

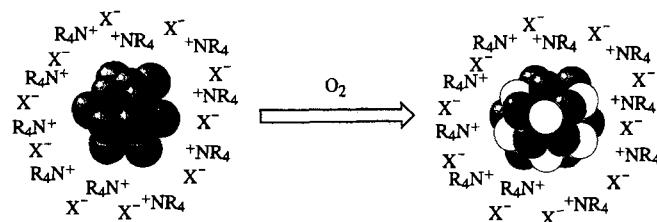
## Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern

Manfred T. Reetz\*, Stefan A. Quaiser, Martin Winter, Jörg A. Becker, Rolf Schäfer, Ulrich Stimming, Andrea Marmann, Roland Vogel und Toyohiko Konno

Professor Heinz A. Staab zum 70. Geburtstag gewidmet

Nanostrukturierte Metallsulfide und -oxide sind als Katalysatoren in der Organischen und der Anorganischen Chemie sowie als Materialien mit besonderen elektronischen und optischen Eigenschaften von Bedeutung<sup>[1]</sup>. Besonders die größenabhängigen Halbleitereigenschaften dieser Materialien sind in der Mikroelektronik von Interesse (Quantenpunkte). Gewöhnlich sind Metallchalcogenide durch Fällung oder Sol-Gel-Verfahren zugänglich, wobei recht unterschiedliche Verbindungen, z. B. Polyphosphat, als Stabilisatoren dienen können<sup>[1, 2]</sup>. Wenngleich es einige interessante Ansätze zur Steuerung der Partikelgröße von Metallsulfiden und -oxiden im Nanometerbereich gibt, ist in der Regel eine chromatographische Anreicherung zur Gewinnung monodisperser Materialien erforderlich<sup>[1]</sup>.

Kürzlich haben wir zwei elektrochemische Verfahren zur Herstellung von  $R_4N^+X^-$ -stabilisierten Metall- und Dimetallclustern beschrieben<sup>[3, 4]</sup>. In einigen Fällen gelang es, die Größe der so hergestellten Cluster im Bereich von 1.5 bis 6 nm durch Variation der Stromdichte und des Lösungsmittels zu steuern<sup>[4, 5]</sup>. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und durch Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde gezeigt, daß die Metallcluster durch eine monomolekulare Schicht des Ammoniumsalzes stabilisiert sind<sup>[6]</sup>. Wir berichten nun, daß im Falle von relativ leicht oxidierbaren Metallen wie Cobalt, Eisen oder Nickel die  $R_4N^+X^-$ -stabilisierten Cluster durch Umsetzung mit Sauerstoff quantitativ in die entsprechenden nanostrukturierten Metalloxidcluster überführt werden können (Schema 1).



Schema 1. Idealisierte Darstellung der Oxidation von  $R_4N^+X^-$ -stabilisierten Metallclustern mit  $O_2$  (dunkle Kugeln: Metallatome; helle Kugeln: Sauerstoffatome).

Läßt man eine 0.5 M THF-Lösung von  $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Cobaltclustern<sup>[7]</sup> (3.6 nm mittlerer Durchmesser nach TEM) langsam mit Sauerstoff unter Ausschluß von Feuchtigkeit reagieren, so ändert sich die Farbe der Lösung in wenigen

Stunden von schwarzbraun nach olivgrün. Um auszuschließen, daß sich dabei lediglich eine oberflächige Oxidschicht um die Cobaltcluster bildet, wurde der zeitliche Verlauf der Oxidation durch Messung des Sauerstoffverbrauchs verfolgt. Demnach wird genau die Menge an Sauerstoff verbraucht, die für die stöchiometrische Bildung von Cobalt(II)-oxid erforderlich ist<sup>[8]</sup>. Auch die UV/Vis-Spektren des Materials vor und nach der Umsetzung mit  $O_2$  deuten auf eine vollständige Oxidation hin (Abb. 1). Die Co-Clusterlösung weist die für Metallcluster typische unstrukturierte, zu kleinen Wellenlängen zunehmende Absorption im UV/Vis-Spektrum (350–800 nm) auf (Abb. 1a). Diese wird im Zuge der Oxidation um einen Faktor > 10 reduziert. Darüber hinaus treten zusätzliche Banden zwischen 600 und 750 nm auf (Abb. 1b).

