röntgenbremsstrahlung herkömmlicher Röntgenröhren), ihr weiter Energiebereich (kontinuierliches Spektrum vom fernen Infrarot bis in den harten Röntgenbereich), sowie die starke Bündelung (Kollimation), Linearpolarisation und Pulsstruktur. Die Durchstimmung der Photonenenergie während der Messung erfolgt durch die Verwendung eines Monochromators. An Synchrotronmeßplätzen werden für diese Aufgabe sogenannte Doppelkristallmonochromatoren aus Silizium eingesetzt, bei denen man die gewünschte Wellenlänge  $\lambda_n$  aus dem zunächst polychromatischen ("weißen") Synchrotronstrahl gemäß der Bragg-Gleichung [4] erhalten kann:

$$n \cdot \lambda_n = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.1)$$

$n$	:	Beugungsordnung
$d_{hkl}$	:	Netzebenenabstand
$\theta$	:	Bragg-Winkel
$\lambda_n$	:	Wellenlänge in n-ter Ordnung

Bei einem Doppelkristallmonochromatoren dient der erste Kristall zur Auswahl der Wellenlänge  $\lambda$ , der zweite Kristall wird als Spiegel verwendet, um den Strahl in seine ursprüngliche Richtung zurückzuführen. Aus Gleichung (2.1) läßt sich ablesen, daß bei eingestelltem Bragg-Winkel  $\theta$  und gegebenen Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  nicht nur die Grundwellenlänge  $\lambda_1$  die beiden Monochromatorkristalle passieren kann, sondern auch deren Vielfachen  $\lambda_1/2$ ,  $\lambda_1/3$ , ..., die man auch als die höheren Harmonischen bezeichnet. Die

höheren Harmonischen stören das Experiment und müssen daher unterdrückt werden. Dies kann durch eine leichte Verkippung der beiden Monochromatorkristalle zueinander erreicht werden. Die Verkippung braucht hierbei nur wenige Bogensekunden zu betragen und wird experimentell durch den Einsatz von Piezokristallen bewerkstelligt.



**Abbildung 2-1:** Röntgenabsorptionsspektrum von Ni(OH)<sub>2</sub>, gemessen in Transmissionsgeometrie an der Ni K-Kante am Meßplatz KMC-2 (BESSY II, Berlin).

Die nun monochromatische Röntgenstrahlung wird, nachdem sie aus dem Monochromator ausgetreten ist, durch ein Blendensystem geleitet und danach durch die Probe geführt, in der ca. 50-90 % der Primärintensität absorbiert werden sollten. Die Intensitäten vor ( $I_0$ ) und nach ( $I_1$ ) der Probe werden in der Regel mittels Gasionisationskammern registriert.



Bei einer homogenen Probe mit einheitlicher Schichtdicke  $d$  verhalten sich diese Intensitäten wie folgt zueinander:

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

In Gleichung (2.2) handelt es sich bei der Größe  $\mu(E)$  um den linearen Röntgenabsorptionskoeffizienten, der sich aus zwei Anteilen zusammensetzt, dem wahren Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  und dem Streukoeffizienten  $\phi(E)$  [5].

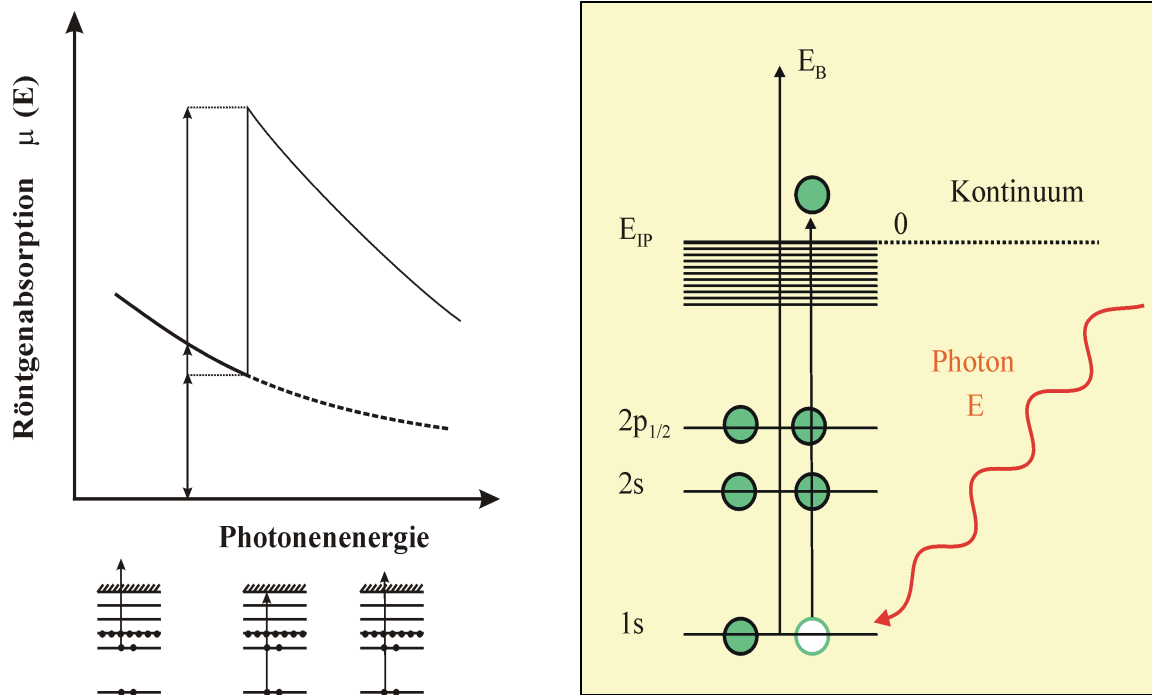
$$\mu(E) = \tau(E) + \phi(E) \quad (2.3)$$

Der wahren Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  ist auf den photoelektrischen Effekt zurückzuführen, der darauf beruht, daß ein Atom ein Elektron aus einer inneren Schale unter Absorption eines Röntgenquants emittiert. Der Streukoeffizienten  $\phi(E)$  berücksichtigt, daß Photonen beim Durchdringen von Materie durch Wechselwirkungen mit den Elektronenhülle der Atome von ihren ursprünglichen Flugbahnen abgelenkt werden können. Man unterscheidet zwischen kohärenter, elastischer Streuung ohne Energie- aber mit Impulsübertragung und inkohärenter, inelastischer Streuung mit Energie- und Impulsübertragung. Im ersten Fall handelt es sich um die sogenannte Rayleigh-Streuung, bei der die Photonen an schwach gebundenen Elektronen gestreut werden und eine Änderung ihrer Bewegungsrichtung erleiden. Die Streuung verhält sich hierbei proportional zur Ordnungszahl. Das inelastisch erfolgende Streuphänomen wird auch Compton-Streuung genannt. In der Regel ist der Streuanteil, ausgenommen für sehr leichte Elemente, vernachlässigbar.

Der wahren Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  ist mit dem Absorptionsquerschnitt  $q_{abs}$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) und der Dichte des Probe  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) über die Formel

$$\tau(E) = \rho \cdot q_{abs}(E) \approx \sum_i \rho_i \cdot q_{ein,i}(E) = \rho \sum_i \left( \frac{m_i}{M} \right) \cdot q_{ein,i}(E) \quad (2.4)$$

verbunden. In dieser Formel geht man davon aus, daß der Absorptionskoeffizient das Produkt der Dichte mit der Summe der nach Massenanteilen ( $m_i/M$ ) gewichteten Einfangsquerschnitte  $q_{ein,i}$  der einzelnen in der Probe enthaltenen Elemente  $i$  ist. Dieser Ausdruck ist natürlich nur eine Näherung, da die Röntgenabsorptionsfeinstruktur gerade darauf basiert, daß der Röntgenabsorptionskoeffizient nicht einfach die Summe der atomaren Röntgenabsorptionskoeffizienten ist.



**Abbildung 2-2:** links: Schematisierte Entstehung eines Röntgenabsorptionsspektrums  
rechts : Anregung eines Elektrons aus dem 1s-Zustand in das Kontinuum.

In fast allen Energiebereichen ist der wahre Absorptionskoeffizient  $\tau(E)$  als Funktion der Energie stetig und nimmt mit zunehmender Energie ab. Es gilt:

$$\tau(E) \sim \frac{\rho}{M} \cdot \frac{Z^m}{E^n} \quad (2.5).$$

Die Exponenten in dieser Gleichung haben typischer Weise Werte von  $m \approx 4$  und  $n \approx 3$  [6].

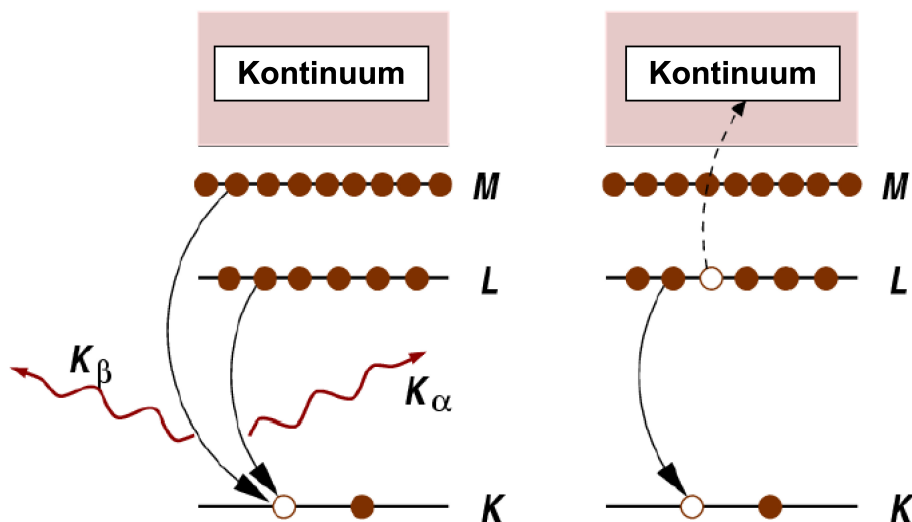
Besitzen die einzelnen Röntgenphotonen jedoch eine Energie, die der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons eines in der Probe vorhandenen Elementes entspricht, so kommt es bei dieser Photonenenergie zu einem sprunghaften Anstieg des Röntgenabsorptionskoeffizienten. Man hat die sogenannte Röntgenabsorptionskante eines Elementes erreicht, bei der ein Elektron von einem kernnahen Niveau in das Kontinuum gehoben wird und ein Photoelektron emittiert wird (siehe Abbildung 2-2). Mit steigender Photonenergie nimmt dann wiederum  $\mu(E)$  kontinuierlich ab, bis die nächste Absorptionskante erreicht wird und zu einem weiteren abrupten Anstieg von  $\mu(E)$  führt. Stammt das beim Absorptionsprozeß erzeugte Photoelektron aus dem 1s-Niveau (Hauptquantenzahl  $n = 1$ ), so wird die Absorptionskante als K-Kante bezeichnet. Kommt das Photoelektron aus einem Niveau mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$ , so

spricht man von sogenannten L-Kanten, die wiederum gemäß den Bahndrehimpuls- ( $l$ ) und Gesamtdrehimpulsquantenzahlen in  $L_{I^-}$  ( $n = 2, l = 0, j = 1/2$ ),  $L_{II^-}$  ( $n = 2, l = 1, j = 1/2$ ) und  $L_{III^-}$ -Kanten ( $n = 2, l = 1, j = 3/2$ ) unterteilt werden. Die Energie der Absorptionskante hängt in etwa quadratisch von der Ordnungszahl  $Z$  des Elementes ab. Röntgenabsorptionsexperimente können sowohl an der L- als auch den K-Kanten eines Elementes durchgeführt werden, wobei Messungen an der L-Kante häufig bei Elementen hoher Ordnungszahl eingesetzt werden. Da beim XAS-Experiment die Photonenenergie und somit auch das absorbierende Element gewählt werden kann, ist die XAS-Spektroskopie elementspezifisch.

J.A. Victoreen hat eine empirische Formel zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten  $\mu(\lambda)$  für die Elemente mit den Ordnungszahlen  $Z = 1$  bis 83 aufgestellt [7]:

$$\mu(\lambda) = \rho \cdot \left( C \cdot \lambda^3 - D \cdot \lambda^4 + \sigma_{KN} \cdot \frac{N_A \cdot Z}{A} \right) \quad (2.6).$$

Die Konstanten  $C$  und  $D$  sind elementspezifisch und abhängig von der jeweiligen Absorptionskante.  $\sigma_{KN}$  bezeichnet den Klein-Nishina-Koeffizient, der sowohl elastische als auch inelastische Streuung der Photonen berücksichtigt [8]. Weitere Konstanten in dieser Gleichung sind die Avogadro-Konstante  $N_A$  und das Atomgewicht  $A$  des betreffenden Elementes. Die Konstanten sind dem "International Tables of X-Ray Crystallography" [9] zu entnehmen.



**Abbildung 2-3:** Zerfall des angeregten Zustandes: Röntgenfluoreszenz (links) und der Auger-Effekt (rechts). In beiden Fällen ist die Wahrscheinlichkeit der Emission (Röntgenphoton oder Auger-Elektron) direkt proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit.

Die Auffüllung des beim Absorptionsprozeß freigewordenen Platzes im kernnahen Orbital erfolgt durch ein Elektron aus einem höherenergetischen, "weiter außen liegenden" Orbital, dabei kann Röntgenfluoreszenzstrahlung entstehen. Die Energie dieser Strahlung entspricht der Differenz in den Energien der beiden Orbitale. Dieser Relaxationsweg ist für Elemente mit hoher Ordnungszahl  $Z$  bedeutsam. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt bei Elementen mit  $Z > 50$  an der K-Absorptionskante nahezu 1 [4].

Der konkurrierende Alternativprozeß zur charakteristischen Röntgenfluoreszenz ist der sogenannte Auger-Effekt, der manchmal auch als innerer Photoeffekt bezeichnet wird. Der Auger-Effekt ist ein strahlungsloser Prozeß, bei dem die durch das ausgesandte Elektron entstandene Leerstelle durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird, wobei gleichzeitig ein weiteres Elektron (Auger-Elektron) meist derselben Schale herausgeschlagen wird. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons errechnet sich aus den Energien des Anfangs- und Endzustandes, also bei einem  $KL_1L_{II}$ -Übergang nach:

$$E_{Auger} = (E_{K-Schale} - E_{L_I-Schale}) - E_{Bindung, L_{II}-Schale} \quad (2.7)$$

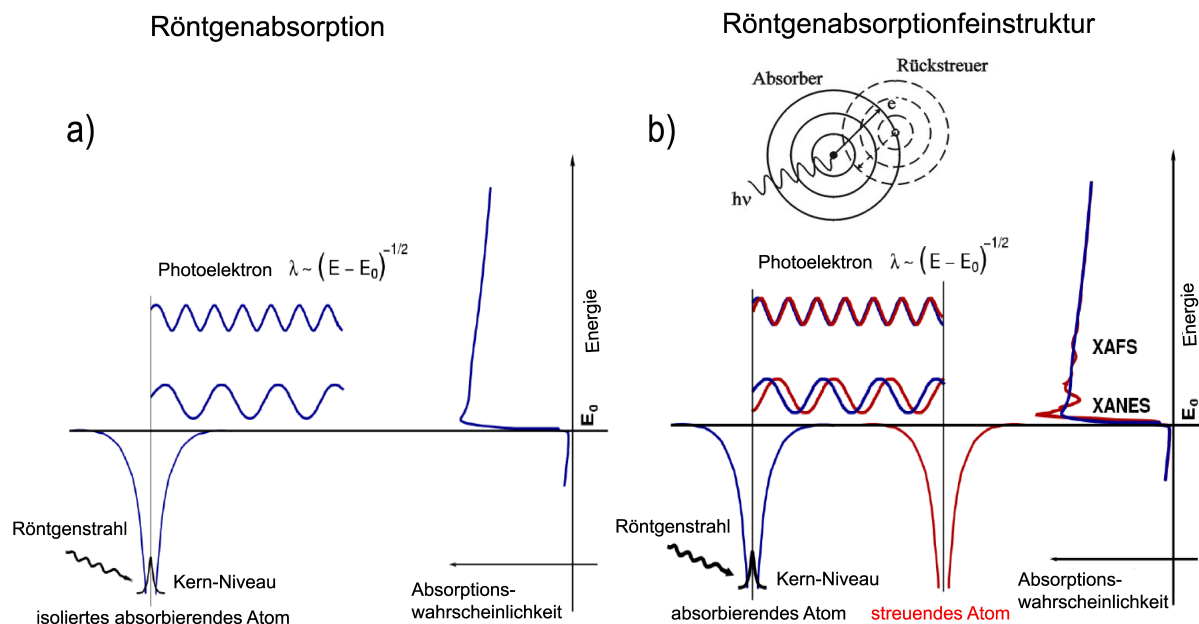
Besonders hoch ist die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Auger-Elektronen bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen bzw. bei Absorptionskanten niedriger Energie (L-Kanten).

Da beide Relaxationsprozesse direkt proportional zur Absorptionswahrscheinlichkeit eines Röntgenphotons sind, können auch sie zur Bestimmung des Röntgenabsorptionskoeffizienten herangezogen werden [10, 11]:

$$\tau(E) \propto \frac{I_{Fluoreszenz, Auger}}{I_0} \quad (2.8)$$

## 2.2 Das Phänomen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS)

In diesem Abschnitt wird eine einfache physikalische Beschreibung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur sowie der Ursprung der sogenannten EXAFS-Gleichung gegeben. Ausführliche Angaben zur Theorie finden sich in den Arbeiten von Teo [5], Königsberger und Prins [10], sowie Teo und Joy [11].



**Abbildung 2-4:** Schematisierte Entstehung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur.

Wie im Abschnitt 2.1 geschildert, beginnt man die Beschreibung mit einem photoelektrischen Effekt, bei dem ein Röntgenphoton von einem isolierten Atom absorbiert wird, wobei ein Elektron von einem kernnahen Niveau in das Kontinuum gehoben wird und das Atom als auslaufende Elektronenwelle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  verläßt (siehe Abbildung 2-4 a)).

$$|\vec{k}| = k = \frac{2 \cdot \pi}{h} \cdot \sqrt{2 \cdot m_e \cdot (E - E_0)} \quad \left( \approx \sqrt{0.263 \cdot (E - E_0)} \right) \quad (2.9)$$

- |       |   |  |
|-------|---|--|
| $k$   | : | Betrag des Wellenvektors $\vec{k}$ in $\text{\AA}^{-1}$      |
| $h$   | : | Plancksches Wirkungsquantum (= $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s)   |
| $m_e$ | : | Ruhemasse des Elektrons (= $9.109 \cdot 10^{-31}$ kg)        |
| $E$   | : | Energie des einfallenden Röntgenphotons in eV                |
| $E_0$ | : | Ionisationsenergie (Bindungsenergie) des Absorberatoms in eV |

Dabei sei noch einmal darauf hingewiesen, daß es nur dann zu einem Absorptionsprozeß kommen kann, wenn für das aus einem kernnahen Orbital stammende Elektron entweder ein unbesetztes Niveau mit passender Energie und Drehimpulszustand existiert oder die Photonenenergie der Bindungsenergie des Elektrons entspricht und es somit das Kontinuum erreichen kann. Falls dies nicht der Fall ist, so kommt es auch zu keiner Absorption. Elektronenübergänge von inneren Schalen in unbesetzte Atomorbitale führen zu

Vorkantensignale (häufig auch als Pre-Peaks bezeichnet) im XANES-Bereich (XANES = X-Ray Absorption Near Edge Struktur) der Absorptionsspektren (vgl. Abbildung 2-1) [12]. Häufig sind diese Anregungen bei Elementen der Übergangsmetalle zu beobachten, da bei ihnen unvollständig besetzte d-Orbitale vorliegen.

Besitzt das absorbierende Atom Nachbaratome in seiner nächsten Umgebung, dann kann die auslaufende Photoelektronenwelle an den Elektronen der Nachbaratome zurückgestreut werden und zum absorbierende Atom zurückkehren. Da der Absorptionskoeffizient davon abhängt, ob es ein freies elektronisches Niveau gibt oder nicht, beeinflusst die Anwesenheit der zurückgestreuten Photoelektronenwelle am Ort des absorbierenden Atoms die Absorptionswahrscheinlichkeit. Es kommt, je nach den Phasenbeziehungen der beiden Wellen zueinander, zu konstruktiven bzw. destruktiven Interferenzen, die zu einer Modulation der Absorptionswahrscheinlichkeit, der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS), führt. Bei konstruktiver Interferenz der Elektronenwellen ist die Absorptionswahrscheinlichkeit größer, bei destruktiver Interferenz niedriger [13].

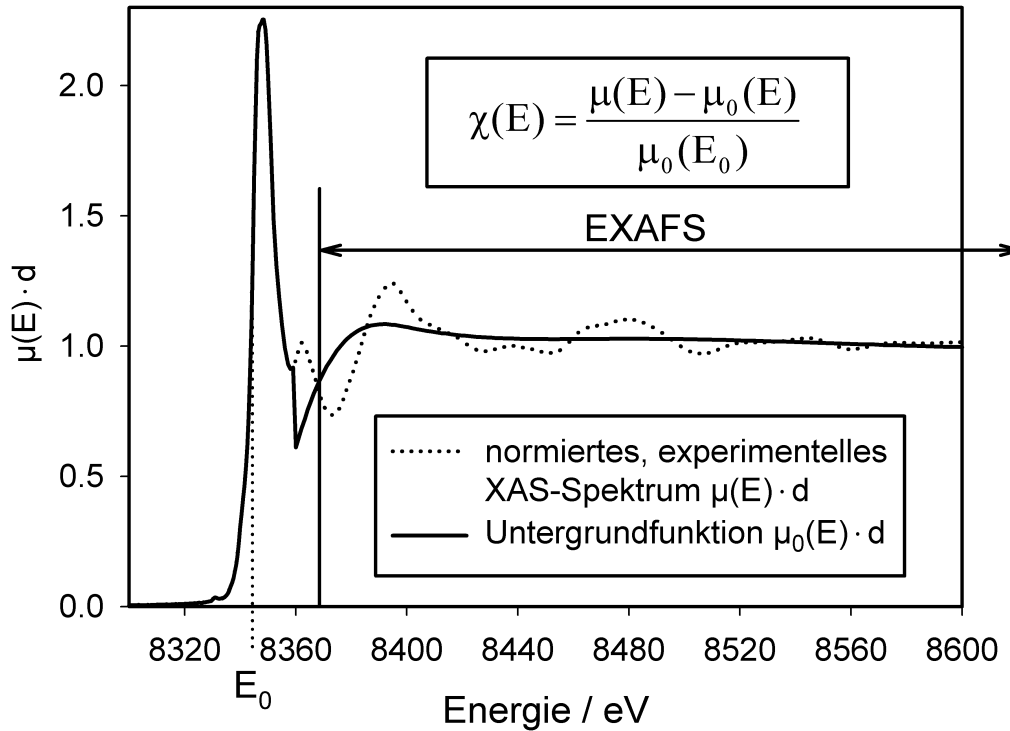
Das Röntgenabsorptionsspektrum eines nicht isolierten Atoms kann man in zwei Bereiche einteilen, in den schon erwähnten XANES-Bereich, der den Energiebereich von 50 eV vor der Kante bis ca. 40 eV nach der Absorptionskante einschließt, und den sich anschließenden EXAFS-Bereich (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure), der sich bis ca. 1000 eV oberhalb der Kantenenergie erstreckt. Der XANES-Bereich wird durch Vorkantensignale Mehrfachstreuungen des Photoelektron sowie dem Coulombschen Feld des ionisierten Absorberatoms und dessen Bandenstruktur [2] beeinflusst. Die theoretische Interpretation der XANES ist schwierig. Detaillierte Ausführungen zu diesem Thema finden sich in den Arbeiten [10] und [14].

Bei der Beschreibung des EXAFS-Bereiches ist man an den Oszillationen ab 40 eV oberhalb der Kantenenergie  $E_0$  interessiert (siehe Abbildung 2-5) und definiert die EXAFS-Funktion  $\chi(E)$  als:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.10)$$

- $\mu(E)$  : gemessener Röntgenabsorptionskoeffizient  
 $\mu_0(E)$  : Untergrundabsorptionskoeffizient

Da die Röntgenabsorptionsfeinstruktur mit den Welleneigenschaften des Photoelektrons erklärt wird, ist es üblich, die Photonenenergie über Gleichung (2.9) in den Impulsraum zu konvertieren. Man erhält die experimentelle  $\chi(k)$ -Funktion.



**Abbildung 2-5:** Vergleich der Untergrundfunktion  $\mu_0(E) \cdot d$  mit dem normalisierten, experimentellen Röntgenabsorptionsspektrum  $\mu(E) \cdot d$  von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , gemessen an der Ni K-Kante.

Da die Röntgenabsorption ein Übergang zwischen zwei quantenmechanischen Zuständen ist, kann man der Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  mit der Goldenen Regel von Fermi beschreiben:

$$\mu(E) \propto \left| \langle a | \mathfrak{S} | e \rangle \right|^2 \quad (2.11)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet  $\langle a |$  den Anfangszustand (Röntgenphoton, kernnahes Elektron und kein Photoelektron),  $| e \rangle$  den Endzustand (kein Röntgenphoton, ein Elektronenloch und ein Photoelektron) und  $\mathfrak{S}$  den Wechselwirkungsterm. Da das kernnahe Elektron stark an das absorbierende Atom gebunden ist, wird der Anfangszustand nicht von etwaigen

Nachbaratomen beeinflusst. Beim Endzustand gilt diese Aussage nicht, da das Photoelektron mit den Nachbaratomen wechselwirken kann. Den Ausdruck  $|e\rangle$  kann man dementsprechend in zwei additive Teile auftrennen:

$$|e\rangle = |e_0\rangle + |\Delta e\rangle \quad (2.12)$$

Hierbei ist der Term  $|e_0\rangle$  als der Endzustand ohne Nachbaratome und der Term  $|\Delta e\rangle$  als der Endzustand, bei Anwesenheit von Nachbaratomen, zu verstehen.

Mit Ausdruck (2.12) läßt sich (2.11) wie folgt erweitern:

$$\mu(E) \propto \left| \langle a | \mathfrak{I} | e_0 \rangle \right|^2 \cdot \left[ 1 + \langle a | \mathfrak{I} | \Delta e \rangle \cdot \frac{\langle e_0 | \mathfrak{I} | a \rangle^*}{\left| \langle a | \mathfrak{I} | e_0 \rangle \right|^2} + K.K \right] \quad (2.13)$$

In dieser Proportionalität bedeutet  $K.K$  konjugiert komplex. Die Terme in (2.13) wurde dabei so angeordnet, daß ein einfacher Vergleich mit der schon bekannten Beziehung (2.10) möglich ist:

$$\mu(E) = \mu_0(E) \cdot [1 + \chi(E)] \quad (2.14)$$

Man kann also  $\left| \langle a | \mathfrak{I} | e_0 \rangle \right|^2$  der Absorption eines isolierten Atoms  $\mu_0(E)$  zuordnen, welche nur von der Art des absorbierenden Atoms abhängt und nicht von etwaig vorhandenen Nachbaratomen. Außerdem ist aus dem Vergleich von (2.13) mit (2.14) ersichtlich, daß für die Feinstruktur  $\chi(E)$  gilt:

$$\chi(E) \propto \langle a | \mathfrak{I} | \Delta e \rangle \quad (2.15)$$

Diesen Ausdruck kann man in eine Integralgleichung der Form:

$$\chi(E) \propto \int dr \cdot \delta(r) \cdot e^{i \cdot k \cdot r} \cdot \psi_{el,s}(r) = \psi_{el,s}(0) \quad (2.16)$$

bringen. Die Deltafunktion  $\delta(r)$  beschreibt in (2.16) den Anfangszustand  $a$ , also ein kernnahes Elektronenniveau, wie z.B. ein 1s-Niveau (Abstand vom Kern ca.  $a_0/Z$ , wobei  $Z$  die Kernladungszahl und  $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}$  der Bohrsche Radius ist). Bei der Änderung im Endzustand handelt es sich einfach um die Wellenfunktion  $\psi_{el,s}$  des durch die Nachbaratome zurückgestreuten Photoelektrons. Der Wechselwirkungsterm  $\mathfrak{I}$ , der den Übergang eines Elektrons zwischen zwei Energie- und Impulszuständen beschreibt, wird durch den Term  $e^{i \cdot k \cdot r}$  repräsentiert.



Aus der Proportionalität (2.16) geht also hervor, das die Röntgenabsorptionsfeinstruktur  $\chi(E)$  proportional zur Amplitude des zurückgestreuten Photoelektrons am Ort des absorbierenden Atoms ist. Um die EXAFS-Gleichung zu erhalten, muß man eine Annahme über die Art der ausgesandten und zurückgestreuten Photoelektronenwelle machen. In dieser Ableitung wird davon ausgegangen, daß es sich um ebene, sphärische Wellen der Form [15]:

$$\psi(k, r) = \frac{e^{i \cdot k \cdot r}}{k \cdot r} \quad (2.17)$$

handelt. Die Photoelektronenwelle legt eine Wegstrecke  $r_j$  bis zum nächsten Nachbaratom  $j$  zurück, wird an diesem gestreut und kehrt nach einer Wegstrecke  $r_j$  wieder an den Ausgangsort (absorbierendes Atom) zurück. Die Annahme einer ebenen, sphärischen Welle ist dann gewährleistet, wenn der Atomdurchmesser viel kleiner als die interatomaren Abstände ist ("small atom approximation"), da dann die Krümmung von auslaufender und rückgestreuter Welle vernachlässigbar ist. Die sogenannte "plane wave approximation" für die Photoelektronenwelle ist nur für den Bereich ab ca. 60 eV ( $\hat{=} 4 \text{ \AA}^{-1}$ ) oberhalb der Kante gültig [15].

Nach dem Einsetzen und der Multiplikation aller Faktoren erhält man schließlich:

$$\chi(k) \propto \psi_{el,s}(k, r=0) = \frac{e^{i \cdot k \cdot r_j}}{k \cdot r_j} \cdot \left[ 2 \cdot k \cdot F_j(k) \cdot e^{i \cdot \Phi_{ij}^l(k)} \right] \cdot \frac{e^{i \cdot k \cdot r_j}}{k \cdot r_j} + K \cdot K \quad (2.18)$$

In Gleichung (2.18) bezeichnet  $F_j(k)$  die Rückstreuamplitude des streuenden Atoms  $j$  und  $\Phi_{ij}^l(k)$  die Gesamtphasenfunktion des Photoelektrons.  $\Phi_{ij}^l(k)$  setzt sich aus der Phasenverschiebung  $\varphi_i^l(k)$ , welche die Welle durch das Coulomb-Potential des Absorber-Atoms  $i$  erfährt, und der Summe der Phasenfunktionen aller rückstreuenden Atome  $\varphi_j^l(k)$  zusammen [16]:

$$\Phi_{ij}^l(k) = \varphi_i^l + \sum_{j=1}^n \varphi_j(k) - l \cdot \pi \quad (2.19)$$

Für K- und L(I)-Kanten gilt  $l = 1$ , bei L(II)- und L(III)-Kanten ist  $l = 2$  bzw.  $l = 0$ .

Unter Einbeziehung des konjugiert komplexen Anteils von (2.18) erhält man die reale Funktion  $\chi(k)$ :

$$\chi(k) = \frac{F_j(k)}{k \cdot r_j^2} \cdot \sin \left[ 2 \cdot k \cdot r_j + \Phi_{ij}^l(k) \right] \quad (2.20)$$

Die Ableitung bis zu diesem Zeitpunkt bezog sich auf ein absorbierendes Atom  $i$  und ein Nachbaratom der Sorte  $j$ . In realen Systemen wird jedoch über sehr viele Atompaare gemittelt, die auch verschiedener Sorte sein können.

Für die Röntgenabsorptionfeinstruktur bedeutet dies, daß die gemessene  $\chi(k)$ -Funktion die Summe aller Rückstreubeiträge der einzelnen Nachbaratome enthält. Faßt man Nachbaratome gleichen Abstands und gleicher Sorte zu sogenannten Koordinationsschalen (auch Koordinationssphäre genannt) mit einer Koordinationszahl  $N_j$  zusammen, ergibt sich:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^n \frac{N_j \cdot F_j(k)}{k \cdot r_j^2} \cdot \sin[2 \cdot k \cdot r_j + \Phi_{ij}^l(k)] \quad (2.21)$$

Innerhalb einer Koordinationsschale müssen die einzelnen Atome nicht immer identische Abstände aufweisen. Diese strukturelle Unordnung innerhalb einer Schale kann in einen vibratorischen (thermische Schwingungen der Atome, die sie um ihre Ruhelagen ausführen) und einen statischen Anteil (unterschiedliche Ruhelagen der Atome einer Koordinationsschale) zerlegt werden. Solange die Unordnung klein ist und näherungsweise durch eine Gauss-Verteilung beschrieben werden kann, ist es möglich, die EXAFS-Funktion durch einen Faktor  $e^{-2 \cdot k^2 \cdot \sigma_j^2}$  zu modifizieren. Hierbei ist  $\sigma_j$  die mittlere quadratische Abweichung und wird auch als Debye-Waller-ähnlicher Faktor bezeichnet [5]. Bei stark ungeordneten Systemen werden Ansätze durchgeführt, bei denen auf asymmetrische Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  und anharmonische Schwingungspotentiale zurückgegriffen wird [17].

Fügt man den eben erläuterten Term (2.21) hinzu, erhält man:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^n \frac{N_j \cdot F_j(k) \cdot e^{-2 \cdot k^2 \cdot \sigma_j^2}}{k \cdot r_j^2} \cdot \sin[2 \cdot k \cdot r_j + \Phi_{ij}^l(k)] \quad (2.22)$$

Der Index  $j$  steht in (2.22) für die jeweilige Koordinationsschale identischer Atome, die in etwa gleichen Abstand zum Absorberatom  $i$  aufweisen. Bei der Auswertung von EXAFS-Spektren kann es in manchen Fällen sinnvoll sein, einzelne Koordinationsschalen zusammenzufassen, auch wenn die Atome unterschiedlichen Elementen angehören, da eine Unterscheidung von Elementen mit ähnlicher Ordnungszahl  $Z$ , die sich zudem in einem nahezu identischen Abstand vom Absorberatom befinden ( $\approx 0.05 \text{ \AA}$ ), kaum möglich ist.

Eine grundlegende Annahme bei der durchgeführten Ableitung war die elastische Streuung des Photoelektrons an den Nachbaratomen. Es sind aber auch inelastische Effekte (z.B. energieübertragende Wechselwirkungen des Photoelektrons mit schwach gebundenen

Außenelektronen der Nachbaratome) bei der Rückstreuung der Photoelektronwelle zu berücksichtigen. Weiterhin muß beachtet werden, daß das Photoelektron nur eine begrenzte Lebensdauer besitzt, da die Elektronenlücke im Absorberatom nach etwa  $10^{-15}$  s durch ein anderes Elektron wieder aufgefüllt wird. Durch beiden Effekte verliert die zurückgestreute Welle ihre Kohärenz mit der vom Absorberatom ausgehenden Elektronenwellen. Ohne Kohärenz können beide Wellen nicht mehr miteinander interferieren, d.h. inelastisch oder zeitlich "zu spät" zurückgestreuten Photoelektronenwellen leisten keinen Beitrag mehr zur EXAFS-Funktion.

Um beiden Prozessen, der inelastischen Streuung und der Lebensdauer des Photoelektrons, Rechnung zu tragen, wird für die Photoelektronenwelle eine exponentiell gedämpfte sphärische Welle mit den Parametern  $\lambda(k)$  und  $\Delta$  angesetzt [10]:

$$\psi(k, r) = \frac{e^{i \cdot k \cdot r} \cdot e^{-\frac{2(r-\Delta)}{\lambda(k)}}}{k \cdot r} \quad (2.23)$$

$\lambda(k)$  ist hierbei die von der Energie des Photoelektrons abhängige mittlere freie Weglänge und  $\Delta$  der Kern-Loch-Radius des Absorberatoms. Durch den Faktor 2 im zweiten Exponentialterm trägt man dem Hin- und Zurücklaufen der Photoelektronenwelle Rechnung.

Aus Gleichung (2.22) wird bei Berücksichtigung von (2.23):

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j \cdot e^{-2 \cdot k^2 \cdot \sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2(r_j - \Delta)}{\lambda_j(k)}} \cdot F_j(k)}{k \cdot r_j^2} \cdot \sin[2 \cdot k \cdot r_j + \Phi_{ij}^l(k)] \quad (2.24)$$

Zuletzt muß noch berücksichtigt werden, daß im Absorberatom nicht nur Einfach-, sondern auch Mehrfachanregungen stattfinden können. Einerseits kann ein zweites Elektron, häufig ein Valenzelektron, in ein unbesetztes Niveau des Absorberatoms angehoben werden. Man spricht dann von einem sogenannten "shake-up"-Prozeß. Andererseits kann es auch zu einer Zweitionisation eines schwach gebundenen Elektrons kommen. Diesen Prozeß nennt man dann "shake-off"-Prozeß. Beide Effekte führen zu einer Änderung des Coulombschen Potential des Absorberatoms, in dem sich die primär erzeugte Photoelektronenwelle bewegt und damit zu einer Dämpfung der  $\chi(k)$ -Funktion. Als Korrekturglied wird der sogenannte amplitudenreduzierende Faktor  $S_{i,j}^2(k)$  eingeführt, der für niedrige  $k$ -Werte gleich 1.0 gesetzt werden kann und bei  $k$ -Werten ab  $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$  Werte im Bereich von 0.6 bis 0.8 annimmt [11,18,19,20,21].

Es ergibt sich schließlich die EXAFS-Gleichung in der Form:

$$\chi_{theo}(k) = \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{k \cdot r_j^2} \cdot F_j(k) \cdot S_{i,j}^2(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 \cdot k^2} \cdot e^{\frac{-2(r_j - \Delta)}{\lambda_j(k)}} \cdot \sin[2 \cdot k \cdot r_j + \Phi_{ij}^l(k)] \quad (2.25)$$

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

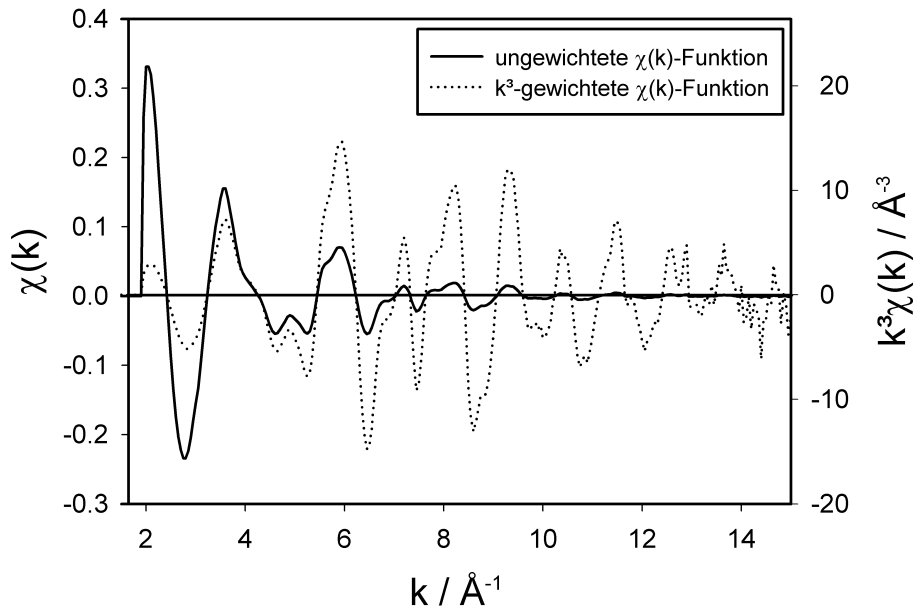
Aus Gleichung (2.25) geht hervor, daß man durch die Auswertung von EXAFS-Spektren die Nahordnung Röntgenstrahlen absorbierender Atome bestimmen kann. Durch die Anpassung einer theoretisch berechneten EXAFS-Funktion  $\chi_{theo}(k)$  an das experimentelle Spektrum  $\chi(k)$  ist es möglich, die Art der Rückstreuer  $j$ , ihren Abstand  $r_j$  vom Absorberatom  $i$  (ca. 1 % relativer Fehler), ihre Koordinationszahl  $N_j$  (ca. 10 - 30 % relativer Fehler) sowie den Debye-Waller-ähnlichen Faktor  $\sigma_j$  für jede Koordinationsschale (ca. 10 - 30 % relativer Fehler) zu bestimmen.

Neben der eigentlichen EXAFS-Funktion  $\chi(k)$  wird der besseren Anschaulichkeit wegen auch die in den realen Abstandsraum fouriertransformierte  $\chi(k)$ -Funktion angegeben. Durch die Fouriertransformation ergibt sich eine sehr komplexe radiale Verteilungsfunktion  $F(r)$ , deren Betragsfunktion, auch Modulfunktion  $Mod(r)$  genannt, sich wie folgt beschreiben läßt:

$$Mod(r) = \sqrt{\text{Re}^2[F(r)] + \text{Im}^2[F(r)]} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} \chi(k) \cdot k^n \cdot \omega(k) \cdot e^{2i \cdot k \cdot r} dk \quad (2.26)$$

Da die Fouriertransformation nur in einem beschränkten Datenintervall (von  $k_{min}$  bis  $k_{max}$ ) durchgeführt wird, muß damit gerechnet werden, daß auch nicht reale Signale in der Transformierten auftreten. Diese können jedoch durch die Einführung einer sogenannten Fensterfunktion  $\omega(k)$  stark gedämpft werden, indem die Punkte im zu transformierenden Bereich unterschiedlich stark gewichtet werden. Bei der Modulfunktion muß berücksichtigt

werden, daß die Signalmaxima Abstandsverschiebungen von 0.2 - 0.3 Å gegenüber den wirklich vorhandenen Rückstreuerabständen aufweisen. Diese Verschiebung wird jedoch bei modernen Auswertungsprogrammen kompensiert, so daß eine abstandskorrigierte Modulfunktion ausgegeben wird.



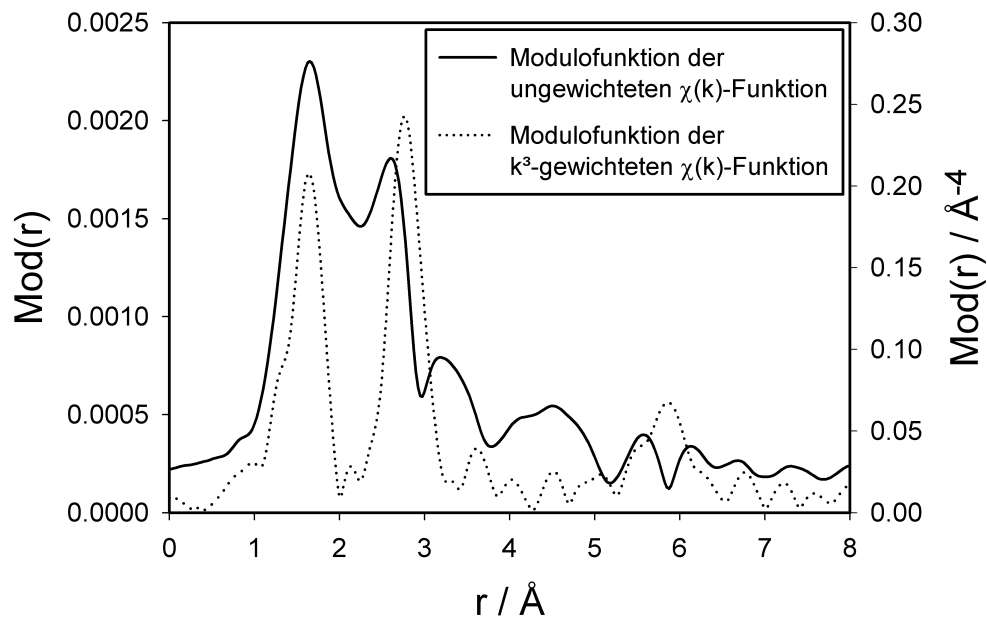
**Abbildung 2-6:** Vergleich der ungewichteten mit der  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktion von  $\text{Ni(OH)}_2$  (Ni K-Kante).

Durch die Wichtung der  $\chi(k)$ -Funktion mit  $k^n$  ( $n = 1 - 3$ ) kompensiert man das Abklingen der EXAFS-Oszillationen mit zunehmendem  $k$ -Wert (siehe Abbildung 2-6). Das Abklingen wird durch den Verlauf der Rückstreuamplituden und den Faktor  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  in der EXAFS-Funktion verursacht. Für rückstreuende Elemente mit Ordnungszahlen größer als 57 wählt man als Wichtungsfaktor  $k^1$ , für Elemente im Bereich  $36 < Z < 57$   $k^2$  und für Elemente, die eine Ordnungszahl kleiner als 36 aufweisen,  $k^3$  [22]. Die höhere Wichtung kann zu einer besseren Auflösung der Signale in der Modulofunktion führen (vgl. Abbildung 2-7), wenn die Absorptionsspektren ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis besitzen.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Ableitung von Gleichung (2.25) unter der Annahme durchgeführt wurde, daß nur Einfachstreuprozesse zum EXAFS-Signal beitragen und Mehrfachstreuungen der Photoelektronenwelle vernachlässigbar sind. Diese Vereinfachung besitzt für die erste Rückstreuenschale volle Gültigkeit. Bei weiter entfernten

Koordinationschalen kann es, besonders bei beinahe linear zueinander angeordneten Molekülgruppen (z.B. CO-Liganden), zu deutlichen Mehrfachstreuungseffekten an weiter entfernten Nachbaratomen kommen [23, 24]. In Fällen, in denen es notwendig ist, Mehrfachstreuungseffekte in der EXAFS-Funktion zu berücksichtigen, muß Gleichung (2.25) durch geeignete theoretische Ansätze modifiziert werden. Theorien zu diesen Ansätzen finden sich in Arbeiten von Lee, Pendry [24], Gurman, Binsted, Ross [25] sowie McKale et al. [26].

Die EXAFS-Funktionen aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme konnten ohne die Verwendung von Mehrfachstreuungseffekten angepaßt werden. Eine Modifikation der EXAFS-Gleichung (2.25) entfiel somit.

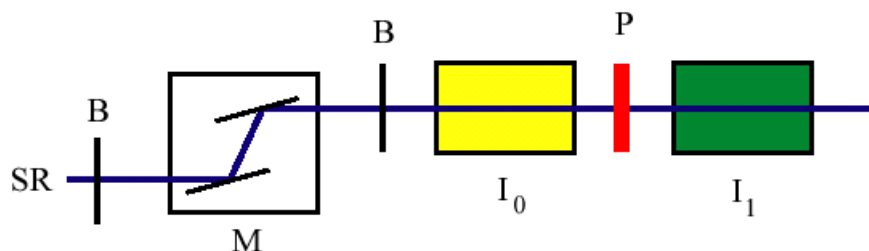


**Abbildung 2-7:** Beträge der Fouriertransformierten  $\chi(k)$ - und  $k^3\chi(k)$ -Funktionen von  $\text{Ni(OH)}_2$  (Ni K-Kante).

# Kapitel 3 Experimenteller Teil

## 3.1 EXAFS-Messungen

Die XANES- und EXAFS-Messungen der untersuchten Verbindungen wurden an den Meßplätzen E4 und X1.1 (RÖMO II) des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB, Hamburg), am Meßplatz KMC-2 der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY II, Berlin), sowie am Meßplatz 2-3 des Stanford Synchrotron Laboratory (SSRL, Stanford, USA) im Zeitraum von August 1999 bis September 2002 durchgeführt. Die Messungen am Stahlrohr KMC-2 [27,28] stellen hierbei die ersten Ergebnisse einer Nutzergruppe im Bereich XANES und EXAFS am neuerbauten Berliner Synchrotron BESSY II dar. Detaillierte Information zu den Meßplätzen (Optik, Speicherringcharakteristik, Hard- und Software etc.) finden sich im Anhang zu dieser Arbeit. Alle Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Ein schematischer Aufbau eines Meßplatzes ist in Abbildung 3-1 gezeigt. Die polychromatische Synchrotronstrahlung (SR) durchläuft zunächst ein fokussierendes Eintrittsblendensystem (B). In einem Doppelkristallmonochromator wird, gemäß der Bragg'schen Bedingung (siehe Abschnitt 2.1), die gewünscht Wellenlänge eingestellt. Die monochromatische Röntgenstrahlung passiert ein weiteres Blendensystem (B) mit Austrittsspalten, durchläuft die erste Ionisationskammer ( $I_0$ ), wo deren Primärintensität registriert wird, und trifft auf die Probe (P). Der noch durchgelassene (transmittierte) Teil der Strahlung gelangt zur zweiten Ionisationskammer ( $I_1$ ) und wird dort erfaßt.



**Abbildung 3-1:** Schematischer Strahlengang bei XANES- und EXAFS-Messungen in Transmissionsgeometrie. (SR: Synchrotronstrahlung, B: Blenden, M: Monochromator, P: Probe,  $I_0$ ,  $I_1$ : Ionisationskammern)

Zum Zwecke der Energiekalibrierung wurde bei allen Messungen im Anschluß an die 2. Ionisationskammer der Röntgenstrahl durch eine Referenzprobe (in der Regel eine Metallfolie des Absorberelements) geleitet und die Intensität nach dem Durchgang durch die Probe mit einer dritten Ionisationskammer registriert.

Die Ionisationskammern bestehen aus einer mit Gas gefüllten Kammer und zwei Kondensatorplatten, an denen eine elektrische Spannung anliegt. Tritt die ionisierende Röntgenstrahlung durch eines der beiden Kapton-Fenster (Kapton ist ein Polyethylenimin) in das Füllgas der Kammern ein, so erzeugt sie auf ihrem Weg durch die Kammer Elektronen-Ionen-Paare. Durch die an den Kondensatorplatten anliegende Spannung werden die Ladungsträger getrennt und driften entlang der elektrischen Feldlinien. Die Bewegung der Ladungsträger wird als Stromstoß registriert. Als Gase verwendet man, abhängig vom Energiebereich, inerte Gase, z.B. Stickstoff und Edelgase, sowie Gasmischungen. Hierbei ist darauf zu achten, daß ca. 10 % der einfallenden Strahlung in der ersten Kammer und 90 % der verbleibenden Strahlung in den weiteren Kammern absorbiert werden. Die im pico-Ampère-Bereich liegenden Meßströme der Ionisationskammern werden mit Stromverstärkern (KEITHLEY) verstärkt, in Spannungssignale umgewandelt, in Frequenzen konvertiert und schließlich als Zählrate registriert und in einer Daten-Datei herausgeschrieben.

Vor der Messung wird der Energiebereich und die Schrittweite sowie die Wartezeiten zwischen den Datenpunkten vorgegeben. Während der Messung wird laufend durch Anwendung einer aufwendige Meßelektronik-Software-Kopplung die Energie der Strahlung aus den Motorschritten der Monochromatorkristalle berechnet und gleichzeitig die zugehörigen Zählraten der Ionisationskammern ausgelesen.

### 3.2 Probenpräparation

In der vorliegenden Arbeit wurden EXAFS-Studien an Feststoffen und Flüssigkeiten durchgeführt. Die Feststoffe wurden zusammen mit inertem Polyethylen verrieben und mit einer hydraulischen Presse zu Tabletten mit einem Durchmesser von 1.0 bzw. 1.3 cm verdichtet. Die für die Messungen erforderlichen Substanzmengen wurde mit dem Programm X-MAS 1.0 von Ulrich Eberhardinger [29] errechnet. Bei diesen Berechnungen wurde von einer Gesamtabsorption aller in der Probe enthaltenen Elemente von  $\mu d = 1.5$  ausgegangen.



Die Tabletten wurden mittels geeigneter Probenhalter direkt in den Strahl gebracht.

Die Messung der flüssigen Systeme erfolgte unter Verwendung der im Arbeitskreis entwickelten Transmissionsküvette [30]. Die Befüllung der Küvette erfolgte mittel einer 5 ml-Spritze mit Injektionsnadel durch Teflonschläuche. Als Fenstermaterial wurde eine chemisch beständige teflonbeschichtete Kaptonfolie verwendet.

### 3.3 EXAFS-Datenanalyse

#### 3.3.1 Datenkonvertierung

Die an den verschiedenen Meßplätzen gesammelten Rohdaten wurden in einem ersten Auswertungsschritt in das Programm WINXAS 2.3 [31], welches von Thorsten Ressler vom Fritz-Haber Institut (Berlin) entwickelt wurde, eingelesen. Bei bekanntem Datenformat (z.B. fio-Dateien des HASYLAB, Hamburg) berechnet das Programm aus den dunkelstrom-korrigierten Zählraten der Detektoren vor ( $I_0(E)$ ) und nach ( $I_1(E)$ ) der Probe automatisch den mit der Schichtdicke  $d$  multiplizierten totalen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{total}(E)$  (= Gesamtabsorption  $A_{ges}(E)$ ) gemäß Gleichung (2.2):

$$A_{ges}(E) = \mu_{total}(E) \cdot d = \ln \left( \frac{I_0(E)}{I_1(E)} \right) \quad (3.1)$$

Da die Daten der Meßplätze KMC-2 (BESSY II, Berlin) und 2-3 (SSRL, Stanford) nicht direkt in WINXAS importiert werden können, mußten sie zunächst umformatiert werden. Dies wurde mit dem Tabellenkalkulationsprogramm EXCEL der Firma Microsoft bewerkstelligt.

#### 3.3.2 Korrektur der Gesamtabsorption und Normierung

Wie schon in Abschnitt 2.1 dargelegt wurde, muß man von der detektierten Gesamtabsorption  $A_{ges}$  Absorptionsanteile abziehen, die von inelastischen Prozessen (z.B. Compton-Steuerung) bzw. von Absorptionskanten geringerer Energien stammen [5]. Mit Hilfe des Programms WINXAS ist es möglich diese Grundabsorption von der Gesamtabsorption zu subtrahieren. Dazu wird zunächst eine polynomische oder Victoreen-Funktion im Vorkantenbereich des

Absorptionsspektrums angepaßt und über den gesamten Datenbereich extrapoliert. Die Gleichung für den Victoreen-Spline [7,32] lautet:

$$\mu_{\text{Victoreen}}(E) \cdot d = a \cdot E^{-3} + b \cdot E^{-4} \quad (3.2)$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  werden durch eine Least-Squares-Anpassung der Funktion (3.2) an die Daten des Vorkantenbereichs bestimmt. Die so erhaltene Funktion wird von der Gesamtabsorption  $A_{\text{ges}}(E)$  abgezogen, und man erhält die korrigierte "wahre" Absorption  $A_{\text{kor}}(E)$ :

$$A_{\text{kor}}(E) = A_{\text{ges}}(E) - \mu_{\text{Victoreen}}(E) = \mu_{\text{total}}(E) \cdot d - a \cdot E^{-3} - b \cdot E^{-4} \quad (3.3)$$

Anschließend ist es möglich, das untergrundkorrigierte Absorptionsspektrum auf einen Kantensprung  $\Delta\mu \cdot d$  von eins zu normieren. Zu diesem Zweck wird im Programm WINXAS eine Konstante an einen zu wählenden Datenbereich nach der Absorptionskante angepaßt und das Absorptionsspektrum auf diese Konstante normiert [33]. Das mit WINXAS normierte Absorptionsspektrum kann nun in einem ASCII-kompatiblen Format abgespeichert werden.

### 3.3.3 Bestimmung der Kantenlage

Für die eigentliche EXAFS-Auswertung ist eine Umrechnung vom Energie-Raum in den Impuls-Raum ( $k$ -Raum), gemäß Gleichung (2.9), notwendig. Für diese Umrechnung benötigt man die Position der Absorptionskante (Kantenlage)  $E_0$ . Die Bestimmung des Wertes von  $E_0$  erfolgte mit dem Programm EXRD2000 von Ertel [34] und Seiler [35]. Dieses Programm bestimmt die Kantenlage des normierten Absorptionsspektrums nach zwei verschiedenen Verfahren: der Wendepunktmethode und der Faltungsmethode.

Bei der Wendepunktmethode wird die Lage des letzten Wendepunkts von  $A_{\text{kor}}(E)$  vor dem Absorptionsmaximum bestimmt und als  $E_{0,\text{Wendepunkt}}$  ausgegeben. Die Faltungsmethode bestimmt den gemeinsamen Schnittpunkt ( $E_{0,\text{Faltung}}$ ) des experimentellen Spektrums und einer Reihe von Funktionen, die durch Multiplikation des experimentellen Spektrums mit normierten Gaußverteilungsfunktionen unterschiedlicher Halbwertbreite entstehen [36]. In dieser Arbeit wurde die Lage von  $E_0$  nach der Wendepunktmethode bestimmt. Genauere Angaben zu den im Programm EXRD2000 verwendeten Parametern finden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

### 3.3.4 Untergrundkorrektur und Umrechnung in den $k$ -Raum

Für die Bestimmung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur  $\chi(E)$  ist es, wie Gleichung (2.10) zeigt, notwendig die Untergrundabsorption  $\mu_0(E) \cdot d$  zu bestimmen. Auf experimentellen Wege ist dies allerdings nicht möglich, da man die Absorption des Zentralatoms in der elektronischen Umgebung der Nachbaratome, wobei deren Rückstreuvermögen ausgeblendet wird, messen müßte. Theoretische Ansätze lieferten bis heute auch nur qualitative Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [37], so daß man auf Näherungsmethoden zur Bestimmung von  $\mu_0(E) \cdot d$  angewiesen ist. In der Praxis verwendet man häufig die geglättete korrigierte Absorption  $A_{\text{kor}}(E)$  als Untergrundfunktion  $\mu_0(E) \cdot d$ , welche dann durch geeignete Polynome approximiert wird [11].

Die Untergrundkorrekturen aller in dieser Arbeit ausgewerteten Röntgenabsorptionsspektren wurden mit dem Programm AUTOBK aus dem Programmpaket UWXAFS der Universität Washington (Seattle, USA) durchgeführt [38,39]. AUTOBK verwendet als Näherung für  $\mu_0(E) \cdot d$  einen sogenannten B-Spline [40], also ein stückweise zusammengesetztes Polynom 3. Grades (kubischer Spline), der es ermöglicht nicht-strukturelle Beiträge aus der  $\chi(k)$ -Funktion zu entfernen. Durch Variation des  $R_{\text{bkg}}$ -Wertes, der einen Abstandswert in der Fouriertransformierten der  $\chi(k)$ -Funktion widerspiegelt, wird der Anpassungsbereich und somit auch die Anzahl der Knotenpunkte des Splines verändert, was dazu führt, daß Signale in der Fouriertransformierten im Abstandsbereich  $[0, R_{\text{bkg}}]$ , in dem mit Sicherheit keine Abstände auftreten können, unterdrückt werden. Der Wert von  $R_{\text{bkg}}$  soll so gewählt werden, daß einerseits Artefakte eliminiert werden, es aber nicht zur Unterdrückung von wirklichen Rückstreusignalen kommt. Die Anzahl der Knotenpunkte, welche in etwa der Anzahl unabhängiger Datenpunkten  $N_{\text{bkg}}$  entsprechen sollte, berechnet sich nach [41]:

$$N_{\text{bkg}} = 1 + \frac{2 \cdot \Delta k \cdot R_{\text{bkg}}}{\pi} \quad (3.4)$$

Die eigentliche Berechnung des Splines erfolgt nach dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus [42] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Least-Squares-Methode).

Nach der Bestimmung der Untergrundfunktion  $\mu_0(E) \cdot d$  berechnet das Programm AUTOBK die experimentelle  $\chi(E)$ -Funktion. Das Programm verwendet allerdings nicht Gleichung

(2.10), bei der durch  $\mu_0(E) \cdot d$  dividiert wird, sondern es bedient sich des folgenden Formalismus:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) \cdot d - \mu_0(E) \cdot d}{\Delta\mu_0(E_0) \cdot d} = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (3.5)$$

In dieser Gleichung wird die Normierung durch Division durch einen konstanten, energieunabhängigen Parameter  $\Delta\mu_0(E_0)$  vorgenommen, da davon ausgegangen werden kann, daß die Energieabhängigkeit der Untergrundfunktion durch die energieabhängige Empfindlichkeit der Detektoren kompensiert wird. Berechnet wird  $\Delta\mu_0(E_0)$  durch die Formel:

$$\Delta\mu_0(E) = \mu_0^{\text{nach Kante}}(E_0) - \mu_0^{\text{vor Kante}}(E_0) \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $\mu_0^{\text{vor Kante}}(E)$  eine Konstante, welche aus dem experimentellen Verlauf von  $\mu(E) \cdot d$  vor der Absorptionskante berechnet wird. Genauere Angaben zu den im Programm AUTOBK verwendeten Parametern sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen.

In einem letzten Schritt der Datenreduktion rechnet AUTOBK automatisch die erhaltene, experimentelle  $\chi(E)$ -Funktion über Beziehung (2.9) in den Impuls-Raum ( $k$ -Raum) um und gibt dieses als ASCII-Datei aus. Da das in dieser Arbeit verwendete EXAFS-Auswertungsprogramm EXCURV92 jedoch die  $\chi(E)$ -Funktion als Eingabedatei verlangt, muß die  $\chi(k)$ -Funktion im Anschluß an die Untergrundkorrektur erneut in den Energie-Raum umgerechnet werden (UNIX-Script "k2e").

### 3.3.5 Interpretation der $\chi(k)$ -Funktion durch "Curve-Fitting"

Die Simulation der experimentellen  $\chi(k)$ -Funktionen im  $k$ -Raum wurden mit dem Programm EXCURV92 (Daresbury Laboratory, England) [43], welches im Programmpaket Cerius<sup>2</sup> der Firma Molecular Simulations Inc. (jetzt Accelrys) implementiert ist, durchgeführt. Die Auswertung basiert auf dem sogenannten "Curve-Fitting", bei dem an die mit  $k^3$ -gewichtete experimentelle  $\chi(k)$ -Funktion mit Hilfe theoretisch errechneter Amplituden- und Phasenfunktionen der einzelnen Rückstreuer ein theoretisches Spektrum angepaßt wird. Bei der Anpassung fungieren die Koordinationszahlen ( $N_j$ ), die Abstände ( $r_j$ ) und die Debye-Waller-ähnlichen-Faktoren ( $\sigma_j$ ) der einzelnen Schalen als auch der amplitudenreduzierende Faktor (AFAC =  $S_{ij}^2$ ) und die Energieverschiebung  $\Delta E_0$  als Fit-Parameter. Diese werden während der Simulation so variiert, daß gemäß der Methode der nicht-linearen Minimierung

der Fehlerquadratsummen [44] eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der experimentellen  $\chi(k)$ -Funktion erreicht wird. EXCURV92 verwendet dabei den Formalismus der Einfachstreuung von gekrümmten Photoelektronen (Curved-Wave-Theorie) [26,45].

Um die Zahl frei wählbarer Parameter zu reduzieren, wurde zum einen der amplitudenreduzierende Faktor bei allen Simulationen auf einen konstanten Wert von 0.8 gesetzt und in Fällen, bei denen Referenzsubstanzen untersucht wurden, die Koordinationszahlen auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt. Entscheidend für die erlaubte Anzahl an Fit-Parametern ( $P$ ) ist die Zahl der unabhängigen Parameter in einem Spektrum ( $N_{idp}$ ). Diese läßt sich über die folgende Gleichung berechnen [46]:

$$N_{idp} = \frac{2 \cdot \Delta k \cdot \Delta r}{\pi} + 2 \quad (3.7)$$

Die Parameter  $\Delta k$  und  $\Delta r$  umfassen dabei diejenigen Bereiche des Spektrum, welche die für EXAFS relevante Information enthalten. Der Quotient aus  $N_{idp}$  und  $P$  muß immer größer als eins bzw. die Zahl der Freiheitsgrade  $\nu = N_{idp} - P$  einer Anpassung muß größer Null sein [47].

Die Güte der Anpassung wird bei EXCURV92 durch den sogenannten  $R_{EXAFS}$ -Wert bewertet:

$$R_{EXAFS} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{s_i (|\chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{theo}}(k)|)} \cdot 100 \% \quad (3.8)$$

In dieser Gleichung ist  $s_i$  ein durch das Auswertungsprogramm berechneter Wichtungsfaktor. Beim Zufügen einer Koordinationsschale ( $P = 3$ ) ist eine signifikante Verbesserung der Anpassung dann erreicht, wenn sich der  $R$ -Wert um mindestens 10 % verbessert. Ist die Verbesserung  $< 10 \%$ , sollte die Koordinationsschale nicht berücksichtigt werden.

Bei der Durchführung von EXAFS-Simulationen ist es wichtig, sich die folgenden Punkte zu vergegenwärtigen:

- Ein EXAFS-Spektrum ist ein eindimensionales Abbild eines dreidimensionalen Objektes, dementsprechend kann es mehrere Modelle geben, mit denen das Spektrum erfolgreich angepaßt werden kann.
- Einige Fit-Parameter sind miteinander gekoppelt und dürfen somit nicht einfach bedenkenlos gegeneinander iteriert werden (Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren bzw. Abstände und Energieverschiebung  $\Delta E_0$ ).

- Befinden sich Elemente ähnlicher Ordnungszahl in einem fast gleichen Abstand zum Absorberatom, ist eine Unterscheidung und somit eine getrennte Anpassung nahezu unmöglich.

Im Anhang zu dieser Arbeit sind Informationen über das Programm EXCURV92 aufgeführt.

### 3.4 Ergänzende Methoden

#### 3.4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde zur Bestimmung kinetischer Kenngrößen eingesetzt. Zu diesem Zweck wurden Messungen mit einem Dioden-Array-UV/Vis-Spektrometer der Firma *Hawlett Packard* (HP 8452 A) durchgeführt. Die technischen Daten des Spektrometers sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Genauere Angaben zu den Messungen sind im Kapitel 4 zu finden.

Die Auswertung der zeitaufgelösten UV/Vis-Spektren erfolgte unter Annahme einer Kinetik 1. bzw. Pseudo-1. Ordnung. In diesem Fall gilt für eine Reaktion  $A \xrightarrow{k_1} B$  das Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Gesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] \quad (3.9)$$

$\frac{d[A]}{dt}$	:	Änderung der Konzentration von Substanz $A$ mit der Zeit
$[A]$	:	Konzentration von Substanz $A$
$k_1$	:	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung [ $s^{-1}$ ]
$dt$	:	Zeitintervall [s]

Nach Trennung der Variablen und Integration erhält man das Konzentrations-Zeit-Gesetz:

$$[A] = [A]_{t=0s} \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (3.10)$$

Um eine Verbindung zwischen der Konzentration  $[A]$  und der gemessenen Extinktion  $E$  herzustellen, bedient man sich des Lambert-Beerschen –Gesetzes:

$$E(\lambda) = -\lg\left(\frac{I_1(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = (\varepsilon_A(\lambda) \cdot [A] + \varepsilon_B(\lambda) \cdot [B]) \cdot d \quad (3.11)$$

$E(\lambda)$ : Extinktion bei der Wellenlänge  $\lambda$

$I_0(\lambda), I_1(\lambda)$ : Intensitäten vor und nach der Probe bei der Wellenlänge  $\lambda$

$\varepsilon_A(\lambda), \varepsilon_B(\lambda)$ : dekadische Extinktionskoeffizienten der Substanzen A und B bei der Wellenlänge  $\lambda$  [ $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$d$ : Schichtdicke der verwendeten Küvette (= 1 cm)

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  wurde die Gleichung:

$$\frac{dE(\lambda)}{dt} = -k_1 \cdot E(\lambda) + k_1 \cdot E_{t=\infty}(\lambda) = -k_1 \cdot (E(\lambda) - E_{t=\infty}(\lambda)) \quad (3.12)$$

verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgt dementsprechend durch die Auftragung der zeitlichen Änderung der Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  gegen die Extinktionsdifferenz  $E(\lambda) - E_{t=\infty}(\lambda)$ . Im linearen Bereich der Datenpunkte wurde eine Gerade angepaßt (Least-Square-Anpassung mit dem Programm SigmaPlot 2001 von SPSS Inc.) und dadurch die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  bestimmt.

Aus der bestimmten Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  läßt sich die Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  der Reaktion nach der Formel:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1} \quad (3.13)$$

berechnen.

### 3.4.2 FT-IR-Spektroskopie

Infrarotspektroskopische Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma *Bruker* (IFS 66/S, technische Daten siehe Anhang) durchgeführt.

### 3.4.3 FT-Raman-Spektroskopie

Die Aufnahme der FT-Raman-Spektren erfolgten mit einem Spektrometer der Firma *Bruker* (RFS 100/S), dessen Kenndaten im Anhang dieser Arbeit zu finden sind. Einzelheiten zur Probenpräparation werden in Kapitel 4 genauer beschrieben.

### 3.4.4 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

HPLC-chromatographische Analysen wurden mit einem HPLC-System der Firma *Hawlett Packard* (HPLC 1100) durchgeführt. Die technischen Daten dieses Systems sind dem Anhang dieser Arbeit zu entnehmen. Angaben zur Probenaufbereitung werden in Kapitel 5 gemacht.

### 3.4.5 Gaussian 98-Rechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Programmpaket GAUSSIAN 98 [48] zur Simulation von Raman- und Infrarotspektren organischer Moleküle (monomerer und dimerer Methacrylsäure) eingesetzt. Als Berechnungsalgorithmus wurde die Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden *B3-LYP* verwendet [49]. An GAUSSIAN 98 Basissätzen wurde ausschließlich die *6-31G\**-Basis [50] verwendet. Dieser Basissatz ist kontrahiert, d.h. er besteht aus starren Linearkombinationen mehrerer primitiver Gauß-Funktionen zu jeweils einer Slater-Funktion. Dadurch wird insbesondere die *cusp* condition für die Elektronendichte an den Kernen berücksichtigt [51]. Die Flexibilität des Basissatzes *6-31G(d)* für die Berechnung von Molekülen wird durch je zwei kontrahierte Gauß-Funktionen für die s- und p-Orbitale im Valenzbereich und durch die Erweiterung mit einem Satz d-Polarisationsfunktionen ((d) oder \*) an den Nicht-H-Atomen erreicht.



# Kapitel 4 Spektroskopische Untersuchungen an katalytisch aktiven Metallkomplexen

## 4.1 Untersuchungen von Kupfer(II)-Bissulfoximin-Komplexen

### 4.1.1 Einleitung

Enantiomere nennt man Moleküle, die sich strukturell nur dadurch unterscheiden, daß sie sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Man sagt, sie sind chiral (griechisch: cheir = Hand). Damit sich Moleküle chiral zueinander verhalten können, müssen sie über sogenannte stereogene Zentren verfügen. Einige Möglichkeiten von stereogenen Zentren sind in Abbildung 4-1 gezeigt.

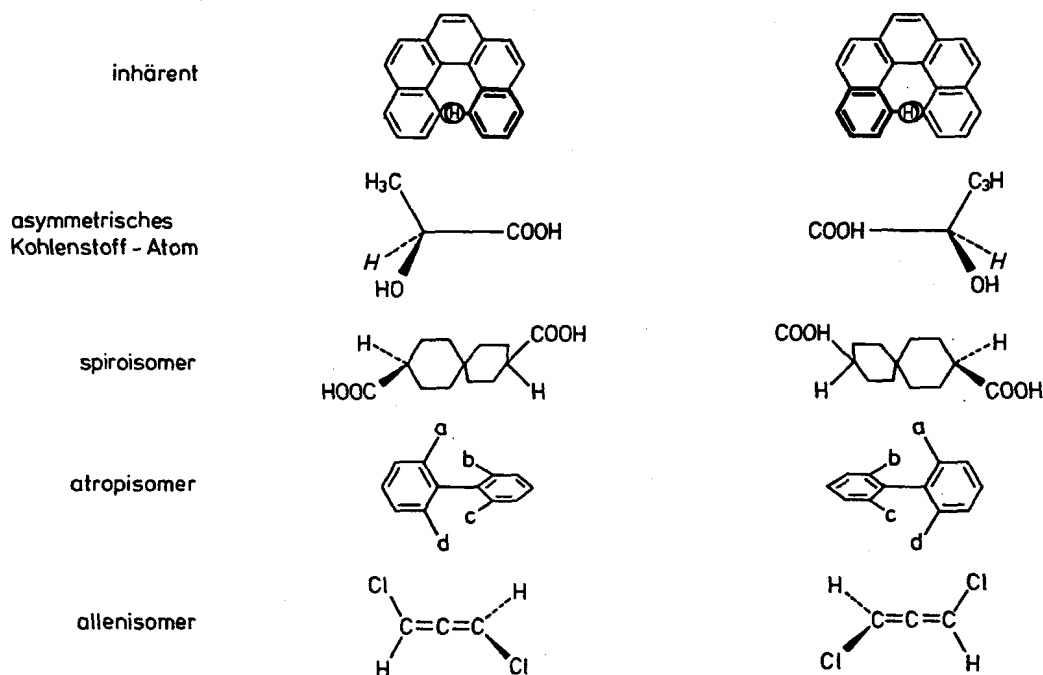


Abbildung 4-1: Einige chirale Strukturen [52]

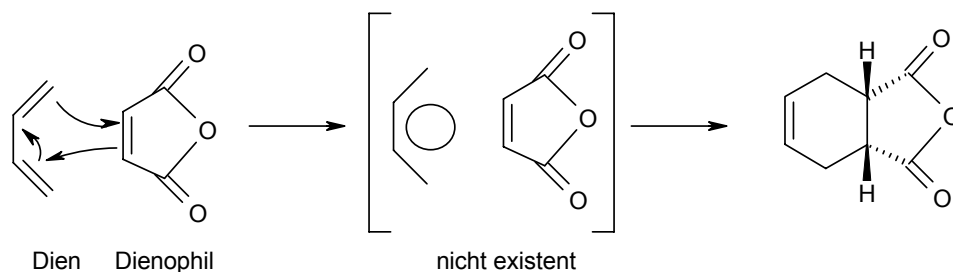
Enantiomere Moleküle können bei biochemischen Prozessen sehr unterschiedliche Wirkungen haben. Ein dramatisches Beispiel lieferte das Medikament Contergan der Arzneimittelfirma Grünthal, welches Ende der 60iger Jahre in Deutschland als Schlaf- und

Beruhigungsmittel auf dem Markt war. Contergan enthielt als Wirkstoff Thalidomid. Thalidomid ist ein chiral gebautes Molekül, von dem die eine Form (R-Form) die gewünschte schlaffördernde Wirkung aufweist, die andere jedoch zu schweren Mißbildungen bei ungeborenen Kindern führen kann [53]. Da beim damaligen Herstellungsprozeß von Thalidomid stets ein racemisches Gemisch, also eine Mischung beider Enantiomere, entstand, enthielt das spätere Medikament neben der wirksamen R-Form auch die zu Mißbildungen führende S-Form. Aus dem gezeigten Beispiel wird deutlich, daß es bei der Herstellung von chiralen Verbindungen meist notwendig ist, die Enantiomeren getrennt voneinander synthetisieren zu können. Generell kommen dabei drei unterschiedliche Verfahrensmethoden in Frage, nämlich die Spaltung eines hergestellten racemischen Gemisches mittels physikalischer oder chemischer Methoden, die Verwendung von enantiomerenreinen Verbindungen aus der Natur (Chiraler Pool) zur Synthese oder die direkte asymmetrische Synthese, bei der gezielt nur jeweils ein Enantiomere hergestellt wird [54].

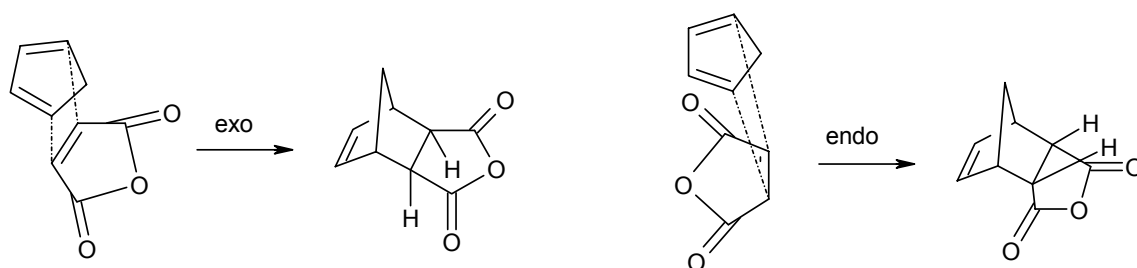
Bei der asymmetrischen Synthese werden prochirale Verbindungen mit Hilfe von Auxiliaren und Katalysatoren (chemische oder enzymatische), welche die Chiralitätsübertragende Information enthalten, direkt in enantiomerenreine Substanzen umgewandelt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß, im Gegensatz zur Racematspaltung, das Ausgangsmaterial in einem Schritt vollständig zu dem gewünschten Enantiomer umgesetzt werden kann. Des weiteren ist man nicht auf die Auswahl im Chiralen Pool befindlicher Substanzen für die Synthese beschränkt. Die asymmetrische Synthese mit Auxiliaren unterscheidet sich von der Synthese über den Chiralen Pool darin, daß die enantiomerenreine Hilfssubstanz zum Aufbau neuer Chiralitätszentren benutzt wird, jedoch letztendlich aus dem Endprodukt wieder abgespalten wird. Aus diesem Grund ist bei geeigneter Synthese eine Wiederverwertung des Auxiliars möglich. Für die asymmetrische Synthese gibt es auch katalytische Verfahren, so daß die häufig teure, Chiralität erzeugende Komponente nur in kleinen Mengen als Katalysator benötigt wird und nicht, wie bei der Verwendung von Auxiliaren, in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muß. Während bei enzymatischen Verfahren direkt Biokomplexe zur Synthese verwendet werden, werden in der Chemokatalyse die chiralen Katalysatoren vorab aus enantiomerenreinen künstlichen Vorläufermolekülen (Liganden) hergestellt. Diese Liganden können den zu steuernden Reaktionen angepaßt werden, was ihnen eine große Flexibilität für den jeweiligen Einsatz verleiht. Können beide enantiomeren Formen der Liganden hergestellt werden, besteht ein einfacher Zugriff auf beide enantiomerenreine Produkte der Katalyse.

Die mit Abstand wichtigste  $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition (häufig abgekürzt als  $[4+2]$ -Cycloaddition) ist die Diels-Alder-Reaktion, die im Jahre 1928 entwickelt wurde. Sie dient in der Organischen Chemie, wie in Abbildung 4-2 gezeigt, zum Aufbau von Sechsringen [55].

a)



b)



**Abbildung 4-2:** a) Prinzip von  $[4+2]$ -Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) am Beispiel der Reaktion von 1,3-Butadien und Maleinsäureanhydrid zu 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid. b) Exo- und endo-Reaktionswege von  $[4+2]$ -Cycloadditionen (Diels-Alder-Reaktion) am Beispiel der Bildung von exo- bzw. endo-Norborn-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid.

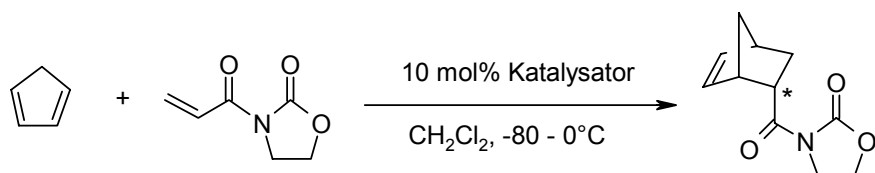
Die Bedeutung der Diels-Alder rührt von ihrer vergleichsweise einfachen experimentellen Durchführung und der Möglichkeit her, bis zu vier stereogene Zentren auf einmal kontrolliert aufbauen zu können. Die Arbeiten von Woodward und Hoffmann aus dem Jahre 1970 über den Erhalt der Orbitalsymmetrie haben den mechanistischen Aspekte der Diels-Alder-Reaktion und die daraus resultierenden Regeln zum Aufbau stereogener Zentren verständlich gemacht [56]. Aufgrund dieser Tatsache gehört die Diels-Alder-Reaktion heutzutage zu einer der bestverstandenen Reaktionen.

Ein interessanter stereochemischer Aspekt der Diels-Alder-Reaktion ist, daß die beiden Reaktanden im Übergangszustand zwei verschiedene relative Orientierungen zueinander einnehmen können und sich dementsprechend ein exo- bzw. endo-Produkt bilden kann.

Dies ist am Beispiel der Reaktion von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in Abbildung 4-2b) gezeigt. Obwohl das *exo*-Addukt aller Voraussicht nach das thermodynamisch stabilere der beiden Produkte ist, findet man häufig, allerdings nicht immer, daß bevorzugt das *endo*-Addukt in Diels-Alder-Additionen dominiert, teilweise sogar ausschließlich entsteht. Man kann dies mit sekundären Orbitalwechselwirkungen im *endo*-Übergangszustand erklären, die dazu führen, daß der *endo*-Reaktionspfad energetisch niedriger liegt als der *exo*-Reaktionspfad und somit schneller verläuft [57].

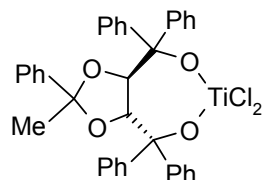
In den letzten Jahren sind immer mehr Verfahren zu enantioselektiven Diels-Alder-Reaktionen entwickelt worden [58]. Neben der auxiliargesteuerten Methode bietet vor allem die Katalyse mit chiralen Lewis-Säuren einen effektiven Weg zu enantiomerenangereicherten Produkten. So verwendete z.B. die Gruppe um Koga 1979 einen Aluminiummentholat-Katalysator [59]. Als besonders gute Substrate im Bezug auf hohe Enantio- und Diastereoselektivitäten stellten sich chelatisierende Dienophile heraus, wie zum Beispiel das Acryloyloxazolidinon, welches in Abbildung 4-3 gezeigt ist.

Das Acryloyloxazolidinon stellt wohl eines der meist verwendeten Testsubstrat in der asymmetrischen Katalyse dar und wurde erstmals 1989 von Narasaka et al. [60] in der asymmetrische Diels-Alder-Reaktion eingesetzt (siehe Abbildung 4-3). Narasaka verwendete bei dieser Reaktion einen Katalysator mit Titan als Metallzentrum. Durch strukturelle Variation des Liganden am katalytisch aktiven Zentrum kann sich die Enantioselektivität des Katalysator stark unterscheiden. Eine wichtige Ligandenklassen, die erfolgreich in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden ist [61], sind die Bisoxazoline, deren Molekülstruktur in Abbildung 4-4) angegeben ist. Als Metallzentrum verwendeten man Kupfer(II)-Ionen. Röntgenstrukturanalyse und ESR-Messungen [62] bewiesen, daß die Bisoxazoline über die Stickstoffatome chelatartig an die Kupfer(II)-Ionen gebunden sind und somit einen 6-Ring bilden. Es wird angenommen, daß der enantioselektiv-katalytische Effekt des so gebildeten Kupfer(II)komplexes in der Diels-Alder-Reaktion darin besteht (vergleiche auch Abbildung 4-5), daß sich das Dienophil, also in unserem Fall das Acryloyloxazolidinon, an den Kupfer(II)-Komplex anlagert und einen quadratisch planaren Komplex bildet [61]. Aufgrund der daraus entstehenden sterischen Bedingungen kann der Angriff des Diens nur von einer bestimmten Seite erfolgen, was gleichbedeutend mit der Bildung eines bestimmten Enantiomers ist.



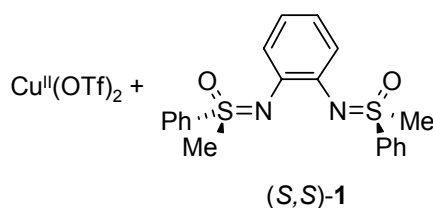
Katalysatoren:

a) Narasaka

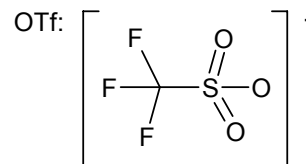


Ausbeute: 81 %  
endo/exo-Verhältnis: 95:5  
Ee-Verhältnis: 88%

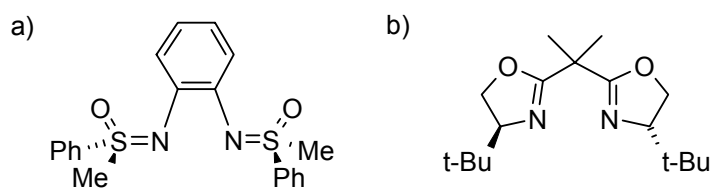
b) Bolm/Martin



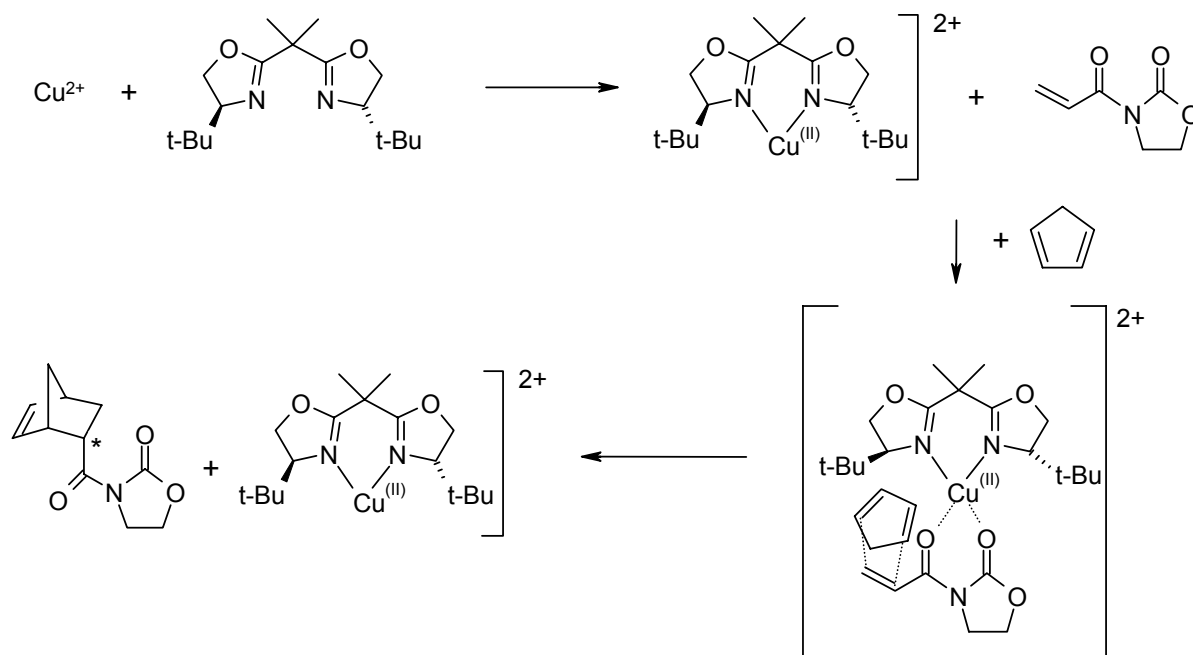
Ausbeute: ~100 %  
endo/exo-Verhältnis: 93:7  
Ee-Verhältnis: 75%  
 $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ :(S,S)-1-Verhältnis: 1:1



**Abbildung 4-3:** Enantioselektive Diels-Alder-Synthese von 3-(Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonyl)-oxazolidin-2-on aus Cyclopentadien und Acryloyloxazolidinon nach a) Narasaka [60] und b) Bolm/Martin [63] .



**Abbildung 4-4:** Vergleich der Molekülstrukturen von a) Bissulfoximinen und b) Bisoxazolinen.



**Abbildung 4-5:** Postulierter Mechanismus der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion mit Kupfer(II)-Bisoxazolin-Komplexen nach Evans [61].

Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. C. Bolm von der RWTH Aachen haben in jüngster Zeit gezeigt, daß sich auch Bissulfoximine, deren Struktur ebenfalls in Abbildung 4-4 gezeigt ist, als Liganden bei enantioselektiven Diels-Alder-Reaktionen bestens eignen [63]. Auch die Bissulfoximine werden bei der Synthese zunächst mit Kupfer(II)-Ionen komplexiert, bevor das Dienophil und danach das Dien zugesetzt werden. Bei der schon diskutierten Reaktion von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon (Abbildung 4-5) erhält man dabei vergleichbar gute Enantiomerenverhältnisse (*Ee*-Verhältnis) wie mit dem Titan-Katalysator von Narasaka [60] bzw. den Kupfer(II)-Bisoxazolin-Komplexen von Evans [61]. Die Struktur des Komplexes, der sich bei der Komplexbildung des Bissulfoximine mit Kupfer(II)-Ionen bildet, ist allerdings bislang nicht bekannt, da der Komplex beim Isolieren als amorphes Pulver anfällt, was konventionelle Röntgendiffraktion als Untersuchungsmethode ausschließt. Es ist bisher unbekannt, ob der Bissulfoximin-Ligand über die Stickstoff- oder Sauerstoffatome an die Kupfer(II)-Ionen bindet. Des Weiteren wurde eine starke Abhängigkeit der Enantioselektivität vom verwendeten Kupfer(II)-Salz, das als  $\text{Cu}^{2+}$ -Lieferant dient, und von der Menge an zugesetztem Bissulfoximin festgestellt [63]. Beide Effekte blieben bislang ungeklärt.

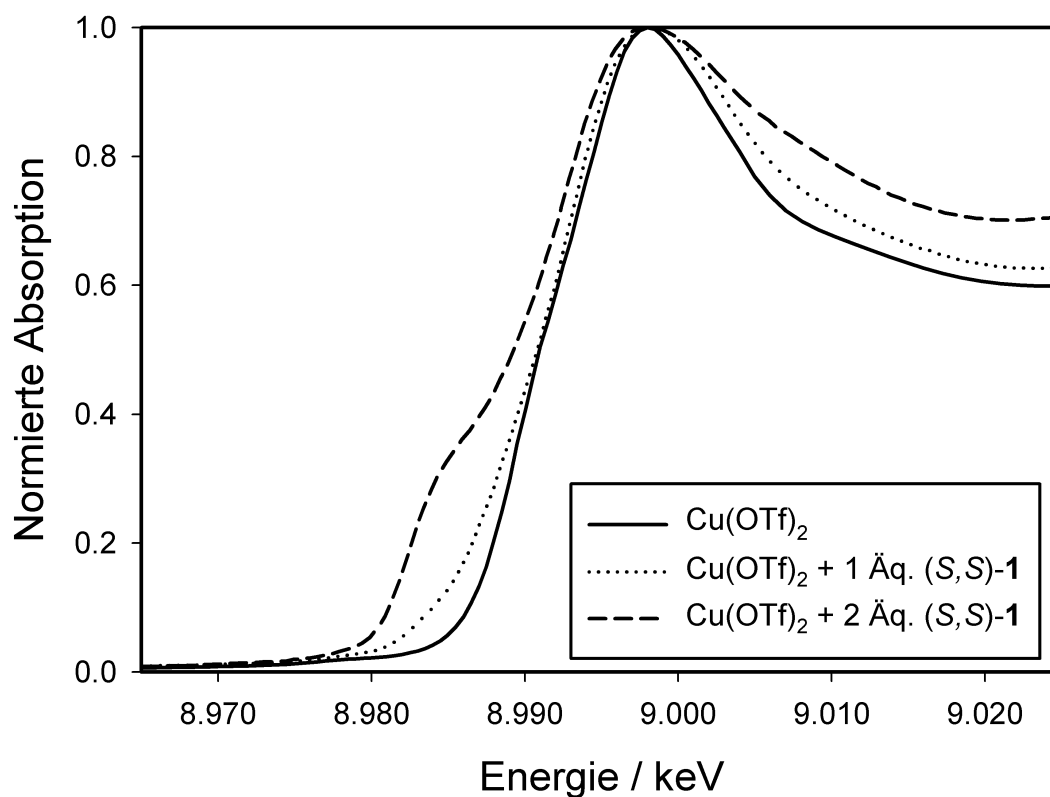
Die Röntgenabsorptionsspektroskopie bietet, wie in den ersten Kapiteln schon erläutert, die Möglichkeit, die lokale Nahordnung um Röntgenstrahlen absorbierende Atome zu untersuchen. Diese Fähigkeit macht sie zur Methode der Wahl für die Untersuchung der geschilderten Phänomene. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Bolm, insbesondere mit Herrn Dr. Marc Martin, wurden in dieser Arbeit strukturelle Untersuchungen von Kupfer(II)-Komplexen des schon in Abbildung 4-4 vorgestellten Bissulfoximins (*S,S*)-*N,N'*-1,2-Bis[*S*-methyl-*S*-phenylsulfonimidoyl]benzol, im weiteren mit (*S,S*)-**1** abgekürzt, durchgeführt. Als Kupfer(II)-Salze wurden hierbei Kupfer(II)bromid und Kupfer(II)trifluormethansulfonat (Kupfer(II)triflat, Cu(OTf)<sub>2</sub>) eingesetzt.

