

Ein Indikatorpapier für Kohlenmonoxid

Marvin Bergmann, Meike Egert, and Herbert Plenio

*Organometallchemie, Alarich-Weiss-Str. 12, TU Darmstadt, 64287 Darmstadt, Deutschland,
E-Mail: marvinbergmann@gmail.com*

Zusammenfassung

Ein dünner Film aus Poly-([IrCl(cod)(NHC-onbe)]_n-(propyl-onbe)_m) (onbe = Oxanorbornen) auf Filterpapier reagiert quantitativ mit Kohlenmonoxid zu 1,5-Cycloooktadien, dessen unangenehmer Geruch durch das menschliche Geruchssystem mit sehr hoher Empfindlichkeit wahrgenommen werden kann. Das geruchlose, aber toxische Kohlenmonoxid wird so in den charakteristischen Geruch von 1,5-Cycloooktadien "übersetzt". Mit Hilfe dieses Indikatorpapieres ist es möglich, die Anwesenheit von Kohlenmonoxid zu riechen.

Keywords: 1,5-Cycloooktadien, Kohlenmonoxid, Geruchssensor

Einleitung

Kohlenmonoxid ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das bei unvollständiger Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien entsteht. Die hohe Toxizität von Kohlenmonoxid und seine leichte (ungewollte) Bildung im Alltag stellen eine ernste Gesundheitsgefahr dar. Aufgrund seiner Toxizität wurde der Grenzwert für Kohlenmonoxid bei längerer Exposition (8 h) auf 25 ppm festgelegt. Höhere Konzentrationen von etwa 100 ppm führen innerhalb weniger Stunden zu Kopfschmerzen, während eine längere Exposition von bis zu 500 ppm Kohlenmonoxid zu einer schweren Vergiftung führt, die zu Kreislaufversagen, Hirnschäden und schließlich zum Tod führt. Deswegen wird kommerziell eine Vielzahl von Kohlenmonoxid-Sensoren angeboten. In erster Linie werden Metalloxid oder elektrochemische Systeme verwendet.

Wir haben hier einen völlig neuen Ansatz für den Nachweis von Kohlenmonoxid entwickelt. Dabei führt die chemische Reaktion von Kohlenmonoxid mit einem responsiven Material zur Freisetzung einer sehr intensiv riechenden Verbindung (1,5-Cycloooktadien). Diese Substanz weist eine Geruchsschwelle von 0,00087 ppm auf.

Ergebnisse

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass pulverförmige Metallkomplexe, mit 1,5-Cycloooktadien (cod) als Ligand, auf einer Papieroberfläche mit Kohlenmonoxid zum entsprechenden Carbonyl-Komplex umgesetzt

werden können. Hierbei zeigte sich auch, dass Iridium-Komplexe bessere Ausbeuten liefern, als vergleichbare Rhodium-Komplexe (siehe Abb. 1).

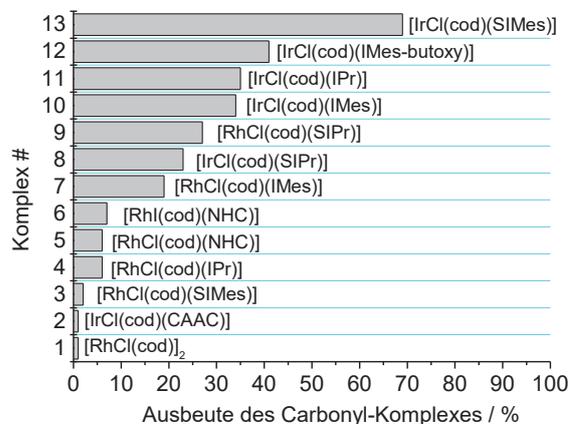


Abb. 1: Umsätze für die Gas-Festphasenreaktion von $[MCl(cod)(NHC)]$ ($M = Ir, Rh$) mit CO (CO-gegen-cod Substitution) nach 4 h zu $[MCl(CO)_2(NHC)]$.^[1]

Ein Problem dieser niedermolekularen Verbindungen ist die geringe Physisorption auf der Papieroberfläche, was dazu führen kann, dass Schwermetallstäube eingeatmet werden können. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Polymere modifizierte Varianten von $[IrCl(cod)(NHC)]$ -Komplexe synthetisiert. Dieser Ansatz basiert auf der Erwartung, dass dünne Polymerfilme fest an der Papierober-

fläche haften und sich durch schnelle CO-Penetration und schnelle Verdampfung von 1,5-Cyclooctadien auszeichnen.