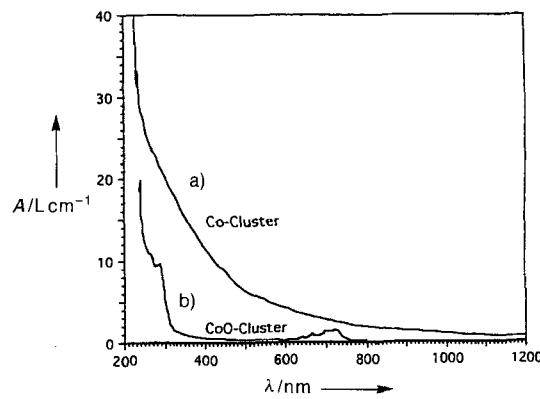


Abb. 1. UV/Vis-Spektren von  $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Co- (a) sowie CoO-Clustern (b) in THF.

Um einen näheren Einblick in den Verlauf der Oxidation zu erhalten, wurden die magnetischen Eigenschaften der Co-Cluster untersucht. Da  $R_4N^+Br^-$ -stabilisierte Co-Cluster superparamagnetisch sind<sup>[7]</sup>, sollte sich diese Eigenschaft während der Oxidation ändern. Tatsächlich fällt die mit einer magnetischen Waage (nach Gouy) gemessene magnetische Suszeptibilität im Verlauf der Umsetzung mit  $O_2$  völlig ab (Abb. 2), wobei der

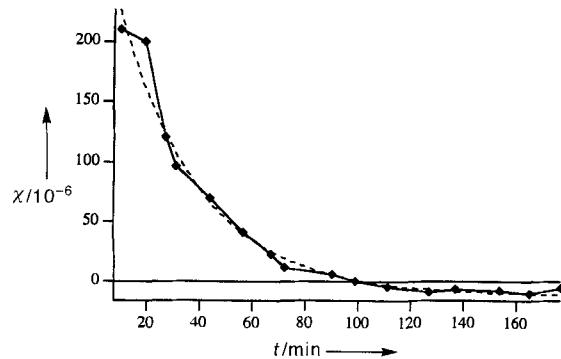


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  bei der Reaktion von  $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ -stabilisierten Co-Clustern in THF mit Luft (◆, ---): exponentielle Interpolation (---).

zeitliche Verlauf mit der  $O_2$ -Aufnahme korreliert<sup>[9]</sup>. Nach vollständiger Oxidation ist die CoO-Cluster-haltige THF-Lösung diamagnetisch.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die Cobaltoxidcluster durch HRTEM untersucht. In den TEM-Aufnahmen (Abb. 3) sind einzelne Cluster sichtbar, die in mittlerem Durch-

\* Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. S. A. Quaiser, Dipl.-Chem. M. Winter  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: + 208/3062985

Dr. habil. J. A. Becker, Dipl.-Chem. R. Schäfer  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg  
Prof. Dr. U. Stimming, Dipl.-Chem. A. Marmann, Dr. R. Vogel  
Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energieverfahrenstechnik, Jülich  
Dr. T. Konno  
Institute of Materials Research, Tohoku University, Sendai (Japan)

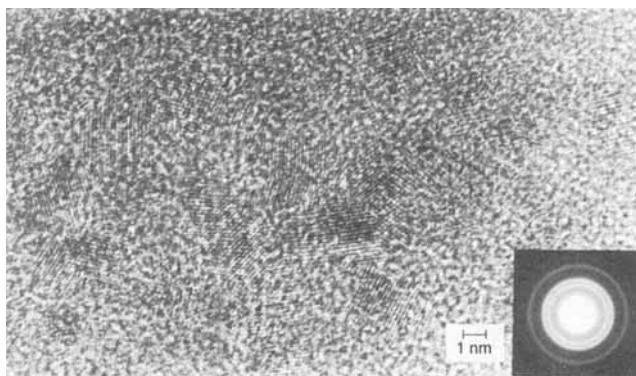


Abb. 3. TEM-Aufnahme von oxidierten Co-Clustern. Der Einschub zeigt das Elektronenbeugungsbild.