### 4.1.2 EXAFS-Untersuchungen an Kupfer-Bissulfoximin-Komplexen

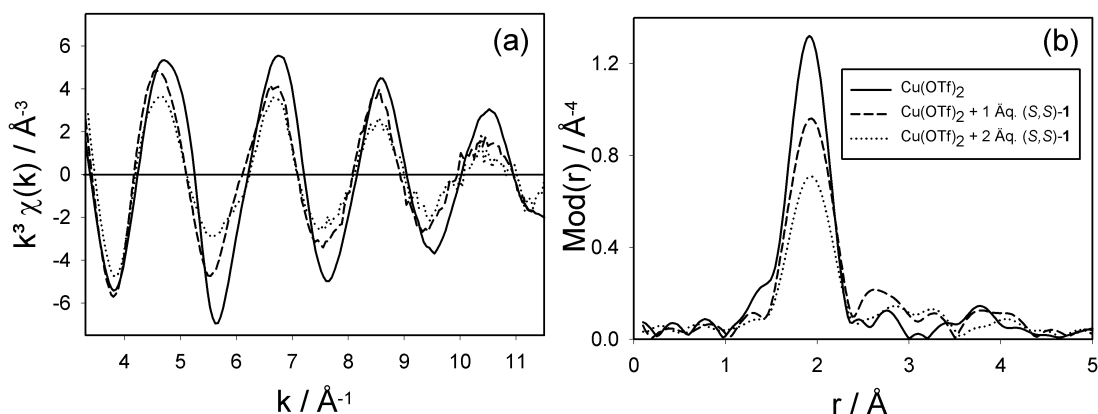
Da die katalytische Aktivität des Liganden (*S,S*)-**1** bei Einsatz des Kupfer(II)-Salzes Kupfer(II)trifluormethansulfonat besonders hoch ist [63d], wurden zunächst die aus Dichlormethan-Lösungen isolierten Produkte dieses Salzes mit einem bzw. zwei Äquivalenten des Liganden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Hierbei sollte die Frage geklärt werden, ob, und wenn ja, in welcher Weise, der Ligand an die Kupfer(II)-Ionen koordiniert. Es sollte ebenfalls die Möglichkeit überprüft werden, ob zwei Ligandenmoleküle an die Kupferionen koordinieren können oder ob der sterische Anspruch des Liganden für solch eine Koordination zu groß ist.

Für die Herstellung der beiden Proben wurde der Bissulfoximin-Ligand mit Kupfertriflat in den Stoffmengenverhältnissen 1:1 bzw. 2:1 gemischt, in Dichlormethan komplexiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Für die EXAFS-Messungen wurden die getrockneten, resultierenden Feststoffe zusammen mit Polyethylen zu Preßlingen von 1 cm Durchmesser und 1.5 mm Dicke verdichtet und an der Cu K-Kante (8979.0 eV) in Transmissions-Geometrie vermessen. Als Referenz wurde auch die Ausgangsverbindung Cu(OTf)<sub>2</sub> mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Von Kupfer(II)triflat liegen schon EXAFS-Ergebnisse aus der Literatur vor [64]. Abbildung 4-6 zeigt die Cu K-Nahkantenspektren der isolierten Produkte im Vergleich zum reinem Cu(OTf)<sub>2</sub>. Im Spektrum der Verbindung Cu(OTf)<sub>2</sub> + 2 Äq. (*S,S*)-**1** ist eine Schulter bei 8983 eV sichtbar. Diese Schulter deutet sich auch schon bei der Anwesenheit von einem Äquivalent des Liganden an. Der XANES-Bereich des reinen Kupfer(II)triflat zeigt hingegen keine Schulter. Da die

XANES-Spektren aller drei Proben unterschiedlich aussehen, kann daraus der Schluß gezogen werden, daß es sich um drei strukturell verschiedene Verbindungen handelt.



**Abbildung 4-6:** XANES-Bereich der Cu K-Absorptionsspektren von Cu(OTf)<sub>2</sub>, Cu(OTf)<sub>2</sub> + 1 Äq. (S,S)-1 und Cu(OTf)<sub>2</sub> + 2 Äq. (S,S)-1.



**Abbildung 4-7:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) für die Systeme Cu(OTf)<sub>2</sub>, Cu(OTf)<sub>2</sub> + 1 Äq. (S,S)-1 und Cu(OTf)<sub>2</sub> + 2 Äq. (S,S)-1 (isoliert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), gemessen als Feststoffe an der Cu K-Kante.



Um genauere Aussagen über die strukturellen Verhältnisse in den untersuchten Verbindungen machen zu können, müssen die EXAFS-Bereiche der Röntgenabsorptionsspektren ausgewertet werden. Die nach der  $E_0$ -Bestimmung und der Untergrundkorrektur erhaltenen experimentellen  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Funktionen von  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 1 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  und  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 2 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  sind in Abbildung 4-7 dargestellt. Die fouriertransformierte EXAFS-Funktion von Kupfer(II)triflat zeigt nur ein ausgeprägtes Signal im Abstandsbereich 1.9 - 2.0 Å. Dieses Signal wurde mit Sauerstoffrückstreuern angepaßt. Die sich aus dieser Anpassung ergebenden Strukturdaten faßt Tabelle 4-1 zusammen. Insgesamt wurde 4.0 Sauerstoffrückstreuer in einem Abstand von 1.95 Å ermittelt. Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit einer älteren EXAFS-Untersuchung an festem  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  [64]. Boumizane et al. bestimmten dort einen Cu-O-Abstand von 1.96 Å und ebenfalls eine Koordinationszahl von vier. In dieser Literaturstelle wird auch auf ESR-Messungen abgehoben, die für die Kupfer(II)ionen eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie durch die vier Sauerstoffatome der Triflat-Anionen nachweisen.

Wie schon bei den XANES-Spektren, unterscheiden sich auch die EXAFS-Funktionen der Verbindungen  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 1 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  und  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 2 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  von der des reinen  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ . Die Amplitude der EXAFS-Funktionen ist in beiden Verbindungen kleiner als bei Kupfer(II)triflat, wobei das Produkte aus  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  und zwei Äquivalenten  $(S,S)\text{-1}$  die kleinste Amplitude aufweist. Diese Tendenz ist auch in den fouriertransformierten Spektren sichtbar (Abbildung 4-7b). Die beiden Produkte weisen, wie schon das  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , nur ein Signal im Abstandsbereich 1.9 - 2.0 Å auf. Die Peakhöhe nimmt allerdings in der Reihenfolge  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 1 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  und  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 2 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  ab. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß die Sauerstoffatome der Triflat-Anionen durch Stickstoffatome des Liganden  $(S,S)\text{-1}$  ersetzt werden. Da Stickstoffatome ein leicht schwächeres Rückstreuvermögen als Sauerstoffatome besitzen (Zahl der Elektronen bei Stickstoff um eins kleiner als bei Sauerstoff), muß beim Austausch von Sauerstoff- gegen Stickstoffatome die Amplituden der EXAFS-Funktion (gleicher oder ähnlicher Abstand der Rückstreuer vorausgesetzt) abnehmen. Die Simulationen der EXAFS-Spektren beider Produkte wurden sowohl mit Sauerstoff XALPHA-Amplituden- und Phasenfunktionen als auch mit Stickstoff XALPHA-Amplituden- und Phasenfunktionen durchgeführt. Die ermittelten Strukturdaten sind Tabelle 4-1 zu entnehmen. Das Spektrum der Verbindung  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 1 \text{ Äq. } (S,S)\text{-1}$  weist bei der Anpassung einer reinen Sauerstoffschale eine Koordinationszahl von 3.5 (Abstand Cu-O: 1.96 Å) auf. Die Anpassung einer reinen Stickstoffschale ergibt einen Wert

von 5.1 (Abstand Cu-O: 1.98 Å). Da beide Werte für sich allein genommen zu unrealistischen Koordinationszahlen führen, wurde der Mittelwert beider Anpassungen berechnet. Dieser Mittelwert entspricht einer gemischten Koordinationsschale bestehend aus Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Der mittlere Cu-O/N-Abstand beträgt demnach 1.97 Å bei einer Koordinationszahl von 4.3. Diese Strukturparameter passen sehr gut auf ähnliche Kupferkomplexe, wie z.B. auf den Komplex [(bpy)Cu<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>], bei dem das 2,2'-Bipyridin (bpy) über zwei Stickstoffatome und die beiden Acetat-Anionen über Sauerstoffatome in quadratisch planarer Geometrie an das Kupfer(II)-Ion gebunden sind [65]. XRD-Messungen am Einkristall des [(bpy)Cu<sup>II</sup>(OAc)<sub>2</sub>] ergaben zwei kurze Cu-O-Abstände von im Mittel 1.94 Å und zwei längere Cu-N-Abstände von 2.02 Å. Die Mittelung beider Abstände ergibt einen Cu-O/N-Abstand von 1.98 Å, der dem unserer Verbindung sehr ähnlich ist. Damit ist nachgewiesen, daß der Bissulfoximin-Ligand (*S,S*)-**1** über seine Stickstoffatome an die Kupferzentren koordiniert und nicht über die ebenfalls vorhandenen Sauerstoffe (vgl. Abbildung 4-4a). Bei Zugabe des Liganden im molaren Verhältnis (*S,S*)-**1**:Cu 1:1 werden also zwei Triflat-Anionen verdrängt, und es bildet sich am wahrscheinlichsten ein Komplex der Form [(*S,S*)-**1**Cu<sup>II</sup>(OTf)<sub>2</sub>].

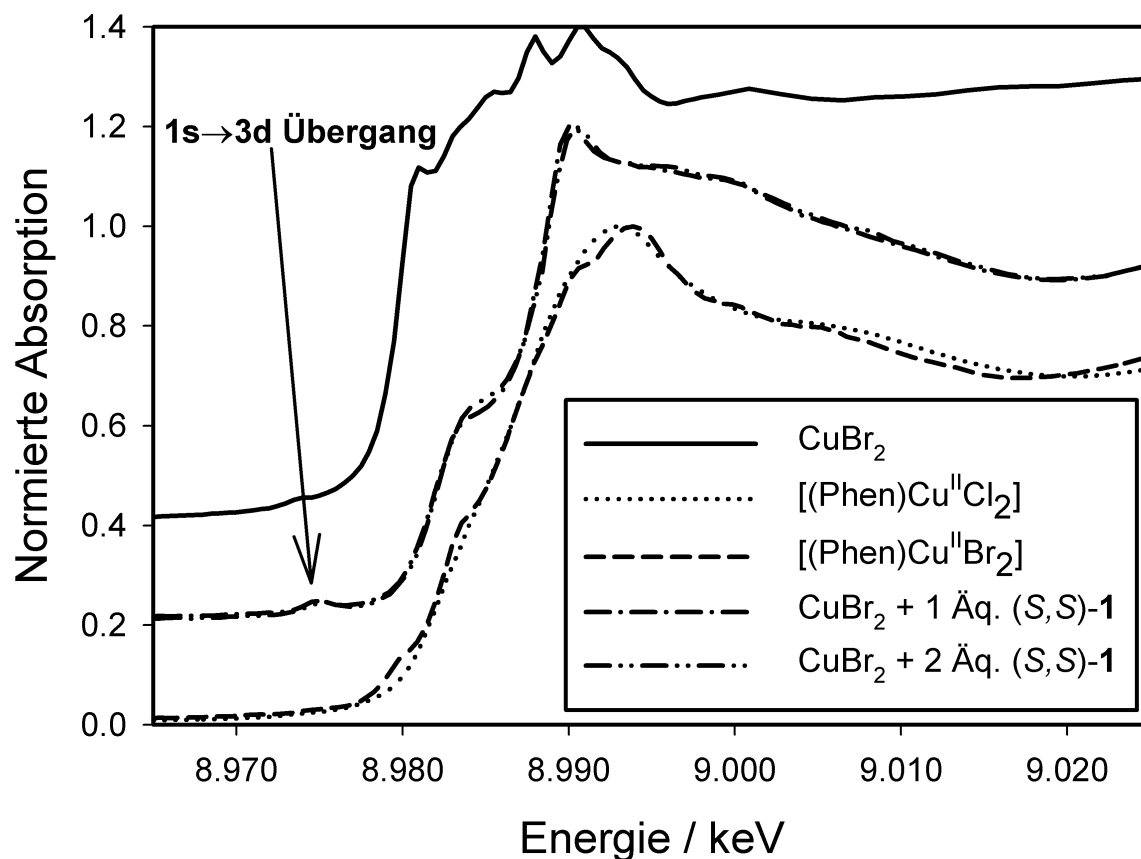
**Tabelle 4-1:** Zusammenfassung der Strukturparameter der Reaktionsprodukte<sup>a</sup> von Cu(OTf)<sub>2</sub> mit 1 bzw. 2 Äquivalenten des Liganden (*S,S*)-**1**. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (Cu K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Cu(OTf) <sub>2</sub>	Cu-O	1.95	4.0	0.063	8987.5 17.1	3.20–12.90 14.0
Cu(OTf) <sub>2</sub> + 1 Äq. ( <i>S,S</i> )- <b>1</b>	Cu-N/O	1.97	4.3	0.075	8987.5 24.5	3.20–12.90 22.9
Cu(OTf) <sub>2</sub> + 2 Äq. ( <i>S,S</i> )- <b>1</b>	Cu-N	1.98	4.1	0.084	8987.5 24.2	3.40–11.80 26.7
Cu(OTf) <sub>2</sub> EXAFS [64]	Cu-O	1.96	4	0.083		
[(bpy)Cu <sup>II</sup> (OAc) <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> XRD [65]	Cu-O <sub>Ac</sub> Cu-N <sub>bpy</sub>	1.94 2.02	2 2			

<sup>a</sup> Isolierte, feste Reaktionsprodukte aus einer Dichlormethan-Lösung.

<sup>b</sup> bpy: 2,2'-Bipyridin, OAc: Acetat

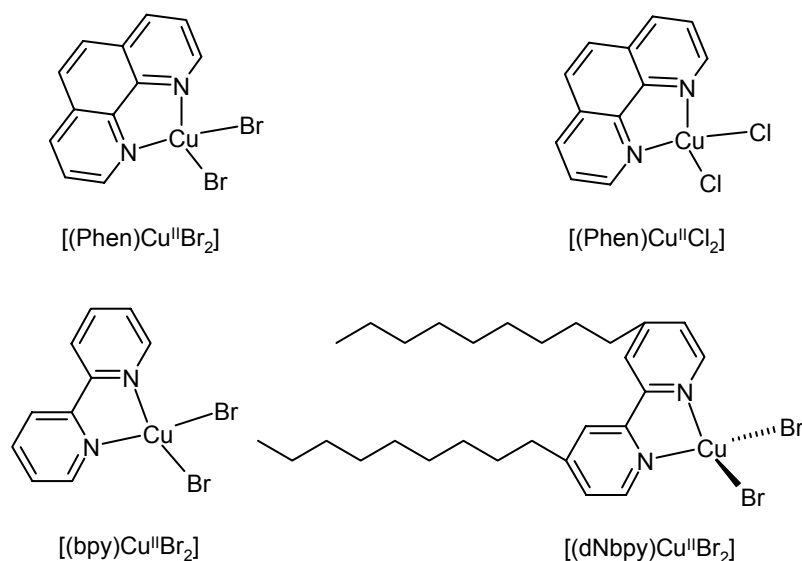
Die beste Simulation des Spektrum der Verbindung  $\text{Cu}(\text{OTf})_2 + 2 \text{ \AA}q. (S,S)\text{-1}$  gelang bei Anpassung einer reinen Stickstoffkoordinationsschale. Dies entspricht der Struktur eines Komplexes  $[\text{((S,S)-1)}_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ . Der Cu-N-Abstand beträgt nach dieser Anpassung  $1.98 \text{ \AA}$  bei einer Koordinationszahl von 4.1. Dieses Ergebnis weist nach, daß sich zwei Ligandenmoleküle  $(S,S)\text{-1}$ , trotz ihres hohen sterischen Anspruchs, an ein Kupferzentrum koordinieren können. Die Triflat-Anionen werden bei diesem Prozeß vollständig verdrängt.



**Abbildung 4-8:** XANES-Bereich der Cu K-Absorptionsspektren von  $\text{CuBr}_2$ ,  $[(\text{Phen})\text{CuCl}_2]$ ,  $[(\text{Phen})\text{CuBr}_2]$ ,  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA}q. (S,S)\text{-1}$  und  $\text{CuBr}_2 + 2 \text{ \AA}q. (S,S)\text{-1}$ .

Eine weitere EXAFS-Untersuchung wurde an den Produkten von Kupfer(II)bromid mit 1 bzw. 2 Äquivalenten des Liganden  $(S,S)\text{-1}$  durchgeführt. Diese Studie sollte den Einfluß des Gegenions auf die Struktur des sich bildenden Komplexes klären. Die beiden Verbindungen  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA}q. (S,S)\text{-1}$  und  $\text{CuBr}_2 + 2 \text{ \AA}q. (S,S)\text{-1}$  wurden in analoger Weise wie beim  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  hergestellt. Auch hier sollen zunächst die XANES-Spektren der Cu K-Kante, die in Abbildung 4-8 gezeigt sind, besprochen werden. Die ebenfalls in diese Abbildung aufgenommenen Spektren der quadratisch planar gebauten Komplexe  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$  [66]

und  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  [67] (siehe Abbildung 4-9) sowie der Ausgangsverbindung  $\text{CuBr}_2$  sollen wiederum der Referenz dienen.



**Abbildung 4-9:**  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$ ,  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$ ,  $[(\text{bpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  und  $[(\text{dNbpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$

Ein erster Vergleich zeigt, daß sich das Spektrum der Ausgangsverbindung  $\text{CuBr}_2$  von denen der Bissulfoximin-Produkten unterscheidet. Auch hier hat also eine Reaktion zwischen dem  $\text{CuBr}_2$  und dem Liganden (*S,S*)-**1** stattgefunden. Im Unterschied zum Kupfer(II)triflat sind aber die Spektren der Produkte mit einem bzw. zwei Äquivalenten des Liganden praktisch identisch. Eine Abhängigkeit der Struktur der gebildeten Spezies von der Menge an zugesetztem Liganden ist also nicht zu vermuten. Des weiteren kann in den XANES-Spektren der  $\text{CuBr}_2/(\text{S,S})\text{-1}$  Produkte ein Vorkanten-Signal bei ca. 8974 eV detektiert werden, welcher bei  $\text{CuBr}_2$  nur schwach angedeutet ist, bei den quadratisch planaren Referenzkomplexen hingegen völlig fehlt. In diesem Zusammenhang muß auf XANES-Untersuchungen von Kupfer(II)komplexen hingewiesen werden, die von Mitsuru Sano et al. an der Cu K-Kante durchgeführt wurden [68]. Sano et al. identifizierten dieses Vorkantensignal, im Folgenden auch als *Pre-Peak* bezeichnet, als einen dipolerlaubten (aber quadrupolverbotenen)  $1s \rightarrow 3d$  Elektronenübergang. Sano zeigte, daß die Intensität dieses Übergangs bei vierfach koordinierten Kupfer(II)komplexen stark davon abhängig ist, ob die Koordinationsgeometrie tetraedrisch oder eher quadratisch planar ist. Komplexe mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie weisen demnach höhere Pre-Peaks auf als quadratisch planare oder verzerrt quadratisch planare Komplexe. So ist der Pre-Peak in der tetraedrischen Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$  deutlich zu detektieren, beim quadratisch planaren Komplex

$[(C_6H_5)CH_2CH_2NH_2CH_3]_2[CuCl_4]$  fehlt er hingegen, wie auch bei den beiden Referenzkomplexen  $[(Phen)Cu^{II}Cl_2]$  und  $[(Phen)Cu^{II}Br_2]$ , fast völlig. Komplexe mit verzerrt quadratischer Geometrie weisen Pre-Peak-Höhen zwischen diesen beiden Extremen auf. Mit dieser Hintergrundinformation können die in dieser Arbeit gemessenen Cu K-XANES Spektren weitergehend interpretiert werden. Da die Bissulfoximin-Produkten des  $CuBr_2$  einen Pre-Peak aufweisen, kann das Vorliegen rein quadratisch planarer Spezies ausgeschlossen werden. Eine verzerrt quadratisch planare oder gar tetraedrische Koordinationsgeometrie wird für die gebildeten Spezies wahrscheinlich. Da umgekehrt kein  $1s \rightarrow 3d$  Pre-Peak in den XANES-Spektren von  $Cu(OTf)_2$ ,  $[(S,S)-1Cu^{II}(OTf)_2]$  und  $[(S,S)-1Cu^{II}]$  zu detektieren ist, muß eine quadratisch planare Geometrie für diese Verbindungen angenommen werden.

Im Folgenden soll nun auf die EXAFS-Auswertung des  $CuBr_2$ /Bissulfoximin-Systems und der schon vorgestellten Referenzsubstanzen eingegangen werden. Hierbei ist anzumerken, daß in diesen Fällen Messungen sowohl an der Cu K- (8979.0 eV) als auch der Br K-Kante (13474.0 eV) durchgeführt wurden. Einzige Ausnahme stellt der Komplex  $[(Phen)Cu^{II}Cl_2]$  dar, von dem nur die Messung an der Cu K-Kante vorliegt. In Abbildung 4-10 sind die experimentellen und durch Simulation gewonnenen  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktionen sowie deren Fouriertransformierten (Cu K-Kante) von  $CuBr_2$ ,  $[(Phen)Cu^{II}Br_2]$  und  $[(Phen)Cu^{II}Cl_2]$  zusammengestellt. Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 zeigt die (FT)-EXAFS-Funktionen der  $CuBr_2$ /Bissulfoximin-Systeme 1:1 und 1:2, gemessen an der Cu K- bzw. Br K-Kante. Die aus diesen Spektren hervorgegangenen Strukturparameter können Tabelle 4-2 entnommen werden.

Die in dieser Arbeit mittels EXAFS-Spektroskopie ermittelten Strukturparameter der Verbindungen  $CuBr_2$ ,  $[(Phen)Cu^{II}Br_2]$  und  $[(Phen)Cu^{II}Cl_2]$  sind in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten XRD-Daten (Tabelle 4-1). Durch den Vergleich der ermittelten Cu-Br-Abstände (Cu K-Kante) mit den Br-Cu-Abständen (Br K-Kante) kann die Verlässlichkeit der Röntgenabsorptionsspektroskopie gezeigt werden. Für  $CuBr_2$  wurde sowohl von der Brom K-Kante als auch von Seiten der Kupfer K-Kante ein Abstand von 2.40 Å ermittelt, der in exzellenter Übereinstimmung mit dem Cu-Br-Abstand der Röntgenstruktur von Helmholz [69] aus dem Jahre 1949 ist. Auch im Komplex  $[(Phen)Cu^{II}Br_2]$  ist der durch EXAFS-Spektroskopie bestimmte Cu-Br-Abstand von 2.39 Å identisch mit dem Br-Cu-Abstand der Br K-Kante. Beide Werte sind wiederum in sehr guter Übereinstimmung mit dem Cu-Br-Abstand von 2.40 Å der Einkristallstruktur [67].

**Tabelle 4-2:** Zusammenfassung der Strukturparameter der Reaktionsprodukte<sup>a</sup> von CuBr<sub>2</sub> mit 1 bzw. 2 Äquivalenten des Liganden (*S,S*)-1 sowie von ausgewählten Referenzsubstanzen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Cu K- und Br K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
CuBr <sub>2</sub> (Feststoff)	Cu-Br	2.40	4.0	0.069	8987.5 16.8	3.40–16.00 32.8
	Br-Cu	2.40	1.0	0.060	13470.0 17.3	4.00–15.00 26.8
CuBr <sub>2</sub> + 1 Äq. ( <i>S,S</i> )-1 (Feststoff)	Cu-N	2.01	2.1	0.060	8987.5	3.26–13.48
	Cu-Br	2.33	2.0	0.070	22.3	25.8
	Cu-C	2.88	2.4	0.067		
	Cu-S	3.17	2.0	0.098		
	Br-Cu	2.33	1.1	0.069	13470.0 16.0	4.00–16.00 26.8
CuBr <sub>2</sub> + 2 Äq. ( <i>S,S</i> )-1 (Feststoff)	Cu-N	2.01	1.9	0.077	8987.5	3.21–12.48
	Cu-Br	2.33	2.0	0.071	21.7	21.7
	Cu-C	2.87	2.5	0.050		
	Cu-S	3.19	1.8	0.077		
	Br-Cu	2.33	1.1	0.068	13470.0 16.3	4.00–13.00 38.5
[(Phen)Cu <sup>II</sup> Br <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> (Feststoff)	Cu-N	2.04	2	0.050	8987.5	3.05–12.67
	Cu-Br	2.39	2	0.081	14.5	28.7
	Cu-C	2.90	2	0.067		
	Br-Cu	2.39	1	0.074	13470.0 15.7	4.00–14.30 32.7
[(Phen)Cu <sup>II</sup> Cl <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Cu-N	2.03	2	0.050	8987.5	3.25–14.0
	Cu-Cl	2.26	2	0.059	17.7	21.3
	Cu-C	2.85	2	0.077		

<sup>a</sup> Isolierte, feste Reaktionsprodukte aus einer Dichlormethan-Lösung.

Die aus dem Spektren der Cu K-Kante ermittelten Cu-N<sub>Phen</sub>-Abstände in [(Phen)Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] und [(Phen)Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>] von 2.04 bzw. 2.03 Å entsprechen den Werten, die durch XRD am quadratisch planar gebauten [(bpy)Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] ( $r(\text{Cu-N}_{\text{Bpy}}) = 2.03$  Å) bestimmt wurden. Auch die Cu-Br-Abstände sind im [(bpy)Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] mit 2.42 Å denen des [(Phen)Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] sehr ähnlich.

**Tabelle 4-3:** Strukturdaten der Cu<sup>II</sup>-Referenzverbindungen aus Röntgenbeugungs-experimenten von

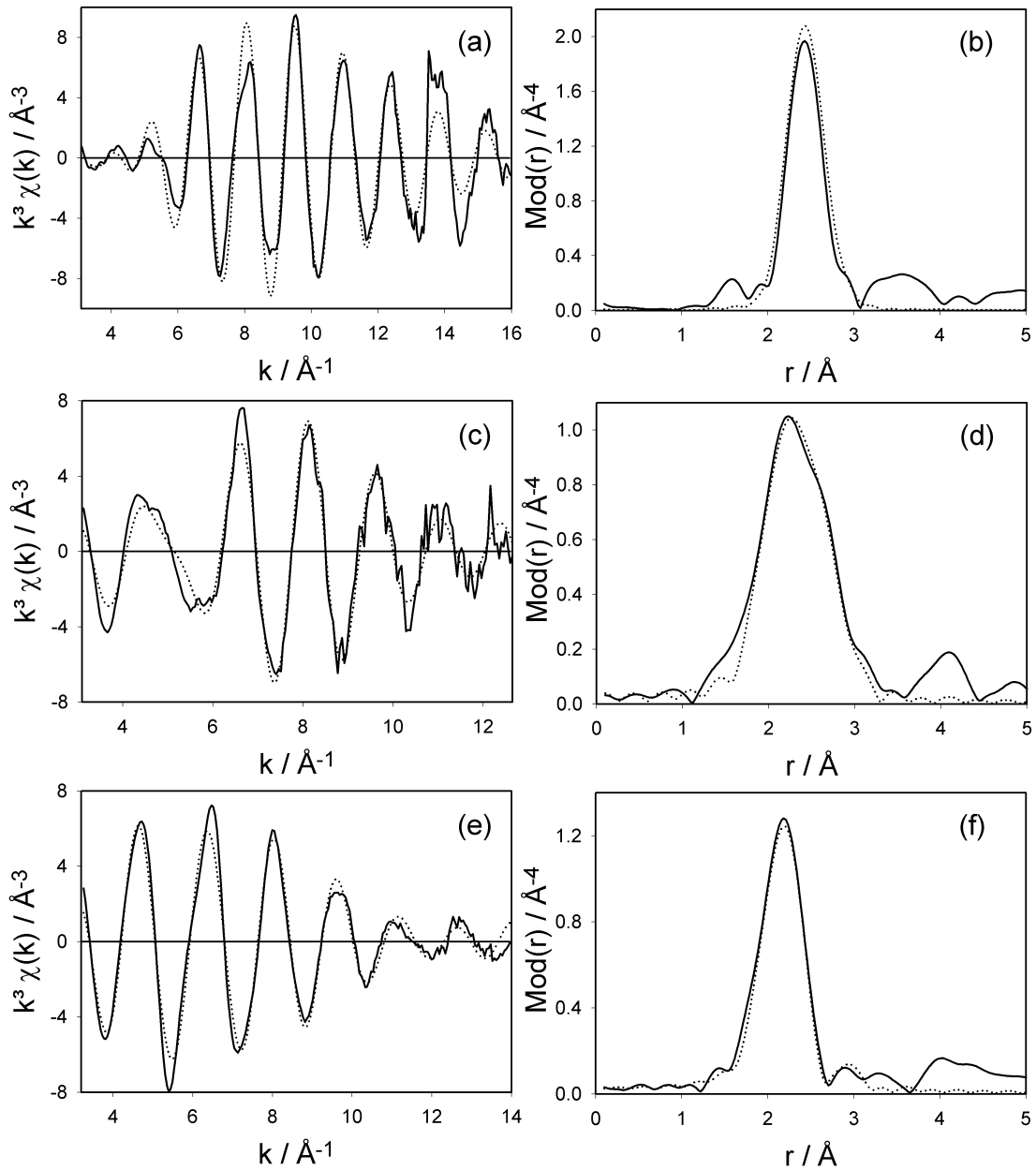
	A-Rs	$r$ [Å]	$N$
CuBr <sub>2</sub> XRD [69]	Cu-Br	2.40	4
[(Phen)CuCl <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> XRD [66]	Cu-N	2.05	2
	Cu-Cl	2.30	2
[(Phen)Cu <sup>II</sup> Br <sub>2</sub> ] <sup>a</sup> XRD [67]	Cu-N	2.04	2
	Cu-Br	2.40	2
[dNbpyCu <sup>II</sup> Br <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> XRD [70]	Cu-N	2.02	2
	Cu-Br	2.36	2
[bpyCu <sup>II</sup> Br <sub>2</sub> ] <sup>c</sup> XRD [70]	Cu-N	2.03	2
	Cu-Br	2.42	2
	Cu-Br	3.14	2
	Cu-N	2.03	2
	Cu-Br	2.42	2
	Cu-Br	3.14	2

<sup>a</sup> Phen: 1,10-Phenanthrolin

<sup>b</sup> dNbpy: 4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-biypridin

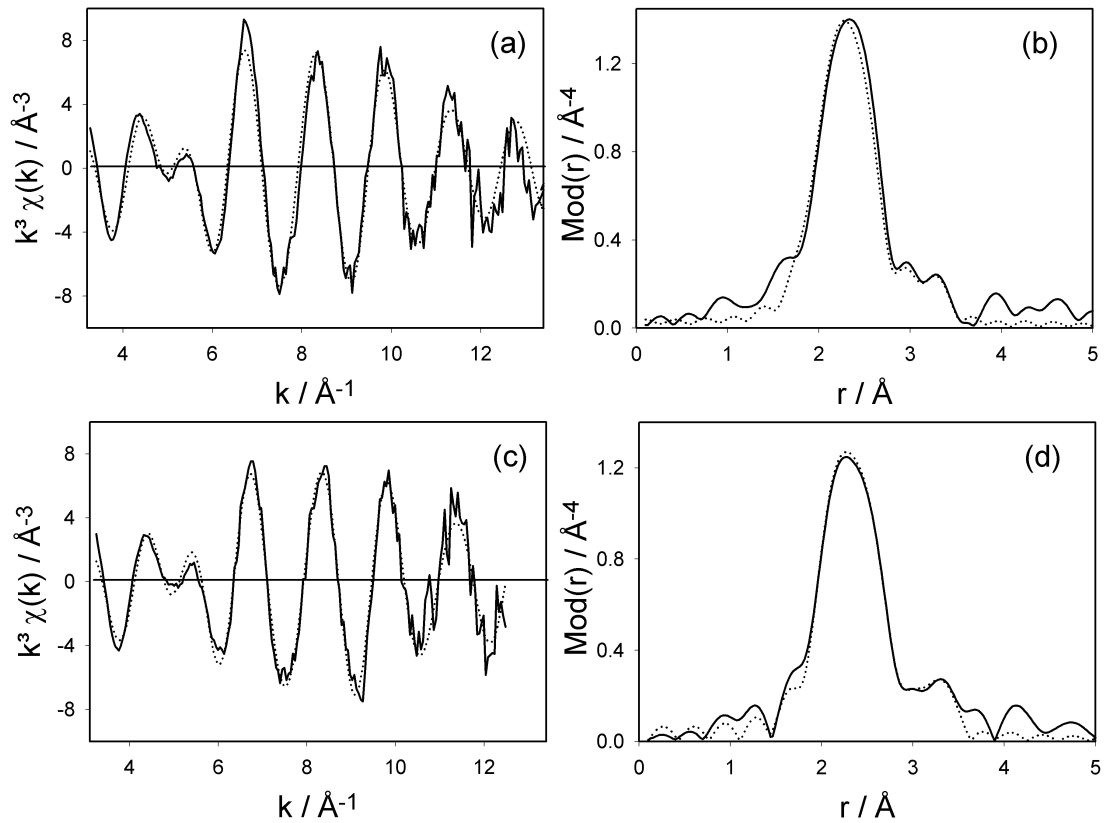
<sup>c</sup> bpy: 2,2'-Biypridin

Die  $k^3$ -gewichteten EXAFS Spektren, sowohl von der Cu K- als auch Br K-Kante, wie auch deren Fouriertransformierten (siehe Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12) der beiden Produkte CuBr<sub>2</sub> + 1 Äq. (*S,S*)-**1** und CuBr<sub>2</sub> + 2 Äq. (*S,S*)-**1** gleichen sich auffallend. Die Spektren der Cu K-Kante können in beiden Fällen mit vier Koordinationsschalen beschrieben werden. Die erste Schale ist den beiden koordinierenden Stickstoffatome eines (*S,S*)-**1** Ligandenmoleküls zuzuordnen. Der ermittelte Cu-N<sub>(*S,S*)-**1**</sub>-Abstand beträgt 2.01 Å bei einer mittleren Koordinationszahl von 2.0. Als nächste Koordinationsschale wurden zwei Bromrückstreuer im Abstand von 2.33 Å bestimmt. Dieser Abstandswert wurde durch Messungen an der Br K-Kante bestätigt ( $r(\text{Br-Cu}) = 2.33 \text{ \AA}$ ). Die dritte und vierte Koordinationsschale wurde mit Kohlenstoff ( $N = 2$ ,  $r(\text{Cu-C}_{(*S,S*)-**1**}) = 2.88 \text{ \AA}$ ) bzw. Schwefelrückstreuern ( $N = 2$ ,  $r(\text{Cu-S}_{(*S,S*)-**1**}) = 3.18 \text{ \AA}$ ) beschrieben. Diese Rückstreuer stammen vom (*S,S*)-**1** Liganden. Zusammenfassend bleibt als festzuhalten, daß die Simulation der EXAFS-Funktionen für beide Systeme nahezu identische Strukturparameter liefert.

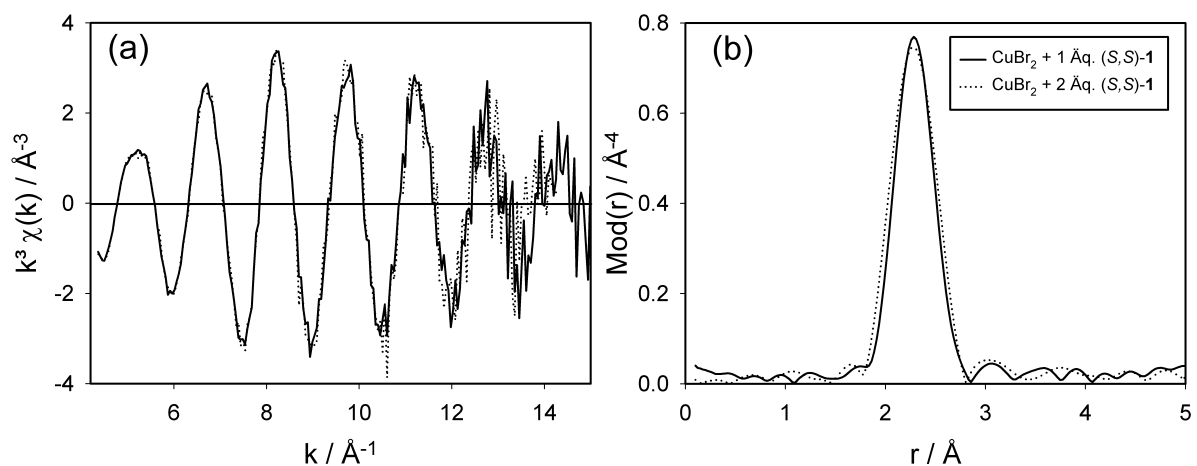


**Abbildung 4-10:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c), (e) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d), (f) von  $\text{CuBr}_2$ ,  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  und  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$ , gemessen als Feststoffe an der Cu K-Kante.

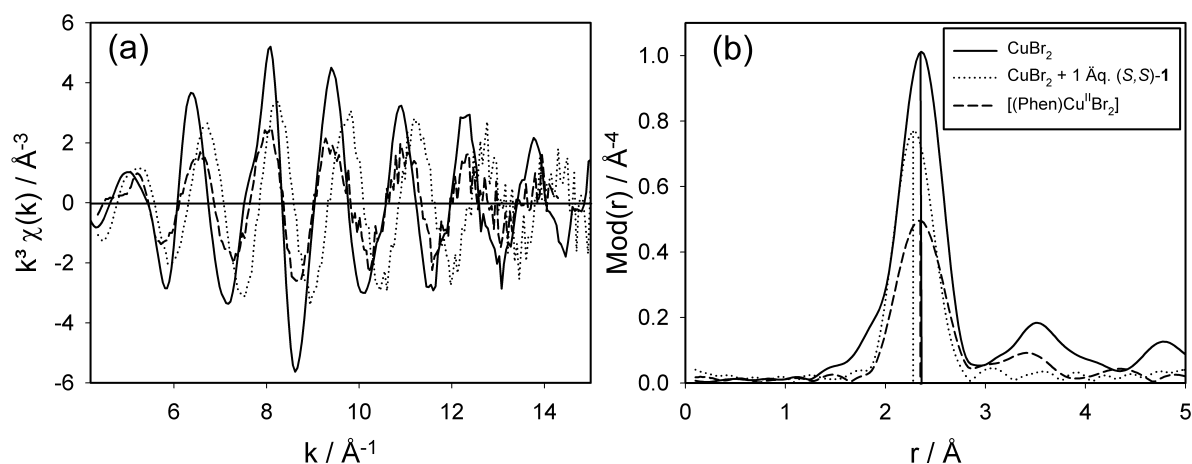




**Abbildung 4-11:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) für die Systeme  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA q. } (S,S)\text{-1}$  und  $\text{CuBr}_2 + 2 \text{ \AA q. } (S,S)\text{-1}$  (isoliert aus THF), gemessen als Feststoffe an der Cu K-Kante.



**Abbildung 4-12:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) für die Systeme  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA q. } (S,S)\text{-1}$  und  $\text{CuBr}_2 + 2 \text{ \AA q. } (S,S)\text{-1}$ , gemessen als Feststoffe an der Br K-Kante.



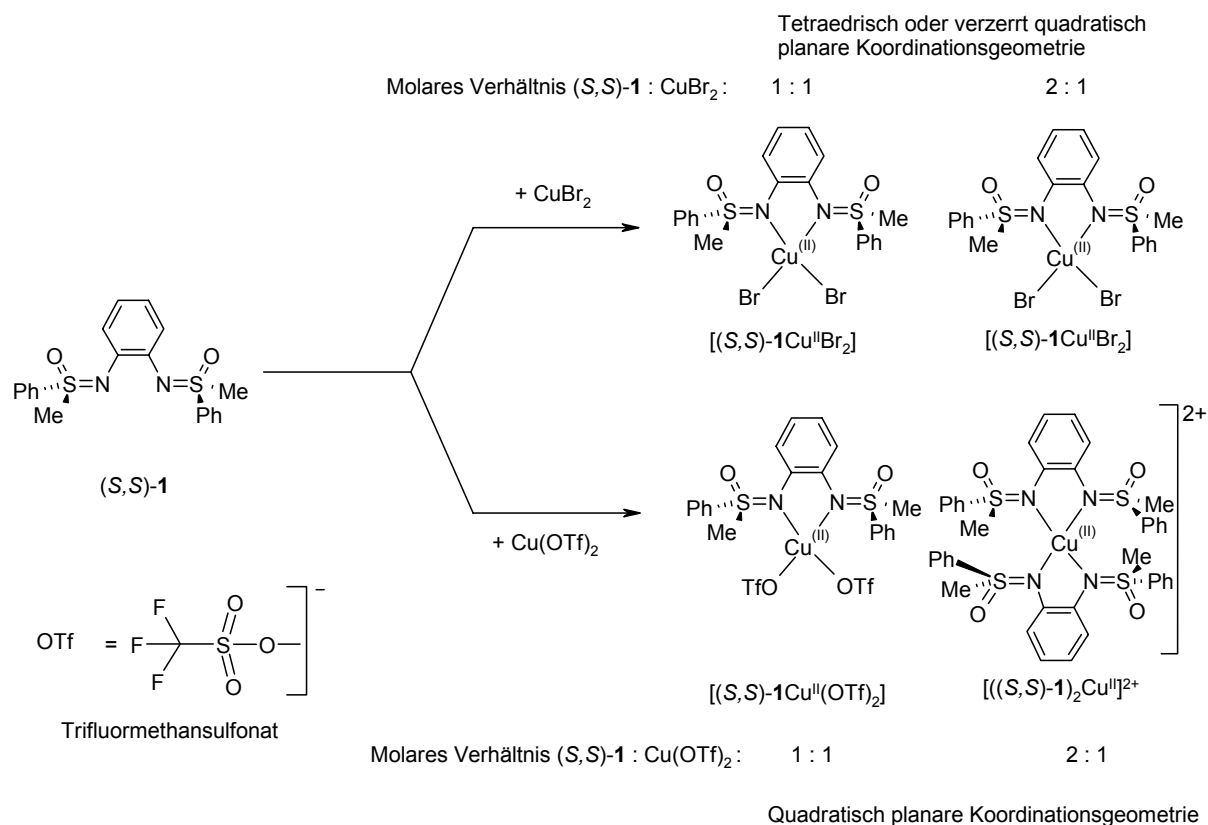
**Abbildung 4-13:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) für die Systeme  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA q. (S,S)-1}$  und  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$ , gemessen als Feststoffe an der Br K-Kante.

Im Gegensatz zum  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ -System konnte bei einem molaren Verhältnis Ligand zu  $\text{CuBr}_2$  von 2 : 1 keine Anlagerung eines weiteren (S,S)-1-Moleküls, bei gleichzeitiger Abspaltung von zwei  $\text{Br}^-$ -Anionen, an die Kupfer(II)zentren beobachtet werden. Offenbar kann der Ligand die Bromatome nicht aus dem Komplex verdrängen. Die ermittelten Strukturparameter beider Systeme passen auf einen Komplex der Form  $[(\text{S,S})\text{-1Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$ . Für die Koordinationsgeometrie um die Cu(II)-Ionen kann eine tetraedrische oder stark verzerrt quadratisch planare Anordnung angenommen werden. Diese Annahme wird zum einen durch die Cu XANES-Spektren gestützt, andererseits besitzt der Komplex  $[(\text{S,S})\text{-1Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  aber auch einen, im Verhältnis zu quadratisch planaren Kupfer(II)komplexen, vergleichsweise kurzen Cu-Br-Abstand von 2.33 Å. Abbildung 4-13, die einen Vergleich der experimentellen EXAFS-Funktionen der Systeme  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{CuBr}_2 + 1 \text{ \AA q. (S,S)-1}$  und  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  an der Br K-Kante zeigt, soll dies noch einmal illustrieren. Das Signal des Kupferrückstreuers im fouriertransformierten Spektrum des Komplexes  $[(\text{S,S})\text{-1Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  ist gegenüber dem des  $[(\text{Phen})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  zu kleineren Abständen hin verschoben. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei einem Vergleich der Kupfer-Brom-Abstände des quadratisch planaren gebauten  $[(\text{bpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  und des verzerrt quadratisch planaren Komplexes  $[(\text{dNbpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  (vgl. Abbildung 4-9). Im  $[(\text{bpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  beträgt dieser Abstand 2.42 Å, im  $[(\text{dNbpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  hingegen 2.36 Å. Da im Komplex  $[(\text{S,S})\text{-1Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  der Cu-Br-Abstand um 0.03 Å kürzer ist als im  $[(\text{dNbpy})\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$ , kann daraus eine noch stärkere Verzerrung von der idealen quadratisch planaren Symmetrie gefolgert werden.

### 4.1.3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kupfer(II)-Bissulfoximinkomplexe mittels XANES- und EXAFS-Spektroskopie an der Kupfer K- bzw. Brom K-Kante strukturell untersucht. Zunächst wurden Messungen an den festen, amorphen Produkten der Reaktion von Kupfer(II)-trifluormethansulfonat mit einem bzw. zwei Äquivalenten des Liganden (*S,S*)-**1** durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß sich bei Anwesenheit von einem Äquivalent des Liganden ein quadratisch planarer Komplex der Form  $[(S,S)\text{-1Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2]$  bildet, wohingegen die Zugabe von zwei Äquivalenten des Liganden zur Bildung des ebenfalls quadratisch planaren Komplexes  $[(S,S)\text{-1})_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$  führt. Der Ligand (*S,S*)-**1** koordiniert hierbei über seine Stickstoffatome an die Kupfer(II)ionen. Die in analoger Weise durchgeführten Untersuchungen an den Reaktionsprodukten des Liganden mit Kupfer(II)bromid zeigten ebenfalls, daß der Ligand über seine zwei Stickstoffatome an die Kupferzentren koordiniert. Die Reaktion von  $\text{CuBr}_2$  mit einem Äquivalent (*S,S*)-**1** führt zum Komplex  $[(S,S)\text{-1Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2]$ , für den eine tetraedrische oder verzerrt quadratisch planare Koordinationsgeometrie angenommen werden muß. Im Gegensatz zum Kupfer(II)trifluormethansulfonat lagern sich bei der Reaktion von Kupfer(II)bromid mit zwei Äquivalenten des Liganden keine zwei Ligandenmoleküle an die Kupfer(II)ionen an. Aus den durch XANES- und EXAFS-Spektroskopie ermittelten Strukturdaten der gebildeten Komplexen läßt sich das in Abbildung 4-14 gezeigte Reaktionsschema aufstellen.

Mit diesen Ergebnissen sollen nun die von Marc Martin durchgeführten Enantioselektivitätstests für unterschiedliche Ligand/ $\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnisse und verschiedene Kupfer(II)salze diskutiert werden. Tabelle 4-4 faßt die erhaltenen Ausbeuten, Enantioselektivitäten (*Ee*) und Endo/exo-Verhältnisse der Diels-Alder-Reaktion zwischen von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon bei Verwendung des Kupfer(II)-trifluormethansulfonat-Systems zusammen. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Ausbeuten unabhängig davon sind, ob ein Ligand/ $\text{Cu}^{2+}$ -Verhältnis von 1:1 oder 2:1 gewählt wird. Die *Ee*-Verhältnisse unterscheiden sich hingegen massiv voneinander. Im Fall des Verhältnisses 1:1 ergibt sich ein Wert von 75 %, beim Verhältnis 2:1 nur ein Wert von 19 %. Das bedeutet, daß bei Erhöhung der Ligandenkonzentration die Enantioselektivität der Reaktion stark zurückgeht.



**Abbildung 4-14:** Strukturvorschläge für die Reaktionsprodukte der Reaktionen CuBr<sub>2</sub> + (S,S)-1 und Cu(OTf)<sub>2</sub> + (S,S)-1.

Führt man sich den von Evans [61] postulierten Reaktionsmechanismus aus Abbildung 4-5 vor Augen, so ist ersichtlich, daß der entscheidende Schritt der Reaktion die Bildung eines Übergangszustandes ist, bei dem sowohl der Chiralitätsübertragende Ligand (S,S)-1 als auch das Acryloyloxazolidinon an das Kupfer(II)ion koordiniert ist. Dieser Übergangszustand kann problemlos für das Ligand/Cu<sup>2+</sup>-Verhältnis von 1:1 angenommen werden, da sich ja, gemäß den Ergebnissen der Röntgenabsorptionsspektroskopie, zunächst ein Komplex [(S,S)-1Cu<sup>II</sup>(OTf)<sub>2</sub>] bildet, aus dem das Acryloyloxazolidinon die Triflat-Anionen leicht verdrängen kann. Völlig anders sieht die Situation bei einem Verhältnis 2:1 aus. Hier bildet sich durch Komplexbildung der Kupfer(II)ionen mit zwei Molekülen (S,S)-1 der Komplex [((S,S)-1)<sub>2</sub>Cu<sup>II</sup>]<sup>2+</sup>. Um eine Stereospezifität der Reaktion zu erhalten, muß nun das Acryloyloxazolidinon den Liganden selbst aus dem Komplex verdrängen, was natürlich viel schwerer ist als bei den leicht gebundenen Triflat-Anionen. Die Folge ist eine wesentlich niedrigere Stereospezifität der Reaktion bei Anwesenheit von zwei Äquivalenten des Liganden. Für optimale Reaktionsbedingungen muß man also das Ligand/Cu<sup>2+</sup>-Verhältnis 1:1 verwenden.

**Tabelle 4-4:** Variation des Ligand/Metallion-Verhältnisses bei der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon und dem Bissulfoximin (*S,S*)-**1** (Abbildung 4-4 a) als Liganden [63d].

Nr.	Kupfersalz	Ligand/Cu <sup>2+</sup>	Ausbeute [%]	<i>Ee</i> [%] <sup>a</sup>	Endo/exo
1	Cu(OTf) <sub>2</sub>	1 / 1	98	75	93:7
2	Cu(OTf) <sub>2</sub>	2 / 1	98	19	89:11
3	Cu(OTf) · ½ Benzol	1 / 1	98	0	90:10
4	Cu(OTf) · ½ Benzol	2 / 1	98	0	88:12

Reaktionsbedingungen:

10 mol% Cu(OTf)<sub>2</sub>, 10/20 mol% (*S,S*)-**1**, 4 Äq. CpH, 1 Äq. Dienophil, -70 °C, Dichlormethan.

<sup>a</sup> HPLC-Messung: Chiralcel-OD-Säule.

Auch die Wahl des jeweiligen Kupfer(II)salzes hat, wie Tabelle 4-5 zu entnehmen ist, auf die Stereoselektivität der Reaktion von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon in Anwesenheit des Liganden (*S,S*)-**1** erheblichen Einfluß. Salze, wie z.B. Kupfer(II)trifluorsulfonat, Kupfer(II)perchlorat, Kupfer(II)hexafluorophosphat, Kupfer(II)terafluoroantimonat und Kupfer(II)terafluoroborat, zeigen *Ee*-Verhältnisse von bis zu 86 %, wohingegen die Verwendung von Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)bromid oder Kupfer(II)trifluoracetat die *Ee*-Ausbeuten auf Werte zwischen null und zwei Prozent zusammenschrumpfen läßt. Auch diese Beobachtungen lassen sich mit den vorliegenden XANES- und EXAFS-Ergebnisse deuten. Wiederum muß für die Stereoselektivität der Reaktion ein Mechanismus angenommen werden, bei dem ein Übergangszustand gebildet wird, in dem sowohl der chirale Bissulfoximin-Ligand als auch das Acryloyloxazolidinon an das Kupfer(II)zentrum gebunden ist. Vom Kupfer(II)bromid ist nach den Untersuchungen dieser Arbeit bekannt, daß sich bei der Reaktion mit einem oder zwei Äquivalenten des Liganden einheitlich ein Komplex der Form [(*S,S*)-**1**Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] bildet. Dem Ligand (*S,S*)-**1** ist es nicht möglich, die zwei verbleibenden Bromatome aus dem Komplex zu verdrängen. Es ist nicht zu erwarten, daß das Acryloyloxazolidinon ein stärker koordinierender Ligand als das Bissulfoximin ist, da es ja nach erfolgter Reaktion mit dem Cyclopentadien leicht abspaltbar vom Kupferkomplex sein muß. Dementsprechend kann geschlußfolgert werden, daß das Acryloyloxazolidinon nicht in der Lage sein wird, die Bromatome aus dem Komplex [(*S,S*)-**1**Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] zu verdrängen. Dann kann aber auch nicht der erforderliche Übergangszustand gebildet werden. Die Reaktion verläuft nicht stereospezifisch, und das *Ee*-Verhältnis muß gegen null streben. Die eben geschilderten Mechanismen sind in Abbildung 4-15 noch einmal graphisch aufbereitet. Da

auch Kupfer(II)chlorid und Kupfer(II)trifluoracetat vernachlässigbar kleine *Ee*-Verhältnisse zeigen, können für diese beiden Salze ähnliche Verhältnisse wie beim CuBr<sub>2</sub> angenommen werden. Vermutlich führt die Reaktion mit einem oder zwei Äquivalenten des Liganden zu den Komplexen [(*S,S*)-1Cu<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>] bzw. [(*S,S*)-1Cu<sup>II</sup>(OOCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Das Acryloyloxazolidinon kann sich auch bei diesen Komplexen nicht an das Kupfer anlagern, da die Kupfer-Chlor- bzw. Kupfer-Trifluoracetatbindungen zu stark sind. Damit läuft die Reaktion von Cyclopentadien und Acryloyloxazolidinon über einen nicht stereospezifischen Weg ab. Die Folge sind kleine *Ee*-Verhältnisse beim Einsatz von Kupfer(II)chlorid bzw. Kupfer(II)trifluoracetat.

**Tabelle 4-5:** Variation des Kupfer(II)-Gegenions bei der enantioselektiven Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon und dem Bissulfoximin (*S,S*)-1 (Abbildung 4-4a) als Liganden [63d].

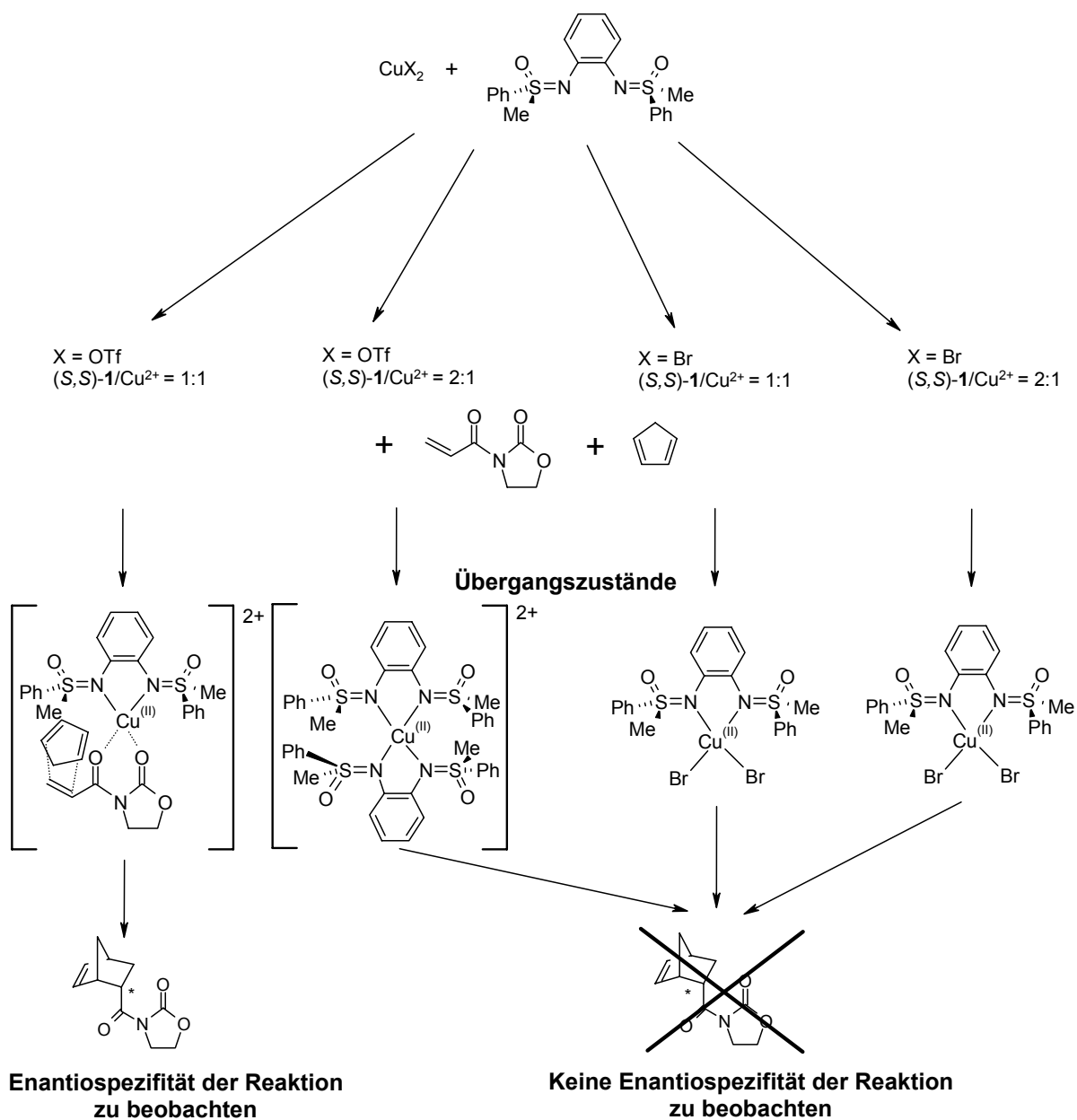
Nr.	Kupfersalz	Ausbeute (%)	<i>Ee</i> (%) <sup>a</sup>	Endo/exo
1	Cu(OTf) <sub>2</sub>	98	75	93:7
2	CuCl <sub>2</sub> / CuBr <sub>2</sub>	98	0	93:7
3	Cu(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>b</sup>	98	2	90:10
4	Cu(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	98	61	88:12
5	Cu(SbF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	98	73	93:7
6	Cu(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	98	79	91:9
7	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	98	86	92:8

Reaktionsbedingungen:

10 mol% CuX<sub>2</sub>, 10 mol% (*S,S*)-1, 4 Äq. CpH, 1 Äq. Dienophil, -70 °C, Dichlormethan.

<sup>a</sup> HPLC-Messung: Chiralcel-OD-Säule.

<sup>b</sup> OOCCF<sub>3</sub>: Trifluoracetat



**Abbildung 4-15:** Für die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acryloyloxazolidinon bei Anwesenheit von  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  bzw.  $\text{CuBr}_2$  und Bissulfoximin (*S,S*)-1 vorgeschlagener Mechanismus.

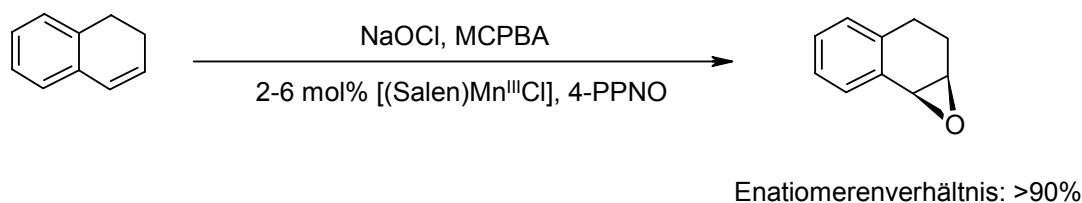




## 4.2 Hochvalente Mangan-Salen-Komplexe (Jacobsen-Katsuki Katalysator)

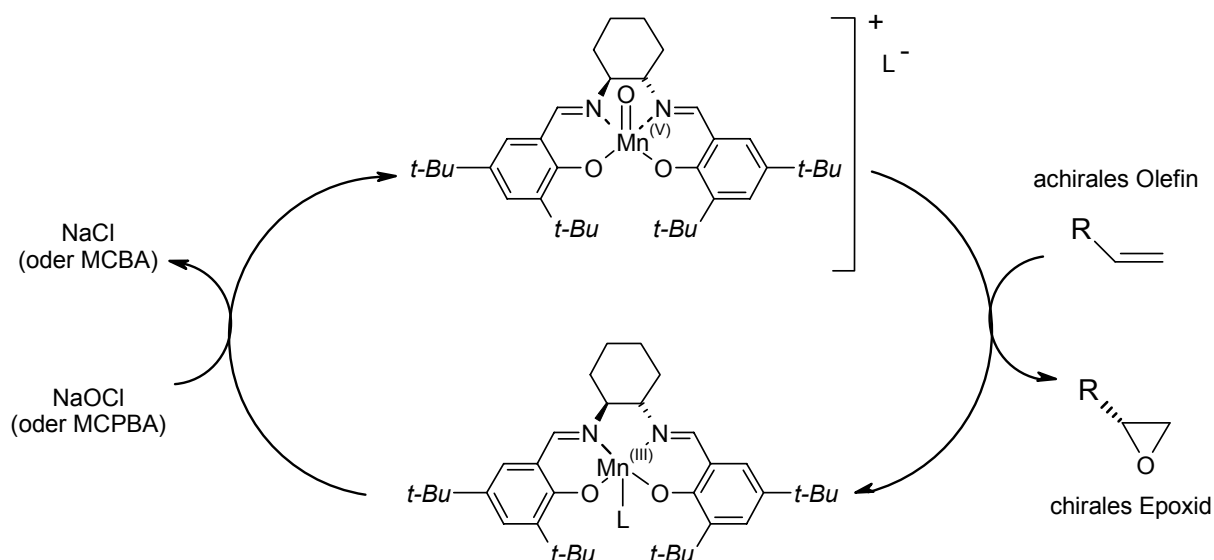
### 4.2.1 Einleitung

Die asymmetrische Oxidation von Alkenen (Olefinen) ist eine der weitverbreitetsten Methoden für die enantioselektive Herstellung von Epoxiden. In der Literatur findet man zahlreiche Synthesevorschriften, die für die Oxidation des organischen Edukts chirale Metallkomplexe als Katalysatoren verwenden [71]. Die am häufigsten angewandte Methode ist die Epoxidierung von unfunctionalisierten Alkenen mit Mangan(III)-Salen-Komplexen nach Jacobsen und Katsuki [72], wie sie in Abbildung 4-16 gezeigt ist.



**Abbildung 4-16:** Asymmetrische Epoxidierung nach Jacobsen/Katsuki von 1,2-Dihydronaphthalin zu (1*S*,2*R*)-1,2-epoxi-1,2,3,4-tertrahydronaphthalin [73].

Sie liefert bei der Epoxidierung vieler Alkenen sehr gute Ausbeuten und exzellente Enantioselektivitäten. Obwohl die Jacobsen/Katsuki-Epoxidierung weit verbreitet ist und es mittlerweile zahlreiche mechanistische Studien zu ihr gibt, ist dennoch über den genauen Weg des Sauerstofftransfers vom Oxidationsmittel auf das Alken überraschend wenig bekannt [74]. Ebenfalls ist man sich bisher über die genaue Struktur der katalytisch aktiven Spezies im Unklaren. In fast allen mechanistischen Modellen wird ein Mangan(V)-Oxo-Salen-Komplex als Sauerstoffüberträger angenommen (siehe Abbildung 4-17).



### Jacobsen/Katsuki-Katalysator

L = Cl (1), Br (2), PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

MCPBA: m-Chlorperoxobenzoesäure

MCBPA: m-Chlorbenzoesäure

**Abbildung 4-17:** Modellvorstellung für die enantioselektive Epoxidierung von unfunktionalisierten Alkenen mit [(Salen)Mn<sup>III</sup>X]-Komplexen nach Jacobsen/Katsuki [72].

Es wird davon ausgegangen, daß sich zunächst der Mangan(V)-Oxo-Komplex aus der Reaktion des Mangan(III)-Salen-Komplexes mit dem Oxidationsmittel (z.B. meta-Chlorperoxobenzoesäure, MCPBA, oder wässrige Natriumhypochloridlösung, NaOCl) bildet und dieser Komplex danach sein Sauerstoffatom auf das Alken überträgt. Die Übertragung der Sauerstoffs kann dabei entweder in einem schrittweise, radikalisch ablaufenden Prozeß [75] oder über die intermediäre Bildung eines zyklischen Metallaoxetans [76], ähnlich wie bei der Dihydroxylierung von Alkenen mit Osmiumtetroxid, vollziehen. Andere Modelle formulieren  $\mu$ -Oxomangan(IV)-Dimere, die in einer Disproportionierung zum eigentlich katalytisch aktiven Mangan(V)-Oxo-Salen Komplex reagieren [77]. Der direkte Nachweis der Existenz eines solchen Mangan(V)-Oxo-Salen-Komplexes gelang allerdings bis jetzt nur der Gruppe um Plattner und Feichtinger mittels Elektronenspray-Massenspektrometrie [78].

Da strukturelle Charakterisierungen mittels konventioneller Röntgenbeugung nur an festen, isolierten Spezies durchgeführt werden können, wurden im Rahmen dieser Arbeit UV/Vis-, Raman-, XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an hochvalenten Mangan-Salen-Komplexen in Lösung als auch im Feststoff durchgeführt, um einen besseren Einblick

über die mögliche Struktur der katalytisch aktiven Spezies bei der Jacobsen/Katsuki-Epoxidierung zu erhalten.

Die Untersuchungen wurden an zwei verschiedenen Mangan(III)-Salen-Komplexe durchgeführt, nämlich an (*S,S*)-(+)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-Mangan(III)-chlorid (**1**) und (*S,S*)-(+)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-Mangan(III)-bromid (**2**), deren Molekülstrukturen in Abbildung 4-17 gezeigt ist. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit der Einfluß von Co-Liganden, wie z.B. 4-Phenylpyridin-*N*-Oxid (4-PPNO) oder *N*-Methyl-morpholin-*N*-Oxid (NMO), auf die Struktur der katalytisch aktiven Spezies überprüft. Von Co-Liganden dieser Art ist bekannt, daß sie sowohl die Reaktionsausbeute als auch die Stereoselektivität der Jacobsen-Katsuki Epoxidierung signifikant erhöhen [75,79].

### 4.2.2 Probenpräparation, Nomenklatur der Proben und experimentelle Methoden

Der Komplex [(salen)Mn<sup>III</sup>Cl] (**1**), *m*-Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) und 4-Phenylpyridin-*N*-Oxid (4-PPNO) als auch die verwendeten spektroskopisch reinen Lösungsmittel (Acetonitril, Dichlormethan, Toluol) wurden von SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH bezogen.

Die Synthese und Charakterisierung (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, MS, Elementaranalyse) der Komplexe [(Salen)Mn<sup>III</sup>Br] (**1**) und [(Salen)Mn<sup>V</sup>N] (**3**), sowie der Mischungen von **1** und **2** mit ein bzw. zwei Äquivalenten 4-PPNO erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Carsten Bolm vom Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen [80].

### UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Elektronenspektren wurden mit einem Hewlett-Packard HP 8452 Dioden-Array-Spektrometer bei Raumtemperatur im Wellenlängenbereich zwischen 190 und 800 nm aufgezeichnet. Die spektrale Auflösung betrug hierbei 2 nm. Für die kinetischen Untersuchungen wurden ~ 0.3 mM Lösungen des Komplexes **1** in Acetonitril, Dichlormethan und Toluol hergestellt. Diese Lösungen wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm gefüllt und das UV/Vis-Spektrum der Lösung vor Zusatz des Oxidationsmittels gemessen. Im Anschluß wurde den Lösungen feste *m*-Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) in einem 20-

fachen Überschuß (6 mM) zugesetzt und die UV/Vis-Spektren alle 10 Sekunden aufgezeichnet.

### Infrarot- und Raman-Spektroskopie

Die Messungen der IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 66v/S Fouriertransformations (FT)-Spektrometer durchgeführt. Die spektrale Auflösung betrug bei diesen Messungen  $2\text{ cm}^{-1}$ . Für die Untersuchungen im festen Zustand wurden die Proben mit KBr verrieben, mittels einer hydraulischen Presse zu zylinderförmigen Tabletten des Durchmessers 1.3 cm gepreßt und bei Raumtemperatur in Transmissionsgeometrie vermessen. Bei der Messung jeder Probe wurden 512 Spektren aufgezeichnet und anschließend gemittelt.

Ramanspektroskopische Messungen wurden an einem Bruker RFS 100/s FT-Raman-Spektrometer in  $180^\circ$ -Reflexionsgeometrie bei Raumtemperatur durchgeführt. Die spektrale Auflösung betrug bei den Raman-Messungen  $4\text{ cm}^{-1}$ . Für die Messung einer Probe wurden durchschnittlich 400 Spektren aufgenommen und gemittelt. Feststoffe wurden in Feststoffprobenhaltern aus Aluminium der Firma Bruker gemessen. Für die Untersuchungen von Lösungen wurde eine einseitig verspiegelte Quarzküvette verwendet.

### XANES- und EXAFS- Spektroskopie

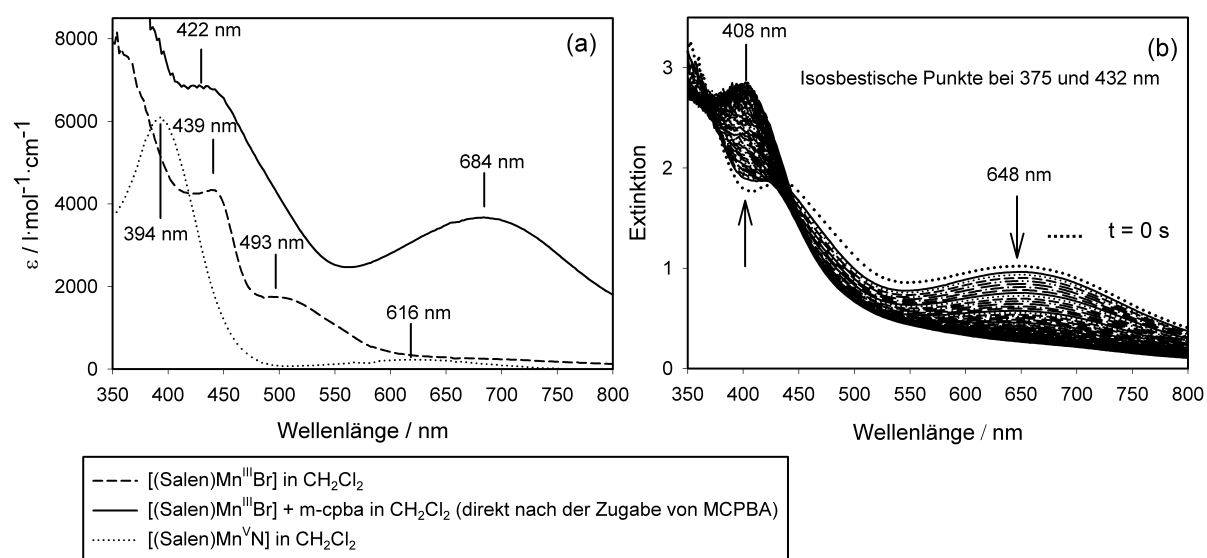
Die XANES- und EXAFS-Untersuchungen wurden sowohl an Feststoffen als auch an Lösungen durchgeführt. Tabelle 4-6 listet die gemessenen Proben im Detail auf. Die Feststoffe wurden für die Messungen mit spektroskopisch reinem Polyethylen verrieben ( $\Delta\mu d = 1.5$ ), zu zylinderförmigen Tabletten mit Durchmessern von 1.3 bzw. 1.0 cm (Dicke ca. 1.5 mm) verdichtet und in Transmission an der Mn K-Kante (6539.0 eV) bzw. Br K-Kante (13474.0 eV) vermessen. Die hergestellten Lösungen **8**, **9**, **10** und **11** (400 mg **1/2** bzw. **5/6** in 4 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  + 1 Äq. MCPBA) wurden in die EXAFS-Transmissionsküvette für Flüssigkeiten überführt und ebenfalls in Transmission an der Mn K-Kante gemessen. Für die Energiekalibration der Br K-Kante wurde eine Bleimetallfolie, die sich zwischen der 2. und 3. Ionisationskammer befand, mitgemessen.

**Tabelle 4-6:** Numerierung, Beschreibung und Formeln der mit XANES- und EXAFS-Spektroskopie untersuchten Proben.

Nummer der Probe	Name / Beschreibung der Probe	Formel
1	( <i>S,S</i> )-(+)- <i>N,N'</i> -Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-Mangan(III)-chlorid	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$
2	( <i>S,S</i> )-(+)- <i>N,N'</i> -bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-Mangan(III)-bromid	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$
3	Nitrido-( <i>S,S</i> )-(+)- <i>N,N'</i> -bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-Mangan(III)	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{V}}\text{N}]$
4	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 molares Äquivalent 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) isolierter Feststoff aus einer Dichlormethan-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 Äq. 4-PPNO (Feststoff)
5	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 molares Äquivalent 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) isolierter Feststoff aus einer Dichlormethan-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 Äq. 4-PPNO (Feststoff)
6	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 2 molare Äquivalente 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) isolierter Feststoff aus einer Dichlormethan-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 2 Äq. 4-PPNO (Feststoff)
7	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 2 molare Äquivalente 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) isolierter Feststoff aus einer Dichlormethan-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 2 Äq. 4-PPNO (Feststoff)
8	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) Lösung in Acetonitril	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 Äq. MCPBA (Lösung)
9	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) Lösung in Acetonitril	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 Äq. MCPBA (Lösung)
10	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) + 1 molares Äquivalent 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) Lösung in Acetonitril	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 Äq. MCPBA + 1 Äq. 4-PPNO (Lösung)
11	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) isolierter Feststoff aus einer Acetonitril-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 Äq. MCPBA (Feststoff)
12	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) + 1 molares Äquivalent 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) isolierter Feststoff aus einer Acetonitril-Lösung	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Br}]$ + 1 Äq. MCPBA + 1 Äq. 4-PPNO (Feststoff)
13	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 molares Äquivalent <i>m</i> -Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) + 1 molares Äquivalent 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) Lösung in Acetonitril	$[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$ + 1 Äq. MCPBA + 1 Äq. 4-PPNO (Lösung)

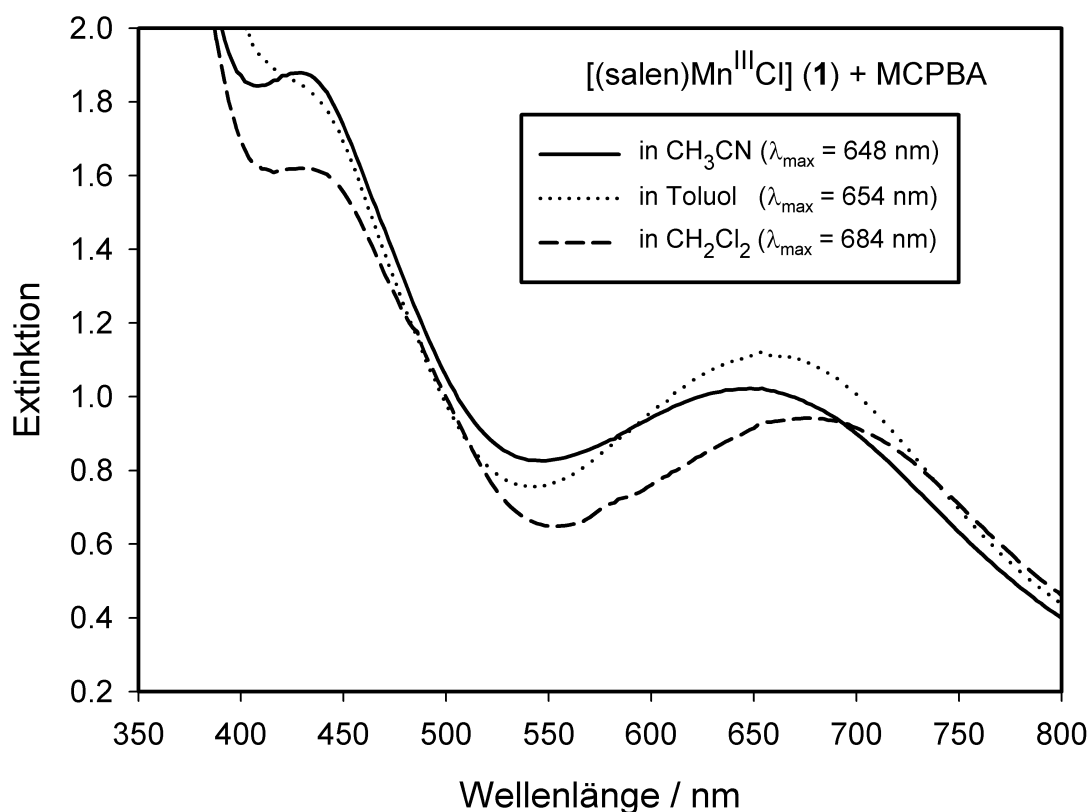
## 4.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der orange-braunen Lösungen der Komplexe **1** und **2** in Dichlormethan (Abbildung 4-18a) weisen zwei schlecht aufgelöste Banden bei 439 und 493 nm auf. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit ebenfalls in Dichlormethan durchgeführten Untersuchungen von *N,N'*-di(3-*tert*-butyl-5-methylsalicyliden)cyclohexandiamin Mangan(III)-chlorid aus der Literatur [81]. Das Spektrum der hellgrünen Lösung des Komplexes **3** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt eine starke Bande bei 394 nm und eine breite, schwache Bande, deren Maximum bei  $\lambda_{max} = 616$  nm ( $\epsilon_{max} = 230$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) liegt. Gibt man zu Dichlormethan-, Toluol- oder Acetonitril-Lösungen der Komplexe **1** oder **2** einen 20-fachen Überschuß an MCPBA, so ändert sich die Farbe dieser Lösungen instantan von orange-braun in dunkles Grün. Dieses Verhalten wurde auch von der Gruppe um Prof. Adam für mit Iodosylbenzol bzw. wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung oxidierte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen von **1** berichtet [74a]. Auch in einer anderen Literaturstelle, die sich mit der Untersuchung von hochvalenten Porphyrin-Mangan-Komplexen beschäftigt, wird die Grünfärbung einer mit Natriumhypochlorit oxidierten Lösung des Komplexes [(TMP)Mn<sup>III</sup>Cl] beschrieben [82]. Das Absorptionsspektrum der mit MCPBA oxidierten Dichlormethan-Lösung von **1** ist ebenfalls in Abbildung 4-18a wiedergegeben.



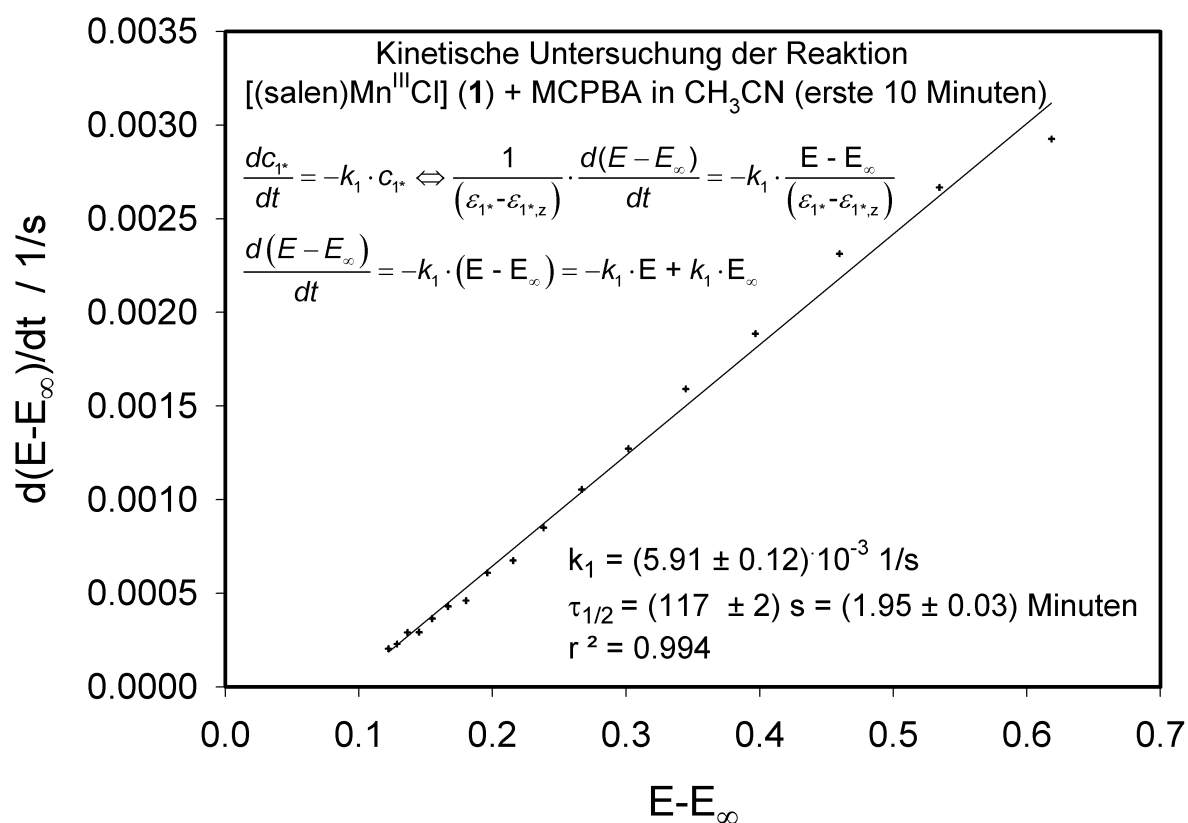
**Abbildung 4-18:** (a) UV/Vis-Spektren der Komplexe **1** und **3** in Dichlormethan, (b) kinetische Untersuchung des mit MCPBA oxidierten Komplexes **1** in Acetonitril.

Vergleicht man das Spektrum des nicht oxidierten Komplexes **1** mit dem der oxidierten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, so fällt die neue Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 684 \text{ nm}$  auf. In Acetonitril (Abbildung 4-18b) ist diese Bande zu deutlich kürzeren Wellenlängen hin verschoben ( $\lambda_{\text{max}} = 648 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 4400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), in Toluol befindet sich das Bandenmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 654 \text{ nm}$ ) zwischen den Werten von Dichlormethan und Acetonitril (siehe Abbildung 4-19). Die in den mit MCPBA oxidierten Lösungen neu auftretende Spezies ist allerdings bei Raumtemperatur nicht stabil, was an dem neuerlichen Farbwechsel der Lösungen von grün nach braun sichtbar ist. Um den Zerfall dieser Spezies zu quantifizieren, wurden zeitaufgelöste UV/Vis-Messungen an oxidierten Lösungen von Komplex **1** in Acetonitril, Toluol und Dichlormethan durchgeführt. In Abbildung 4-18b ist deutlich der Rückgang der Absorption 648 nm im Laufe der Zeit zu erkennen, wobei sich eine neue Bande bei 408 nm ausbildet. Zusätzlich fallen die beiden Isosbestischen Punkte bei 375 und 432 nm auf, die anzeigen, daß anfänglich nur zwei Verbindungen bei der Zerfallsreaktion auftreten, nämlich die kurzlebige, grüne Spezies und deren braunes Zerfallsprodukt.



**Abbildung 4-19:** Ausschnitt aus den UV/Vis-Spektren des mit MCPBA oxidierten Komplexes **1** in Acetonitril, Toluol und Dichlormethan.

Die kinetische Analyse der ermittelten Daten, welche exemplarisch für die Acetonitril-Lösung von **1** + MCPBA in Abbildung 4-20 gezeigt ist, führt für den Zerfallsprozeß der kurzlebigen Spezies zu eine Reaktionsmechanismus 1. bzw. Pseudo-1.Ordnung. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1$ ) und Halbwertszeiten ( $\tau_{1/2}$ ) in Acetonitril, Toluol und Dichlormethan sind in Tabelle 4-7 zusammengefaßt, wobei sich zeigt, daß in Dichlormethan die Reaktion deutlich schneller abläuft als in Acetonitril oder Toluol. Die Bildung der grünen Spezies wurde auch in Anwesenheit von 4-Phenylpyridin-N-Oxid beobachtet. Aufgrund dieser Tatsache wurden auch an dem System **1** + MCPBA + 4-PPNO kinetische Studien durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 4-8 dargestellt sind. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten unterscheiden sich nur unwesentlich von den Systemen ohne Zusatz von 4-PPNO.



**Abbildung 4-20:** Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und der Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  der Zerfallsreaktion des Reaktionsproduktes des Komplexes **1** mit MCPBA in Acetonitril.



**Tabelle 4-7:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_I$  und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  (1. Ordnung) der Zerfallsreaktion des Reaktionsproduktes des Komplexes **1** mit MCPBA in verschiedenen Lösungsmitteln, ermittelt aus der Abnahme der Extinktion bei 648 (CH<sub>3</sub>CN), 654 (Toluol) und 684 nm (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in den jeweiligen UV/Vis-Spektren.

Lösungsmittel	$c(\mathbf{1})$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$c(\text{MCPBA})$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$k_I$ [s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{1/2}$ [s]
CH <sub>3</sub> CN	$2.71 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$6.20 \cdot 10^{-3}$	112
Toluol	$2.39 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-3}$	284
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2.46 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{-2}$	21

**Tabelle 4-8:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_I$  und Halbwertszeiten  $\tau_{1/2}$  (1. Ordnung) der Zerfallsreaktion des Reaktionsproduktes des Komplexes **1** + 1 Äquivalent 4-PPNO mit MCPBA (**4**) in verschiedenen Lösungsmitteln, ermittelt aus der Abnahme der Extinktion bei 648 (CH<sub>3</sub>CN), 654 (Toluol) und 684 nm (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in den jeweiligen UV/Vis-Spektren.

Lösungsmittel	$c(\mathbf{4})$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$c(\text{MCPBA})$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$k_I$ [s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{1/2}$ [s]
CH <sub>3</sub> CN	$3.22 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$5.30 \cdot 10^{-3}$	130
Toluol	$3.07 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$2.79 \cdot 10^{-3}$	248
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$3.22 \cdot 10^{-4}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	32

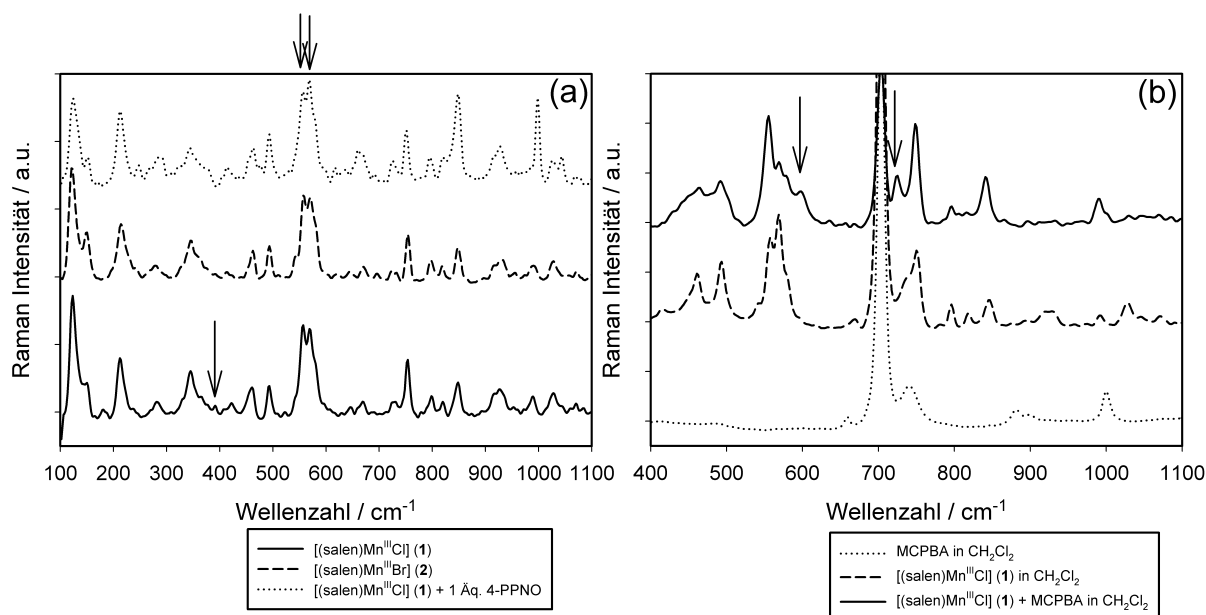
In einer Literaturstelle von Srinivasan et al. wird über eine UV/Vis-Studie berichtet, die an einer mit Iodosylbenzol oxidierten Acetonitril-Lösung des kationisch vorliegenden Komplexes N,N'-Ethylenbis(salicylidenaminato)-Mangan(III) vorgenommen wurde [83]. Die Autoren dieses Artikels detektierten, ähnlich wie in der vorliegenden Arbeit, eine kurzlebige Verbindung, die ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{max} = 530$  nm aufweist. Hinter dieser Verbindung vermuteten sie ein instabiles  $\mu$ -Oxo-Mangan(IV)-Dimer. Den Zerfall dieses Intermediates verfolgten Srinivasan et al. durch die Absorptionsabnahme bei 680 nm. Bei 25°C wurde eine Reaktionsordnung von eins ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstante betrug  $k_I = 2.89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $\tau_{1/2} = 240$  s) und ist somit in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

Eine neue breite Bande mit  $\lambda_{max} \approx 640$  nm ( $\epsilon_{max} \approx 6200$  L·cm<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>) wurde ebenfalls in einer Dichlormethan-Lösung des Komplexes [(TPP)Mn<sup>IV</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gefunden, der das Reaktionsprodukt einer methanolischen Lösung von [(TPP)Mn<sup>III</sup>(OAc)] mit Iodosylbenzol ist [84].

