

Fortschritte auf dem Weg zu einem einfachen chromogenen Kohlenstoffmonoxid-Nachweis**

Steven Heylen und Johan A. Martens*

Chromogener Nachweis · Kohlenmonoxid · Rhodium · Sensoren · Zweikernige Komplexe

Kohlenstoffmonoxid ist ein hochgiftiges Gas, das vom Menschen nicht wahrgenommen wird und nur unter Zuhilfenahme von Detektoren nachgewiesen werden kann. Daher wird es oft auch als „lautloser Killer“ bezeichnet. Im Innern von Gebäuden angebrachte CO-Detektoren sind darauf ausgelegt, Alarm zu schlagen und die Bewohner auf diese Weise vor kritischen Konzentrationen des Atemgifts zu warnen. CO-Konzentrationen von 400 ppm wirken bereits nach wenigen Minuten tödlich. Der höchstzulässige Anteil von CO in der Atemluft beträgt für Erwachsene bei einer Dauerbelastung von acht Stunden 50 ppm.

Nachweisen lässt sich Kohlenstoffmonoxid mithilfe von Halbleitermaterialien, auf elektrochemischem, chemischem oder biomimetischem Weg. Handelsübliche CO-Detektoren basieren meist auf Metalloxiden mit Halbleitereigenschaften,^[1] deren Funktionsweise sich folgendermaßen erklären lässt: Beim Kontakt mit molekularem Sauerstoff bilden sich an der Oberfläche von beispielsweise SnO₂, TiO₂ oder ZnO₂ negativ geladene Sauerstoffspezies (O₂⁻ oder O⁻) und damit weniger leitfähige Bereiche. CO als Gas mit reduzierenden Eigenschaften reagiert mit diesen Sauerstoffspezies an der Oberfläche des Metalloxids zu CO₂. Dadurch erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit des Metalloxidfilms, was ein Signal des Sensors nach sich zieht.

Solche Metalloxid-Halbleitersensoren können reine Verbindungen sein oder ein oder mehrere Metalle als Dotierung enthalten. Für den Nachweis von CO sind Detektoren nach dem Prinzip der Amperometrie, d.h. Strommessung bei anliegender konstanter Fremdspannung, und der katalytischen Verbrennung käuflich verfügbar.^[2] Das zugrundeliegende Prinzip beider Methoden ist die Oxidation von CO. Während im ersten Fall der durch die Oxidation von CO zu CO₂ entstandene Stromfluss gemessen wird, wird im zweiten die Änderung des elektrischen Widerstands in einem Pt-Draht

bestimmt, die durch die bei der katalytischen CO-Oxidation frei werdende Reaktionswärme hervorgerufen wird.

Optochemische Detektoren, die auf einer chemischen Verbindung basieren, die durch die Reaktion mit dem giftigen CO-Molekül ihre optischen Eigenschaften ändert, können eine einfachere und möglicherweise kostengünstigere Alternative zu handelsüblichen Detektoren sein. Die Defizite optischer Warngeräte, insbesondere die mangelhafte Empfindlichkeit und Selektivität kolorimetrischer Geräte im Bereich der kritischen CO-Konzentration, beeinträchtigen gegenwärtig die Güte der Schutzmaßnahmen gegen die Vergiftung durch CO.

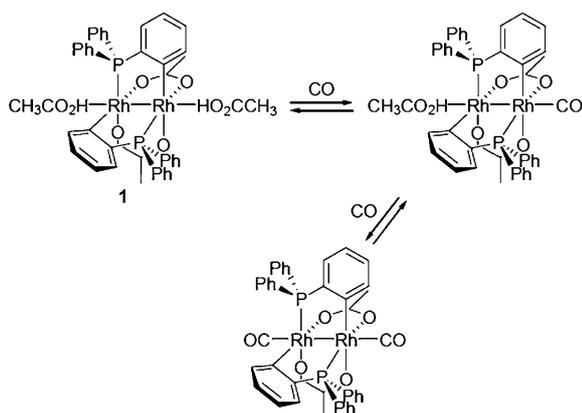
Eisen-, Ruthenium- und Rhodiumkomplexe wurden hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als kolorimetrische CO-Sensoren untersucht,^[3–6] und synthetische Eisenverbindungen reagieren ähnlich wie menschliches Hämoglobin empfindlich auf CO.^[6] Allerdings ist der Farbumschlag oft nur undeutlich, weshalb man für den Signalnachweis auf spektroskopische Methoden angewiesen ist. Die Nachteile bisher beschriebener optochemischer Verfahren sind deren hohe Nachweisgrenze, mangelhafte Leistungsfähigkeit bezüglich des CO-Nachweises in der Raumluft und der störende Einfluss anderer Luftschadstoffe.

Unlängst gelangen große Fortschritte bei der Entwicklung von CO-Sensoren. Gulino et al.^[3] beschrieben einen trägerfixierten Dirhodiumkomplex, der eine hohe Selektivität für CO und eine Nachweisgrenze im ppm-Bereich aufweist. Allerdings zeigt er nur eine moderate Farbänderung im sichtbaren Bereich, weshalb UV/Vis-Spektroskopie zur Feststellung des CO-Gehalts unerlässlich ist.

Vor kurzem berichteten Esteban et al. in dieser Zeitschrift^[7] über einen zweikernigen Rhodiumkomplex für den chromogenen CO-Nachweis, der offenbar Schwächen früherer Methoden überwindet. Esteban et al. gingen detailliert auf die einzigartigen chemischen Eigenschaften des Komplexes **1** ein (Schema 1). Die Elektronendichte an den Metallzentren wurde mit Phosphanliganden über eine „Kopfschwanz“-Anordnung eingestellt, welche die Rückbindung von Rh-Orbitalen in das CO- π^* -Molekülorbital erleichtert. Es ist bekannt, dass der Ligandenaustausch in axialer Position bei Dirhodiumkomplexen deutliche Farbänderungen hervorruft.^[8] Die Forschungsgruppe von Martínez-Máñez hatte bereits die Verwendung anderer chromogener Systeme untersucht, um Methylquecksilber^[9] und anionische Tenside in

[*] S. Heylen, Prof. Dr. J. A. Martens
Centre for Surface Chemistry and Catalysis, K.U. Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Leuven (Belgien)
Fax: (+32) 1632-1998
E-Mail: johan.martens@biw.kuleuven.be

[**] S.H. dankt dem FWO-Vlaanderen für ein Forschungsstipendium. Diese Arbeit wurde durch eine langfristige Förderung der flämischen Regierung (Methusalem Funding) und der Interuniversity Attraction Poles (IAP-PAI) unterstützt.



Schema 1. Dirhodiumkomplex **1** für den hochempfindlichen und zuverlässigen CO-Nachweis durch axialen Ligandenaustausch.^[7]

Oberflächenwasser^[10] nachzuweisen, und war nun auch bei der CO-Detektion erfolgreich.

Der Dirhodiumkomplex **1** kann CO sowohl in Lösung als auch in der Raumluft nachweisen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber früher beschriebenen Systemen. Der Farbumschlag von Violett nach Orange vollzieht sich im Bereich der kritischen CO-Konzentration von 50 ppm binnen weniger Minuten und kann leicht vom menschlichen Auge erfasst werden (Abbildung 1). Bei Verwendung eines Spek-



Abbildung 1. Farbänderung von **1** auf einem Siliciumdioxidgel, ausgelöst durch den CO-Ligandenaustausch an Luft, die 50 ppm CO enthält (mit freundlicher Genehmigung der Autoren).^[7]

trometers sinkt die Nachweisgrenze auf 0.5 ppm. Die Intensität der Absorption nimmt im Bereich der kritischen CO-Konzentration von 0–100 ppm linear zu. Der optische Nachweis von CO bei kritischer Konzentration ist zweifellos ein Vorteil gegenüber den bisher verfügbaren chemischen Sonden.

Die chemische CO-Sonde **1** kann bequem im Luftstrom unter Umgebungsbedingungen regeneriert werden. Beson-

ders bemerkenswert ist die sehr hohe CO-Spezifität. Der Komplex ist inert gegenüber einer Vielzahl atmosphärischer Stoffe wie CO₂, N₂, O₂, Ar, CH₄, SO₂, NO_x und flüchtige organische Verbindungen. Nur bei extrem hohen NO_x-Konzentrationen, wie sie unter Umgebungsbedingungen nicht vorkommen, kann es zu Störungen des Ligandenaustauschs und dem damit einhergehenden Farbumschlag kommen.

Der von Esteban et al. entdeckte Dirhodiumkomplex ist ein reversibler, hochselektiver kolorimetrischer Sensor für CO. Ein besonders auffälliges Merkmal ist die sehr deutliche induzierte Farbänderung, welche die Erkennung lebensbedrohlicher CO-Konzentrationen mit dem bloßen Auge erlaubt. Den Autoren zufolge^[11] sollte das Gewichtsverhältnis Rh-Komplex zu Siliciumdioxidträger zwischen 1:10 und 1:1 liegen. Das Foto in Abbildung 1 stammt von einem Feststoff mit einem Gewichtsverhältnis von 1:3.^[11] Die Erniedrigung des Anteils an teurem Rhodiumkomplex stellt eine Herausforderung für künftige Forschungsarbeiten dar.

Eingegangen am 29. April 2010

Online veröffentlicht am 29. Juli 2010

- [1] P. K. Dutta, R. R. Rao, S. L. Swartz, C. T. Holt, *Sens. Actuators B* **2002**, *84*, 189–193.
- [2] N. Izu, S. Nishizaki, T. Itoh, M. Nishibori, W. Shin, I. Matsubara, *Sens. Actuators B* **2009**, *136*, 364–270.
- [3] A. Gulino, T. Gupta, M. Altman, S. Lo Schiavo, P. G. Mineo, I. L. Fragalà, G. Evmenenko, P. Dutta, M. E. Van der Boom, *Chem. Commun.* **2008**, 2900–2902.
- [4] S. Paul, F. Amalraj, S. Radhakrishnana, *Synt. Math.* **2009**, *159*, 1019–1023.
- [5] J. M. Barbe, G. Canard, S. Brandès, R. Guillard, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2118–2129.
- [6] D. Benito-Garagorri, M. Puchberger, K. Mereiter, K. Kirchner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9282–9285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9142–9145.
- [7] J. Esteban, J. V. Ros-Lis, R. Martínez-Máñez, M. Dolores Marcos, J. Soto, F. Sancenón, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5054–5057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4934–4937.
- [8] P. Hirva, J. Esteban, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2619–2626.
- [9] E. Climent, M. Dolores Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, K. Rurack, P. Amorós, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8671–8674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8519–8522.
- [10] C. Coll, R. Martínez-Máñez, M. Dolores Marcos, F. Sancenón, J. Soto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1705–1708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1675–1678.
- [11] R. Martínez-Máñez, persönliche Mitteilung.