messer und Form denen der Ausgangs-Co-Cluster ähneln<sup>[10]</sup>. Auch die Netzebenen sind deutlich zu sehen. Im Elektronenbeugungsbild können die für nanokristalline Materialien charakteristischen Beugungsringe erkannt werden (Einschub in Abb. 3), deren Analyse ergab, daß eine kubisch-flächenzentrierte Struktur vorliegt. Von den bekannten Bulk-Cobaltoxiden CoO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist lediglich die Elementarzelle des Monoxids kubisch-flächenzentriert. Aus den Elektronenbeugungsringen (Einschub in Abb. 3) wurde die Gitterkonstante zu  $4.249 \text{ \AA}$  ermittelt, die damit gut mit dem bekannten Wert für Bulk-CoO ( $4.2495 \text{ \AA}$ ) übereinstimmt<sup>[11, 12]</sup>.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Cobaltoxidcluster in Lösung tatsächlich durch eine Ammoniumsalz-Schicht stabilisiert werden<sup>[13]</sup> (Schema 1), wurde eine STM-Studie durchgeführt. Dafür wurde der oxidierte Metallcluster durch kurzes Eintauchen einer speziell präparierten, facettierten Goldoberfläche<sup>[6]</sup> in eine Lösung des Clusters auf diese aufgetragen (dip-coating). Im STM-Bild erkennt man, daß sich die Cobaltoxidcluster an die Stufen anlagern (Abb. 4). Sie haben einen Durchmesser von durchschnittlich  $6.0 \text{ nm}$ . Da die entsprechende TEM-Aufnahme für den Metallocid-Kern einen Durchmesser von etwa  $3.6 \text{ nm}$  ergab, ist das Ergebnis der kombinierten STM/TEM-Studie mit der Existenz einer stabilisierenden äußeren Tensidschicht in Einklang<sup>[6]</sup>.

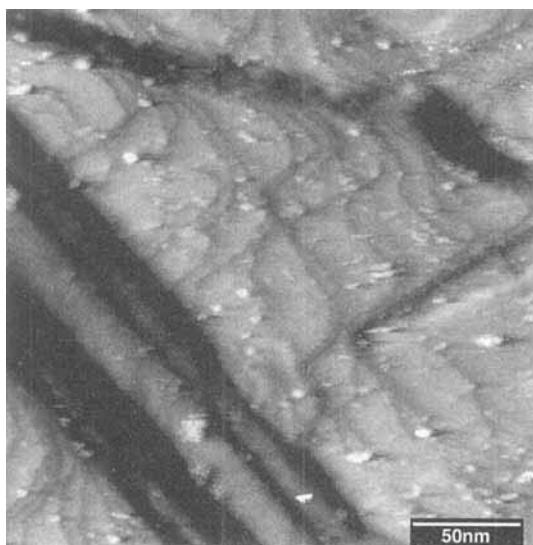


Abb. 4. STM-Aufnahme von CoO-Clustern.

Läßt man Lösungen von CoO-Clustern mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommen, so entstehen hellgrüne Niederschläge. TEM-Aufnahmen zeigen  $100 \text{ nm}$  bis mehrere Millimeter große Partikel, die durch Agglomeration von Cobaltoxidclustern entstanden sind.

Sowohl die präformierten Co- als auch die CoO-Cluster können auf festen Trägern immobilisiert werden. Taucht man z. B. getrocknete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pellets (Johnson Matthey 11838) in THF-Lösungen der Co-Cluster ein, werden diese effizient auf dem Träger fixiert. Innerhalb von 45 min tritt eine vollständige Durchtränkung ein, wie Photoaufnahmen von Schnitten der Pellets dokumentieren (Abb. 5, oben). Während und nach der

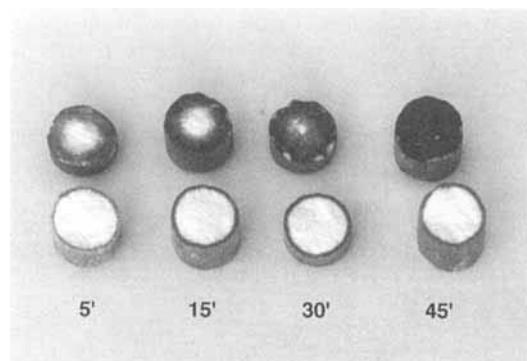


Abb. 5. Schnitte durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pellets (Durchmesser  $3.2 \text{ mm}$ ) nach 5, 15, 30 sowie 45 min Eintauchen in  $0.5 \text{ M}$  THF-Lösung von  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ -stabilisierten Co- (oben) und CoO-Clustern (unten).

Immobilisierung werden die Co-Cluster durch Luft oxidiert, so daß eine olivgrüne Färbung resultiert. Die Trägerfixierung von präformierten CoO-Clustern verläuft anders: Auch nach 45 min ist die Durchtränkung nur gering ( $< 200 \mu\text{m}$ ; Abb. 5, unten), d. h. es liegt eine Morphologie vor, wie sie bei Schalenkatalysatoren erwünscht ist<sup>[14, 15]</sup>. Wahrscheinlich sind die Co-Cluster auf mikroskopischer Ebene nicht sehr tief in die Poren der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel gewandert (Cortex-ähnliche Morphologie<sup>[14]</sup>), was allerdings noch untersucht werden muß.