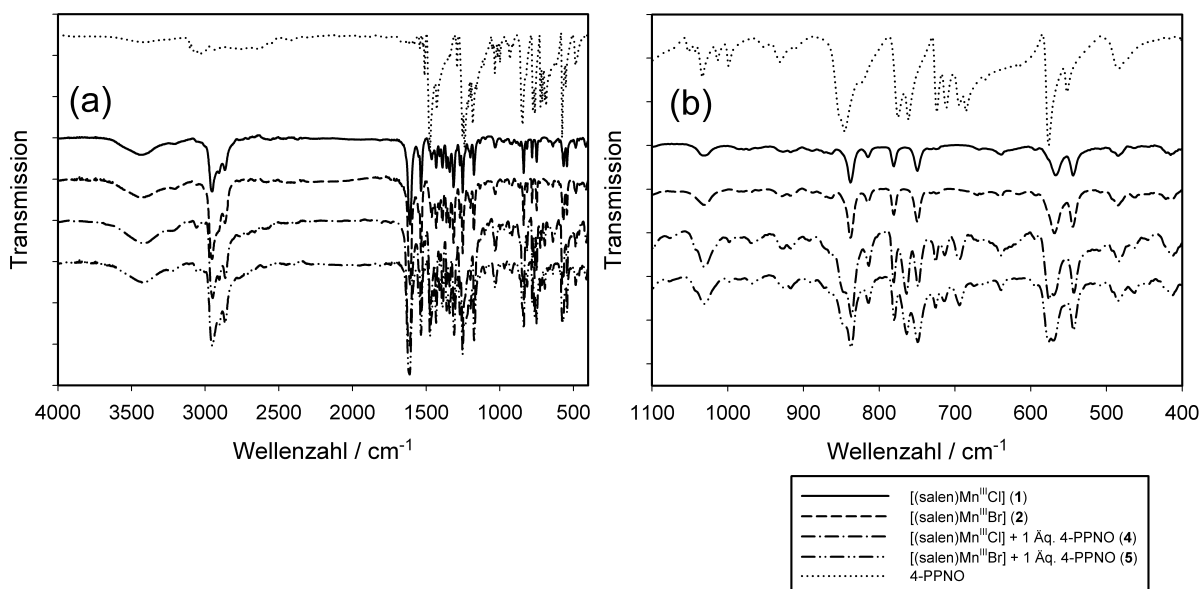
Die Gruppe um Groves et al., die Oxo-Mangan(V)-Komplexe mittels *Rapid-Mixing Stopped-Flow* Spektrometrie untersuchten, vermuteten hinter der Entstehung von Absorptionsbanden im Bereich von 700 nm bei der Oxidation von Mn(III)-Komplexen die Bildung von kationischen Mangan(IV)-Radikalen [85]. In einer weiteren Literaturstelle wird über das Verhalten des dimeren Komplexes [ $\{Mn^{IV}(\text{salpn})\}_2(\mu\text{-O},\mu\text{-OCH}_3)\text{-(CF}_3\text{SO}_3)$ ] in Acetonitril berichtet, der ohne Zusatz von Säure ein Bandenmaximum bei 528 nm zeigt, bei Zugabe von Trifluormethansulfonsäure hingegen eine Bande bei 638 nm aufweist. Die grün-blaue Farbe des säurezugewetzten Komplexes bleicht rasch aus, und es entsteht ein gelb-brauner Farbton ( $\lambda_{max} = 370$  nm). Als Grund für die Bande bei 638 nm gaben die Autoren einen blauverschobenen Phenolat-Mangan-Elektronenübergang zwischen dem salpn-Liganden und dem Mangan(IV)-Ion an, der für einen protonierten dimeren Mn(IV)-Komplex spricht [86]. Da in unserem Fall die grüne Farbe auch dann auftritt, wenn statt der m-Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA) Kaliumperoxodisulfat (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) als Oxidationsmittel eingesetzt wird, ist eine protonierte, dimere Mangan(IV)-Spezies für das grüne Produkt dieser Arbeit wenig wahrscheinlich. Die beim Zerfall der grünen Spezies (**1** od. **2** + MCPBA) neu auftretende Bande bei 408 nm ist wiederum in guter Übereinstimmung mit einer von Bortolini et al. [82] beschriebenen Bande des braunen Zerfallsproduktes der Reaktion [(TMP)Mn<sup>III</sup>Cl] + NaOCl bei 425 nm.

### 4.2.4 IR- und Raman-Spektroskopie

Sowohl die Raman- als auch die IR-Spektren der Komplexe **1** und **2** sind nahezu identisch (vgl. Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22). Die Raman-Spektren beider Verbindungen weisen zwei eng benachbarte Signale bei 557 und 569 cm<sup>-1</sup> auf, die im Spektrum des freien Salen-Liganden (Abbildung 4-23) völlig fehlen. Die beiden Signale können auch in den IR-Spektren aufgefunden werden, sie treten dort bei 545 und 569 cm<sup>-1</sup> auf und fehlen wiederum im IR-Spektrum des freien Liganden (Abbildung 4-24). Typische Metall-Stickstoff-Schwingungen treten bei Mangan(III)-Komplexen typischerweise im Bereich zwischen 230 (bei Pyridin Komplexe) und 610 cm<sup>-1</sup> (bei Ethylendiaminkomplexe) auf [87].



**Abbildung 4-21:** Raman-Spektren von (a) Komplex **1** und **2** sowie des Reaktionsproduktes von **1** mit 1 Äquivalent 4-PPNO, gemessen als Feststoffe und (b) MCPBA in Dichlormethan, Komplex **1** in Dichlormethan und dem Reaktionsprodukt von **1** mit MCPBA in Dichlormethan, gemessen als Lösungen.



**Abbildung 4-22:** Feststoff-IR-Spektren der Komplexe **1** und **2** sowie deren Reaktionsprodukten mit 1 Äquivalent 4-PPNO. Als Vergleich ist das IR-Spektrum von reinem 4-PPNO ebenfalls gezeigt.

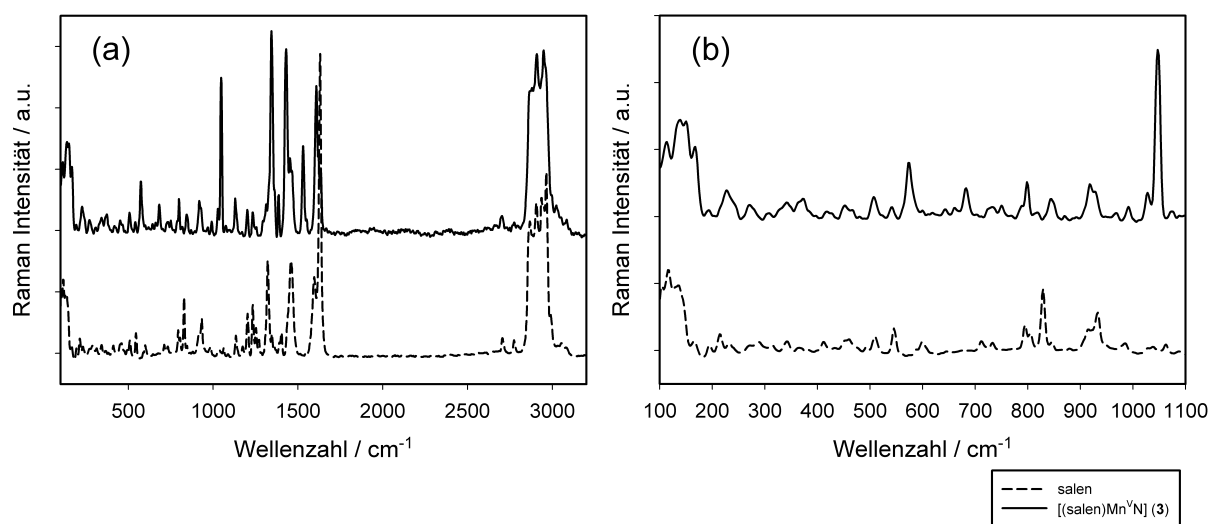
Im Mangan(III)-Porphyrin-Komplexen beobachtet man, gemäß Literatur, die Mn-O<sub>Lig</sub>- bzw. Mn-N<sub>Lig</sub>-Streckschwingungen im Wellenzahlbereich 500 - 600 cm<sup>-1</sup> [84]. Dementsprechend können die beiden, sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum auftretenden, Signale den Mn-O<sub>Salen</sub>/N<sub>Salen</sub>-Streckschwingungen zugeordnet werden.

Typische Metall-Chlor-Schwingungen liegen bei Mangan(III)-Komplexen im Wellenzahlbereich 300 - 400 cm<sup>-1</sup> [87]. Solche Schwingungen können nur mittels Raman-Spektroskopie beobachtet werden, da die bei der IR-Spektroskopie verwendeten KBr-Preßlinge unterhalb 400 cm<sup>-1</sup> eine zu große Absorption aufweisen. Im Raman-Spektrum des Komplexes **1** kann ein Signal bei 381 cm<sup>-1</sup> detektiert werden, welches im Spektrum von **2** fehlt. Dieses Signal kann der Mn-Cl-Schwingung zugeordnet werden. Die Mn-Br-Schwingung, die zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sein sollte, konnte indes nicht beobachtet werden. Dies kann daran liegen, daß sie von stärkeren Schwingungssignalen, die im gleichen spektralen Bereich auftreten, überdeckt wird.

Im Unterschied zu den Raman-Spektren der reinen Komplexen **1** und **2**, dreht sich das Intensitätsverhältnis der Signale bei 557 und 569 cm<sup>-1</sup> der Systeme **4** (**1** + 1 Äq. 4-PPNO) und **5** (**2** + 1 Äq. 4-PPNO) bzw. **6** (**1** + 2 Äq. 4-PPNO) und **7** (**2** + 2 Äq. 4-PPNO) um. Ein Vergleich zeigt, daß bei Zusatz von 4-PPNO die Intensität des Signals bei 569 cm<sup>-1</sup> höhere ist, als die des bei 557 cm<sup>-1</sup>. Da 4-PPNO in diesem Bereich keine eigenen Schwingungen aufweist, kann dies als Hinweis auf eine strukturelle Änderung in der ersten Koordinationssphäre des zentralen Mangan(III)-Ions gewertet werden. Ein weiteres Indiz für eine Reaktion zwischen den Komplexen und dem 4-PPNO ist das Verschwinden der Bande bei 381 cm<sup>-1</sup> im System **4**. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß das Chloratom vom Mangan(III)-Ion als Chlorid abgespalten wurde. Im Gegensatz dazu wurde kein Hinweis dafür gefunden, daß Sauerstoff vom 4-PPNO auf den jeweiligen Mangan(III)-Komplex übertragen wurde. Sowohl im System **4** als auch im System **5** treten keine für oxidierte Mangan(III)-Komplexe typischen Mn(IV)=O-Schwingungsfrequenzen im Bereich um 800 cm<sup>-1</sup> auf [88]. Die Anwesenheit eines 4-PPNO- Moleküls, das an den Mangan(III)-Komplex über eine Mn-O-Bindung schwach koordiniert ist, kann durch die Auswertung der Raman-Spektren weder bewiesen noch ausgeschlossen werden, da keine neuen Signale im Bereich 400 - 600 cm<sup>-1</sup> detektiert wurden. Die Arbeitsgruppe um Jay Kochi konnte bei Zugabe von 4-PPNO zu einem [(salen)Cr<sup>V</sup>=O]-Komplex die axiale Anlagerung dieses Moleküls an das Chromzentralatom beobachten. Der mittels Röntgenbeugung bestimmte Cr-O<sub>4-PPNO</sub>-Abstand

betrug hierbei 2.18 Å und beweist, daß die Bindung zwischen dem 4-PPNO und dem Chrom(V)-Komplex als schwach bezeichnet werden muß [89]. Dies bedeutet für den hier untersuchten Fall, daß man mit einer schwachen Bindung zwischen dem 4-PPNO und dem Mangankomplex zu rechnen hat. Dieser Sachverhalt erklärt auch, daß man im Raman-Spektrum kein deutliches Signal einer Mn-O<sub>4-PPNO</sub>-Schwingung beobachten kann.

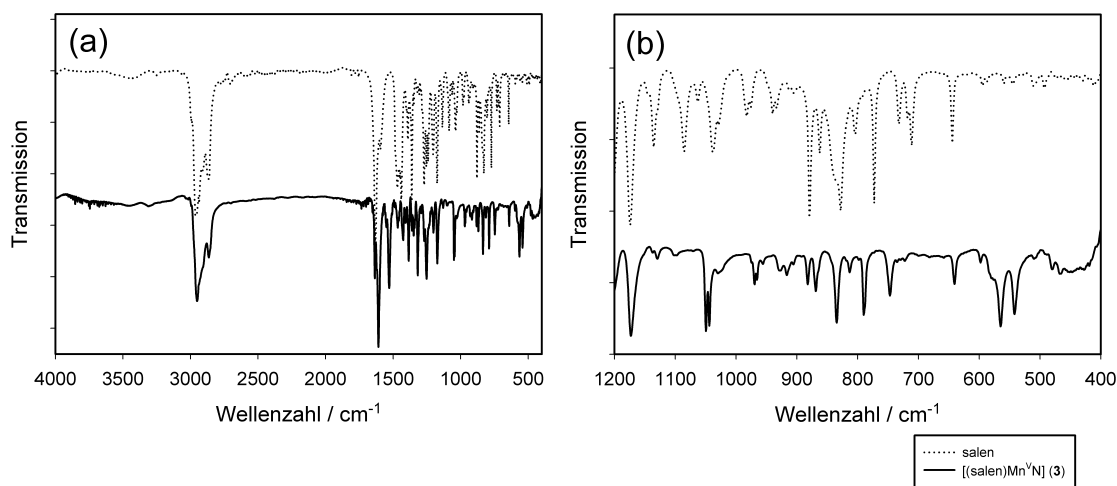
Im Komplex **3** ([salenMn<sup>V</sup>N]) wurde die typische Mn<sup>V</sup>≡N-Schwingung, wie sie für Nitridomangan(V)-Komplexe beschrieben ist [90, 91], bei 1047 cm<sup>-1</sup> aufgefunden (Abbildung 4-23). Im IR-Spektrum wurde selbige Schwingung bei 1049 cm<sup>-1</sup> beobachtet (Abbildung 4-24). Die Mn-O/N-Streckschwingungen des Salen-Liganden werden bei Komplex **3** im Raman-Spektrum als ein einziges Signal bei 573 cm<sup>-1</sup>, im IR-Spektrum hingegen als voneinander getrennte Signale bei 542 und 565 cm<sup>-1</sup> registriert.



**Abbildung 4-23:** Raman-Spektrum des Salen-Liganden und des Komplexes **3**.

Raman-Untersuchungen wurden auch an oxidierten, flüssigen Systemen durchgeführt. Dazu wurde eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung des Komplexes **1** mit einer äquimolaren Menge an MCPBA versetzt. In dieser konzentrierten Lösung wurde beobachtet, daß die Stabilität der grünen Spezies deutlich höher ist als bei den für die UV/Vis-Messungen eingesetzten Lösungen. Im Raman-Spektrum dieser oxidierten Lösung konnten zwei neue Signale bei 599 und 725 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden, die weder auf Schwingungen des Dichlormethans noch der MCPBA zurückzuführen sind. Signale im Bereich zwischen 900 und 1000 cm<sup>-1</sup>, die auf Mn<sup>V</sup>=O-Streckschwingungen von Oxo-Mangan(V)-Komplexen hinweisen würden [89], oder bei  $\approx 800$  cm<sup>-1</sup>, die für einen dimeren  $\mu$ -oxo-verbückten

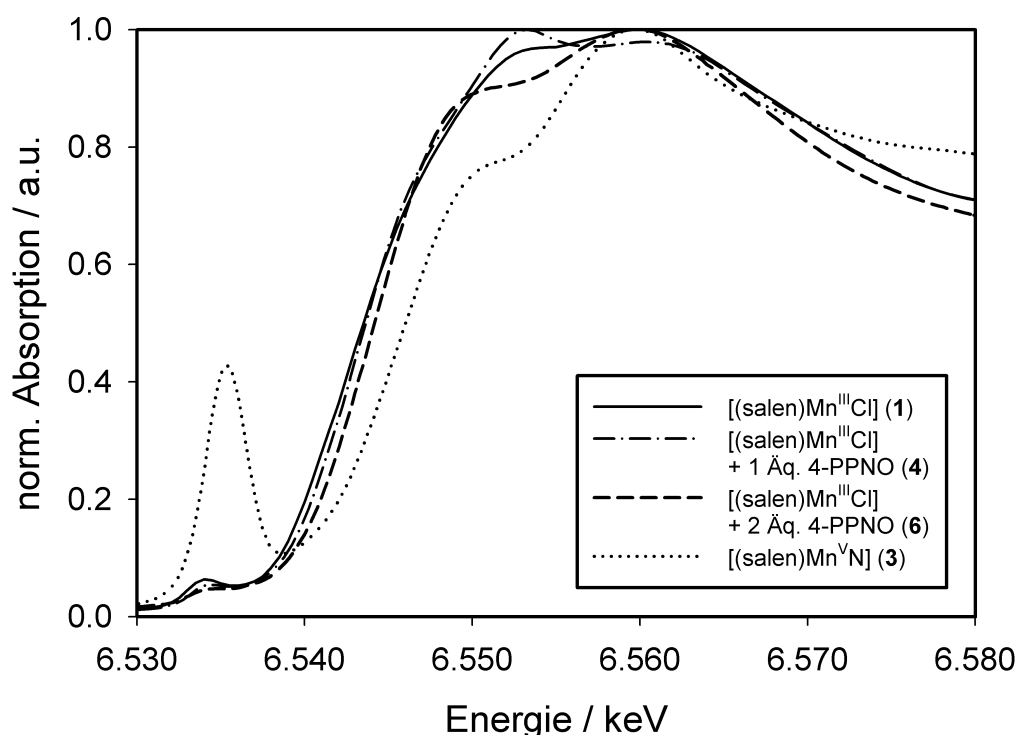
Mangan(IV)-Komplex sprechen würden [77, 88], konnten nicht beobachtet werden. Es wurde auch eine mit  $K_2S_2O_8$  oxidierte, dunkelgrüne Lösung von **1** in Dichlormethan vermessen. Das erhaltene Spektrum wies ebenfalls die Signale bei 601 und 724  $cm^{-1}$  auf. Bortolini et al. fanden im IR-Spektrum einer mit wässriger NaOCl-Lösung oxidierten  $CH_2Cl_2$ -Lösung des Komplexes  $[(TMP)Mn^{III}Cl]$  zwei vergleichbare Signale bei 605 und 710  $cm^{-1}$  [82]. Das Signal bei 605  $cm^{-1}$  wurde hierbei zu 610  $cm^{-1}$  verschoben, wenn wässrige NaOBr-Lösung für die Oxidation eingesetzt wurde. Als die Autoren isotopenmarkierte  $Na^{18}OBr$ -Lösung verwendeten, trat das Signal bei 583  $cm^{-1}$  auf. Aus dieser Beobachtungen wurde der Schluß gezogen, daß das Signal bei  $\approx 600$   $cm^{-1}$  der Schwingung eine Mn-O-Einfachbindung zuzuordnen ist, wobei eine OCl- bzw. OBr-Gruppe an das Manganzentralatom des Komplexes koordiniert ist. Das in dieser Arbeit beobachtete Signal bei 725  $cm^{-1}$  (bzw. auch das in der von Bortolini durchgeführten Studie bei 710  $cm^{-1}$ ) kann am besten einer Mn(IV)=O-Schwingung zugeordnet werden. Grund für diese Zuordnung sind Resonanz-Raman- bzw. IR-spektroskopische Untersuchungen der Arbeitsgruppe von John Groves an Oxo-Mangan(IV)-Porphyrinen [92]. Diese Komplexe weisen, abhängig vom trans-axial stehenden Co-Liganden, Signale im Bereich 711 - 757  $cm^{-1}$  auf, die als Mn(IV)=O-Streckschwingung identifiziert werden können. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die zwei in den oxidierten Systemen neu gebildeten Banden für die gleichzeitige Anwesenheit zweier strukturell unterschiedlicher Mn(IV)-Spezies spricht. Dabei ist bei der einen Verbindung ein an das Manganatom doppelt gebundener Sauerstoff vorhanden. Die andere Verbindung weist offensichtlich eine zusätzliche Mn-O-Einfachbindung auf. Für das Vorliegen von Mangan(V)- bzw. dimerer Mn(IV)-Spezies in den oxidierten Lösungen ergaben sich keine Hinweise.



**Abbildung 4-24:** Feststoff-IR-Spektren des Komplexes **3** und des reinen Salen-Liganden.

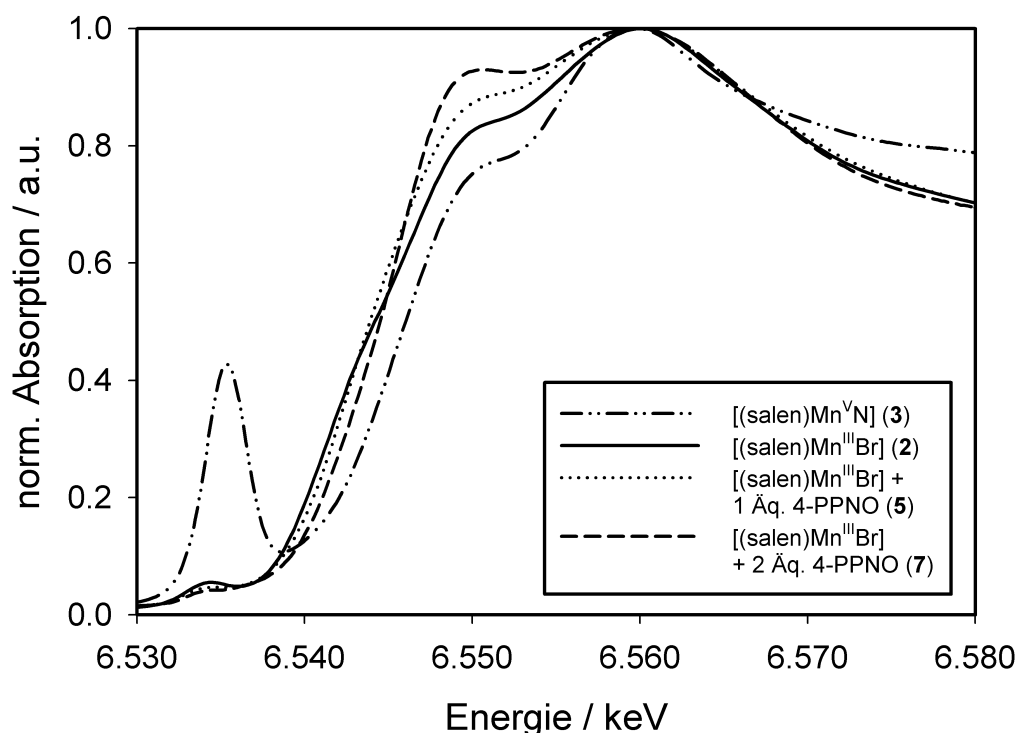
## 4.2.5 XANES-Spektroskopie an der Mn K-Kante

Vom sogenannten XANES-Bereich eines Röntgenabsorptionsspektrum ist es möglich, wie schon bei den untersuchten Kupfer(II)-Komplexen gezeigt, Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie der ersten Koordinationsschale eines Röntgenstrahlen absorbierenden Atoms zu ziehen [5,10,14]. Die Lage der Absorptionskante wird hauptsächlich durch den Oxidationszustand des Atoms bestimmt. Da die Form der Absorptionskante zusätzlich aber auch noch von der Koordinationsgeometrie des Atoms abhängt, kann dies unter Umständen zu fehlerhaften Aussagen über die Oxidationszahl des Atoms führen [93]. Aufgrund dieser Tatsache ist es manchmal vorteilhafter, die Lage von Vorkanten-Signalen (Pre-Peaks) elektronischer Übergänge als Hinweis auf Änderungen im Oxidationszustand des Atoms zu verwenden. Da die Intensität der Pre-Peaks von der Koordinationssymmetrie des absorbierenden Atoms abhängt, können also durch Untersuchungen der Vorkantensignale Rückschlüsse sowohl auf die Koordinationsgeometrie als auch den Oxidationszustand des Absorbers gezogen werden.



**Abbildung 4-25:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **1** und **3**, sowie der Reaktionsprodukte von **1** mit 1 bzw. 2 Äquivalenten 4-PPNO.

In der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende Studien der Kantenlage (Mn K-Kante, 6539.0 eV) als auch der Lage der Pre-Peaks durchgeführt. Als Referenzsubstanzen für den Oxidationszustand +III dienten hierbei die Komplexe **1** und **2**, Komplex **3** wurde als Indikator für die Oxidationszahl +V eingesetzt. Die XANES-Bereiche der Komplexe **1**, **2** und **3** sind in Abbildung 4-25 und Abbildung 4-26 dargestellt. Tabelle 4-9 faßt die Lage der Pre-Peaks ( $E_{PP}$ ) der untersuchten Systeme sowie deren Verschiebung ( $\delta = E_{PP,x} - E_{PP,3}$ ) gegenüber dem Pre-Peak der Mn(V)-Referenz (Komplex **3**), zusammen.

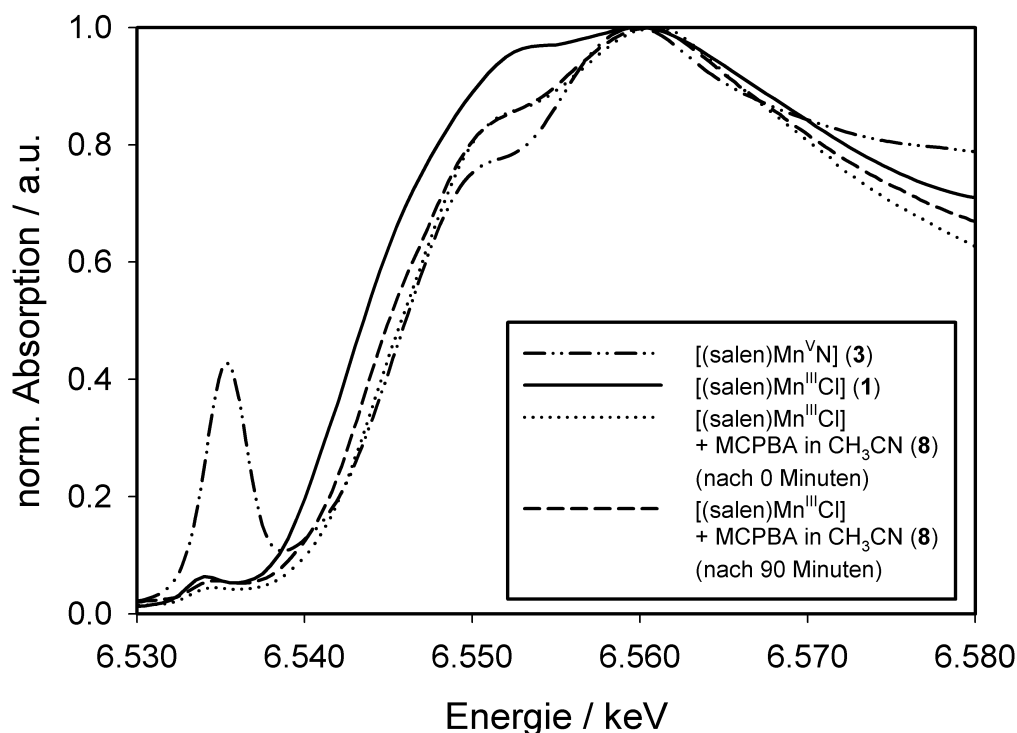


**Abbildung 4-26:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **2** und **3**, sowie der Reaktionsprodukte von **2** mit 1 bzw. 2 Äquivalenten 4-PPNO.

Komplex **3** zeigt bei 6535.3 eV ein starkes  $1s \rightarrow 3d$ -Signal, welches auch im Mn K-XANES-Spektrum des Komplexes [(TMP)Mn<sup>V</sup>N] zu finden ist [82]. Die hohe Intensität dieses Pre-Peaks liegt an dem elektronischen Dipolübergang eines  $1s$ -Elektrons in die Molekülorbitale der Valenzelektronen des Zustands  $A_1$  und  $E$ , der bei hochvalenten Mangan(IV/V)-Komplexen, die zudem (ungefähre)  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzen, streng erlaubt ist. In oktaedrisch koordinierten Komplexen mit  $D_{4h}$  oder  $D_{2h}$  Symmetrie ist dieser Übergang hingegen verboten und es tritt nur ein sehr kleines Vorkantensignal auf. Ein weitere Grund für die Stärke des Pre-Peaks im Komplex **3** ist der sogenannte "Molecular-Cage-Size-Effekt". Dieses von Kutzler et



al. [94] bzw. Lytle et al. [95] beschriebene Phänomen stellt einen Zusammenhang zwischen der Intensität des Pre-Peaks und der Größe des Koordinations-"Käfigs", welcher durch die nächsten Nachbaratome des absorbierenden Zentrums gebildet wird, her. Man kann einen sogenannten "Cage-Size Parameter"  $R_C$  definieren, der wiederum der Mittelwert der Bindungslängen zu den nächsten Nachbaratomen ist. Bei gegebener Koordinationsgeometrie steigt die Intensität des Vorkantensignals mit fallendem Parameter  $R_C$ . Die Gruppe um Lytle untersuchte in diesem Zusammenhang zahlreiche Vanadiumverbindungen, u.a. solche mit gestört tetragonal-pyramidaler Koordinationsgeometrie (Zahl der nächsten Nachbaratome: 5). Es handelte sich dabei um die folgenden Substanzen:  $V_2O_5$  ( $R_C = 1.83 \text{ \AA}$ ), VOPDB (Vanadyl-bis(1-phenyl-1,3-butan)dionat,  $R_C = 1.90 \text{ \AA}$ ) und  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  ( $R_C = 1.95 \text{ \AA}$ ). Entsprechend des Parameters  $R_C$  zeigte  $V_2O_5$  den höchsten Pre-Peak der drei Verbindungen,  $VOSO_4 \cdot 3H_2O$  hingegen den kleinsten. Da der, laut Literatur für die enantioselektive Epoxidierung von Olefinen postulierte, katalytisch aktive Oxo-Mangan(V)-Komplex die Koordinationsgeometrie  $C_{4v}$  aufweist, sollte man auch in dessen Mn K-Kanten XANES-Spektrum einen sehr hohen Pre-Peak detektieren können, an dem man diese Spezies einfach identifizieren können müßte.



**Abbildung 4-27:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **1** und **3**, sowie der Lösung von **1** + 1 Äquivalent MCPBA in Acetonitril.

**Tabelle 4-9:** Lage des  $1s \rightarrow 3d$  Vorkantensignals in den Mn K-Kanten Absorptionsspektren der untersuchten Mangan-Salen-Komplexe und in Mangan-Porphorin-Komplexen aus der Literatur.

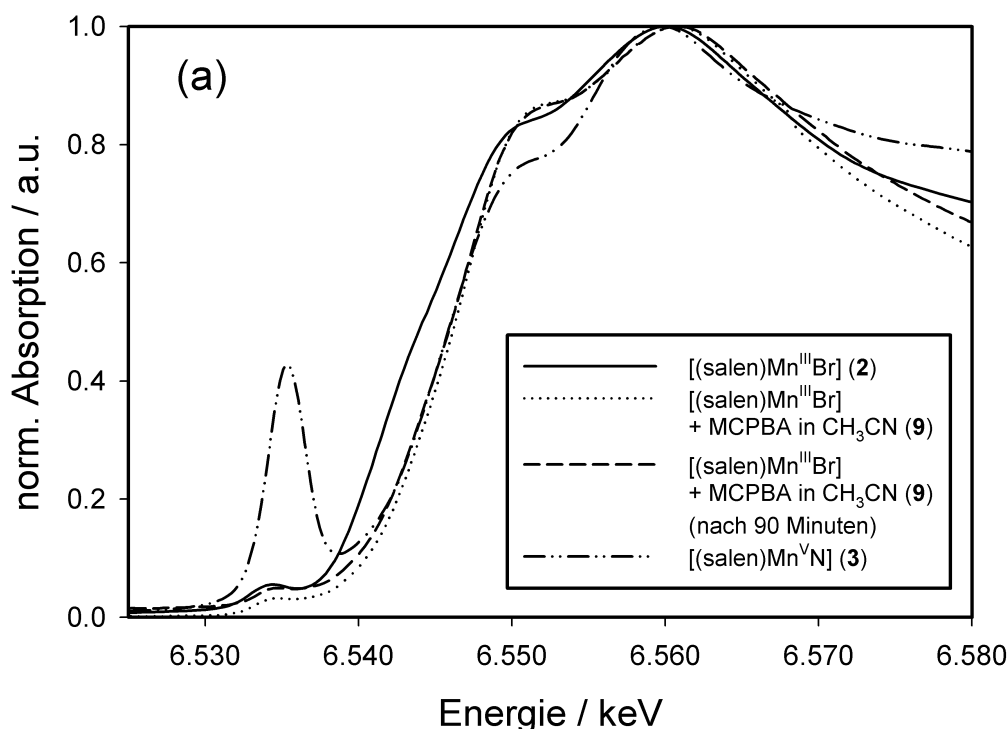
Verbindung	$E_{PP} / \text{eV}$	$\delta = E_{PP,x} - E_{PP,3} / \text{eV}$
[(salen)Mn <sup>III</sup> Cl] ( <b>1</b> )	$6534.1 \pm 0.2$	- 1.2
[(salen)Mn <sup>III</sup> Br] ( <b>2</b> )	$6534.3 \pm 0.2$	- 1.0
<b>6</b> : 1 + 2 Äq. 4-PPNO	$6534.8 \pm 0.2$	- 0.5
<b>7</b> : 2 + 2 Äq. 4-PPNO	$6534.8 \pm 0.2$	- 0.5
<b>1</b> + MCPBA in Acetonitril	$6534.7 \pm 0.2$	- 0.6
<b>2</b> + MCPBA in Acetonitril	$6534.8 \pm 0.2$	- 0.5
<b>2</b> + MCPBA in Acetonitril (nach 90 Minuten)	$6534.6 \pm 0.2$	- 0.7
Festes Produkt von <b>2</b> oxidiert mit 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	$6534.6 \pm 0.2$	- 0.7
Festes Produkt von <b>2</b> + 2 Äq. 4-PPNO oxidiert mit 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	$6534.6 \pm 0.2$	- 0.7
[(salen)Mn <sup>V</sup> N] ( <b>3</b> )	$6535.3 \pm 0.2$	0.0
[(TMP)Mn <sup>III</sup> Br] [82]		-1.4
[(TMP)Mn <sup>IV</sup> (OCl)] [82]		- 0.6
[(TMP)Mn <sup>III</sup> N] [82]		0.0

Der  $1s \rightarrow 3d$  Übergang kann auch in den Mangan(III)-Komplexen **1** und **2** beobachtet werden, allerdings mit einer deutlich schwächeren Intensität als bei **3**. Er tritt hier zu niedrigeren Energien hin verschoben auf, nämlich bei 6534.1 eV (**1**) bzw. 6534.3 eV (**2**). Die energetische Verschiebung  $\delta$  relativ zu Komplex **3** beträgt für **1** -1.2 eV und für Verbindung **2** -1.0 eV. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Bortolini ermittelten Wert von -1.4 eV für den Komplex [(TMP)Mn<sup>III</sup>Br] [82].

Abbildung 4-25 zeigt auch die XANES-Bereiche der Systeme **4** und **6**, d.h. die Systeme, bei denen Verbindung **1** ein bzw. zwei molare Äquivalente 4-PPNO zugesetzt worden sind. Sowohl die Kanten als auch die Pre-Peaks sind zu höheren Energie hin verschoben. Dies legt eine höhere Oxidationsstufe des Mangans in den Reaktionsprodukten nahe. Die Form der Kante ist bei System **4** und **6** verschieden, dementsprechend sind unterschiedliche Strukturen

der Reaktionsprodukte zu erwarten (siehe auch die nachfolgende Auswertung der EXAFS-Spektren dieser Systeme).

Das analoge Verhalten in den XANES-Spektren tritt auch bei den in Abbildung 4-26 gezeigten Systemen **5** und **7** auf. Es gelten somit die gleichen Aussagen wie für die Systeme **4** und **6**.

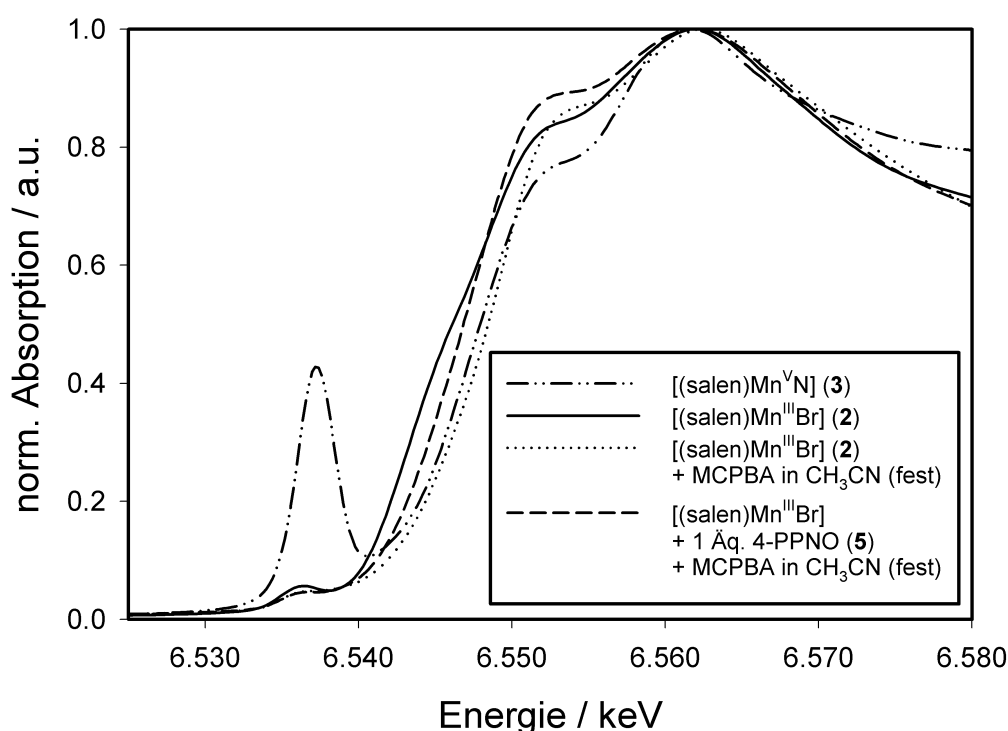


**Abbildung 4-28:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **2** und **3**, sowie der Lösung von **2** + 1 Äquivalent MCPBA in Acetonitril (**9**).

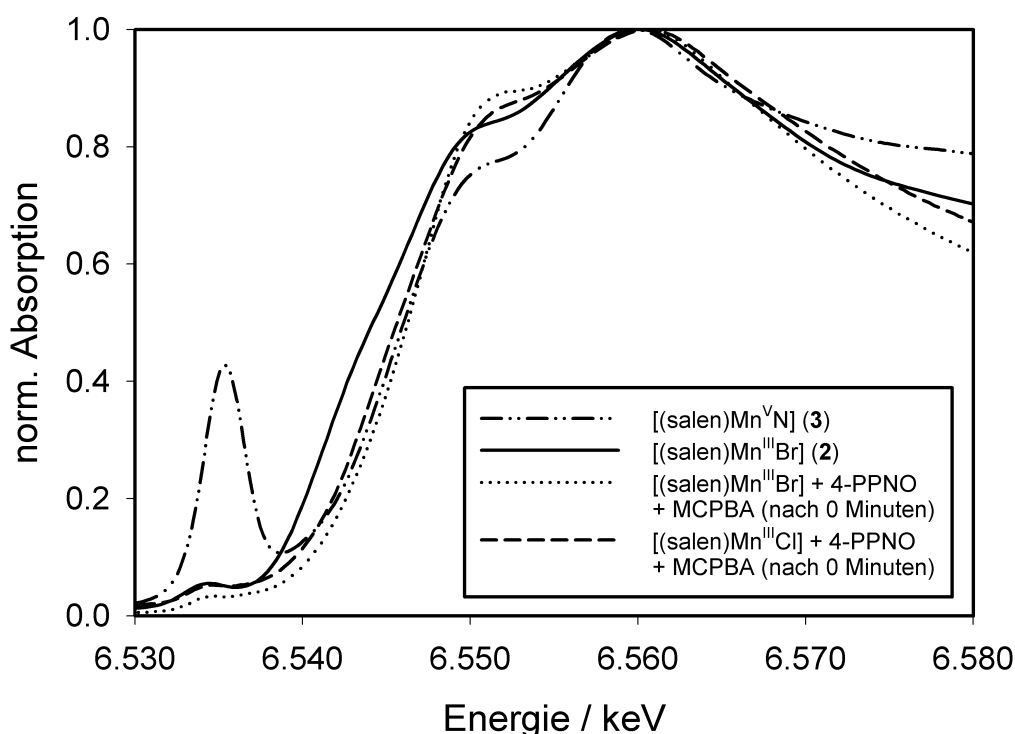
In Abbildung 4-27-Abbildung 4-30 sind die Mn K-Kanten XANES Spektren der mit MCPBA oxidierten Systeme gezeigt. Die mit einem Äquivalent MCPBA oxidierten Lösungen von **1** bzw. **2** in Acetonitril (**8**, **9**) zeigen Kantenlagen, die zu deutlich höheren Energien im Vergleich zu **1** und **2** verschoben sind. Sie sind beinahe deckungsgleich mit der Kante des Mn(V)-Referenzkomplexes **3**. Die Lage der Pre-Peaks liegt bei beiden Systemen mit 6534.8 eV zwischen denen der Mangan(III)- Komplexe **1** und **2** und dem des Mn(V)-Komplexes **3**. Ein Oxidationszustand des Manganzentralatoms von +IV kann dementsprechend für beide Lösungen gemutmaßt werden. Die Intensitäten der Pre-Peaks sind in beiden Lösungen gering im Vergleich zu dem des Komplexes **3**. Die Anwesenheit eines Oxo-Mangan(V)-Komplexes mit  $C_{4v}$ -Symmetrie ist in den Lösungen also unwahrscheinlich. Dieses Ergebnis paßt zu den

von Bortolini et al. gemachten Aussagen über die Mn K-Kanten XANES Spektren einer mit wäßriger NaOCl-Lösung oxidierten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung des Komplexes [(TMP)Mn<sup>III</sup>Br] [82].

Die XANES-Untersuchungen an den oxidierten Lösungen wurden zeitaufgelöste durchgeführt, um strukturelle Änderungen während eines längeren Reaktionszeitraums verfolgen zu können. Sowohl bei Lösung **8** als auch bei Lösung **9** wurden keine starken Änderungen in den Lagen der Absorptionskanten mit fortschreitender Zeit beobachtet. In den Spektren von **8** und **9** nach 90 Minuten Reaktionszeit fällt allerdings eine leichte Kantenverschiebung zu niedrigeren Energien hin auf. Dies mag als Hinweis auf den teilweisen Zerfall der, schon bei den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen beschriebenen, dunkelgrünen Spezies gewertet werden. Die nach den XANES-Messungen optisch wahrgenommene Farbe der Lösungen **8** und **9** ist weiterhin dunkelgrün, so daß gefolgert werden kann, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen (hohe Konzentration des Katalysator **1** bzw. **2**, äquimolarer Einsatz von MCPBA) die grüne Spezies vergleichsweise stabil ist.



**Abbildung 4-29:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **2** und **3**, sowie der isolierten Reaktionsprodukte von **2** mit 1 Äquivalent MCPBA (**11**) bzw. 1 Äquivalent MCPBA + 1 Äquivalent 4-PPNO (**12**).



**Abbildung 4-30:** XANES-Bereiche der Mn K-Absorptionsspektren der Komplexe **2** und **3**, sowie der Lösung von **2** + 1 Äquivalent MCPBA + 1 Äquivalent 4-PPNO in Acetonitril (**10**).

Aus Lösung **9** konnte durch Abziehen des Lösungsmittels ein dunkelgrüner Feststoff (**12**) isoliert werden, der ebenfalls an der Mn K-Kante vermessen wurde. Das zugehörige XANES-Spektrum zeigt Abbildung 4-29. Es konnte wiederum kein Indiz (hoher Pre-Peak bei ca. 6535.3 eV) für die Anwesenheit eines Oxo-Mangan(V)-Komplexes gefunden werden. Die Kantenlage, wie auch die Lage des Pre-Peaks, ist vergleichbar (zu leicht niedrigeren Energie hin verschoben) mit der von Lösung **9**. Offensichtlich wurde bei dem Trocknungsprozeß nur wenig der grünen Substanz zersetzt.

Die XANES-Spektren einer mit MCPBA oxidierte Lösungen von Komplex **2** in Acetonitril in Anwesenheit von einem molaren Äquivalent 4-PPNO (**10**) sind in Abbildung 4-30 dargestellt. Auch hier wurde gegenüber dem festen Komplex **2** eine starke Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien hin festgestellt. Im Verlaufe der Zeit verschiebt sich aber die Kante wieder zwischen diejenigen von Komplex **2** und **3**, so daß daraus gefolgert werden muß, daß durch Zugabe von 4-PPNO die grüne Spezies leichter zerfällt. Der aus dieser Lösung isolierte olive-grüne Feststoff (**12**) besitzt eine Kantenlage, die energetisch

deutlich niedriger liegt, als die des Feststoffes aus Lösung **9** (**11**), so daß auch hier auf einen stärkere Zerfall der dunkelgrünen Verbindung geschlossen werden muß.

#### 4.2.6 EXAFS-Spektroskopie an der Mn K- und Br K-Kante

Die durch Simulation der EXAFS-Spektren an der Mn K- bzw. Br K-Kante ermittelten Strukturdaten der Komplexe **1**, **2** und **3**, sowie der Lösung von **1** in Acetonitril, sind in Tabelle 4-10 zusammengefaßt. Zum Zwecke des Vergleichs wurde eine separate Tabelle mit XRD-Kristallstrukturdaten (Tabelle 4-11) bzw. Daten von EXAFS spektroskopischen Untersuchungen von Mn(III)- und Mn(V)-Referenzverbindungen aufgestellt. Die EXAFS-Funktion des festen Komplex **1** (Mn K-Kante, Abbildung 4-31) wurde mit einem 3-Schalen-Modell angepaßt. Die erste Koordinationsschale bei einem Abstand von ca. 1.9 Å besteht aus den an das Manganzentralatom koordinierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen des Salen-Liganden. Da Sauerstoff- und Stickstoffatome ähnliche Phasen- und Amplitudenfunktionen besitzen und sich die Mn-N<sub>Salen</sub>- und Mn-O<sub>Salen</sub>-Abstände, wie von Seiten der Röntgenbeugung her bekannt [81], nicht stark voneinander unterscheiden ( $r(\text{Mn-N}_{\text{Salen}}) = 1.87 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Mn-O}_{\text{Salen}}) = 1.97 \text{ \AA}$ ), wurde nur eine Schale mit Sauerstoffrückstreuer angepaßt. Das Signal bei  $\sim 2.3 \text{ \AA}$  im fouriertransformierten EXAFS-Spektrum kann als Chlorrückstreuer identifiziert werden, das ebenfalls sichtbare Signal bei  $\sim 2.8 \text{ \AA}$  rührt von weiter entfernten Kohlenstoffatomen des Salen-Liganden her. Die ermittelten Strukturdaten von **1** sind in sehr guter Übereinstimmung mit Einkristallstrukturdaten aus der Literatur [81, 96]. Ein 3-Schalen-Fit wurde auch für die Anpassung der  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktion des Komplexes **2** (Abbildung 4-32) verwendet. Die Mn-O<sub>Salen</sub>/N<sub>Salen</sub>-Abstände, wie auch die zugehörigen Koordinationszahlen der ersten Schale, von **1** und **2** sind erwartungsgemäß nahezu identisch. Der Mn-Br-Abstand beträgt 2.54 Å und ist damit in guter Übereinstimmung mit einem Wert von 2.51 Å, der für den Komplex [(TMP)Mn<sup>III</sup>Br] mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmt wurde [82]. Zusätzlich durchgeführte EXAFS-Messungen an der Br K-Kante von **2** bestätigten den an der Mn K-Kante bestimmten Mn-Br-Abstand ( $r(\text{Br-Mn}) = 2.53 \text{ \AA}$ ).

Das EXAFS-Spektrum der Mangan(V)-Referenzverbindung **3** ist in Abbildung 4-31 wiedergegeben. Im FT-EXAFS-Spektrum fällt eine Schulter links neben dem Hauptsignal bei 1.9 Å auf. Dieses Schulter stammt von dem an das Mangan(V)-Ion koordinierten Stickstoffatom der Nitridogruppe dieses Komplexes. Die EXAFS-Anpassung ergibt für den

Mn-N-Abstand einen Wert von 1.51 Å und ist damit in hervorragender Übereinstimmung mit Strukturdaten vergleichbarer Nitrido-Mangan(V)-Komplexe [82, 90a, 98].

**Tabelle 4-10:** Zusammenfassung der Strukturparameter der Mn<sup>III</sup>-Ausgangsverbindungen, sowie der Mn<sup>V</sup>-Referenzsubstanzen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Mn K- und Br K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
[(salen)Mn <sup>III</sup> Cl] ( <b>1</b> ) (Feststoff)	Mn-O/N	1.90	4.2	0.084	6547.0	3.30–15.00 25.7
	Mn-Cl	2.39	0.9	0.081	20.5	
	Mn-C	2.89	3.6	0.055		
<b>(1)</b> in Acetonitril, (Lösung)	Mn-O/N	1.91	3.8	0.081	6547.0	3.03–11.00 27.8
	Mn-Cl	2.37	1.0	0.100	19.7	
	Mn-C	2.89	4.4	0.077		
[(salen)Mn <sup>III</sup> Br] ( <b>2</b> ) (Feststoff)	Mn-O/N	1.89	4.1	0.081	6547.0	3.09–15.00 26.1
	Mn-Br	2.54	0.9	0.081	19.0	
	Mn-C	2.91	5.0	0.067		
	Br-Mn	2.53	0.9	0.071	13470.0 19.2	3.65–12.30 32.3
[(salen)Mn <sup>V</sup> N] ( <b>3</b> ) (Feststoff)	Mn-N	1.51	1.2	0.059	6553.0	3.50–16.00 23.7
	Mn-O/N	1.91	3.8	0.063	25.9	
	Mn-C	2.89	3.7	0.063		

Tabelle 4-12 listet die mittels EXAFS-Spektroskopie bestimmten Strukturparameter der Systeme **4**, **5**, **6** und **7** auf. Sowohl im System **4** als auch im System **5** (**1** bzw. **2** + 1 Äq. 4-PPNO) wurde ein deutlicher Rückgang des Einflusses der Halogenrückstreuer auf die EXAFS-Funktionen an der Mn K-Kante beobachtet. Damit verbunden ist ein Rückgang der Signalintensität der Halogenrückstreuer in den fouriertransformierten Spektren (vgl. Abbildung 4-32).

Die Koordinationszahl des Chlorrückstreuers im System **4** fällt von vorher 0.9 auf einen Wert von 0.5, die des Bromrückstreuers im System **5** von 1.0 auf 0.4. Bei Zugabe von 2 molaren Äquivalenten 4-PPNO zu den Komplexen **1** und **2** (**6**, **7**) sind in den Spektren der Mn K-Kante (Abbildung 4-33, Abbildung 4-34) keine Halogenrückstreuer mehr zu detektieren.

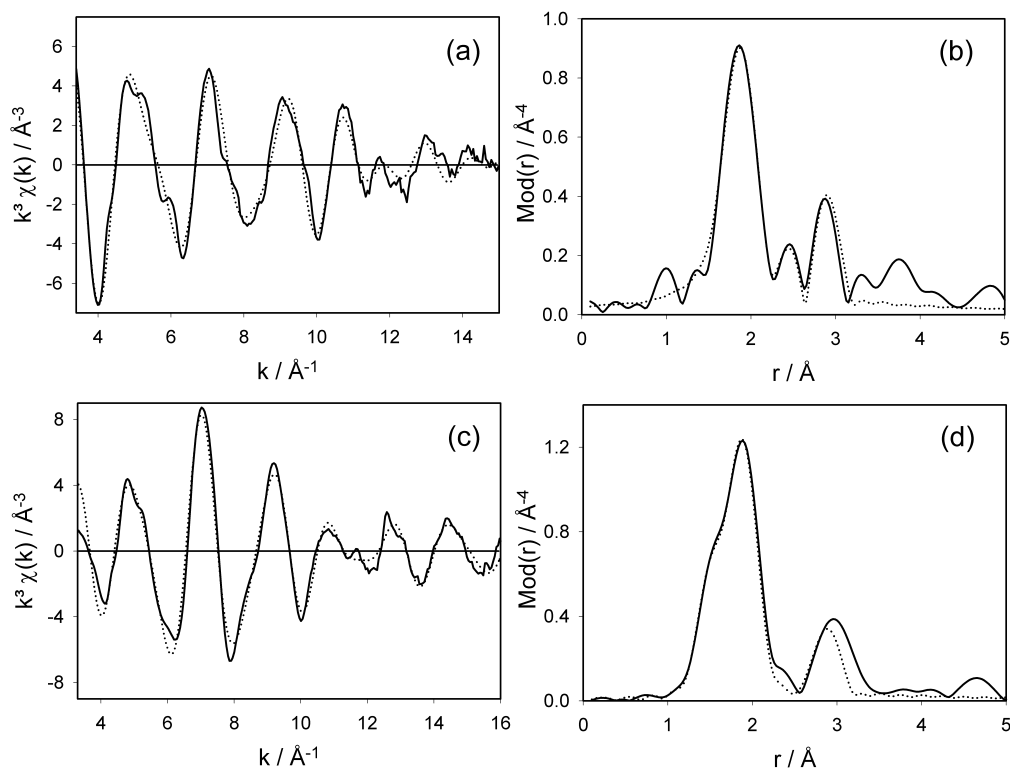
**Tabelle 4-11:** Strukturdaten von Mn<sup>III</sup>- und Mn<sup>V</sup>-Komplexen aus der Literatur.

Verbindung	A-Rs	$r$ [Å]	$N$
[(salen)Mn <sup>III</sup> Cl] ( <b>1</b> ), Einkristall-XRD [81]	Mn-O/N	1.93	4
	Mn-Cl	2.39	1
[(salen)Mn <sup>III</sup> Cl] ( <b>1</b> ), Einkristall-XRD [96]	Mn-O/N	1.92	4
	Mn-Cl	2.36	1
[(salen)Mn <sup>V</sup> N], Einkristall-XRD [97]	Mn-N	1.54	1
	Mn-O/N	1.93	4
[(saltmen)Mn <sup>V</sup> N], Einkristall-XRD [90a]	Mn-N	1.51	1
[(TMP)Mn <sup>III</sup> Br], EXAFS [82]	Mn-N	1.99	4
	Mn-Br	2.51	1
	Mn-C	3.02	?
[(TMP)Mn <sup>V</sup> N], EXAFS [82]	Mn-N	1.50	1
	Mn-N	2.01	4
[(dmOEP)Mn <sup>V</sup> N], Einkristall-XRD [90b]	Mn-N	1.51	
[(DPPF <sub>20</sub> )Mn <sup>III</sup> Cl], EXAFS [98]	Mn-N	2.00	4
	Mn-Cl	2.37	1
[(DPPF <sub>20</sub> )Mn <sup>III</sup> Br], EXAFS [98]	Mn-N	2.00	4
	Mn-Br	2.51	1
[(DPPF <sub>20</sub> )Mn <sup>V</sup> N], EXAFS [98]	Mn-N	1.51	1
	Mn-N	2.01	4

Um die an der Mn K-Kante ermittelten Ergebnisse zu untermauern, wurden die Systeme **5** und **7** zusätzlich auch an der Br K-Kante vermessen. Ein Vergleich der experimentellen EXAFS-Funktionen dieser Systeme mit der des reinen Komplex **2** ist Abbildung 4-35 zu entnehmen. Es ist deutlich erkennbar, daß das Signal bei ca. 2.5 Å in der Reihenfolge **2**, **5**, **7** abnimmt. Die aus den Funktionen ermittelten Abstände und Koordinationszahlen bestätigen die Werte der Mn K-Kante. Bei der Anpassung der EXAFS-Funktionen (Mn K-Kante) der Systeme **6** und **7** wurde eine neue Koordinationsschale entdeckt, die Sauerstoffrückstreuern zuzuordnen ist. Diese Schale besitzt einen Mn-O-Abstand von 2.25 Å bei einer Koordinationszahl von etwa zwei. Offensichtlich stammen diese Sauerstoffatome von zwei an das Manganzentralatom koordinierten 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO) Molekülen. Für beide Systeme (**6**, **7**) muß für das Reaktionsprodukt eine oktaedrische Koordinationsgeometrie des Mangans angenommen werden. Das Ergebnis, daß bei Anwesenheit von zwei molaren



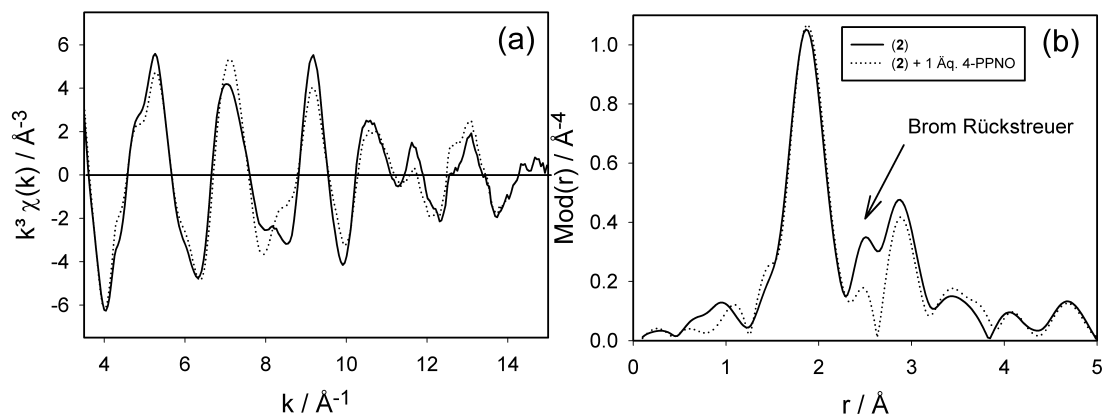
Äquivalent 4-PPNO das Halogenatom aus dem Komplex verdrängt wird, wobei sich zwei 4-PPNO Moleküle axial an den Komplex anlagern, wird auch durch die schon beschriebenen XANES-Untersuchungen gestützt, die für die Systeme **6** und **7** eine formale Ladung des Mangans von  $\approx +IV$  ergeben haben.



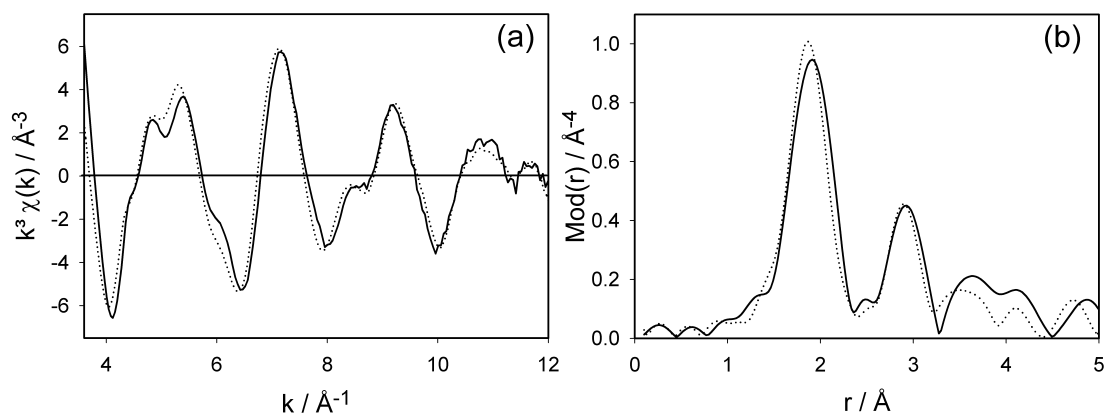
**Abbildung 4-31:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) der Komplexe **1** (obere Abbildung) und **3** (untere Abbildung), gemessen als Feststoffe an der Mn K-Kante.

Eine kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Campbell et al. [99] unterstützt gleichfalls die EXAFS- und XANES-Ergebnisse dieser Arbeit. Die Autoren dieses Artikel untersuchten eine Dichlormethan-Lösung des Komplexes **1** vor und nach Zusatz von 4-PPNO (bzw. NMO) mittels EPR-Spektroskopie (*Electron Paramagnetic Resonance*). In den aufgenommen Parallel-Mode-Spektren fanden die Autoren Hinweise auf eine axiale Anlagerung von 4-PPNO (bzw. NMO) an den Komplex und die Ausbildung einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie um das Manganzentralatom. Des weiteren entspricht der durch die EXAFS spektroskopischen Messungen bestimmte Mn-O<sub>4-PPNO</sub>-Abstand von 2.25  $\text{\AA}$ , dem, der

von Kochi et al. [89] für den Cr-OPNO-Abstand (2.18 Å) den Komplex [(salen)Cr<sup>V</sup>(oxo)(PNO)] ermittelt wurde.



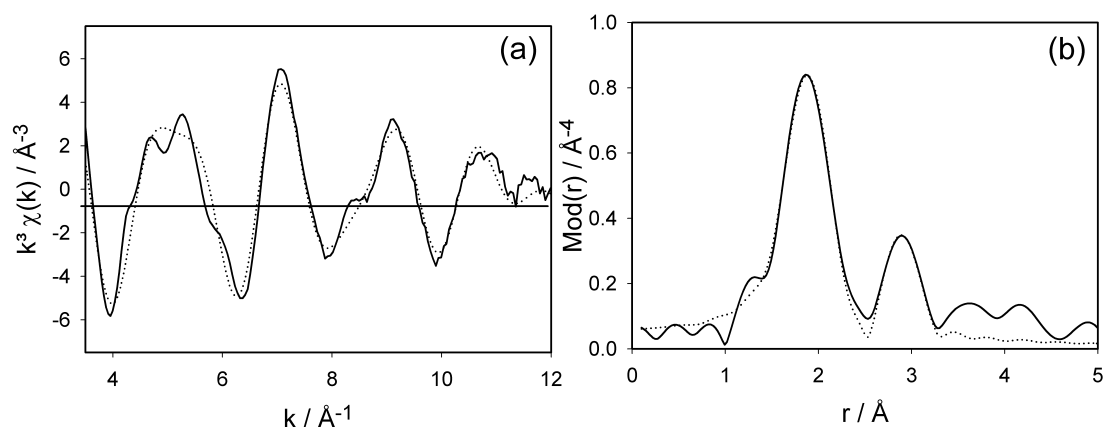
**Abbildung 4-32:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Komplexes **2** mit der des isolierten Reaktionsproduktes von **2** mit 1 Äquivalent 4-PPNO (**7**), gemessen als Feststoffe an der Mn K-Kante.



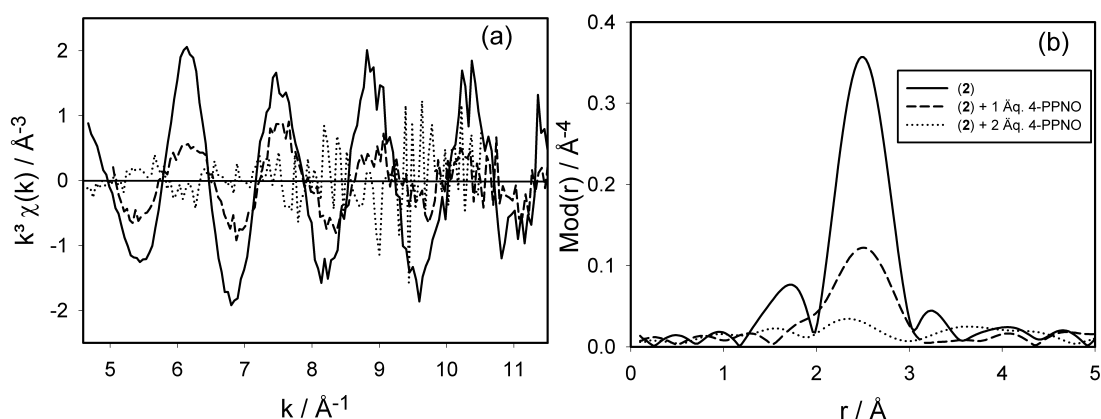
**Abbildung 4-33:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Reaktionsproduktes von Komplex **2** mit 2 Äquivalenten 4-PPNO (**7**), gemessen als Feststoff an der Mn K-Kante.

Tabelle 4-13 können die durch EXAFS-Messungen an der Mn K-Kante bestimmten Strukturparameter der oxidierten Systeme **8**, **9**, **10**, **11**, **12** und **13** entnommen werden. In allen oxidierten Systemen trugen keine Halogenrückstreuer mehr zur EXAFS-Funktion bei. Diese

Tatsache illustrieren Abbildung 4-36 und Abbildung 4-37. In den fouriertransformierten EXAFS-Spektren der Systeme **9,10** und **11** tritt das Signal des Bromrückstreuers bei  $\sim 2.5 \text{ \AA}$  nicht mehr auf. Die flüssigen Systeme **8** und **9** (bei Abwesenheit von 4-PPNO) zeigen eine Erhöhung in der Koordinationszahl der ersten Schale von 4.2 auf 4.6 (**8**) bzw. von 4.1 auf 4.8 (**9**). Der ermittelte Mn-O-Abstand dieser Schale ändert sich nur unwesentlich (z.B. von  $1.90 \text{ \AA}$  bei Komplex **1** auf  $1.89 \text{ \AA}$  in System **8**).



**Abbildung 4-34:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Reaktionsproduktes von Komplex **1** mit 2 Äquivalenten 4-PPNO (**6**), gemessen als Feststoff an der Mn K-Kante.



**Abbildung 4-35:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Komplexes **2** mit denen der Reaktionsprodukte von **2** mit **1** (**5**) bzw. 2 Äquivalenten 4-PPNO (**7**), gemessen als Feststoffe an der Br K-Kante.

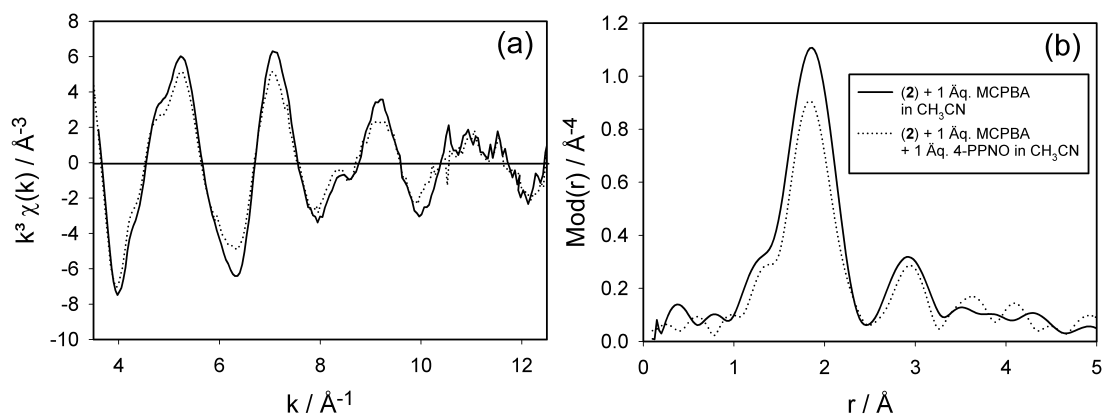
**Tabelle 4-12:** Strukturparameter der Reaktionsprodukte der Mn<sup>III</sup>-Ausgangsverbindungen **1** und **2** mit 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Mn K- und Br K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
<b>4: 1 + 1</b> Äq. 4-PPNO (Feststoff)	Mn-O/N	1.91	4.0	0.081	6547.0	3.14–14.50
	Mn-Cl	2.43	0.5	0.074	20.8	30.9
	Mn-C	2.88	3.8	0.055		
<b>6: 1 + 2</b> Äq. 4-PPNO (Feststoff)	Mn-O/N	1.90	4.0	0.087	6547.0	3.62–12.50
	Mn-O	2.25	1.8	0.097	23.4	25.2
	Mn-C	2.89	3.7	0.059		
<b>5: 2 + 1</b> Äq. 4-PPNO (Feststoff)	Mn-O/N	1.89	4.1	0.081	6547.0	3.29–14.00
	Mn-Br	2.56	0.4	0.081	20.5	27.0
	Mn-C	2.91	4.4	0.059		
	Br-Mn	2.53	0.3	0.071	13470.0 25.2	4.20–10.20 49.3
<b>7: 2 + 2</b> Äq. 4-PPNO (Feststoff)	Mn-O/N	1.89	4.1	0.084	6547.0	3.41–12.50
	Mn-O	2.25	1.6	0.092	25.0	25.7
	Mn-C	2.89	3.8	0.063		
	Br-Mn	-	-	-	-	4.20–10.20

Ein Sauerstoffrückstreuer mit kurzem Mn-O-Abstand, wie er für eine Mn(V)=O-Bindung typisch wäre, oder ein Mn-Mn-Abstand im Bereich  $\sim 2.7$ - $2.8$  Å, der auf einen dimeren Mangan(IV)-Komplex hinweisen würde [86], konnte nicht beobachtet werden. Bortolini et al. [82] finden in ihrer EXAFS-spektroskopischen Arbeit über den [(TMP)Mn<sup>III</sup>Cl]-Komplex bei der Oxidation selbigen Komplexes mit wässriger NaOCl-Lösung einen zusätzlichen Sauerstoffrückstreuer bei 1.84 Å und folgerten daraus die Anlagerung des OCl<sup>-</sup> an den Komplex. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Aussagen dieser Arbeit, da ein gemittelter Abstand aller fünf Rückstreuer (4 Sauerstoffe des Salen-Liganden bei 1.90 Å und 1 Sauerstoff des Oxidationsmittels bei 1.84 Å) einen Wert von 1.89 Å ergibt, der exakt mit dem hier ermittelten Wert übereinstimmt. Ein Sauerstoffrückstreuer im Bereich von 1.8 - 1.9 Å würde auch das Signal im Raman-Spektrum der oxidierten Systeme bei 599 cm<sup>-1</sup> erklären, da ein Mn-O-Einfachbindung ein Signal in diesem Wellenzahlbereich hervorrufen sollte.

**Tabelle 4-13:** Strukturparameter der Reaktionsprodukte der Mn<sup>III</sup>-Salen-Komplexe **1** und **2**, sowie der Reaktionsprodukte **4** und **5** mit m-Chlorperoxobenzoesäure (MCPBA). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Mn K- und Br K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
<b>8:</b> <b>1</b> + 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.87	4.6 4.0	0.084 0.089	6549.5 22.3	3.54–12.00 27.8
<b>13:</b> <b>1</b> + 1 Äq. 4-PPNO + 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.88	4.0 4.6	0.089 0.087	6549.5 20.2	3.43–12.70 22.4
<b>9:</b> <b>2</b> + 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.90	4.8 4.5	0.083 0.067	6549.5 22.6	3.50–13.50 23.2
<b>11:</b> Festes Produkt von <b>2</b> oxidiert mit 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.89	4.7 4.3	0.081 0.063	6549.5 24.2	3.09–14.00 19.1
<b>10:</b> <b>2</b> + 1 Äq. 4-PPNO + 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.90	3.9 3.6	0.084 0.067	6549.5 21.5	3.50–12.90 27.6
<b>12:</b> Festes Produkt von <b>2</b> + 1 Äq. 4-PPNO oxidiert mit 1 Äq. MCPBA in Acetonitril	Mn-O/N Mn-C	1.89 2.88	3.9 4.0	0.081 0.063	6549.5 22.1	3.10–12.00 23.5
[(DPPF <sub>20</sub> )Mn <sup>III</sup> Br] + O <sub>3</sub> , EXAFS [98]	Mn-N <sub>Porph</sub> Mn-O <sub>Ozon</sub> Mn-O <sub>Ozon</sub>	2.00 2.09 2.49	4 2 2			
[(TMP)Mn <sup>III</sup> Cl] + NaOCl, EXAFS [82]	Mn-O <sub>OCl</sub> Mn-N <sub>Porph</sub> Mn-O <sub>Solv?</sub>	1.84 1.98 2.30 ?	1 4 1 ?			

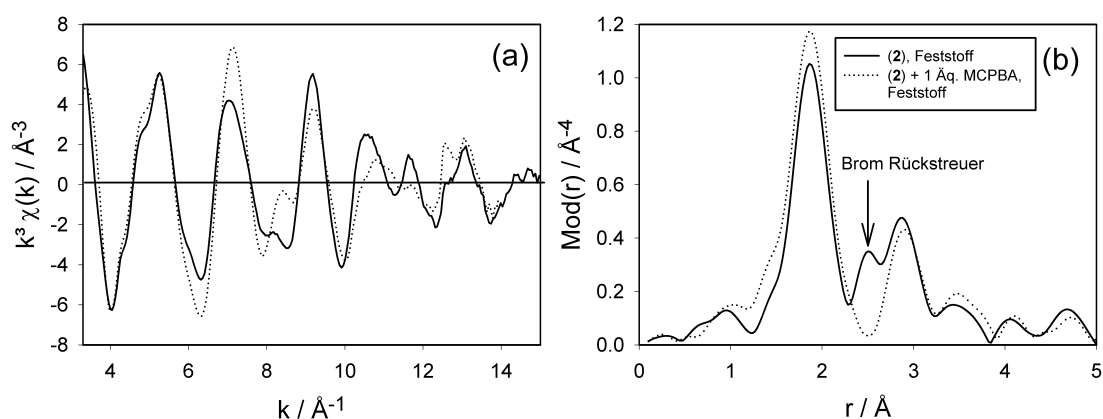


**Abbildung 4-36:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) der Lösungen: Komplexes **2** + 1 Äquivalent MCPBA in Acetonitril (**9**) und Komplexes **2** + 1 Äquivalent MCPBA + 1 Äquivalent 4-PPNO (**10**), gemessen an der Mn K-Kante.

In der Arbeit von Bortolini et al. wird für das oxidierte Systeme ein weiterer Sauerstoffrückstreuer bei 2.30 Å, der von einem ebenfalls an das Manganzentralatom koordinierten Wassermolekül stammen soll, diskutiert [82]. Die EXAFS-Auswertungen der Autoren belegen das Vorhandensein dieses Rückstreuers allerdings nicht, so daß eine fünffache Koordination des Mangans am wahrscheinlichsten ist. Für eine fünffache Koordination spricht auch der relativ kurze Mn-O-Abstand (1.8 - 1.9 Å). In einem oktaedrischen Komplex sollten nämlich die axialen Liganden einen weiteren Abstand aufweisen, wie z.B. im Komplex [(DPPF<sub>20</sub>)Mn<sup>IV</sup>(O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [98], bei dem die beiden Mn-O<sub>Ozon</sub>-Abstände bei 2.09 Å liegen. Zusammen mit den schon in Abschnitt 4.2.5 besprochenen XANES-Untersuchungen muß gefolgert werden, daß in den Systemen **8** und **9** ein MCPBA-Molekül über eine Mn-O-Einfachbindung an das Manganzentralatom koordiniert ist, wobei Cl<sup>-</sup> bzw. Br<sup>-</sup> abgespalten wurde. Das Manganatom besitzt in den Systemen **8** und **9** eine Oxidationszahl von +IV. Dieser Strukturvorschlag wird von einer EPR- und massenspektroskopischen Untersuchung von Adam et al. [74a] gestützt, die an dem dunkelgrünen Produkte der Reaktion von Komplex **1** mit 5 molaren Äquivalenten NaOCl (bzw. Iodosylbenzol) in Dichlormethan durchgeführt wurden. Die Autoren bezeichnen den isolierten Komplex als monomere, paramagnetische (radikalische) Spezies, die axial entweder einen OCl- oder OH-Liganden (gebildet durch Cl oder H Abstraktion von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) am fünffach koordinierten Manganzentralatom trägt.

Auch in den Lösungen bei denen zusätzlich zum MCPBA auch noch 4-PPNO anwesend war (**10**, **13**), wurde die vollständige Abspaltung des Halogens vom Ausgangskomplex durch EXAFS-Spektroskopie nachgewiesen. Im Gegensatz zu den Systemen ohne Zusatz von 4-PPNO wurde allerdings keine Koordinationszahlerhöhung in der ersten Schale beobachtet. Auch weiter entfernte Sauerstoffrückstreuer wurden nicht beobachtet werden. Dies mag damit erklärt werden, daß die oxidierte Spezies in diese Systemen, wie schon durch die XANES-Untersuchungen gezeigt, schneller zerfällt.

Um die Stabilität des oxidierten Komplexes in Lösung **9** zu untersuchen, wurde das Lösungsmittel (Acetonitril) entfernt und ein tiefgrüner Feststoff isoliert. Diese Substanz wurde als Feststoffpreßling an der Mn K-Kante vermessen. Das resultierende experimentelle EXAFS-Spektrum im Vergleich mit Komplex **2** zeigt Abbildung 4-37.

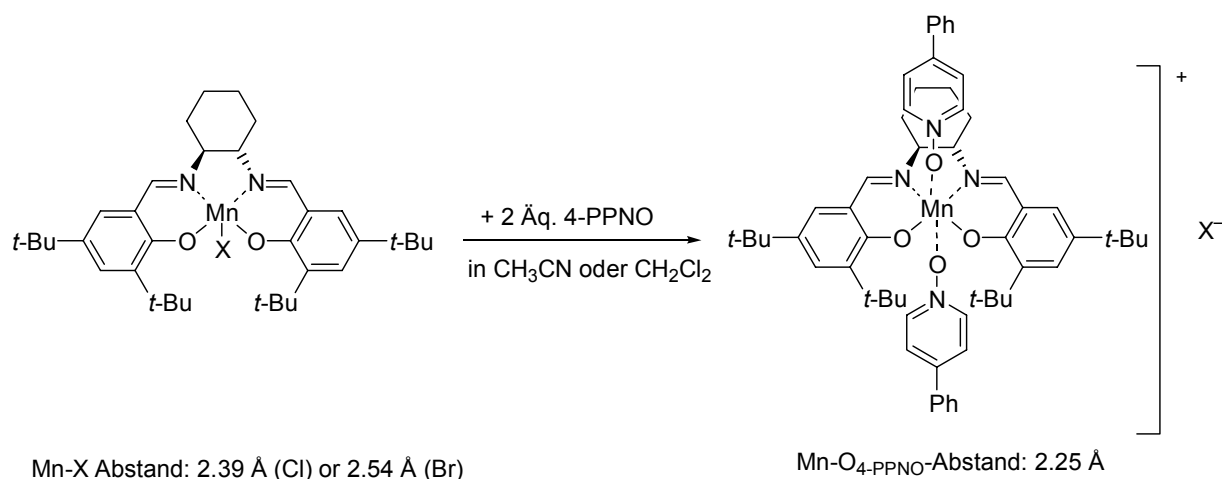


**Abbildung 4-37:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Komplexes **2** mit der des isolierten Reaktionsproduktes von **2** mit 1 Äquivalent MCPBA (**11**), gemessen als Feststoffe an der Mn K-Kante.

Die aus diesem Spektrum ermittelten Strukturdaten sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen aus Lösung **9** bekannten Werten, so daß identische Strukturen, sowohl im Feststoff als auch in Lösung, angenommen werden können. Diese Beobachtung beweist eine hohe Stabilität des oxidierten Komplexes unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

## 4.2.7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Koordinationsverhalten von Mangan(III)-Salen-Komplexen mittels UV/Vis-, IR-, Raman-, XANES- und EXAFS-Spektroskopie untersucht. In Anwesenheit des Co-Liganden 4-Phenylpyridin-N-Oxid (4-PPNO), der im allgemeinen zu einer Erhöhung der Enantioselektivität bei Salen-katalysierten Epoxidierungen von Olefinen führt, wurde durch die Auswertung der EXAFS-Spektren (Mn K- und Br K-Kante) der Komplexe **1** und **2** sowie deren Reaktionsprodukten mit einem bzw. zwei Äquivalenten 4-PPNO die Abstraktion des Halogens von den Ausgangsverbindungen bei gleichzeitiger Anlagerung von zwei 4-PPNO-Moleküle festgestellt. Die EXAFS-Spektren sprechen für die Bildung eines oktaedrischen Komplex, wie er in Abbildung 4-38 gezeigt ist. Der Mn-O<sub>4-PPNO</sub>-Abstand beträgt in diesem sechsfach koordinierten Mangankomplex 2.25 Å. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen an ähnlichen Systeme in der Literatur [99].



**Abbildung 4-38:** Abgeleitetes Strukturmodell für die Reaktion der Mangan-Salen-Komplexe **1** und **2** mit 2 Äquivalenten 4-PPNO.

In den UV/Vis-Spektren der mit MCPBA oxidierten Lösungen von **1** und **2** wurde eine neue breite Bande im Wellenlängenbereich 600 - 700 nm beobachtet. Die Lage dieser Bande ist abhängig vom gewählten Lösungsmittel. Vergleiche mit der Literatur zeigen, daß solche Banden typisch für dimere oder radikal-kationisch vorliegende Mangan(IV)-Komplexe sind. Die bei der Oxidation auftretende grüne Spezies ist in verdünnten Lösungen und bei

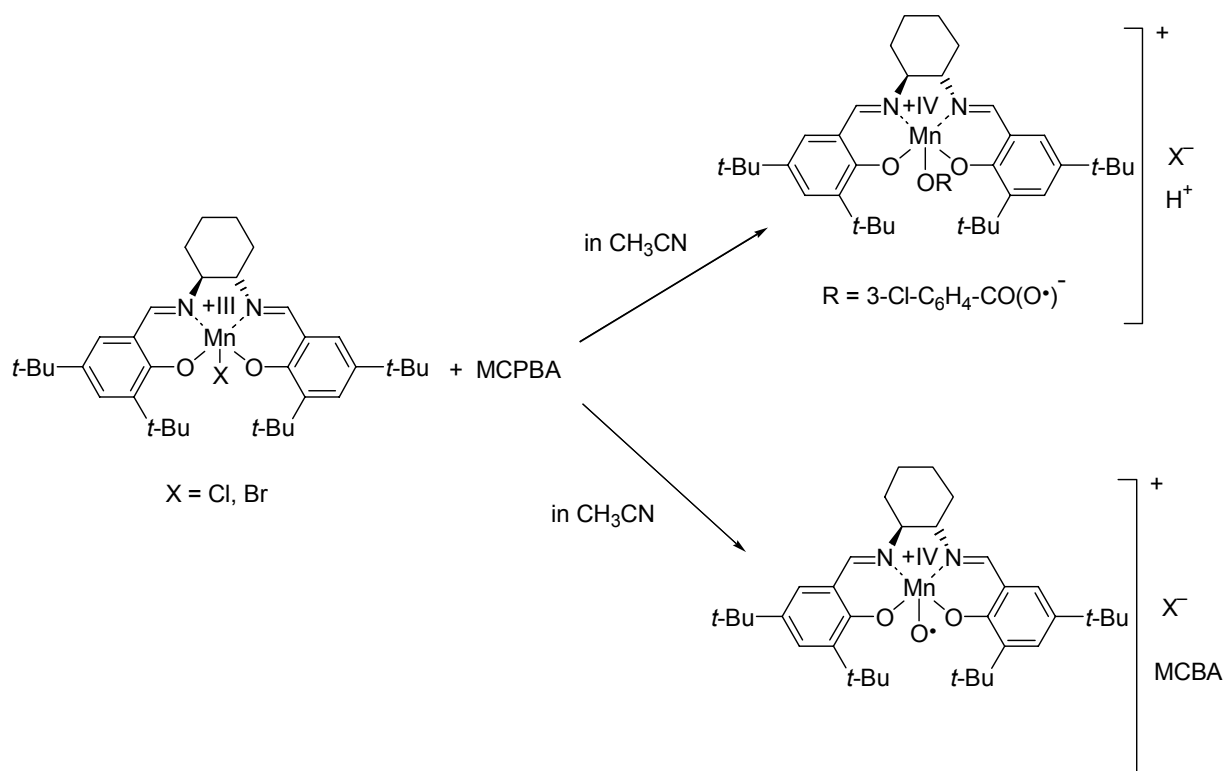


Anwesenheit eines großen Überschusses an Oxidationsmittel sehr instabil, was durch einen schnellen Farbwechsel der Lösungen von dunkelgrün nach braun angezeigt wird. Die mittels UV/Vis-Spektroskopie durchgeführten kinetischen Messungen ergaben, daß für die Zerfallsreaktion ein Reaktions-Zeit-Gesetz 1. Ordnung angenommen werden kann. In Acetonitril wurde eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_f = 2.89 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Deutlich schneller läuft der Zerfall in Dichlormethan-Lösungen ab, was vielleicht auf Spuren von HCl im verwendeten Dichlormethan zurückzuführen ist. Die Stabilität des grünen Intermediates kann durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen deutlich verlängert werden. So konnte durch zeitaufgelöste XANES-Messungen an der Mn K-Kante nachgewiesen werden, daß die Stabilität der Spezies bei Einsatz sehr konzentrierter Lösungen von **1** bzw. **2** und Zugabe von nur einem molare Äquivalent an MCPBA auf  $> 2$  Stunden erhöht werden kann. Die EXAFS spektroskopischen Messungen dieser Lösungen ergaben, daß bei der Reaktionen von MCPBA mit dem jeweiligen Komplex (**1** oder **2**) das Halogenatom quantitativ abgespalten wird und sich statt dessen ein MCPBA-Molekül über eine Mn-O-Einfachbindung an die Komplexe anlagert. Der Mn-O<sub>MCPBA</sub>-Abstand liegt bei ca. 1.9 Å und ist damit in Übereinstimmung mit EXAFS-Untersuchungen an hochvalenten Mangan(IV)-Porphyrin-Komplexen [82]. Die Ausbildung einer Mn-O-Einfachbindung in den oxidierten Systemen kann ebenfalls durch das Vorhandensein eines Raman-Signals bei 599 cm<sup>-1</sup> abgeleitet werden. Längere Mn-O-Abstände, die für einen oktaedrischen Komplex sprechen würden, konnten durch die EXAFS-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

Ebenfalls ist die Bildung dimerer Mangan-Spezies sehr unwahrscheinlich, da es sowohl von Seiten der Röntgenabsorptionsspektroskopie als auch von Seiten der Raman-Spektroskopie keinerlei Hinweise darauf gibt. Ein besonders wichtiger Befund ist, daß kein Indiz für das Auftreten eines Oxo-Mangan(V)-Komplexes gefunden wurde. Weder wurde ein kurzer Mn=O-Abstand aus den EXAFS-Spektren der Mn K-Kante bestimmt, noch zeigte sich in den oxidierten Systemen das zu erwartend hohe 1s→3d Vorkantensignal im XANES-Bereich. Weiterhin konnten keine für Mn(V)=O-Schwingungen typischen Signale im Bereich 900 - 1000 cm<sup>-1</sup> in den Raman-Spektren beobachtet werden.

All diese Ergebnisse führen auf das in Abbildung 4-39 gezeigte Strukturmodell. Bei Reaktion eines Mangan(III)-Salen-Komplexes mit MCPBA kommt es zur Bildung eines dunkelgrünen Mangan(IV)-Komplexes, bei dem das Halogenatom durch ein MCPBA-Molekül ersetzt wurde. Eine kationisch, radikalische Struktur dieses Komplexes kann durch seine hohe

Reaktivität und die im UV/Vis-Spektrum auftretende Bande bei 640 nm gefolgt werden. Das Zerfallsprodukt dieses Mangan(IV)-Komplexes mag ein neutraler Oxo-Mangan(IV)-Komplex sein, wie er von Adam et al. [74a] vorgeschlagen wurde. Solch eine Verbindung würde auch das Raman-Signal bei  $725\text{ cm}^{-1}$  erklären, welches in einer mit MCPBA oxidierten Dichlormethan-Lösung von Komplex **1** beobachtet wurde.

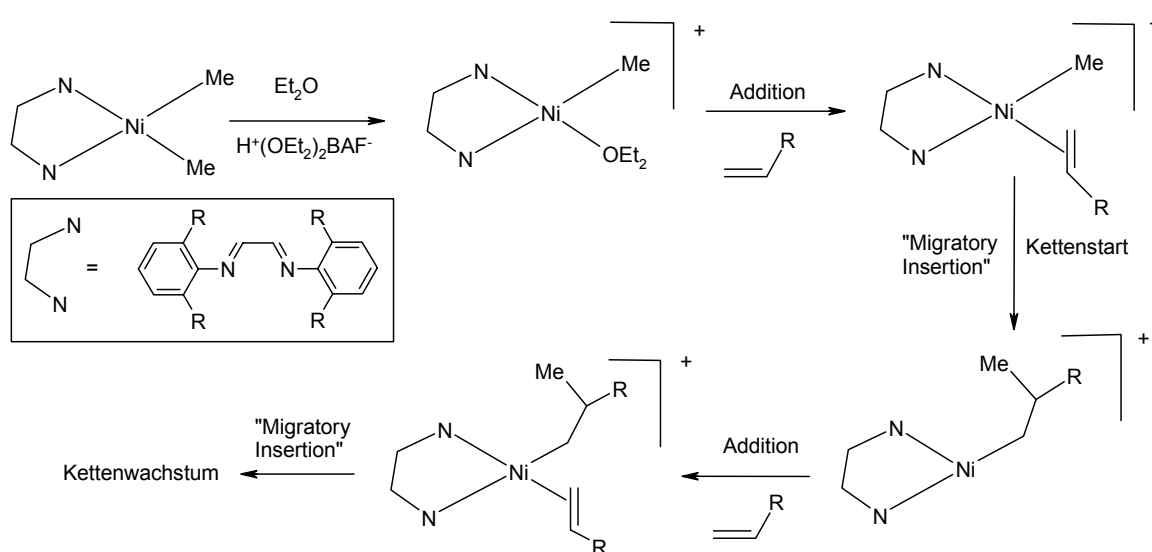


**Abbildung 4-39:** Abgeleitetes Strukturmodell für die Reaktion der Mangan-Salen-Komplexe **1** und **2** mit MCPBA in Acetonitril.

## 4.3 Untersuchungen von metallorganischen Ein- und Zweikernkomplexen des Nickels

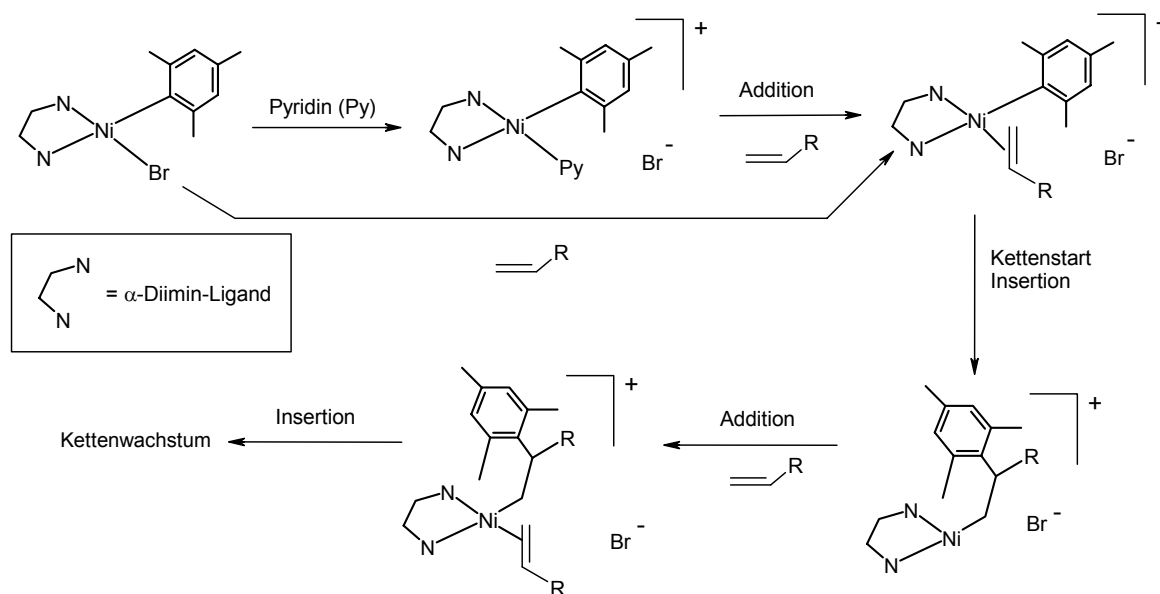
### 4.3.1 Allgemeines

Organometallische Nickel(II)komplexe mit  $\alpha$ -Diiminliganden wie 2,2'-Bipyridin (bpy), 1,10-Phenanthrolin (phen) oder N,N'-Diisopropyl-1,4-Diazabutadien sind in den vergangenen zehn Jahren das Forschungsobjekt zahlreicher Untersuchungen gewesen. Der Grund für das starke Interesse an diesen Verbindungen liegt in ihren katalytischen Fähigkeiten bei der Olefinpolymerisation bzw. Olefin/CO-Copolymerisation [100,101,102,103,104,105], sowie bei der Aktivierung kleiner Moleküle wie CO, CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O [106] begründet. Kationische Methylnickel(II)komplexe mit  $\alpha$ -Diiminliganden sind beispielsweise hocheffektive Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation (siehe Abbildung 4-40) und übertreffen in ihrer Aktivität teilweise sogar die klassischen Zieglerkatalysatoren [100, 102].



**Abbildung 4-40:**  $\alpha$ -Diimin-Nickel(II)komplexe (Diimine = 1,4-Diazabutadiene) als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation [100a]. Gezeigt ist die Darstellung der aktiven Katalysatoren (oben) sowie elementare Schritte bei der Polymerisationsreaktion (unten) (BAF = perfluorierte Tetraarylborate).

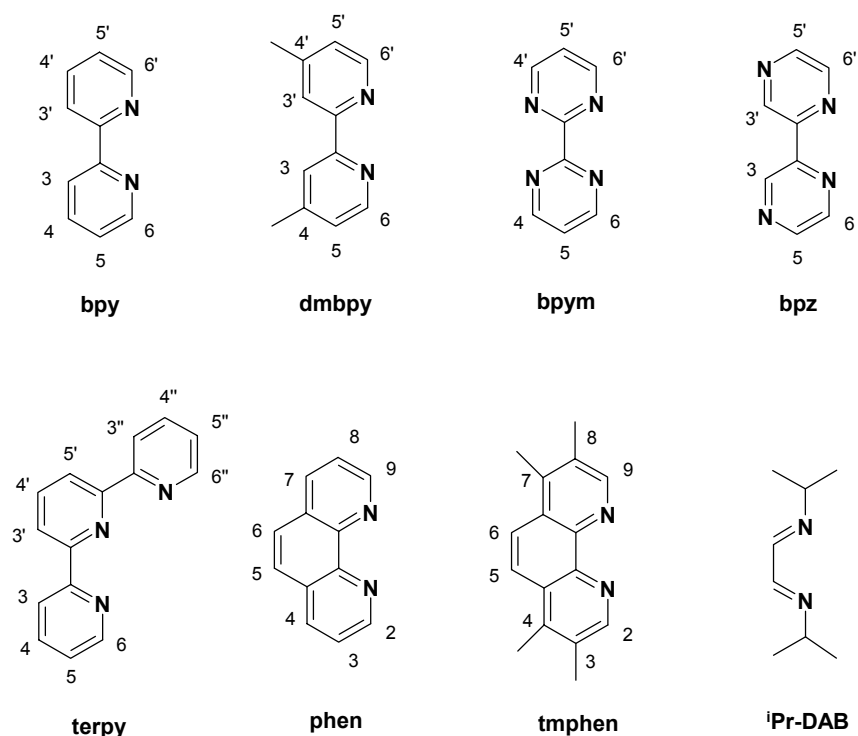
Des weiteren sind diese Komplexe im hohen Maße inert gegenüber polaren Gruppen. Obwohl diese Substanzklasse schon seit den sechziger Jahren bekannt ist [107], fehlen, bis auf wenige Ausnahmen, genaue Studien zu ihrer Struktur und den physikalischen Eigenschaften [108]. Gründe hierfür sind in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff, sowie der möglichen thermisch induzierten reduktiven Eliminierung oder  $\beta$ -Eliminierung zu suchen [109]. Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen, besteht darin, statt Alkyl- oder Dialkylnickelkomplexen Komplexe mit Arylliganden zu verwenden, da diese weit weniger empfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff sind. Der Arylligand muß dabei allerdings so gewählt werden, daß eine reduktive Eliminierung unter Bildung von Biarylen [109] ausgeschlossen werden kann. Ein Substituent, der diesen Anspruch erfüllt, ist der Mesityl-Ligand (2,3,6-Triphenyl), da er aufgrund seines sterischen Anspruchs reduktive Eliminierungen und nachfolgende Zersetzungsreaktionen verringert [109,110]. Ein weiterer Vorteil des carbanionischen Mesityl-Liganden ist, daß er eine hohe Elektronendichte am Metallatom induziert und somit bei Olefinpolymerisationen das Kettenwachstum initiieren kann [100-102].



**Abbildung 4-41:**  $\alpha$ -Diimin-Nickel(II)komplexe als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation. Gezeigt ist die Darstellung der katalytisch aktiven Spezies sowohl aus dem Neutralkomplex als auch einem kationischen Nickelkomplex (oben) sowie elementare Schritte bei der Polymerisationsreaktion (unten).

Wie aus Abbildung 4-40 ersichtlich, ist eine Grundvoraussetzung für die katalytische Aktivität eines Komplexes die Möglichkeit der Schaffung einer freien Koordinationsstelle am Vorläuferkomplex. Die Bildung der freien Koordinationsstelle kann hierbei auf zwei Arten geschehen, nämlich zum einen durch die Abspaltung labiler Liganden, z.B. von Solvensmolekülen wie  $\text{Et}_2\text{O}$ , von einem kationischen Komplex (siehe Abbildung 4-40) [100, 102, 104] oder durch direkte Abspaltung von labilen Liganden vom Neutralkomplex durch das Edukt (Alken) (siehe Abbildung 4-41) selbst.

Eine kritischer Punkt für die Einsetzbarkeit von Nickel(II)komplexe als Katalysatoren ist die bekanntermaßen ausgeprägte Neigung solcher Komplexe zu raschen Ligandenaustauschreaktionen [111] bei Anwesenheit von Donorliganden. In der katalytischen Reaktionen muß die aktive Spezies eine quadratisch planare Koordinationsgeometrie aufweisen. Dementsprechend ist es wichtig, eine genaue Kenntnis über eventuell mögliche Wechsel in der Geometrie des Nickels, die durch Ligandenaustausch induziert werden können, zu erlangen.



**Abbildung 4-42:** Verwendete Diiminliganden für die Darstellung der Nickelkomplexe. bpy = 2,2'-Bipyridin, dmbpy = 4-Methyl-2,2'-Bipyridin, bpym = 2,2'-Bipyrimidin, bpz = 2,2'-Bipyrazin, terpy = 2,2',6''-Terpyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin, tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthrolin, <sup>i</sup>Pr-DAB = N,N'-Diisopropyl-1,2-Ethandiimin (N,N'-Diisopropyl-1,4-Diazabutadien).

In der vorliegenden Arbeit wurden in Kooperation mit Herrn Privatdozent Dr. Axel Klein vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart zum einen neuartige Mesitylnickel(II)komplexe mit unterschiedlichen  $\alpha$ -Diimin-Liganden (siehe Abbildung 4-42) mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS) strukturell charakterisiert und zum anderen deren Ligandenaustauschverhalten in Anwesenheit potentieller Donorliganden untersucht.

Die verwendeten  $\alpha$ -Diimin-Liganden weisen dabei unterschiedlich starke sterische Ansprüche auf und könnten sich daher im Hinblick auf einen Ligandenaustausch unterscheiden. Zusätzlich zu den Mesitylnickel(II)komplexen wurde auch der Komplex trans-Bromomesityl-bis-triphenylphosphannickel  $[(PPh_3)_2NiMesBr]$ , der die Ausgangsverbindung aller untersuchter Mesitylkomplexe darstellt, in die Untersuchungen einbezogen, da auch er katalytisch aktiv ist. Kawata et al. verwendeten ihn bereits erfolgreich bei der Co-Dimerisierung von Butadien und Ethylen [112]. Sie fanden ebenfalls in analog gebauten Nickelverbindungen bei denen der Arylsubstituenten variiert wurde, daß die katalytische Aktivität in der Reihe Mesityl, o-Tolyl, Phenyl und Naphthyl abnimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die elektronenschiebende Wirkung des Arylliganden, wie sie schon für das Mesityl beschrieben wurde.

### 4.3.2 Probenpräparation, Nomenklatur der Proben und experimentelle Methoden

Das als Referenzsubstanz verwendete Nickel(II)hydroxid ( $Ni(OH)_2$ ) als auch die verwendeten spektroskopisch reinen und wasserfreien Lösungsmittel (Acetonitril, 1-Butanol, 2-Butanol, Buytronitril, Collidin (2,4,6-Trimethylpyridin), Ethanol, Methanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Pyridin) wurden von SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH bezogen. Die Synthese (vgl. Abbildung 4-43) und Charakterisierung ( $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, IR, MS, Elementaranalyse) der untersuchten Nickel(II)komplexe erfolgte durch die Arbeitsgruppe von Privatdozent Dr. Axel Klein vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart [113, 114, 115, 116].

### XANES- und EXAFS- Spektroskopie

Die XANES- und EXAFS-Untersuchungen wurden sowohl an Feststoffen als auch Lösungen durchgeführt. Tabelle 4-14 listet die vermessenen Feststoffproben im Detail auf. Die Feststoffe wurden für die Messungen mit spektroskopisch reinem Polyethylen verrieben

( $\Delta\mu d = 1.5$ ), zu zylinderförmigen Tabletten mit Durchmessern von 1.3 bzw. 1.0 cm (Höhe ca. 1.5 mm) verdichtet und in Transmission an der Ni K-Kante (8333.0 eV) bzw. Br K-Kante (13474.0 eV) vermessen. Die hergestellten Lösungen wurden in die Transmissionsküvette für EXAFS-Messungen überführt und ebenfalls in Transmission an der Ni K-Kante gemessen. Für die Energiekalibration der Br K-Kante wurde eine Bleimetallfolie, die sich zwischen der 2. und 3. Ionisationskammer befand, mitgemessen.

**Tabelle 4-14:** Summenformeln und Namen der untersuchten Nickel(II)komplexe, sowie Literaturstellen für die Herstellung der Proben.

Nr.	Formel	Name	Herstellung nach:
1	<i>trans</i> -[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br]	<i>trans</i> -Bromomesitylbis(triphenylphosphan)nickel(II)	[113]
2a	[(bpy)Ni(Mes)Br]	2,2'-Bipyridinbromomesitylnickel(II)	[113]
2b	[(bpym)Ni(Mes)Br]	2,2'-Biyprimidinbromomesitylnickel(II)	[115], [114]
2c	[(bpz)Ni(Mes)Br]	2,2'-Bipyrazinbromomesitylnickel(II)	[115], [114]
2d	[(dmbpy)Ni(Mes)Br]	(4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)bromomesitylnickel(II)	[115]
2e	[( <sup>i</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br]	Bromomesityl(N,N-diisopropyl-1,4-diazabutadien)nickel(II)	[116]
2f	[(tmphen)Ni(Mes)Br]	(3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin)bromomesitylnickel(II)	[115], [114]
2g	[(terpy)Ni(Mes)]	Mesityl(2,2';6'2''-terpyridin)nickel(II)	[115]
3a	[(bpy)Ni(Mes) <sub>2</sub> ]	2,2'-Bipyridinbis(mesityl)nickel(II)	[115]
3c	[(bpz)Ni(Mes) <sub>2</sub> ]	2,2'-Bipyrazinbis(mesityl)nickel(II)	[115], [114]
3f	[(tmphen)Ni(Mes) <sub>2</sub> ]	(3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin)bis(mesityl)nickel(II)	[115], [114]
4	[(bpy)Ni(Mes)(Py)]NO <sub>3</sub>	2,2'-Bipyridinmesitylpyridinnickel(II)nitrat	[116]
5	[(Py) <sub>3</sub> Ni(Mes)]Br	Mesityltris(pyridin)nickel(II)bromid	[116]
6	<i>trans</i> -[(Py) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br]	<i>trans</i> -Bromomesitylbis(pyridin)nickel(II)	[116]
7	[(bpy)Ni(Mes)(OMe)]	2,2'-Bipyridinmesitylmethanolatnickel(II)	[116]
8	[( $\mu$ -bpym){Ni(Mes)Br} <sub>2</sub> ]	$\mu$ -2,2'-Biyprimidinbis(bromomesitylnickel(II))	[114]
9	[(phen) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> ]	1,10-Phenanthrolinbis(bromo)nickel(II)	[116]

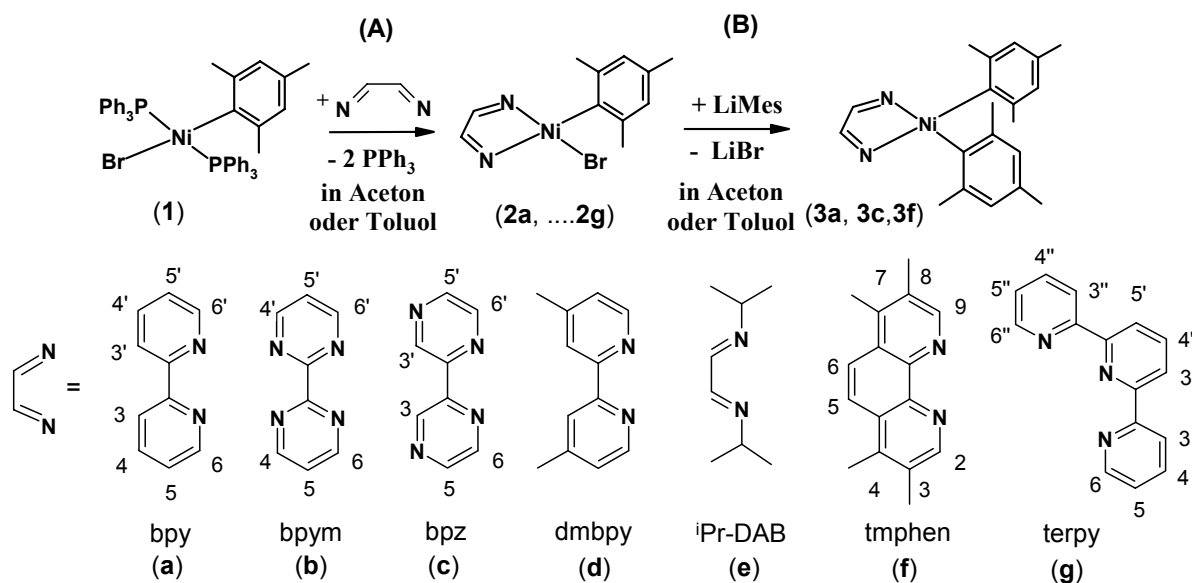


Abbildung 4-43: Schematisierte Herstellung der untersuchten  $\alpha$ -Diimin-Nickel(II)komplexe.

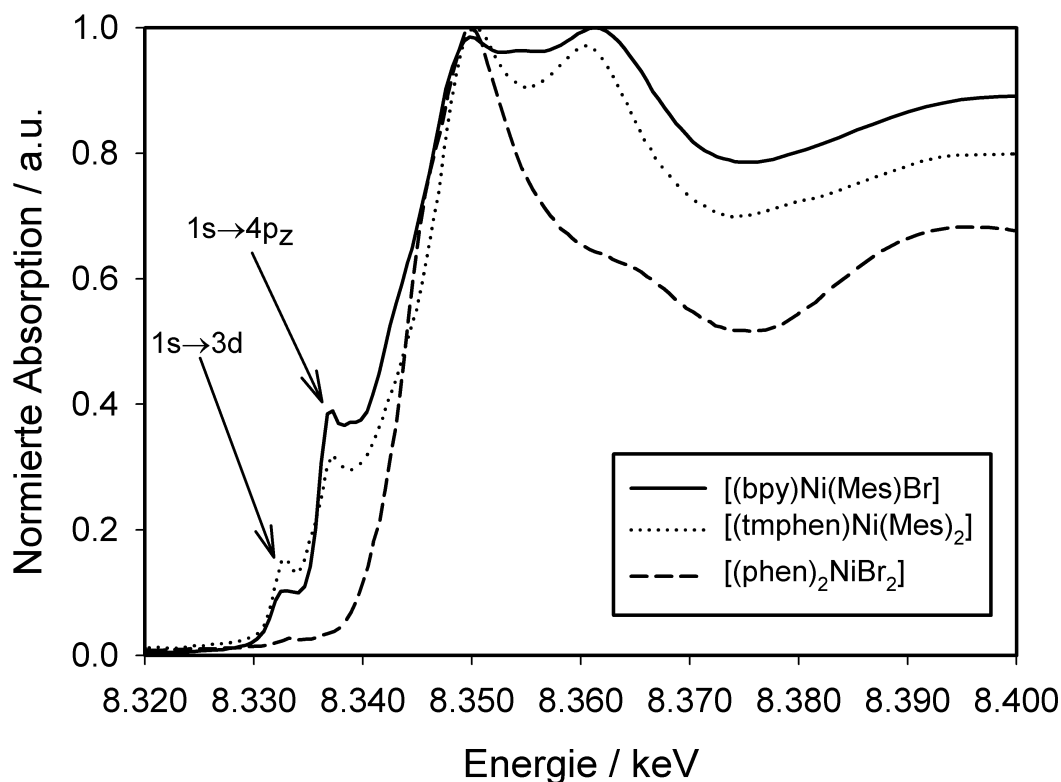
### 4.3.3 XANES- und EXAFS-Untersuchungen an ausgewählten ein- und zweikernigen Dimesityl- und Bromomesitylnickel(II)komplexen

Quadratisch planar gebaute Nickel(II)komplexe weisen in ihren XANES-Spektren zwei Vorkantensignale (Pre-Peaks) auf. Dabei kann das erste, schwächere Signal bei ungefähr 8333 eV einem dipolverbotenen (quadrupolerlaubten)  $1s \rightarrow 3d$  Elektronenübergang zugeordnet werden, das stärkere Signal bei ca. 8337 eV gehört zu einem dipolerlaubten  $1s \rightarrow 4p_z$  Übergang [117, 118]. Durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall wurden die Kristallstrukturen der Komplexe  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})_2]$  bestimmt. Das Nickel(II)zentralatom ist in diesen Komplexen in quadratisch planarer Geometrie von den Liganden umgeben. Abbildung 4-44 zeigt die XANES-Bereiche beider Komplexe. Die beiden, schon erwähnten Pre-Peaks sind in beiden Spektren deutlich erkennbar und weisen die Verbindungen als quadratisch planar gebaute Nickel(II)komplexe aus.

In Nickel(II)komplexen mit Oktaeder-Symmetrie sind sowohl der  $1s \rightarrow 3d$  als auch der  $1s \rightarrow 4p_z$  Elektronenübergang verboten [119]. Bei Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie (Symmetrieverringerung) kann es zu einer Vermischung von 3d- und 4p-Orbitalen kommen. Folge davon ist ein Aufweichen der strengen Auswahlregeln, so daß auch in oktaedrisch koordinierten Nickel(II)komplexen ein, allerdings sehr schwacher  $1s \rightarrow 3d$  Übergang beobachtet werden kann [119]. Als Beispiel sei der oktaedrisch koordinierte Komplex



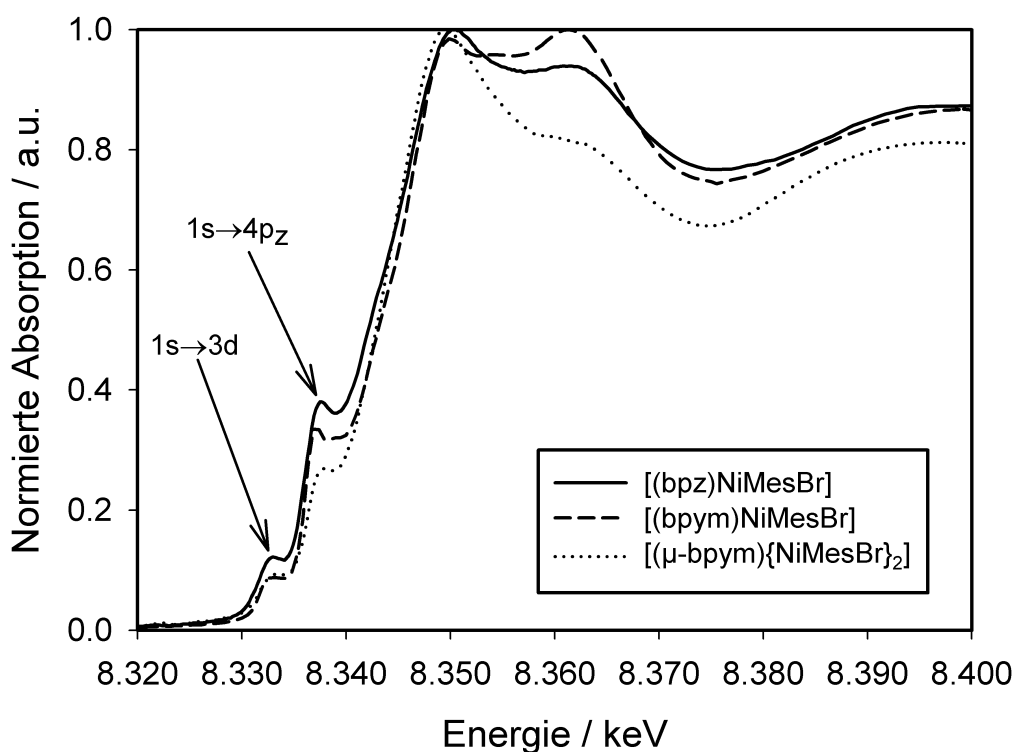
$[(\text{phen})_2\text{NiBr}_2]$  angeführt, dessen XANES-Spektrum ebenfalls in Abbildung 4-44 zu sehen ist. Dieser Komplex besitzt keine ideale Oktaedersymmetrie und hat demzufolge einen schwachen Pre-Peak bei  $\sim 8333$  eV.



**Abbildung 4-44:** XANES-Bereiche der Ni K-Absorptionsspektren von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ ,  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})_2]$  und  $[(\text{phen})_2\text{NiBr}_2]$ .

In den XANES-Spektren aller untersuchten ein- und zweikernige Bromomesityl- bzw. Dimesitylnickel(II)komplexen mit  $\alpha$ -Diimin-Liganden konnte sowohl der  $1s \rightarrow 3d$  als auch der  $1s \rightarrow 4p_z$  Elektronenübergang beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist ein starker Hinweis auf die quadratisch planare Struktur dieser Substanzen. Exemplarisch sind in Abbildung 4-45 die XANES-Bereiche der einkernigen Komplexe  $[(\text{bpz})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und  $[(\text{bpym})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  sowie der zweikernigen Verbindung  $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$  dargestellt.

Die EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen wurden bei den Bromomesitylnickelkomplexen an zwei Absorptionskanten durchgeführt, nämlich an der Ni K- ( $8333.0$  eV) und Br K-Kante ( $13474.0$  eV). Die durch Simulation der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Funktionen gewonnenen Strukturdaten dieser Verbindungen sind in Tabelle 4-15 zusammengestellt.



**Abbildung 4-45:** XANES-Bereiche der Ni K-Absorptionsspektren von [(bpz)Ni(Mes)Br], [(bpym)Ni(Mes)Br] und [(μ-bpym){Ni(Mes)Br}₂].

Die EXAFS-Funktionen der Komplexe [(bpy)Ni(Mes)Br], [(bpz)Ni(Mes)Br], [(dmbpy)Ni(Mes)Br] und [(bpym)Ni(Mes)Br] an der Ni K-Kante sind einander sehr ähnlich. In den fouriertransformierten Spektren aller vier Verbindungen sind drei Koordinationsschalen klar erkennbar (vgl. Abbildung 4-46b-Abbildung 4-49b). Demzufolge wurde bei den Simulationen ein Dreischalenmodell angepaßt. Die erste Schale bei ca. 1.9 Å besteht aus den an das Nickel koordinierten zwei Stickstoffatomen des α-Diimin-Liganden und dem Kohlenstoffatom des Mesityl-Liganden. Eine separate Anpassung von Kohlenstoff- und Stickstoffrückstreuern der ersten Schale gelang nicht, da, wie aus den Einkristallstrukturdaten (Tabelle 4-17) hervorgeht, die Ni-C<sub>Mesityl</sub> und Ni-N<sub>α-Diimin</sub> zu dicht beieinander liegen. Im Fall von [(bpy)Ni(Mes)Br] befindet sich beispielsweise sowohl der Ni-C<sub>Mesityl</sub>- als auch der Ni-N<sub>bpy,1</sub>-Abstand bei 1.90 Å (trans-Stellung zum Bromo-Liganden). Der zweite Ni-N<sub>bpy,1</sub>-Abstand wird zwar bei 1.98 Å (trans-Stellung zum Mesityl-Liganden) gefunden, liegt damit aber immer noch zu nah an den beiden anderen Abständen, um getrennt von ihnen detektiert werden zu können.

**Tabelle 4-15:** Zusammenfassung der Strukturparameter von Bromomesitylnickel(II)komplexen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Ni K-Kante erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
[(bpy)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.92	3.1	0.081	8335.0	3.60–14.90
	Ni-Br	2.30	1.0	0.062	28.0	21.8
	Ni-C	2.82	5.6	0.110		
[(dmbpy)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.93	3.1	0.093	8335.0	3.70–13.00
	Ni-Br	2.29	0.9	0.062	25.6	27.6
	Ni-C	2.79	3.8	0.099		
[(bpym)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.91	2.8	0.056	8335.0	3.70–12.50
	Ni-Br	2.29	1.2	0.054	27.6	23.7
	Ni-C	2.82	2.8	0.063		
[(bpz)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.92	3.3	0.093	8335.0	3.70–15.00
	Ni-Br	2.29	0.8	0.058	25.1	25.5
	Ni-C	2.80	4.6	0.090		
[( $\mu$ -bpym){Ni(Mes)Br} <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Ni-C/N	2.03	2.6	0.097	8335.0	3.65–15.80
	Ni-Br	2.30	0.8	0.063	22.3	26.2
	Ni-C	2.82	1.7	0.092		
[(tmphen)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.97	2.6	0.108	8335.0	3.90–13.90
	Ni-Br	2.30	0.8	0.071	22.3	37.3
	Ni-C	2.82	1.9	0.089		
[( <sup>i</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C/N	1.96	3.1	0.089	8335.0	3.70–11.50
	Ni-Br	2.31	0.8	0.085	29.9	28.3
	Ni-C	2.69	4.2	0.062		
[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Ni-C	1.92	1.1	0.077	8335.0	3.50–13.52
	Ni-P	2.23	2.3	0.081	25.0	22.6
	Ni-Br	2.36	1.1	0.074		

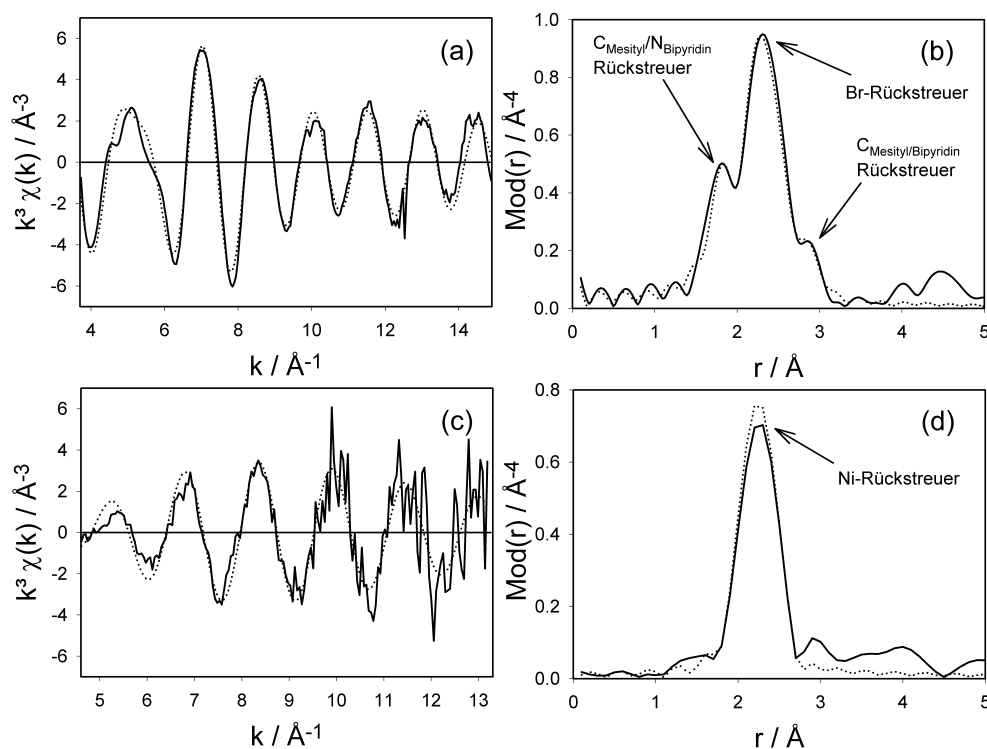
Aus diesem Grund wurde eine gemischte Schale, bestehend aus Kohlenstoff- und Stickstoffrückstreuern, angepaßt. Die Simulation erfolgte mit Stickstoff-XALPHA-Phasen- und Amplitudenfunktion, da für Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Rückstreueigenschaften angenommen werden können. Der für den Komplex [(bpy)Ni(Mes)Br] durch EXAFS Spektroskopie an der Ni K-Kante bestimmte Ni-C/N-Abstand von 1.92 Å ( $N = 3.1$ ) ist in sehr guter Übereinstimmung mit gemittelten Abstandwert von 1.93 Å ( $N = 3$ ) aus der Röntgenstrukturanalyse. Bei den ähnlich gebauten Komplexen [(dmbpy)Ni(Mes)Br], [(bpym)Ni(Mes)Br] und [(bpz)Ni(Mes)Br] wurden sehr ähnliche Abstandswerte und Koordinationszahlen für die erste Schale ermittelt.

**Tabelle 4-16:** Zusammenfassung der Strukturparameter von Bromomesitylnickel(II)komplexen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Br K-Kante erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
[(bpy)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.30	0.9	0.060	13470.0 14.5	3.60–11.30 23.5
[(dmbpy)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.29	1.0	0.064	13470.0 18.5	4.40–13.40 47.8
[(bpym)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.29	0.9	0.051	13470.0 13.5	4.00–12.50 30.6
[(bpz)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.29	1.0	0.064	13470.0 16.5	3.70–14.00 30.6
[( $\mu$ -bpym){Ni(Mes)Br} <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Br-Ni	2.30	1.0	0.077	13470.0 15.7	3.70–15.00 47.0
[(tmphen)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.30	0.9	0.063	13470.0 13.8	4.00–13.10 41.0
[( <sup>1</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.30	0.9	0.060	13470.0 17.4	3.90–12.00 27.2
[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br] (Feststoff)	Br-Ni	2.37	1.0	0.065	13470.0 16.0	3.90–15.00 28.3

Das zweite Signal im fouriertransformierten Spektrum von [(bpy)Ni(Mes)Br] an der Nickel K-Kante ist dem Bromrückstreuer zuzuordnen. Der Ni-Br-Abstand beträgt 2.30 Å ( $N = 1.0$ ) und ist damit in vollständiger Übereinstimmung mit dem der Röntgenstrukturanalyse. Eine zusätzliche Bestätigung dieses Abstands erbrachte die Simulation der  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktion von [(bpy)Ni(Mes)Br], gemessen an der Br K-Kante (Abbildung 4-46c). Hier wurde ebenfalls ein Br-Ni-Abstand von 2.30 Å ( $N = 0.9$ ) ermittelt. Das letzte der drei Signale und damit die dritte Koordinationsschale wurde mit Kohlenstoffrückstreuern angepaßt. Im Fall des [(bpy)Ni(Mes)Br] wurde ein Ni-C-Abstand von 2.81 Å mit einer Koordinationszahl von 5.6 bestimmt. Diese Rückstreuer stammen von den weiter entfernten Kohlenstoffatomen des Mesityl- und Bipyridin-Liganden. Der relativ hohe Debye-Waller-Faktor dieser Schale von 0.110 Å ist ein Hinweis auf eine offensichtlich große Abstandsverteilung der Kohlenstoffatome. Dies bestätigt sich, wenn man sich die Röntgenstrukturdaten von Tabelle 4-17 vergegenwärtigt. Im Abstandsbereich 2.77 - 2.91 Å ( $\Delta r = 0.14$  Å) befinden sich fünf Kohlenstoffatome, die einen gemittelten Ni-C-Abstand von 2.85 Å ergeben.

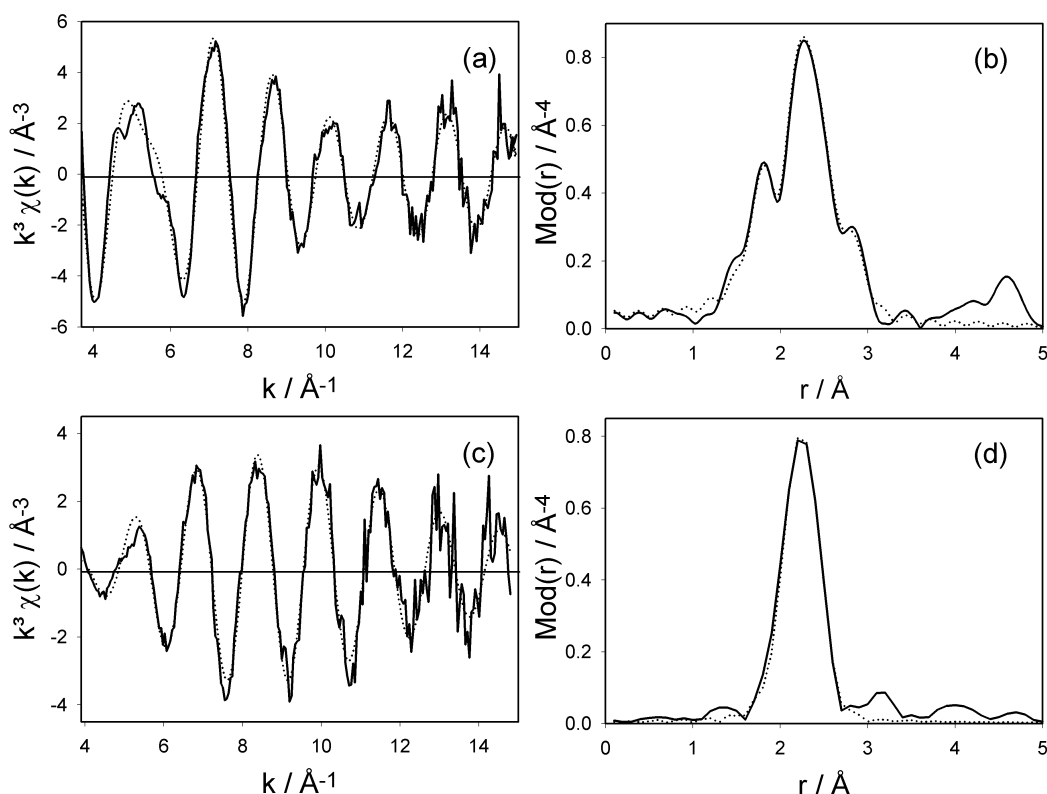
Die durch Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmten Strukturdaten von  $[(\text{dmbpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ ,  $[(\text{bpym})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und  $[(\text{bpz})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  ähneln auffallend denen von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ . Sowohl die Abstände als auch die Koordinationszahlen sind im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie typischen Fehlertoleranzen gleich, so daß auf die gleiche Koordinationsgeometrie in allen vier Komplexen geschlossen werden darf.



**Abbildung 4-46:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch (gestrichelte Linien) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , gemessen als Feststoff an der Ni K- (obere Abbildungen) bzw. Br K-Kante (untere Abbildungen).

Der Komplex  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  weist strukturelle Unterschiede im Vergleich mit den zuvor besprochenen Nickel(II)komplexen auf. Besonders gut erschließen sich die Unterschiede bei einem Vergleich der fouriertransformierten EXAFS-Funktionen (siehe Abbildung 4-48). Der Komplex  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  zeigt einen um  $0.05 \text{ \AA}$  höheren Ni-C/N-Abstand ( $1.97 \text{ \AA}$ ) als die vorher besprochenen Komplexe. Des weiteren steigt der Debye-Waller-Faktor der ersten Schale von  $0.081 \text{ \AA}$  beim  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  auf  $0.108 \text{ \AA}$  im Tmphen-Komplex an. Dies kann damit erklärt werden, daß einer der drei Rückstreuer zu längeren Abständen hin verschoben ist. Da der Ni-Br-Abstand im Vergleich zum  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  nahezu konstant bleibt und die gleiche Aussage auch für den Ni-C<sub>Mes</sub>-

Abstand gerechtfertigt erscheint (stärkster Donor im Komplex), bedeutet das, daß die Ni-N-Abstände mit steigender Basizität des  $\alpha$ -Diimin-Chelat-Liganden (Basizität: tmphen > bpy) länger werden [114]. Hinzu kommt, daß der tmphen-Ligand ein sterisch deutlich starreres System darstellt als der bpy-Ligand. Eine verzerrte Koordination des tmphen-Liganden wie im Fall des [(bpy)Ni(Mes)Br] ( $\text{Ni-N}_{\text{bpy},1} = 1.90 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni-N}_{\text{bpy},2} = 1.98 \text{ \AA}$ ) ist dementsprechend wenig wahrscheinlich. Es kommt eher die Ausbildung zweier etwa gleichlanger Ni-N-Abstände in Frage, die im Mittel größer sind als beim Nickelkomplex mit bpy-Liganden.



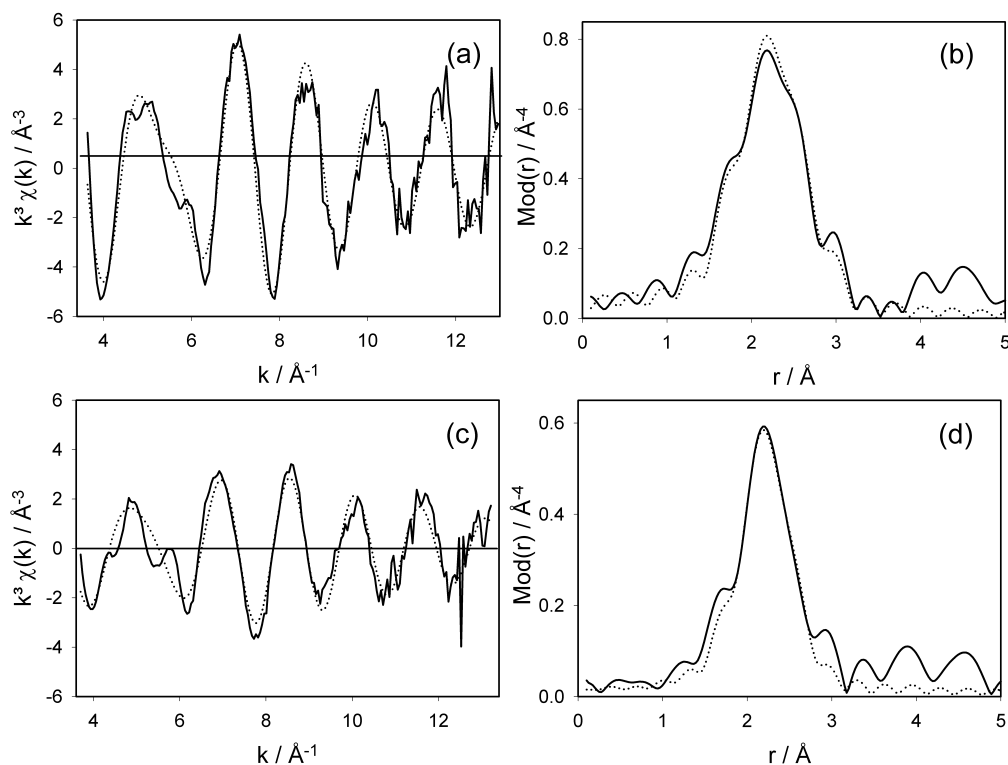
**Abbildung 4-47:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) von [(bpz)Ni(Mes)Br], gemessen als Feststoff an der Ni K- (obere Abbildungen) bzw. Br K-Kante (untere Abbildungen).

Ein Vergleich der Strukturdaten von [(bpym)Ni(Mes)Br] mit denen des Komplexes  $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$  zeigt, daß bei dem zweikernigen Komplex ein deutlich längerer Ni-C/N-Abstand ( $2.03 \text{ \AA}$ ) beobachtet wird, wobei der Ni-Br-Abstand im Rahmen der Fehlertoleranzgrenzen konstant bleibt. Der längere Abstand erschließt sich bereits bei einem Vergleich der fouriertransformierten EXAFS-Funktionen beider Komplexe. Dieser Vergleich

ist in Abbildung 4-49 dargestellt. Das FT-Spektrum des bpym-Einkernkomplexes sieht, wie schon vorher diskutiert, denen der einkernigen bpy-, dmbpy- und bpz-Komplexe sehr ähnlich. Im Zweikernkomplex rücken die C/N-Koordinationsschale und die Schale des Bromrückstreuers (2.3 Å) deutlich zusammen. Der größere Abstand der gemischten C/N-Schale kann dadurch erklärt werden, daß es dem Brückenligand Bipyrimidin (bpym) schwer fällt zwei Metallatome gleichzeitig optimal zu koordinieren. Dies wurde bereits mehrfach bei ähnlichen Zweikernkomplexen des Liganden berichtet [120,121].

**Tabelle 4-17:** Bindungslängen und Koordinationszahlen der Komplexe [(bpy)NiMesBr], [(<sup>i</sup>Pr-DAB)Ni(Mes)Br] und [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Mes)Br], ermittelt aus Einkristall-XRD.

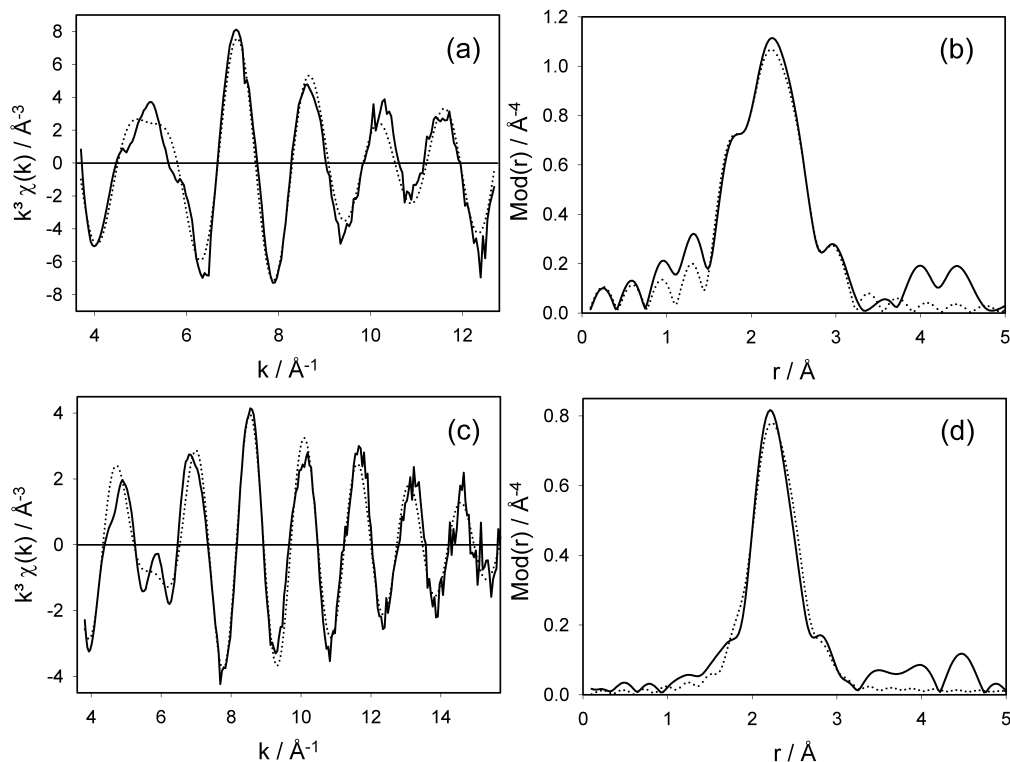
	A-Rs	<i>r</i> [Å]	<i>N</i>
[(bpy)Ni(Mes)Br] gemittelte Abstände [116]	Ni-C/N Ni-Br Ni-C	1.93 2.30 2.85	3 1 5
[(bpy)Ni(Mes)Br] Abstände separat [116]	Ni-C <sub>Mes</sub> Ni-N <sub>bpy,1</sub> , Ni-N <sub>bpy,2</sub> Ni-Br Ni-C <sub>bpy,2</sub> , Ni-C <sub>bpy,2'</sub> , Ni-C <sub>bpy,6</sub> Ni-C <sub>Mes,12</sub> , Ni-C <sub>Mes,16</sub>	1.90 1.90, 1.98 2.30 2.77, 2.80, 2.91 2.90, 2.87	1 1, 1 1 1, 1, 1 1, 1
[( <sup>i</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br] gemittelte Abstände [116]	Ni-C/N Ni-Br Ni-C	1.94 2.31 2.71	3 1 2
[( <sup>i</sup> Pr-DAB)Ni(Mes)Br] Abstände separat [116]	Ni-C <sub>Mes</sub> Ni-N <sub>iPr-DAB,1</sub> , Ni-N <sub>iPr-DAB,2</sub> Ni-Br	1.92 1.91, 2.00 2.31	1 1, 1 1
[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni(Mes)Br] [116]	Ni-C <sub>Mes</sub> Ni-P Ni-Br	1.91 2.24 2.37	1 2 1
[(bpy)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] gemittelte Abstände [113]	Ni-C/N	1.94	4
[(bpy)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] Abstände separat [113]	Ni-C <sub>Mes,1</sub> , Ni-C <sub>Mes,2</sub> Ni-N <sub>bpy,1</sub> , Ni-N <sub>bpy,2</sub>	1.92, 1.91 1.97, 1.97	1, 1 1, 1
[(tmphen)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] [114, 115]	Ni-C/N	1.94	4
[(tmphen)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] [114, 115]	Ni-C <sub>Mes,1</sub> , Ni-C <sub>Mes,2</sub> Ni-N <sub>tmphen,1</sub> , Ni-N <sub>tmphen,2</sub>	1.91, 1.91 1.96, 1.98	1, 1 1, 1



**Abbildung 4-48:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) von  $[(\text{dmbpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  (obere Abbildung) und  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  (untere Abbildung), gemessen als Feststoffe an der Ni K-Kante.

Die Strukturdaten des Komplexes  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  wurden, wie bei allen anderen bromhaltigen Verbindungen, durch EXAFS-Messungen sowohl an der Ni K- als auch Br K-Kante bestimmt (siehe Tabelle 4-15). Die daraus ermittelten Abstände und Koordinationszahlen sind in guter Übereinstimmung mit den Werten der Einkristall-XRD (Tabelle 4-17). Der Abstand der C/N-Koordinationschale ist mit 1.96 Å höher als bei den Komplexen  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ ,  $[(\text{dmbpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ ,  $[(\text{bpym})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ ,  $[(\text{bpz})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und vergleichbar mit dem in  $[(\text{tmphen})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ . Wie aus den Daten der Röntgenstruktur ersichtlich, ist der Grund für den längeren Ni-C/N-Abstand in der stark asymmetrischen Koordination des  $^i\text{Pr-DAB}$ -Liganden ( $r(\text{Ni-N}_{i\text{Pr-DAB},1}) = 1.91 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ni-N}_{i\text{Pr-DAB},2}) = 2.00 \text{ \AA}$ ) an das Nickelzentralatom zu suchen. Diese Asymmetrie ist größer als bei den Liganden bpy, dmbpy, bpym und bpz, da der  $^i\text{Pr-DAB}$ -Ligand deutlich flexibler ist als die kondensierten Ringsystemen und somit eine stärkere strukturelle Verzerrung zulässt.





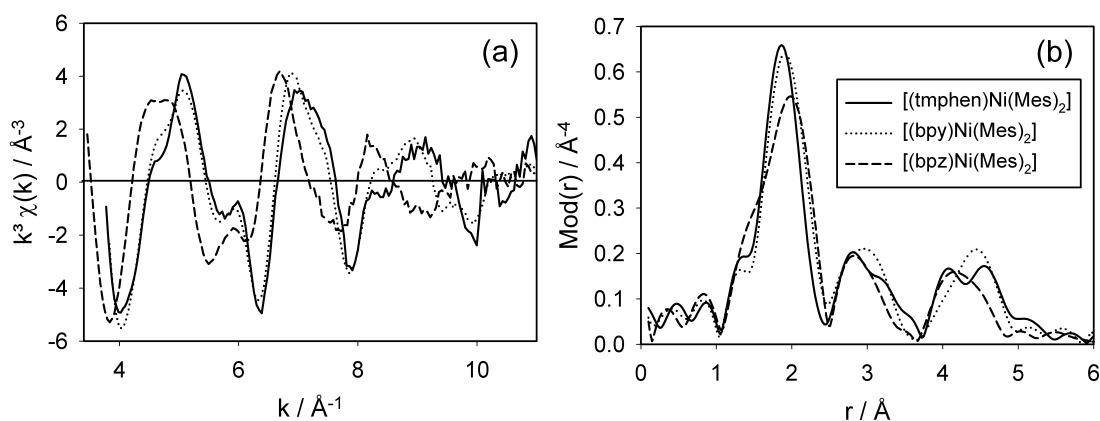
**Abbildung 4-49:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierte (b), (d) von  $[(bpym)Ni(Mes)Br]$  (obere Abbildung) und  $[(\mu-bpym)\{Ni(Mes)Br\}_2]$  (untere Abbildung), gemessen als Feststoffe an der Ni K-Kante.

Der Ni-Br-Abstand beträgt beim  $^iPr$ -DAB-Komplex 2.31 Å. Man kann somit zusammenfassend sagen, daß alle mittels EXAFS untersuchten quadratisch planaren  $[(\alpha\text{-Diimin})Ni(Mes)Br]$ -Komplexe kaum Unterschiede in ihren Ni-Br-Abständen zeigen. Erkennbare strukturelle Abweichungen zwischen den einzelnen Verbindungen ergeben sich lediglich durch den Abstand der ersten Koordinationsschale aus Kohlenstoff und Stickstoff. Dabei ist die Verlängerung des Ni-C/N-Abstandes in den Komplexen  $[(^iPr\text{-DAB})Ni(Mes)Br]$ ,  $[(tmphen)Ni(Mes)Br]$  sowie  $[(\mu-bpym)\{Ni(Mes)Br\}_2]$  auf eine Vergrößerung der Ni- $N_{\alpha\text{-Diimin}}$ -Abstände zurückzuführen ist.

**Tabelle 4-18:** Zusammenfassung der Strukturparameter von Mesityl- bzw. Dimesitylnickelkomplexen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Ni K-Kante erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
[(tmphen)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Ni-C/N	1.92	3.7	0.086	8335.0	3.80–11.90 38.7
	Ni-C	2.83	3.6	0.092	29.5	
[(terpy)Ni(Mes)]Br (Feststoff)	Ni-C/N	1.89	3.6	0.075	8335.0	3.80–14.00 29.9
	Ni-C	2.79	4.0	0.060	25.6	
[(bpy)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Ni-C/N	1.94	3.7	0.087	8335.0	3.80–11.50 32.7
	Ni-C	2.85	5.3	0.111	28.9	
[(bpz)Ni(Mes) <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Ni-C/N	2.01	4.4	0.104	8335.0	3.40–11.00 36.2
	Ni-C	2.90	4.3	0.107	21.8	

Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen an [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Mes)Br] (Tabelle 4-15), der Ausgangssubstanz aller untersuchter Bromo- $\alpha$ -diiminmesitylnickel(II)komplexen, liefern für die das Nickel umgebende Ligandenatome nahezu die gleichen Abstände, wie sie aus der Einkristallbestimmung bekannt sind (vgl. mit Tabelle 4-17). Der Ni-Br-Abstand (2.36 Å) ist im Schnitt 0.06 Å länger als in den [( $\alpha$ -Diimin)Ni(Mes)Br]-Komplexen.

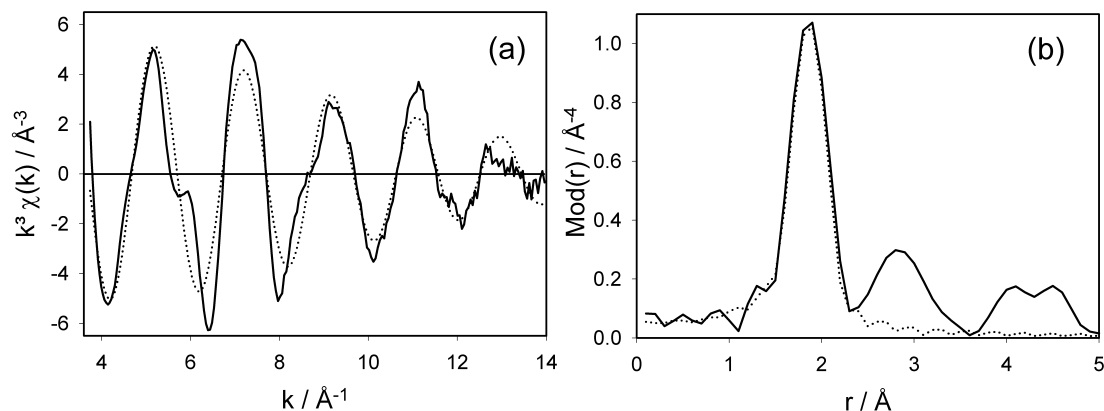


**Abbildung 4-50:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) von [(tmphen)Ni(Mes)<sub>2</sub>], [(bpy)Ni(Mes)<sub>2</sub>] und [(bpz)Ni(Mes)<sub>2</sub>], gemessen als Feststoffe an der Ni K-Kante.

Nachfolgend sollen nun die EXAFS-Untersuchungen an  $\alpha$ -Diimindimesitylnickel(II)komplexen besprochen werden. Im Unterschied zu den Bromomesitylkomplexen ist bei den Dimesitylkomplexen eine symmetrische Anlagerung der  $\alpha$ -Diimin-Liganden zu erwarten, da zwei Liganden mit gleichen sterischen und elektronischen Eigenschaften (zwei Mesityl-Liganden) an das Nickelzentralatom koordiniert sind. Die Röntgenstrukturdaten der Komplexe  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  und  $[(tmphen)Ni(Mes)_2]$  (Tabelle 4-17) bestätigen diese Annahme. Beim  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  werden z.B. nahezu identische Werte sowohl für die beiden Ni-N-Abstände des Bipyridin-Liganden ( $r(Ni-C_{Bpy,1}) = 1.97 \text{ \AA}$ ,  $r(Ni-C_{Bpy,2}) = 1.97 \text{ \AA}$ ) als auch für die beiden Ni-C-Abstände der Mesityl-Liganden ( $r(Ni-C_{Mes,1}) = 1.92 \text{ \AA}$ ,  $r(Ni-C_{Mes,2}) = 1.91 \text{ \AA}$ ) bestimmt.

Abbildung 4-50 zeigt einen Vergleich der experimentellen  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Funktionen der  $[(\alpha\text{-Diimin})Ni(Mes)_2]$ -Komplexe  $[(tmphen)Ni(Mes)_2]$ ,  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  und  $[(bpz)Ni(Mes)_2]$ , die als Feststoffe in Transmissiongeometrie an der Ni K-Kante vermessen wurden. Die Spektren aller drei Komplexe wurden mit einem Zwei-Schalen-Modell angepaßt. Das Signal eines Bromrückstreuers bei  $2.30 \text{ \AA}$  fehlt erwartungsgemäß in allen drei Substanzen. Die erste Schale im Abstandbereich  $1.9 - 2.1 \text{ \AA}$  besteht aus den  $\alpha$ -Diimin-Stickstoff- und Mesityl-Kohlenstoffatomen der Liganden, die zweite im Bereich  $2.7 - 2.9 \text{ \AA}$  aus den weiter entfernten Kohlenstoffatomen der Liganden. Der Ni-C/N-Abstand von  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  ist leicht länger als bei  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$ , wohingegen im Paar  $[(tmphen)Ni(Mes)_2]$  und  $[(tmphen)Ni(Mes)Br]$  der umgekehrte Fall beobachtet wird. Besonders große Strukturunterschiede fallen beim Vergleich von  $[(tmphen)Ni(Mes)_2]$  und  $[(bpy)Ni(Mes)_2]$  mit  $[(bpz)Ni(Mes)_2]$  auf. Hier ändert sich der Abstand der ersten Schale von  $1.92 \text{ \AA}$  (tmphen) bzw.  $1.94 \text{ \AA}$  (bpy) auf  $2.01 \text{ \AA}$  (bpz), d.h. in der Reihenfolge sinkender Basizität des Liganden [114].

Terpyridin ist ein dreizähliger Ligand. Dementsprechend wird das zentrale Nickelatom im Komplex  $[(terpy)Ni(Mes)]$  von drei Stickstoffatomen des Terpyridins und einem Kohlenstoffatom des Mesitylens umgeben. Mit einem Wert von  $1.89 \text{ \AA}$  ist der Abstand der gemischten C/N-Schale deutlich kürzer als in den anderen untersuchten Dimesityl-Verbindungen.



**Abbildung 4-51:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) von  $[(\text{terpy})\text{Ni}(\text{Mes})]\text{Br}$ , gemessen als Feststoff an der Ni K-Kante.

### Zusammenfassung

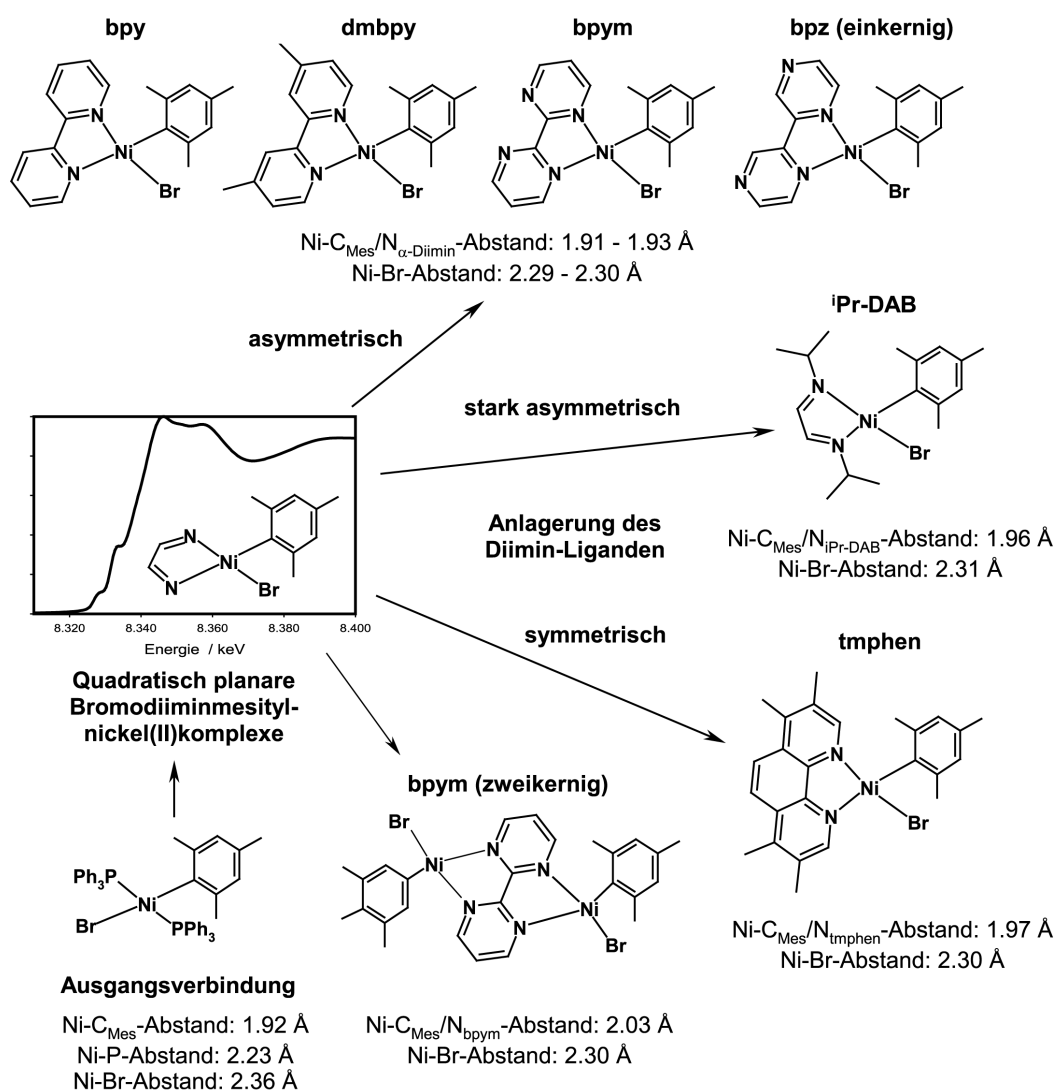
In vorangegangenen Abschnitt wurden XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten Bromo- $\alpha$ -diiminmesityl- und  $\alpha$ -Diimindimesitylnickel(II) vorgestellt. Die Auswertung der Nahkantenbereiche der Röntgenabsorptionsspektren dieser Komplexe zeigte, daß es möglich ist, die quadratisch planare Koordinationsgeometrie von Nickel(II)komplexe an den beiden Vorkantensignalen der Elektronenübergänge  $1s \rightarrow 3d$  (8333.0 eV) und  $1s \rightarrow 4p_z$  (8337.0 eV) zu identifizieren.

Die durch Anpassung der EXAFS-Funktionen der Ni K- bzw. Br K-Kante gewonnenen Strukturmodelle der Bromo- $\alpha$ -diiminmesitylnickel(II)komplexen faßt noch einmal Abbildung 4-52 zusammen.

In den untersuchten Bromomesitylkomplexen lagert sich der  $\alpha$ -Diimin-Ligand asymmetrisch an das Nickel an, d.h. die beiden Nickel-Stickstoff-Abstände  $\text{Ni-N}_{\alpha\text{-Diimin},1}$  und  $\text{Ni-N}_{\alpha\text{-Diimin},2}$  sind voneinander verschieden. Der Grund hierfür ist in den sehr unterschiedlichen Donor-Eigenschaften des Brom- (Elektronenakzeptor) und Mesityl-Liganden (Elektronendonor) zu suchen. Der  $^i\text{Pr}$ -DAB-Ligand zeigt aufgrund seines sehr flexiblen Molekülgerüsts die größte Asymmetrie aller untersuchten Komplexe. Eine Ausnahme stellt der tmphen-Ligand dar, bei dem es durch seinen hohen sterischen Anspruchs zu einer symmetrischen Anlagerung an das Zentralatom kommt. Beim zweikernigen Komplex  $[(\mu\text{-bpym})\{\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}\}_2]$  wurde eine

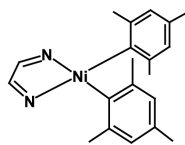
Aufweitung der Nickel-Stickstoff-Abstände des Bipyrimidin-Liganden im Vergleich zur einkernigen Verbindung beobachtet. Dies bedeutet, daß es dem Brückenliganden Bipyrimidin in der zweikernigen Verbindung nicht möglich ist, zwei Nickelatome gleich gut zu koordinieren, wie dies bei der einkernigen Verbindung beobachtet wird.

Die quadratisch planar gebauten  $\alpha$ -Diimindimesitylnickel(II)-Komplexe zeigen im Gegensatz zu den Bromomesitylkomplexen eine symmetrische Anlagerung des  $\alpha$ -Diimin-Liganden. Der Abstand der gemischten  $C_{Mes}/N_{\alpha-Diimin}$ -Schale nimmt mit abnehmender Donor-Eigenschaft (Basizität) des Liganden zu (vgl. Abbildung 4-53).



**Abbildung 4-52:** Aus den EXAFS-spektroskopischen Messungen abgeleitete Strukturmodelle der Bromo- $\alpha$ -Diiminmesitylnickel(II)-Komplexe.

Quadratisch planare  
Triiminmestyl- und Diimindimesitylnickel(II)komplexe

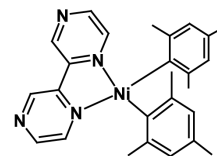
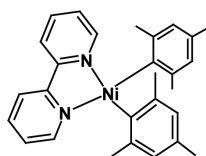
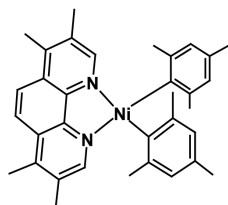


tmphen

bpy

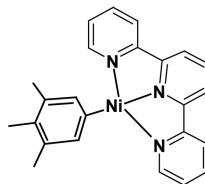
bpz

Basizität des Liganden:



Ni-C<sub>Mes</sub>/N<sub>tmphen</sub>-Abstand: 1.92 Å < Ni-C<sub>Mes</sub>/N<sub>bpy</sub>-Abstand: 1.94 Å < Ni-C<sub>Mes</sub>/N<sub>bpz</sub>-Abstand: 2.01

terpy

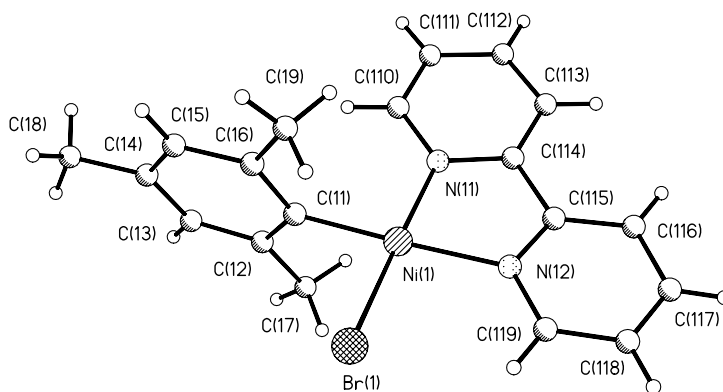


Ni-C<sub>Mes</sub>/N<sub>terpy</sub>-Abstand: 1.89 Å

**Abbildung 4-53:** Aus den EXAFS-spektroskopischen Messungen abgeleitete Strukturmodelle der Triimin- und  $\alpha$ -Diimindimesitylnickel(II)-Komplexe.

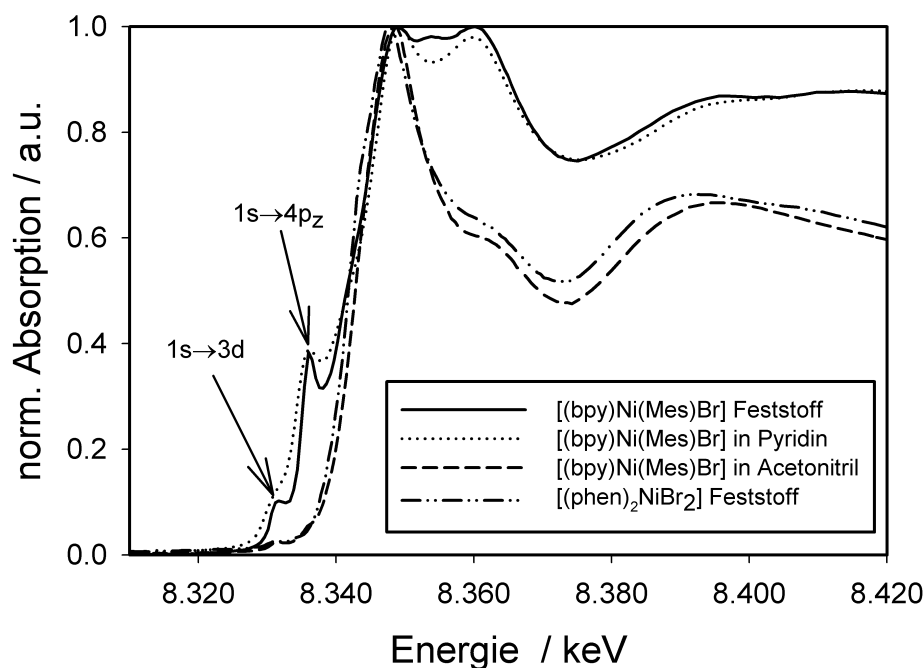
#### 4.3.4 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes [(bpy)Ni(Mes)Br]

Wie schon einleitend gesagt, ist für die Einsetzbarkeit eines  $\alpha$ -Diimin-Nickel(II)komplexes als Katalysator bei Olefin-Polymerisationen von entscheidender Bedeutung, ob die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Nickels bei der Reaktion erhalten bleibt (Abbildung 4-41). Die Bildung oktaedrischer Nickel(II)spezies durch den Austausch und die Anlagerung von in der Reaktionslösung zusätzlich anwesenden Donorliganden (wie z.B. Lösungsmittelmoleküle) würde zur sofortigen Deaktivierung des Katalysator-Moleküls führen, da sich kein Olefinmolekül mehr an solch eine Spezies anlagern könnte. Aufgrund dieser Tatsache ist es wichtig, ein genaues Kenntnis über die strukturelle Stabilität der in der Katalyse eingesetzten Nickelkomplexe zu haben.



**Abbildung 4-54:** Ansicht der Molekülstruktur von [(bpy)Ni(Mes)Br] mit vollständiger Numerierung.

Im folgenden Abschnitt werden XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes [(bpy)Ni(Mes)Br] (Abbildung 4-54) diskutiert. Für diese Untersuchungen wurde der Komplex in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, darunter mögliche Donorliganden wie z.B. Pyridin, gelöst und anschließend in Transmissionsgeometrie gemessen. Teilweise konnten Reaktionsprodukte aus den Lösungen isoliert werden. Diese Produkte wurden dann zusätzlich als Feststoffe untersucht. Zum Zwecke des Vergleichs wurden die Produkte eines möglichen Ligandenaustauschs selektiv synthetisiert (Dr. Axel Klein), deren XANES- und EXAFS-Spektren ausgewertet und die so ermittelten Strukturen denen gegenübergestellt, die in den Lösungen beobachtet wurden.



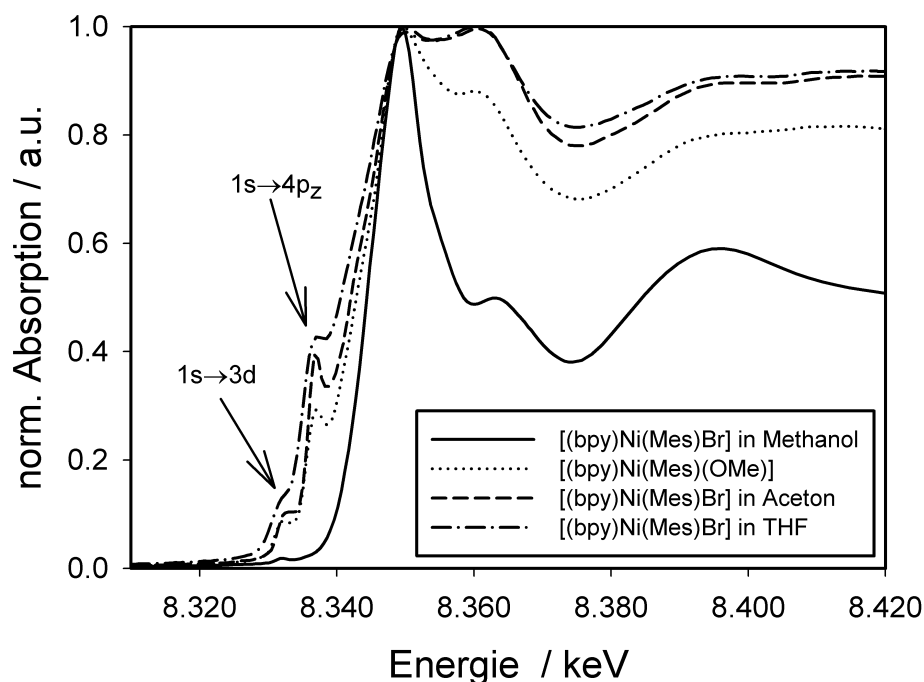
**Abbildung 4-55:** XANES-Bereiche der Ni K-Absorptionsspektren von [(bpy)Ni(Mes)Br] und (phen)NiBr<sub>2</sub>] als Feststoff sowie der Lösungen von [(bpy)Ni(Mes)Br] in Pyridin und Acetonitril.

In Abbildung 4-55 und Abbildung 4-56 sind die Nahkantenbereiche der Röntgenabsorptionsspektren (Ni K-Kante) von festem [(bpy)Ni(Mes)Br] und Lösungen dieses Komplexes in Pyridin, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und Methanol gezeigt. Das Spektrum des Bis(1,10-phenanthrolin)-bis(bromo)nickel(II) wurde als Indikator für das Vorhandensein oktaedrisch gebauter Spezies in Abbildung 4-55 mitaufgenommen. In den Spektren der Lösungen des Komplexes in Pyridin, Collidin (nicht gezeigt), Aceton und THF sind die zwei, für quadratisch planare Nickel(II)komplexe charakteristische, Vorkantensignale des 1s→3d und 1s→4p<sub>z</sub>-Elektronenübergangs klar erkennbar. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß in diesen Lösungsmitteln keine Änderung der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie des Nickels auftritt. Dies bedeutet allerdings nicht, daß es zu keinem Ligandenaustausch gekommen sein könnte. Diese Frage muß die Auswertung der EXAFS-Spektren klären.

Die Nahkantenbereiche der [(bpy)Ni(Mes)Br]-Lösungen in Acetonitril und Methanol weisen im Gegensatz zu den vorher besprochenen Lösungsmitteln nur das sehr schwache Signal des 1s→3d-Übergangs auf. Die Spektren gleichen dem des oktaedrischen Referenz-Komplex



$[(\text{phen})_2\text{NiBr}_2]$ . Diese Beobachtung ist ein deutlicher Hinweis, daß der Komplex in diesen Lösungsmittel eine strukturelle Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch planar nach oktaedrisch durchläuft. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Verwendung anderer aliphatischer Nitrile (z.B. Butyronitril) oder Alkohole sowie in einer Lösung des Komplexes in Aceton, der man destilliertes Wasser zugesetzt hat (molares Verhältnis Aceton-Wasser: 1 zu 1.23), beobachtet.



**Abbildung 4-56:** XANES-Bereich der Ni K-Absorptionsspektren von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , gelöst in Methanol, Aceton und THF, sowie von festem  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})(\text{OMe})]$ .

Die dunkelviolette Verbindung  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})(\text{OMe})]$ , deren Spektrum ebenfalls in Abbildung 4-56 zu sehen ist, wurde durch die Reaktion von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  mit Natriummethanolat in THF erhalten. Die beiden Vorkantensignale identifizieren diesen Komplex als quadratisch planar. Aus der Erhaltung der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie, auch bei Anwesenheit eines großen Überschusses an Methanolat-Anionen, sowie bei stundenlangem Rühren, kann geschlossen werden, daß für die Bildung oktaedrischer Spezies Protonen ( $\text{H}^+$ -Ionen) des Lösungsmittels notwendig sind. Diese können die Abtrennung des abschirmenden Mesityl-Liganden bewirken, so daß es nachfolgenden potentiellen Liganden leicht fällt, das Nickelzentralatom bis zur oktaedrischen Koordination abzusättigen.

**Tabelle 4-19:**  $pK_S$ -Werte, Dipolmomente, Dielektrizitätskonstanten und Onsager-Radien verschiedener organischer Lösungsmittel.

Verbindung	$pK_S$ (T = 298 K)	Dipolmoment $\mu$ / Debye	Dielektrizitäts- konstante $\epsilon$ (T = 293.2 K)	Onsager- Radius $R_c^a$ / nm
Methanol	15.32 [122]	1.70 [127]	33.0 [127]	1.70 [127]
Ethanol	16.29 90%ige Lösung in H <sub>2</sub> O, [123]	1.44 (trans) 1.68 (gauche) [127]	25.3 [127]	2.22 [127]
1-Propanol	16.78 90%ige Lösung in H <sub>2</sub> O, [123]	1.55 (trans) 1.58 (gauche) [127]	20.8 [127]	2.69 [127]
2-Propanol	17.97 90%ige Lösung in H <sub>2</sub> O, [123]	1.58 [127]	20.2 [127]	2.77 [127]
Acetonitril	28.9 in H <sub>2</sub> O, [124]	3.92 [127]	36.6 [127]	1.53 [127]
Aceton	19.2 in H <sub>2</sub> O, [125]	2.88 [127]	21.0 [127]	2.67 [127]
Mesitylen	37 [126]	< 1 [127]	2.28 [127]	24.6 [127]

<sup>a</sup> Onsager-Radius:

$$R_c = \left| \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k \cdot T} \right| = 5.605 \cdot 10^{-8} m \cdot \left| \frac{Z_1 \cdot Z_2}{\epsilon_r} \right|$$

mit KBr:  $Z_1(K^+) = 1$ ;  $Z_2(Br^-) = -1$ :  $R_c = 5.605 \cdot 10^{-8} m \cdot \frac{1}{\epsilon_r}$

Um die Reaktion zwischen [(bpy)Ni(Mes)Br] und Alkoholen genauer zu untersuchen, wurden Lösungen des Komplexes in fünf verschiedenen wasserfreien primären und sekundären Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 2-Butanol) hergestellt und unter Argon-Atmosphäre 16 Stunden lang gerührt. Anschließend wurden die Reaktionen in den angesetzten Lösungen durch das Entfernen der Lösungsmittel unterbrochen. Die zurückbleibenden Feststoffe wurden im Vakuum getrocknet und jeweils mittels XAS-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4-57 sind die Nahkantenbereiche der Ni K-Kanten Absorptionsspektren der fünf Reaktionsprodukte wiedergegeben. Das aus der methanolischen Lösung isolierte Produkt zeigt lediglich den schwachen 1s→3d-Übergang bei 8333 eV, so das

geschlußfolgert werden kann, daß sich der ursprünglich quadratisch planare Komplex vollständig in eine oktaedrisch koordinierten Nickel(II)-Spezies umgesetzt hat. In den Spektren der anderen Reaktionsprodukte kann sowohl der  $1s \rightarrow 3d$  als auch der  $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergang detektiert werden, allerdings jeweils mit deutlich schwächeren Intensitäten als beim reinen, festen  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$ . Dies deutet auf Mischungen zwischen quadratisch planaren und oktaedrischen Spezies hin.

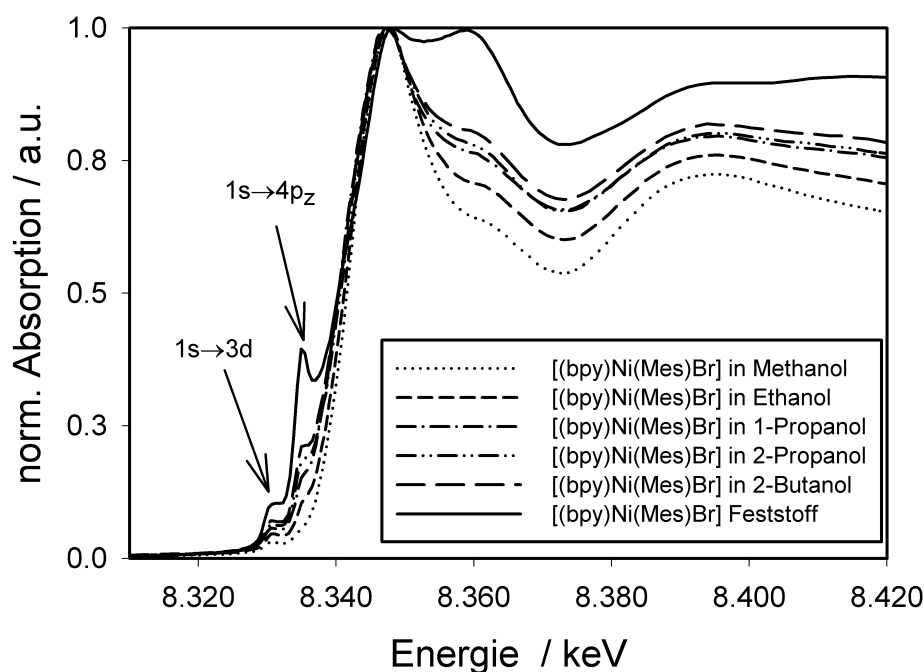
**Tabelle 4-20:** Änderung der prozentuale Anteile an quadratisch planaren und oktaedrischen Spezies in Lösungen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in verschiedenen Alkoholen nach 16 Stunden Reaktionszeit. Die prozentuale Anteile wurden durch XANES Simulationen mit dem Programm Winxas 2.3 (LC XANES Fit) ermittelt. Als XANES-Referenzen wurden die Spektren von festem  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  (100% quadratisch planare Spezies) und  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Methanol nach 16 Stunden (100% oktaedrische Spezies) verwendet (Energiebereich: 8266.0 - 8375.0 eV).

	Prozentualer Anteil Quadratisch planare Spezies [%]	Prozentualer Anteil Oktaedrische Spezies [%]
Feststoff	100.0	0.0
2-Butanol	46.7	53.3
2-Propanol	39.4	60.6
1-Propanol	31.8	68.2
Ethanol	18.2	81.8
Methanol	0.0	100.0

Das höchste  $1s \rightarrow 4p_z$ -Vorkantensignal wird im Reaktionsprodukt der 2-Butanol-Lösung beobachtet, wobei das Signal in der Reihenfolge 2-Butanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Ethanol und Methanol schwächer wird. Mit Hilfe der Programms WinXAS 2.3 ist es möglich, den Anteil an quadratisch planaren bzw. oktaedrischen Spezies in den Reaktionsprodukten quantitativ aus den XANES-Spektren zu bestimmen [31]. Dies geschieht durch die Anpassung eines theoretisch berechneten XANES-Spektrums an das jeweilig experimentell gemessene Spektrum. Das theoretische berechnete Spektrum  $Z$  ist dabei eine Linearkombination zweier Referenzspektren  $X$  und  $Y$  in der Form  $Z = a \cdot X + b \cdot Y$  unter der Nebenbedingung  $a + b = 1$ . Die Koeffizienten  $a$  und  $b$  werden so bestimmt, daß eine minimale Abweichung (Least-Square-Methode) zwischen dem simulierten und dem experimentellen Spektrum des Reaktionsproduktes erreicht wird. In unserem Fall wurden als

Referenzen die Spektren des festen Komplexes  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  (100 % quadratisch planare Spezies) und des Reaktionsproduktes der Methanol-Lösung nach 16 Stunden Rühren (100 % oktaedrische Spezies) verwendet. Die aus den XANES-Spektren der Reaktionsprodukte ermittelten prozentualen Anteile sind in Tabelle 4-20 zusammengefaßt. Nach 16 Stunden ist im 2-Butanol noch rund die Hälfte der Nickel(II)komplexe quadratisch planar, wohingegen im kürzerkettigen Ethanol nur noch etwa 20 % der Spezies quadratisch planar sind.

Tabelle 4-20 ist damit zu entnehmen, daß die Umsatz mit steigender C-Kettenlänge des Alkohols abnimmt und in primären Alkoholen höher ist als in sekundären Alkoholen. Diese Sequenz korreliert sowohl mit den Säurekonstanten ( $pK_S$ -Werten) als auch mit den Dipolmomenten und Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Alkohole, die in Tabelle 4-19 angegeben sind. Offensichtlich steigt der Reaktionsumsatz mit sinkendem  $pK_S$ -Wert, was damit erklärt werden kann, daß in stärker aciden Alkoholen mehr  $H^+$ -Ionen für die Abtrennung des Mesityl-Liganden zur Verfügung stehen. Als einen weiteren Grund für den höheren Reaktionsumsatz in Methanol kann man auch die stärkere Stabilisierung der entstehenden Ionen (vergleiche Dielektrizitätskonstanten und Onsager-Radien in Tabelle 4-19) in diesem Lösungsmittel angeben.



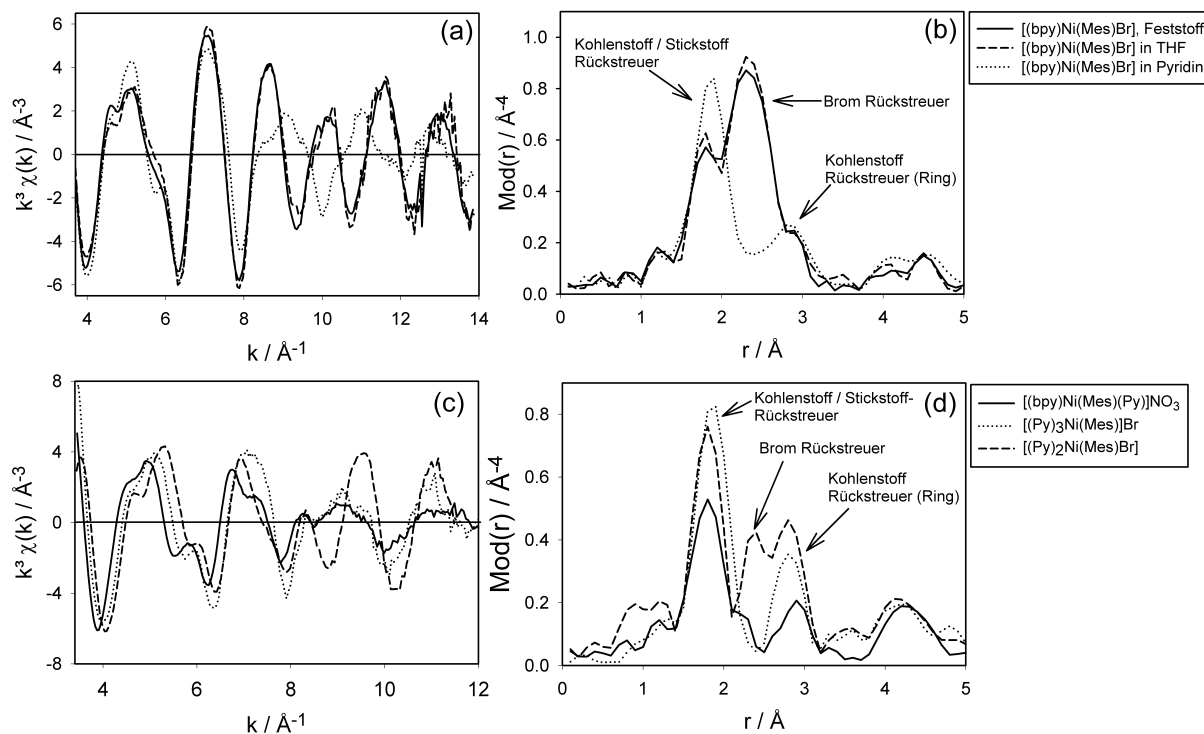
**Abbildung 4-57:** XANES-Bereich der Ni K-Absorptionsspektren von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$ , gelöst in verschiedenen primären und sekundären Alkoholen.

Als nächstes soll die Auswertung der EXAFS-Spektren besprochen werden. Wie aus dem Vergleich der EXAFS-Spektren (Ni K-Kante) des festen Komplexes [(bpy)Ni(Mes)Br] mit seiner tiefroten Lösung in THF, gezeigt in Abbildung 4-58, hervorgeht, sind nur unwesentliche Unterschiede zwischen den EXAFS-Funktionen erkennbar. Dies gilt analog auch für die nicht abgebildeten Spektren von [(bpy)Ni(Mes)Br] in Aceton und Collidin. Dementsprechend gleichen die aus den EXAFS-Spektren gewonnenen Strukturparameter der Lösungen in Aceton, THF und Collidin denen des festen Komplexes (vgl. Tabelle 4-21). In Aceton, THF und Collidin findet keine strukturelle Umwandlung des [(bpy)Ni(Mes)Br] statt. Weder wird ein Ligand (Brom, Mesitylen, Bipyridin) abgespalten, noch kommt es zu einer Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls. Die Koordinationsgeometrie um das Nickelzentrum bleibt quadratisch planar, was konsistent mit den schon vorgestellten Untersuchungen der Ni K-XANES-Bereiche ist.

Wird [(bpy)Ni(Mes)Br] in Pyridin aufgelöst, so ändert sich die Farbe des ursprünglich tiefroten Komplexes in hellgelb. Diese Farbänderung wird in den Lösungen in Aceton, THF bzw. Collidin nicht beobachtet, hier erhält man dunkelrote Flüssigkeiten. Betrachtet man das fouriertransformierte EXAFS-Spektrum der Pyridin-Lösung in Abbildung 4-58b und vergleicht es mit dem des festen Komplexes, so fällt auf, daß das Signal der Kohlenstoff/Stickstoff-Rückstreuer bei ca. 1.9 Å höher wird, das Signal des Brom-Rückstreuers bei etwas 2.3 Å hingegen völlig fehlt. Die Anpassung der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Funktion der Pyridin-Lösung bestätigt die Erhöhung der Koordinationszahl der ersten Schale von vorher 3 auf 4, wobei der Ni-C/N-Abstand mit 1.90 Å nahezu konstant bleibt. Brom-Rückstreuer tragen nicht mehr zum EXAFS-Signal bei, so daß daraus geschlossen werden muß, daß der Bromo-Ligand durch ein Pyridin-Molekül ersetzt worden ist und das Nickel(II)-Ion nun von drei Stickstoffen und einem Kohlenstoff koordiniert ist. Die Koordinationsgeometrie kann als quadratisch planar beschrieben werden, da der XANES-Bereich der Lösung die zwei typischen Vorkantensignale zeigte.