Die Synthese des neuen organometallischen Polymers wurde wie folgt durchgeführt (Abb. 2, Abb. 3): Eine polymerisierbare Oxanorborneneinheit, welche ein Nucleofug enthält, wurde kovalent an ein Azoliumsalz gebunden. Dieser NHC-Vorläufer wurde gemäß Standardverfahren in $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC-onbe})]$ (onbe = Oxanorbornen) umgewandelt. Der polymerisierbare Ir-Komplex ist eng mit Komplex 12 verwandt (Abb. 1), der sich durch eine schnelle CO-gegen-cod Substitutionsreaktion auszeichnet. Die Behandlung des Oxanorbornengelabelten Komplexes mit einem ROMP-Katalysator ergab das entsprechende Homopolymer, wenn auch in bescheidenen Ausbeuten (ca. 50%) und mit schlechten Filmbildungseigenschaften. Die Eigenschaften des Polymers und die Polymerausbeuten wurden durch Synthesen eines Co-Polymers, bestehend aus dem organometallischen Monomer und einem eng verwandten Propyl-terminierten Monomer (Schema 3), signifikant verbessert. Die Copolymere werden in Ausbeuten von 73-86 %, einem Molekulargewicht M_n von 35.000 g/mol und einem PDI von 2,3 (für das 1:2-Polymer) hergestellt.

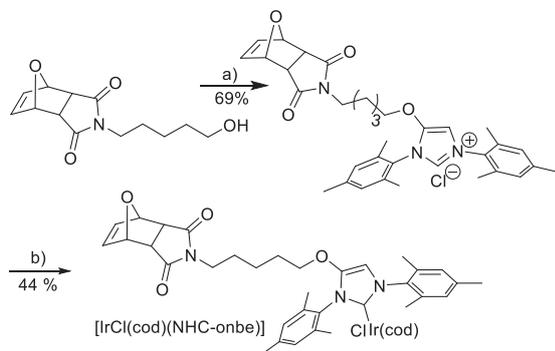


Abb. 2: Synthese von polymerisierbaren $[\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC-onbe})]$ -Komplexen zur CO Detektion. Reagenzien und Bedingungen: a) Mesylchlorid, Et_3N , CH_2Cl_2 , 0°C und 5-hydroxy-1,3-dimesityl-1H-imidazol-3-ium Chlorid, KI, K_2CO_3 , Aceton, 60°C ; c) $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$, K_2CO_3 , Aceton, 60°C .

Eine Lösung aus Poly- $([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC-onbe})]_1 - (\text{Propyl-onbe})_2)$ in CHCl_3 wurde verwendet, um das Polymer mittels spin coating auf einem Quarzkristall aufzutragen. Die hergestellten Filme des Metallpolymers haben eine durchschnittliche Dicke von 5-10 μm .

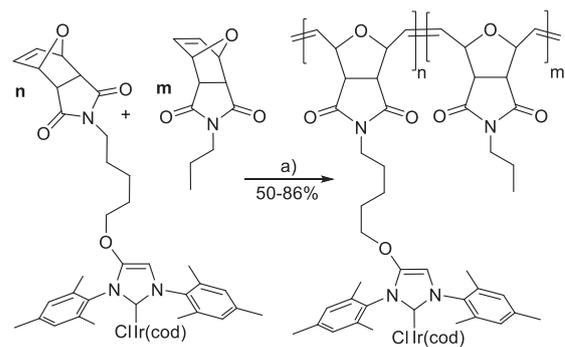


Abb. 3: Polymerisation organometallischer und organischer Monomere über ROMP zum Organometallhomopolymer ($m = 0$, Ausbeute: 50 %) oder statistische Co-Polymere (Ausbeute: 73-86 %) mit $n:m = 1:2$, $1:5$ und $1:10$. Reagenzien und Bedingungen: a) OPh-Grubbs-Hoveyda Komplex, CH_2Cl_2 , RT, Polymer in MeOH gefällt.