Auch andere leicht oxidierbare  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierte Metallcluster lassen sich mit Sauerstoff in die entsprechenden Metallocidcluster überführen, ohne daß dabei unlösliches Bulk-Metallocid entsteht. Beispiele sind  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ -stabilisierte Eisenoxid- ( $2-3 \text{ nm}$ ) und Nickeloxidcluster ( $2-3 \text{ nm}$ ), die in THF rotbraune bzw. grüne Lösungen bilden. Schließlich lassen sich auch Dimetallcluster (z. B. Fe/Co)<sup>[13]</sup> mit Sauerstoff oxidieren. Die genaue Charakterisierung dieser Materialien und die mögliche Anwendung in der Katalyse sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 19. März 1996 [Z8949]

**Stichworte:** Cluster · Cobaltverbindungen · Magnetismus · Nanostrukturen · Rastertunnelmikroskopie

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41; A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 903; G. Nimtz, P. Marquard, H. Gleiter, *J. Cryst. Growth* **1988**, *86*, 66.
- [2] A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 969.
- [3] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7401; M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2240; M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2227.
- [4]  $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -stabilisierte Metallcluster sind seit langem bekannt: J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7214; J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 293; M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire,

*Colloids Surf.* **1982**, *5*, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, *20*, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, *76*, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1758; H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 400.

[5] M. T. Reetz, R. Breinbauer, M. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.

[6] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, *267*, 367.

[7] J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. Ruland, J. H. Wendorff, J. Pebler, S. A. Quaiser, W. Helbig, M. T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2520.

[8] Es ist auch möglich, eine Partialoxidation der Co-Cluster mit substöchiometrischen Mengen an O<sub>2</sub> gezielt durchzuführen.

[9] Wir danken C. Herwig, H. Petersen, S. Zahn und M. Becker (Universität Marburg) für die Durchführung der Messungen.

[10] Eine geringfügige Vergrößerung der Teilchen (um etwa 18%, abgeschätzt anhand der Eigenschaften von Bulk-Co und CoO) ist zu erwarten, doch konnten im Rahmen der Ungenauigkeit der TEM-Analyse derartige kleine Unterschiede nicht eindeutig nachgewiesen werden.

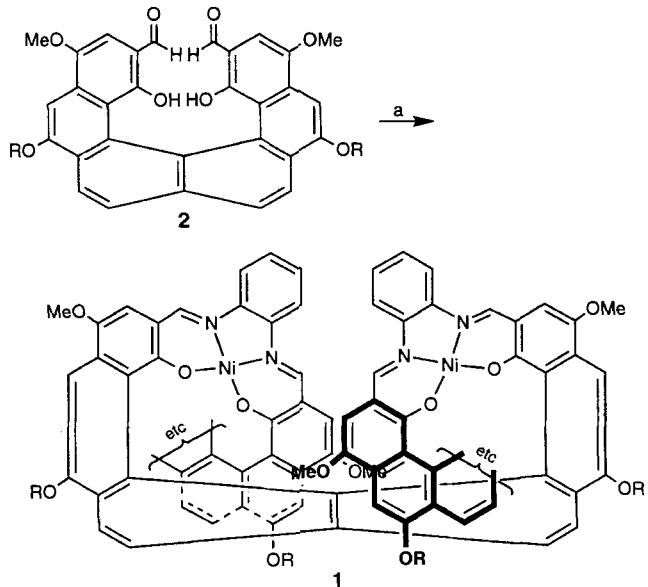
[11] N. C. Trombs, H. P. Rooksby, *Nature* **1950**, *165*, 412.

[12] Beim Bulk-CoO liegt das Cobalt in der Regel infolge von Gitterdefekten substöchiometrisch vor, wobei der erforderliche Ladungsausgleich durch eine partielle Erhöhung der Oxidationsstufe einiger weniger Cobaltionen im Gitter von +2 nach +3 erreicht wird. Es handelt sich also um einen homöotopen Mischkristall aus CoO und wenig (grünem) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (N. Viberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, der Gruyter, Berlin, 91–100. Aufl., **1985**, S. 127, 1148). Wir können bei den CoO-Clustern das Vorliegen geringer Mengen an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nicht ausschließen. Interessanterweise zeigen die bei partieller Oxidation (z. B. 50%) [8] erhaltenen Proben bei den Beugungsaufnahmen sowohl das Vorliegen von Co und CoO als auch von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Korundstruktur, hexagonal dichte Packung).

[13] Einige tensidstabilisierte Metalloxide in Mikroemulsionen sind bekannt: J. B. Nagy, A. Claerbout in *Surfactants in Solution*, Vol. 11 (Hrsg.: K. L. Mittal, D. O. Shah), Plenum, New York, **1991**, S. 363; J. B. Nagy, *Colloids Surfaces* **1989**, *35*, 201; A. Claerbout, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 705; siehe auch N. Moumen, M. P. Pilini, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1128, zit. Lit.

[14] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2728.

[15] E. F. Gallei, H.-P. Neumann, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 924.



Schema 1. Synthese des helicalen, konjugierten Leiterpolymers **1**. a) *o*-Phenyldiamin, Ethanol, Rückfluß, dann Ni(OAc)<sub>2</sub>, THF/EtOH, Rückfluß (95%). R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OnBu.

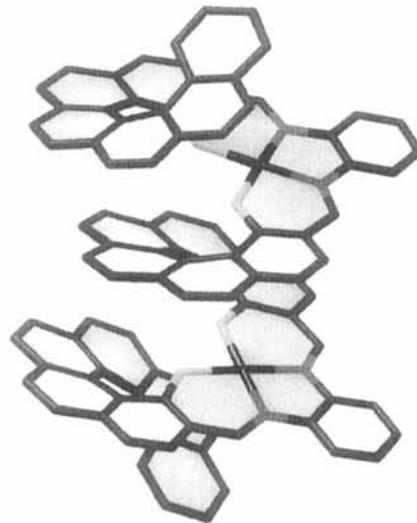


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von **1** mit drei Helicen- und zwei Salopheneinheiten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Seitenketten verzichtet.

nen<sup>[10]</sup> bleibt hier die helicale Struktur unaggregierter Moleküle in Lösung erhalten.

Der zur Synthese von **1** verwendete helicale Bis(salicylaldehyd) **2** wurde aus dem optisch aktiven helicalen Bis(chinon) **3**<sup>[11]</sup> hergestellt (Schema 2). In Schema 2 sind insbesondere die Selektivität der HBr-Addition bei der Umsetzung von **3** nach **4**<sup>[12, 13]</sup> als auch die der Abspaltung der Hälfte der Acetatgruppen in **5**<sup>[4]</sup> zu beachten. Das nach Schema 1 erhaltene dunkelrote Polymer **1** wurde gereinigt, indem es aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Zugabe von Hexan ausgefällt wurde. Es ist in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, Benzol, Aceton und Methanol löslich. Damit besteht hier das Problem der schlechten Löslichkeit nicht, das ein grundlegender Nachteil bei vielen planaren Leiterpolymeren ist<sup>[9]</sup>.

Als Beweise für die Struktur von **1** wurden die folgenden Sachverhalte herangezogen: 1) Die Reaktionsbedingungen sind für die Synthese von Verbindungen wie **1** typisch<sup>[6, 7a–c]</sup>. 2) Das

## Synthese eines helicalen, konjugierten Leiterpolymers\*\*

Yujia Dai, Thomas J. Katz\* und David A. Nichols

Wir berichten hier über die Synthese des ersten Polymers (**1**) mit einem ununterbrochenen Netz konjugierter Doppelbindungen und einer einheitlichen helicalen Verdrillung<sup>[1, 2]</sup>. Der Schlüsselschritt der Synthese ist die Reaktion eines [6]Helicens, das an beiden Enden Salicylaldehyd-Funktionalitäten trägt, mit 1,2-Phenyldiamin und Nickelacetat (Schema 1). „Nickel-salophen“-Einheiten<sup>[5, 6]</sup> werden so mit Helicenen<sup>[7]</sup> zu durchgehend konjugierten Ringsystemen verknüpft, wobei die p-Orbitale der miteinander verbundenen Ringe annähernd parallel angeordnet sind (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Im Unterschied zu anderen Leiterpolymeren<sup>[9]</sup> ist **1** chiral, und anders als in den bekannten optisch aktiven konjugierten Polymeren wie den Polythiophene-

[\*] Prof. T. J. Katz, Dr. Y. Dai, D. A. Nichols  
Department of Chemistry, Columbia University  
New York, NY 10027 (USA)  
Telefax: Int. + 212/932-1289  
E-mail: TJK1@COLUMBIA.EDU

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE92-24634) und der Kanagawa Academy of Science and Technology gefördert. Wir danken Dr. Y. Itagaki (Suntory Institute for Bioorganic Research, Osaka, Japan) für das Massenspektrum, Dr. James C. Carnahan (General Electric Co., Schenectady, New York) für die GPC-Analyse von **1** und Dr. Ulrich Scherf dafür, daß er uns über seine Ergebnisse mit Leiterpolymeren vorab informiert hat.