**Tabelle 4-21:** Zusammenfassung der Strukturparameter von Lösungen und isolierten festen Reaktionsprodukten von [(bpy)Ni(Mes)Br] in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Ni K-Kante erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
THF (Lösung)	Ni-C/N	1.90	2.7	0.073	8335.0	3.60–13.90 21.9
	Ni-Br	2.29	1.1	0.065	28.2	
	Ni-C	2.81	5.5	0.110		
Aceton (Lösung)	Ni-C/N	1.92	2.8	0.067	8335.0	3.70–12.00 21.9
	Ni-Br	2.31	1.1	0.059	26.6	
	Ni-C	2.84	3.9	0.077		
Collidin (Lösung)	Ni-C/N	1.90	3.2	0.095	8335.0	3.80–12.00 22.9
	Ni-Br	2.29	0.8	0.067	28.1	
	Ni-C	2.82	4.6	0.112		
Pyridin (Lösung)	Ni-C/N	1.88	3.8	0.072	8335.0	3.80–15.00 21.9
	Ni-C	2.82	5.0	0.087	28.0	
Acetonitril (Feststoff; isoliert nach 3 Std. Reaktionszeit)	Ni-N	2.06	6.1	0.077	8333.0	3.38–14.00 23.6
	Ni-C	2.24	2.7	0.091	23.5	
	Ni-C	2.84	3.5	0.110		
	Ni-Ni	3.05	2.1	0.099		
Butyronitril (Feststoff; isoliert nach 12 Std. Reaktionszeit)	Ni-N	2.08	6.4	0.063	8333.0 21.8	3.47–11.00 41.9
Methanol (Feststoff; isoliert nach 48 Std. Reaktionszeit)	Ni-O	2.06	6.4	0.071	8333.0	3.30–12.90 31.6
	Ni-C	2.95	6.2	0.071	20.7	
	Ni-Ni	3.09	3.5	0.077		
H <sub>2</sub> O/Aceton (1 : 1.23) (Feststoff; isoliert nach 12 Std. Reaktionszeit)	Ni-O	2.05	6.4	0.087	8333.0	3.56–12.49 33.9
	Ni-Ni	3.07	1.9	0.081	23.8	


**Abbildung 4-58:**

**oben:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Komplexes  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  als Feststoff, sowie als Lösung in THF,  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Pyridin, gemessen als Feststoff bzw. Lösungen an der Ni K-Kante.

**unten:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (c) sowie deren Fouriertransformierten (d) der Komplexe  $[(bpy)Ni(Mes)(Py)]NO_3$ ,  $[(Py)_2Ni(Mes)Br]$ ,  $[(Py)_3Ni(Mes)]Br$ , gemessen als Feststoffe an der Ni K-Kante.

Um festzustellen, ob auch der Bipyridin-Ligand beim Lösen durch Pyridin-Moleküle ersetzt worden ist, wurden zahlreiche Pyridin-Derivate des  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  selektiv synthetisiert und als Feststoffe EXAFS-spektroskopisch untersucht. Die ermittelten Strukturparameter dieser Verbindung sind in Tabelle 4-22 zusammen mit den Daten weiterer Referenzsubstanzen aufgelistet. Bei einem Vergleich der experimentellen EXAFS-Funktionen der Pyridin-Lösung mit denen von  $[(bpy)Ni(Mes)(py)]NO_3$  und  $[(py)_3Ni(Mes)]Br$  (Abbildung 4-58) zeigt sich, daß sich eine klare Übereinstimmung mit dem EXAFS-Spektrum von  $[(py)_3Ni(Mes)]Br$  ergibt, wohingegen sich die Lösung und der Komplex  $[(bpy)Ni(Mes)(py)]NO_3$  stark unterscheiden. Im  $[(bpy)Ni(Mes)(py)]NO_3$  ist der Bipyridin-Ligand, ähnlich wie bei den  $[(\alpha\text{-Diimin})Ni(Mes)Br]$ -Komplexen, asymmetrisch angelagert, was daran erkennbar ist, daß ein sehr weiter Ni-N-Abstand von 2.11  $\text{\AA}$  aufgefunden wird.

Dieser Abstand muß vom Bipyridin stammen, da ein Chelatbiss-Winkel von  $82 - 83^\circ$  aufrecht werden muß. Dies ist sterisch nur dadurch möglich, wenn man eine asymmetrische Koordination der beiden Biypridin-Stickstoffe an das Nickel annimmt.

Der Komplex  $[(\text{Py})_2\text{NiMesBr}]$  enthält noch den Bromo-Liganden, wohingegen das Bipyridin gegen zwei Pyridin-Moleküle ausgetauscht wurde. In dieser Verbindung beträgt der Ni-Br-Abstand  $2.40 \text{ \AA}$  und ist somit deutlich länger als im  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  ( $r = 2.29 \text{ \AA}$ ). Die Erklärung für diese Beobachtung ist die Trans-Stellung von Mesityl- und Bromo-Ligand. Die Stickstoff/Kohlenstoff-Schale hat einen Abstand von  $1.88 \text{ \AA}$  ( $N = 3.2$ ), ist also leicht kürzer als beim  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ . Die Strukturdaten von  $[(\text{py})_3\text{Ni}(\text{Mes})]\text{Br}$  und der Pyridin-Lösung sind praktisch identisch, so daß zusammenfassend gesagt werden kann, daß beim Auflösen von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in reinem Pyridin eine Austauschreaktion stattfindet, in der sowohl der Brom- als auch der Bipyridin-Ligand durch Pyridin-Moleküle ersetzt werden. Die Koordinationsgeometrie des Nickel bleibt dabei unverändert quadratisch planar. Die Stabilität des  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ -Komplexes in Collidin kann damit erklärt werden, daß Collidin durch seine Methylgruppen am Pyridinrest im Vergleich zum Pyridin sterisch deutlich anspruchsvoller ist, was im Zusammenspiel mit dem ebenfalls sehr großen Mesityl-Liganden dazu führt, daß der Komplex gegenüber einer assoziativen Substitution durch Collidin geschützt ist.

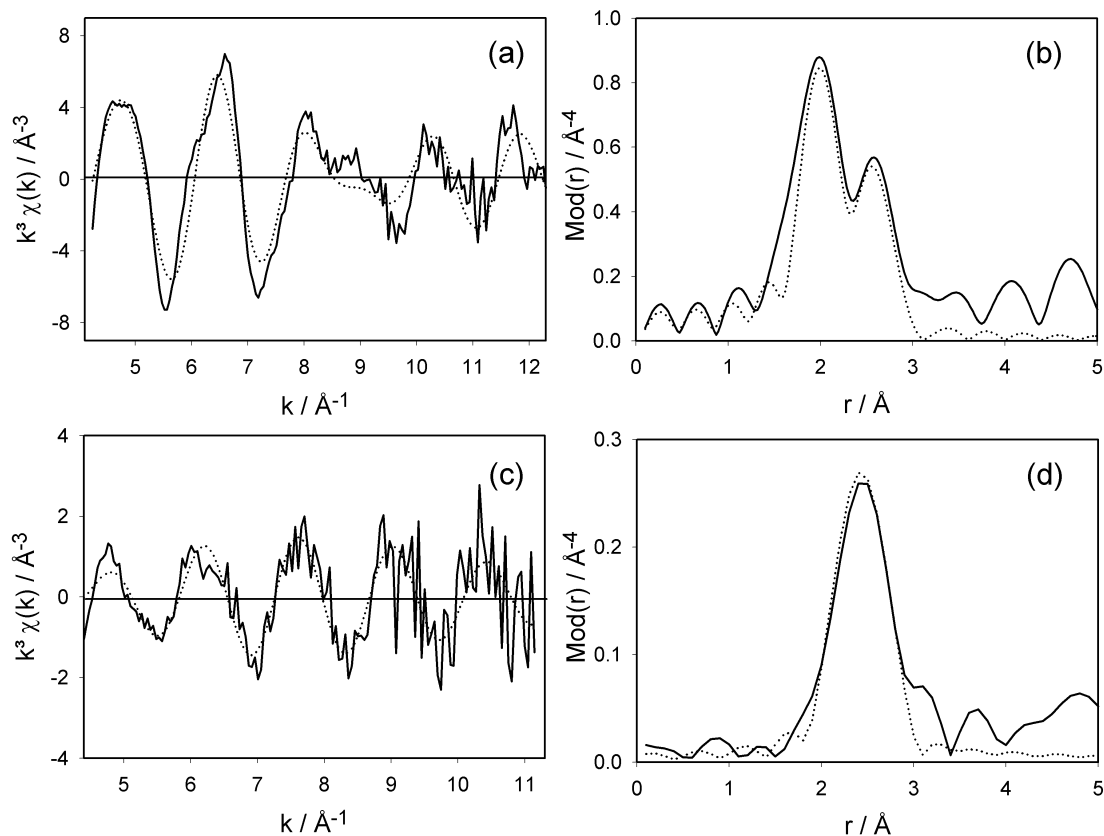
Von den Untersuchungen der XANES-Bereiche ist bekannt, daß in den Lösungen des  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ -Komplexes in Nitrilen, Alkoholen und einer Mischung Wasser-Aceton eine Änderung der Koordinationsgeometrie des Zentralatoms von quadratisch planar nach oktaedrisch stattfindet. Die Löslichkeit des Komplexes reichte in diesen Lösungsmitteln nicht aus, um XANES-Experimente in Transmission durchzuführen. Für die Auswertung der EXAFS-Funktionen trifft diese Aussage nicht zu. Die Qualität der Spektren war zu schlecht, um sie auswerten zu können. Deswegen wurden die Reaktionslösungen zur Trockene eingedampft und die Reaktionsprodukte als Feststoffe isoliert. Von diesen Feststoffen wurden EXAFS-Spektren in Transmissionsgeometrie aufgezeichnet.



**Tabelle 4-22:** Zusammenfassung der Strukturparameter von ausgewählten Referenzsubstanzen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen der Ni K- bzw. Br K-Kante erhalten.

	A-Rs	$r / \text{Å}$	$N$	$\sigma / \text{Å}$	$\Delta E_0 / \text{eV}$	$k$ -Bereich / $\text{Å}^{-1}$ Fit-Index ( $R$ )
[(bpy)NiMes(Py)]NO <sub>3</sub> (Feststoff)	Ni-C/N	1.93	3.1	0.074	8335.0	3.70–13.50 38.9
	Ni-N	2.11	1.4	0.063	27.8	
	Ni-C	2.86	4.9	0.110		
[(Py) <sub>2</sub> NiMesBr] (Feststoff)	Ni-C/N	1.88	3.2	0.075	8335.0	3.40–11.50 26.1
	Ni-Br	2.40	1.0	0.076	28.9	
	Ni-C	2.80	6.4	0.099		
	Br-Ni	2.39	1.1	0.081	13470.0 21.0	3.90–12.50 32.3
[(Py) <sub>3</sub> NiMes]Br (Feststoff)	Ni-C/N	1.90	4.2	0.072	8335.0	3.70–15.10 31.3
	Ni-C	2.82	5.0	0.087	28.0	
[(bpy)NiMes(MeO)] (Feststoff)	Ni-C/N/O	1.89	3.9	0.070	8335.0	3.70–12.00 37.6
	Ni-C	2.82	4.1	0.080	25.8	
[(Phen) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> ] (Feststoff)	Ni-N	2.05	4.5	0.068	8333.0	4.10–12.50 43.4
	Ni-Br	2.50	2.1	0.104	27.7	
	Br-Ni	2.49	0.9	0.063	13470.0 28.6	4.10–11.30 56.6
Ni(OH) <sub>2</sub> (Feststoff)	Ni-O	2.07	6.0	0.068	8333.0	3.70–13.50 37.2
	Ni-Ni	3.12	6.0	0.077	23.5	

Wie aus Tabelle 4-21 hervorgeht, kann in allen Fällen eine oktaedrische Geometrie um das Nickel von Seiten der EXAFS-Spektroskopie bestätigt werden. Die erste Koordinationsschale besitzt in oktaedrisch koordinierten Nickelkomplexen einen signifikant längeren Abstand als in quadratisch planaren Verbindungen. Als Beispiel hierfür sei der oktaedrisch koordinierte Referenzkomplex [(phen)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>] (Tabelle 4-22, Abbildung 4-59) angeführt, bei dem der Ni-N-Abstand der äquatorialen Phenanthrolin-Liganden 2.05 Å beträgt. Die axialen Bromo-Liganden sind mit einem Abstand von 2.50 Å wesentlich weiter vom Nickel entfernt als der, in der Koordinationsebene liegende, Bromo-Ligand des [(bpy)Ni(Mes)Br].



**Abbildung 4-59:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierte (b), (d) von  $[(\text{phen})_2\text{NiBr}_2]$ , gemessen als Feststoff an der Ni K- (oben) bzw. Br-K-Kante (unten).

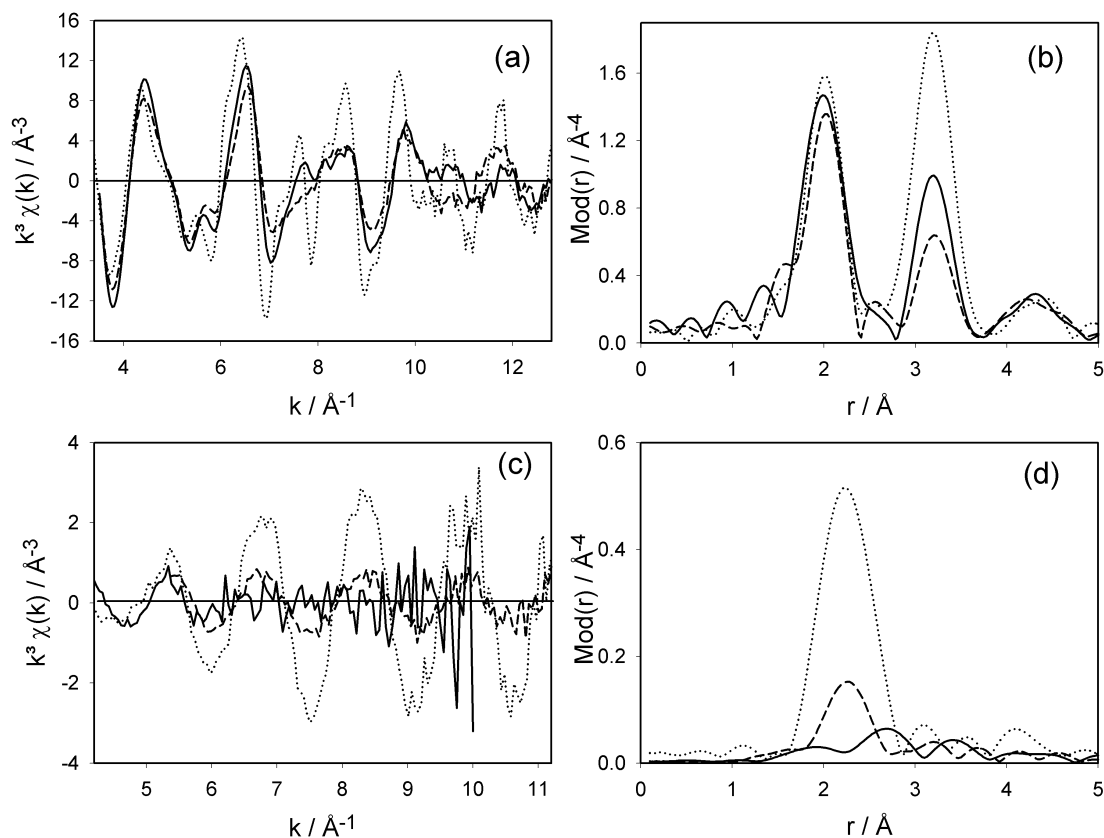
In Abbildung 4-60 sind die EXAFS-Spektren der festen Reaktionsprodukte von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Methanol nach 2 bzw. 48 Stunden Reaktionszeit, gemessen an der Nickel K- und Brom K-Kante, gezeigt. Das fouriertransformierte EXAFS-Spektrum der Br K-Kante des Produktes nach 2 Stunden Reaktionszeit (Abbildung 4-60d) weist, im Gegensatz zu dem nach 48 Stunden, ein schwaches, doch signifikantes, Signal bei ca. 2.3 Å auf. Dieses stammt von Nickelrückstreuern ( $N \approx 0.3$ ) und beweist, daß das Reaktionsprodukt nach 2 Stunden immer noch eine Mischung bromhaltiger quadratisch planarer und halogenfreier oktaedrischer Spezies ist. Die EXAFS-Funktion (Ni K-Kante) des Reaktionsproduktes nach 48 Stunden Reaktionszeit wurde unter Verwendung dreier verschiedener Koordinationsschalen angepaßt (vgl. Abbildung 4-60a). Die erste Schale, welche als starkes Signal bei 2.06 Å im fouriertransformierten Spektrum sichtbar ist, besteht aus Sauerstoffrückstreuern und beweist mit einer Koordinationszahl von 6.4 die oktaedrische Koordination des Nickels in dieser Verbindung. Das ebenfalls erstaunlich starke Signal bei

etwa 3 Å ist auf Kohlenstoff- und Nickelrückstreuer im Abstand 2.95 Å ( $N = 6.2$ ) bzw. 3.09 Å ( $N = 3.5$ ) zurückzuführen. Diese Strukturparameter passen zu einem literaturbekanntem Methanol-Nickel(II)-Komplex [128] (siehe Tabelle 4-23).

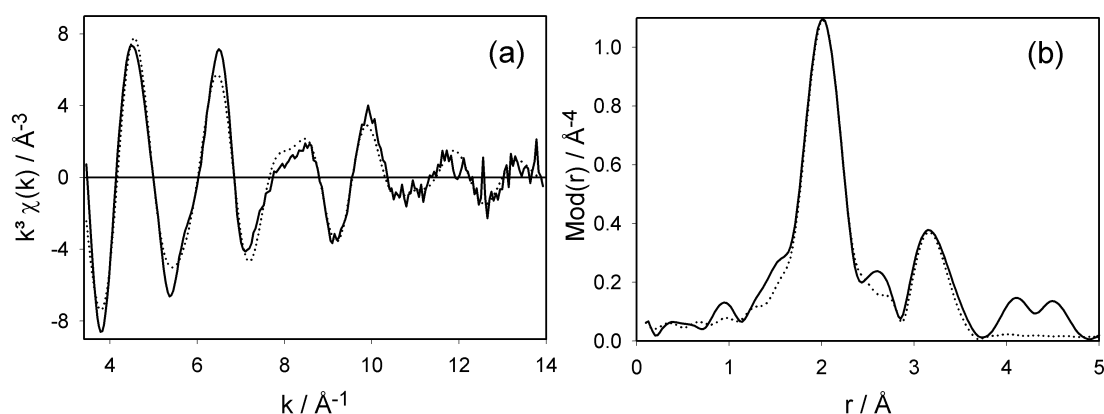
**Tabelle 4-23:** Strukturdaten von oktaedrisch gebauten Nickel(II)-Verbindungen

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$
C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> Ni <sub>4</sub> O <sub>15</sub> Methanol-Komplex Einkristall-XRD [128]	Ni-O	2.07	6
	Ni-Ni	3.09	3
[Ni(NCCH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][SbF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> Acetonitril-Komplex Einkristall-XRD [129]	Ni-N	2.08	6
	Ni-C	2.23	2
	Ni-C	2.46	4
	Ni-Ni	2.92	4
Ni(OH) <sub>2</sub> Pulverneutronenbeugung [130]	Ni-O	2.12	6
	Ni-Ni	3.13	6

Bei der ergänzend an einem [D<sub>6</sub>]-Aceton-Extrakt des Methanol-Produktes (48 Stunden Reaktionszeit) durchgeführten <sup>1</sup>H-NMR-Messung wurde die Anwesenheit von unkoordiniertem Bipyridin und Mesitylen nachgewiesen, so daß aus diese Ergebnissen gefolgert werden muß, daß in Methanol ein kompletter Austausch aller Liganden (Bromid, Bipyridin und Mesitylen) stattfindet. Um zu zeigen, daß das Nickel im Methanol-Produkt nur von Sauerstoffen umgeben ist, wurde reines Nickelhydroxid EXAFS-spektroskopisch an der Ni K-Kante vermessen. Das Spektrum wurde zum Vergleich Abbildung 4-60 hinzugefügt. Die sich aus der Auswertung ergebenden Strukturparameter sind Tabelle 4-22 zu entnehmen. Beim Vergleich des fouriertransformierten Spektrums von Ni(OH)<sub>2</sub> mit dem Methanol-Produkt fällt auf, daß die Signale der ersten Koordinationsschale sowohl von der Position als auch von der Form und Höhe fast gleich sind. Dies bedeutet, daß die Art und die Anzahl der Rückstreuer in beiden Verbindungen gleich ist. Es handelt sich in beiden Fällen um 6 Sauerstoffrückstreuer. Eine weitere Parallele kann zwischen den beiden Spektren gezogen werden, da nämlich auch im Spektrum des reinen Nickelhydroxids ein sehr intensives Signal bei ca. 3 Å auf. Auch hier sind Nickelrückstreuer die Ursache, wobei die Höhe des Signal größer ist als beim Methanol-Produkt. Dies liegt an der Koordinationszahl von 6 Nickelrückstreuern im Ni(OH)<sub>2</sub> (vgl. Tabelle 4-23).



**Abbildung 4-60:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) der isolierten Reaktionsprodukte einer Lösung des Komplexes  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Methanol nach 2 Stunden (gestrichelte Linien) und 48 Stunden (durchgezogene Linien) Reaktionszeit, gemessen an der Ni K- (obere Abbildung) bzw. Br K-Kante (untere Abbildung). In die obere Abbildung wurde als Referenz das EXAFS-Spektrum von festem  $\text{Ni(OH)}_2$  (gepunktete Linien), in die untere das EXAFS-Spektrum des Komplexes  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , mitaufgenommen.



**Abbildung 4-61:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) des isolierten Feststoffs von [(bpy)Ni(Mes)Br] in Acetonitril, gemessen an der Ni K-Kante.

Bei der Auswertung der EXAFS-Funktion des festen Produktes von [(bpy)Ni(Mes)Br] in Acetonitril nach 3 Stunden Reaktionszeit (siehe Abbildung 4-61) ergeben sich analoge Strukturparameter wie beim Methanol-Produkt, nur daß in diesem Fall die erste Koordinationssphäre um das Nickel aus Stickstoffatome, die von Acetonitril-Molekülen stammen, besteht. Der Nickel-Stickstoffabstand beträgt 2.06 Å bei einer Koordinationszahl von 6.1. Auch hier konnte der Beitrag von Nickelrückstreuern zum EXAFS-Signal festgestellt werden. Die ermittelten Koordinationszahlen und Abstände der Rückstreuer des Acetonitril-Produktes sind in guter Übereinstimmung mit dem Acetonitril-Komplex  $[\text{Ni}(\text{NCCH}_3)_6][\text{SbF}_6]_2$  [129], bei dem Acetonitril-Moleküle eine verbrückende Position zwischen den Nickel(II)-Ionen einnehmen. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte, wie im Falle des Methanols, die Abspaltung des Bipyridin- und Mesityl-Liganden vom Komplex bestätigt werden. Die Abspaltung des Mesityl-Liganden als Mesitylen scheint hierbei der entscheidende Schritt zur Bildung der oktaedrischen Spezies zu sein. Die Tatsache, daß die Abspaltung des Mesityl-Liganden auch in aliphatischen Nitrilen, wie z.B. Acetonitril, abläuft, ist bemerkenswert, da dieses Phänomen nicht alleine, wie bei Alkoholen, auf einen Protonenübertrag von einem freien Acetonitril-Molekül auf den Mesityl-Ligand zurückgeführt werden kann, da in Aceton, welches einen wesentlich kleineren  $pK_S$ -Wert (siehe Tabelle 4-19) als Acetonitril aufweist und damit formal acider ist, keine Abspaltung des Mesityl-Liganden beobachtet wird. Dies bedeutet, daß in der Acetonitril-Lösung ein  $\text{H}^+$ -Ionen-Transfer-Mechanismus angenommen werden muß, bei dem sich zunächst ein Acetonitril-Molekül an

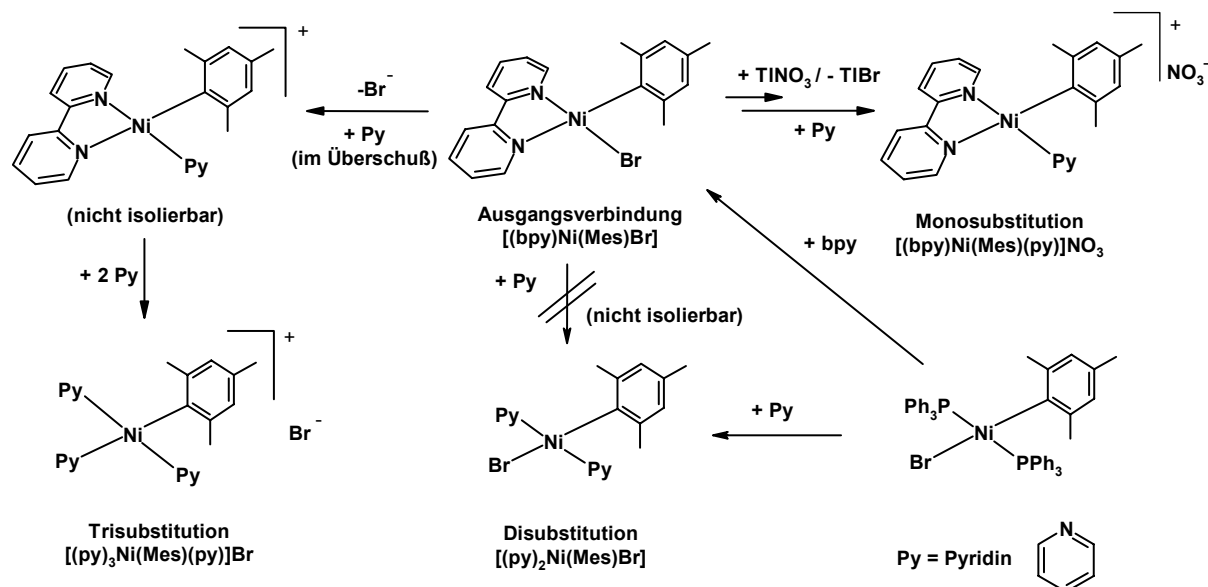
das Nickel(II)-Ion des [(bpy)Ni(Mes)Br] anlagert und danach ein H<sup>+</sup>-Ion von seiner Methylgruppe auf den Mesityl-Ligand überträgt (intramolekularer Protonentransfer). Der Mesityl-Ligand wird dann als freies Mesitylen vom Komplex abgespalten und durch ein Acetonitril-Molekül ersetzt. Durch die Abtrennung des Mesityl-Liganden ist nun „der Weg frei“ für die Bildung oktaedrischer Komplexe, indem sich axial Acetonitril-Moleküle an den quadratisch planaren Komplex anlagern. Voraussetzung für einen intramolekularen Protonentransfer ist aber, daß bei der Anlagerung des Acetonitrils an den Komplex gleichzeitig entweder der Brom- oder der Bipyridin-Ligand vom [(bpy)Ni(Mes)Br] abgespalten wird. Aus den Ergebnissen cyclovoltametrischer und UV/Vis-spektroskopischer Messungen an [(bpy)Ni(Mes)Br] ist bekannt, daß der Bromo-Ligand leichter als der Bipyridin-Ligand vom Komplex abgespalten werden kann [114,116]. Aus den UV/Vis-Spektren einer Lösung [(bpy)Ni(Mes)Br] in Acetonitril konnten die Geschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen erster Ordnung bestimmt werden. Die erste, sehr schnelle Reaktion ist der Substitution des Bromo-Liganden zuzuordnen und besitzt eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_1(\text{UV/Vis,Br}) = 0.324 \text{ s}^{-1}$  (Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 2.1$  Sekunden). Bei der zweiten Reaktion handelt es sich um die Abspaltung und den Ersatz des Bipyridin-Liganden durch zwei Acetonitril-Moleküle. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion beträgt  $k_1(\text{UV/Vis,bpy}) = 0.0041 \text{ s}^{-1}$  (Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} = 2.8$  Minuten) und ist damit deutlich langsamer als die erste Reaktion. Aus diesen Daten kann geschlossen werden, daß es sich bei dem mit EXAFS-Spektroskopie untersuchten Produkt der Acetonitril-Lösung (isoliert nach 3 Stunden Reaktionszeit) um Nickel(II)-Komplexe der Form  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{CH}_2\text{CN})]\text{Br}$  oder  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{CH}_2\text{CN})\text{Br}$  handelt, da schon nach 18-19 Minuten annähernd 100 % des Bromo- und Bipyridin-Liganden durch Acetonitril-Moleküle ersetzt worden sind. Ein analoger Mechanismus wie bei den Nitrilen könnte natürlich auch für die Alkohole angenommen werden. Dagegen spricht aber, daß im Br K-Kanten EXAFS-Spektrum des Methanol-Produktes nach 2 Stunden Reaktionszeit noch Nickel als Rückstreuer detektiert wurde. Offensichtlich verläuft die Substitution des Bromo-Liganden in Alkoholen deutlich langsamer als in Acetonitril, obwohl die Bildung der oktaedrischen Spezies schon nach ca. 2 Stunden nahezu vollständig abgelaufen ist (vgl. Abbildung 4-60b)). Der langsamere Austausch des Bromo-Liganden ist plausibel, da Alkohole schwächere Donor-Liganden sind als Nitrile (siehe Dipolmomente in Tabelle 4-19). Insgesamt deutet dies auf einen anderen Protonen-Transfermechanismus als bei den Nitrilen hin. In Alkoholen oder auch im, ist ein direkter H<sup>+</sup>-Ionen Austausch zwischen dem Mesityl-Liganden und einem

freien, unkoordiniertem Lösungsmittelmolekül (intermolekularer Protonenaustausch) wahrscheinlich.

#### **Zusammenfassung**

Im vorangegangenen Abschnitt wurden XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  vorgestellt. Es erwies sich, daß dieser Komplex, abhängig vom chemischen Milieu und etwaig zur Verfügung stehenden Donorliganden, ein sehr komplexes Austauschverhalten aufweist. Durch Beobachtung der Nahkantenbereiche der Röntgenabsorptionsspektren, speziell der Vorkantensignale der Elektronenübergänge  $1s \rightarrow 3d$  und  $1s \rightarrow 4p_z$ , konnten Rückschlüsse darüber gezogen werden, ob die ursprünglich quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Komplexes beim Auflösen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und Acidität erhalten bleibt oder nicht. Es wurde festgestellt, daß in THF, Aceton, Collidin und Pyridin quadratisch planare Nickel(II)-Spezies auftreten, wohingegen in Alkoholen, Nitrilen und Mischungen von Aceton und Wasser oktaedrischer Nickel(II)-Verbindungen gebildet werden. Die Auswertung der EXAFS-Spektren zeigte, daß in THF, Aceton und Collidin der Komplex  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  strukturell intakt bleibt, wohingegen in Pyridin, Nitrilen (Acetonitril, Butyronitril), Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol) und Wasser (Mischung Aceton/Wasser) Ligandensubstitution auftritt. Aus den röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen, unter Einbeziehung von Erkenntnissen aus der UV/Vis- und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie, sowie der Cyclovoltametrie [114, 116], kann für das Pyridin das in Abbildung 4-62 gezeigte Ligandenaustauschschema aufgestellt werden. Nach dem Auflösen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Pyridin findet zunächst eine Substitutionsreaktion statt, bei welcher der Bromo-Ligand durch ein Pyridin-Molekül ersetzt wird. In einem zweiten, langsameren Schritt wird danach auch der neutrale Bipyridin-Ligand vom Komplex abgetrennt und durch zwei Pyridin-Moleküle ersetzt, wobei der quadratisch planare Komplex  $[(py)_3Ni(Mes)]Br$  entsteht. Der monosubstituierte Komplex  $[(bpy)Ni(Mes)(py)]Br$  ist aus reinen Pyridin-Lösungen nicht isolierbar, da dafür die Substitution des Bipyridins durch das Pyridin viel zu schnell ist. Um ihn selektiv aus dem Komplex  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  herzustellen, wird bei der Synthese das Bromid mit Thalliumnitrat abgespalten und durch Pyridin, welches in äquimolarer Menge zugegeben wird, ersetzt. Der Komplex  $[(py)_2Ni(Mes)Br]$ , bei dem nur der bpy-Ligand gegen Pyridin-Moleküle ausgetauscht ist, kann nicht aus  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  gewonnen werden. Für seine Herstellung muß der Triphenylphosphan-Komplex

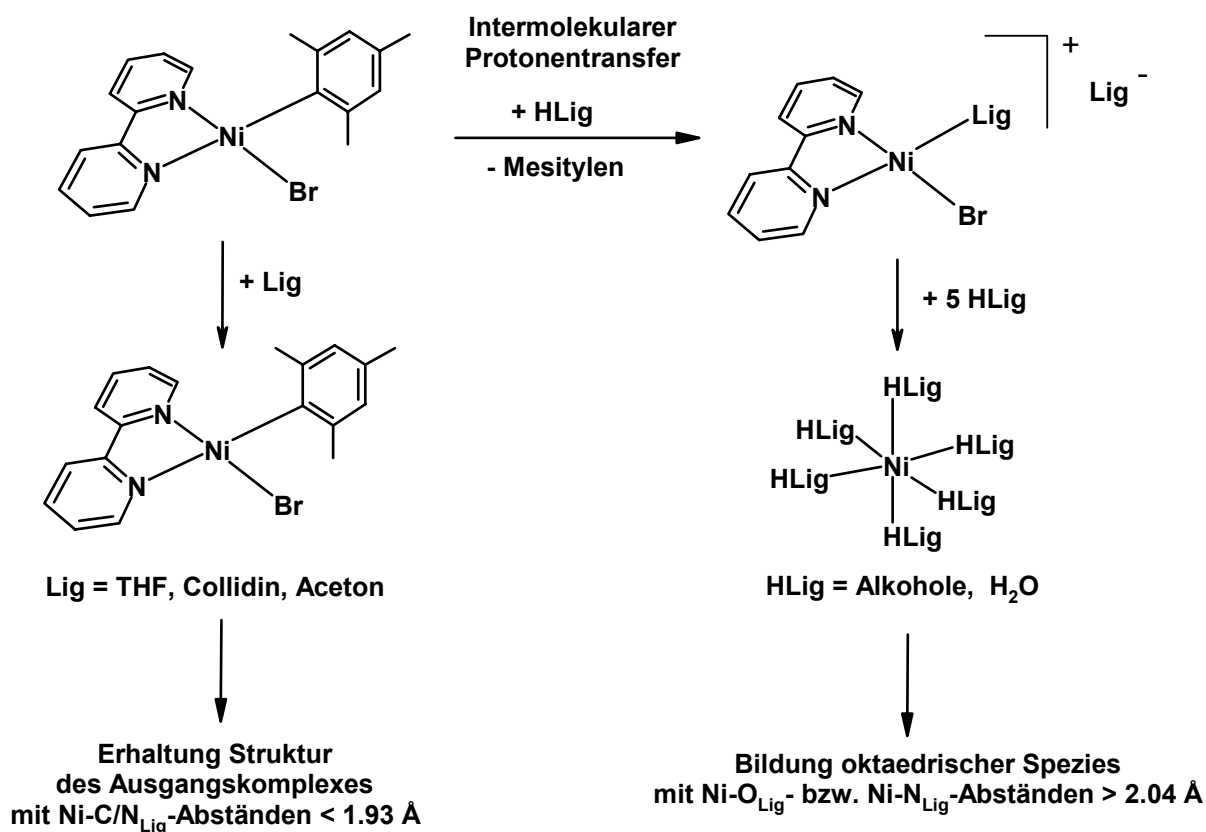
$[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  verwendet werden, bei dem der Bromo-Ligand *trans* zum Mesityl-Ligand steht.



**Abbildung 4-62:** Schematisierte Ligandenaustauschreaktionen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  mit Pyridin.

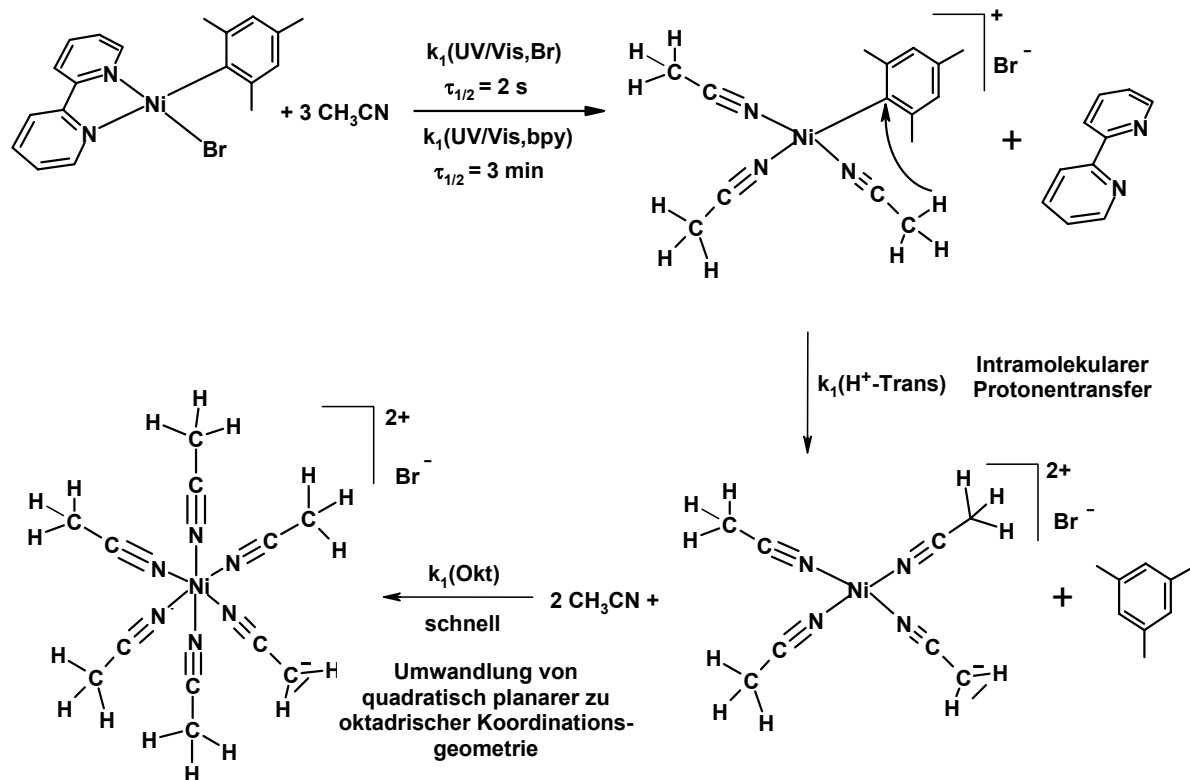
In Alkoholen, Nitrilen und wässrigen Acetonlösungen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  wurde der vollständiger Austausch aller Liganden durch Solvensmoleküle beobachtet. Bei den Reaktionsprodukten handelt es sich um oktaedrisch von Solvensmolekülen koordinierte Nickel(II)komplexe. Die Änderung der Koordinationsgeometrie des Nickels ist hierbei auf die Abspaltung des abschirmenden und sterisch anspruchsvollen Mesityl-Liganden vom ursprünglich quadratisch planaren Nickel(II)komplex zurückzuführen. In Alkoholen oder wasserhaltigen Lösungsmittelgemischen ist der entscheidende Schritt für die Substitution des Mesityl-Liganden ein intermolekularer Protonentransfer vom Lösungsmittel auf die Mesitylgruppe (vgl. Abbildung 4-63). In nachfolgenden Reaktionsschritten werden sowohl der Bromo-Ligand als auch der Bipyridin-Ligand durch Acetonitril-Moleküle ersetzt und der Komplex bis zur Oktaeder-Symmetrie mit Acetonitril abgesättigt.





**Abbildung 4-63:** Schematisierte Ligandenaustauschreaktionen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Anwesenheit von Alkoholen oder wäßrigen Lösungsmittelgemischen (Aceton/Wasser) bzw. in Lösungen von THF, Collidin und Aceton.

In Lösungen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Acetonitril wird zunächst der Bromo-Ligand als Bromid durch ein Acetonitril-Molekül aus dem Komplex verdrängt (siehe Abbildung 4-64). Diese Acetonitril-Molekül überträgt ein  $H^+$ -Ion seiner Methylgruppe in einem intramolekularen Protonentransfer auf den Mesityl-Ligand. Das entstehende Mesitylen ist nicht mehr an das Nickel gebunden und wird durch ein weiteres Acetonitril-Molekül ersetzt. Gleichzeitig wird auch der Bipyridin-Ligand durch Lösungsmittelmoleküle ersetzt und das Nickelzentrum bis zur Oktaeder-Symmetrie mit Acetonitril abgesättigt.

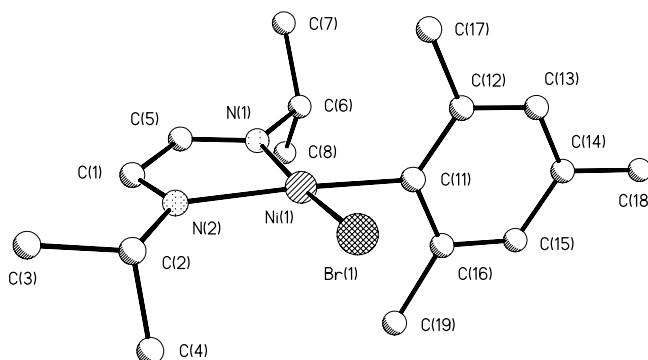


**Abbildung 4-64:** Schematisierte Ligandenaustauschreaktionen von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  in Anwesenheit von Alkoholen oder Wasser.

Die durch XANES- und EXAFS-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnissen über das Ligandenaustauschverhalten von  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  können einen wichtigen Beitrag für die spätere Einsetzbarkeit dieses Komplexes als Katalysator bei Oligomerisations- bzw. Polymerisationsreaktionen von Olefinen leisten. Die leichte Abspaltbarkeit des Bromid-Liganden gibt Anlaß zur Hoffnung, daß die vorliegende Verbindung ohne weitere Aktivierung als Katalysator verwendet werden kann. Aceton und Tetrahydrofuran scheinen gute Lösungsmittel für katalytischen Reaktionen mit  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$  zu sein, da sie sich gegenüber dem Komplex inert verhalten. Alkohole, Nitrile oder gar wasserhaltige Lösungsmittelmischungen kommen als Lösungsmittel hingegen nicht in Frage, da in ihnen ein vollständiger Ligandenaustausch auftritt. Die aus diesem Austausch resultierenden Nickel(II)komplexe sind oktaedrisch koordiniert, katalytisch inaktiv und somit natürlich unerwünscht.

### 4.3.5 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$

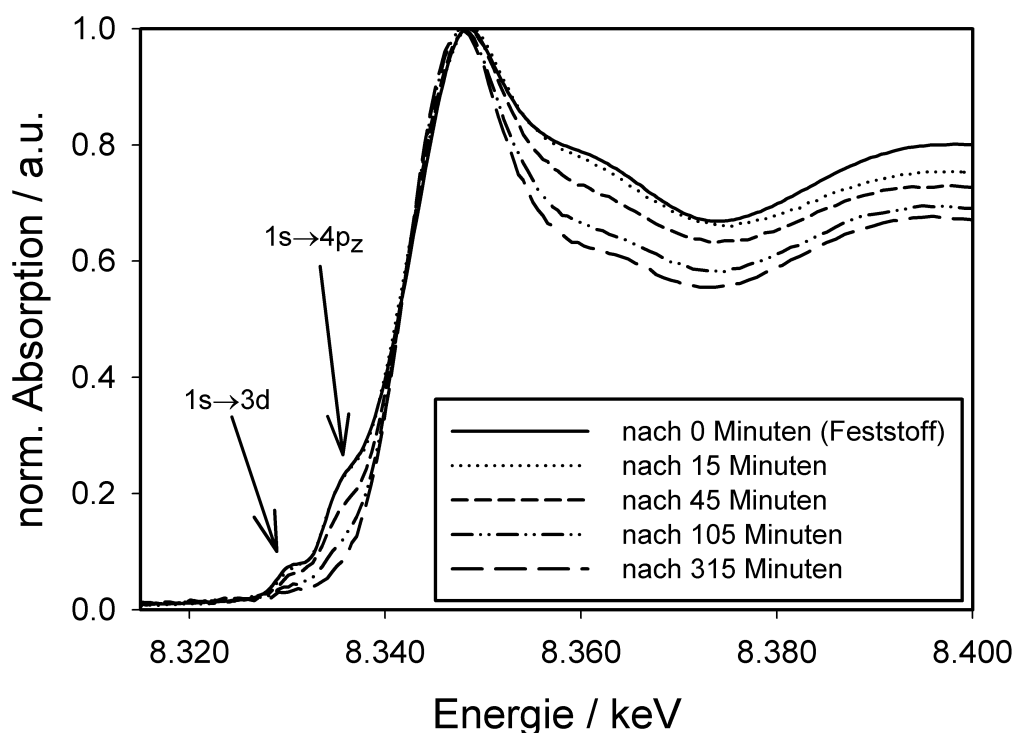
In diesem Teil der Arbeit soll die Frage geklärt werden, ob auch in anderen Bromo- $\alpha$ -diiminmesitylnickel(II)komplexen ein vollständiger Ligandenaustausch auftritt, wenn Acetonitril als Lösungsmittel anwesend ist. Zu diesem Zweck wurde eine Acetonitril-Lösung des Komplexes  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  (Abbildung 4-65) zeitaufgelöst mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Nickel K-Kante untersucht.



**Abbildung 4-65:** Ansicht der Molekülstruktur von  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  mit vollständiger Numerierung.

In Abbildung 4-66 ist die zeitliche Entwicklung des Nahkantenbereichs der Ni K-Absorptionsspektren dieser Lösung wiedergegeben. Als Referenz wurde auch der XANES-Bereich des Komplexes im festen Zustand in die Abbildung mitaufgenommen. Im Feststoff treten die schon vom Bipyridin-Komplex her bekannten und für quadratisch planare Nickel(II)komplexe typischen zwei Vorkantensignale der Elektronenübergänge  $1s \rightarrow 3d$  und  $1s \rightarrow 4p_z$  auf. Auch in den XANES-Spektren der Acetonitril-Lösung sind diese Signale zu sehen. Ihre Intensität nimmt aber im Laufe der Zeit deutlich ab. 315 Minuten nachdem der Komplex aufgelöst wurde, ist das Signal des  $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergangs völlig verschwunden. Es kann lediglich das schwache Signal des  $1s \rightarrow 3d$ -Übergangs detektiert werden. Damit ist der Beweis geführt, daß der Komplex  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril, analog wie der Komplex  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , innerhalb von ca. 5 Stunden eine vollständige Änderung seiner Koordinationsgeometrie von quadratisch planar nach oktaedrisch erfährt. Im dazwischenliegenden Zeitraum müssen Mischungen aus quadratisch planaren und

oktaedrischen Nickel(II)-Spezies angenommen werden, da beide Elektronenübergänge beobachtet wurden.



**Abbildung 4-66:** XANES-Bereiche der Ni K-Absorptionsspektren des Komplexes  $[(^1\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  als Feststoff sowie dessen Lösung in Acetonitril.

Auch in diesem Fall wurden die Anteile quantitativ durch XANES-Simulationen bestimmt. Als Referenzen dienten hierbei die Spektren des festen Komplexes  $[(^1\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  (100 % quadratisch planare Spezies) und der Lösung nach 315 Minuten Reaktionszeit (100 % oktaedrische Spezies). Die aus den experimentellen XANES-Spektren ermittelten prozentualen Anteile in Abhängigkeit der Reaktionszeit sind in Tabelle 4-24 zusammengestellt. Der zeitlichen Verlauf des prozentualen Anteils an quadratisch planaren bzw. oktaedrischen Spezies in der Lösung ist graphisch in Abbildung 4-67a gezeigt. Der Graph erinnert an einen exponentiellen Abfall (bzw. Anstieg). Trägt man den natürlichen Logarithmus des Anteils an quadratisch planaren Spezies in der Lösung gegen die Zeit auf, so bemerkt man, daß die Datenpunkte nur wenig von einer berechneten Ausgleichsgrade abweichen (vgl. Abbildung 4-67b). Dies erhärtet die Vermutung, daß die Abnahme (dementsprechend auch die Zunahme an oktaedrischen Spezies) exponentiell geschieht.

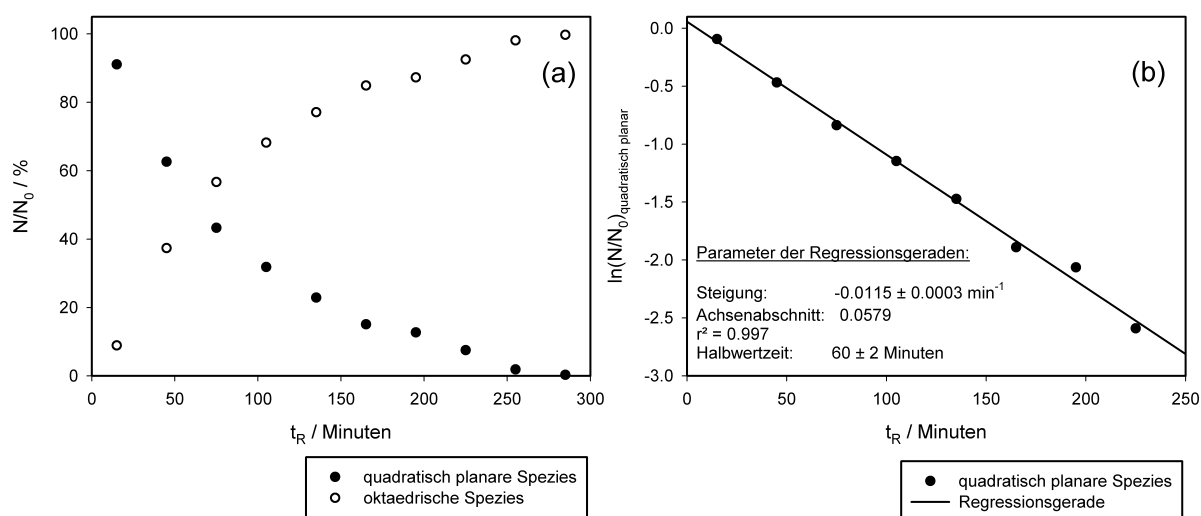
**Tabelle 4-24:** Änderung der prozentuale Anteile an quadratisch planaren und oktaedrischen Spezies in einer Lösung von  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril in Abhängigkeit der Zeit. Prozentuale Anteile wurden durch XANES Simulationen mit dem Programm Winxas 2.3 ( LC XANES Fit) ermittelt. Als XANES-Referenzen wurden die Spektren von festem  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  (100% quadratisch planare Spezies) und  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril nach 330 Minuten (100% oktaedrische Spezies) verwendet (Energiebereich: 8266.0 - 8375.0 eV).

Reaktionszeit [min]	Prozentualer Anteil Quadratisch planare Spezies [%]	Prozentualer Anteil Oktaedrische Spezies [%]
0	100.0	0.0
15	91.1	8.9
45	62.6	37.4
75	43.3	56.7
105	31.8	68.2
135	22.9	77.1
165	15.1	84.9
195	12.7	87.3
225	7.5	92.5
255	1.9	98.1
285	0.3	99.7
315	0.0	100.0

Aus der Steigung der Regressionsgeraden läßt sich sowohl die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  als und die dazugehörige Halbwertszeit  $\tau_{1/2}$  für eine Reaktion erster Ordnung berechnen. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante hat einen Wert von  $k_1 = 0.0115 (\pm 0.0003) \text{ min}^{-1}$ . Die Halbwertszeit beträgt  $60 (\pm 2)$  Minuten. Da an die Daten ein Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetz der Form  $dc/dt = -k_1 \cdot c$  angepaßt werden konnte, handelt es sich bei der Strukturumwandlung des Komplexes in Acetonitril also entweder um eine Reaktion 1. Ordnung oder Pseudo-1. Ordnung. Aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen konnten wiederum die Geschwindigkeitskonstanten der Substitutionsreaktionen des Bromo- und  $^i\text{Pr-DAB}$ -Liganden in Acetonitril bestimmt werden. Sie betragen  $k_1(\text{UV/Vis,Br}) \approx 0.3 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau_{1/2} \approx 2$  Sekunden) und  $k_1(\text{UV/Vis, } ^i\text{Pr-DAB}) = 0.0061 \text{ s}^{-1}$  ( $\tau_{1/2} = 1.9$  Minuten). Zur Zeit des ersten XANES-Datenpunkts, also nach 15 Minuten, kann dementsprechend davon ausgegangen

werden, daß sowohl der Bromo- als auch der  $^1\text{Pr}$ -DAB-Ligand quantitativ durch Acetonitril-Moleküle aus dem Komplex verdrängt worden sind.

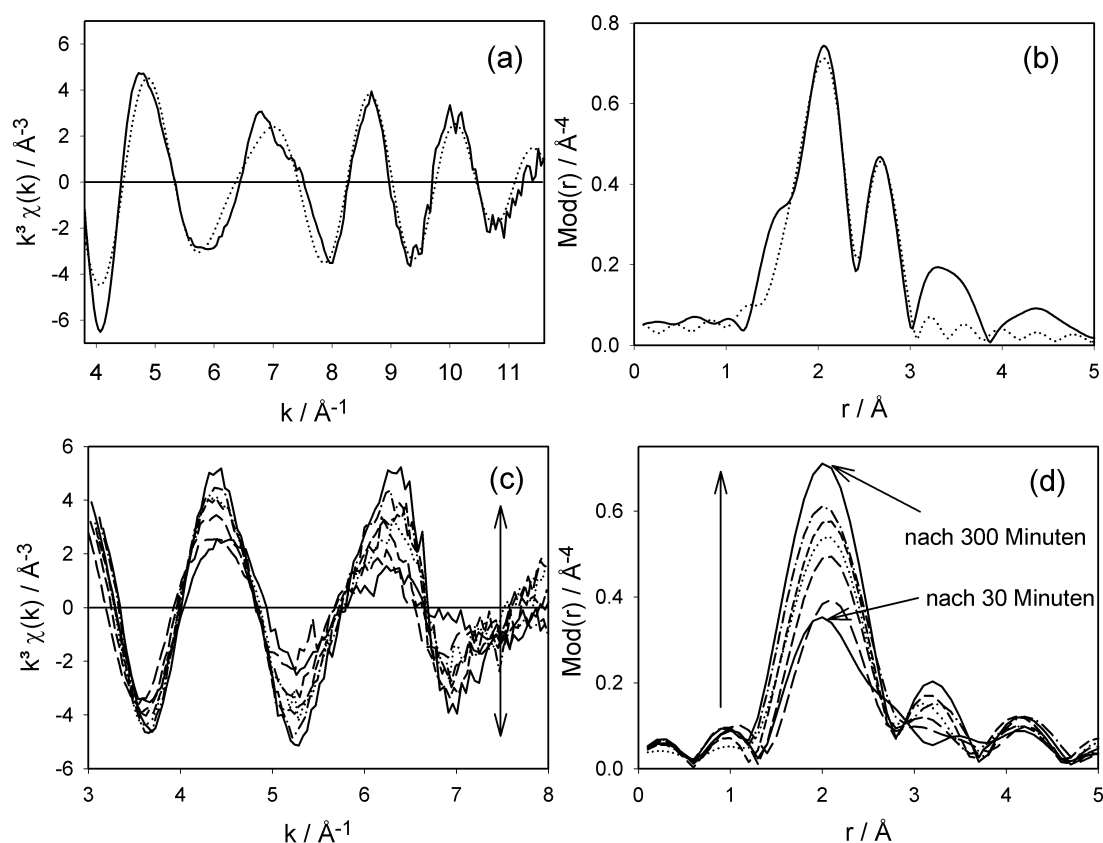
Um die Bildung oktaedrischer Spezies in Acetonitril erklären zu können, muß wieder das, schon beim  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  vorgestellte, Modell des intramolekularen Protonentransfer angenommen werden. Dieses Modell korreliert mit den ermittelten kinetischen Daten der XANES-Messungen, da beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ( $\text{H}^+$ -Ionen-Übertragung vom angelagerten Acetonitril auf den Mesityl-Liganden) nur der Komplex alleine beteiligt ist.



**Abbildung 4-67:** (a) Graphischer Verlauf der prozentualer Anteile ( $N/N_0$ ) an quadratisch planaren und oktaedrischen Spezies in einer Lösung von  $[(^1\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril in Abhängigkeit der Zeit. (b) Berechnete Regressionsgerade aus den Verlauf  $\ln(N/N_0)_{\text{quad.planar}}$  in Abhängigkeit der Zeit.

Auch die EXAFS-Messung erfolgten, parallel zur Erfassung der XANES-Daten, zeitaufgelöst. Aufgrund der geringen Löslichkeit und somit auch geringen Konzentration des Komplexes in Acetonitril weisen die EXAFS-Spektren allerdings ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis auf, was nur eine sehr eingeschränkte Auswertbarkeit der Daten zuließ. Alle  $k^3$ -gewichteten Spektren wurden mit nur einer Koordinationsschale, bestehend aus Stickstoffrückstreuern, in einem  $k$ -Bereich von  $2.8 - 8.0 \text{ \AA}^{-1}$  angepaßt (siehe Abbildung 4-68). Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind Tabelle 4-25 zu entnehmen. Der mittlere Nickel-Stickstoff-Abstand beträgt  $2.13 \text{ \AA}$  und ist damit um  $0.17 \text{ \AA}$  länger als der Abstand der Kohlenstoff/Stickstoff-Schale des festen  $[(^1\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ . Er ist ebenfalls um  $0.07 \text{ \AA}$  länger als der Ni-N-Abstand des festen Produktes von  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril. Dies

kann damit erklärt werden, daß die an das Nickel koordinierten Acetonitril-Moleküle in der flüssigen Phase eine höhere Mobilität aufweisen als im Feststoff. Die Stickstoff-Koordinationszahl steigt von 3.1 nach 30 Minuten auf 6.0 nach 330 Minuten. Dieses Ergebnis bestätigt, daß nach einer Reaktionszeit von 330 Minuten das Nickel von 6 Stickstoffrückstreuern umgeben ist und sich somit ein oktaedrischer Nickel(II)-Komplex gebildet hat.



**Abbildung 4-68:**

**oben:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) des Komplexes  $[(i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , gemessen als Feststoff an der Ni K-Kante.

**unten:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (c) sowie deren Fouriertransformierten (d) des Komplexes  $[(i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril in Abhängigkeit der Zeit, gemessen als Lösung an der Ni K-Kante.

**Tabelle 4-25:** Zusammenfassung der Strukturparameter einer Lösungen von  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril in Abhängigkeit der Zeit. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Ni K-Kante erhalten.

Reaktionszeit	A-Rs	$r / \text{Å}$	$N$	$\sigma / \text{Å}$	$E_0 / \text{eV}$ $\Delta E_0 / \text{eV}$	$k$ -Bereich / $\text{Å}^{-1}$ Fit-Index ( $R$ )
30 Minuten	Ni-N	2.11	3.1	0.097	8333.0 15.7	3.00–8.00 28.3
60 Minuten	Ni-N	2.16	3.6	0.097	8333.0 13.5	3.00–8.00 28.3
90 Minuten	Ni-N	2.15	4.4	0.097	8333.0 15.5	3.00–8.00 28.3
150 Minuten	Ni-N	2.14	4.9	0.097	8333.0 16.7	3.00–8.00 28.3
180 Minuten	Ni-N	2.14	5.1	0.097	8333.0 16.1	3.00–8.00 28.3
210 Minuten	Ni-N	2.13	5.3	0.097	8333.0 17.7	3.00–8.00 28.3
300 Minuten	Ni-N	2.14	5.7	0.097	8333.0 18.3	3.00–8.00 28.3
330 Minuten	Ni-N	2.13	6.0	0.097	8333.0 18.7	3.00–8.00 28.3

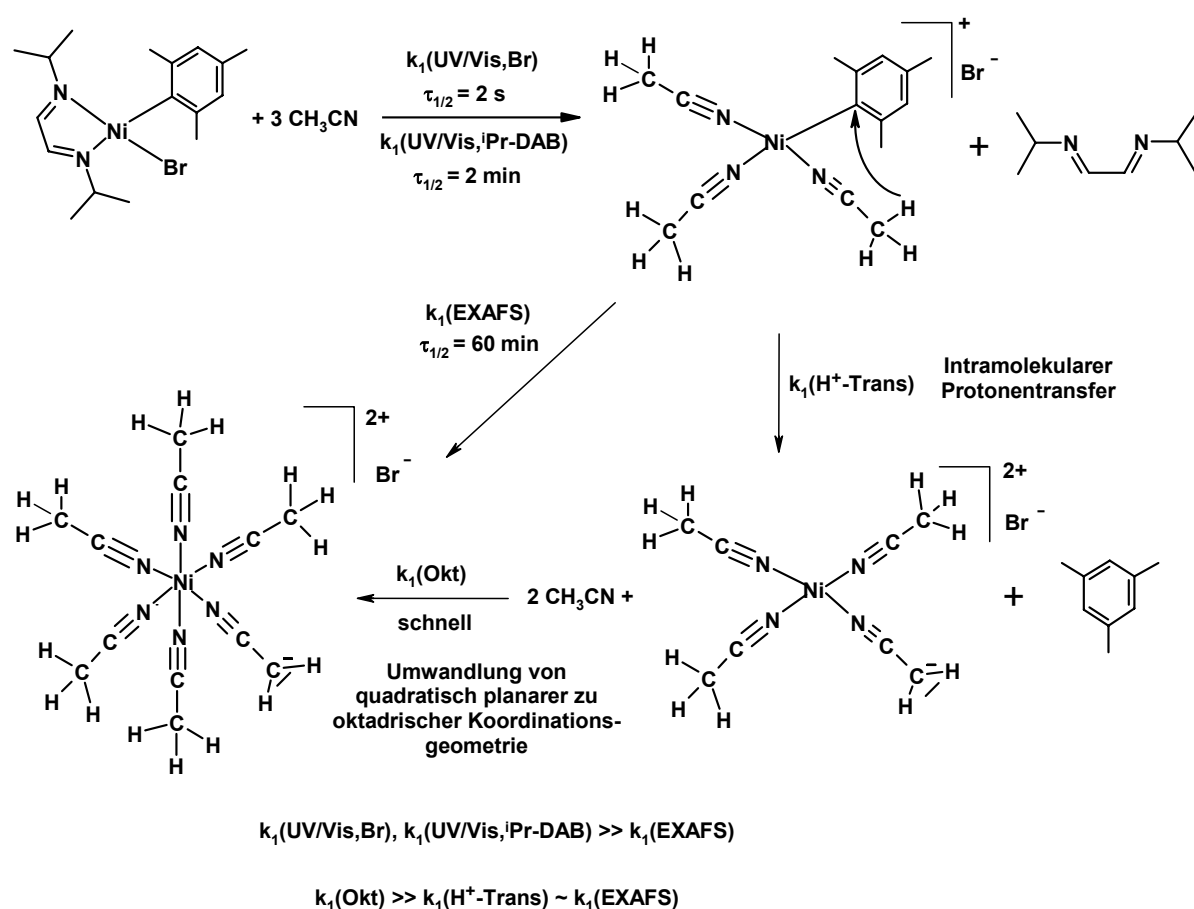
### Zusammenfassung

Die durchgeführten XANES- und EXAFS-spektroskopischen Messung an einer Lösung des Komplexes  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Acetonitril zeigten, daß sich dieser in seinem Ligandenaustauschverhalten nicht vom Komplex  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  unterscheidet. Auch hier entstehen oktaedrische Nickel(II)-Komplexe der Form  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{CH}_2\text{CN})]\text{Br}$  oder  $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6]\text{Br}$ . Der entscheidende Schritt zur Bildung solcher Spezies ist auch hier die Abspaltung und Substitution des schützenden Mesityl-Liganden durch einen intramolekularen Protonentransfer. Durch die quantitative Bestimmung der Anteile an quadratisch planaren bzw. oktaedrischen Spezies in der Lösung wurde es möglich, die strukturelle Umwandlung des Komplexes einer Reaktion erster Ordnung zuzuordnen und eine Geschwindigkeitskonstante zu berechnen. Unter Einbeziehung von Kenntnissen aus der UV/Vis-Spektroskopie kann das in Abbildung 4-69 gezeigte Reaktionsschema aufgestellt



werden. Da sich die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1(\text{UV/Vis, Br})$  und  $k_1(\text{UV/Vis, } \alpha\text{-Diimin})$  für  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  nur wenig unterscheiden, kann die für den  $^i\text{Pr-DAB}$ -Komplex ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_1(\text{EXAFS})$  der strukturellen Umwandlung quadratisch planar nach oktaedrisch auch für bpy-Komplex übernommen werden.

Dieses Beispiel zeigt, daß es unter gewissen Rahmenbedingungen möglich ist, mittels XANES-Spektroskopie kinetische Daten einer Reaktion zu gewinnen.

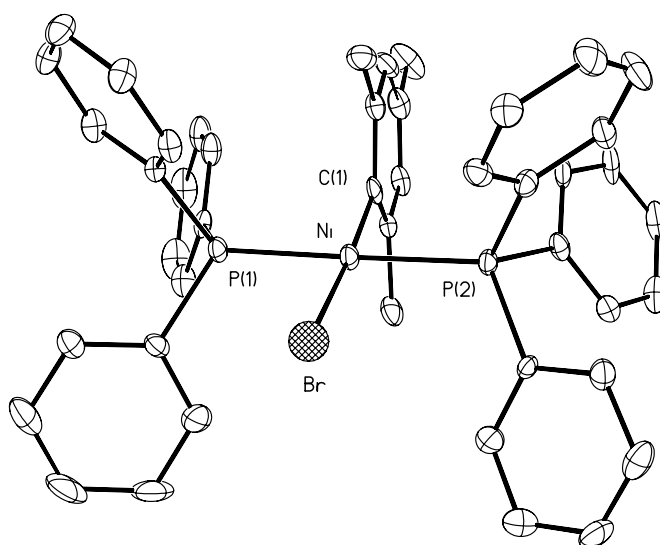


**Abbildung 4-69:** Schematisierte Ligandenaustauschreaktionen von  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  mit Acetonitril.

### 4.3.6 XANES- und EXAFS-Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten des Komplexes $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$

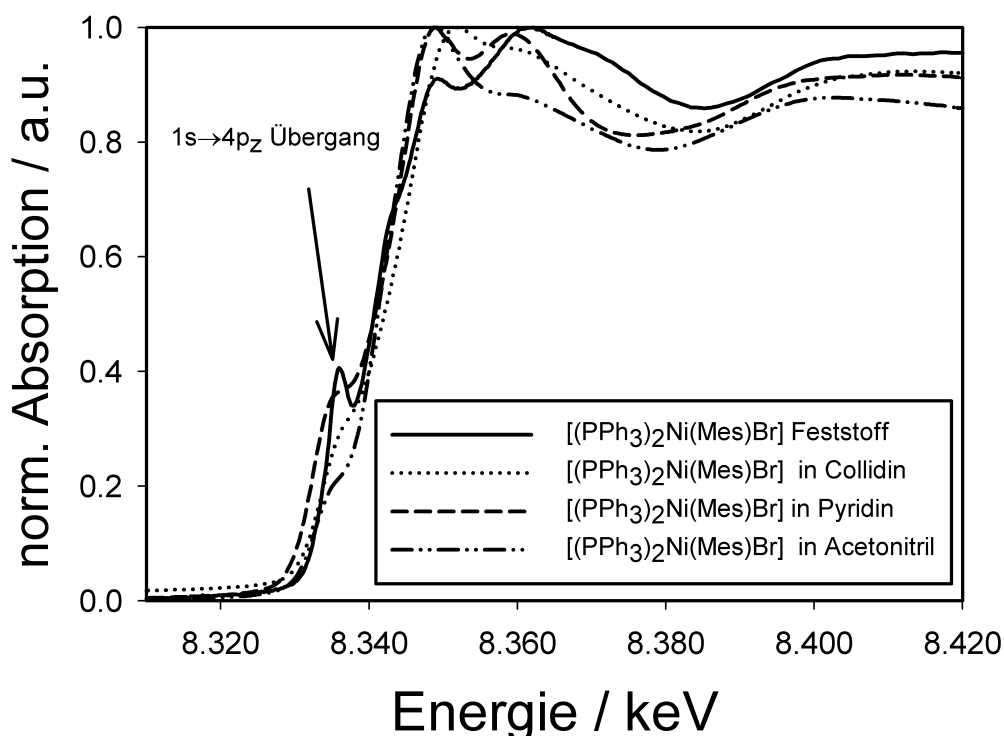
Der Komplex  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ , dessen Molekülstruktur in Abbildung 4-70 gezeigt ist, ist der Ausgangsstoff für die Synthese der in Abschnitt 4.3.3 vorgestellten Bromo- $\alpha$ -diiminmesitylnickel(II)komplexe. In diesem Komplex steht der Bromo-Ligand im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen *trans* zum Mesityl-Ligand. Der Nickel-Brom-Abstand ist im Schnitt (vgl. Tabelle 4-15) um 0.06 Å länger als in den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen, was auf eine schwächere Bindung zwischen dem Nickelzentralatom und dem Bromo-Liganden hindeutet. Aufgrund der leichten Abspaltbarkeit des Bromo-Liganden wurde dieser Komplex schon als Katalysator für die Copolymerisation von Butadien und Ethylen verwendet [112]. In diesem Abschnitt sollen XANES- und EXAFS-spektroskopische Untersuchungen zum Ligandenaustauschverhalten von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in Tetrahydrofuran (THF), Acetonitril, Pyridin und Collidin vorgestellt und mit denen der  $\alpha$ -Diimin-Komplexe  $[(\text{bpy})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  und  $[(^i\text{Pr-DAB})\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  verglichen werden.

Aufgrund der für Transmissions-EXAFS-Messungen zu geringen Löslichkeiten des Komplexes in den Lösungsmitteln wurden auch in diesem Fall die Reaktionsprodukte nach 3 Stunden Reaktionszeit als Feststoffe aus den Lösungen isoliert und danach EXAFS-spektroskopisch an der Nickel K-Kante untersucht.



**Abbildung 4-70:** Ansicht der Molekülstruktur von  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$ .

Die Nahkantenbereiche der Röntgenabsorptionsspektren von  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  sowie der Reaktionsprodukte in Collidin, Pyridin und Acetonitril sind in Abbildung 4-71 zusammengestellt. Beim reinen  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$ , aber auch bei den Reaktionsprodukten in Acetonitril, Pyridin und Collidin, fällt auf, daß zwar der  $1s \rightarrow 4p_z$ -Elektronenübergang deutlich auftritt, der  $1s \rightarrow 3d$ -Übergang hingegen kaum detektierbar ist. Auffallend ist auch, daß der  $1s \rightarrow 4p_z$ -Übergang in allen untersuchten Reaktionsprodukten erhalten bleibt. Für das Lösungsmittel Acetonitril bedeutet dies, daß sich keine oktaedrischen Spezies gebildet haben und somit kein intramolekularer Protonentransfer stattgefunden hat. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen.



**Abbildung 4-71:** XANES-Bereiche der Ni K-Absorptionsspektren des Komplexes  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  als Feststoff sowie dessen Lösung in Collidin, Pyridin und Acetonitril.

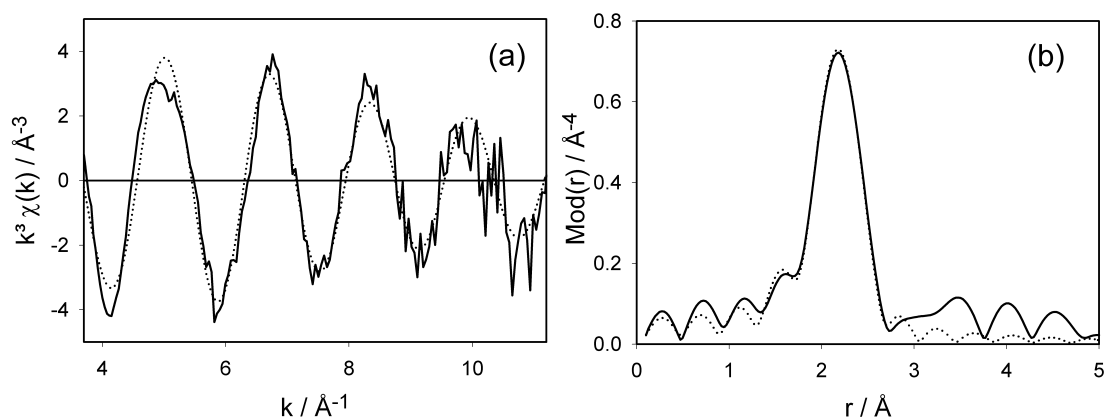
In Tabelle 4-26 sind die durch Simulation der  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Funktionen (Ni K-Kante) gewonnenen Strukturparameter der Reaktionsprodukte aufgelistet. In allen vier Produkten wurde die Substitution des Bromo-Liganden durch ein Solvensmolekül beobachtet. Das EXAFS-Spektrum des THF-Produktes ist in Abbildung 4-72 zu sehen. Es wurde mit drei Koordinationsschalen angepaßt, wobei die erste Schale den Kohlenstoff des Mesityl-Liganden, die zweite Schale den Sauerstoff eines Tetrahydrofuran-Moleküls und die dritte

Schale die zwei Phosphoratome der beiden Triphenylphosphangruppen enthält. Der Nickel-Kohlenstoff-Abstand (1.91 Å) ist hierbei deutlich kürzer als der Nickel-Sauerstoff-Abstand des schwächer koordinierten THF-Moleküls (2.07 Å). Die Substitution des Bromo-Liganden durch ein THF-Molekül mag zunächst verblüffen, da der  $\alpha$ -Diiminkomplex [(bpy)Ni(Mes)Br] in THF stabil ist. Da aber im Triphenylphosphankomplex Bromo- und Mesityl-Ligand *trans*, und nicht *cis* wie im [(bpy)Ni(Mes)Br], zueinander stehen, ist eine leichtere Abspaltung des Bromo-Liganden aufgrund des sogenannten *trans*-Effektes [131] der Mesitylgruppe zu erwarten.

**Tabelle 4-26:** Zusammenfassung der Strukturparameter von Lösungen und isolierten, festen Reaktionsprodukten von [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni(Mes)Br] in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion der Ni K-Kante erhalten.

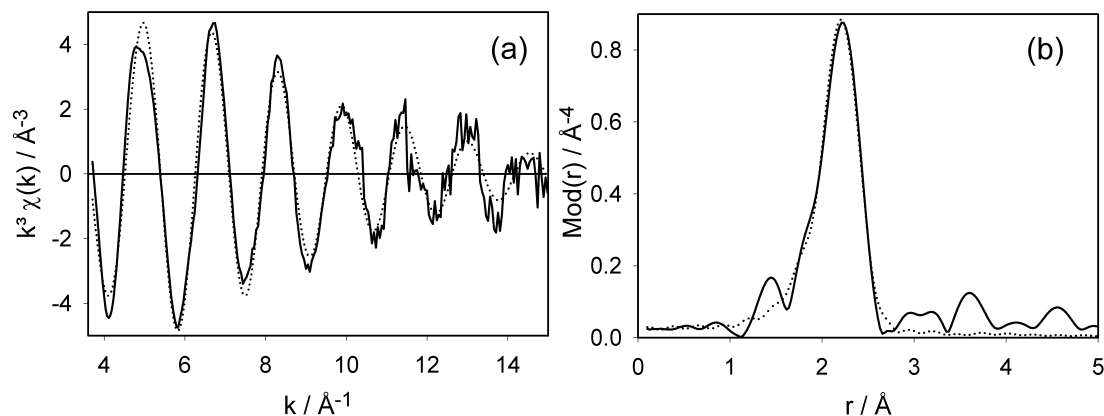
	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
THF (Lösung)	Ni-C	1.91	1.3	0.081	8335.0	3.71–11.30 29.7
	Ni-O	2.07	1.2	0.055	27.8	
	Ni-P	2.21	2.1	0.089		
Acetonitril (Lösung)	Ni-C/N	1.98	1.8	0.089	8335.0	3.60–14.97 25.6
	Ni-P	2.25	1.7	0.063	27.6	
Pyridin (Feststoff; isoliert nach 30 Min. Reaktionszeit)	Ni-C/N	1.97	3.1	0.081	8335.0	3.50–11.00 23.3
	Ni-P	2.23	0.9	0.077	24.0	
	Ni-C	2.88	6.0	0.114		
Collidin (Feststoff; isoliert nach 30 Min. Reaktionszeit)	Ni-C/N	1.91	2.0	0.050	8335.0	3.50–12.30 18.8
	Ni-P	2.22	1.7	0.081	26.0	
	Ni-C	2.80	3.7	0.089		
rein (Feststoff)	Ni-C	1.92	1.1	0.077	8335.0	3.50–13.52 22.6
	Ni-P	2.23	2.3	0.081	25.0	
	Ni-Br	2.36	1.1	0.074		
	Br-Ni	2.37	1.0	0.065	13470.0 16.0	3.90–15.00 28.3

In Acetonitril konnte ebenfalls die Abspaltung des Bromo-Liganden vom Komplex detektiert werden. Die Simulation der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion des Reaktionsproduktes in Acetonitril (Abbildung 4-73) erfolgte durch Anpassung von zwei Koordinationsschalen. Die erste Schale enthält zwei Rückstreuer, nämlich das Kohlenstoffatom des Mesityl-Liganden und das Stickstoffatom eines Acetonitril-Moleküls.



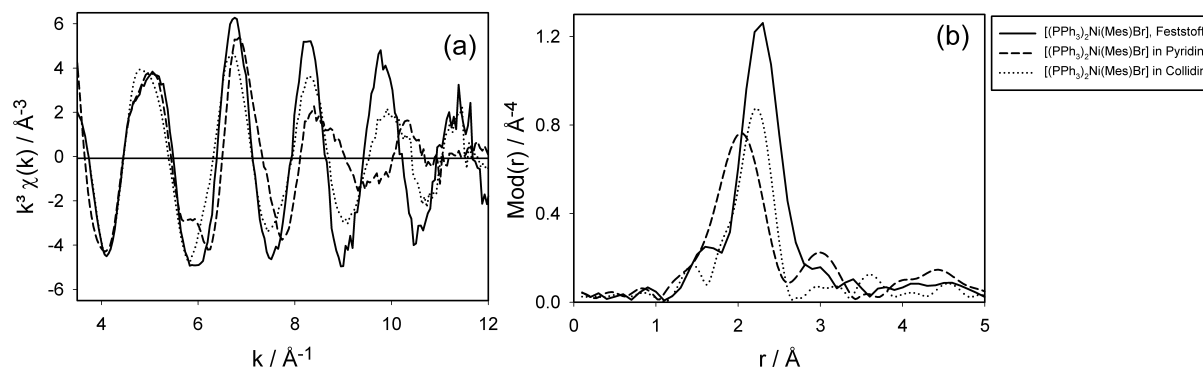
**Abbildung 4-72:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) einer Lösung des Komplexes  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Mes})\text{Br}]$  in THF, gemessen an der Ni K-Kante.

Die zweite Koordinationsschale umfaßt zwei Phosphoratome der Triphenylphosphangruppen. Der Ni-C/N-Abstand ( $1.98 \text{\AA}$ ) ist erwartungsgemäß länger als der Ni-C-Abstand der Mesityl-Gruppe im THF-Produkt ( $1.91 \text{\AA}$ ). Die Bildung oktaedrischer Spezies in Acetonitril konnte weder durch Vorkantensignale im XANES-Spektrum, noch durch die Anpassung der EXAFS-Funktion nachgewiesen werden. Dies ist folgerichtig, da ein intramolekularer Protonentransfer wie bei den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen durch die *trans*-Stellung von Acetonitril- und Mesityl-Ligand sterisch praktisch unmöglich ist.



**Abbildung 4-73:** Experimentelle (durchgezogene Linie) und theoretisch (gestrichelte Linie) berechnete  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierte (b) einer Lösung des Komplexes  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  in Acetonitril, gemessen an der Ni K-Kante.

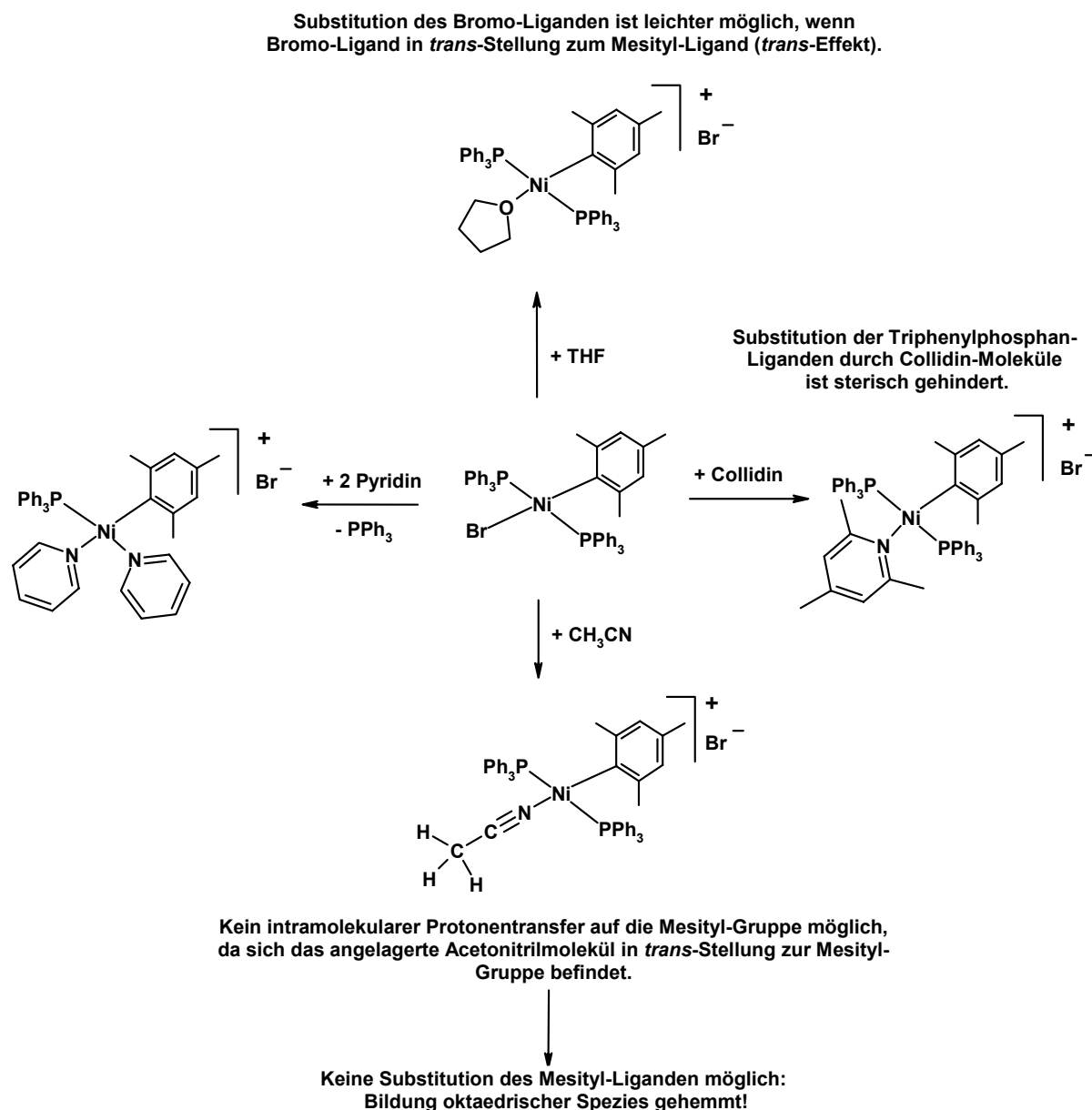
Ein Vergleich der experimentellen EXAFS-Funktionen des festen  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  mit seinen Produkten in Pyridin und Collidin ist in Abbildung 4-74 zu sehen. Es fällt auf, daß sich alle drei Funktionen voneinander unterscheiden. Dies bedeutet, daß auch in Collidin eine Liganden-Substitution auftritt. Wie Tabelle 4-26 zu entnehmen ist, wird in beiden Lösungsmitteln der Bromo-Ligand durch ein Lösungsmittelmolekül ersetzt. In Pyridin wird zusätzlich eine der beiden Triphenylphosphangruppen durch ein Pyridin-Molekül ersetzt (P-Koordinationszahl: 0.9). Der Ni-C/N-Abstand im Collidin-Produkt ist mit 1.91  $\text{\AA}$  kürzer als der Abstand der Stickstoff/Kohlenstoff-Schale im Acetonitril-Produkt, was damit erklärt werden kann, daß Collidin ein wesentlich besserer  $\sigma$ -Donor-Ligand ist als das Acetonitril. Der Grund, weshalb in Collidin keine Substitution der Triphenylphosphan-Liganden auftritt, muß wahrscheinlich im Raumbedarf des 2,4,6-Trimethylpyridin (Collidin) gesucht werden. Bei Substitution einer Phosphangruppe würde das Collidin *cis* zum ebenfalls sterisch sehr anspruchsvollen Mesityl-Liganden stehen, die sterische Hinderung unterbindet also anscheinend diese Reaktion.



**Abbildung 4-74:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) des Komplexes  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  und der isolierten Reaktionsprodukte des Komplexes aus Lösungen in Pyridin und Collidin, gemessen als Feststoffe an der Ni K-Kante.

### Zusammenfassung

Die XANES- und EXAFS-Untersuchungen am  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  zeigten, daß auch dieser Komplex ein ausgeprägtes Ligandenaustauschverhalten aufweist. Der Bromo-Ligand ist in diesem Komplex durch seine *trans*-Stellung zum Mesityl-Ligand eine bessere Abgangsgruppe als in den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen. Dies ist daran zu erkennen, daß nun sowohl in THF und Collidin Substitution des Bromo-Liganden auftritt. Ein Schema über die mit EXAFS-Spektroskopie beobachteten Substitutionsreaktionen zeigt Abbildung 4-75. Die Erkenntnis, daß in Acetonitril-Lösungen des Komplexes  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  keine oktaedrischen Spezies gebildet werden, unterstützt die Theorie des intramolekularen Protonentransfers, welche in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt wurde. Beim Austausch des Bromo-Ligand durch ein Acetonitril-Molekül entsteht ein Produkt, bei dem Acetonitril und Mesityl-Ligand *trans* zueinander stehen. Bei dieser Molekülgeometrie ist es räumlich nicht möglich, ein  $H^+$ -Ion der Methylgruppe des Acetonitrils auf den Mesityl-Ligand zu übertragen.



**Abbildung 4-75:** Schematisierte Ligandenaustauschreaktionen von  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$ .

Die einfache Abtrennbarkeit des Bromo-Liganden machen diesen Komplex für katalytische Reaktionen sehr interessant. Im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen können Reaktionen, bei denen die quadratisch planare Koordinationsgeometrie des Nickels erhalten bleiben muß, auch in Acetonitril durchgeführt werden.



### 4.3.7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden röntgenabsorptionsspektroskopische Strukturuntersuchungen an quadratisch planaren  $\alpha$ -Diimin- und Triphenylphosphanmesitylnickel(II)komplexen vorgestellt. Die XANES- und EXAFS-Spektroskopie wurde zur Untersuchung des Ligandenaustauschverhalten der Komplexe  $[(bpy)Ni(Mes)Br]$ ,  $[(iPr-DAB)Ni(Mes)Br]$  und  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  in Lösung eingesetzt. Die ausgewählten Systeme enthielten einen Bromo-Liganden als Austrittsgruppe und einen starken Mesityl-Donor-Liganden als abschirmende Gruppe. In den  $\alpha$ -Diimin-Komplexen stehen diese beiden Gruppen in *cis*-Stellung zueinander, im Triphenylphosphan-Komplex hingegen in *trans*-Stellung. In den Lösungen wurden, abhängig von der Polarität und Acidität des Lösungsmittels, Strukturänderungen der Komplexe durch den Austausch und die Neuanlagerung von Liganden beobachtet. In einigen Fällen waren die Komplexe in Lösung stabil, in manchen Lösungsmitteln wurden einzelne Liganden unter Erhaltung der quadratisch planaren Koordinationsgeometrie ausgetauscht. In anderen Lösungsmitteln trat wiederum eine vollständige Substitution durch Lösungsmittelmoleküle auf, die schließlich zur Bildung oktaedrischer Spezies führte.

Durch die Abspaltung des Bromo-Liganden vom Komplex  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  in Lösungen, in denen das Lösungsmittelschwache Donor-Ligand-Eigenschaften hat (z.B. THF oder Aceton), konnte gezeigt werden, daß der Austausch des Bromo-Liganden stark beschleunigt wird, wenn dieser *trans* zum starken Donor-Ligand Mesityl steht. Die  $\alpha$ -Diimin-Komplexe sind stabil in THF und Aceton, in Pyridin werden hingegen alle Liganden bis auf den Mesityl-Liganden gegen Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht. In protischen Lösungsmitteln, wie Alkoholen oder wäßrigen Lösungsmittelgemischen, wird die schützende Mesitylgruppe durch einen intermolekularen  $H^+$ -Ionen-Transfer vom Komplex abgetrennt und eine oktaedrisch-koordinierte Spezies gebildet. Die Änderung der Koordinationsgeometrie von quadratisch planar nach oktaedrisch konnte durch die Beobachtung der Vorkanten-Signale in den XANES-Spektren der Lösungen nachgewiesen werden. Da die Bildung oktaedrischer Nickel(II)-Spezies einhergeht mit dem Verlust an katalytischer Aktivität, kann aus diesem Ergebnis geschlossen werden, daß ein erfolgreich arbeitendes Katalysatorsystem einen stabilen Schutzliganden aufweisen muß.

Besonders interessant war die Beobachtung, daß in aliphatischen Nitril-Lösungen der  $\alpha$ -Diimin-Komplexe ebenfalls die Entstehung oktaedrischer Verbindungen detektiert wurde, wohingegen der Komplex  $[(PPh_3)_2Ni(Mes)Br]$  nur einen Austausch seines Bromo-Liganden zeigte. Mittels zeitaufgelöster XANES- und EXAFS-Messungen und unter Einbeziehung von Daten aus der  $^1H$ -NMR- und UV/Vis-Spektroskopie konnte für diese Gruppe von Lösungsmittel das Modell eines intramolekularen Protonentransfers aufgestellt werden. Bei dieser intramolekularen Transferreaktion überträgt ein an den  $\alpha$ -Diimin-Komplex angelagertes Nitrilmolekül ein Proton auf den Mesityl-Liganden, wobei dieser abgespalten wird. Durch den Einsatz geeigneter Software (Winxas 2.3) wurde es möglich, aus den zeitabhängig durchgeführten XANES-Messungen kinetische Daten für die Strukturumwandlungsreaktion in Nitrilen zu gewinnen. Die Bildung oktaedrischer Spezies aus quadratisch planaren Vorläufer-Molekülen konnte einem Mechanismus 1. Ordnung zugeordnet werden.

Die in dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse über die Stabilität und das Ligandenaustauschverhalten von quadratisch planaren Nickel(II)komplexen können einen wichtigen Beitrag für die erfolgreiche Weiterentwicklung von Nickel(II)-Katalysatorsysteme leisten.

# **Kapitel 5 Strukturuntersuchungen an nanostrukturierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien**

## **5.1 Einleitung und Motivation**

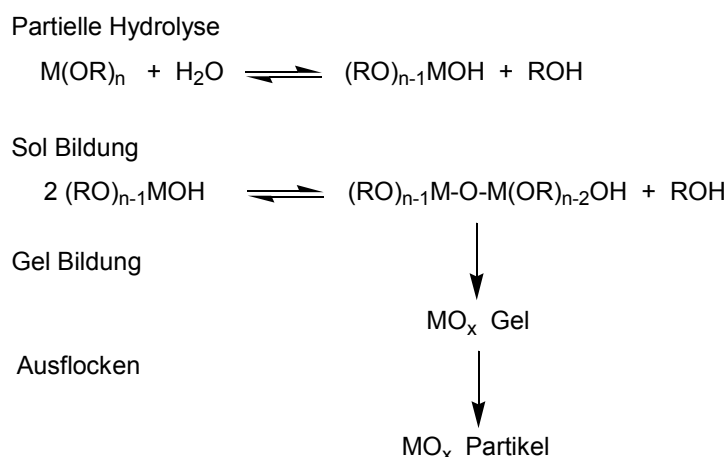
Das Interesse an der Herstellung von makromolekularen anorganisch-organischen Hybridmaterialien, insbesondere von Nanokompositen, hat in den letzten Jahren eine enorme Steigerung erfahren [132]. Der große Vorteil solcher Hybridmaterialien ist die Verknüpfung der Eigenschaften von langkettigen, organischen Polymeren (Flexibilität, einfache Weiterverarbeitungsmöglichkeit) mit denen anorganischer Materialien (thermische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit, optische und magnetische Eigenschaften) [133]. Die starken Unterschiede in der Chemie und den Eigenschaften waren es dann auch, die eine Verbindung beider Stoffklassen bis in die jüngste Zeit verhindert haben. Die ersten Synthesen stammen aus dem Jahre 1991 und wurden von Brennan und Wilkes publiziert [134]. Bei anorganisch-organischen Hybridmaterialien unterscheidet man zwei Kategorien, nämlich solche bei denen die organischen und anorganischen Bestandteile durch schwache Bindungskräfte, wie z.B. van-der-Waals-Wechselwirkungen, zusammengehalten werden (Klasse 1) und solche bei denen die Bestandteile durch starke kovalente bzw. ionisch-kovalente Bindungen (Klasse 2) verbunden sind [132a]. Beispiele für beide Klassen sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Äußerst problematisch bei der konventionellen Synthese von Hybridmaterialien der Klasse 1 ist die mögliche Phasentrennung der anorganischen und organischen Komponenten. Ein anderes Problem sind die hohen Herstellungs- und Bearbeitungstemperaturen, die häufig zur Zersetzung der beteiligten organischen Polymere und somit zur Zerstörung des Hybridmaterials führen. Ebenfalls muß man bei Hybridmaterialien der Klasse 1 große Kompromisse in den Materialeigenschaften in Kauf nehmen. So verlieren solche Hybridpolymere zum Teil ihrer Transparenz und können spröde oder gar brüchig werden.

**Tabelle 5-1:** Beispiele für Hybridmaterialien bei denen (a) schwache Bindungen (Klasse 1) und (b) starke Bindungen (Klasse 2) zwischen den organischen und anorganischen Komponenten bestehen.

Klasse 1	Klasse 2
organische Farbstoffe in anorganischen Netzwerken	Hybridmaterialien, basieren auf polyfunktionellen Metallprecursoren (z.B. Polyoxometallate)
organische Monomere, eingelagert und polymerisiert in porösen anorganischen Netzwerken	Hybridmaterialien, basieren auf mit Alkoxysilanen funktionalisierten organischen Polymeren
anorganische Partikel, eingelagert in organische Polymeren	Hybridmaterialien, basieren auf einer sequentiellen Synthese des organischen und anorganischen Netzwerks
in-situ hergestellte anorganische Partikel, eingelagert in organische Polymere	Hybridmaterialien, basieren auf Übergangsmetallnetzwerken

Augrund dieser Tatsache wurde nach neuen Möglichkeiten gesucht, um anorganisch-organische Hybridmaterialien einerseits unter milderer Reaktionsbedingungen herstellen zu können und andererseits die Phasentrennung der anorganischen und organischen Bestandteile zu verhindern. Einen neuen Syntheseweg und somit einen Zugang zu Hybridmaterialien der Klasse 2 fand man in der Verwendung des sogenannten Sol-Gel-Prozesses (siehe Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1:** Elementare Schritte im Sol-Gel-Prozess mit Metall-Alkoxiden

Im Sol-Gel-Prozeß werden als Ausgangsstoffe Metallalkoxide der allgemeinen Formel  $M(OR)_n$  eingesetzt. Hierbei kann M ein Metall oder ein Übergangsmetall sein, es ist aber auch möglich Alkoxide des Siliziums oder des Bors einzusetzen. Die Alkoxide werden in Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zunehmend vernetzt, wobei das flüssige Sol in das feste Gel übergeht. Im Fall der Herstellung von Hybridmaterialien der Klasse 2 verwendet man bifunktionelle Alkoxide des Typs  $(RO)_nM-X-A$ , wobei A eine polymerisierbare organische Gruppe, M das Metallatom und X ein Spacereinheit darstellt. Durch die Polykondensation der Alkoxideinheiten untereinander und der gleichzeitigen Polymerisation der organischen A-Gruppen entsteht daraus das Hybridpolymer. Die Alkoxide von Übergangsmetalle, wie z.B. Zirkonium, Hafnium oder Tantal, sind jedoch für die direkte Herstellung von Hybridmaterialien gegenüber Wasser zu reaktiv. Sie bilden sofort, noch bevor die Polymerisation der organischen Einheiten ablaufen kann, das jeweilige Metalloxid ( $MO_x$ ), was wiederum zu einer Phasenseparation von anorganischen und organischen Komponenten führt. Um die Reaktivität herabzusetzen, ist es möglich, die Metallalkoxide mit polymerisierbaren Carbonsäuren (z.B. Methacrylsäure) zu sogenannten Polyoxometallaten (POM) umzusetzen und diese als Vorstufe für die Hybridmaterialherstellung einzusetzen. Die Polyoxometallate, die oft auch einfach als Metall-Oxo-Cluster bezeichnet werden, können als kristalline Verbindung hergestellt werden und haben im allgemeinen die Summenformel  $M_wO_x(OR)_y(OOC-FG)_z$  (FG = funktionelle Gruppe, z.B. Vinyl-, Allyl-, Methacryl- oder Styryl-Gruppe). In den letzten Jahre wurde ein Vielzahl solcher Polyoxometallate synthetisiert und strukturell beschrieben [135]. Die Anwendungsmöglichkeiten von reinen Polyoxometallaten sind vielfältig (siehe Tabelle 5-2) und reichen von optischen und elektrochemischen bis zu sensorischen und medizinischen Anwendungen [136]. Aufgrund der polymerisierbaren funktionellen Gruppen der beteiligten Carbonsäuren eignen sich die Polyoxometallate ideal für die Herstellung von anorganisch-organischen Hybridmaterialien, da sie, wie Abbildung 5-2 zu sehen ist, nach der Herstellung einfach mit Monomeren (z.B. Styrol oder Methacrylsäure) durch Copolymerisation verbunden werden können. Das entstehende Hybridpolymer weist hierbei aufgrund seiner besonderen Vernetzung eine erhöhte Temperaturresistenz gegenüber Depolymerisationsreaktionen und verbesserte mechanische Eigenschaften auf. Darüber hinaus können die interessanten Eigenschaften der Polyoxometallate auf ein organisches Polymer übertragen werden [137].

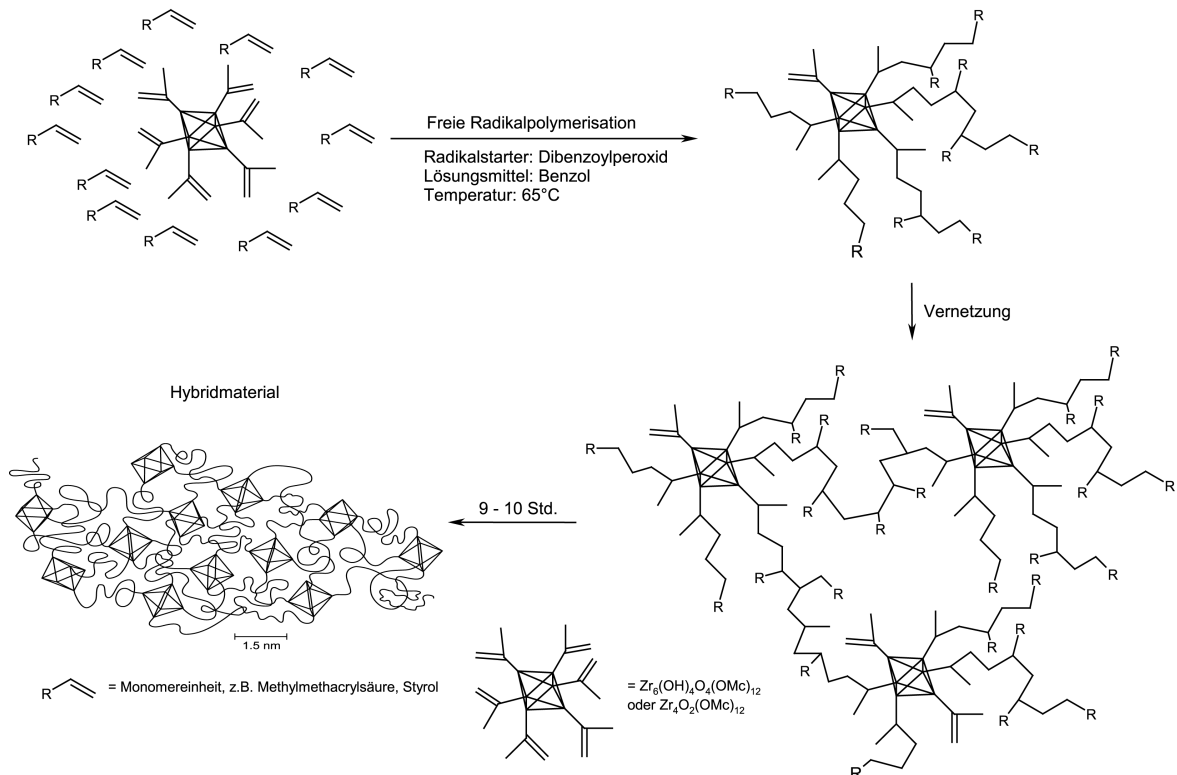
**Tabelle 5-2:** Anwendungsbereiche von Polyoxometallaten (POM) [136]

Anwendungsgebiete	Beispiele
Beschichtungen	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_xH_{4-x}SiMo_{12}O_{40}$ (Korrosionsschutzbeschichtungen)
Analytische Chemie	$H_3PMo_{12}O_{40}$ in PVC (selektive Elektrode für die Bestimmung von $Pb^{2+}$ -Ionen)
Brennstoffzelle	$H_5BW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ (Trennwände von Halbzellen mit niedrigem spezifischen Widerstand)
Adsorption von Gasen	$H_3PM_{12}O_{40}$ (M = Mo, W) (Sorbens für $NO_x$ , $SO_2$ , $CO_2$ )
Sensoren	$PW_{11}O_{39}Fe^{III}(OH)_2^{4-}$ (Elektroden für NO-Bestimmung)
Farbstoffchemie	$H_4SiMo_{12}O_4$ (Farbstoff für Polyester und Polyacrylfasern)
Pigmente	$H_nP(Si)M_{12}O_{40}$ (M = Mo, W) (Metallpigment in der Automobilindustrie)
Elektrooptische Anwendungen	$H_3PW_{12}O_{40}$ (Elektrochrome Verbindung in Gelen und Filmen)
Elektrochemie	$H_4PMo_{11}VO_{40}$ (Modifikation von Kohlenstoffelektroden)
Kondensatoren	$H_3PMo_{12}O_{40}$ , $H_3PW_{12}O_{40}$ (Elektrolytkondensatoren)
Kunststoffindustrie	$M_{3/2}PW_{12}O_{40}$ (M = Ni, Co, Cu, Zn) (Härter in Epoxydharzen)
Aufarbeitung von radioaktiven Material	$H_nXM_{12}O_4/18$ -Kronether-6 (M = Mo, W; X = Si, P) (Extraktion von $^{134}Cs$ und $^{137}Cs$ aus wässriger Lösung)
Flammschutzmittel	$H_3PW_{12}O_{40}$ (in aromatische Polyimidfasern)
Bleichmittel in der Papierindustrie	$Na_6V_{10}O_{28}$ (Bleichmittel für den Papierbrei)

Die Zusammensetzung und die Molekülstruktur des Polyoxometallates hängen stark von dem jeweilig eingesetzten Metallalkoxid und der Carbonsäuren ab. Auch ist das Stoffmengenverhältnis beider Edukte von entscheidender Bedeutung [137]. Für die Bildung der Polyoxometallate wurde ein dreistufiger Mechanismus vorgeschlagen [138], der in Abbildung 5-3 gezeigt ist.

Im ersten Schritt findet am Metallzentrum eine teilweise Substitution der Alkoholat-Gruppen durch zugesetzte Carbonsäuremoleküle statt. Einen weiteren Reaktionsschritt stellt die Esterbildung dar, bei welcher der freigewordene Alkohol mit der überschüssigen Carbonsäure reagiert und somit einen Ester und Wasser bildet. Das so gebildete Wasser reagiert dann in einer Kondensationsreaktion mit dem teilweise substituierten Metallalkoxid und bildet das Polyoxometallat. In einer Arbeit von Doeuff et al. [135a] über die Bildung eines Titan-Oxo-Clusters aus Titan-n-butoxid und Essigsäure wurde ein vierstufiger Mechanismus postuliert, in welchem die Reaktion mit Wasser zunächst eine intermediäre Spezies mit Hydroxylgruppen ergibt, die in Folge durch intramolekulare Abspaltung von Alkohol in das Endprodukt, den Oxo-Cluster, umgewandelt wird.

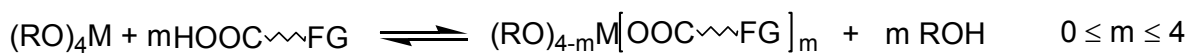
Der experimentelle Nachweis der oben geschilderten Reaktionsmechanismen gestaltete sich allerdings schwierig, da konventionelle spektroskopische Methoden in Lösung keine strukturellen Nachweise der vorhin geschilderten Spezies erbrachten. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist die Methode der Wahl für eine genaue mechanistische Untersuchung der Bildung von Polyoxometallaten (Metall-Oxo-Clustern).



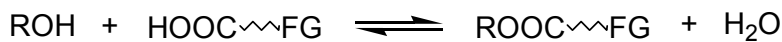
**Abbildung 5-2:** Herstellung von anorganisch-organischen Hybridpolymeren durch freie Radikalpolymerisation von methacrylat-substituierten Zirkoniumoxometallaten mit Methylmethacrylat oder Styrol.

In Zusammenarbeit mit den Arbeitskreisen von Dr. Guido Kickelbick und Prof. Dr. Ulrich Schubert vom Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien wurde in dieser Arbeit die Bildung von zwei verschiedenen oberflächenmodifizierten Zirkonium-Oxo-Clustern aus Zirkonium-n-butoxid und Methacrylsäure in Lösung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zeitaufgelöst untersucht und die erhaltenen Strukturdaten mit den vorher geschilderten Reaktionsmechanismen verglichen. Begleitend und ergänzend dazu wurden in die mechanistischen Überlegungen Ergebnisse aus Ramanspektroskopischen und HPLC Messungen miteinbezogen.

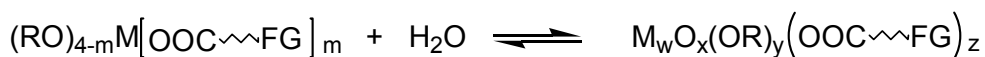
Substitutionsreaktion



Esterbildung (Herstellung von Wasser)



Kondensationsreaktion



M: Metall

FG: Funktionelle Gruppe

**Abbildung 5-3:** Vorgeschlagene Reaktionsschritte bei der Herstellung von oberflächenmodifizierten Polyoxometallaten [138].

In einem zweiten Schritt wurde die Stabilität der beiden Zirkonium-Oxo-Cluster in verschiedenen Lösungsmitteln mittels Röntgenabsorptions- und Ramanspektroskopie untersucht. Im letzten Schritt wurden EXAFS-Messungen an den eigentlichen Hybridpolymeren (Polymerisationsprodukte der Metall-Oxo-Cluster mit organischen Monomeren) durchgeführt, um den Nachweis zu erbringen, daß auch nach der Polymerisationsreaktion der Kern des Metall-Oxo-Cluster strukturell intakt ist. Es wurden hierbei Hybridpolymere der schon eben erwähnten Zirkonium-Oxo-Cluster untersucht, darüber hinaus aber auch Hybridpolymere von Zirkonium-Titan- und Hafnium-Oxo-Clustern. Der Nachweis der Stabilität der Cluster in den Polymeren ist für die spätere industrielle Verwendbarkeit des jeweiligen Metall-Oxo-Cluster als Ausgangsmaterial für Hybridpolymere zwingend erforderlich.

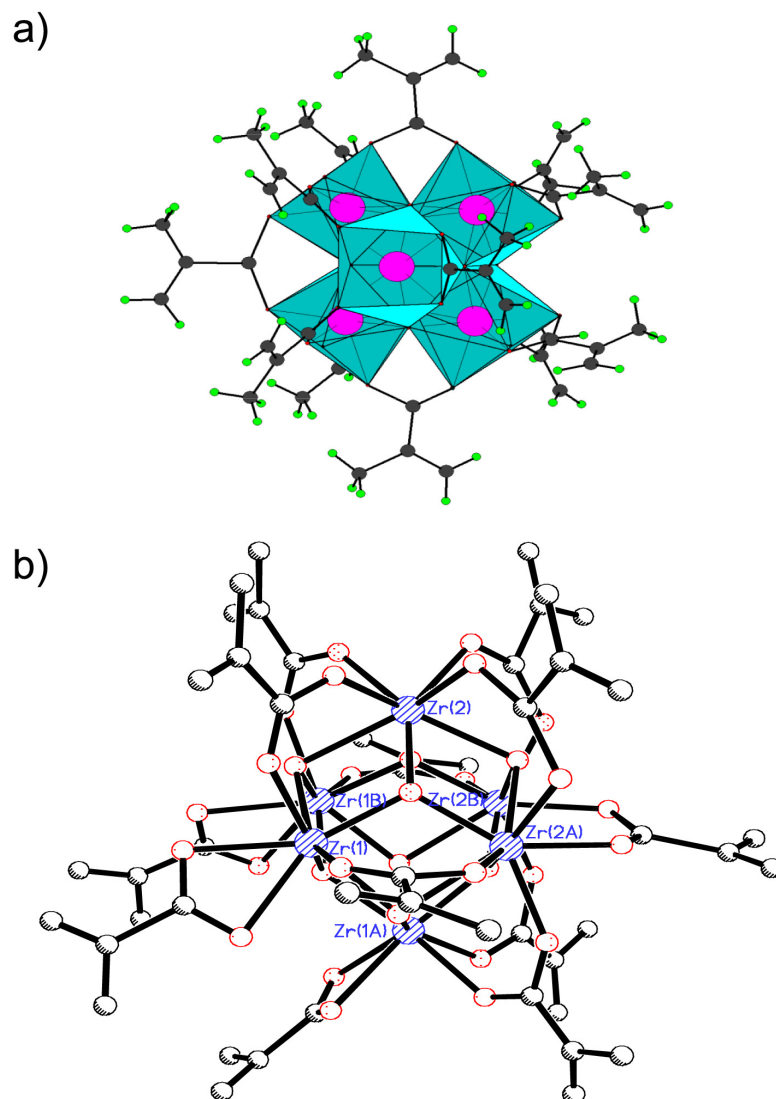


## 5.2 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung von Zirkonium-Oxo-Clustern

### 5.2.1 Einleitung

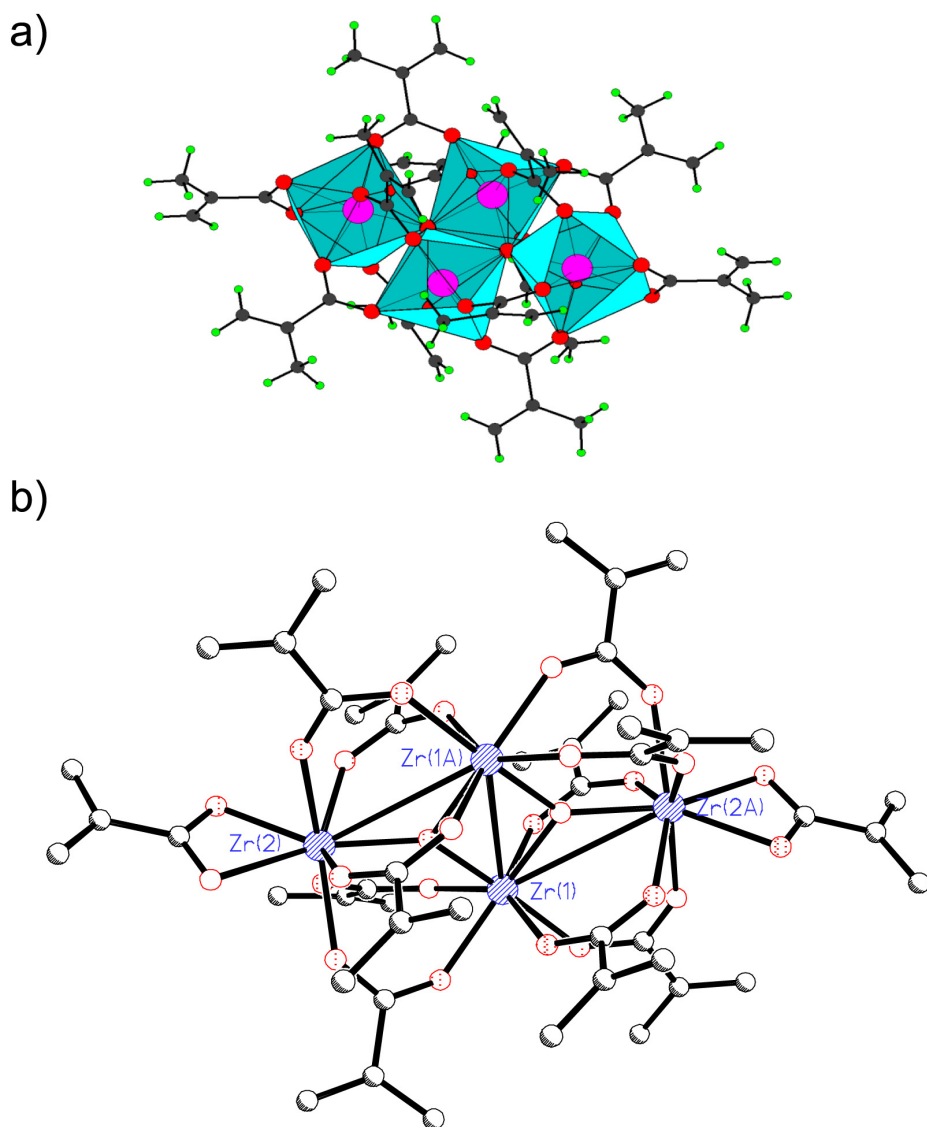
Die zwei, in dieser Arbeit untersuchten, Zirkonium-Oxo-Cluster wurden erstmals durch Kickelbick et al. hergestellt und strukturell mittels Einkristall-Röntgenbeugungsexperimenten untersucht [139,140]. Die Herstellung erfolgt durch das Mischen von Methacrylsäure (MAS) mit Zirkonium-n-Propoxid ( $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ ) bzw. Zirkonium-n-Butoxid ( $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ) in definierten molaren Verhältnissen. Der Zirkonium-Oxo-Cluster  $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4(\text{OMc})_{12}$  ( $\text{Zr}_6$ -Cluster) kristallisiert nach 3-4 Tagen quantitativ aus einer Mischung von Methacrylsäure und  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ -Lösung (achtzig massenprozentig in n-Propanol), wobei beide Edukte in einem molaren Verhältnis von 4:1 zueinander stehen, aus, wohingegen der Oxo-Cluster  $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$  ( $\text{Zr}_4$ -Cluster) schon nach ungefähr einem Tag aus einer Reaktionslösung von Methacrylsäure und Zirkonium-n-Propoxid-Lösung (molares Verhältnis 7:1) ausfällt. Die Molekülstrukturen der beiden Oxo-Cluster, die durch XRD gewonnen wurden, sind in Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 gezeigt. Der  $\text{Zr}_6$ -Cluster besteht aus einem oktaedrischem  $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  Cluster-Kern, in dem die Dreiecksflächen des  $\text{Zr}_6$ -Oktaeders entweder mit  $\mu_3$ -O bzw.  $\mu_3$ -OH Gruppen überkappt sind. Chelatartig koordinierende bzw. verbrückende Methacrylat-Gruppen sättigen die verbleibenden Zirkonium(IV)-Ionen koordinativ ab. Jedes der Zirkoniumatome ist quadratisch-antiprismatisch durch acht Sauerstoffatome umgeben. Der Cluster besitzt eine  $C_3$ -Achse, die durch zwei Ecken des durch die sechs Zirkoniumatome gebildeten Zr-Oktaeders geht, und hat die Punktgruppe  $C_{3v}$ . Der Durchmesser des Clusterkerns dieses sogenannten "Core-Shell"-Nanopartikels beträgt 0.5 nm, der des gesamten Partikels 1.4 nm.

Der  $\text{Zr}_4$ -Cluster besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum, was daran gesehen werden kann, daß die vier Zirkoniumatome des Clusters koplanar zueinander sind. Im Gegensatz zum  $\text{Zr}_6$ -Cluster ist die Sauerstoffkoordinationszahl der einzelnen Zirkoniumatome im  $\text{Zr}_4$ -Cluster unterschiedlich. Zwei Zirkoniumatome ( $\text{Zr}(1)$  bzw.  $\text{Zr}(1a)$  in Abbildung 5-5) besitzen die Sauerstoff-Koordinationszahl 7, die zwei anderen ( $\text{Zr}(2)$  bzw.  $\text{Zr}(2a)$  in Abbildung 5-5) eine Koordinationszahl von 8.



**Abbildung 5-4:** Ansichten der Molekülstruktur des Zr<sub>6</sub>-Clusters (Zr<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OMc)<sub>12</sub>).

Aus den Molekülstrukturen beider Cluster geht hervor, daß sich die Doppelbindungen der Methacrylat-Gruppen an der Oberfläche des Clusters befinden und somit bei weiteren chemischen Reaktionen vollständig zur Verfügung stehen.



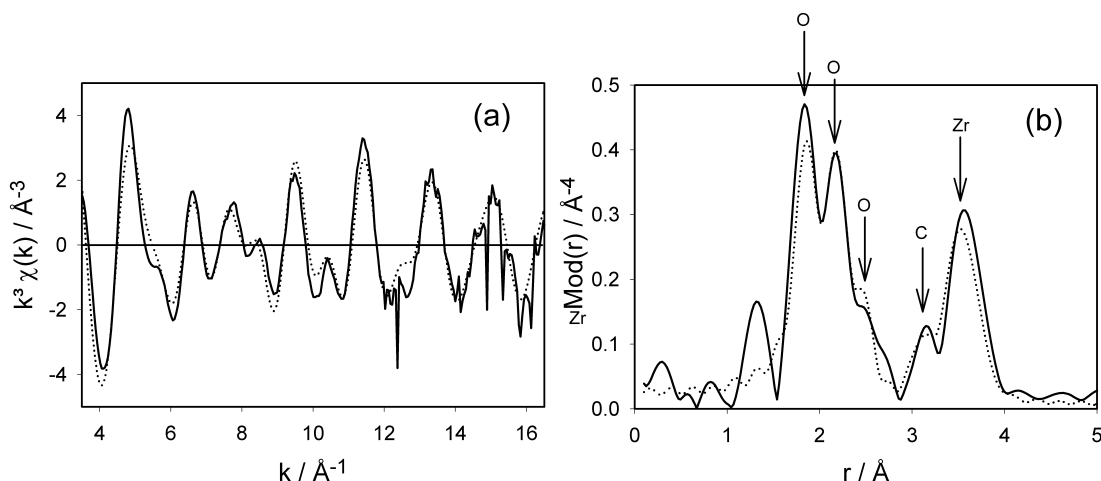
**Abbildung 5-5:** Ansichten der Molekülstruktur des Zr<sub>4</sub>-Clusters (Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMc)<sub>12</sub>).

### 5.2.2 XANES- und EXAFS-Spektroskopie

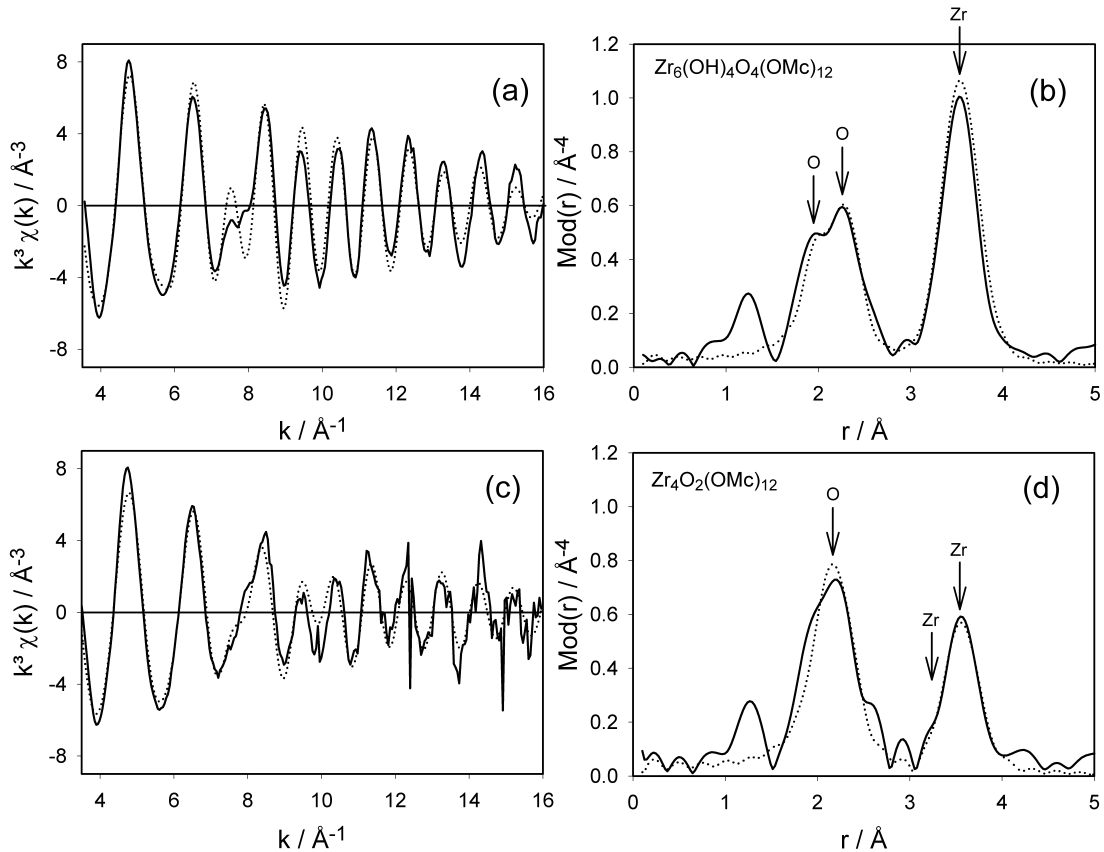
Zunächst wurden drei Referenzsubstanzen mittels EXAFS-Spektroskopie an der Zr K-Kante (17998.0 eV) untersucht. Hierbei handelte es sich um die zwei kristallinen Zr-Oxo-Cluster (Zr<sub>4</sub>- und Zr<sub>6</sub>-Cluster) und um eine Lösung von Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> in n-Butanol. Vor den EXAFS-Messungen wurden die Kristallstruktur der zu untersuchenden Cluster-Proben durch Röntgendiffraktion (XRD) bestätigt. Für die EXAFS-Messungen der festen Cluster wurde

eine jeweils berechnete Menge der Cluster eingewogen, mit 40 mg Polyethylen verrieben und mit Hilfe eines IR-Preßsatzes und einer hydraulischen Presse zu Tabletten des Durchmessers 1.0 cm verpreßt. Die Messung der  $Zr(O^iBu)_4$ -Lösung erfolgte in der Flüssigkeitsmeßzelle für XAS-Transmissions-Experimente.

Die durch Simulation der experimentellen EXAFS-Spektren gewonnenen Strukturdaten der Referenzsubstanzen an der Zr K-Kante sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt. Zusätzlich zu den EXAFS-Daten sind in der Tabelle auch die Strukturparameter der Zr-Oxo-Cluster aus Röntgenbeugungsexperimenten und für die  $Zr(O^iBu)_4$ -Lösung Vergleichsdaten früherer EXAFS-Messungen angegeben. Die experimentellen und simulierten EXAFS-Funktionen ( $k^3\chi(k)$ ) sowie deren Fouriertransformierte ( $Mod(r)$ ) der Referenzsubstanzen sind in Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 zu sehen.

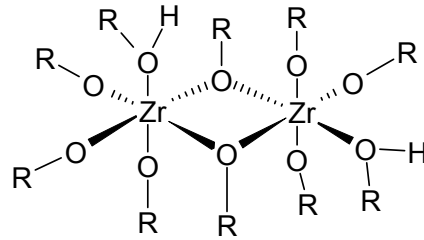


**Abbildung 5-6:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) von Zirkonium-n-Butoxid ( $Zr(O^iBu)_4$ , 80 Gew-% in n-Butanol), gemessen als Lösung an der Zr K-Kante.



**Abbildung 5-7:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des kristallinen  $Zr_6$ -Clusters und  $Zr_4$ -Clusters, gemessen als Feststoffe an der Zr K-Kante.

Die ermittelten Strukturdaten der  $Zr(O^iBu)_4$ -Lösung sind in guter Übereinstimmung mit denen, die von Peter et al. [141], ebenfalls durch EXAFS, ermittelt wurden. Auch in dieser Arbeit wurden drei unterschiedlichen Sauerstoffschalen in der ersten Koordinationssphäre des Zirkoniums aufgefunden, diese sind in der Fouriertransformierten EXAFS-Funktion (Abbildung 5-6 b) als zwei Peaks und eine Schulter deutlich zu sehen. Die Zr-O-Abstände betragen 1.97 (Koordinationszahl  $N = 2$ ), 2.16 ( $N = 2$ ) und 2.27  $\text{\AA}$  ( $N = 2$ ). Im Abstand von 3.07  $\text{\AA}$  wurden 2 Kohlenstoffrückstreuer der n-Butylgruppen aufgefunden und als letzte Schale wurde 1 Zirkoniumrückstreuer bei 3.49  $\text{\AA}$  bestimmt. Letzterer Abstand bestätigt die dimere Struktur des Zirkonium-n-butoxides in n-Butanol (siehe Abbildung 5-8), wie sie in verschiedenen Arbeiten vorgeschlagen wurde [141,142] und auch durch Röntgenbeugungsexperimente an vergleichbaren Zirkoniumalkoxiden bestätigt wurde [143].



**Abbildung 5-8:** Dimere Struktur von Zirkonium-Alkoxiden mit linearen Alkylketten.

Im experimentellen, fouriertransformierten EXAFS Spektrum des  $Zr_6$ -Clusters (siehe Abbildung 5-7 b) sind deutlich zwei Koordinationsschalen im Abstandsbereich von 2.1-2.3 Å zu sehen. Diese wurden mit Sauerstoffrückstreuern angepaßt. Die ermittelten Abstände betragen 2.10 Å für die erste Schale und 2.24 Å für die zweite Schale. Diese Daten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Kristallstrukturdaten des  $Zr_6$ -Clusters. Auch hier findet man zwei Gruppen von Sauerstoffabständen, nämlich eine mit einem gemittelten Abstand von 2.07 Å ( $N = 2$ ) und eine mit einem gemittelten Abstand von 2.21 Å ( $N = 6$ ). In Tabelle 5-3 wurden die Simulationsergebnisse angegeben, bei denen die Koordinationszahlen der einzelnen Schalen auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt wurden. Es wurden allerdings auch Simulationen durchgeführt, bei denen auch die Koordinationszahl iteriert wurde. Im Falle der Sauerstoffschalen des  $Zr_6$ -Cluster betragen dann die ermittelten Koordinationszahlen 2.2 ( $\sigma = 0.075$  Å) bzw. 6.3 ( $\sigma = 0.087$  Å) in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von 2 (prozentuale Abweichung: 10 %) bzw. 6 (prozentuale Abweichung: 5%). Als weitere Rückstreuer trugen beim  $Zr_6$ -Cluster vier Zirkoniumatome in einem Abstand 3.51 Å (XRD:  $r(Zr-Zr) = 3.51$  Å,  $N = 4$ ) zur EXAFS-Funktion bei.

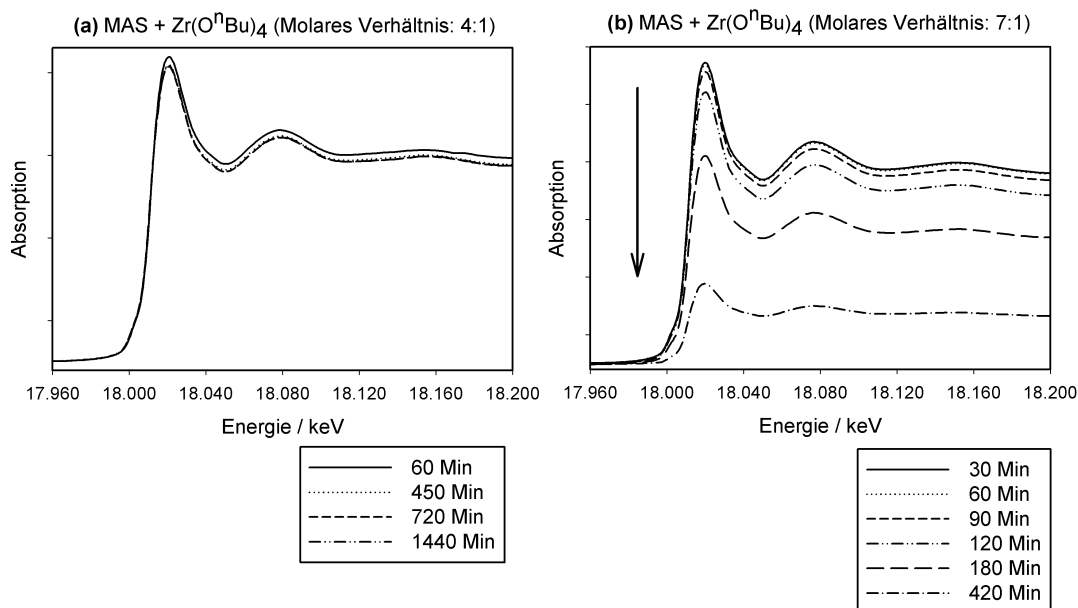
Auch das experimentelle fouriertransformierte EXAFS Spektrum des  $Zr_4$ -Clusters (siehe Abbildung 5-7d) zeigt, daß die koordinierenden Sauerstoffatome eine weite Abstandsverteilung aufweisen (breiter asymmetrischer Peak bei ca. 2.2 Å), wie dies auch laut den Kristallstrukturdaten zu erwarten war. Da allerdings keine klare Trennung von Koordinationsschalen zu beobachten war, wurde nur eine Sauerstoffkoordinationsschale angepaßt. Der ermittelte mittlere Zr-O Abstand beträgt 2.20 Å bei einer Koordinationszahl von 7.5 (iteriert:  $N = 8.3$ ,  $\sigma = 0.103$  Å). Der verhältnismäßig hohe Debye-Waller-Faktor 0.101 Å ist ein Hinweis für die starke Streuung der Zr-O Abstände in diesem Cluster, die sich laut XRD im Bereich von 2.05 - 2.27 Å bewegen. Es darf ebenfalls nicht vergessen werden, daß, wie einleitend gesagt, die Zirkoniumatome unterschiedliche Koordinationszahlen an

Sauerstoff aufweisen, nämlich 7 bei den Zirkoniumatomen Zr(1) und Zr(1a) bzw. 8 bei den Atomen Zr(2) und Zr(2a). In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur wurden des weiteren zwei Zr-Zr-Abstände bestimmt, die bei 3.32 Å ( $N = 0.5$ ) und 3.51 Å ( $N = 2$ ) liegen. Auffallend ist hier, daß der zweite Abstand um 0.16 Å kürzer ist, als das aufgrund der Kristallstruktur zu erwarten war.

**Tabelle 5-3:** Zusammenfassung der Strukturparameter des kristallinen  $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$  Clusters ( $Zr_6$ -Cluster), des kristallinen  $Zr_4O_2(OMc)_{12}$  Clusters ( $Zr_4$ -Cluster) und von Zirkonium-n-butoxid (80 Gew-% in n-Butanol). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten bzw. auf Literatur bekannte Werte gesetzt.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Zr(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> 80 m-% in n-Butanol	Zr-O	1.97	2	0.053	18011.0	3.40–17.00 37.2
	Zr-O	2.16	2	0.050	16.6	
	Zr-O	2.27	2	0.072		
	Zr-C	3.07	2	0.084		
	Zr-Zr	3.49	1	0.076		
Zr(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> 80 m-% in n-Butanol EXAFS [141]	Zr-O	1.96	1.7	0.032	-	3.00–13.00 40.0
	Zr-O	2.12	1.9	0.022	18.2	
	Zr-O	2.27	1.9	0.045		
	Zr-C	3.09	1.5	0.059		
	Zr-Zr	3.52	1.0	0.074		
Zr <sub>6</sub> -Cluster kristallin	Zr-O	2.10	2	0.065	18011	3.51–16.00 27.5
	Zr-O	2.24	6	0.084	20.6	
	Zr-Zr	3.51	4	0.075		
Zr <sub>6</sub> -Cluster Einkristall XRD [139]	Zr-O	2.07	2			
	Zr-O	2.21	6			
	Zr-Zr	3.51	4			
Zr <sub>4</sub> -Cluster kristallin	Zr-O	2.20	7.5	0.101	18011.0	3.51–16.00 31.7
	Zr-Zr	3.32	0.5	0.063	18.8	
	Zr-Zr	3.51	2	0.068		
Zr <sub>4</sub> -Cluster Einkristall XRD [140]	Zr-O	2.18	7.5			
	Zr-Zr	3.30	0.5			
	Zr-Zr	3.67	2			

Der mit EXAFS bestimmte Abstand scheint allerdings verlässlich zu sein, da der reine  $Zr_4$ -Cluster mehrfach bei verschiedenen Meßzeiten vermessen wurde und die Simulationsergebnisse dieser EXAFS-Spektren immer annähernd die gleichen Strukturparameter ergaben (Unterschiede in den Abständen  $< 0.02 \text{ \AA}$ ). Eine Erklärungsmöglichkeit für den Unterschied im zweiten Zr-Zr-Abstand ist, daß die mit Einkristall-Röntgendiffraktion untersuchte Probe des  $Zr_4$ -Clusters polykristallin war.



**Abbildung 5-9:** Vergleich der Zr K-Kanten Röntgenabsorptionsspektren der Reaktionsmischungen aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Butoxid im molares Verhältnis 4:1 (a) und 7:1 (b) in Abhängigkeit der Zeit.

Im Anschluß an die Messungen der Referenzsubstanzen wurde die Herstellung der Zirkonium-Oxo-Cluster mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Dazu wurden unter Argon-Atmosphäre Mischungen von Zirkonium-n-butylat (80 Gew-% in n-Butanol) und Methacrylsäure in wohl definierten molaren Verhältnissen (4:1 im Falle des  $Zr_6$ -Clusters, 7:1 im Falle des  $Zr_4$ -Clusters) hergestellt und für 3 Minuten gerührt. Die entstandenen Lösungen wurden in die XAS-Meßzelle für Flüssigkeiten überführt und in Transmission an der Zr K-Kante vermessen. Die Transmissionsmessungen beider Lösungen wurden zeitaufgelöst durchgeführt, d.h. es wurden hintereinander mehrere Absorptionsspektren der gleichen Lösung aufgenommen. Die Dauer für die Aufnahme eines einzelnen Spektrums betrug 30 Minuten. In Abbildung 5-9 sind die Zr K-Röntgenabsorptionsspektren der Mischungen MAS +  $Zr(O^nBu)_4$  im Verhältnis 4:1 (Abbildung 5-9 (a)) und 7:1 (Abbildung 5-9 (b)) zu sehen.



Im Nahkantenbereich der Absorptionsspektren der Mischung MAS + Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> 4:1 sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren zu sehen. Der Kantensprung nimmt mit fortschreitender Zeit nur sehr leicht ab und ist nach 24 Stunden (1440 Minuten) noch fast so hoch wie zu Beginn der Messungen. Dies bedeutet, daß die Zirkoniumkonzentration in der Lösung während der Messungen konstant bleibt. Auch in der Mischung 7:1 ist der Nahkantenbereich der einzelnen Spektren von der Form her nahezu identisch, allerdings wurde in diesem Fall ein deutliches Absinken des Kantensprungs innerhalb der 7 Stunden (420 Minuten) Meßzeit beobachtet. Offensichtlich nimmt die Konzentration des Zirkoniums in der Lösung stark ab. Dies kann damit erklärt werden, daß der festen Zr<sub>4</sub>-Clusters aus der Lösung auskristallisiert. Das ausfallende Präzipitat sinkt auf den Boden der Meßzelle und wird somit nicht mehr vom Synchrotronstrahl erfaßt, die Absorption der Lösung sinkt. Die Beobachtung, daß der Zr<sub>4</sub>-Cluster früher als der Zr<sub>6</sub>-Cluster auskristallisiert, ist in Übereinstimmung mit Angaben der Arbeitsgruppe von Guido Kickelbick und Ulrich Schubert über die Herstellung der beiden Cluster.

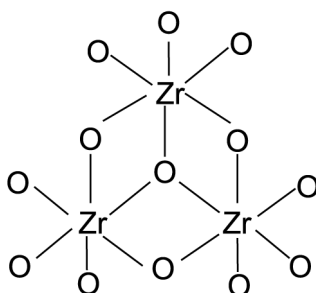
Die große Ähnlichkeit der Zr K-Kanten Spektren im Nahkantenbereich ist ein Hinweis, daß sich die Struktur der gemessenen Zirkonium-Spezies in Lösung mit der Zeit nur wenig ändert. Genauere strukturelle Aussagen können aber nur durch die Auswertung des EXAFS-Bereiches der Spektren gemacht werden.

Im Folgenden soll die Auswertung der EXAFS-Spektren (Zr K-Kante) der Lösung Methacrylsäure + Zirkonium-n-Butoxid im molaren Verhältnis 4:1 erläutert werden. Die durch Simulation der experimentellen EXAFS-Funktionen gewonnen Strukturparameter sind in Tabelle 5-4 zusammengefaßt. In Abbildung 5-11 ist ein Vergleich der experimentellen  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktionen sowie deren Fouriertransformierten der Reaktionslösung zu den Zeitpunkten  $t = 60$  Minuten und  $t = 1440$  Minuten (Ende der Messungen) mit den Referenzsubstanzen Zr<sub>6</sub>-Cluster (kristallin) und Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> in n-Butanol (flüssig) gezeigt. Betrachtet man Abbildung 5-11b, also die fouriertransformierten Funktionen, fällt sofort auf, daß sich die Spektren der Reaktionslösung sowohl zu Beginn als auch am Ende der Messungen deutlich von denen der Referenzsubstanzen unterscheiden. Die FT-Funktionen der Reaktionslösung weisen zwei deutliche Signale auf, nämlich einen hohen Peak bei ca. 2.2 Å und einen kleineren bei ca. 3.4 Å. Das erste Signal kann Sauerstoffatomen zugeordnet werden, der zweite Peak einer Zirkoniumkoordinationssphäre. Wie aus Tabelle 5-4 ersichtlich, sind die Strukturparameter der Reaktionslösung zu allen Zeiten  $t$  sehr ähnlich. Der Zr-O Abstand

beträgt im Mittel 2.21 Å, der Zr-Zr-Abstand 3.41 Å. Die durch Iteration bestimmten Koordinationszahlen betragen im Falle der Sauerstoffschale gemittelt 7.0 und im Falle der Zirkoniumschale 1.7. Damit unterscheiden sich die Abstände als auch die ermittelten Koordinationszahlen deutlich von denen der Referenzverbindungen. Schon das Spektrum nach 60 Minuten zeigt nicht mehr die drei getrennten Sauerstoffschalen des Zirkonium-n-butoxids, sondern eine Sauerstoffschale mit einem Zr-O-Abstand von 2.22 Å und einer, im Vergleich zum Alkoxid, erhöhten Koordinationszahl von 6.7. Auch der Zr-Zr-Abstand ist um 0.07 Å kürzer als im reinen Alkoxid. Dieses Ergebnis weist auf eine schnelle Reaktion der Methacrylsäure mit dem Zirkonium-n-Butoxid hin, die eine strukturelle Änderung der Nahordnung der Zirkoniumatome zur Folge hat. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß sich die Spektren zu allen Zeiten  $t$  noch deutlich von denen des kristallinen  $Zr_6$ -Clusters unterscheiden. Selbst nach 24 Stunden ist die Herausbildung zweier getrennter Sauerstoffschalen und eines markant hohen Signals bei ca. 3.5 Å im fouriertransformierten Spektrum der Reaktionslösung nicht zu beobachten. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt ist die Bildung von molekularen Vorstufen in der Reaktionslösung. Diese Vorstufen zeigen schon eine ähnlich hohe Sauerstoff-Koordinationszahl ( $N = 7.4 \pm 0.7$ ) wie im kristallinen Cluster ( $N = 8$ ), sind allerdings noch nicht miteinander kondensiert und weisen somit noch nicht den typischen, oktaedrischen  $Zr_6$ -Cluster-Kern auf.

Eine solche Vorstufen könnte z.B. eine verbrückte, dreikernige Zirkonium-Spezies sein, wie sie in Abbildung 5-10 zu sehen ist.  $\mu_3$ -O und  $\mu_3$ -OR Gruppen überkappen in diesem Intermediat ein Dreieck, welches durch drei Zirkoniumatome gebildet wird. Die zu erwartende Zr-Koordinationszahl wäre in diesem Fall 2, in guter Übereinstimmung mit dem ermittelten Wert von 1.6 in der Reaktionslösung. Oxoalkoxide, die dieses strukturelle Motiv aufweisen, sind bereits bekannt und durch Einkristall-Röntgenbeugungsexperimente strukturell aufgeklärt worden [144,145]. Die Zr-Zr-Abstände in diesen Verbindungen betragen 2.22 Å, sind also kürzer als die in der Reaktionslösung aufgefundenen Abstände. Es sind auch dreikernige, aber Carboxylat-substituierte, Zirkonium-Verbindungen bekannt. In Referenz [146] wird beispielsweise der Zirkonium-Cluster  $[Zr_3(\mu_3-O)(\mu-O_2CPh)_2(\mu-O^tBu)_2(O^tBu)_6]$  beschrieben, der Benzoate als Carboxylate besitzt. Seine Zr-Zr-Abstände betragen 3.37 Å, 3.41 Å und 3.86 Å. Die beiden kürzeren Abstände ergeben im Mittel einen Wert von 3.39 Å, der fast identisch mit dem Abstand der Spezies in der untersuchten Reaktionslösung ist. Ebenfalls beschrieben ist der Cluster  $Zr_3(\mu_3-O)-(DMPD)_4(DMPDH)_2$  [147], der ein Produkt

von  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  mit 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol (=DMPDH<sub>2</sub>) ist. In dieser Verbindung wird der Zr-Zr Abstand mit 3.40 Å angegeben.



**Abbildung 5-10:** Mögliche Struktur des Kerns eines intermediär auftretenden  $\text{Zr}_3$ -Clusters (nach [146, 147]).

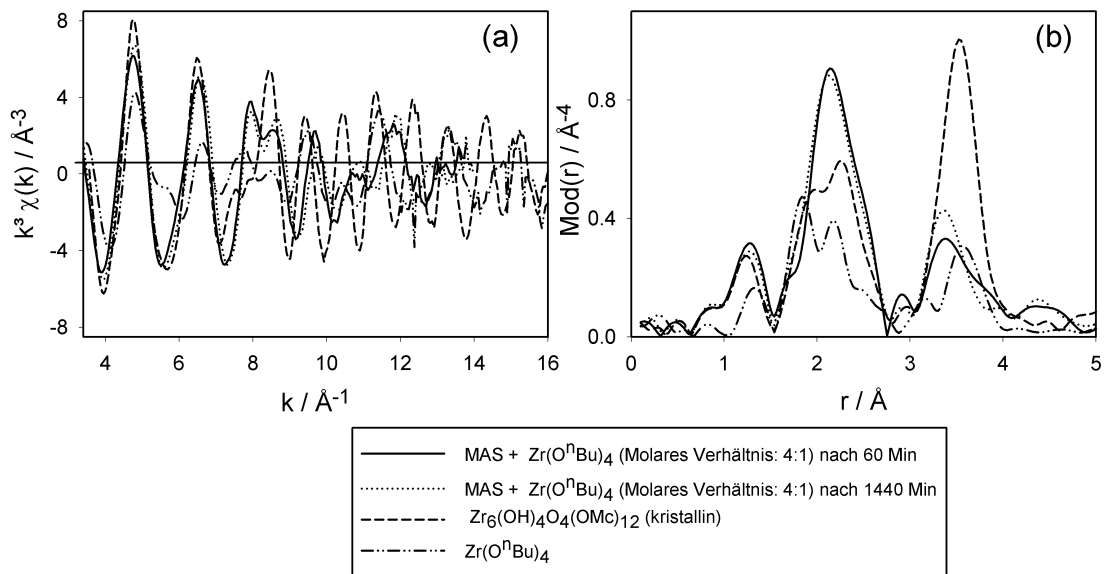
Die Bildung des  $\text{Zr}_6$ -Cluster in der Reaktionslösung aus Methacrylsäure und Zirkonium-n-butoxid kann also durchaus aus dreikernigen Vorstufen erfolgen, bei der zwei Einheiten miteinander kondensieren. Die Beobachtung, daß es zu allen Zeiten keinen Hinweis auf den typischen Zr-Zr-Abstand des  $\text{Zr}_6$ -Clusters gibt, läßt darauf schließen, daß in der Lösung überwiegend nicht miteinander kondensierte Vorstufen des Clusters vorliegen.

In folgenden soll die EXAFS-Auswertung der Spektren der Reaktionslösung des  $\text{Zr}_4$ -Clusters (Methacrylsäure + Zirkonium-n-butoxid im molaren Verhältnis 7:1) an der Zr K-Kante diskutiert werden. Die durch Simulation ermittelten Strukturparameter faßt Tabelle 5-5 zusammen. In Abbildung 5-12 sind analog zur Reaktionslösung des  $\text{Zr}_6$ -Clusters die Spektren der Reaktionslösung zu den Zeitpunkten  $t = 30$  Minuten und 360 Minuten im Vergleich zu denen von reinem  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  und des kristallinen  $\text{Zr}_4$ -Clusters gezeigt. Die Spektren wurden nur in einem Zeitraum von 7 Stunden (= 420 Minuten) ausgewertet, da der  $\text{Zr}_4$ -Cluster, wie eingangs bei der Diskussion der XANES-Bereiche erwähnt, schon nach 90 Minuten quantitativ aus der Lösung auszufallen beginnt.

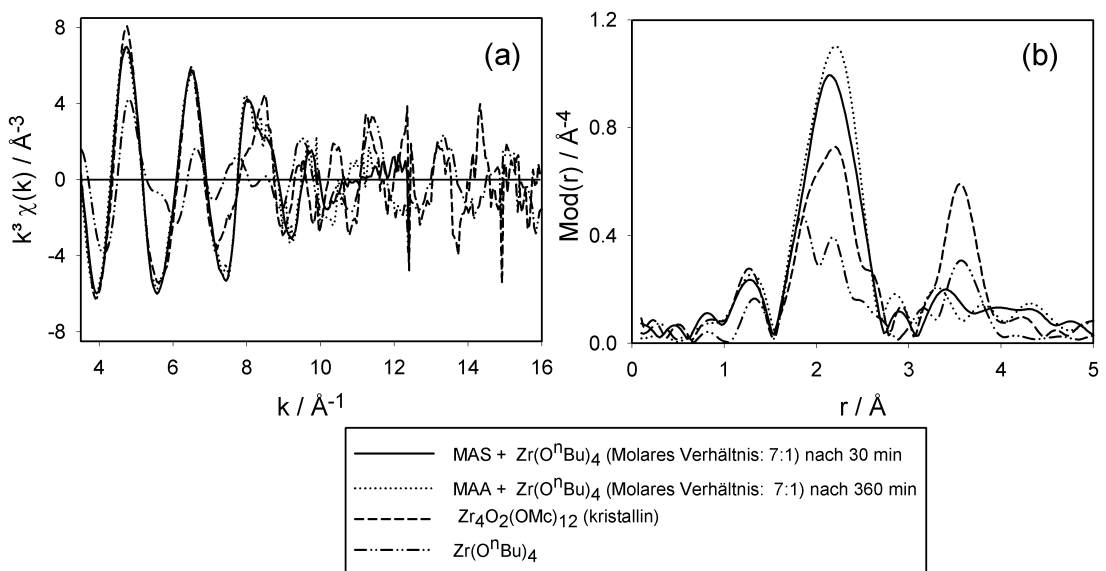
**Tabelle 5-4:** Zusammenfassung der Strukturparameter aus den zeitabhängigen EXAFS-Messungen der Reaktion von Methacrylsäure mit Zirkonium-n-butoxid (80 Gew-% in n-Butanol) im molaren Verhältnis von 4:1. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Zeitangaben ( $t$ ) beziehen sich auf den Beginn der 1. Messung zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  min.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
t = 60 Min	Zr-O	2.22	6.7	0.098	18011.0	3.21–13.79
	Zr-Zr	3.42	1.5	0.088	17.4	25.6
t = 90 Min	Zr-O	2.21	6.7	0.097	18011.0	3.21–13.79
	Zr-Zr	3.42	1.9	0.092	18.2	28.8
t = 120 Min	Zr-O	2.21	6.9	0.099	18011.0	3.21–13.79
	Zr-Zr	3.42	1.9	0.089	18.2	30.2
t = 180 Min	Zr-O	2.21	6.8	0.097	18011.0	3.21–13.79
	Zr-Zr	3.42	1.6	0.081	17.9	24.9
t = 360 Min	Zr-O	2.21	6.9	0.098	18011.0	3.21–13.79
	Zr-Zr	3.42	1.7	0.084	18.0	25.5
t = 720 Min	Zr-O	2.19	7.5	0.102	18011.0	3.22–12.00
	Zr-Zr	3.40	1.6	0.081	18.9	27.2
t = 1440 Min	Zr-O	2.20	7.4	0.102	18011.0	3.27–14.00
	Zr-Zr	3.40	1.6	0.082	18.8	25.4

Ähnlich wie bei der Reaktionslösung des Zr<sub>6</sub>-Clusters wurden auch in dieser Lösung zu allen Zeiten  $t$  nur zwei Koordinationssphären detektiert. Die ermittelten Zr-O- und Zr-Zr-Abstände entsprechen mit mittleren Werten von 2.21 bzw. 3.41 Å denen der Reaktionslösung des Zr<sub>6</sub>-Clusters. Es wurden aber Unterschiede in den Koordinationszahlen beobachtet. Im Mittel ist die Sauerstoffkoordinationszahl mit 7.9 höher, die Zirkoniumkoordinationszahl mit 0.7 niedriger als in der Lösung MAS + Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>, molares Verhältnis 4:1. Diese Feststellung ergibt sich bereits bei einem optischen Vergleich der Peakhöhen in den fouriertransformierten Spektren der beiden Lösung zeigen (vergleiche dazu Abbildung 5-11b mit Abbildung 5-12b). Die Höhe des ersten Peaks bei ca. 2.2 Å, welcher der Sauerstoffkoordination entspricht, beträgt bei der Reaktionslösung des Zr<sub>4</sub>-Clusters ca. 1.1 ( $t = 360$  Minuten), bei der des Zr<sub>6</sub>-Clusters 0.9.



**Abbildung 5-11:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) der Reaktionsmischung aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Butoxid (molares Verhältnis 4:1) mit dem kristallinen  $Zr_6$ -Clustern und mit reinem Zirkonium-n-Butoxid, gemessen als Lösungen oder als Feststoff an der Zr K-Kante.



**Abbildung 5-12:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) der Reaktionsmischung aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Butoxid (molares Verhältnis 7:1) mit dem kristallinen  $Zr_4$ -Clustern und mit reinem Zirkonium-n-Butoxid, gemessen als Lösungen oder als Feststoff an der Zr K-Kante.

Zusammenfassend müssen die erhaltenen Strukturparameter ähnlich wie bei der Herstellung des  $Zr_6$ -Clusters interpretiert werden. Auch in dieser Lösung ist die Nahordnung der Zirkoniumatome gleich nach Beginn der Reaktion deutlich verschieden von der des reinen Zirkonium-n-butoxids, was auf eine schnelle Reaktion der Methacrylsäure mit dem Alkoxid schließen läßt. Auch hier sind die ermittelten Zr-Zr-Abstände und Koordinationszahl deutlich verschieden von denen des kristallinen Clusters. Offensicht werden zunächst auch in dieser Lösung molekulare Vorstufen des endgültigen Clusters gebildet, die sich durch Kondensation zum endgültigen Cluster verbinden können. Da der  $Zr_4$ -Cluster in diesem Fall schon während der Messung ausgefallen ist, kann man bei der Interpretation sogar einen Schritt weiter gehen. Offensichtlich ist der  $Zr_4$ -Cluster unlöslich. Würde er nämlich in Lösung bleiben, so müßte man bei genügend hoher Konzentration die typischen Zr-Zr-Abstände des kristallinen Clusters in den Spektren der Lösung auffinden.

**Tabelle 5-5:** Zusammenfassung der Strukturparameter aus den zeitabhängigen EXAFS-Messungen der Reaktion von Methacrylsäure mit Zirkonium-n-butoxid (80 Gew-% in n-Butanol) im molaren Verhältnis von 7:1. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Zeitangaben ( $t$ ) beziehen sich auf den Beginn der 1. Messung zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  min.

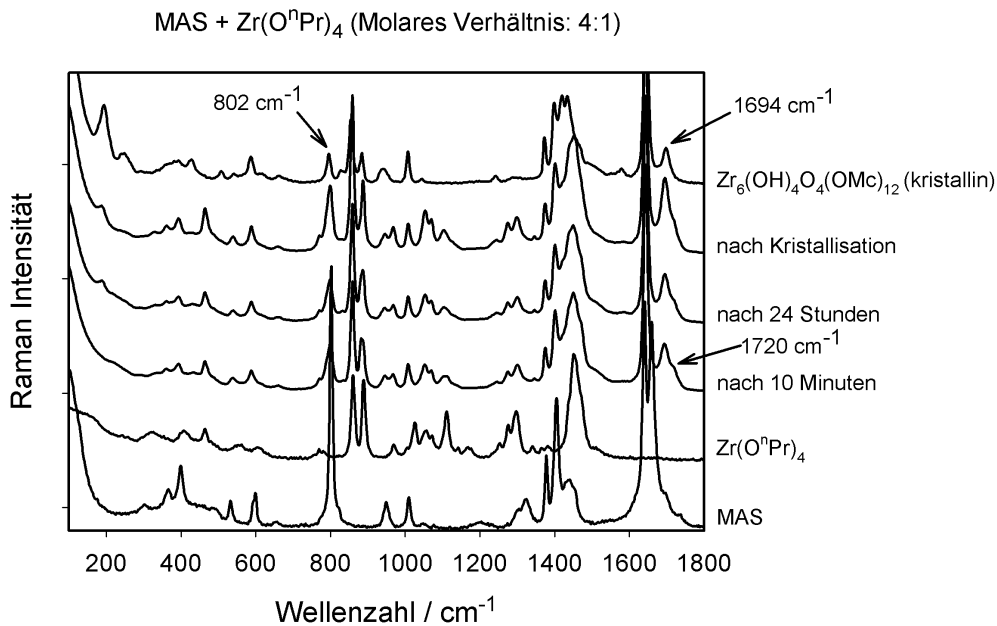
$t$ [Minuten]	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index
30	Zr-O	2.21	7.8	0.095	18011.0	3.12–12.00
	Zr-Zr	3.41	0.6	0.071	18.2	23.9
60	Zr-O	2.21	7.7	0.095	18011.0	3.12–12.00
	Zr-Zr	3.40	0.5	0.059	18.3	23.4
90	Zr-O	2.21	8.0	0.100	18011.0	3.13–12.00
	Zr-Zr	3.40	0.9	0.081	18.3	24.6
120	Zr-O	2.21	8.0	0.097	18011.0	3.11–12.00
	Zr-Zr	3.41	0.9	0.084	18.2	25.8
180	Zr-O	2.21	8.1	0.100	18011.0	3.10–11.60
	Zr-Zr	3.42	0.9	0.084	18.0	25.6
360	Zr-O	2.22	7.9	0.097	18011.0	3.09–11.60
	Zr-Zr	3.41	0.5	0.055	17.8	26.3
420	Zr-O	2.21	7.8	0.095	18011.0	3.10–11.60
	Zr-Zr	3.41	0.7	0.071	18.6	25.8

### 5.2.3 Raman-Spektroskopie

Um die experimentellen Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu ergänzen, wurde die Herstellung der beiden Zirkonium-Oxo-Cluster auch schwingungsspektroskopisch mittels Infrarot- bzw. Raman-Spektroskopie untersucht. Hierbei kam der Raman-Spektroskopie besondere Bedeutung zu, da man mit dieser Methode auch wasserhaltige Proben durch die Verwendung einer einseitig verspiegelten Quarzküvette messen kann. Da während der Bildung der Cluster Wasser entsteht (siehe Abbildung 5-3), würde dies zur Zerstörung der vorhandenen NaCl-IR-Meßzellen für Flüssigkeiten führen. Als Alkoxid wurde für die Ramanmessungen auf das Zirkonium-n-propoxid zurückgegriffen, da für diese Verbindung Literaturwerte der auftretenden Schwingungsfrequenzen vorliegen [148]. Der Ersatz ist gerechtfertigt, da sich sowohl im Fall der Verwendung von Zirkonium-n-butoxid als auch von Zirkonium-n-propoxid die Cluster bilden [149].

In Abbildung 5-13 sind die Raman-Spektren der Reaktionsmischung MAS +  $Zr(O^iPr)_4$  im molaren Verhältnis 4:1 gezeigt. Als Referenzen wurden in diese Abbildung auch die Spektren von reiner Methacrylsäure und Zirkonium-n-Propoxid in n-Propanol sowie das Spektrum des kristallinen Cluster mitaufgenommen. Reine, flüssige Methacrylsäure zeigt im Bereich von 1600 - 1700  $cm^{-1}$  einen markanten Doppelpeak. Der Peak bei 1644  $cm^{-1}$  kann der C=C-Streckschwingung [150] zugeordnet werden, wohingegen das Signal bei 1660  $cm^{-1}$  der C=O-Schwingung der Carboxylgruppe entstammt. Diese C=O-Schwingung liegt mit 1660  $cm^{-1}$  zu niedrig für eine monomer vorliegende Carbonsäure. In Tabelle 5-6 sind die Schwingungsfrequenzen der beiden Streckschwingungen von dimer und monomer vorliegender Methacrylsäure zusammengefaßt. Diese wurden einerseits durch theoretische Rechnungen mittels Gaussian98 und andererseits experimentell durch Raman- und IR-spektrometrische Messungen ermittelt worden. Aus den theoretischen Rechnungen geht hervor, daß sich das Signal der C=O-Schwingung im Carbonsäure-Dimer zu kleineren Wellenzahlen hin verschiebt, wohingegen die Frequenz der C=C-Streckschwingung nahezu unverändert bleibt. Dieser Effekt kann besonders gut durch die IR-Spektren von Methacrylsäure in der Gasphase gezeigt werden (siehe Abbildung 5-14a). Bei Erniedrigung der Konzentration an Methacrylsäure in der Gasphase auf 1/10 des ursprünglichen Wertes, bildet sich der Peak bei 1714  $cm^{-1}$  zurück, was darauf zurückzuführen ist, daß sich Carbonsäuredimere in Monomere umwandeln. Dies führt zu einer Erhöhung der beiden Signale bei 1753 und 1765  $cm^{-1}$  (C=O-Schwingung im Monomer). Das Signal der C=C-

Streckschwingung bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  bleibt, in Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen, unverändert.

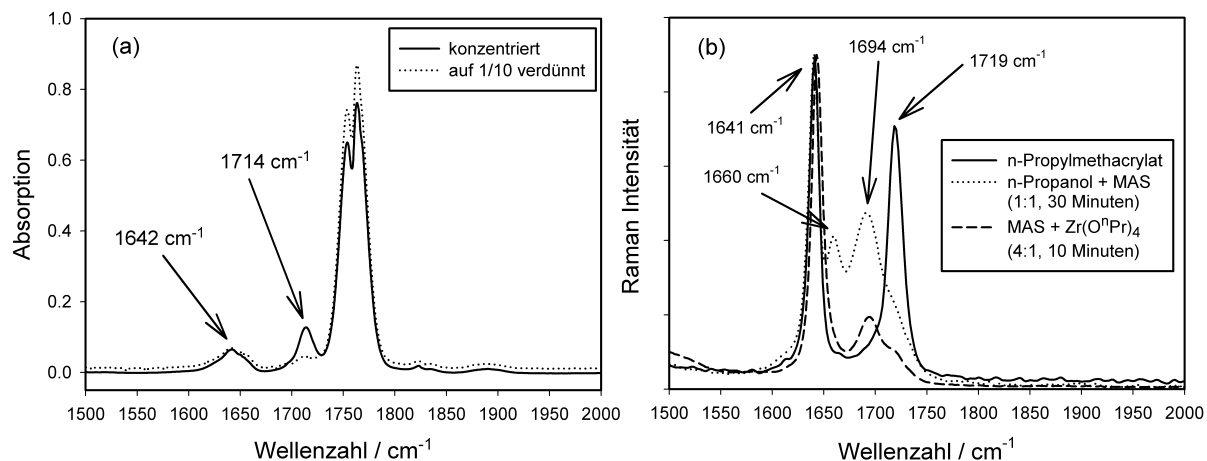


**Abbildung 5-13:** Vergleich der Raman-Spektren der Reaktionsmischung aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Propoxid im molares Verhältnis 4:1 mit den Spektren des kristallinen Zr<sub>6</sub>-Clusters, reiner Methacrylsäure und Zirkonium-n-Propoxid in n-Propanol.

Im Raman-Spektrum der Reaktionslösung MAS + Zr(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub> (4:1) 10 Minuten, nachdem man die beiden Substanzen miteinander vermischt hat, ist deutlich die Ausbildung einer neuen Bande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Abbildung 5-14b). Das Signal der reinen, dimer vorliegenden Methacrylsäure bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  ist hingegen komplett verschwunden. Das neue Signal paßt mit dem deutlich höheren Wert auf monomer vorliegende Methacrylsäure. Rechts neben den Hauptsignal bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  ist zusätzlich eine Schulter zu erkennen, deren Maximum bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  liegt. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der C=O-Schwingung der Estergruppe von reinem n-Propylmethacrylat (siehe Abbildung 5-14b und Tabelle 5-6) überein. Dieses Ergebnis beweist die schnelle Bildung des Esters durch die Reaktion der Methacrylsäure mit dem Alkoxid. Ebenfalls durchgeführte Raman-Messungen an einer Mischung von Methacrylsäure und n-Propanol im Verhältnis 1:1 zeigten zudem, daß ohne die Anwesenheit des Alkoxids kein Ester in nachweisbarer Konzentration gebildet wird, da in dieser Mischung die Ausbildung einer Schulter am Hauptsignal nicht beobachtet werden



konnte. Vielmehr konnte nachgewiesen werden, daß in dieser Lösung die Methacrylsäure sowohl monomer als auch teilweise dimer vorliegt (Signale bei  $1692$  und  $1660\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 5-14:** (a) Vergleich zweier Gasphasen IR-Spektren von Methacrylsäure bei einer Konzentration von  $c_0$  und  $c_0/10$  und (b) Raman-Spektren von n-Propylmethacrylat, einer Mischung aus n-Propanol und Methacrylsäure (mol. Verhältnis 1:1) und einer Mischung aus Zirkonium-n-propoxid in n-Propanol und Methacrylsäure (mol. Verhältnis 4:1).

Ein Hinweis auf den schnellen Abbau der Struktur des Zirkonium-n-propoxids in der Reaktionsmischung aus  $\text{Zr}(\text{O}^i\text{Pr})_4 + \text{MAS}$  kann im Verschwinden des Signals bei  $555\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 5-15) gefunden werden. Diese Bande kann man einer Zr-O-Zr Schwingung im reinen Alkoxid zuordnen [148]. Da sie schon nach 10 Minuten nicht mehr detektierbar ist, wird offensichtlich die dimere Struktur des Alkoxids unmittelbar nach dem Mischen durch die Substitution der Alkoxygruppen gegen Methacrylsäuremoleküle aufgebrochen. Diese Beobachtung ist konsistent mit den aus der EXAFS-Spektroskopie her erhaltenen Ergebnissen. Im Laufe der Zeit bildet sich in den Spektren der Reaktionsmischung zwei weitere Banden bei  $181\text{ cm}^{-1}$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  heraus, welche man einer Zr-O-Zr Schwingungen zuordnen kann. Die Bande bei  $250\text{ cm}^{-1}$  ist im Vergleich zu der bei  $181\text{ cm}^{-1}$  nur sehr schwach. Auch das Spektrum des kristallinen  $\text{Zr}_6$ -Cluster weist zwei Banden in diesem Wellenzahlbereich auf. Die stärkere Bande liegt allerdings bei  $192\text{ cm}^{-1}$ . Wahrscheinlich bilden sich in Reaktionslösung mit fortschreitender Zeit zwei- oder mehrkernige Zirkoniumcluster, welche schließlich zum endgültigen Cluster miteinander kondensieren. Alle weiteren Signale, die in den Raman-Spektren der Reaktionslösung auftreten, können

Schwingungsbanden molekularer Einheiten von Methacrylsäure, n-Propanol und Zirkonium-n-Propoxid zugeordnet werden.

Eine weitere interessante Beobachtung kann im Raman-Spektrum des kristallinen  $Zr_6$ -Clusters gemacht werden, da bei ihm auch im festen Zustand die für monomer vorliegende Methacrylsäure typische Schwingungsbande bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  auftritt, obwohl dieser Cluster nach seiner Herstellung am Ultra-Hoch-Vakuum getrocknet wurde und man beispielsweise die Anwesenheit von n-Propanol (Lösungsmittel) und n-Propylmethacrylat (gebildetes Reaktionsprodukt), aufgrund der Abwesenheit der Bande des n-Propanol bei  $465\text{ cm}^{-1}$  und der C=O Schwingungsbande des Esters bei  $1719\text{ cm}^{-1}$ , ausschließen kann. Das Vorhandensein von freier Methacrylsäure im kristallinen Cluster wurde auch bei der Bestimmung der Molekülstruktur des Clusters durch Röntgenbeugungsexperimente bestätigt [139].

**Tabelle 5-6:** Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen der C=C bzw. C=O-Streckschwingungen von monomerer und dimerer Methacrylsäure sowie Methacrylsäure-n-propylat und Methacrylsäure-n-propylat in n-Propanol. Die Berechnungen wurden mit Gaussian98 (Methode: B3-LYP, Basissatz: 6-31G\*) durchgeführt [48].

<b>Methacrylsäure (Monomer)</b>	$\tilde{\nu}_{\text{berechnet}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{experimentell}} [\text{cm}^{-1}]$
C=O Streckschwingung	1749	Raman: $1694^{\text{a}}$ IR: $1753 + 1765^{\text{b}}$
C=C Streckschwingung	1652	Raman: $1641^{\text{a}}$ IR: $1642^{\text{b}}$
<b>Methacrylsäure (Dimer)</b>	$\tilde{\nu}_{\text{berechnet}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{experimentell}} [\text{cm}^{-1}]$
C=O Streckschwingung	1700	Raman: $1660^{\text{a}} / 1663^{\text{c}}$ IR: $1714^{\text{b}} / 1697^{\text{c}}$
C=C Streckschwingung	1646	Raman: $1641^{\text{a}} / 1644^{\text{c}}$ IR: $1642^{\text{a}} / 1637^{\text{c}}$
<b>Methacrylsäure-n-propylat</b>	$\tilde{\nu}_{\text{berechnet}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{experimentell}} [\text{cm}^{-1}]$
C=O Streckschwingung	-	Raman: $1719^{\text{d}} / 1719^{\text{e}}$ IR: $1722^{\text{e}}$
C=C Streckschwingung	-	Raman: $1641^{\text{d}} / 1642^{\text{e}}$ IR: $1640^{\text{e}}$

<sup>a</sup> Messung von flüssiger Methacrylsäure bzw. Methacrylsäure +  $Zr(\text{O}^{\text{n}}\text{Pr})_4$  (diese Arbeit)

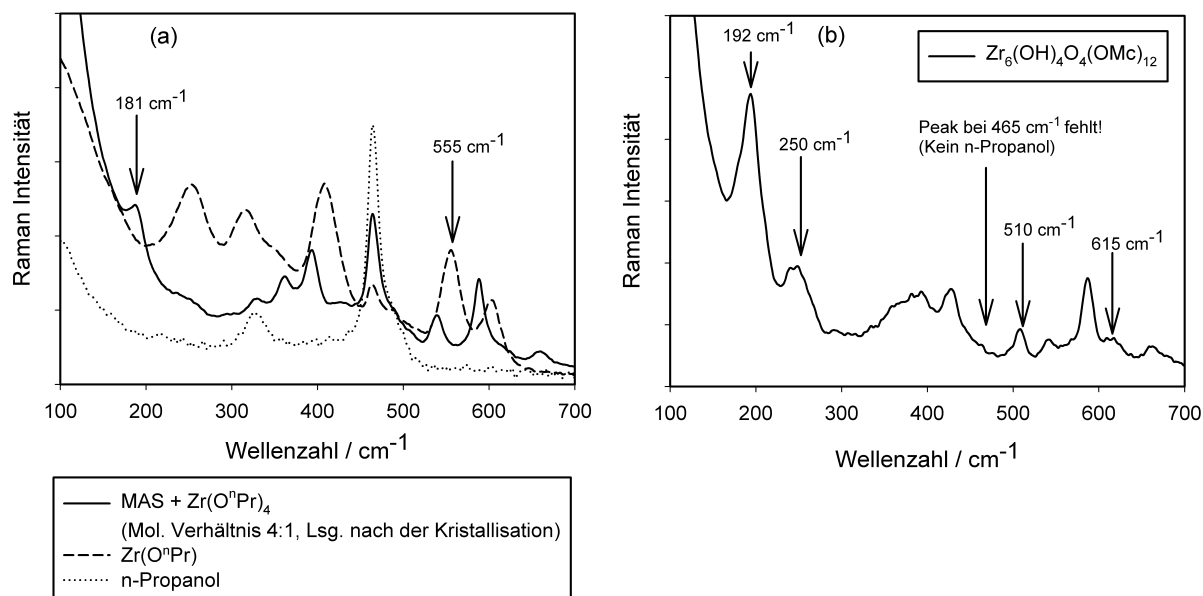
<sup>b</sup> Messung in der Gasphase (diese Arbeit)

<sup>c</sup> Messung von flüssiger Methacrylsäure [151]

<sup>d</sup> Messung von flüssiger Propylmethacrylat (diese Arbeit)

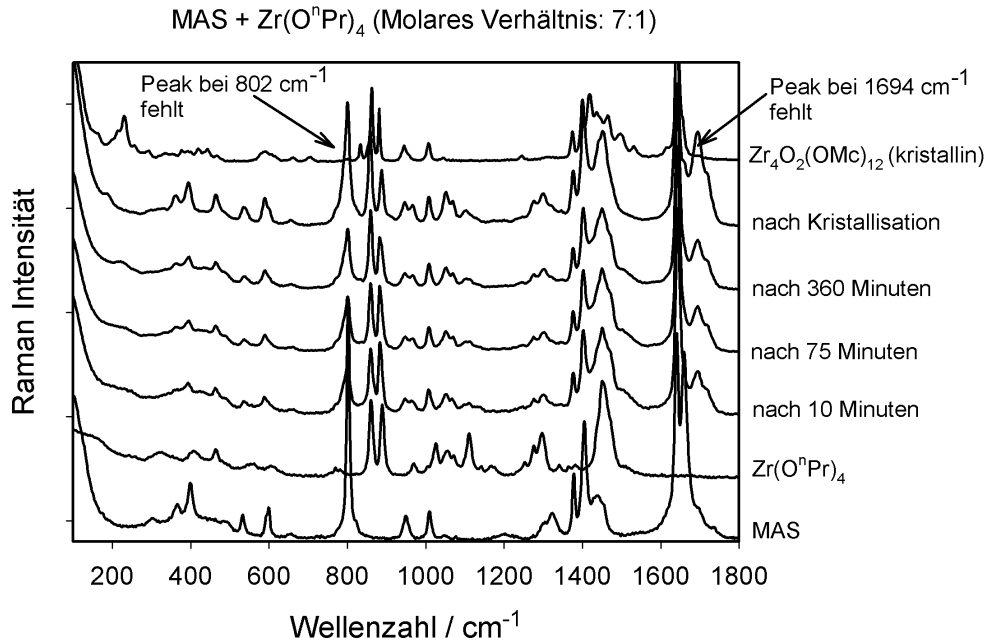
<sup>e</sup> Messung von flüssigem Ethylmethacrylat [151]

In Abbildung 5-15 sind als nächstes die Raman-Spektren der Reaktionsmischung des  $Zr_4$ -Clusters (MAS und  $Zr(O^iPr)_4$  im molaren Verhältnis 7 : 1) wiedergegeben. Auch hier gelten die analogen Aussagen, die schon für die Reaktionsmischung des  $Zr_6$ -Clusters gemacht wurden. Die Schulter bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  deutet die rasche Bildung des n-Propylmethacrylats an. Auch hier fehlt schon nach 10 Minuten die Schwingungsbande des dimeren Zirkonium-n-propoxids bei  $555\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine schnelle Reaktion der Methacrylsäure mit dem Alkoxid hinweist. Ebenfalls ist das Herauswachsen einer Bande bei  $219\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die gegenüber dem kristallinen Cluster ( $228\text{ cm}^{-1}$ ) zu niedrigen Wellenzahlen hin verschoben ist.



**Abbildung 5-15:** Ausschnitte aus den Raman-Spektren (a) der Reaktionsmischung aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Propoxid (molares Verhältnis 4:1), von Zirkonium-n-Propoxid in n-Propanol und reinem n-Propanol, sowie (b) des kristallinen  $Zr_6$ -Clusters.

Deutlichster Unterschied im Raman-Spektrum des kristallinen  $Zr_4$ -Clusters im Vergleich mit dem des kristallinen  $Zr_6$ -Cluster ist die offensichtliche Abwesenheit von unkoordinierter Methacrylsäure, da im Spektrum des  $Zr_4$ -Clusters zwei Schwingungsbanden fehlen, nämlich die schon diskutierte bei  $1694\text{ cm}^{-1}$  und einer weiteren bei  $802\text{ cm}^{-1}$ , welche sowohl in dimerer als auch monomerer Methacrylsäure vorkommt. Dieses Ergebnis wird wiederum durch die ermittelten XRD-Kristallstrukturdaten bestätigt.

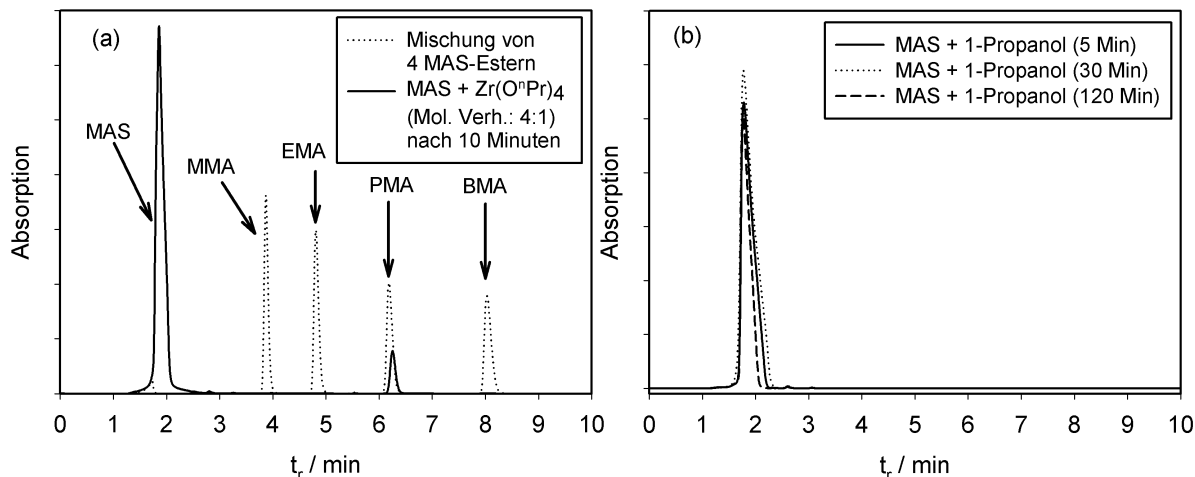


**Abbildung 5-16:** Vergleich der Raman-Spektren der Reaktionsmischung aus Methacrylsäure + Zirkonium-n-Propoxid im molares Verhältnis 7:1 mit den Spektren des kristallinen Zr<sub>4</sub>-Clusters, reiner Methacrylsäure und Zirkonium-n-Propoxid in n-Propanol.

#### 5.2.4 Untersuchungen mittels HPLC

Die Hochdruckflüssigchromatographie (engl. High Performance Liquid Chromatography = HPLC) wurde als ergänzende Methode zur Untersuchung der Esterbildung bei der Reaktion von Methacrylsäure mit Zirkonium-n-propoxid eingesetzt. Zunächst wurde eine Mischung von vier Methacrylsäureestern unterschiedlicher C-Kettenlänge des Alkoholrestes, gelöst in Acetonitril, zur Bestimmung der genauen Retentionszeiten ( $t_r$ ) untersucht. Im einzelnen handelte es sich bei den Estern um Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), n-Propylmethacrylat (PMA) und n-Butylmethacrylat (BMA). Im HPLC-Chromatogramm dieser Mischung sind vier Signale deutlich sichtbar (Abbildung 5-17a), nämlich bei  $t = 3.83$  Minuten (MMA), 4.83 Minuten (EMA), 6.21 Minuten (PMA) und 8.06 Minuten (BMA). Als weitere Referenzprobe wurde reine Methacrylsäure in Acetonitril vermessen. Die aus dieser Messung bestimmte Retentionszeit beträgt 1.86 Minuten. Als nächstes wurde eine Mischung aus MAS und Zr(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub> im molaren Verhältnis 4:1 hergestellt und die Reaktion nach 10 Minuten durch Zugabe eines Acetonitril-Wasser-Gemisches gestoppt, wobei quantitativ Zr(OH)<sub>4</sub> aus der Lösung ausfiel. Das Filtrat wurde anschließend mittels HPLC untersucht. Das ebenfalls in Abbildung 5-17a gezeigte Chromatogramm dieser Lösung weist zwei Peaks auf und zwar bei

1.86 Minuten und ~ 6.2 Minuten. Das erste Signal ist auf die nicht reagierte Methacrylsäure, das zweite auf das entstandene n-Propylmethacrylat zurückzuführen. Wie auch schon bei den ramanspektroskopischen Messungen nachgewiesen, bildet sich der Ester in der Reaktionsmischung schon nach kurzer Zeit.

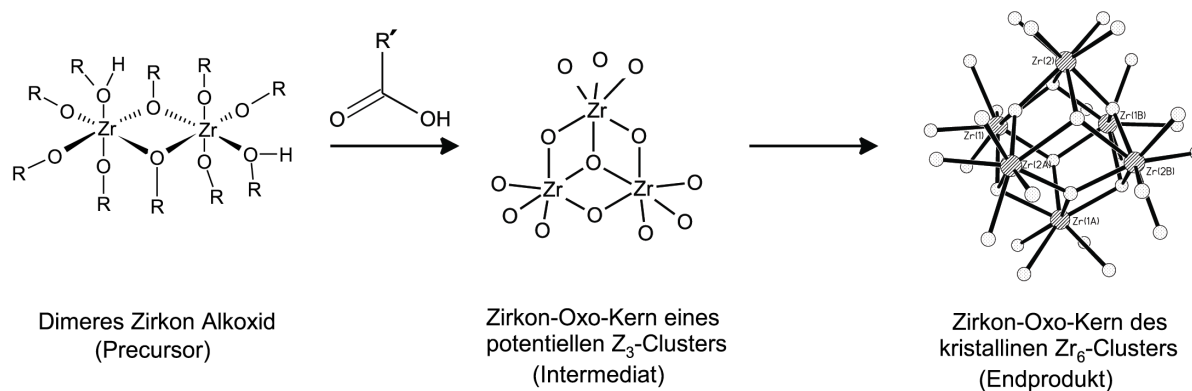


**Abbildung 5-17:** HPLC Chromatogramme: (a) Vergleich einer Mischung aus Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat (EMA), n-Propylmethacrylat (PMA) und n-Butylmethacrylat (BMA) mit einer Reaktionsmischung von Methacrylsäure und Zirkonium-n-Propoxid im molaren Verhältnis (4:1) (b) einer Mischung von Methacrylsäure und n-Propanol im molaren Verhältnis 1:1.

Um die Frage zu beantworten, ob auch reine Methacrylsäure mit n-Propanol den Ester innerhalb des gewählten Zeitfensters von 10 Minuten bilden kann, wurde zusätzlich noch eine Mischung beider Substanzen im molaren Verhältnis 1 : 1 hergestellt und in Zeitabständen von 5, 30 und 120 Minuten nach dem Start der Reaktion vermessen. Die Chromatogramme dieser Messungen sind in Abbildung 5-17 b wiedergegeben. Außer dem Peak bei 1.86 Minuten, der auf die Methacrylsäure zurückzuführen ist, konnten keine weiteren Signale in diesen Chromatogrammen detektiert werden. Demzufolge konnte zu keinem Zeitpunkt n-Propylmethacrylat in der Lösung nachgewiesen werden. Damit ist sichergestellt, daß tatsächlich das Zirkonium-n-propoxid die Esterbildung bei der Reaktion des Alkoxids mit der Methacrylsäure katalysiert.

### 5.2.5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Bildung zweier Zirkonium-Oxo-Cluster aus Zirkonium-n-alkoxiden (Alkoxide = Zirkonium-n-Propoxid und Zirkonium-n-Butoxid) und Methacrylsäure mittels verschiedener experimenteller Techniken zeitaufgelöst untersucht, um einen genaueren Einblick über Mechanismus solcher Reaktionen zu erhalten. Als Methoden kamen hierbei die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS), die Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie die Hochdruckflüssigchromatographie zum Einsatz. Die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie zeigen, daß das ursprünglich dimer vorliegende Zirkonium-Alkoxid sehr schnell mit der Methacrylsäure reagiert und sich dimere oder trimere molekulare Vorstufen des endgültigen Cluster bilden (siehe Abbildung 5-18). Der schnelle Abbau der dimeren Struktur des Alkoxids konnte durch Raman-Spektroskopie bestätigt werden. Es wurde gezeigt, daß die Bildung des Methacrylsäureesters schon zu einem sehr frühen Zeitpunkt in der Reaktionslösung einsetzt. Da die Ester-Bildung mit der Produktion von Wasser einhergeht, stehen also schon bald nach dem Start der Reaktion alle für den Aufbau des Clusters erforderlichen Substanzen (siehe Abbildung 5-3) zur Verfügung. Die Wirkung des Zirkoniumalkoxids auf die Esterbildung konnte durch HPLC Messungen untermauert werden.



**Abbildung 5-18:** Mögliches Schema für die Bildung des Zr<sub>6</sub>-Clusters.

## 5.3 Untersuchung zur Stabilität von Zirkonium-Oxo-Clustern in Lösungsmitteln

### 5.3.1 EXAFS-Untersuchungen

In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse von EXAFS-Untersuchungen an Lösungen des  $Zr_4$ - und  $Zr_6$ -Cluster in Tetrahydrofuran (THF) und Benzol diskutiert werden. Diese Untersuchungen sind notwendig, da bei der späteren Copolymerisation der Cluster mit Monomereinheiten Lösungen in Benzol oder THF eingesetzt werden und man die strukturelle Stabilität der Cluster in Lösung überprüfen muß. Für die Messungen wurden die kristallinen Cluster unter Schutzgasatmosphäre (Argon) in spektroskopisch reinem und wasserfreiem THF bzw. Benzol gelöst. Dabei fiel auf, daß bei diesem Prozeß aus allen angesetzten Lösungen weiße Feststoffe ausfielen. Um diese Feststoffe ebenfalls strukturell zu untersuchen, wurden die Präzipitate von der Lösung abgetrennt, unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit und unter Zusatz von Polyethylen zu einem Feststoffpreßling für EXAFS-Transmissionsmessungen verfestigt. In Abbildung 5-19 sind Vergleiche der experimentellen Zr K-Kanten EXAFS-Spektren des  $Zr_6$ -Clusters in THF bzw. Benzol-Lösungen mit den jeweiligen ausgefallenen Feststoffen gezeigt. Tabelle 5-7 faßt die durch Simulation der Spektren gewonnenen Strukturdaten zusammen. Sowohl die THF als auch die Benzol-Lösung des  $Zr_6$ -Clusters zeigen in der Nahordnung der Zirkoniumatome keine Änderungen im Vergleich zum kristallinen Cluster. Dies wird besonders deutlich, wenn man die fouriertransformierten Spektren der Lösungen (Abbildung 5-19 b,d) mit der des kristallinen Clusters (Abbildung 5-7 b) vergleicht. Die Lage als auch die Höhe der Signale in diesen FT-Spektren sind nahezu identisch. Die in den Lösungen ermittelten Zr-O- und Zr-Zr-Abstände und die Debye-Waller-Faktoren stimmen im Rahmen der Toleranzgrenzen mit denen des kristallinen  $Zr_6$ -Cluster überein.

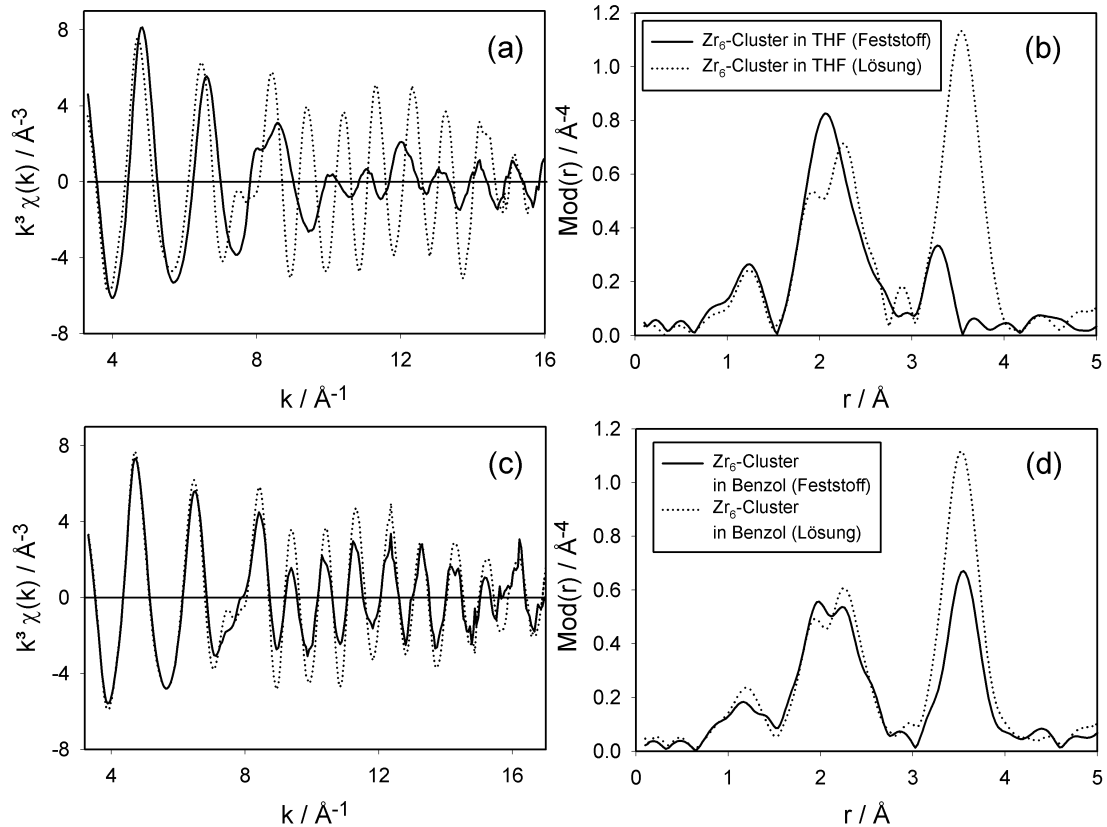
Vergleicht man nun die fouriertransformierten  $k^3\chi(k)$ -Funktionen der Lösung mit denen der ausgefallenen Feststoffe (siehe Abbildung 5-19), so werden starke Unterschiede deutlich. Sowohl in der Sauerstoff- als auch in der Zirkoniumkoordination sind Lösung und Feststoff unterschiedlich, wobei die größten Unterschiede in den Spektren der THF-Lösung und des daraus ausgefallenen Feststoffs zu erkennen sind. Die ursprünglich zwei separaten Sauerstoffschalen verschmelzen zu einer Schale mit einem Abstand von 2.17 Å und einer

Koordinationszahl von 8.5. Auch die Zirkoniumkoordination erfährt eine starke Änderung. Das markanten Zirkonium-Signal bei 3.52 Å verschwindet komplett. Es entsteht ein neues Signal bei ~3.3 Å. Dieses Signal kann mit Zirkoniumrückstreuern angepaßt werden. Der resultierende Zr-Zr-Abstand beträgt 3.33 Å bei einer Koordinationszahl von 0.5. Auch in der Benzol-Lösung kann der Abbau des Zirkoniumsignals bei 3.52 Å beobachtet werden. Allerdings bleibt das Signal zum Teil noch erhalten, die Koordinationszahl sinkt aber von vorher 4 auf 2.2 Zirkoniumatome. Auch die Sauerstoffschalen weisen leicht Unterschiede zur Lösung auf. Eine komplette Verschmelzung beider Schalen tritt aber nicht auf. Die ermittelten Struktur-Parameter des THF-Präzipitates zeigen, daß ein Teil des Zr<sub>6</sub>-Cluster offensichtlich durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abgebaut wird, wobei die schon bei der Herstellung nachgewiesenen kürzeren Abstände von dimeren oder trimeren Zirkoniumspezies auftreten. Möglicherweise bildet sich in Lösung wieder ein Gleichgewicht zwischen ihnen und dem Zr<sub>6</sub>-Cluster aus.

**Tabelle 5-7:** Zusammenfassung der Strukturparameter der Lösungen des Zr<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OMc)<sub>12</sub> Clusters (Zr<sub>6</sub>-Cluster) in Benzol und THF, sowie der ausgefallenen und isolierten Feststoffe. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Zr <sub>6</sub> -Cluster in Benzol: Lösung	Zr-O	2.10	2	0.067	18011.0	3.20- 16.50
	Zr-O	2.25	6	0.085	19.9	26.9
	Zr-Zr	3.52	4	0.072		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in Benzol: ausgefallener Feststoff	Zr-O	2.10	2.3	0.067	18011.0	3.20- 16.50
	Zr-O	2.25	5.5	0.085	19.7	28.8
	Zr-Zr	3.52	2.2	0.072		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in THF: Lösung	Zr-O	2.09	2	0.070	18011.0	3.20- 16.00
	Zr-O	2.25	6	0.083	19.8	27.5
	Zr-Zr	3.52	4	0.071		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in THF: ausgefallener Feststoff	Zr-O	2.17	8.5	0.108	18011.0	3.20- 16.00
	Zr-Zr	3.33	0.5	0.054	19.8	31.1





**Abbildung 5-19:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a,c) sowie deren Fouriertransformierten (b,d) von Lösungen des  $\text{Zr}_6$ -Clusters in THF und Benzol (gepunktete Linien) und der aus diesen Lösungen ausgefallenen Präzipitate (durchgezogene Linien) an der Zr K-Kante.

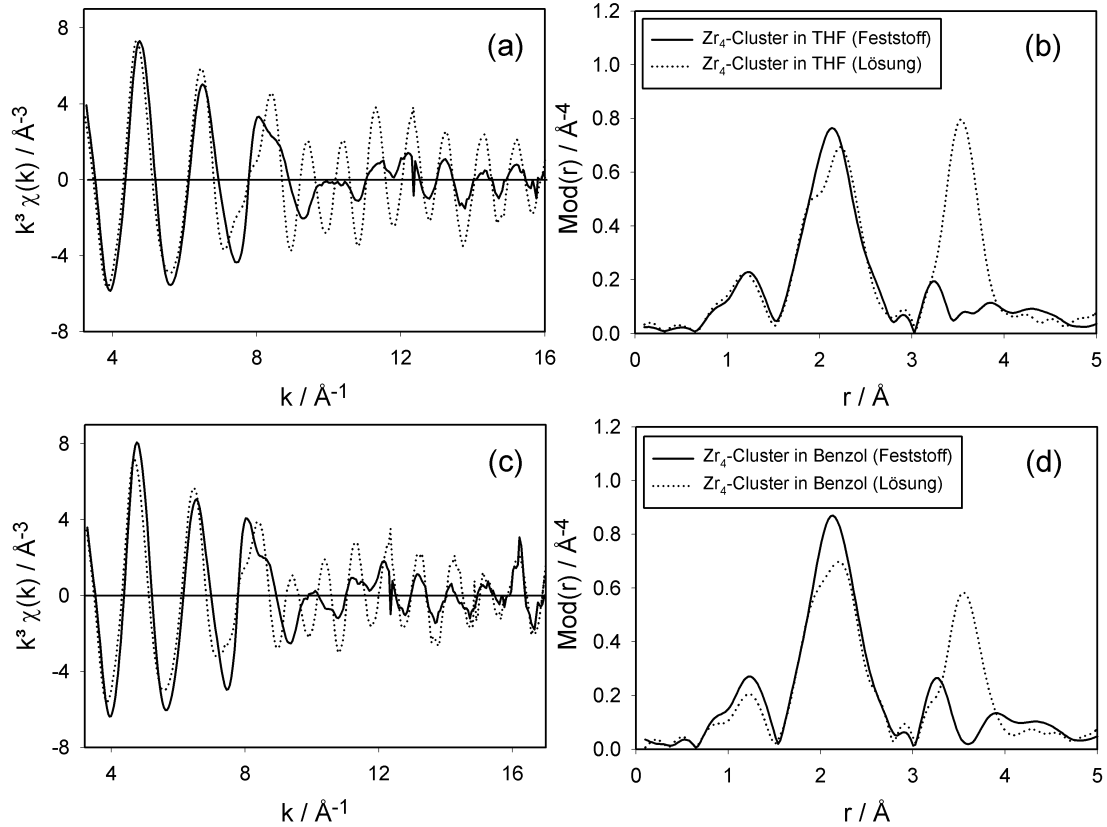
Eine analoge EXAFS-Untersuchung an der Zr K-Kante wie beim  $\text{Zr}_6$ -Cluster wurde auch für den  $\text{Zr}_4$ -Cluster durchgeführt. Die erhaltenen Strukturdaten stellt Tabelle 5-8 zusammen. Um wieder einen direkten Vergleich zwischen Lösung und ausgefallenen Feststoff zu liefern, werden in Abbildung 5-20 die experimentellen EXAFS-Spektren von Lösungen und Feststoffen gezeigt. Bei einem optischen Vergleich der fouriertransformierten Spektren fällt sofort wieder auf, daß sich die Feststoffe von den Lösungen unterscheiden. Wie schon beim  $\text{Zr}_6$ -Cluster, bleibt in den Lösungen die Struktur des  $\text{Zr}_4$ -Clusters erhalten. Im Gegensatz dazu zeigen sowohl das Präzipitat der Lösung in THF als auch das in Benzol, das Überlappen der zwei Sauerstoffschalen zu einer und das Fehlen des Zirkoniumsignals bei 3.52 Å. Das Zr-Signal bei 3.32 Å (Koordinationszahl 0.5) bleibt hingegen erhalten. Dementsprechend können also auch für den  $\text{Zr}_4$ -Cluster ähnliche Aussagen wie beim  $\text{Zr}_6$ -Cluster gemacht werden, nämlich, daß die Struktur des Cluster bei Zugabe von THF oder Benzol zum Teil abgebaut

wird und sich trimere oder dimere Spezies bilden. Ein Unterschied zwischen den beiden Cluster besteht darin, daß in Benzol die Stabilität des Zr<sub>6</sub>-Cluster etwas größer ist als die des Zr<sub>4</sub>-Cluster, was daran gesehen werden kann, daß das Präzipitat sowohl in der Sauerstoff- als auch der Zirkoniumkoordination dem kristallinen Zr<sub>6</sub>-Cluster noch sehr ähnlich ist.

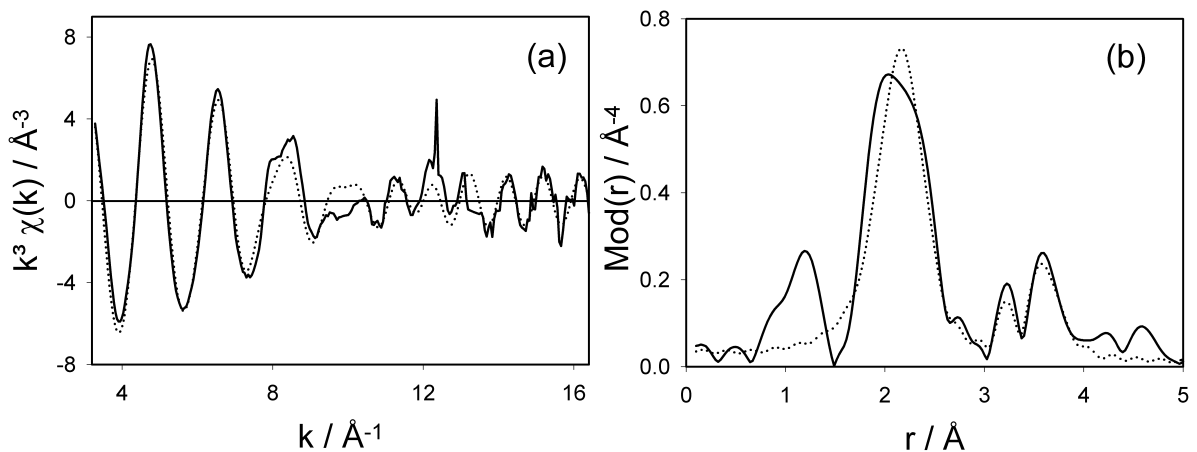
Es wurden ebenfalls EXAFS-Messungen an Lösungen durchgeführt, bei denen durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel ein Teil des ausgefallenen Bodensatzes wieder in die Lösung gebracht wurde. Ergebnis dieser Messungen in Lösung war, daß nun auch in den Lösungsspektren der Zirkoniumpeak bei 3.52 Å deutlich niedriger ist (vgl. Abbildung 5-21). Dies kann man damit erklären, daß in der Lösung sowohl der Cluster als auch seine Zerfallsprodukte vorhanden sind.

**Tabelle 5-8:** Zusammenfassung der Strukturparameter der Lösungen des Zr<sub>4</sub>O<sub>2</sub>(OMc)<sub>12</sub> Clusters (Zr<sub>4</sub>-Cluster) in Benzol und THF, sowie der aus den Lösungen ausgefallenen und isolierten Feststoffen. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Zr <sub>4</sub> -Cluster in Benzol: Lösung	Zr-O	2.21	7.5	0.103	18011.0	3.20- 16.00 25.5
	Zr-Zr	3.32	0.5	0.064	18.4	
	Zr-Zr	3.52	2.0	0.069		
Zr <sub>4</sub> -Cluster in Benzol: ausgefallener Feststoff	Zr-O	2.19	8.5	0.103	18011.0	3.20- 16.00 28.2
	Zr-Zr	3.31	0.5	0.062	19.0	
Zr <sub>4</sub> -Cluster in THF: Lösung	Zr-O	2.21	7.5	0.103	18011.0	3.20- 16.00 22.6
	Zr-Zr	3.32	0.5	0.069	18.4	
	Zr-Zr	3.52	2.0	0.060		
Zr <sub>4</sub> -Cluster in THF: ausgefallener Feststoff	Zr-O	2.20	7.9	0.103	18011.0	3.20- 16.20 28.2
	Zr-Zr	3.30	0.5	0.072	18.8	



**Abbildung 5-20:** Vergleich der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a,c) sowie deren Fouriertransformierten (b,d) von Lösungen des  $\text{Zr}_4$ -Clusters in THF und Benzol (gepunktete Linien) und der aus diesen Lösungen ausgefallenen Präzipitate (durchgezogene Linien) an der Zr K-Kante.



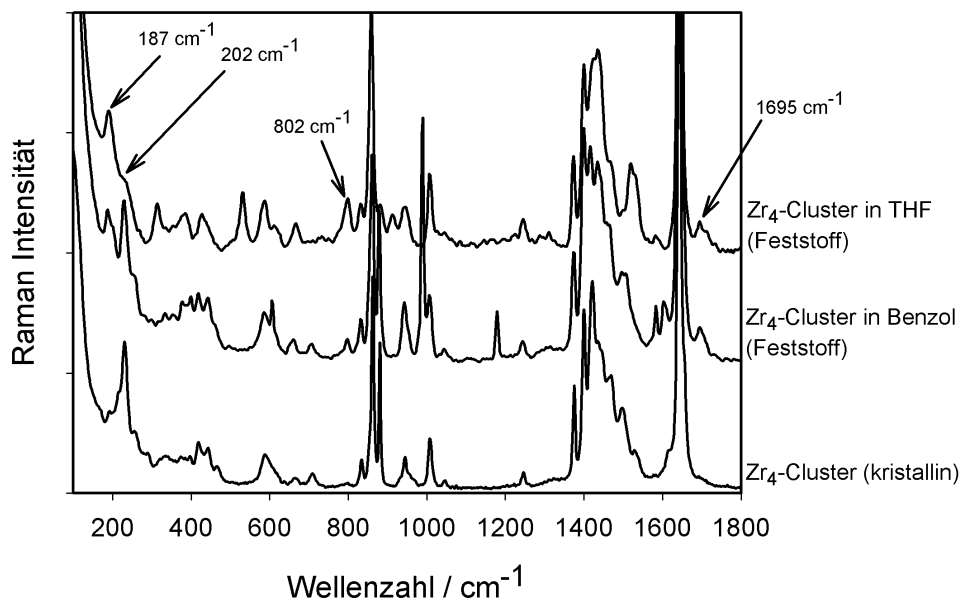
**Abbildung 5-21:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a) sowie deren Fouriertransformierten (b) einer Lösung des  $\text{Zr}_4$ -Cluster in THF, bei der ein Teil des ausgefallenen Feststoffs wieder aufgelöst wurde.

### 5.3.2 Ramanspektroskopische Untersuchungen der aus den Lösungen ausgefallenen Feststoffe

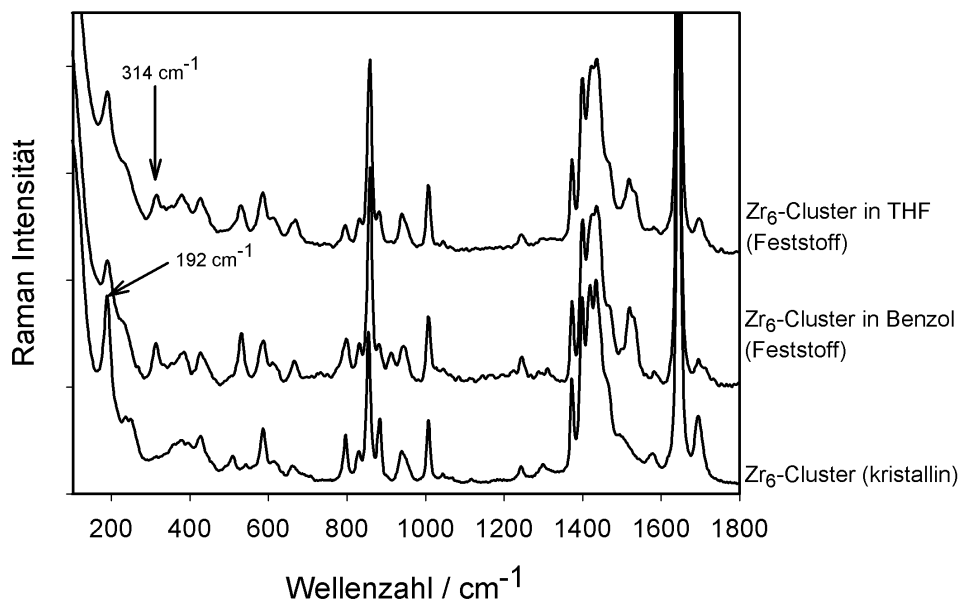
Die schon mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersuchten Feststoffe wurden zusätzlich auch ramanspektrometrischen gemessen. Vergleiche der Raman-Spektren dieser Feststoffe mit denen der kristallinen Zirkonium-Oxo-Cluster sind in Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23 zu sehen. Auffallendste Unterschiede in den Spektren der aus den  $Zr_4$ -Cluster-Lösungen erhaltenen Feststoffe sind die im Vergleich zum reinen Cluster neu hinzugekommenen Signale bei 187, 802 und  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden letzteren können freier Methacrylsäure zugeordnet werden. Dies ist insofern ein sehr interessantes Ergebnis, da wie schon erwähnt, der reine  $Zr_4$ -Cluster keine freie Methacrylsäure in seinem Molekülgitter aufweist. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass teilweise die Methacrylatgruppen vom Cluster abgespalten werden und sich daraus freie Methacrylsäure bildet. Dies würde auch die schon durch EXAFS beobachtete Strukturänderung in den Feststoffen erklären, da durch das Abtrennen von Methacrylatgruppen die Clusterstruktur verloren gehen muß. Auch die Änderung der Spektren im Bereich von  $170 - 350\text{ cm}^{-1}$  (Bereich typischer Zr-O- bzw. Zr-O-Zr-Schwingungen) spricht für eine strukturelle Umwandlung des Clusters. Zwingend erforderlich für die Bildung freier Methacrylsäure aus ionisch vorliegenden Methacrylatgruppen ist allerdings die Anwesenheit von Protonen. Da sowohl Tetrahydrofuran als auch Benzol nicht acide Verbindungen sind und Verunreinigungen durch Wasser oder Säuren nahezu ausgeschlossen werden können (Verwendung spektroskopisch reiner und getrockneter Lösungsmittel), bleibt die Frage ungeklärt, woher die notwendigen  $H^+$ -Ionen stammen,.

### 5.3.3 Zusammenfassung

Mittels EXAFS- und Raman-Spektroskopie wurde nachgewiesen, daß die Struktur des  $Zr_6$ - bzw.  $Zr_4$ -Clusters auch in Lösungen in THF bzw. Benzol beobachtet werden kann. Ausgefallene und aus den Lösungen isolierte Feststoffe wiesen hingegen starke strukturelle Änderungen im Vergleich zu den ursprünglichen Clustern auf. Damit ist nachgewiesen, daß sich sowohl der  $Zr_4$ - als auch  $Zr_6$ -Cluster in Lösung strukturell abbauen und nur eine begrenzte Stabilität haben. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da alle Polymerisationen der Cluster in Lösung durchgeführt werden.



**Abbildung 5-22:** Vergleich von Raman-Spektren: Zr<sub>4</sub>-Cluster (kristallin), Präzipitate aus einer THF- bzw. Benzol-Lösung des Clusters.



**Abbildung 5-23:** Vergleich von Raman-Spektren: Zr<sub>6</sub>-Cluster (kristallin), Präzipitate aus einer THF- bzw. Benzol-Lösung des Clusters.



## **5.4 Untersuchung zur Stabilität von Zirkonium-Oxo-Clustern, Zirkonium-Titan-Oxo-Clustern und Hafnium-Oxo-Clustern in Polymeren**

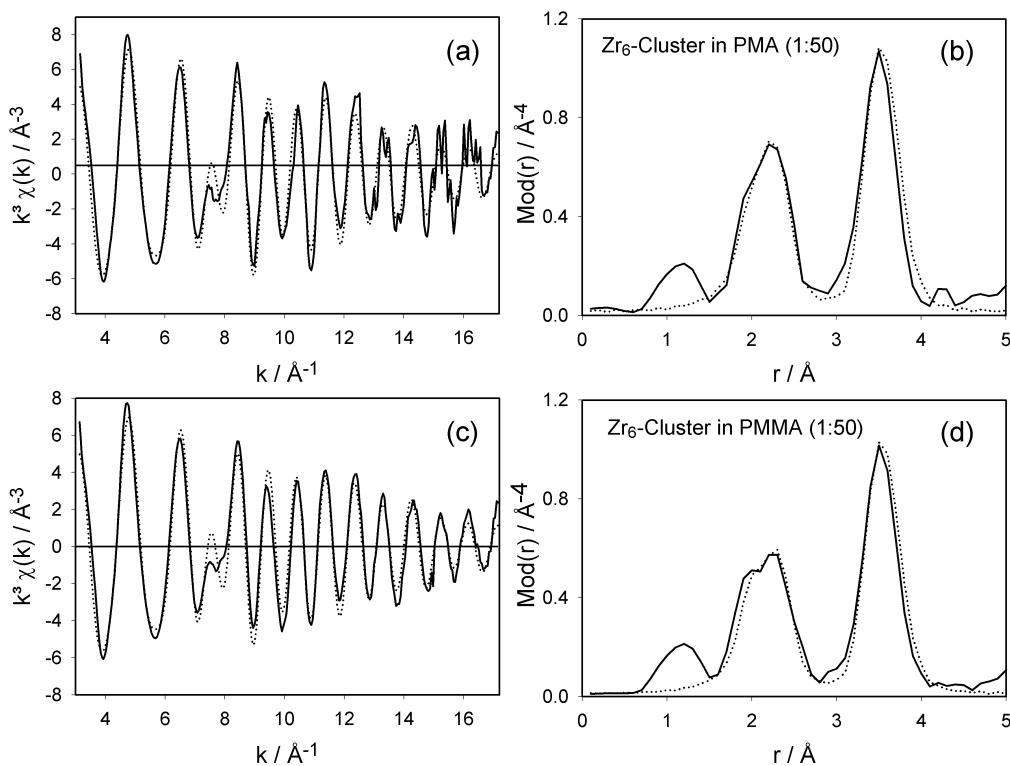
### **5.4.1 Einleitung**

In den folgenden Abschnitten wird über EXAFS-Untersuchungen berichtet, die an nanostrukturierten, anorganisch-organischen Hybridpolymeren durchgeführt wurden. Bei diesen Hybridpolymeren handelt es sich um Reaktionsprodukte, die durch Quervernetzung mittels "Freier Radikal"-Polymerisation von oberflächenmodifizierten Polyoxometallaten (Metall-Oxo-Cluster) mit Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Styrol in Anwesenheit von Dibenzoylperoxid erhalten wurden. Im einzelnen wurden die Hybridpolymere des schon in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Zirkonium-Oxo-Cluster ( $Zr_6$ -Cluster) untersucht, darüber hinaus wurden aber auch Polymerisationsprodukte zweier Titan-Zirkonium-Oxo-Cluster und eines Hafnium-Oxo-Clusters strukturell untersucht. Die Charakterisierung dieser Hybridpolymere erfolgte bislang mit Methoden wie Thermogravimetrie (TGA), Digital Scanning Kalorimetrie (DSC), Kernresonanzspektroskopie (NMR) und Kleinwinkelstreuung (SAXS) [152,153]. Diese Untersuchungen konnten allerdings nicht vollständig die Frage beantworten, ob und inwieweit die Struktur der eingesetzten Metall-Oxo-Cluster auch noch nach der Vernetzung mit den Monomereinheiten erhalten bleibt. Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie sollte ermittelt werden, ob der Clusterkern nach der Polymerisation strukturell intakt bleibt. Hierfür wurden die EXAFS-Spektren der kristallinen, unvernetzten Oxo-Cluster mit denen der Hybridpolymere verglichen.

### **5.4.2 EXAFS-Untersuchungen an Hybridpolymeren des Zirkonium-Oxo-Cluster $Zr_6$**

Die Herstellung der in diesem und in den folgenden Abschnitten besprochenen Hybridpolymere erfolgte durch Freie Radial Polymerisation des jeweiligen Metall-Oxo-Cluster mit Monomer-Einheiten in einer Benzollösung [153]. Als Radialstarter wurde Dibenzoylperoxid verwendet. Für die Polymerisation des  $Zr_6$ -Cluster wurde Methacrylsäure (MA) und Methylmethacrylat (MMA) als Monomere eingesetzt. Die molaren Verhältnisse Metall-Oxo-Cluster zu Monomer betragen im Fall des Methylmethacrylats 1:50, 1:100 und 1:200, bei der Methacrylsäure wurde nur das Polymer mit dem molaren Verhältnis 1:50 untersucht.

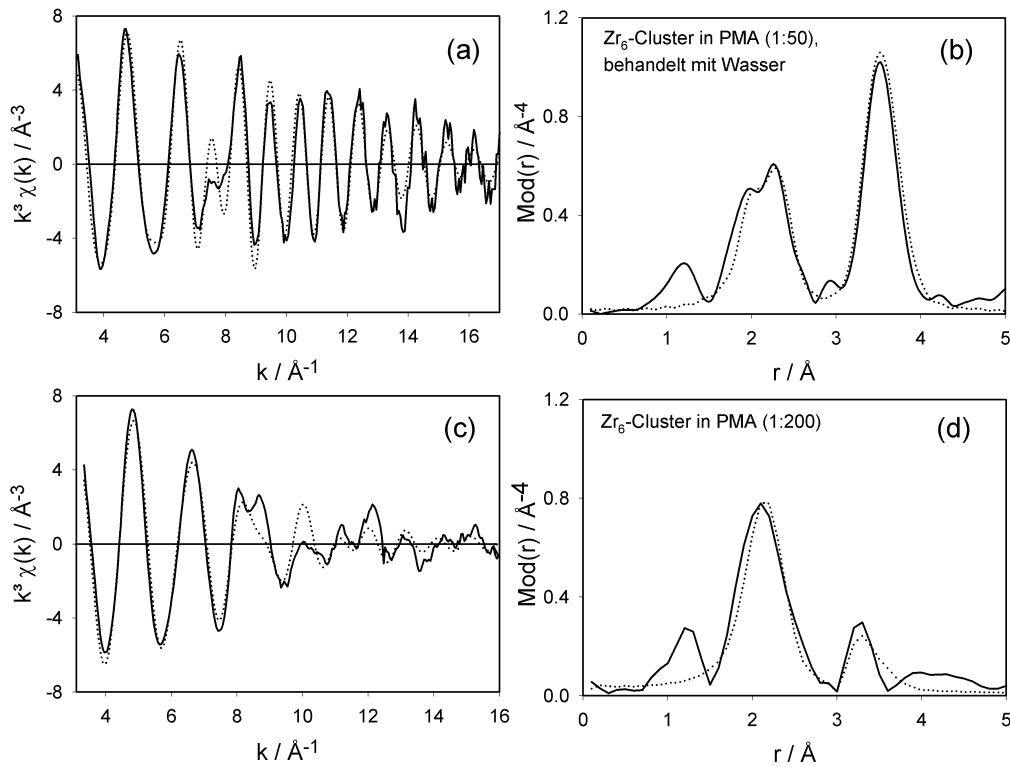
In Tabelle 5-9 sind die durch Simulation der EXAFS-Spektren an der Zr K-Kante gewonnenen Strukturdaten der  $Zr_6$ -Hybridpolymere zusammengefasst. Als Referenz wurden auch die, schon aus Tabelle 5-3 bekannten Abstände und Koordinationszahlen des kristallinen  $Zr_6$ -Cluster mit angegeben. Die experimentellen und angepassten EXAFS-Spektren des  $Zr_6$ -Cluster in Polymethacrylat (PMA) und Polymethylmethacrylat (PMMA), jeweils im molaren Verhältnis 1:50, sind in Abbildung 5-24 gezeigt. Ein optischer Vergleich der experimentellen fouriertransformierten  $k^3\chi(k)$ -Funktionen beider Polymere mit der des kristallinen, unvernetzten Clusters (Abbildung 5-7) zeigt eine große Übereinstimmung der Funktionen miteinander. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den ermittelten Strukturdaten wider. Alle Abstände, Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren bleiben im Rahmen der EXAFS-Spektroskopie typischen Toleranzgrenzen konstant. Auch ein 1:50 PMA-Hybridpolymer, das 10 Tage lang bei Raumtemperatur in einem Wasserbad lag, zeigte die für den  $Zr_6$ -Cluster typische Nahordnung der Zirkoniumatome (vgl. Abbildung 5-25b).



**Abbildung 5-24:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des  $Zr_6$ -Clusters in Polymethacrylat (PMA, oben) und Polymethylmethacrylat (PMMA, unten), gemessen als Feststoffe an der Zr K-Kante.



Offensichtlich ist der Cluster nach seiner Vernetzung im Polymer gegenüber dem Angriff von Wasser geschützt, denn ohne den Schutz des Polymers wird der Cluster durch Reaktion mit Wasser normalerweise abgebaut.



**Abbildung 5-25:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des Zr<sub>6</sub>-Clusters in Polymethacrylat im molaren Verhältnis 1:50 und 1:200, gemessen als Feststoffe an der Zr K-Kante.

Ein deutlich anderes Bild ergibt sich bei einem Vergleich der fouriertransformierten EXAFS-Spektren der PMA-Hybridpolymere 1:100 und 1:200 mit dem des kristallinen Clusters. Wie in Abbildung 5-25d zu sehen, wachsen die beiden Peaks der Sauerstoffrückstreuer zu einem breiten Signal bei 2.18 Å (Koordinationszahl: 7.8 bzw. 8.0) zusammen, und das starke Signal der Zirkoniumschiene bei 3.52 Å verschwindet vollständig. Es kann allerdings ein neues Signal bei 3.32 Å (Koordinationszahl: 0.6) aufgefunden werden, das Zirkoniumrückstreuer zuzuordnen ist. Die Spektren als auch die daraus ermittelten Strukturparameter dieser beiden Hybridpolymere ähneln auffallend den Spektren der aus den Lösungen in Benzol und THF ausgefallenen Feststoffe. Offensichtlich tritt bei höheren Mischungsverhältnissen (1:100 bzw. 1:200) bei der Polymerisation oder auch schon beim Auflösen in Benzol ein Abbau der

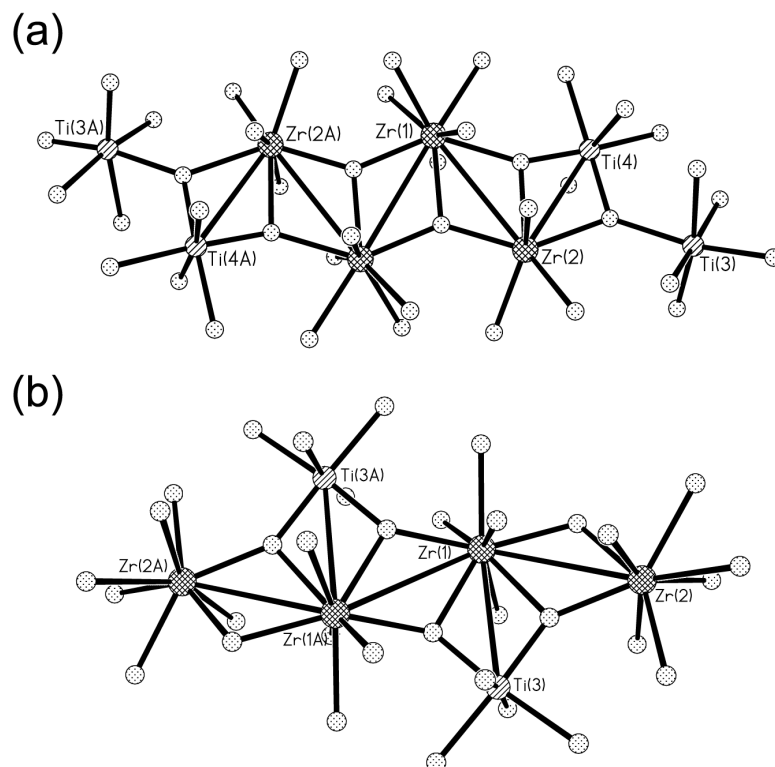
Cluster-Struktur auf. Da vermutlich auch die Abbauprodukte des Clusters polymerisierbare Methacrylatgruppen tragen, ist es sehr wahrscheinlich, daß die entstehenden Polymere quervernetzt sind.

**Tabelle 5-9:** Zusammenfassung der Strukturparameter des kristallinen  $Zr_6(OH)_4O_4(OMc)_{12}$  Clusters ( $Zr_6$ -Cluster) und dessen Copolymerisationsprodukte mit Methylmethacrylat (MMA) bzw. Methacrylsäure (MA). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

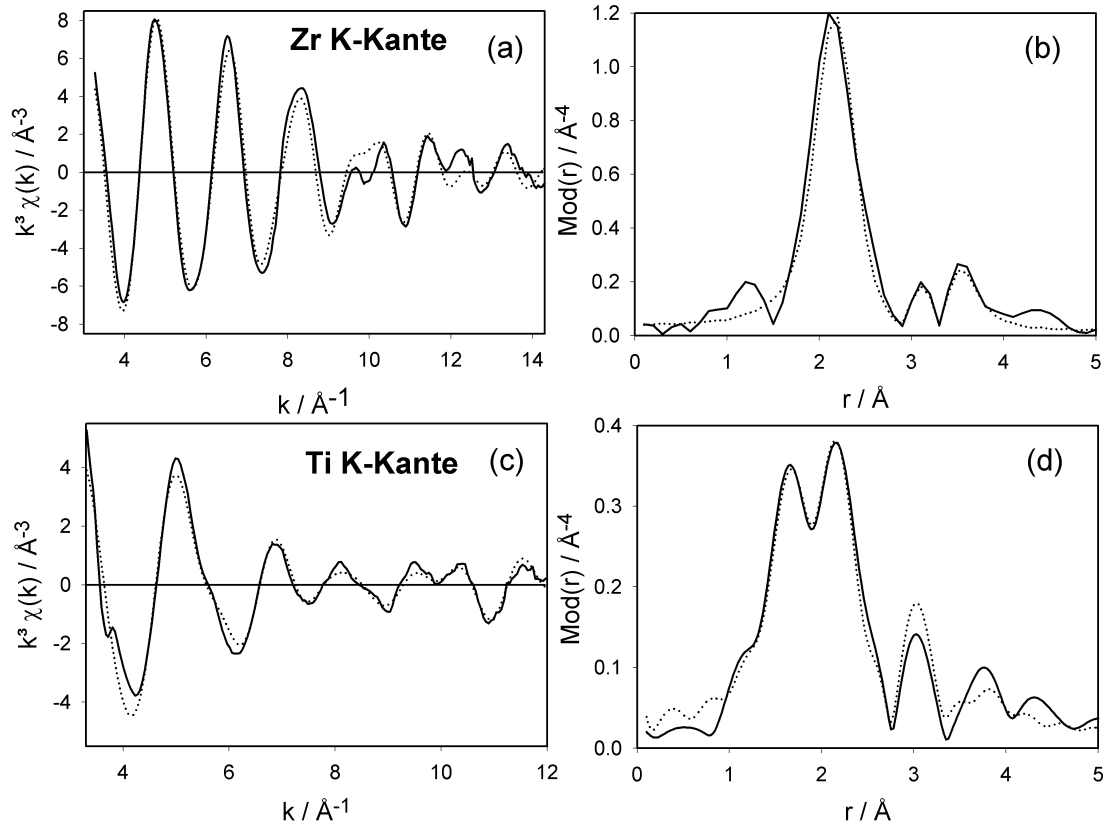
	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Zr <sub>6</sub> -Cluster kristallin	Zr-O	2.09	2	0.081	18011.0	3.10- 16.20 32.0
	Zr-O	2.24	6	0.093	21.3	
	Zr-Zr	3.52	4	0.076		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in PMMA Verhältnis: 1:50	Zr-O	2.10	2	0.066	18011.0	3.00-16.20 31.3
	Zr-O	2.24	6	0.085	20.8	
	Zr-Zr	3.53	4	0.075		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in PMA Verhältnis: 1:50	Zr-O	2.09	2	0.071	18011.0	3.00-16.20 35.2
	Zr-O	2.23	6	0.084	21.5	
	Zr-Zr	3.52	4	0.073		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in PMA + H <sub>2</sub> O Verhältnis: 1:50	Zr-O	2.10	2	0.066	18011.0	3.10-16.50 29.7
	Zr-O	2.25	6	0.087	19.2	
	Zr-Zr	3.51	4	0.076		
Zr <sub>6</sub> -Cluster in PMA Verhältnis: 1:100	Zr-O	2.18	7.8	0.105	18011.0 19.9	3.30-12.00 28.8
Zr <sub>6</sub> -Cluster in PMA Verhältnis: 1:200	Zr-O	2.18	8.0	0.105	18011.0	3.30-16.00 31.6
	Zr-Zr	3.32	0.6	0.071	20.4	
Zr <sub>6</sub> -Cluster XRD	Zr-O	2.07	2			
	Zr-O	2.21	6			
	Zr-Zr	3.51	4			

### 5.4.3 EXAFS-Untersuchungen an Zirkonium/Titan-Oxo-Cluster und deren Hybridpolymeren

Die im Folgenden beschriebenen gemischten Zirkonium-Titan-Cluster wurden durch die Reaktion von Titan-n-butoxid ( $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ) und Zirkonium-n-butoxid ( $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ) mit Methacrylsäure hergestellt [154]. Abhängig von den eingesetzten molaren Verhältnis der beiden Metallalkoxide zueinander können strukturell unterschiedliche Titan-Zirkonium-Oxo-Cluster isoliert und charakterisiert werden. In Abbildung 5-26 sind die Strukturen der Clusterkerne zweier solcher Oxo-Cluster wiedergegeben. Der Cluster  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{O}^n\text{Bu})_4(\text{OMc})_{16}$ , abgekürzt  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ , entsteht bei einem Ti/Zr-Verhältnis von 1:1, der Cluster  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{O}^n\text{Bu})_2(\text{OMc})_{14}$ , kurz  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4$ , bei einem von 1:2. Beide Verbindungen zeigen in ihren Kernen eine zickzackförmige Anordnung von  $[\text{ZrO}_8]$ -Dodekaedern und  $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern. Im Gegensatz zum  $\text{Zr}_6$ -Cluster, den man am besten als kugelförmiges (sphärisches) System beschreiben kann, haben die Ti/Zr-Cluster durch die kettenförmige Anordnung der Metallatome eine längliche Form.



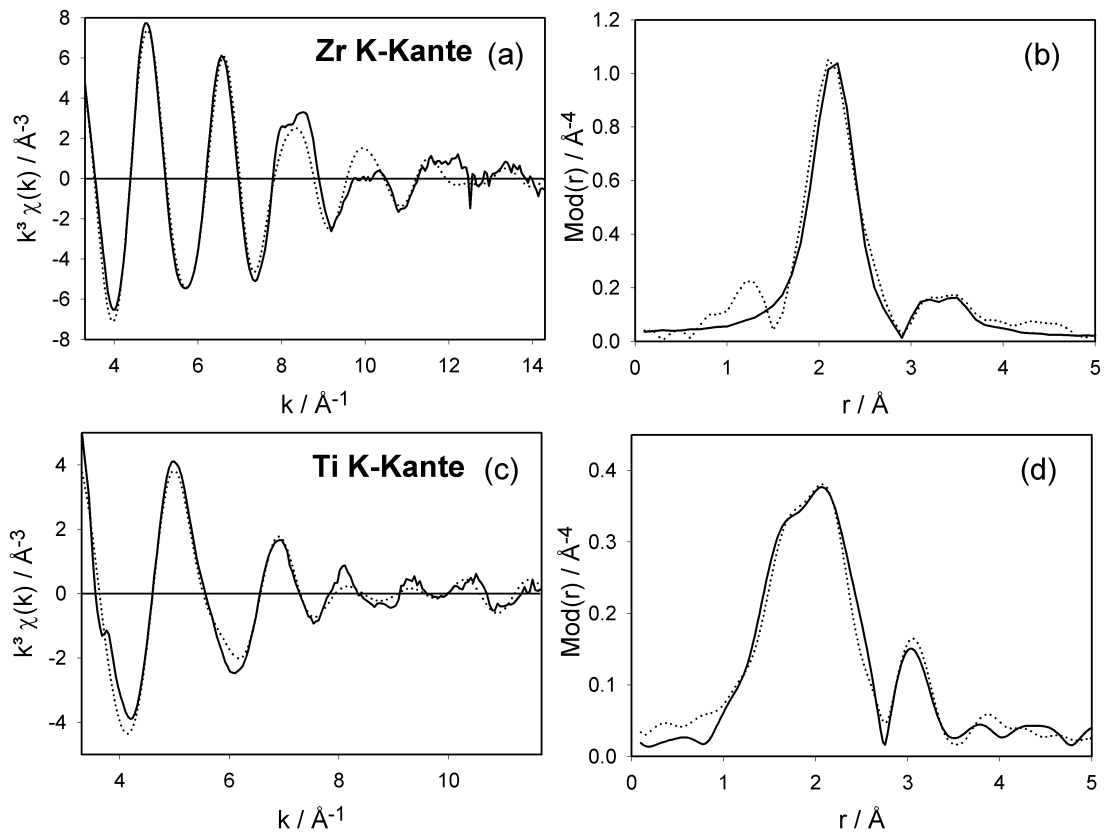
**Abbildung 5-26:** Struktur des Cluster-Kerns des  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{O}^n\text{Bu})_4(\text{OMc})_{16}$  ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ ) (a) und  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{O}^n\text{Bu})_2(\text{OMc})_{14}$  ( $\text{Ti}_2\text{Zr}_4$ ) Oxo-Clusters [154].



**Abbildung 5-27:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des kristallinen  $Ti_4Zr_4$ -Clusters, gemessen als Feststoffe an der Zr K- und Ti K-Kante.

Bei gemischtmetallische Oxo-Cluster kommt besonders der große Vorteil der Röntgenabsorptionsspektroskopie zum Tragen, daß die Bestimmung der Nahordnung elementspezifisch geschieht. Im Fall der Zr-Ti-Cluster können Messungen an der Titan K-Kante (4965.0 eV) und der Zirkonium K-Kante (17998.0 eV) durchgeführt werden. Die durch EXAFS-Messungen gewonnenen Strukturdaten des kristallinen Cluster und der aus ihm hervorgehenden Hybridpolymere sind im Fall der Zr K-Kante in Tabelle 5-10 und im Fall der Ti K-Kante in Tabelle 5-11 angegeben. Für die Simulationen der EXAFS-Spektren wurden die Koordinationszahlen, wie im Fall der kristallinen Zirkonium-Oxo-Cluster auch, auf die durch XRD bekannten kristallographischen Werte gesetzt. Abbildung 5-27 zeigt die  $k^3$ -gewichteten  $\chi(k)$ -Funktionen sowie deren Fouriertransformierten an der Zr K- und Ti K-Kante. Das Spektrum der Zr K-Kante wurde mit drei Koordinationsschalen angepaßt, wobei das erste Signal bei  $\sim 2.2 \text{ \AA}$  7.5 Sauerstoffrückstreuern, das zweite bei  $\sim 3.1 \text{ \AA}$  0.5 Titanrückstreuern und das dritte bei  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  1.5 Zirkoniumrückstreuern zuzuordnen sind. Die

durch die Anpassung ermittelten Zr-O-, Zr-Ti- und Zr-Zr-Abstände sind in guter Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, obwohl sie allesamt leicht höher liegen als erwartet. So beträgt der Zr-Ti-Abstand laut XRD 3.07 Å und wurde mittels EXAFS zu 3.15 Å bestimmt. Da allerdings auch von der Titan-Seite gemessen wurde, konnte der Titan-Zirkonium-Abstand verifiziert werden und bestätigte mit einem Wert von 3.13 Å die Messung an der Zr K-Kante.



**Abbildung 5-28:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des mit Styrol copolymerisierten  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Clusters (1:100), gemessen als Feststoffe an der Zr K- und Ti K-Kante.

Im Gegensatz zum fouriertransformierten Spektrum der Zirkonium Kante konnten im Spektrum der Titan Kante zwei voneinander getrennte Sauerstoffschalen bei 1.84 und 2.04 Å (Koordinationszahlen: 2 + 4) bestimmt werden. Die in dieser Arbeit untersuchten Hybridpolymeren des  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Clusters ( $\text{Ti}_2\text{Zr}_4$ -Cluster analog) wurden durch freie radikalische Polymerisation hergestellt [152,153]. Die Polymerisation erfolgte mit Monomeren wie

Methacrylsäure (MA), Methylmethacrylat (MMA) und Styrol (ST) in molaren Verhältnissen Cluster zu Monomer 1:50 und 1:100. Die wesentlichen Unterschiede in den Strukturdaten bestehen bei den Polymeren des  $Zr_4Ti_4$ -Clusters im Vergleich zum kristallinen Cluster in der Erhöhung aller Debye-Waller-Faktoren um ca. 10 % (vgl. Tabelle 5-10). Diese Unterschiede können besonders gut durch einen Vergleich der FT-EXAFS Funktionen (vgl. Abbildung 5-27b,d mit Abbildung 5-28b,d) des 1:100-Styrol-Hybridpolymers mit denen des ursprünglichen Cluster sichtbar gemacht werden. Im Zr K-Kanten Spektrum des Polymers sind alle Peaks etwas niedriger als im reinen Cluster. Noch auffälliger werden die Unterschiede im Falle der Titan K-Kante, da dort die vorher deutlich getrennten Signale der Sauerstoffschalen näher zusammenrücken und jetzt ein breites Doppelsignal bilden. Alle Abstände bleiben sowohl titan- als auch zirkonseitig im Rahmen der Fehlertoleranzgrenzen der EXAFS-Spektroskopie in den Polymeren konstant. Unterschiede, die durch die Art des Monomers oder der eingesetzten Mischungsverhältnisse Monomer zu Cluster zustande kommen könnten, wurden nicht beobachtet. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß der  $Ti_4Zr_4$ -Cluster auch nach einer Polymerisation strukturell intakt bleibt, unabhängig davon welche Monomere oder welche molaren Verhältnisse eingesetzt werden.

Es bleibt allerdings anzumerken, daß sich durch die Vernetzung des Clusters die Debye-Waller-Faktoren der einzelnen Koordinationsschalen der Sauerstoff-, Titan- bzw. Zirkoniumatome erhöhen. Dies kann damit erklärt werden, daß durch die Ausbildung von Bindungen zwischen den polymerisierbaren Gruppen des Clusters und den Monomereinheiten, die statische Unordnung insgesamt zunimmt.

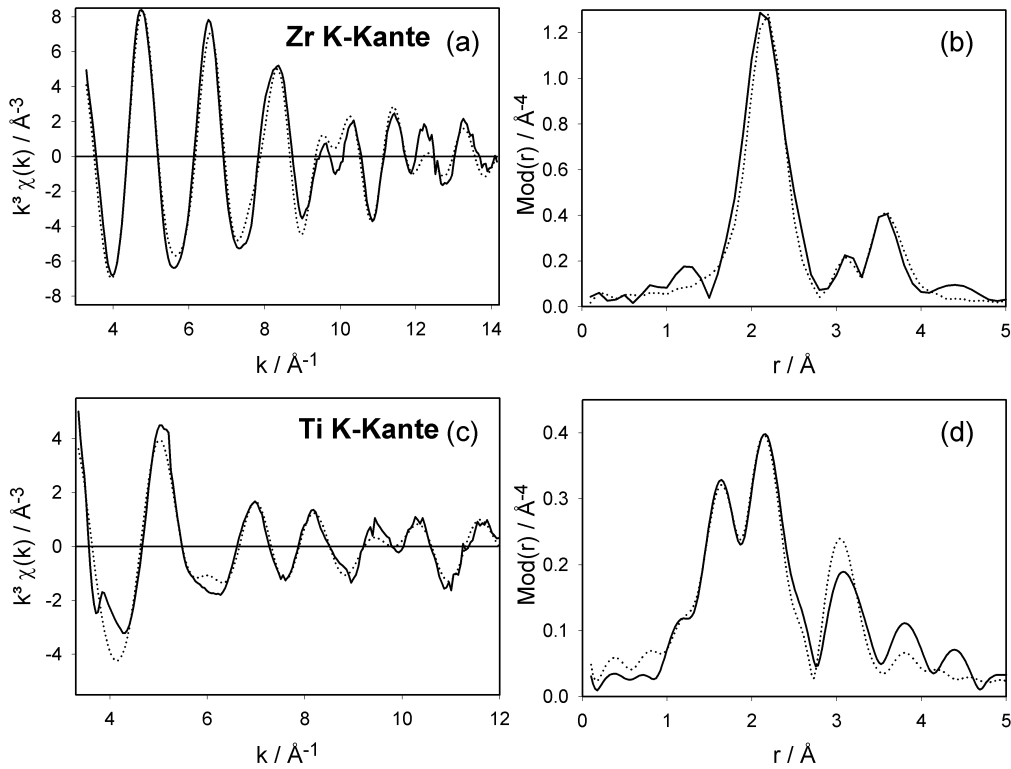
Als zweiter gemischtmetallischer Metall-Oxo-Cluster wurde der  $Ti_2Zr_4$ -Cluster samt seinen PMA/PMMA-Hybridpolymeren mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Im  $Ti_2Zr_4$ -Cluster werden die  $[ZrO_8]$ -Dodekaeder, die wiederum eine Zickzackkette bilden, jeweils oberhalb und unterhalb von einem  $[TiO_6]$ -Oktaedern verbrückt und miteinander verbunden (siehe Abbildung 5-26b). Auch bei diesem Cluster konnten die Daten der Röntgenstruktur mittels XAS gut reproduziert werden, wie die Ergebnisse der Simulationen in Tabelle 5-12 (Zr K-Kante) und Tabelle 5-13 (Ti K-Kante) zeigen.

**Tabelle 5-10:** Zusammenfassung der Strukturparameter des  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{OBu})_4(\text{OMc})_{16}$  Clusters: kristallin und co-polymerisiert in verschiedenen molaren Verhältnissen mit Methacrylsäure (MA), Methylmethacrylat (MMA) oder Styrol (ST). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster kristallin	Zr-O	2.20	7.5	0.086	18011.0	3.20-14.30
	Zr-Ti	3.14	0.5	0.067	19.9	29.5
	Zr-Zr	3.53	1.5	0.088		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MA Verhältnis: 1 : 50	Zr-O	2.19	7.5	0.093	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.15	0.5	0.072	19.9	27.6
	Zr-Zr	3.52	1.5	0.099		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MA Verhältnis: 1 : 100	Zr-O	2.20	7.5	0.094	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.15	0.5	0.066	19.9	28.9
	Zr-Zr	3.53	1.5	0.097		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MMA Verhältnis: 1 : 50	Zr-O	2.19	7.5	0.097	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.17	0.5	0.077	19.4	27.3
	Zr-Zr	3.51	1.5	0.096		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MMA Verhältnis: 1 : 100	Zr-O	2.19	7.5	0.096	18011.0	3.20-14.30
	Zr-Ti	3.19	0.5	0.075	20.1	30.4
	Zr-Zr	3.50	1.5	0.105		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in ST Verhältnis: 1 : 50	Zr-O	2.19	7.5	0.093	18011.0	3.20-14.30
	Zr-Ti	3.18	0.5	0.076	19.6	27.9
	Zr-Zr	3.50	1.5	0.105		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in ST Verhältnis: 1 : 100	Zr-O	2.19	7.5	0.093	18011.0	3.20-14.30
	Zr-Ti	3.18	0.5	0.076	19.7	27.9
	Zr-Zr	3.50	1.5	0.108		
Ti <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster XRD [154]	Zr-O	2.17	7.5			
	Zr-Ti	3.07	0.5			
	Zr-Zr	3.45	1.5			

Die ebenfalls in diesen Tabellen angegebenen Strukturdaten der Hybridpolymere zeigen ein ganz ähnliches Verhalten wie die des Ti<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>-Clusters: keine Unterschiede zwischen den eingesetzten Monomeren und keine Abhängigkeit vom molaren Cluster zu Monomer-Verhältnis. Statt dessen tritt auch hier in allen angepaßten Koordinationsschalen eine zehn prozentige Erhöhung der Debye-Waller-Faktoren auf (vergleiche dazu auch Abbildung 5-29 mit Abbildung 5-30). Damit gelten die schon für die Ti<sub>4</sub>Zr<sub>4</sub>-Hybridpolymere gemachten Aussagen. Leider konnte nur der reine Ti<sub>2</sub>Zr<sub>4</sub>-Cluster an der Ti K-Kante gemessen werden, da

die Titan-Konzentrationen in den Polymeren für Untersuchungen in Transmission zu gering waren.



**Abbildung 5-29:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des kristallinen  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4$ -Clusters, gemessen als Feststoffe an der Zr K- und Ti K-Kante.



**Tabelle 5-11:** Zusammenfassung der Strukturparameter des  $\text{Ti}_4\text{Zr}_4\text{O}_6(\text{OBU})_4(\text{OMc})_{16}$  Clusters ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster: kristallin und co-polymerisiert in verschiedenen molaren Verhältnissen mit Methacrylsäure (MA), Methylmethacrylat (MMA) oder Styrol (ST)). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Ti K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

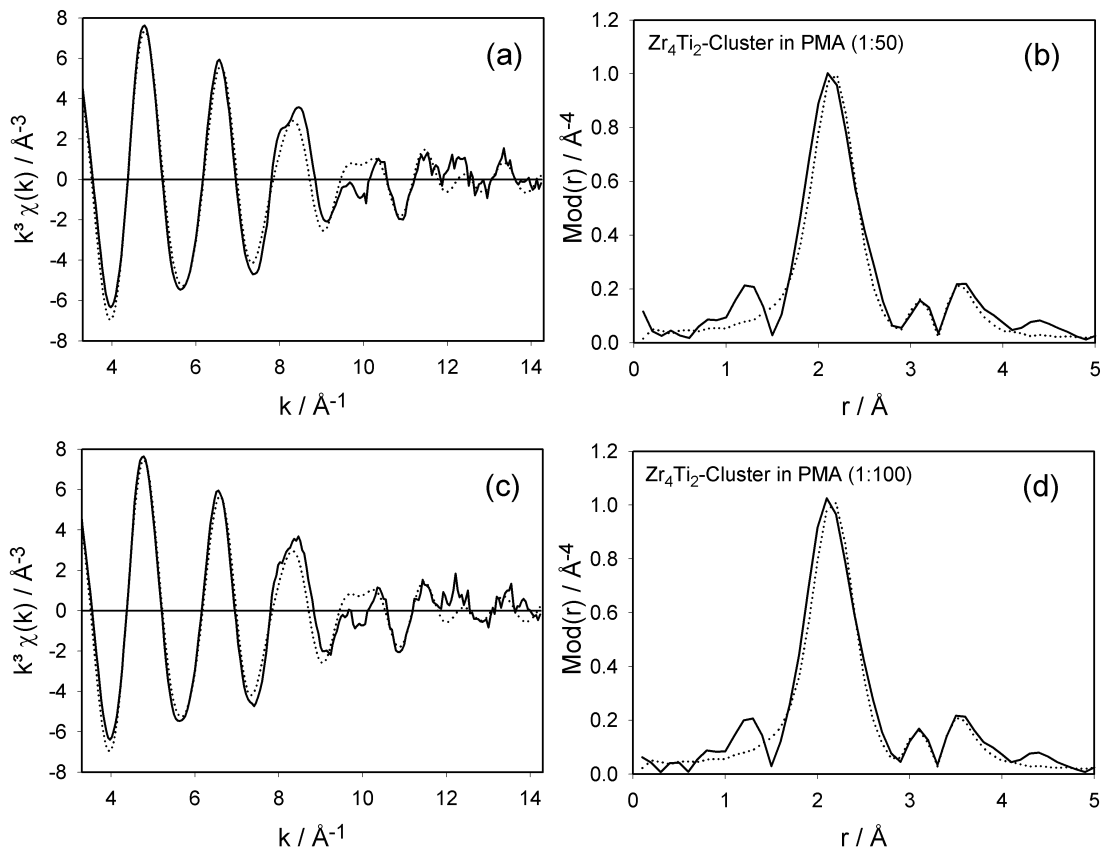
	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster kristallin	Ti-O	1.84	2	0.090	4975.0	3.30-12.00
	Ti-O	2.04	4	0.106	15.8	24.3
	Ti-Zr	3.13	0.5	0.079		
	Ti-Ti	3.51	1	0.095		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster in PMA Verhältnis: 1 : 50	Ti-O	1.83	2	0.096	4975.0	3.30-10.00
	Ti-O	2.03	4	0.112	16.8	26.8
	Ti-Zr	3.14	0.5	0.112		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster in PMA Verhältnis: 1 : 100	Ti-O	1.85	2	0.105	4975.0	3.30-12.00
	Ti-O	2.04	4	0.118	15.6	22.4
	Ti-Zr	3.14	0.5	0.084		
	Ti-Ti	3.49	1	0.117		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster in PMMA Verhältnis: 1 : 50	Ti-O	1.82	2	0.110	4975.0	3.30-11.00
	Ti-O	2.01	4	0.119	17.8	30.7
	Ti-Zr	3.13	0.5	0.090		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster in ST Verhältnis: 1 : 50	Ti-O	1.84	2	0.098	4975.0	3.30-12.00
	Ti-O	2.04	4	0.108	16.0	21.3
	Ti-Zr	3.16	0.5	0.082		
	Ti-Ti	3.50	1	0.107		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster in ST Verhältnis: 1 : 100	Ti-O	1.85	2	0.105	4975.0	3.30-12.00
	Ti-O	2.04	4	0.115	15.8	25.0
	Ti-Zr	3.14	0.5	0.086		
	Ti-Ti	3.50	1	0.109		
$\text{Ti}_4\text{Zr}_4$ -Cluster XRD [154]	Ti-O	1.83	2			
	Ti-O	2.04	4			
	Ti-Zr	3.07	0.5			
	Ti-Ti	3.45	1			

**Tabelle 5-12:** Zusammenfassung der Strukturparameter des  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OBu})_2(\text{OMc})_{14}$  Clusters: kristallin und copolymerisiert in verschiedenen molaren Verhältnissen mit Methacrylsäure (MA) oder Methylmethacrylat (MMA). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster kristallin	Zr-O	2.20	8	0.086	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.13	0.5	0.066	20.1	26.9
	Zr-Zr	3.54	1.5	0.073		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MA Verhältnis: 1 : 50	Zr-O	2.20	8	0.098	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.15	0.5	0.074	19.8	27.8
	Zr-Zr	3.52	1.5	0.094		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MA Verhältnis: 1 : 100	Zr-O	2.20	8	0.098	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.14	0.5	0.074	19.8	27.9
	Zr-Zr	3.52	1.5	0.094		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MMA Verhältnis: 1 : 50	Zr-O	2.19	8	0.100	18011.0	3.10-14.20
	Zr-Ti	3.18	0.5	0.073	19.4	23.3
	Zr-Zr	3.50	1.5	0.103		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster in MMA Verhältnis: 1 : 100	Zr-O	2.20	8	0.100	18011.0	3.20-14.30
	Zr-Ti	3.17	0.5	0.077	19.0	28.2
	Zr-Zr	3.52	1.5	0.093		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster XRD [154]	Zr-O	2.20	8			
	Zr-Ti	3.11	0.5			
	Zr-Zr	3.51	1.5			

**Tabelle 5-13:** Zusammenfassung der Strukturparameter des kristallinen  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OBU})_2(\text{OMc})_{14}$  Clusters. Die Strukturdaten wurden durch Simulation der experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Ti K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

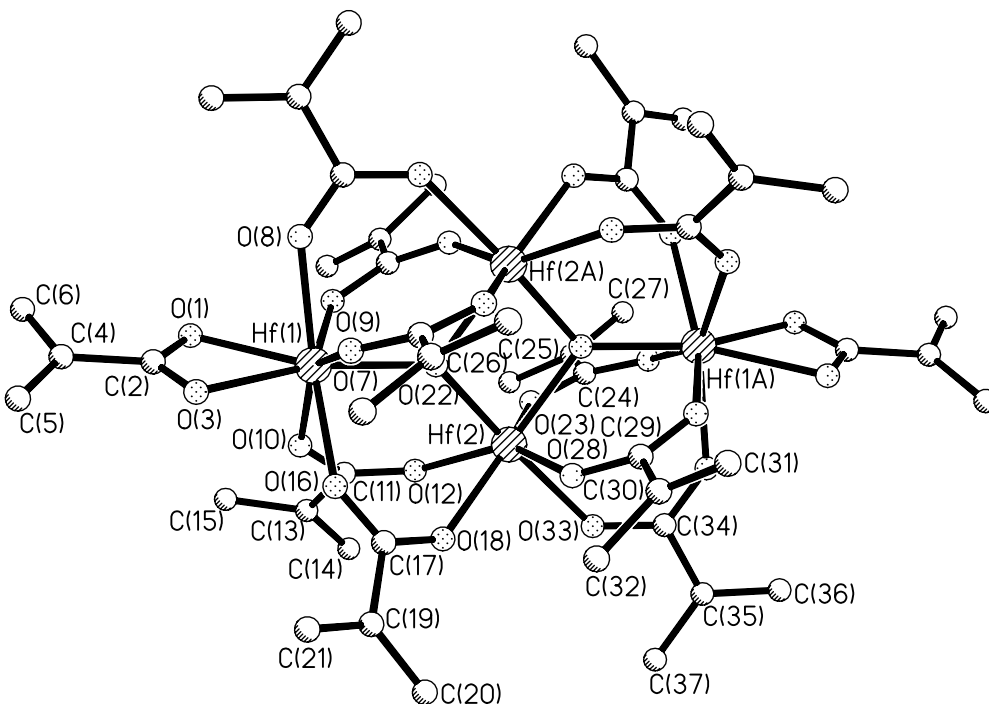
	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -Cluster kristallin	Ti-O	1.83	2	0.090	4975.0	3.50-13.00 35.5
	Ti-O	2.04	4	0.102	17.1	
	Ti-Zr	3.13	1	0.095		
Ti <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> -cluster XRD [154]	Ti-O	1.82	2			
	Ti-O	2.01	4			
	Ti-Zr	3.11	1			



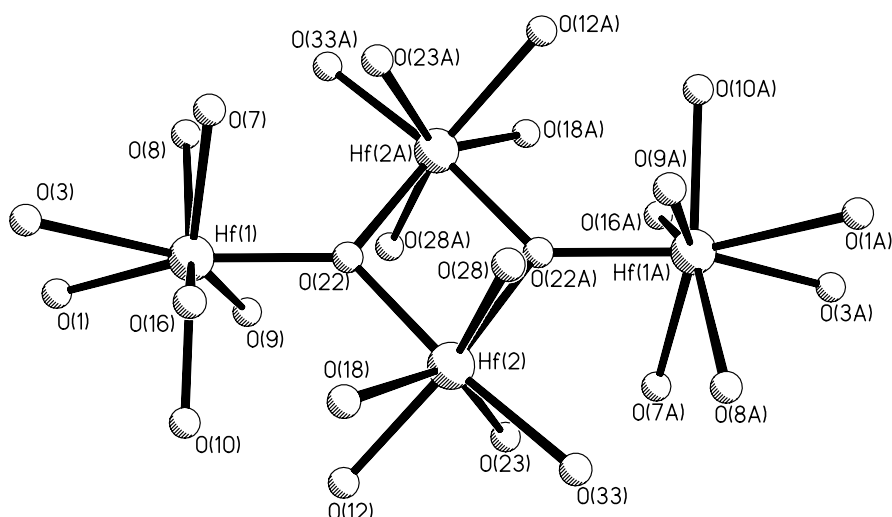
**Abbildung 5-30:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linie)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a),(c) sowie deren Fouriertransformierten (b),(d) des mit Methacrylsäure copolymerisierten  $\text{Ti}_2\text{Zr}_4$ -Clusters in den molaren Verhältnissen 1:50 und 1:100, gemessen als Feststoffe an der Zr K-Kante.

### 5.4.4 EXAFS-Untersuchungen am Hafnium-Oxo-Cluster

Neben Titan und Zirkonium ist auch Hafnium ein Element der IV. Nebengruppe des Periodensystems. Es ist immer mit dem Element Zirkonium vergesellschaftet (mit Gehalten von 1-5 % Hafnium) [155]. Auch vom Hafnium lassen sich in analoger Weise wie beim Zirkonium durch Reaktion von Methacrylsäure mit Hafnium-n-butoxid oberflächenmodifizierte Polyoxometallate herstellen. Bei einem  $\text{Hf}(\text{O}^n\text{Bu})_4/\text{MA}$ -Verhältnis von 1:7 entsteht so z.B. der Cluster  $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$  ( $\text{Hf}_4$ -Cluster). Dieser ist in seiner Struktur identisch mit dem schon in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen  $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$ -Cluster. Die durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelte Molekülstruktur des  $\text{Hf}_4$ -Clusters ist in Abbildung 5-31 wiedergegeben. Abbildung 5-32 zeigt eine vergrößerte Ansicht des aus vier Hafniumatomen bestehenden Clusterkerns. Aufgrund dessen, daß auch dieser Cluster auf seiner Oberfläche polymerisierbare Methacrylatgruppen trägt, lassen sich durch radikalische Polymerisation Hybridpolymere herstellen [156]. Im folgenden soll nur auf die Polymere des Methylmethacrylats (PMMA) eingegangen werden.



**Abbildung 5-31:** Ansichten der Molekülstruktur des  $\text{Hf}_4$ -Oxo-Clusters ( $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$ ) [156].



**Abbildung 5-32:** Clusterkern des Hf<sub>4</sub>-Clusters [156].

Als Referenzen wurden zunächst sowohl eine Lösung von Hafnium(IV)-n-butoxid in n-Butanol als auch der daraus hervorgehende feste, kristalline Hf<sub>4</sub>-Cluster mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Hf L<sub>III</sub>-Kante (9560.9 eV) in Transmissionsgeometrie untersucht. Die aus diesen Untersuchungen resultierenden EXAFS-Spektren sind in Abbildung 5-33 gezeigt. Die durch Simulation angepaßten Strukturparameter beider Verbindungen faßt Tabelle 5-14 zusammen. Das *k*<sup>3</sup>-gewichtete EXAFS-Spektrum der Hafnium(IV)-n-butoxid Lösung in n-Butanol wurde mit vier Schalen gefittet. Die ersten zwei Koordinationsschalen sind Sauerstoffrückstreuer zuzuordnen. Es ergibt sich eine Gesamtkoordinationszahl für Sauerstoff von 6, wobei zwei Sauerstoffe bei einem Abstand von 1.93 Å und weitere vier Sauerstoff bei 2.13 Å angepaßt werden konnten. Das starke Signal im fouriertransformierten Spektrum des Alkoxides bei ca. 3.4 Å weist die Verbindung als Dimer aus. Der Hafnium-Hafnium-Abstand wurde dabei zu 3.41 Å bestimmt. Als weitere Koordinationssphäre tragen Kohlenstoffrückstreuer der Butanolatgruppen bei 3.09 Å zum EXAFS-Signal bei. Die Tatsache, daß Hafnium(IV)-n-butoxid, ähnlich wie das Zirkonium(IV)-n-butoxid, dimer vorliegt, ist in sehr guter Übereinstimmung mit einer Arbeit von Veith et al. [157], die über eine Röntgenstruktur des Alkoxids [Hf<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>8</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>] berichten. Die aus dieser Arbeit stammenden Abstandsdaten für Hf-O (1.93 Å, 2.16 Å) und Hf-Hf (3.46 Å) sind im Einklang mit den in dieser Arbeit durch EXAFS ermittelten Werten. Hauptunterschied gegenüber dem Zirkoniumalkoxid ist das Zusammenfallen der zwei längeren Metall-Sauerstoff-Abstände zu einem Signal. Dies kann damit erklärt werden, daß

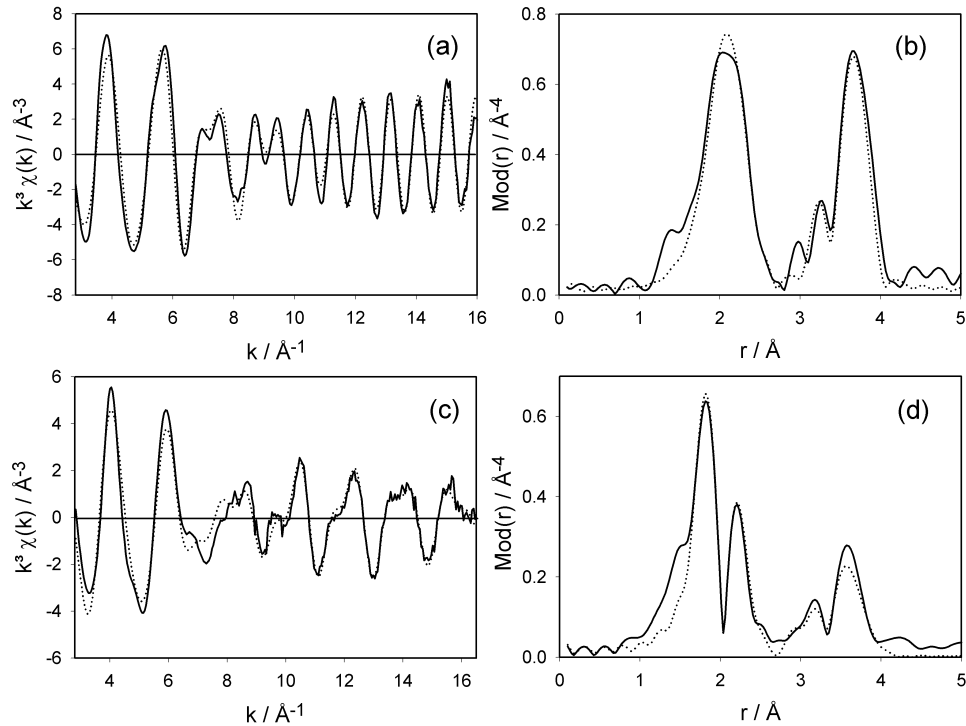
die Abstandsunterschiede der axial und äquatorial koordinierenden Butanolatgruppen nicht so groß sind wie im Zirkonium-n-butoxid.

**Tabelle 5-14:** Zusammenfassung der Strukturparameter des kristallinen  $\text{Hf}_4\text{O}_2(\text{OMc})_{12}$  Clusters ( $\text{Hf}_4$ -Cluster) und dessen Copolymerisationsprodukte mit Methylmethacrylat (MMA). Die Strukturdaten wurden durch Simulation der jeweiligen experimentellen  $k^3\chi(k)$ -Funktion (Zr K-Kante) erhalten. Die Koordinationszahlen wurden auf die kristallographisch bekannten Werte gesetzt.

	A-Rs	$r$ [Å]	$N$	$\sigma$ [Å]	$E_0$ [eV] $\Delta E_0$ [eV]	$k$ -Bereich [Å <sup>-1</sup> ] Fit-Index ( $R$ )
Hf <sub>4</sub> -Cluster kristallin	Hf-O	2.15	7.5	0.106	9563.1	2.67–16.00 25.1
	Hf-Hf	3.37	0.5	0.050	11.5	
	Hf-Hf	3.48	2	0.051		
Hf <sub>4</sub> -Cluster in PMMA Verhältnis: 1 : 50	Hf-O	2.14	7.5	0.104	9563.1	2.77–16.00 25.8
	Hf-Hf	3.37	0.5	0.050	13.2	
	Hf-Hf	3.49	2	0.055		
Hf <sub>4</sub> -Cluster in PMMA Verhältnis: 1 : 100	Hf-O	2.12	7.5	0.104	9563.1	2.84–16.00 27.3
	Hf-Hf	3.34	0.5	0.050	12.7	
	Hf-Hf	3.46	2 (0.8)*	0.081 (0.055)*		
Hf <sub>4</sub> -Cluster in PMMA Verhältnis: 1 : 200	Hf-O	2.13	7.5	0.106	9563.1	2.89–16.20 31.9
	Hf-Hf	3.29	0.5	0.057	14.2	
	Hf-Hf	3.46	2 (0.8)*	0.084 (0.055)*		
Hf(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub>	Hf-O	1.93	2.2	0.051	9563.1	2.84–16.38 28.2
	Hf-O	2.13	4.0	0.088	13.1	
	Hf-C	3.09	1.8	0.078		
	Hf-Hf	3.41	1.2	0.076		
[Hf(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> ( <sup>i</sup> PrOH) <sub>2</sub> ] [157]	Hf-O	1.93	2			
	Hf-O	2.16	4			
	Hf-Hf	3.46	1			
Hf <sub>4</sub> -cluster XRD [156]	Hf-O	2.15	7.5			
	Hf-Hf	3.28	0.5			
	Hf-Hf	3.68	2			

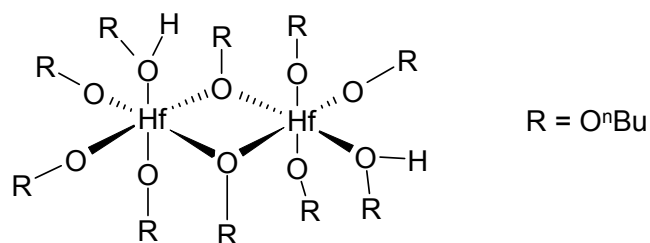
\* Koordinationszahl der 2. Hafnium-Schale iteriert, Debye-Waller-Faktor auf den Wert des reinen Clusters gesetzt.

Die Hf-O-Abstände der verbrückenden Butanolatgruppen sind deutlich kürzer als die der vier nicht-verbrückenden Sauerstoffatome. Für das Hafnium-n-butoxid kann somit ein Zirkonium-n-butoxid analoges Strukturbild aufgestellt werden. Es ist in Abbildung 5-34 gezeigt.



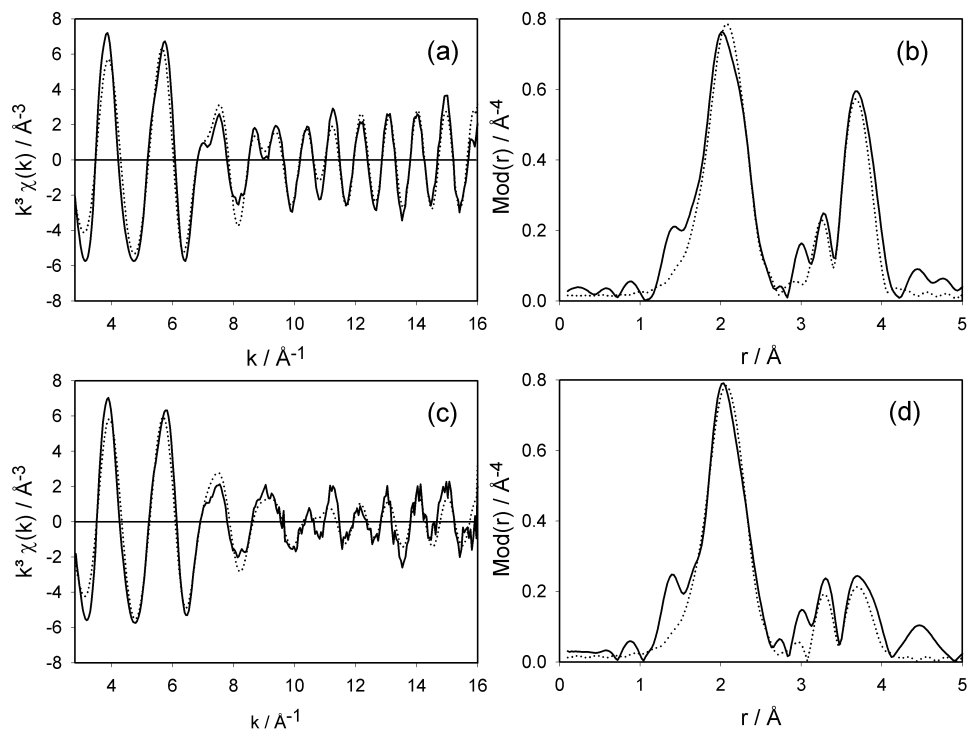
**Abbildung 5-33:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linien)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) des kristallinen Hf<sub>4</sub>-Clusters (oben) und von Hafnium-n-Butoxid (unten), gemessen als Feststoff bzw. Lösung an der Hf L<sub>III</sub>-Kante.

Die  $k^3$ -gewichtete  $\chi(k)$ -Funktion des kristallinen Hf<sub>4</sub>-Clusters wurde mit drei Koordinationsschalen angepaßt, wobei die erste Schale die Sauerstoffrückstreuer zusammenfaßt und die zweite und dritte Schale Hafnium-Koordinationen entsprechen. Der ermittelte Hf-O-Abstand von 2.15 Å (Koordinationszahl: 7.5) ist exakt die Mittelung der kristallographisch bekannten Sauerstoffabstände. Bei den Hafnium-Hafnium-Abständen traten, wie auch schon beim Zr<sub>4</sub>-Cluster berichtet, Unterschiede im Vergleich zur Röntgenstruktur auf. Besonders der längere der beiden Abstände ist mit 3.48 Å um 0.2 Å kürzer als der mittels XRD ermittelte Hf-Hf-Abstand.



**Abbildung 5-34:** Dimere Struktur von Hafnium-n-butoxid.

Die durch EXAFS-Spektroskopie bestimmten Strukturdaten des PMMA-Hybridpolymers (1:50) sind nahezu identisch mit denen des kristallinen  $\text{Hf}_4$ -Clusters, so daß daraus geschlossen werden kann, daß der Clusterkern in diesem Polymer strukturell unverändert bleibt. Starke Änderungen in der lokalen Nahordnung der Hafniumatome beobachtet man allerdings bei den Hybridpolymeren 1:100 und 1:200 (siehe Abbildung 5-35). Wie auch schon beim  $\text{Zr}_6$ -Cluster, ist hier eine dramatische Abnahme in der Peakhöhe der Hafniumkoordination bei 3.48 Å zu sehen. Bei konstant gehaltenem Debye-Waller-Faktor ergibt sich für die Koordinationszahl des Hafniums ein Wert von 0.8 statt vorher 2.0. Die kürzere Hafnium-Koordination bleibt hingegen erhalten, verkürzt sich aber von 3.37 Å auf 3.29 Å. Offensichtlich bleibt die Struktur des Clusterkerns bei einem Cluster zu Monomer-Verhältnis von 1:50 stabil ist. Bei einer Erhöhung des Verhältnisse auf 1:100 bzw. 1:200 wird der Cluster abgebaut. Die Abbauprodukte weisen auch Hf-Hf-Abstände auf, d.h. es kann sich um Dimere handeln, die ebenfalls die Polymerketten miteinander vernetzen können.



**Abbildung 5-35:** Experimentelle (durchgezogene Linien) und theoretisch berechnete (gepunktete Linien)  $k^3\chi(k)$ -Funktionen (a), (c) sowie deren Fouriertransformierten (b), (d) des  $\text{Hf}_4$ -Clusters, copolymerisiert mit Methylmethacrylat im molaren Verhältnis 1:50 (a,b) und 1:200 (c,d), gemessen als Feststoffe an der Hf  $L_{III}$ -Kante.



### 5.4.5 Zusammenfassung

Die an den Hybridpolymeren des  $Zr_6$ -,  $Ti_4Zr_4$  und  $Ti_2Zr_4$ -Clusters durchgeführten EXAFS-Untersuchungen zeigten, daß es möglich ist, die Cluster in die Polymere so einzubauen, daß die Struktur der Cluster erhalten bleibt. Die Vernetzung von Monomereinheiten mit den Methacrylatgruppen der Cluster führt nicht notwendigerweise zu einem strukturellen Abbau derselben. In Fällen hoher Verdünnung des Clusters (1:100 und 1:200) muß aber mit einer (teilweisen) Zerstörung des Clusterkerns gerechnet werden. Die entstehenden Abbauprodukte mögen zwar ebenfalls vernetzend wirken können, haben aber natürlich andere Eigenschaften als die ursprünglichen Polyoxometallate.



## Kapitel 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl Fragestellungen aus dem Bereich der organischen Katalyse-Chemie als auch materialwissenschaftliche Aspekte der Polymer- und Sol-Gel-Chemie mit Hilfe verschiedener spektroskopischer und analytischer Verfahren bearbeitet. Der Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen lag hierbei auf dem Gebiet der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) mittels Synchrotronstrahlung. Die XAS-Messungen wurden an Elektronen- bzw. Positronen-Speicherringen im In- (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor in Hamburg, Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. in Berlin) und Ausland (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory in Stanford, USA) während mehrwöchiger Forschungsaufenthalte an diesen Großforschungsanlagen durchgeführt. Die Messungen am neueingerichteten Strahlrohr KMC-2 des Berliner Synchrotrons BESSY II stellen hierbei die ersten XAS-Daten einer Nutzergruppe an diesem Meßplatz dar. Testmessungen zeigten, daß sich dieses Strahlrohr nicht nur durch seine besonders gute Energieauflösung, welche durch den Einsatz von Silizium-Germanium-Gradientenkristallen (SiGe(111)) im Monochromator erreicht wird, auszeichnet, sondern daß auch Fluoreszenz- und  $\mu$ -XANES<sup>2</sup>-Untersuchungen problemlos möglich sind. Für die hiesige Arbeitsgruppe bedeutet der Meßplatz KMC-2 eine neue Möglichkeit für XAS-Messungen im Röntgenbereich zwischen 4.0 bis 15.0 keV.

Die erfolgreiche Bearbeitung der Themenstellung erforderte die interdisziplinäre Kooperation mit anderen Forschergruppen. So wurde u.a. mit dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Priv. Doz. Dr. Axel Klein), dem Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen (Prof. Dr. Carsten Bolm) und dem Institut für Materialchemie der Technischen Universität Wien (Priv. Doz. Dr. Guido Kickelbick und Prof. Dr. Ulrich Schubert) eng zusammengearbeitet.

Im Themen-Bereich der organischen Katalyse wurden metallorganische Komplexe der Elemente Mangan, Nickel und Kupfer mittels FT-IR-, FT-Raman-, UV/Vis-, EXAFS- und XANES-Spektroskopie untersucht, welche sowohl in der Olefin- bzw. Olefin/CO Copolymerisation als auch der Asymmetrischen Synthese (Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung von Olefinen, enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen) ihre Anwendung finden. Mit Hilfe von *in*

---

<sup>2</sup>  $\mu$ -XANES:  $\mu$ m-X-Ray Absorption Near Edge Structure

*situ*-XANES- und EXAFS-Messungen wurden in Reaktionslösungen auftretende katalytisch aktive Spezies identifiziert und die Nahordnung wie auch der Oxidationszustand der Metallatome in diesen Verbindungen aufgeklärt. Ergebnisse aus der Infrarot- und Raman-Spektroskopie untermauerten die Resultate der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Zeitaufgelöst durchgeführte XANES-Untersuchungen lieferten kinetische Daten zum Ligandenaustauschverhalten der Metallkomplexe und ergänzen damit die Werten aus den ebenfalls durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Messungen. In Verbindung mit den anderen Methoden konnten aus den XAS-Ergebnissen Reaktionsschemata abgeleitet werden, deren Kenntnis für den erfolgreichen Einsatz dieser Komplexe als Katalysatoren hilfreich sein könnte.

Als ein weiteres großes Thema dieser Arbeit sind die Untersuchungen an nanostrukturierten anorganisch-organischen Hybridmaterialien und deren Ausgangsstoffen aus dem Sol-Gel-Prozeß, zu nennen. Unter anorganisch-organischen Hybridmaterialien sind die aus der "Freie-Radikal"-Polymerisation von Polyoxometallaten mit organischen Monomeren (Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Styrol) gewonnen Reaktionsprodukte zu verstehen. Diese Hybridpolymere verknüpfen die Materialeigenschaften von anorganischen Verbindung (z.B. thermische und mechanische Stabilität) mit denen organischer Kunststoffe (leichte Verformbarkeit etc.). In einem ersten Schritt wurde der Reaktionsmechanismus zur Sol-Gel-Herstellung von Polyoxometallaten näher untersucht. Exemplarisch geschah dies für zwei Zirkonium(IV)-Oxo-Cluster. Ein schon existierendes Reaktionsschema wurde mittels Raman-, EXAFS- und XANES-Spektroskopie sowie Hochdruckdruckflüssigchromatographie (HPLC) auf seine Richtigkeit hin überprüft. Wichtige Erkenntnisse über die Geschwindigkeit einzelner Reaktionsschritte konnten aus diesen Untersuchungen gezogen werden. In einem weiteren Schritt wurde die strukturelle Stabilität der Cluster in unterschiedlichen Lösungsmitteln mittels XAS-Spektroskopie überprüft.

Anschließend an die Studien zur Herstellung der Polyoxometallate wurden die eigentlichen Hybridpolymere, welche röntgenamorph sind, strukturell untersucht. Es wurden EXAFS-Messungen an Hybridpolymeren durchgeführt, die Polyoxometallate der Elemente Titan, Zirkonium bzw. Hafnium enthalten. Ziel dieser Messung war es, festzustellen, ob es möglich ist die Oxo-Cluster in die Polymere einzubauen, ohne das die Struktur der Cluster verloren geht. Weiterhin wurde der Einfluß studiert, den die Art des Monomers und das eingesetzte Verhältnis der Ausgangsverbindungen auf die Stabilität des Oxo-Clusters im Polymer ausübt.

Es zeigte sich, daß die Oxo-Cluster, unabhängig von der Art des eingesetzten Monomers, bei Cluster-Monomer-Verhältnissen von 1:50 im Polymer stabil sind. Gemischtmetallische Titan-Zirkonium-Oxocluster sind bis zu Verhältnissen von 1:100 stabil, wohingegen bei reinen Zirkonium- und Hafnium-oxo-clustern ab einem Verhältnis von 1:100 ein teilweiser Abbau der Struktur des Clusters auftritt. Die durch EXAFS-spektroskopische Messungen an den Hybridpolymeren erhaltenen Strukturinformationen können für die Verwendbarkeit dieser Materialien in späteren industriellen Produkten von Nutzen sein.

Besonders sinnvoll ist der Einsatz von XANES- und EXAFS-Untersuchungen, wenn ergänzende Informationen anderer Methoden vorliegen. Es konnte in dieser Arbeit gezeigt<sup>3</sup> werden, daß zeitaufgelöste XAFS-Studien kinetische Kenngrößen liefern können, wenn sich die Reaktionen im Zeitfenster der XAS-Spektroskopie befinden. Ziel einer weiteren Arbeit könnte die Nutzung der QEXAFS-Technik (QEXAFS: Quick-scanning Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sein, um Reaktionen zu verfolgen, deren Halbwertszeiten im Minuten- oder gar Sekundenbereich liegen.



## Kapitel 7 Summary

### 7.1 Introduction

The current work presents spectroscopic studies in the field of organometallic catalysis- and materials chemistry. The main focus of the investigations was the determination of the local structure of amorphous materials by X-ray absorption spectroscopy (XAS). Due to the fact that X-ray absorption experiments require synchrotron radiation, the XAS-measurements were carried out during several research stays at electron and positron storage rings in Hamburg (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, HASYLAB at DESY, Germany), Berlin (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, BESSY II, Germany) and Stanford (Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL, USA). The measurements at beamline KMC-2 (BESSY II) were the first XAS-data obtained by a user group at this new beamline. It was shown that the energy resolution at this beamline is very high, based on two SiGe(220) graded crystals in the double crystal monochromator (DMC). Test measurements showed that investigations in fluorescence- (Si-PIN photodiode) and  $\mu$ -XANES-mode ( $\mu$ -XANES:  $\mu$ m-X-ray absorption near edge structure) can be performed. Thus this beamline offers a new possibility for even space resolved XAS-investigations in the energy range between 4.0 and 15.0 keV.

The successful treatment of the research required the close and interdisciplinary co-operation with other groups of researchers, e.g. with the institute of organic chemistry of the RWTH Aachen (Prof. Dr. Carsten Bolm), the institute of inorganic chemistry of the University of Stuttgart (PD Dr. Axel Klein), and the institute of materials chemistry of the Technical University of Vienna (Prof. Dr. Guido Kickelbick and Prof. Dr. Ulrich Schubert).

## 7.2 Spectroscopic Investigations on catalytically active metal complexes

### 7.2.1 EXAFS Spectroscopic Investigations of Bis(sulfoximine) Copper(II) Complexes and their Relevance in Asymmetric Catalysis

#### Motivation

Asymmetric metal catalysis is an attractive field for organic synthesis. Products with excellent enantioselectivities have been obtained using catalysts with well-defined chiral ligands. The scientific interest has turned, besides diphosphines, on chelating compounds with nitrogens as donor atoms. Bis(sulfoximines) are a new class of  $C_2$ -symmetric chelating agents [63]. Copper(II) complexes with (*S,S*)-**1** ((*S,S*)-*N,N'*-1,2-Bis[*S*-methyl-*S*-phenylsulfonimidoyl]-benzene) as ligand were capable of catalyzing asymmetric hetero-Diels-Alder (HDA) reactions affording products with enantioselectivities with up to 99% ee. Related bis(sulfoximines) were found to serve as effective ligands in copper-catalyzed Diels-Alder reactions (DA) and palladium-catalyzed allylic alkylations.

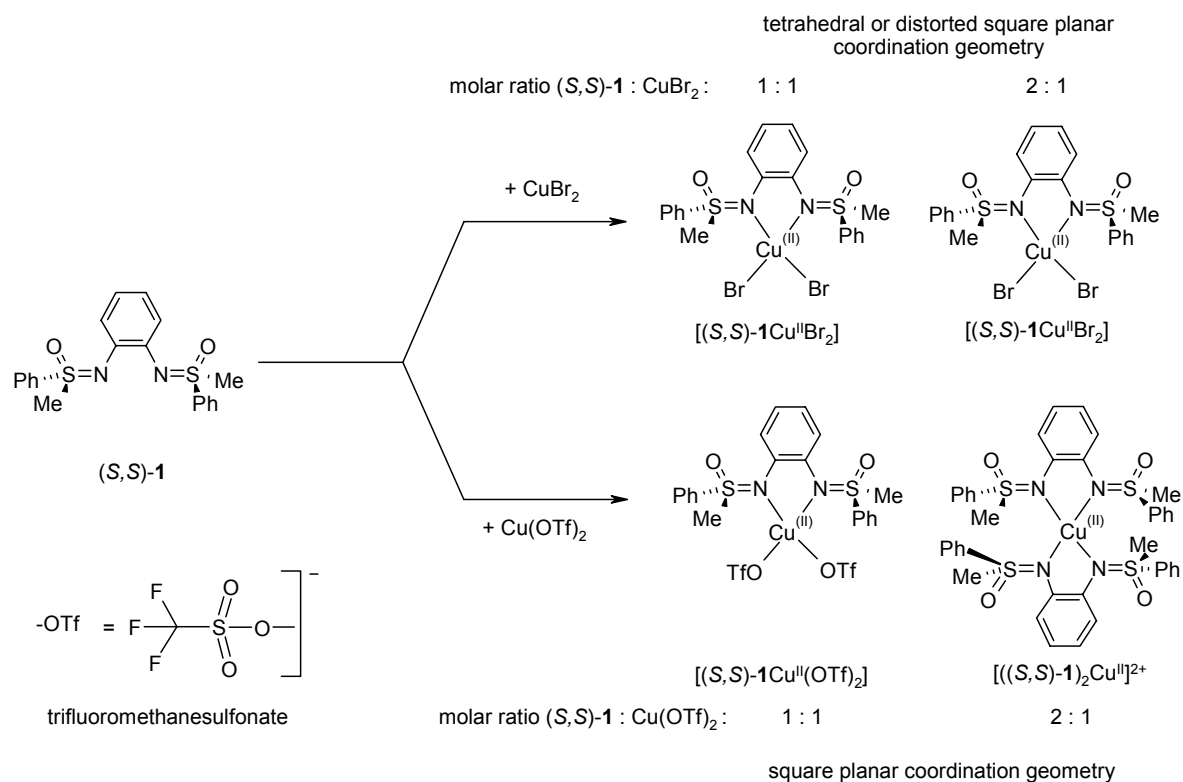
In this study copper(II)bis(sulfoximines) complexes were structurally characterized in the solid and liquid phase by XANES- and EXAFS-spectroscopy (X-Ray Absorption Near Edge and Extended X-Ray Absorption Fine Structure) at the copper and bromine K-edge in order to identify catalytic active species and to improve the understanding of the reaction mechanism.

#### Summary of the Results

The local structures of the solid amorphous products of copper(II)trifluorosulfonate with one or two equivalents of (*S,S*)-**1** were determined by simulation of the spectra at the Cu and Br K-edge. It was shown that the (*S,S*)-**1** ligand coordinates via the nitrogen atoms to the central copper atom and forms in the case of one equivalent of (*S,S*)-**1** a square planar complex [*(S,S)*-**1**Cu<sup>II</sup>(OTf)<sub>2</sub>], whereas the presence of two equivalents of (*S,S*)-**1** leads to the formation of the complex [*(S,S)*-**1**]<sub>2</sub>Cu<sup>II</sup>]<sup>2+</sup>. The corresponding XANES and EXAFS investigations on the solid products of copper(II)bromide with one or two equivalents of (*S,S*)-**1** showed that in both cases a tetrahedral or distorted square planar complex [*(S,S)*-**1**Cu<sup>II</sup>Br<sub>2</sub>] is formed. The substitution of the two bromine ligands against a (*S,S*)-**1**, like in the case of copper(II)trifluorosulfonate and 2 equivalents (*S,S*)-**1**, was not observed. From the structural

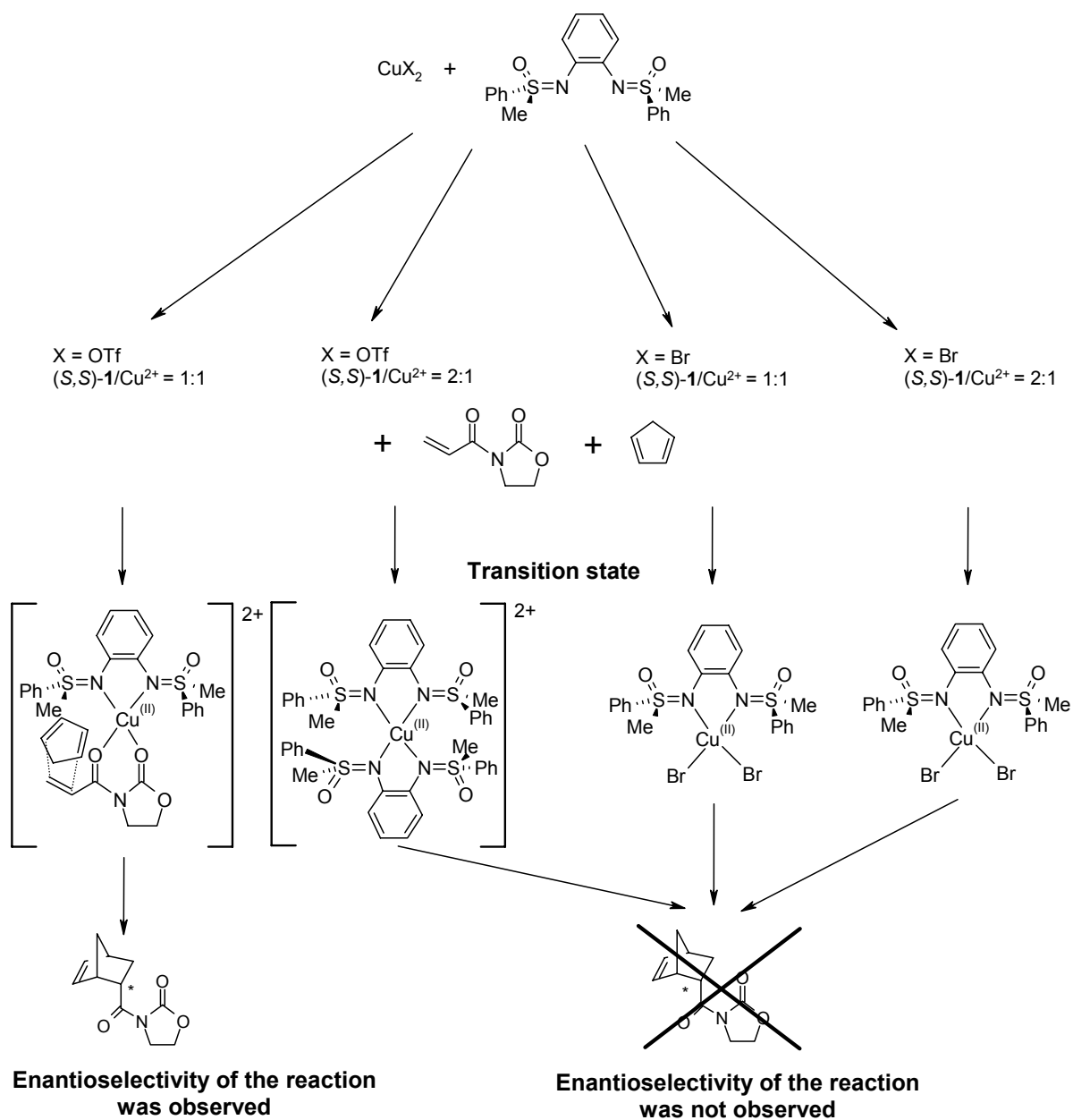


data obtained by the XANES and EXAFS studies the reaction scheme depicted in figure 1 can be created.



**Figure 1:** Proposed reaction scheme, based on the XANES and EXAFS investigations.

Based on these structural investigations it was possible to propose a reaction mechanism for the Diels-Alder-reaction of cyclopentadiene and acryloyloxazolidinone in the presence of Cu(OTf)<sub>2</sub> or CuBr<sub>2</sub> and bisulfoximine (S,S)-1 (see figure 2) and to explain the observed enantioselectivities (*ee*-values). The main requirement for the stereoselectivity of the reaction is the formation of a transition state during the reaction in which both the chiral bisulfoximine ligand and the cyclopentadiene molecule are coordinated to the central copper(II) atom. This requirement can be fulfilled only, if the reaction is performed with copper(II)trifluorosulfonate and one molar equivalent of bisulfoximine (S,S)-1 (*ee*-value: 75 %). In the presence of two equivalents of (S,S)-1 the complex  $[(S,S)-1)_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$  is formed which prevents the creation of the necessary transition state (*ee*-value: 19 %). The use of CuBr<sub>2</sub> in the reaction prevents the cyclopentadiene to substitute the bromine ligands from the copper(II)complex (as found in the case of the reaction of CuBr<sub>2</sub> + 2 eq. (S,S)-1). The result is a non-stereospecific pathway of the reaction with a *ee*-value of about zero.



**Figure 2:** Proposed mechanism for the Diels-Alder-reaction of cyclopentadiene and acryloyloxazolidinone in the presence of  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  or  $\text{CuBr}_2$  and bisulfoximine (*S,S*)-**1**.

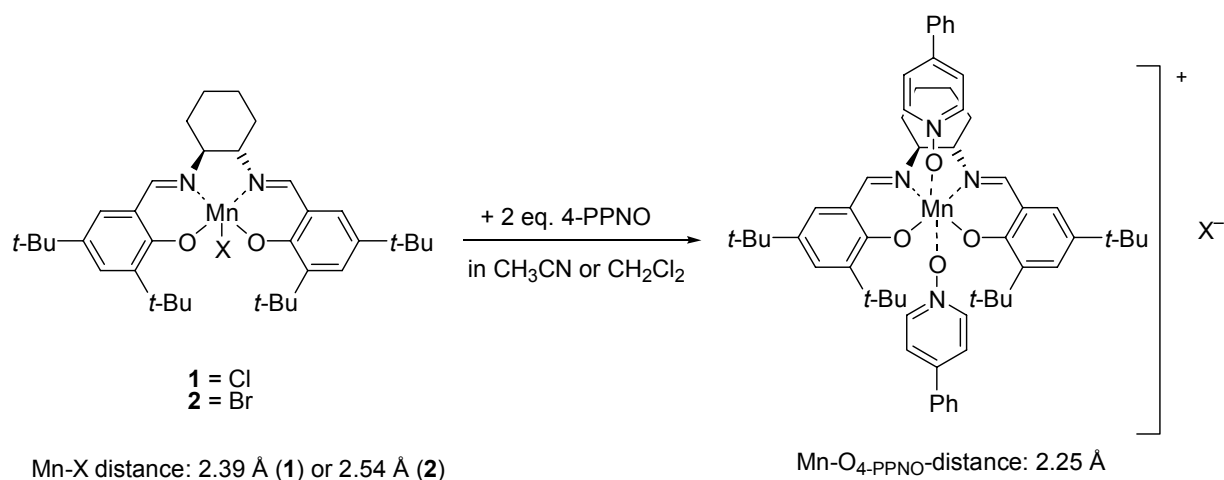
## 7.2.2 Structural Investigation of High-Valent Salen Manganese Complexes by UV/Vis-, Raman-, XANES- and EXAFS-Spectroscopy

### Motivation

The asymmetric oxidation of alkenes is one of the most widely used methods for the synthesis of epoxides with high enantiomeric excesses. Several protocols have been described, which are based on the oxidation of the organic substrates with chiral metal catalysts [71]. Among the most established ones, the Jacobsen/Katsuki epoxidation of unfunctionalized alkenes with manganese<sup>III</sup>/salen complexes is known to proceed with a wide range of substrates affording products with very high enantioselectivities [72]. In contrast to its synthetic importance and despite numerous mechanistic investigations, surprisingly little is known about the exact path of the oxygen transfer. Furthermore, the precise nature of the catalytically active species is still under discussion [74]. Almost all models propose a Mn<sup>V</sup>=O salen complex. Generally it is assumed, that this manganese oxo complex is the reaction product of the Mn<sup>III</sup> salen and the oxidant (e. g. 3-chloroperoxybenzoic acid, MCPBA) and that it transfers its oxygen atom onto the olefin either in a stepwise radical process [75] or via a metallaioxetane [76]. Alternatively, the Mn<sup>V</sup>=O species can be formed by disproportionation of a  $\mu$ -oxomanganese<sup>IV</sup> dimer [77]. The most striking evidence for the high-valent manganese species stems from electrospray mass spectrometry studies [78]. In view of this background UV/Vis-, Raman-, XANES and EXAFS-spectroscopy are useful tools in the search for high-valent manganese intermediates derived from manganese<sup>III</sup> salen complexes and oxidants, such as MCPBA, in solution. Furthermore, the role of co-ligands, such as 4-PPNO (4-phenyl-pyridine *N*-oxide) or NMO (*N*-methyl-morpholine *N*-oxide), was investigated, which are known to increase the reaction rate and the enantioselectivity of the Jacobsen/Katsuki epoxidation [79]. In this study, the results of spectroscopic studies on two Mn<sup>III</sup> salen complexes, (*S,S*)-(+)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexanediamino-manganese<sup>III</sup> chloride {[salen)Mn<sup>III</sup>Cl], **1**} and (*S,S*)-(+)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butyl-salicylidene)-1,2-cyclohexanediaminomanganese<sup>III</sup>-bromide [(salen)Mn<sup>III</sup>Br], **2**}, and their reactions with 4-PPNO and MCPBA are presented. As a reference compound Mn<sup>V</sup>-nitrido-complex **3** [(salen)Mn<sup>V</sup>N] was prepared.

### Summary of the Results

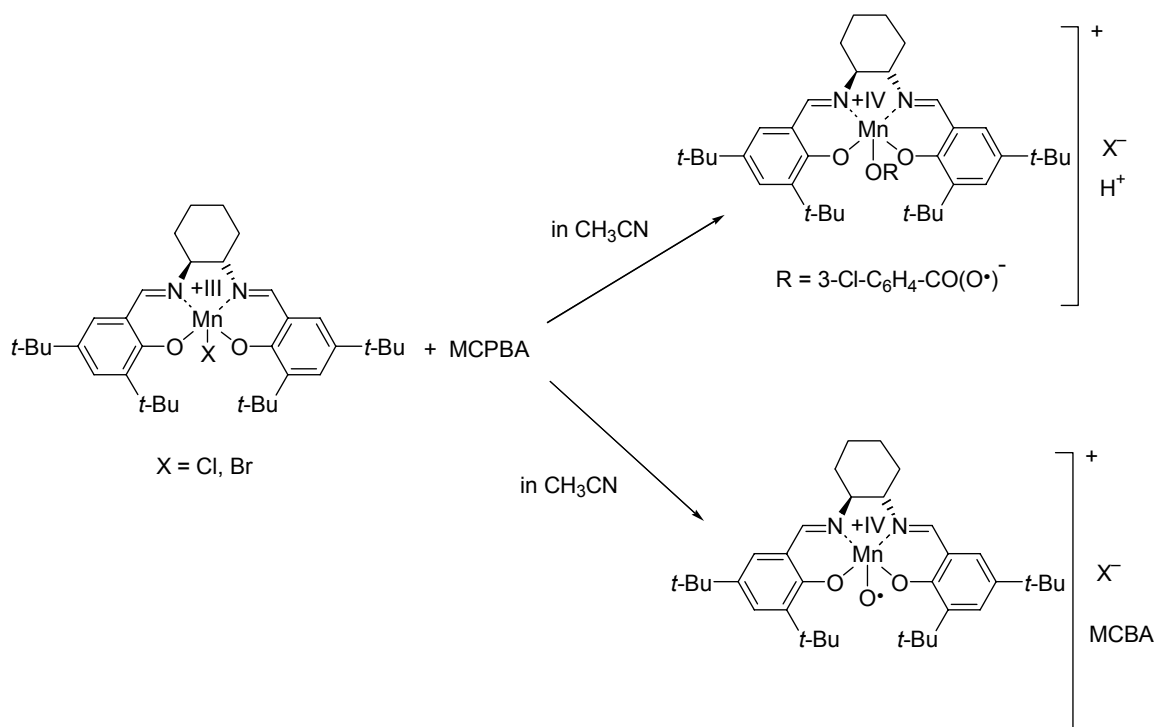
The coordination behavior of  $Mn^{III}$  complexes upon addition of potential co-ligands, such as 4-PPNO, was determined by EXAFS and XANES-studies. From the Mn and Br K-edge EXAFS-spectra of the solid products of the complexes **1** and **2** with one and two equivalents of 4-PPNO, the abstraction of the halide from the manganese centre with simultaneous addition of 4-PPNO was deduced. The structural parameters of the reaction products of **1** and **2** with two equivalents of 4-PPNO, obtained from the Mn K-edge EXAFS spectra, are consistent with an octahedral coordination around the manganese atom (Figure 3). These observations are in good agreement with related studies, described in the literature.



**Figure 3:** Reactions of **1** and **2** with two equivalents of 4-PPNO in  $\text{CH}_3\text{CN}$  or  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

In the UV/Vis spectra of oxidized **1** and **2** (upon treatment of their solutions with MCPBA) a new broad band between 600 – 700 nm, depending on the used solvent, was observed. In the literature such absorption bands are interpreted to be typical for dimeric  $Mn^{IV}$  or  $Mn^{IV}$  cation radical complexes. In very diluted samples and in the presence of a 20-fold excess of oxidant, this green intermediate was found to be quite instable, as indicated by the color change from green to brown and as revealed in the UV/Vis spectra by the disappearance of the new absorption band with time. In the solvent acetonitrile, it was possible to follow the reaction kinetically by UV/Vis spectroscopy. However, time dependent XANES investigations showed, that in very high concentrated solutions and upon addition of only one or two equivalents of MCPBA, the stability of the green complex increases significantly (stability of the green solution >2h). In the EXAFS spectra of the oxidized systems of the pure salen complexes **1** and **2** an additional oxygen backscatterer at  $\sim 1.9$  Å was observed. Such a

distance is typical for a Mn-O single bond and was also reported for a high-valent manganese<sup>IV</sup> porphorinato complex. The existence of a Mn-O single bond is supported by the Raman Mn-O stretching signal found in these systems at 599 cm<sup>-1</sup>. From the energetic position of the 1s→3d pre-peak in the oxidized systems one can conclude an oxidation state of the manganese atoms of +IV rather than of +V.



**Figure 4:** Proposed reaction of **1** and **2** with one equivalent of MCPBA in CH<sub>3</sub>CN.

The assumption, that the oxidized green complex has a  $\mu$ -oxo dimeric structure is wrong since no manganese backscatterer, normally found at distances of 2.6 – 2.7 Å, were observed. The presence of an oxo Mn<sup>V</sup> complex can be ruled out due to the following three reasons: (i) no short Mn<sup>V</sup>=O<sub>oxo</sub> distance was found in the range of 1.5 – 1.6 Å in the EXAFS spectra, (ii) the typically very high and shifted 1s-3d pre-peak, known from the nitrido Mn<sup>V</sup> reference complex **3**, is absent in the oxidized systems, and (iii) no Mn<sup>V</sup>=O Raman signal in the range of 900 – 1000 cm<sup>-1</sup> was detected. A structural proposal for the green complex, formed by the reaction of **1** and **2** with MCPBA, is shown in figure 4. From these results the formation of a Mn<sup>IV</sup> intermediate complex, in which an MCPBA molecule is associated with an Mn-O single bond to the manganese central atom, is concluded. A radical cationic structure of this complex, which also explains its high reactivity, can be assumed from the observed UV/Vis band at 640 nm.

### 7.2.3 Investigation of the ligand exchange behavior of square planar nickel(II) complexes by X-ray absorption spectroscopy

#### Motivation

Organonickel(II) complexes are widely used in organometallic catalysis. One of the first benchmarks in that field was the phosphine nickel complexes used in the Shell Higher Olefin Process (SHOP) [102].

One of the crucial requirements for these systems in order to act as catalysts, is the existence of easily exchangeable ligands (L or Solv). Therefore it is not unexpected, that the highly reactive catalysts for olefin polymerization, which have been developed in the last decade mainly by Brookhart [100], exhibit the same ligand scheme. The active catalyst species are prepared from dialkylnickel precursor complexes.

Recently, an investigation on organonickel complexes of the type [(diimine)NiRX] (R = alkyl or aryl; X = Cl or Br) was started with the aim of developing an alternative route to catalytically active species. The original intention was to abstract X by the addition of silver salts or related reagents. However, it turned out, that in polar solvents the complexes show already a considerable degree of dissociation into the ionic species [(diimine)NiR(Solv)]<sup>+</sup> and X<sup>-</sup>, depending on X, the polarity of the solvent and the bulkiness of the R group [101]. With X = Cl the complexes are more inert towards X-dissociation but very sensitive to hydrolysis. Complexes with X = Br are much more reactive concerning the dissociation but at the same time quite inert towards water. Alkyl derivatives (R = alkyl) are very reactive in both meanings, whereas aryl complexes are relatively stable [109]. In this study EXAFS spectroscopy at the nickel and bromine K-edge has been thoroughly used to investigate the ligand exchange reactions in these complexes in solution as well as on separately prepared and isolated samples of possible intermediates. In the case of the square planar Ni(II) complexes the focus of the XANES investigations was turned on the pre-peaks assigned to the 1s→3d and 1s→4p<sub>z</sub> transitions.

## Summary of the Results

XANES- and EXAFS spectroscopy were successfully applied to monitor the ligand exchange behavior of the square planar mesitylnickel(II)-complexes: *cis*-[(diimine)NiMesBr] (diimine = 2,2'-bipyridine or N,N-diisopropyl-1,2-ethanediimine) and *trans*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiMesBr]. The chosen systems with bromine as the leaving ligand, the mesityl ligand as a strong donor and effective shielding group, as well as the *cis* (diimine ligands) and *trans* (PPh<sub>3</sub>) variation of the complexes conformation allows to draw some important conclusions.

The replacement of bromine is strongly accelerated, when oriented *trans* to the strong donor ligand mesityl. This can be observed from the rapid splitting of bromine from *trans*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiMesBr] in weakly coordinating solvents like acetone or THF, in which the diimine complexes are stable. Although further ligand exchanges were never reported for such complexes, it was found, that during longer reaction times also the diimine ligands or PPh<sub>3</sub> were replaced by the solvent molecules. On regarding the catalytic activity of such molecules this result is of high importance. The rates of these reactions are lower by orders of magnitude but for long term stability this diimine exchange is a backdrop. In protic media like alcohols the splitting of the mesityl ligand occurs and after the loss of this shielding group octahedral nickel species were formed. Interestingly, this is also valid for nitriles. This observation was correlated with an intramolecular proton transfer reaction, in which the bromine ligand is substituted by a nitrile molecule. In a second step the nitrile ligand transfers a H<sup>+</sup> to the mesityl ligand, which causes the abstraction of the mesityl ligand as mesitylene. Afterwards the central nickel atom is saturated with nitrile molecules until the octahedral coordination geometry is reached. The change in geometry from square planar to octahedral can be excellently followed by XANES spectroscopy. With the help of a new software (WINXAS 2.3) it was possible to determine kinetic values of the ligand exchange reaction by XANES-fitting.

Since the formation of such saturated octahedral species goes along with the breakdown of catalytic activity, a successfully operating catalyst system has to contain a stable shielding unit. In the successfully applied systems by Brookhart and others this is provided by the diimine ligand, e.g. bulky R-DAB ligands with R = 2-6-dialkylated aryl substituents. However it was found, that also the diimine ligands can be cleaved. For the design of long term stable systems the potential loss of the diimine ligand should also be prevented.

## 7.3 Spectroscopic Investigation of Nanostructured Organic-Inorganic Hybridmaterials

### 7.3.1 Formation of Organically Surface-Modified Metal Oxo Clusters from Carboxylic Acids and Metal Alkoxides – A Mechanistic Study

#### Motivation

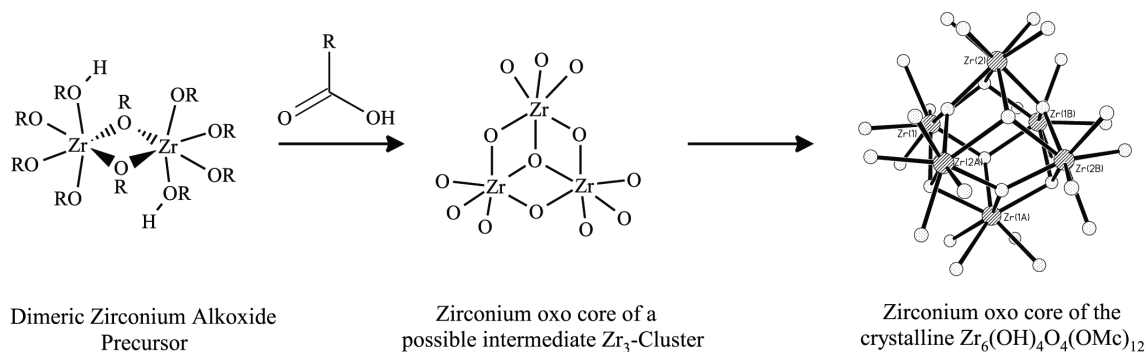
In recent years the investigations of inorganic-organic hybrid materials, in particular nanocomposites, attracted much interest [132]. To build these materials the sol-gel process is often used due to its solvent-based mild conditions. Contrary to the well controllable conditions of the silicon-based sol-gel process, transition metal alkoxides require a reduction of their reactivity to avoid immediate precipitation of the metal oxide on water addition. Therefore, carboxylic acids, that coordinate to the metal as bidentate ligands and thus reduce the reactivity of the precursor, are added. Furthermore, the addition of carboxylic acids to metal alkoxides may also produce *in situ* well-defined surface-modified crystalline metal oxo clusters of the general formula  $M_wO_x(OR)_y(OOC-FG)_z$  (FG = functional group). A multitude of different clusters of this type was already discovered and characterized. The compositions and the structures depend on the metal alkoxide, the carboxylic acid and their ratio [135]. A three step mechanism was proposed for the formation of the clusters: (i) the partial substitution of alkoxide groups at the metal by carboxylic acids; (ii) the formation of an ester by the reaction of free carboxylic acid and the released alcohol and hence the controlled production of water; and (iii) the condensation of partially substituted building blocks in solution. Furthermore, a related four step mechanism based on a comprehensive study of the reaction between titanium alkoxides and acetic acid was proposed to be general for the mixture of carboxylic acids and metal alkoxides [135]. The confirmation of this proposed reaction scheme by a single analytical technique is difficult, because conventional spectroscopic methods do not allow a reliable insight into the reactions, that take place in solution. Hence, to prove the reaction mechanism and to get information on the rate of cluster formation in solution a variety of different analytical methods has to be applied simultaneously. In this work the interest has turned on the formation of two zirconium-oxo-clusters named as  $Zr_6$  and  $Zr_4$ , which are already structurally described by XRD. The clusters can be obtained from the reaction of methacrylic acid with zirconium-n-butoxide/propoxide in



a ratio of 4:1 for the  $Zr_6$ -cluster and 7:1 for the  $Zr_4$ -cluster. Time-dependent measurements on the reaction solutions of the clusters were performed by EXAFS, HPLC, Raman and IR spectroscopy. The structural information were compared with the data, known from the crystalline compounds and with literature values. The X-ray absorption measurements were carried out in transmission mode at the Zr K-edge (17998.0 eV).

### Summary of the Results

In summary, a combination of complementary methods was used to investigate the reactions between zirconium alkoxides and methyl methacrylate. The time dependent measurements confirm the postulated reaction mechanism of the formation of metal oxo clusters in solutions. Results obtained from the EXAFS measurements showed, that the precursor alkoxide reacts fast and forms species in which the dimers of the alkoxide are degraded and the structure of the final cluster is preformed (see figure 5). Possible intermediates are multinuclear dimeric or trimeric structures. The Raman measurements reveal, that the ester formation in solution is fast due to the catalysis of the esterification by the zirconium alkoxide. HPLC investigations verified both the fast ester formation and the fast reaction of the metal alkoxide precursor with the carboxylic acid.



**Figure 5:** Proposed mechanism of the formation of the  $Zr_6$ - (and  $Zr_4$ )-cluster based on the EXAFS investigations.

### 7.3.2 Investigations of the stability of zirconium-oxo-clusters in different solvents

#### Motivation

Reactions of surface-modified metal oxo clusters, such as polymerization reactions with monomers to nanocomposites, are usually carried out in solution. Therefore it is necessary to get knowledge about the stability of metal-oxo-clusters in different solvents. This work presents EXAFS studies on solutions of the  $Zr_6$ - and  $Zr_4$ -cluster in benzene and tetrahydrofuran (THF) at the Zr K-edge.

#### Summary of the Results

The  $Zr_6$ -cluster as well as the  $Zr_4$ -cluster can be easily dissolved in either of these two solvents. From all solutions, however, white solids precipitated after some time. The white powders were separated from the liquid and dried in vacuum in order to enable a structural analysis of these compounds. From the EXAFS analysis it became evident, that in the solution the structure of the clusters remains unchanged. X-ray absorption spectra, taken from the white powders, were completely different from those of the crystalline clusters, but showed similarities to those monitored during the formation of the clusters. Therefore it can be assumed, that a part of the cluster degraded in the solutions into dimeric or trimeric species and fell out because of lower solubility in benzene or THF. Raman spectroscopic measurements of the solids confirmed the EXAFS results. The Raman spectra of the solutions also showed signal changes compared with the crystalline clusters.

### 7.3.3 EXAFS Investigations on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Zirconium-, Hafnium and Zirconium/Titanium Mixed Metal Oxo Clusters and Organic Polymers

#### Motivation

The formation of nanocomposites embedding inorganic nanostructures in organic polymers is one of the promising methods to get new functional materials. Phase separation is a major problem, that often occurs in this kind of materials, which can be avoided by covalent bonding between the inorganic phase and the organic polymer. The attachment of organic groups with crosslinking capability onto the surface of the inorganic species allows the incorporating of the inorganic component by polymerization reactions. This was proved for example by the surface-modification of silica particles. To expand the properties of the composite materials, new inorganic components have to be included. In the first part it was shown that it is possible to prepare surface-modified clusters of zirconium systems by an *in situ* functionalization during the formation of the clusters. In an analogue way it is also possible to prepare functionalized metal oxo clusters of titanium, hafnium and even of mixtures of zirconium and titanium. The prepared clusters with diameters between about 0.7 and 1.7 nm of the inorganic core were incorporated in a variety of polymers, and the resulting crosslinked materials were already characterized by TGA, DSC, SAXS, and NMR measurements as well as by their swelling behavior. From all this methods, however, it was not totally clear whether the cluster core was retained in the composites. This work reports on Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studies, which were carried out on zirconium, hafnium- and mixed zirconium/titanium metal oxo-clusters in organic polymers, such as polymethacrylate (PMA), polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS), at the Zr K- and Hf L<sub>III</sub>-edge.

#### Summary of the Results

The analysis of the EXAFS spectra of nanocomposites of the clusters in different hybrid polymers revealed, that the clusters are still intact in these materials, independent of the shape and composition of the cluster and also independent of the polymer type. However, in cases of hybrid polymers of the Zr<sub>6</sub>- and Hf<sub>4</sub>-oxo-clusters, where the cluster to polymer ratio is higher than 1:50, a degradation of the cluster cores into dimeric or trimeric species was observed.

From this study it cannot be decided whether the degradation is taking place during the polymerization reaction or before, during the dissolving of the cluster. It can be concluded, that at higher dilutions, the degradation of the cluster is preferred. Afterwards, the reaction products (dimeric or trimeric species) of this degradation are polymerized and crosslinked with the monomers. The mixed metal-oxo-clusters  $Ti_4Zr_4$  and  $Ti_2Zr_4$  were found to be much more stable in the polymers than non-mixed clusters, as the structures of the cluster core were retained in ratios of 1:100 and 1:200.

**Further information on the topics, mentioned above, can be found in:**

C. Bolm, M. Martin, G. Gescheidt, C. Palivan, D. Neshchadin, H. Bertagnolli, M. Feth, A. Schweiger, G. Mitrikas, J. Harmer:

Spectroscopic Investigations of Bis(sulfoximine) Copper(II) Complexes and their Relevance in Asymmetric Catalysis;

*J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6222.

M.P. Feth, C. Bolm, J.P. Hildebrand, M. Köhler, O. Beckmann, M. Bauer, R. Ramamonjisoa, H. Bertagnolli:

Structural Investigation of High-Valent Salen Manganese Complexes by UV/Vis-, Raman-, XANES- and EXAFS-Spectroscopy;

*Chem. Eur. J.* **2003**, 9, No.6, 1348.

M.P. Feth, A. Klein, H. Bertagnolli:

Investigation of the ligand exchange behavior of square planar nickel(II) complexes by X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction;

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 839.

G. Kickelbick, M.P. Feth, H. Bertagnolli, M. Puchberger, D. Holzinger, S. Gross:

Formation of Organically Surface-Modified Metal Oxo Clusters from Carboxylic Acids - A Mechanistic Study;

*J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3892.

G. Kickelbick, M.P. Feth, H. Bertagnolli, B. Moraru, G. Trimmel, U. Schubert:  
EXAFS investigation on Nanocomposites Composed of Surface-Modified Zirconium-, and  
Zirconium/Titanium Metal Oxo Clusters and Organic Polymers;  
*Monatshefte für Chemie* **2002**, 133, 919.



## Literaturverzeichnis

- [1] a) H. Fricke, *Phys. Rev.* **1920**, *16*, 202.  
b) G. Hertz, *Z. Phys.* **1920**, *3*, 19.  
c) R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 317.
- [2] a) D.E. Sayers, F.W. Lytle, E.A. Stern, *Adv. X-Ray Anal.* **1970**, *13*, 248.  
b) D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204.  
c) E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 3027.  
d) F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4825.  
e) E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4835.
- [3] H. Bertagnolli, T.S. Ertel, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1994**, *33*, 45.
- [4] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 16. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **1989**.
- [5] B.K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer Verlag, Berlin, **1986**.
- [6] a) B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **1927**, *35*, 929.  
b) B. Walter, *Fortschr. Röntgenstr.* **1927**, *35*, 1308.
- [7] J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **1948**, *18*, 855.
- [8] O. Klein, Y. Nishina, *Z. Phys.* **1948**, *19*, 853.
- [9] G.D. Rieck, *Tables Relating to the Production, Wavelength and Intensity of X-Ray in: International Tables of X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, **1962**.
- [10] Hrsg: D.C. Konigsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley and Sons, New York, **1988**.
- [11] Hrsg: B.K. Teo, D.C. Joy, *EXAFS-Spectroscopy. Techniques and Applications*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [12] A. Bianconi, *EXAFS and Near Edge Structure III*, Springer Verlag, Berlin, **1984**.
- [13] B.M. Kincaid, P.M. Eisenberger, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 1361.
- [14] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [15] J.J. Boland, S.E. Crane, J.D. Baldenschwieler, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 142.
- [16] P.A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2862.
- [17] P. Eisenberger, G.S. Brown, *Solid State Commun.* **1979**, *29*, 481.
- [18] E.A. Stern, S.M. Heald, B.A. Bunker, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *42*, 1372.
- [19] J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin, E.R. Davidson, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 560.
- [20] E.A. Stern, S.M. Heald, B.A. Bunker, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 5521.

- [21] M. Roy, S.J. Gurman, G. van Dorsen, *J. Phys. IV France* **1997**, 7, C2-151.
- [22] B.K. Teo, P.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2815.
- [23] C.A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev B* **1975**, 11, 1279.
- [24] P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev B* **1975**, 11, 2795.
- [25] S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **1986**, 19, 1845
- [26] A.G. McKale, G.S. Knapp, S.K. Chan, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 841.
- [27] A. Erko, I. Packe, C. Hellwig, M. Fieber-Erdmann, O. Pawlitzki, M. Veldkamp, W. Gudat, *AIP Conference Proc.* **2000**, 521, 415.
- [28] A. Erko, I. Packe, W. Gudat, N. Abrosimov, A. Firsov, *Proc. SPIE* **2000**, 4145, 122.
- [29] U. Eberhardinger, Dissertation, Universität Stuttgart, **2002**.
- [30] T. Ertel, Dissertation, Universität Stuttgart, **1991**.
- [31] a) T. Ressler, *J. de Phys. IV* **1997**, 7, C2-269.  
b) T. Ressler, *J. Synch. Rad.* **1998**, 5, 118.
- [32] a) J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **1943**, 14, 95.  
b) J.A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **1949**, 20, 1141.
- [33] T. Ressler, *WINXAS 2.0 Manual*, Release 5/7/01, **2001**.
- [34] T.S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 690.
- [35] M. Seiler, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, **1999**.
- [36] J.J. Boland, F.G. Halaka, J.D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 2921.
- [37] J.J. Rehr, C.H. Booth, Fr. Bridges, S.I. Zabinsky, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 12347.
- [38] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14126.
- [39] AUTOBK Manual, *Automated Background Removal for XAFS Data*, <http://cars9.uchicago.edu/autobk/ProgramDoc/>, **1997**.
- [40] C. de Boor, *A practical guide to splines*, Springer-Verlag, New York, **1978**.
- [41] E.A. Stern, *Phys. Rev. B.* **1993**, 48, 9825.
- [42] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [43] a) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **1984**, 17, 143.  
b) S.J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **1986**, 19, 1845.  
c) S.J. Gurman, *J. Phys. C* **1988**, 21, 3699.



- d) S.J. Gurman, *Applications of Synchrotron Radiation*, Blackie, Glasgow and London, **1990**.
- e) N. Binsted, R.W. Strange, S.S. Hasnain, *Biochem.* **1992**, *31*, 12117.
- [44] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
- [45] A.G. McKale, B.W. Veal, A.P. Paulikas, S.K. Chan, G.S. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3763.
- [46] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, *Physica B* **1995**, *208*, 117.
- [47] D.C. Konigsberger, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32 (Suppl 32-2)*, 877.
- [48] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian*, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [49] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [50] a) W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.  
b) J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [51] E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, **1976**.
- [52] H.R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie Band II*, Otto Salle Verlag , 1. Auflage, **1988**.
- [53] G. Trapp, Dissertation, Universität Tübingen, **2001**.
- [54] a) D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chemie in unserer Zeit* **1985**, *19*, 177.  
b) H.-J. Federsel, *Chemie in unserer Zeit* **1993**, *27*, 79.  
c) S. Kotha, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3639.

- [55] a) O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98.  
 b) E. J. Corey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1650.  
 c) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. E. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1629.
- [56] R. B. Woodward, R. Hoffmann in *The Conservation of Orbital Symmetry*, VCH, Weinheim, **1970**.
- [57] D. Ginsburg, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2095.
- [58] a) W. Carruthers, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1990**.  
 b) K. C. Nicolaou, E. J. Sørensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1996**.  
 c) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1007. d) Hrsg.: S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [59] S. Hashimoto, N. Komeshima, K. Koga, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 437.
- [60] a) K. Narasaka, M. Inoue, N. Okada, *Chem. Lett.* **1986**, 1109.  
 b) K. Narasaka, N. Iwasama, M. Inoue, T. Yamada, M. Nakashima, J. Sugimori, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5340.
- [61] D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6460.
- [62] a) D. A. Evans, M. C. Kozlowski, C. S. Burgey, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7893.  
 b) D. A. Evans, C. S. Burgey, M. Kozlowski, S. W. Tregay, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 686.  
 c) D. A. Evans, M. C. Kozlowski, J. A. Murry, C. S. Burgey, K. R. Campos, B. T. Connell, R. J. Staples, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 669.
- [63] a) O. Simic, Dissertation, RWTH Aachen, **2000**.  
 b) C. Bolm, O. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3830.  
 c) C. Bolm, O. Simic, M. Martin, *Synlett* **2001**, 1878.  
 d) M. Martin, Dissertation, RWTH Aachen, **2002**.
- [64] K. Boumizane, M.H. Herzog-Cance, D.J. Jones, J.L. Pascal, J. Potier, J. Roziere, *Polyhedron* **1991**, 10, 2757.
- [65] B.K. Koo, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 22, 113.

- [66] D. Boys, C. Escobar, S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.* **1981**, B37, 351.
- [67] M.T. Garland, D. Grandjean, E. Spodine, A.M. Atria, J. Manzur, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 1547.
- [68] M. Sano, S. Komorita, H. Yamatera, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 459.
- [69] L. Helmholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 69, 886.
- [70] T. Pintauer, J. Qiu, G. Kickelbick, K. Matyaszewski, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2818.
- [71] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- b) A. S. Rao, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, pp 357.
- c) K. Muñoz-Fernández, C. Bolm, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Eds.: M. Beller, C. Bolm), VCH-Wiley, Weinheim, **1998**.
- d) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- e) V. Schurig, F. Betschinger, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 873.
- f) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8885.
- g) S. Pedragosa-Moreau, A. Archelas, R. Furstoss, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 769.
- h) A. Archelas, R. Furstoss, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 200, 159.
- [72] a) E. N. Jacobsen, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**.
- b) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 421.
- c) T. Katsuki, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**.
- d) T. Katsuki, in *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 2 (Eds.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- e) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 140, 189.
- f) T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 87.
- g) Y. N. Ito, T. Katsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 603.
- h) T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 131.
- i) C. T. Dalton, K. M. Ryan, V. M. Wall, C. Bousquet, D. G. Gilheany, *Top. Catal.* **1998**, 5, 75.
- j) T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 341, 436.

- [73] a) E.N. Jacobsen, W. Zhang, A.R. Muci, J.R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.  
 b) N. Hosoya, A. Hataayama, K. Yanai, H. Fujii, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 641.  
 c) R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1991**, 265.
- [74] a) W. Adam, C. Mock-Knoblauch, C. R. Saha-Möller, M. Herderich, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9685.  
 b) T. Linker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2060.  
 c) K. A. Jørgensen in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Eds.: M. Beller, C. Bolm), VCH-Wiley, Weinheim, **1998**.  
 d) C. Linde, B. Åkermark, P.-O. Norrby, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5083.  
 e) T. Strassner, K. N. Houk, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 419.  
 f) L. Cavallo, H. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 589.  
 g) H. Jacobsen, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 800.  
 h) C. Linde, N. Koliai, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2568 und dort zitierte Referenzen.
- [75] a) N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Güler, T. Ishida, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1720.  
 b) M. Palucki, N. S. Finney, P. J. Pospisil, M. L. Güler, T. Ishida, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 948.
- [76] a) C. Linde, M. Arnold, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1723.  
 b) T. Hamada, T. Fukuda, H. Imanishi, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 515.  
 c) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193.  
 d) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.  
 e) D. A. Plattner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 82.
- [77] J. A. Smegal, B. C. Schardt, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3510.
- [78] a) D. Feichtinger, D. Plattner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1718.  
 b) D. Feichtinger, D. Plattner, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 1023.  
 c) D. Feichtinger, D. Plattner, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 591.  
 d) J. El-Bahraoui, O. Wiest, D. Feichtinger, D. Plattner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2073.

- [79] a) R. Irie, Y. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1991**, 265.  
 b) K. Miura, T. Katsuki, *Synlett* **1991**, 783.  
 c) D. J. Hughes, G. B. Smith, J. Liu, G. C. Dezeny, C. H. Senanayake, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2222.
- [80] M.P. Feth, C. Bolm, J.P. Hildebrand, M. Köhler, O. Beckmann, M. Bauer, R. Ramamonjisoa, H. Bertagnolli, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1348.
- [81] M. T. Rispens, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 413.
- [82] O. Bortolini, M. Ricci, B. Meunier, P. Friant, I. Ascone, J. Goulon, *New J. Chem.* **1986**, *10*, 39.
- [83] K. Srinivasan, P. Michaud, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2309.
- [84] M. J. Camenzind, F. J. Hollander, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4301.
- [85] J. T. Groves, J. Lee, S. S. Marla, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6269.
- [86] M. J. Baldwin, N. A. Law, T. L. Stemmler, J. W. Kampf, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4801.
- [87] S. S. Mitra, S. Nudelman, *Far-Infrared Properties of Solids*, Proceedings of a NATO Advanced Study Institute (1968), Delft, Netherlands, Plenum Press, **1970**, pp 488.
- [88] B. C. Schardt, F. J. Hollander, G. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3964.
- [89] E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606.
- [90] a) J. Du Bois, J. Hong, E. M. Carreira, M. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 915.  
 b) J. W. Buchler, C. Dreher, K.-L. Lay, Y. J. A. Lee, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 888.  
 c) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1986**.
- [91] A. S. Jepsen, M. Roberson, R. G. Hazell, K.A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1998**, 1599.
- [92] a) R. J. Nick, G. B. Ray, K. M. Fish, T. G. Spirpo, J. T. Groves, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1838.  
 b) R. S. Czernuszewicz, Y. O. Su, M. K. Stern, K. A. Macor, D. Kim, J. T. Groves, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4158.  
 c) J. T. Groves, M. K. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8628.

- [93] A. Biaconi, in *EXAFS and Near Edge Structure II* (Eds.: K. O. Hodgson, B. Hedman, J. E. Penner-Hahn) Springer Proceedings in Physics **1984**, 2, 167.
- [94] F. W. Kutzler, C. R. Natoli, D. K. Misemer, S. Doniach, K. O. Hodgson, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 3274.
- [95] F. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, *Phys. Rev. B* **1984**, 30, 5596.
- [96] P. J. Pospisil, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 974.
- [97] A. S. Jepsen, M. Roberson, R. G. Hazell, K.A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1998**, 1599.
- [98] V. Gotte, J. Goulon, C. Goulon-Ginet, A. Rogalev, C. R. Natoli, K. Perié, J. M. Barbe, R. Guilard, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1927.
- [99] K. A. Campbell, M. R. Lashley, J. K. Wyatt, M. H. Nantz, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5710.
- [100] a) S.D. Ittel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.  
b) C.M. Killian, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005.  
c) S. Mecking, L.K. Jonson, L. Wand, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 888.  
d) A.M. LaPointe, M. Brookhart, *Organometallics* **1998**, 17, 1530.
- [101] A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2001**, 20, 1521.
- [102] a) S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 534.  
b) A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4623.
- [103] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 428.
- [104] M. Schmid, R. Eberhardt, M. Klinga, M. Leskelä, B. Rieger, *Organometallics* **2001**, 20, 2321.
- [105] C. Wang, S. Friedrich, T.R. Younkin, R.T. Li, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, M.W. Day, *Organometallics* **1998**, 17, 3149.
- [106] a) J.L. Davis, B.A. Arndtsen, *Organometallics* **2000**, 19, 4657.  
b) C. Geyer, S. Schindler, *Organometallics* **1998**, 17, 4400.  
c) P.T. Matsanuga, J.C. Mavrepoulos, G.L. Hillhouse, *Polyhedron* **1995**, 14, 175.  
d) P.T. Matsanuga, C.R. Hess, G.L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3665.  
e) P.T. Matsanuga, G.L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2075.
- [107] a) P. Binger, M.J. Doyle, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1289.  
b) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3350.

- c) W. Seidel, *Z. Chem.* **1985**, 25, 411.
- d) G. Wilke, G. Hermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 591.
- [108] a) T.R. Miller, I.G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6970.  
 b) A. Arcas, P. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, 97.
- [109] a) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 223.  
 b) T. Yamamoto, M. Abla, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 209.
- [110] M. Martinez, G. Muller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1669.
- [111] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter, W., Berlin, **1988**.
- [112] N. Kawata, K. Maruya, T. Mizoroki, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 2003.
- [113] A. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 645.
- [114] A. Klein, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, **2003**.
- [115] A. Klein, M.P. Feth, H. Bertagnolli, S. Zálíž, in Vorbereitung.
- [116] M.P. Feth, A. Klein, H. Bertagnolli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 839-852.
- [117] G. J. Colpas, M. J. Maroney, C. Bagyinka, M. Kumar, W. S. Willis, S. L. Suib, N. Baidya, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 920.
- [118] M.W. Renner, L.R. Furenlid, K. M. Barkigia, J. Fajer, *J. Phys. IV France* **1997**, 7, C2, 661.
- [119] M. Sato, Y. Fujii, T. Yamamura, S. Yano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1954.
- [120] W. Kaim, R. Reinhardt, S. Greulich, M. Sieger, A. Klein, J. Fiedler, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 291.
- [121] W. Kaim, A. Dogan, M. Wanner, A. Klein, I. Tiritiris, T. Schleid, D. J. Stufkens, T. L. Snoek, E. J. L. McInnes, J. Fiedler, S. Zališ, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4139.
- [122] R. Ortiz, J. Borrás, L. Perelló, H. Jimenez, *Chem. Mon.* **1986**, 117, 443.
- [123] J. Mollin, Z. Pavelek, A. Schneiderova, J. Vicar, V. Simanek, J. Lasovsky, *Col. Czech. Chem. Com.* **1983**, 48, 2156.
- [124] J.P. Richard, G. Williams, J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 715.
- [125] Y. Chiang, A.J. Kresge, Y.S. Tang, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 460.
- [126] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Auflage, VCH, Weinheim, **1988**.
- [127] Ed. D.R. Linde, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 76<sup>th</sup> Edition, New York, **1995**.

- [128] A. J. Blake, E. K. Brechin, A. Codron, R. O. Gould, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1995.
- [129] I. Leban, D. Gantar, B. Frlec, D. R. Russell, J. H. Holloway, *Acta Cryst.* **1987**, C43, 1888.
- [130] A. Szytula, A. Murasik, M. Balanda, *phys. stat. sol. (b)* **1971**, 43, 125.
- [131] F. Basolo, R.G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.* **1962**, 4, 381.
- [132] a) P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511.  
 b) A. D. Pomogailo, *Russ. Chem. Rev.* **2000**, 69, 53.  
 c) U. Schubert, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3487.  
 d) G. Kickelbick, *Progr. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83.
- [133] a) G.S. Sur, J.E. Mark, *J. Eur. Polym.* **1985**, 21, 1051.  
 b) J.E. Mark, *Chemtech* **1989**, 230.  
 c) B.C. Dave, B. Dunn, J.S. Valentine, J.I. Zink, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1120.  
 d) C. Xu, L. Eldada, C. Wu, R.A. Norwood, L.W. Shacklette, J.T. Yardley, Y. Wei, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2701.
- [134] A.B. Brennan, G.L. Wilkes, *Polymer* **1991**, 32, 733.
- [135] a) S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, and C. Sanchez, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4439.  
 b) U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich, and C. Chau, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 291.  
 c) G. Kickelbick and U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 159.  
 d) G. Kickelbick, P. Wiede, and U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, 284, 1.  
 e) G. Kickelbick and U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1301.  
 f) G. Kickelbick and U. Schubert, *Monats. Chem.* **2001**, 132, 13.
- [136] D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359.
- [137] a) *Materiaux Hybrides*, **1996**, Série Arago 17, Masson, Paris.  
 b) T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307. (Photo- und Elektrochromie)  
 c) N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199. (Katalyse)  
 d) E. Coronado, C.J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273. (Magnetismus)
- [138] G. Kickelbick, M.P. Feth, H. Bertagnolli, M. Puchberger, D. Holzinger, S. Gross, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3892.
- [139] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 473.



- [140] G. Trimmel, S. Gross, G. Kickelbick, U. Schubert, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 401.
- [141] D. Peter, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1995**, *5*, 5.
- [142] D.C. Bradley, D.G. Carter, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 1434.
- [143] a) B.A. Vaartstra, J.C. Huffman, P.S. Gradeff, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Daran, S. Parraud, K. Yunlu, K.G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3126.  
 b) W. J. Evans, M.A. Ansari, J.W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1160.  
 c) T. J. Boyle, J. J. G. III, D. M. Pedrotty, E. R. Mechenbier, and B.L.Scott, *J. Coord. Chem.* **1999**, *47*, 155.
- [144] W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, *17*, 869.
- [145] Z. A. Starikova, E. P. Turevskaya, N. I. Kozlova, N. Y. Turova, D. V. Berdyev, A.I. Yanovsky, *Polyhedron* **1999**, *18*, 941.
- [146] P. S. Ammala, J. D. Cashion, C. M. Kepert, K. S. Murray, B. Moubaraki, L. Spiccia, B. O. West, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2032.
- [147] M. A. Walters, K.-C. Lam, S. Damo, R. D. Sommer, and A. L. Rheingold, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 316.
- [148] J. Chaibi, M. Henry, H. Zarrouk, N. Gharbi, and J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *170*, 1.
- [149] U. Schubert, G. Kickelbick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [150] A.J. Barnes, J.D.R. Howells, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II* **1973**, *69*, 1973.
- [151] Integrated Spectral Data Base System for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tsukuba, Ibaraki, Japan.  
 (<http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html>)
- [152] B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl, H. Peterlik, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2732.
- [153] G. Trimmel, P. Fratzl, U. Schubert, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 602.
- [154] B. Moraru, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1295.
- [155] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 33. Edition, 1985.
- [156] S. Gross, G. Kickelbick, M. Puchberger, U. Schubert, *Monats. Chem.* **2003**, *134*, 1053.
- [157] M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2101.



## Anhang



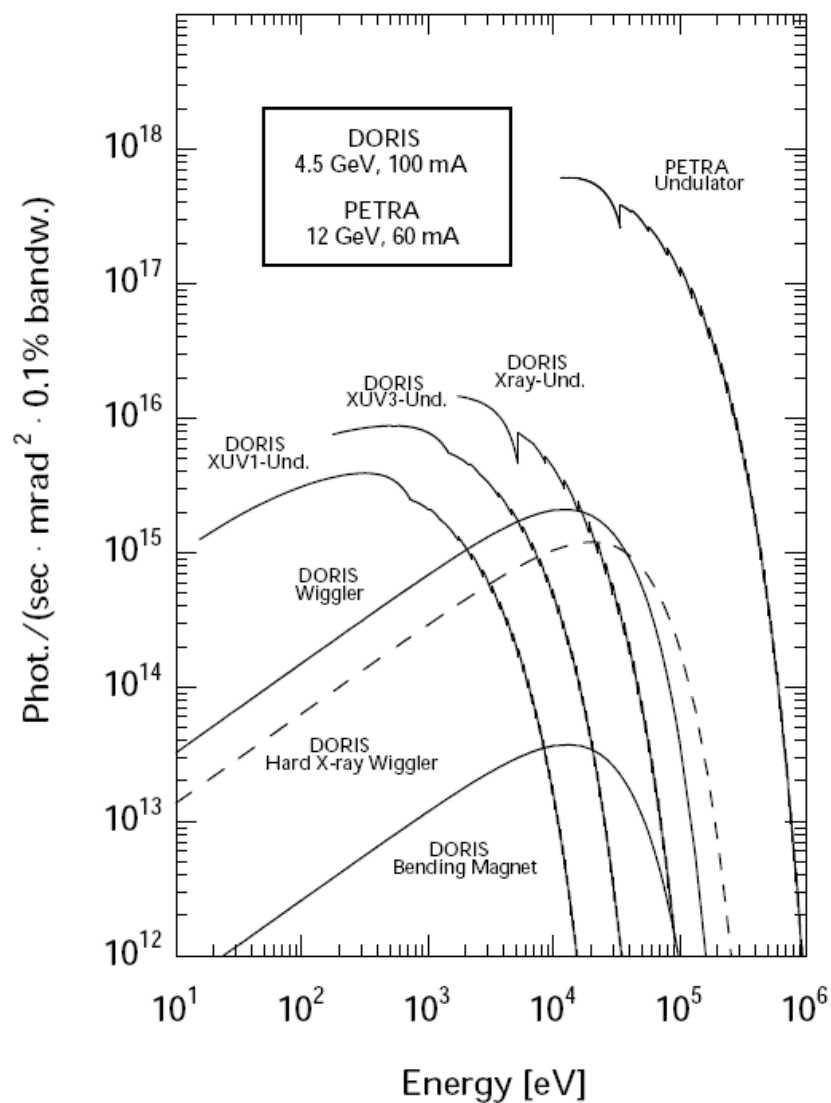
### Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB)

Adresse:

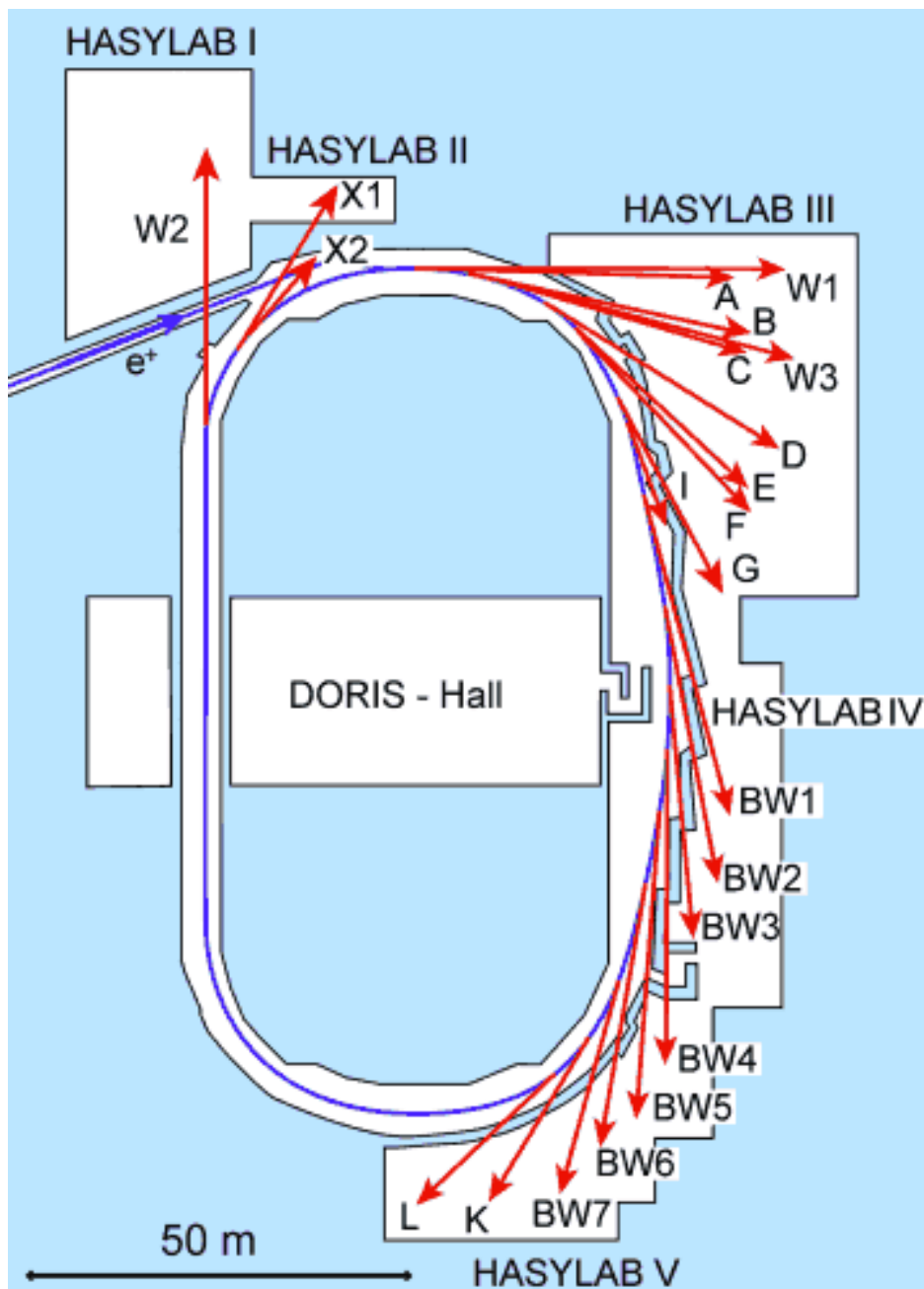
HASYLAB am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY)  
Notkestr. 85  
D-22603 Hamburg  
Germany

Telefon: +49 40 8998 -2304 (-4434)  
Fax: +49 40 8998 -4475 (-2787)  
Internet: <http://www-hasylab.desy.de>  
E-Mail: [HASYLAB@DESY.de](mailto:HASYLAB@DESY.de)

### Charakteristische Daten des Elektronenspeicherings DORIS III



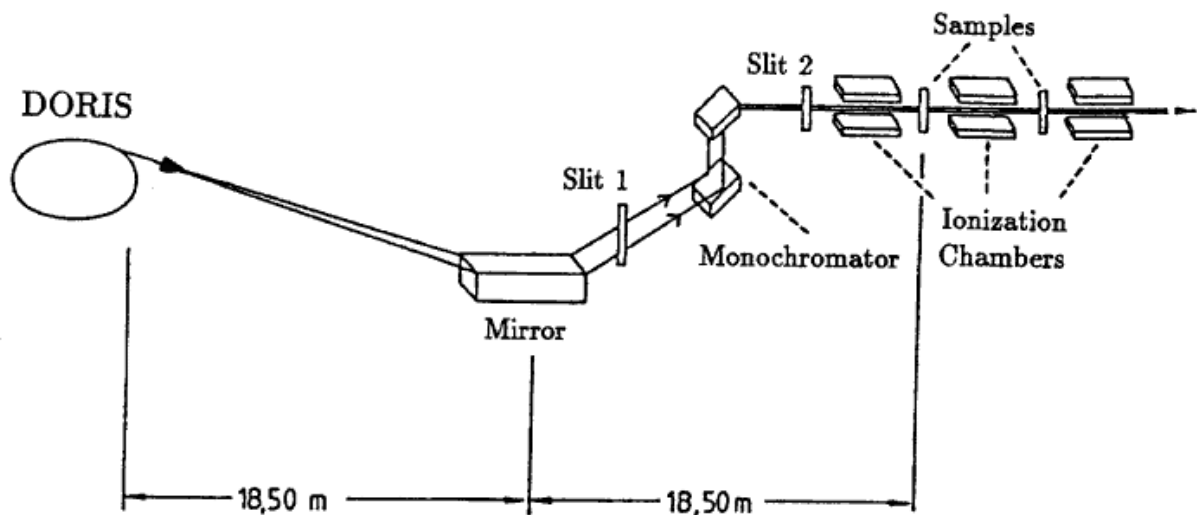
## Übersicht über die am HASYLAB vorhandenen Meßplätze



Meßplatz	Energiebereich [keV]	Methoden	Betreuer
A1	2.3 - 17.0	XAFS, XMCD	E. Welter edmund.welter@desy.de
E4 (EXAFS II)	2.8 - 11.0	XAFS	K. Klementiev konstantin.klementiev@desy.de
X1.1 (RÖMO II)	6.0 - 80.0	XAFS, QEXAFS	J. Wienold julia.wienold@desy.de

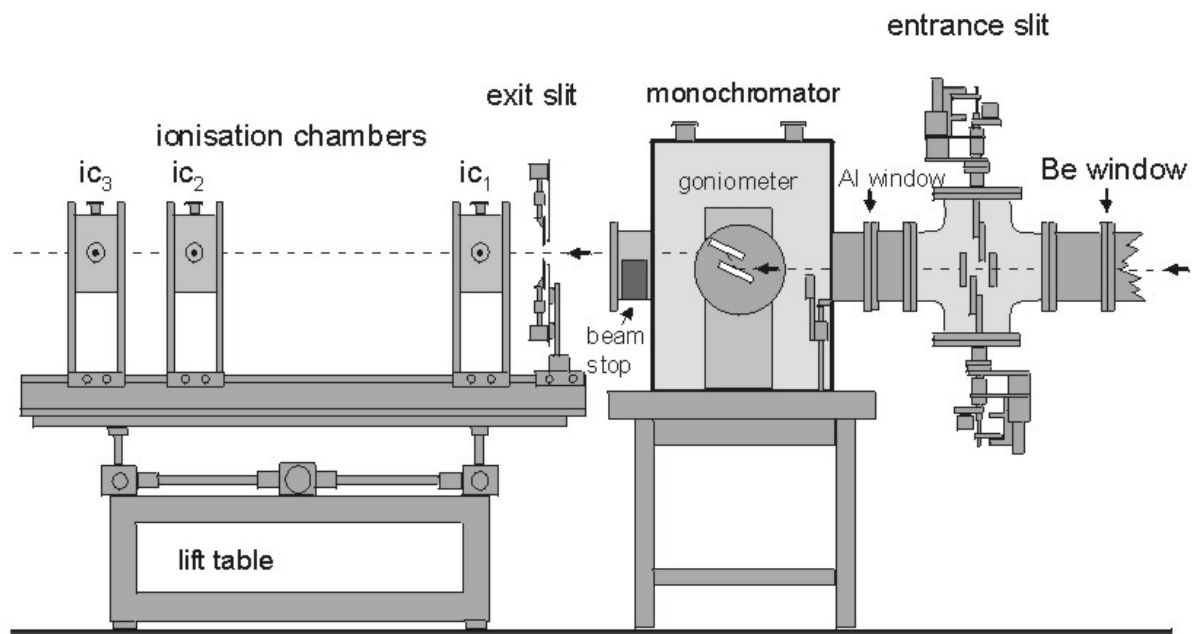
**Daten des UHV-Meßplatzes E4 (EXAFS II)**

Spiegel	a) Toroidspiegel mit Ni- oder Au-Beschichtung b) ebener Spiegel mit C-, Ni- oder Au-Beschichtung
Monochromator	Doppelkristallmonochromator mit Si(111)-Kristallpaar
Monochromatorstabilisierung	"digital-MOSTAB"
Energiebereich	2.8 - 7 keV (Ni-Spiegel) 2.8 - 11 keV (Au-Spiegel)
Energieauflösung des Si(111)-Doppelkristallmonochromators	bei 3.2 keV: ca. 0.8 eV
Photonenflüsse am Probenort	$1 \cdot 10^{10}$ Photonen $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro 100 mA bei 6 keV
Fläche des Synchrotronstrahls am Probenort	6 mm horiz. x 2 mm vert.
Detektoren für Transmissionsmessungen	3 Ionisationskammern (Füllgase: N <sub>2</sub> , Ar, Kr)
Detektor für Fluoreszenzmessungen	5-Elemente High-Count-Rate Ge-Detektor
Kryostatensystem	Closed-Cycle He-Kryostat (Oxford Instruments) bis 2.5 K
Computersystem	Linux PC mit angeschlossener CAMAC-Einheit
Meßprogramm	on_line

**Schematischer Aufbau des Meßplatzes E4**

**Daten des Meßplatzes X1.1 (RÖMO II)**

Spiegel	keiner
Monochromator	Doppelkristallmonochromator mit Si(111)-, Si(311)- oder Si(511)-Kristallpaar Kristallwechsel ist automatisiert (Dauer: ca. 1min).
Monochromatorstabilisierung	"digital-MOSTAB"
Kalibrierung des Monochromator-Schrittmotors	Heidenhain angle encoder
Energieauflösung des Si(311)-Doppelkristallmonochromators	bei 10 keV: ca. 1 eV bei 18 keV: ca. 5 eV bei 35 keV: ca. 20 eV
Photonenflüsse am Probenort	$2 \cdot 10^9$ Photonen $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro 100 mA bei 9 keV $7 \cdot 10^8$ Photonen $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro 100 mA bei 19 keV
Fläche des Synchrotronstrahls am Probenort	20 mm horiz. x 10 mm vert.
Detektoren für Transmissionsmessungen	3 Ionisationskammern (Füllgase: N <sub>2</sub> , Ar, Kr)
Detektor für Fluoreszenzmessungen	5-Elemente High-Count-Rate Ge-Detektor
Kryostatensystem	Closed-Cycle He-Kryostat (Oxford Instruments) bis 2.5 K
Computersystem	Linux PC mit angeschlossener CAMAC-Einheit
Meßprogramm	on_line

**Schematischer Aufbau des Meßplatzes X1.1 (RÖMO II)**



## Berliner Elektronensynchrotron II (BESSY II)

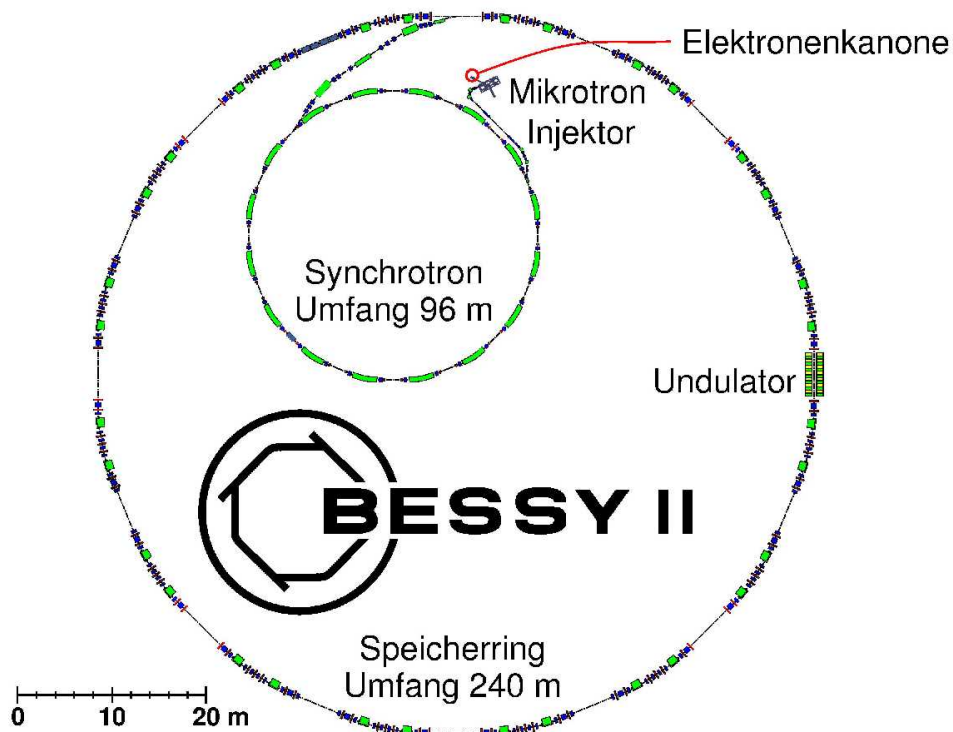
### Adresse:

Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H.  
Albert-Einstein-Str. 15  
12489 Berlin  
Germany

Telefon: +49 (0)30 6392-2999  
Fax: +49 (0)30 6392-2990  
Internet: <http://www.bessy.de>  
E-Mail: [info@bessy.de](mailto:info@bessy.de)

### Charakteristische Daten des Elektronenspeicherings BESSY II

Maximale Elektronenenergie: 1.7 GeV  
Ringstrom: 150 - 250 mA

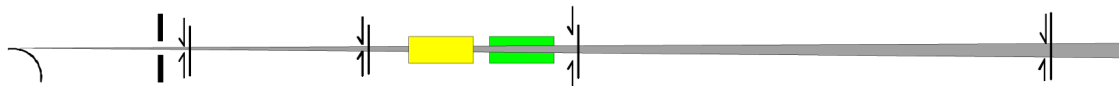


**Daten des Meßplatzes KMC-2**

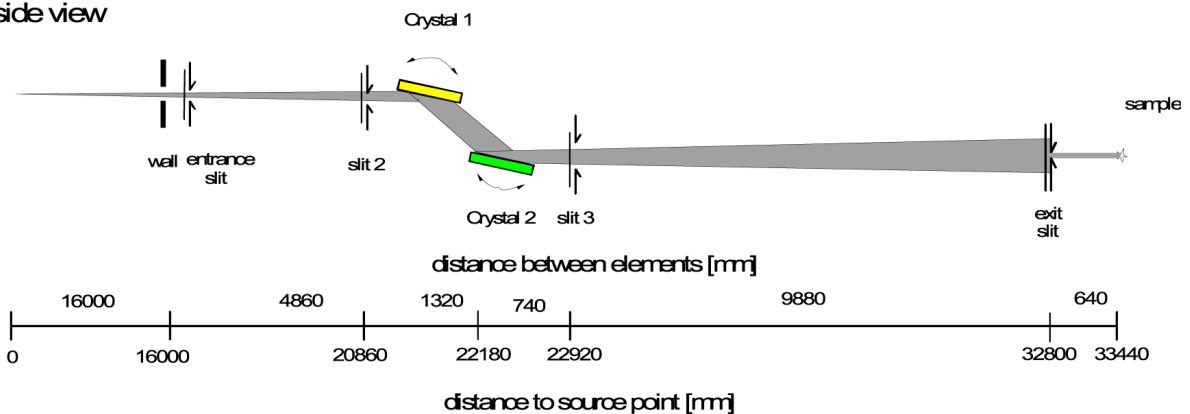
Meßplatzbetreuer	Prof. Dr. A. Erko erko@bessy.de
Spiegel	keiner
Monochromator	Doppelkristallmonochromator mit SiGe(220)-Gradientenkristallpaar
Monochromatorstabilisierung	"digital-MOSTAB"
Energiebereich	4.5 - 15.0 eV
Energieauflösung des SiGe(220)-Monochromators $\Delta E/E$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
Photonenflüsse am Probenort	$2 \cdot 10^9$ Photonen $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro 100 mA bei 9 keV $7 \cdot 10^8$ Photonen $\text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pro 100 mA bei 19 keV
Fläche des Synchrotronstrahls am Probenort	250 $\mu\text{m}$ horiz. x 600 $\mu\text{m}$ vert.
Detektoren für Transmissionsmessungen	3 Ionisationskammern (Füllgase: N <sub>2</sub> , Ar)
Detektoren für Fluoreszenzmessungen	- Si-PIN Diode - energiedispersiver Szintillationsdetektor (Röntec X-Flash)
Computersysteme	- OS/2-PC: Monochromatorsteuerung - NT-PC: EXAFS-Messungen
Meßprogramm	RADICON RDPW (Windows NT 4.0)

**Schematische Aufbau des Meßplatzes KMC-2:**

top view



side view







## Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL)

### Adresse:

SSRL at the Stanford Linear Accelerator Center (SLAC)  
2575 Sand Hill Road  
Menlo Park, California 94025  
USA

Telefon: (650) 926-3191  
Fax: (650) 926-3600  
Internet: <http://www-ssrl.slac.stanford.edu>  
Email: [knotts@ssrl.slac.stanford.edu](mailto:knotts@ssrl.slac.stanford.edu)

### Charakteristische Daten des Elektronenspeicherrings SPEAR II

Maximale Elektronenenergie 3.00 GeV  
Ringstrom: 80-120 mA

### Daten des Meßplatzes 2-3

Meßplatzbetreuer	Hal Tomkins <a href="mailto:Tompkins@ssrl.slac.stanford.edu">Tompkins@ssrl.slac.stanford.edu</a>
Spiegel	keiner
Monochromator	Doppelkristallmonochromator mit Si(111)-, Si(220)-, Si(400)-Kristallpaaren
Energiebereich	2.4 - 30.0 keV
Energieauflösung $\Delta E/E$	ca. $5 \cdot 10^{-4}$
Fläche des Synchrotronstrahls am Probenort	2 mm horiz. x 20 mm vert.
Detektoren für Transmissionsmessungen	3 Ionisationskammern (Füllgase: N <sub>2</sub> , Ar, Kr)
Detektoren für Fluoreszenzmessungen	- 13-Elemente Ge-Detektor - Fluoreszenzionskammer (Lytle Detektor)
Computersysteme	Digital AlphaStation 500/266 mit angeschlossener CAMAC-Einheit

## Ramanspektrometer

### Spektrometer

Spektrometersystem	Fourier-Transform-Ramanspektrometer
Hersteller	Bruker
Modell	RFS 100S
Detektor	Germaniumdetektor (D 418-S); gekühlt mit flüssigem Stickstoff
Filtersystem	Rayleigh-Interferenzfilter
Meßgeometrie	180°-Reflexion
Meßbereich	50 - 4000 $\text{cm}^{-1}$
Auflösung	2 - 4 $\text{cm}^{-1}$
Probenhalter für Feststoffe	Pfännchen / Quarzkapillare
Probenhalter für Flüssigkeiten	Einseitig verspiegelte Quarzglasküvette
Anzahl an Scans	64 - 1024
Computersystem	OS/2-PC
Software	OPUS 3.0

### Laser

Lasersystem	Luftgekühlter diodengepumpter Nd:YAG-Laser
Hersteller	Adlas
Modell	DPY 421-N-II-OEM
Wellenlänge	1064 nm
Leistung	bis 1.5 W (in 1 mW-Schritten regelbar)
Strahldiffergenz	4 mrad
Polarisation	linear (100:1)



**Infrarot-Spektrometer**

Spektrometersystem	Fourier-IR-Spektrometer
Hersteller	Bruker
Modell	IFS 66/S
Detektor	MCT-Detektor
Strahlteiler	KBr-Splitter
Meßgeometrie	Transmission
Meßbereich	400 - 4000 $\text{cm}^{-1}$
Auflösung	2 - 4 $\text{cm}^{-1}$
Probenpräparation	1) Verreibung mit KBr (1:250) 2) Herstellung eines KBr-Preßlings mittels einer hydraulischen Presse
Anzahl an Scans	64 - 1024
Computersystem	Windows 2000 PC
Software	OPUS 4.0

**UV/Vis-Spektrometer**

Spektrometersystem	Dioden-Array UV/Vis-Spektrometer
Hersteller	Hawlett Packard
Modell	HP 8452 A
Detektor	Diodenarray
Lichtquelle	Deuteriumlampe
Meßbereich	190 - 820 nm
Auflösung	2 nm
Probenhalterung für Flüssigkeiten	Quarzglasküvette (d = 1 cm)
Anzahl an Scans	64 - 1024
Computersystem	MS-DOS-PC
Software	HP UV/Vis Software

## HPLC-System

Hersteller	Hawlett Packard
Modell	HPLC 1100
Detektor	UV/Vis-Detektor mit variierbarer Detektionswellenlänge
Säule	LiChrosorb RP-18 (6 µm) (Merck KGaA, Darmstadt)
Detektionswellenlänge	254 nm
Lösungsmittel	Acetonitril / Wasser (Konzentrationsgradient)
Injektionsvolumen	10 µL



## **Parameter für die Kantenlagenbestimmung mittels des Programms EXRD2000 (Ertel/Seiler, Universität Stuttgart)**

Steuer-Datei: exrd.ste

Daten-Datei: .xas-Datei ( $\chi_{exp}(E)$  im Winxas 2.0-Format)

Ausgabe-Dateien: .prd-Datei (Protokoll-Datei), x.xas-Datei ( $\chi(E)$ -Funktion)

Mögliche Berechnungsmethoden für die Kantenlagen:

- Wendepunktmethode
- Faltungsmethode

Literatur:

T.S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 690.

### **1. Steuerdatei**

<b>Parameter</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Wert</b>
winxas-format (1) or exrd-format (0)	Datenformat Winxas 2.0 oder Datenformat HASYLAB / BESSY II / SSRL	1
read code (1 or 3) number of files	Anzahl einzulesender Dateien	1
Flag of data format	Definition der Datenspalten	11 (Winxas 2.0; 2 spaltig: E vs. $\mu$ d)
Calibration energy [eV]	Kantenlage der korrespondierenden Metallfolie des Absorberatoms	Ti: 4966.0 eV (K-Kante) Mn: 6539.0 eV (K-Kante) Ni: 8333.0 eV (K-Kante) Cu: 8979.0 eV (K-Kante) Br: 13474.0 eV (K-Kante) Zr: 17998.0 eV (K-Kante) Hf: 9561.0 eV (L <sub>III</sub> -Kante)
winxas-format (1) or exrd-format (0)	Datenformat Winxas 2.0 oder Datenformat HASYLAB/ SSRL	1

### **2. Protokolldatei**

<b>Parameter</b>	<b>Bedeutung</b>
Eo, Eo-correction (WDP) [eV]	Kantenlagebestimmung nach der Wendepunktsbestimmung: Ausgegeben wird die Kantenlage, sowie die energetische Abweichung zur Metallfolie.
Eo, Eo-correction (INF) [eV]	Kantenlagebestimmung nach der Faltungsmethode: Ausgegeben wird die Kantenlage, sowie die energetische Abweichung zur Metallfolie.

**Parameter für die Untergrundkorrektur der Röntgenabsorptionsspektren durch das Programm AUTOBK (Universität Washington, Seattle, USA)**

Programmpaket: UWXAFS (AUTOBK Version 2.61)

Steuer-Datei: autobk.inp

Daten-Datei: x.xas-Datei (im EXRD2000-Format)

Ausgabe-Dateien: .chi-Dateien ( $\chi(k)$ -Funktion), .bkg-Dateien ( $\mu_0(E)$ -Funktion)

Berechnung der EXAFS-Funktion:  $\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}$

Spline-Funktion: B-Spline-Funktion (zusammengesetzter kubischer Polynomspline)

Anpassung der Spline-Funktion: Levenberg-Marquardt-Algorithmus

Literatur/Hinweise:

- M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **1993**,47, 14126.
- <http://cars9.uchicago.edu/autobk/ProgramDoc/>

Parameter	Bedeutung	Wert
kmin [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	Kleinster k-Wert für den die Untergrundfunktion $\mu_0(E)$ berechnet wird.	standardmäßig verwendete Werte: 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00 $\text{\AA}^{-1}$
rbkg [ $\text{\AA}$ ]	$R_{\text{bkg}}$ ist der maximale Abstandswert über dem die Untergrundfunktion $\mu_0(E)$ angepaßt wird.	standardmäßig verwendete Werte: 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00 $\text{\AA}$
Nbkg	Zahl unabhängiger Datenpunkte ( $N_{\text{bkg}}$ ): im Bereich $r < R_{\text{bkg}}$	
e0 [eV]	Energetische Lage der Absorptionskante	siehe Ausgabe-Datei EXRD (Wendepunktmethode) bzw. Winxas 2.3-Ausgabe

Hinweis:  $N_{\text{bkg}} = 1 + \frac{2 \cdot \Delta k \cdot R_{\text{bkg}}}{\pi}$

## Parameter der EXAFS-Datenanalyse mit dem Programm EXCURVE92 (Daresbury Laboratory, England)

Programmpaket: Cerius<sup>2</sup> V. 4.0 (Molecular Simulations Inc., San Diego, USA)

### 1. Allgemeine Parameter

Parameter	Bedeutung	Wert
X-Ray Edge	Art der Absorptionskante	K oder L3
Level of Theory	Annahme über die Art der Photoelektronenwelle	Curved Wave (ebene Welle)
Weighting Factor	Wichtungsfaktor der $\chi(k)$ -Funktion ( $k^n$ )	$k^3$

### 2. Parameter zur Berechnung der Potentiale, Phasen- und Amplitudenfunktionen

Parameter	Bedeutung	Wert
Core hole	Energieniveau aus dem das Photoelektron stammt	1s (K-Kante) oder 2p <sub>3/2</sub> (L <sub>III</sub> -Kante)
Excited State Approximation	Annahme über den angeregten Elektronenzustand	Relaxed
Ground State Approximation	Annahme über den Elektronengrundzustand	XALPHA
Exchange Approximation	Austauschpotential	XALPHA
Muffin Tin Radius [Å]	Muffin Tin Radius	Ti: 1.47 Å Mn: 1.35 Å Ni: 1.24 Å Cu: 1.28 Å Br: 1.40 Å Zr: 1.60 Å Hf: 1.67 Å
Imaginary Potential (VPI) [eV]	Imaginäres Potential	- 4.00 eV
E0 correction [eV]	Korrektur von E <sub>0</sub>	0.00
VPI correction [eV]	Korrektur von VPI	0.00
Exchange Constant	Parameter für die Berechnung des Austauschpotentials	0.667 (= 2/3)

### 3. Fit-Parameter

Parameter	Bedeutung	Wert
Energy Zero [eV]	Energie bei $k = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ( $E_0$ )	10.00 - 30.00 eV
N	Koordinationszahl der Schale j	0.0 - x
R [ $\text{\AA}$ ]	Abstand der Schale j vom Absorberatom i	0.00 - x $\text{\AA}$
A [ $\text{\AA}^2$ ]	$A = 2 \cdot \sigma_j^2$ $\sigma_j$ : Debye-Waller-ähnlicher Faktor	Zulässiger Bereich: 0.005 - 0.030 $\text{\AA}^{-1}$
R-Wert (Fit-Index)	Maß für die Güte der Anpassung	Anpassung bei: 10 - 20 %: sehr gut 20 - 30 %: gut 30 - 40 %: befriedigend > 40 % : schlecht

Hinweis:  $R = \sum_{j=1}^{N_D} \frac{1}{S_j} \cdot \left( \left| \chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{theo}}(k) \right| \right) \cdot 100 \%$ , wobei  $\frac{1}{S_j} = \frac{k^n}{\sum_{j=1}^{N_D} k^n \cdot \left| \chi_{\text{exp}}(k) \right|}$

### 4. Parameter der Fouriertransformation

Parameter	Bedeutung	Wert
Distance Range [ $\text{\AA}$ ]	Abstandsbereich, in dem die Fouriertransformation durchgeführt wird.	0.10 - 10.00
Window	Fensterfunktion	Gaussian
Weighting Factor	Wichtungsfaktor $k^n$ der $\chi(k)$ -Funktion	$k^3$
Phase Calculation	Phasenberechnung	First Shell (erste Schale)
Number of Points	Anzahl der zu berechnenden Datenpunkten	100 bzw. 400
Transform multiplication factor	Wichtungsfaktor der Fouriertransformierten ( $r^x$ )	None (keiner)
Background correction	Untergrundkorrektur der $\chi(k)$ -Funktion	None (keiner)

Hinweis: Gauss-Fensterfunktion  $\omega(k) = \exp\left(-C \cdot (k - k_{\text{Zentrum}})^2\right)$



# Lebenslauf

## Martin Philipp Feth

geboren am 17.05.1971 in Kassel

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

### Schul- und Berufsausbildung:

- 1982 – 1988 Besuch der Theodor-Heuss-Realschule in Kornwestheim  
24.06.1988 Mittlere Reife  
1988 – 1991 Besuch des Naturwissenschaftlich-Technischen Gymnasiums der Kerschensteiner Schule in Stuttgart-Feuerbach  
13.06.1991 Abitur, Berufsabschluß als staatlich geprüfter chemisch-technischer Assistent

### Studium:

- 1992 – 1998 Studium der Chemie und Physik für das Höhere Lehramt an Gymnasien an der Universität Hohenheim  
02.05.1997 Wissenschaftliche Prüfung bei Prof. Dr. P.H. Wieser und Prof. Dr. H. Schreiber im Fach Physik  
10.10.1997 Wissenschaftliche Prüfung bei Prof. Dr. W. Haubold und Prof. Dr. W. Kraus im Fach Chemie  
28.05.1998 Zulassungsarbeit am Institut für Chemie (Fachbereich Physikalische Chemie) im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Rau:  
„Photochemische und photophysikalische Untersuchungen von zyklischen cis-Azoverbindungen“  
Juni 1998 Abschluß des Studiums mit dem 1. Staatsexamen für das Höhere Lehramt an Gymnasien

### Promotion:

- 01.04.1999 – Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart im  
21.11.2003 Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Bertagnolli:  
„Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen an katalytisch aktiven Metallkomplexen und nanostrukturierten anorganisch-organischen Hybridmaterialien“

### Berufstätigkeit:

- 01.10.1991 – Chemisch-technischer Assistent am Kriminaltechnischen Institut des  
01.08.1992 Landeskriminalamtes Baden-Württemberg, Sachgebiet Toxikologie  
01.09.1994 – Wissenschaftliche Hilfskraft und Tutor am Institut für Angewandte  
01.09.1998 Mathematik und Statistik der Universität Hohenheim  
01.01.1999 – Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie (Fachbereich  
31.03.1999 Physikalische Chemie) der Universität Hohenheim  
seit Wissenschaftlicher Angestellter (BAT IIa) am Institut für Physikalische  
01.04.1999 Chemie der Universität Stuttgart und Leiter der Übungen zu den Fortgeschrittenen Vorlesungen Physikalische Chemie III und IV