Die CO-gegen-cod-Substitutionsreaktion und die Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien wurden mit einer Quarzkristallmikrowaage (QMW) untersucht (Abb. 4). Die Zugabe einer Stickstoffatmosphäre mit 500 ppm CO bei $t = 213$ s führt zu einem deutlichen Anstieg des Signals durch die Aufnahme von CO durch den Film und die Substitution von cod durch zwei Moleküle CO. Die Reaktion mit CO scheint sehr schnell zu sein, gefolgt von der Verdampfung von 1,5-Cyclooctadien aus dem Polymerfilm. Dieser Prozess wurde bei $t = 600$ s signifikant beschleunigt, indem ein leichter Stickstofffluss durch die Probenkammer geleitet wurde.

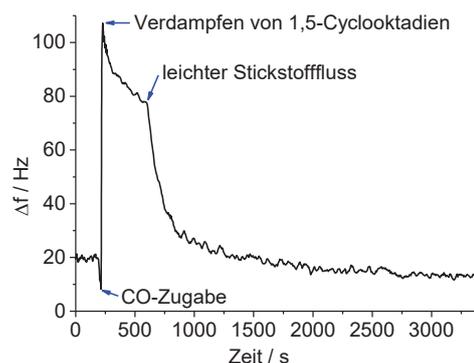


Abb. 4: CO-Aufnahme und Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien durch den dünnen Poly- $([\text{IrCl}(\text{cod})(\text{NHC-onbe})]$ - (onbe-propyl)) Film, überwacht durch die Quarzkristallmikrowaage. Exposition gegenüber CO-Atmosphäre (500 ppm) in Stickstoff beginnend bei $t = 213$ s, Stickstoffstrom über der Probe beginnend bei $t = 600$ s.^[1]

Um zu zeigen, dass diese Frequenzänderung auf einer CO-gegen-cod Substitutionsreaktion beruht, wurde ein ähnlicher Versuch mit einem Poly-([IrCl(CO)₂(NHC-onbe)]-(onbepropyl)) durchgeführt. In diesem Experiment zeigt die Aufnahme von CO-Gas keine signifikanten Änderungen der Resonanzfrequenz des Quarzkristalls.

ATR-IR-Messungen des Polymerfilms nach CO-Exposition liefern zusätzliche Hinweise für die Bildung des Iridium-Carbonyl-Komplexes. Die typischen Carbonyl-Streckschwingungen werden bei 1974 und 2056 cm⁻¹ beobachtet, welche dem CO-Liganden in cis bzw. trans zum NHC-Liganden zugeordnet werden können.

Ein großflächiger Polymerfilm (ca. 100 cm²) mit ähnlicher Filmdicke wurde hergestellt und einer CO-Atmosphäre (500 ppm in N₂) ausgesetzt. Ein NMR-Spektrum des gelösten Films zeigt, dass der größte Teil des polymeren Ir(cod)-Komplexes in dem Film in den jeweiligen Iridium-Carbonyl-Komplex umgewandelt wurde. Basierend auf der Massenbilanz der CO-gegen-cod-Substitution und gemäß der Sauerbray-Gleichung wurde erwartet, dass der Frequenzabfall in den QMW-Experimenten stärker ausgeprägt ist als beobachtet. Die NMR-Experimente und die asymptotische Kurve (Abb. 3) zeigen, dass der größte Teil des freigesetzten 1,5-Cyclooctadiens aus dem Polymerfilm entweicht. Wir führen daher den schwächer als erwarteten Abfall der QMW-Frequenz auf die Änderungen der Filmelelastizität und die unelastische Masseoszillation im weichen Polymerfilm zurück.

Dünne Filme des organometallischen Polymers werden auf Filterpapier aufgetragen, um die Nachweisempfindlichkeit für CO in der Umgebungsluft (100 ppm) zu verbessern. Eine riechbare Menge an 1,5-Cyclooctadien wird innerhalb weniger Sekunden nach der Exposition gegenüber CO-haltiger Atmosphäre erzeugt, sogar wenn nur 0,2 mg des Polymers (Iridiumgehalt 0,04 mg) auf einen Papierstreifen von 1 cm² aufgebracht werden.

Literaturnachweis

- [1] M. Bergmann, M. Egert und H. Plenio, *Chem. Eur. J.* 23, 13328 –13331 (2017); doi: 10.1002/chem.201703726 Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission