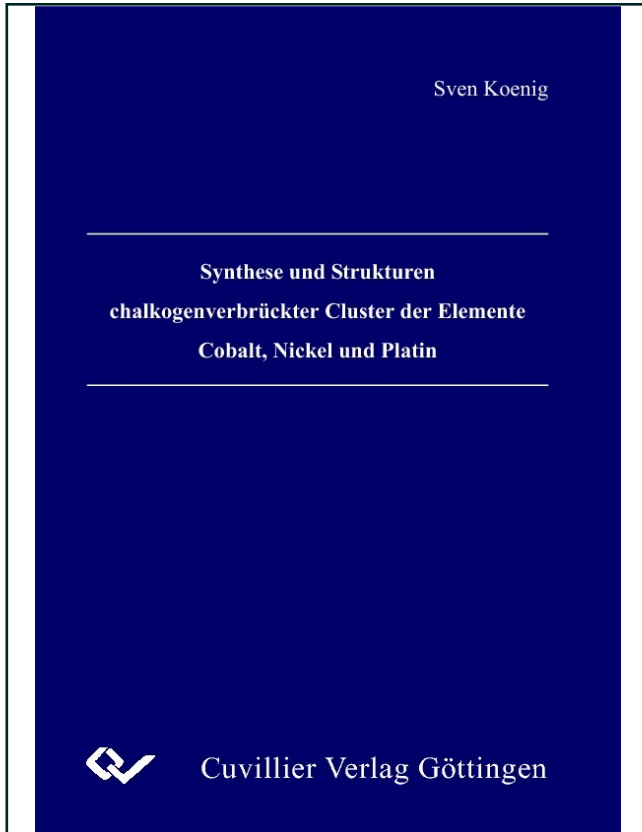




Sven Koenig (Autor)

Synthese und Strukturen chalcogenverbrückter Cluster der Elemente Cobalt, Nickel und Platin



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2337>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

1.1 Übergangsmetalle - Die Elemente Cobalt, Nickel und Platin. Von einkernigen Molekülen zum Cluster.

Im Folgenden soll an Hand ausgewählter Beispiele das Vorkommen, die Einsatzmöglichkeiten und zukünftige Anwendungen einiger Übergangsmetalle gezeigt werden. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die Elemente Cobalt, Nickel und Platin gelenkt. Über unterschiedliche Übergangsmetallkomplexe, von einkernigen bis hin zur Kondensation zu größeren Aggregaten, wie den Clustermolekülen, wird ein kurzer Einblick gegeben.

1.1.1 Übergangsmetalle in der Medizin und deren biologische Bedeutung

Einige Nebengruppen-Elemente der ersten Periode (*3d*-Metalle) sind für den menschlichen Körper von essentieller Bedeutung. Unter anderem sind Übergangsmetalle als Zentralionen in Enzymen zu finden.^[1] Hierzu zählen Mangan, Eisen, Cobalt, Kupfer, Zink und als einziges Element aus der zweiten Periode Molybdän, das bei der Stickstofffixierung und der Nitratreduktion relevant ist.^[2] Die Elemente Vanadium, Chrom und Nickel sind zum Teil für wichtige physiologische Funktionen beim Menschen unabdingbar. Als Beispiele, bei dem die Elemente Cobalt bzw. Nickel als Zentralion fungieren, sind Vitamin B₁₂, das an der Blutbildung und am Aufbau von Erbgut beteiligt ist, und das Coenzym F₄₃₀ zu nennen (Abbildung 1-1). Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Vitamin B₁₂ eine der wenigen in der Natur vorkommenden Verbindungen mit Metall-Kohlenstoffbindung ist.^[3]

Weitere nickelhaltige Enzyme sind die Ureasen, Hydrogenasen, Acetyl-Coenzym A-Synthetasen und die Methyl-Coenzym M-Reduktase, welche den Nickel-Tetrapyrrolkomplex Coenzym F₄₃₀ enthält.^[4, 5]

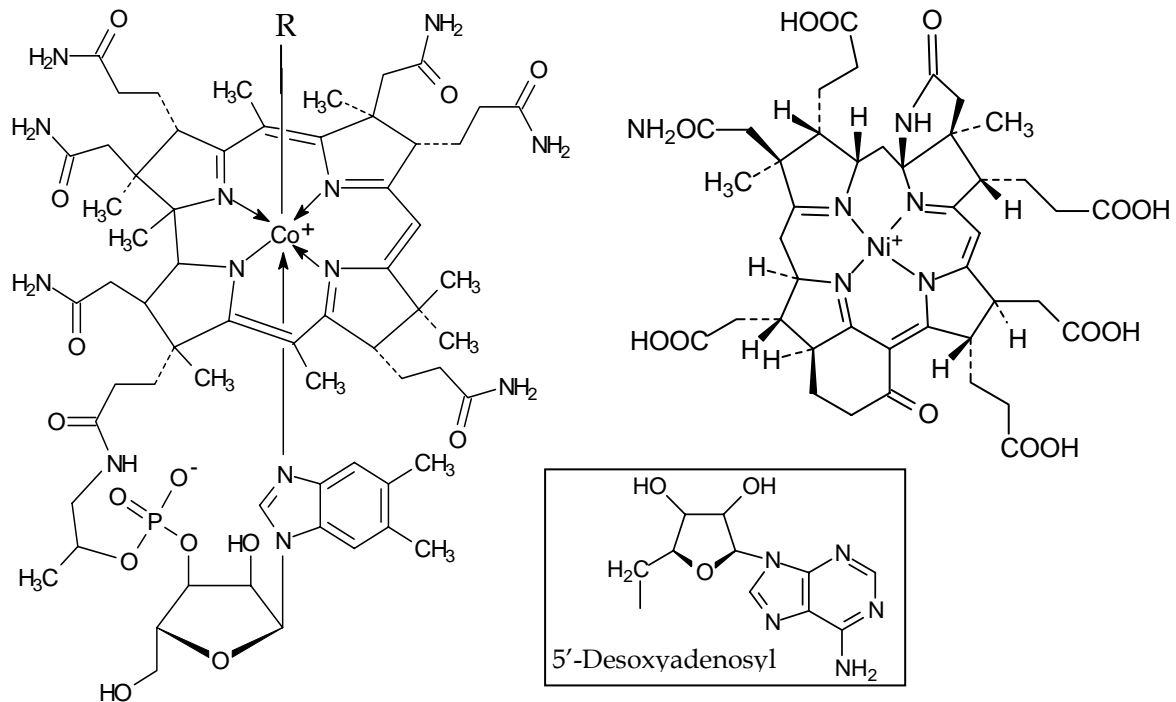


Abbildung 1-1: Vitamin B₁₂ (links; R = CN: Vitamin B₁₂; R = CH₃: Methylcobalamin; R = 5'-Desoxyadenosyl: Coenzym B₁₂) und Coenzym F₄₃₀ (rechts).

In der Medizin spielen (Übergangs-)Metalle vor allem in der Krebsforschung und -therapie eine zentrale Bedeutung.^[6] Beispielsweise finden Metallkomplexe in Kontrastmitteln, in der Kernspintomographie, als Radiopharmaka, Antiinfektiva oder Insulinmimetika Anwendung. Das Zytostatikum Cisplatin zeichnet sich insbesondere durch seine Antitumoraktivität aus und ist weltweit das am meistverkauften Präparat gegen Krebs.^[7] In Abbildung 1-2 sind ausgewählte Beispiele von den am häufigsten eingesetzten Mitteln gegen Krebs, dem Cisplatin (A), Carboplatin (B), Nedaplatin (C) und Oxaliplatin (D), gezeigt. Ein neuartiger Acetylenhexacarbonyl-Cobaltkomplex ($[(R'C_2R'')Co_2(CO)_6]$; R = organische Gruppen) zeigte bei *in vitro* Untersuchungen sogar eine höhere Aktivität gegen Mammakarzinome als Cisplatin.^[8] Die hier aufgeführten Beispiele geben nur einen kleinen Einblick in dieses Themengebiet, aber sie zeigen die Bedeutung dieser Übergangsmetalle bei biochemischen und medizinischen Fragestellungen.

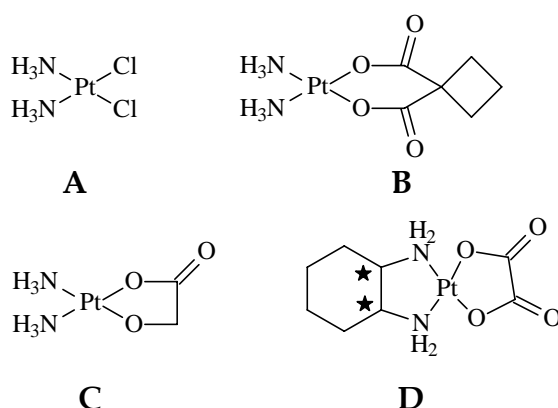


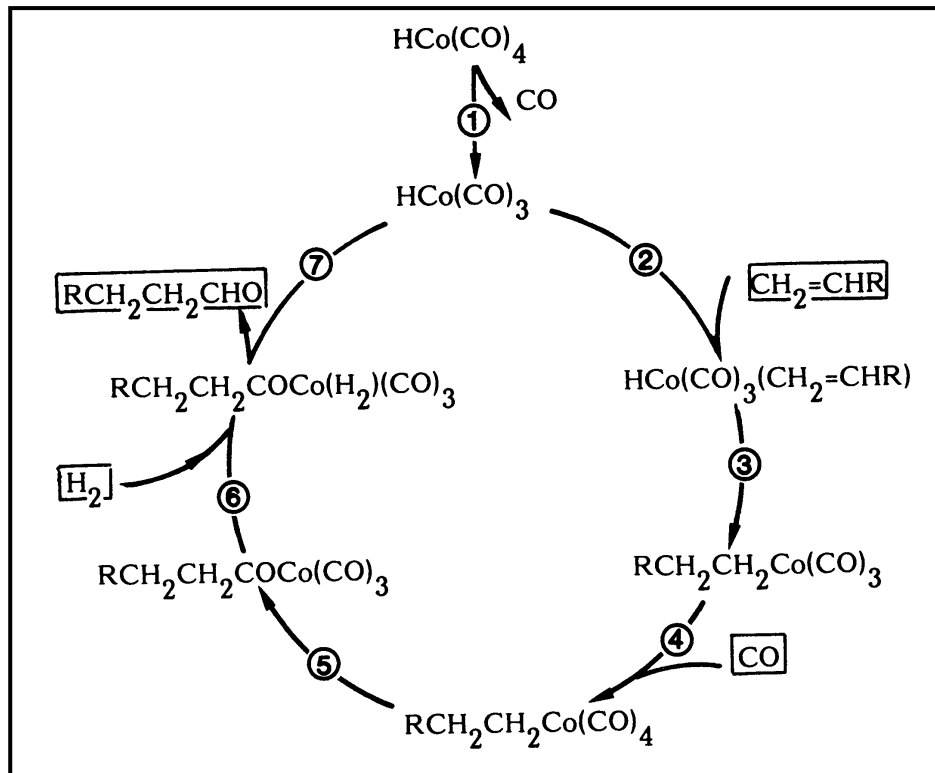
Abbildung 1-2: Auswahl einiger Platinkomplexe mit physiologischer Wirkung. Cisplatin (A), Carboplatin (B), Nedaplatin (C) und Oxaliplatin (D).

1.1.2 Cobalt, Nickel und Platin in der Katalyse

In der metallorganischen Katalyse spielen Übergangsmetallkomplexe eine wichtige Rolle.^[3] Zum einen kann durch Koordination an das Metall ein Reaktionspartner aktiviert werden, zum anderen kann bei günstiger Koordination („räumliche Nähe“) der Reaktionspartner am Metall die Folgereaktion gefördert werden. Voraussetzung katalytisch wirksamer Systeme ist das Vorhandensein von mindestens einer freien Koordinationsstelle. Es gibt zwei Katalysearten, die es zu unterscheiden gilt. Die heterogene und die homogene Katalyse, die sich hinsichtlich der Spezifität und den Reaktionsbedingungen unterscheiden. Bei der heterogenen Katalyse sind nur die Oberflächenatome an der Phasengrenze katalytisch wirksam, folglich ist diese wenig spezifisch und meist sind hohe Temperaturen notwendig. Dagegen erreicht man bei der homogenen Katalyse hohe Spezifitäten bei niedrigen Temperaturen.

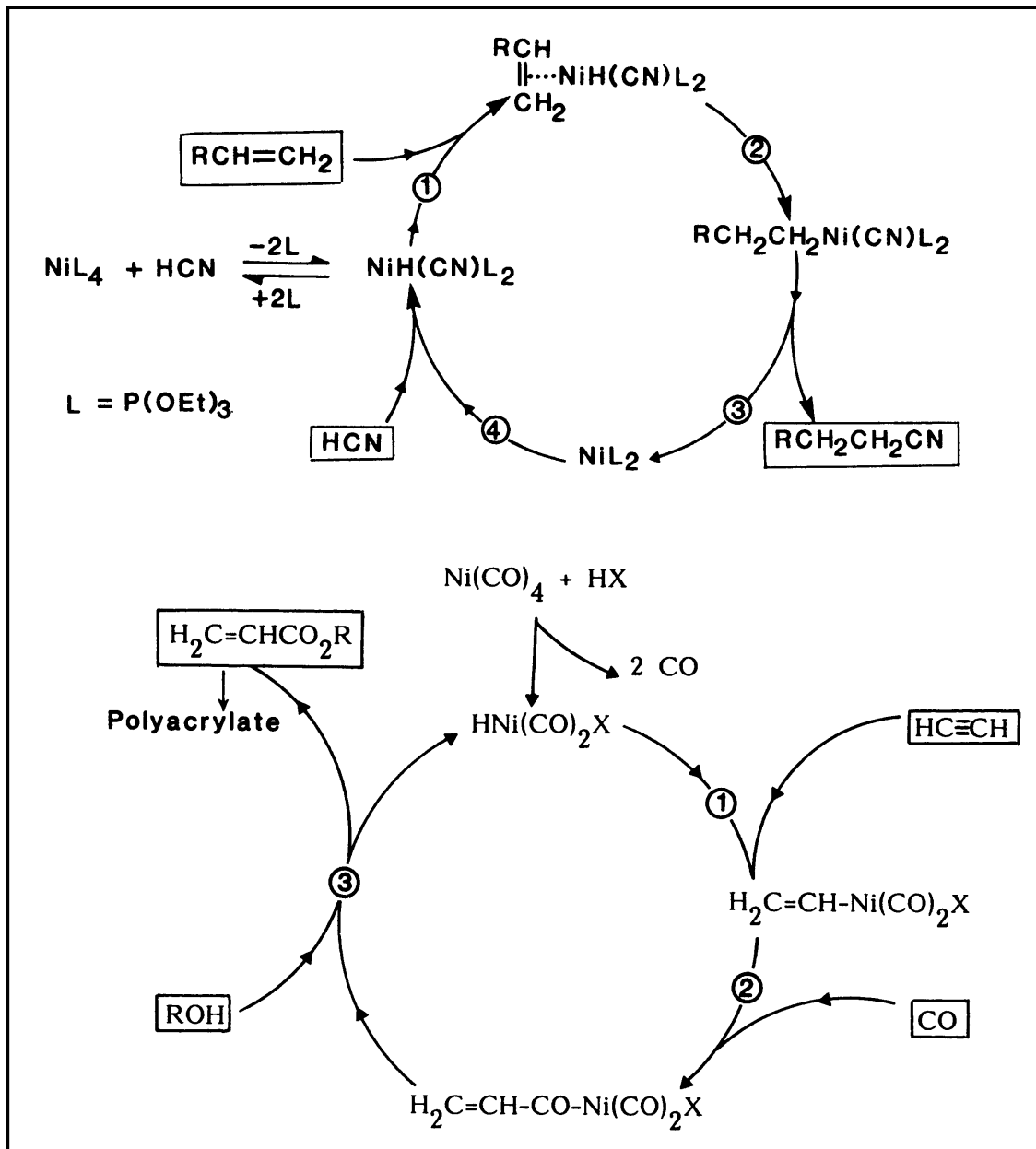
Cobaltkatalysatoren kommen zum Beispiel bei der Hydroformylierung von Olefinen, der Oxosynthese, zum Einsatz. Mit dem in Schema 1-1 gezeigten homogenkatalytischen Verfahren lassen sich Aldehyde mit einer Kettenlänge von 3–15 Kohlenstoffatomen synthetisieren. Diese dienen als Edukte für die Produktion von Aminen, Carbonsäuren und primären Alkohole, wie z. B. Butanol. Bei der Herstellung von Diesel aus Erdgas, dem Gas-To-Liquid-Verfahren (GTL),^[9] werden Hochleistungskatalysatoren auf Cobalt- oder Eisenbasis verwendet. Die *Fischer-Tropsch-Synthese*^[3] bildet das Kernstück des

Verfahrens, bei dem je nach Reaktionsbedingungen, flüssige Alkane, Olefine, Methanol und höhere Alkohole synthetisiert werden. Das GTL-Verfahren ist kostengünstig, umweltschonend und produziert einen leistungsfähigeren Diesel-Kraftstoff mit höherer Cetanzahl und verringertem Schwefel- bzw. Aromatenanteil.



Schema 1-1: Die Oxosynthese.^[3]

Als *Raney*-Katalysatoren bezeichnet man die Legierungen von Nickel, Cobalt oder Kupfer mit Aluminium.^[3] *Raney*-Nickel, der wichtigste Vertreter und *Raney*-Cobalt werden zur Entschwefelung und Dehalogenierung, zur Hydrierung von Doppel- und Dreifachbindungen von Olefinen bei der Fetthärtung, zur Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen eingesetzt. Weiterhin werden *Raney*-Katalysatoren in Brennstoffzellen und als Elektrodenmaterial verwendet. Nickelkomplexe werden bei der Herstellung von Adiponitril $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, das durch Hydrierung zu $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ reagiert (Schema 1-2), eingesetzt.^[3,10] Diese Verbindung ist ein wichtiger Baustein bei der Polyamid-Synthese. Der eingesetzte Präkatalysator $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_4]$ wird durch oxidative Addition und Liganddissoziation zu $[\text{NiH}(\text{CN})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ umgewandelt, das den eigentlichen Katalysator darstellt.



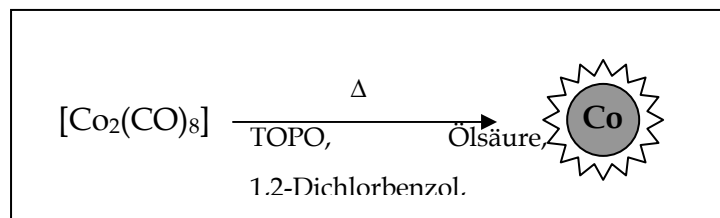
Schema 1-2: Herstellung von Adiponitril (oben; $\text{R} = \text{NC}(\text{CH}_2)_2$) und die Reppe-Synthese (unten).^[3]

Bei der Reppe-Carbonylierung werden Acrylsäureester aus Acetylen, CO und Alkoholen erzeugt, die bei der Kunststoffproduktion von Polyacrylat Verwendung finden (Schema 1-2).^[10] Als Katalysator werden $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ oder $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ eingesetzt.

Abschließend sind noch die Platinkatalysatoren zu nennen, die bei selektiven Hydrierungen und bei Reforming-Prozessen von z. B. Petroleum angewendet werden.^[11] Vor allem die $[\text{Pt}_3\text{Re}]$ -Cluster von Puddephatt eignen sich hierzu besonders.^[12]

1.1.3 Metallische Nanopartikel

Metallische Partikel im Nanometerbereich sind vor allem in den Blickpunkt des Interesses gerückt, da sie möglicherweise Verwendung als Datenspeicher für logische Schaltungen finden könnten. Ein Forschungsschwerpunkt liegt in der Herstellung magnetischer Nanopartikel der Elemente Eisen, Cobalt und Nickel sowie entsprechender Legierungen, z. B. CoPt- oder CoNi-Nanopartikel.^[13, 14] Des Weiteren könnten funktionalisierte Partikel in der Biotechnologie beispielsweise als Marker, oder bei therapeutischen Anwendungen im Bereich der Krebstherapie, Hyperthermie und in der gezielten Pharmakotherapie eingesetzt werden.^[15, 16] Ausgangsmaterialien für die Synthese dieser monodispersen Partikel sind oft metallorganische Precursoren ($[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})]$, $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$), die z. B. in einer Flüssigphasensynthese zu ligandengeschützten Nanopartikeln umgesetzt werden (siehe Schema 1-3).^[17] Als weitere Syntheseverfahren sind die Polyol-Methode^[18] und die erst kürzlich publizierte Ultraschall-Spray-Pyrolyse (USP) zu nennen.^[19] Der erste Schritt bei der Partikelsynthese stellt oft die Pyrolyse von Metallcarbonylen dar.



Schema 1-3: Synthese von Cobalt-Nanopartikeln (TOPO = Tri-*n*-oktylphosphinoxid).^[22]

Die Partikelgröße kann durch unterschiedliche Precursorzugabe während der Synthese gesteuert werden, d. h. das Größenwachstum von Nanopartikeln ist kontrollierbar. So können beispielsweise bei weiterer Precursorzugabe nach der Nukleationssphase Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm bis 10 nm hergestellt werden (Abbildung 1-3). Die Charakterisierung und Überprüfung der Morphologie dieser Partikel erfolgt schließlich mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie (XRD) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Generell ermöglicht diese Methode die Herstellung superparamagnetischer FeCo-Partikel im Größenbereich von 1–10 nm. Tenside, wie z. B. Fettsäuren, stabilisieren diese kolloidal vorliegende Metallpartikel.

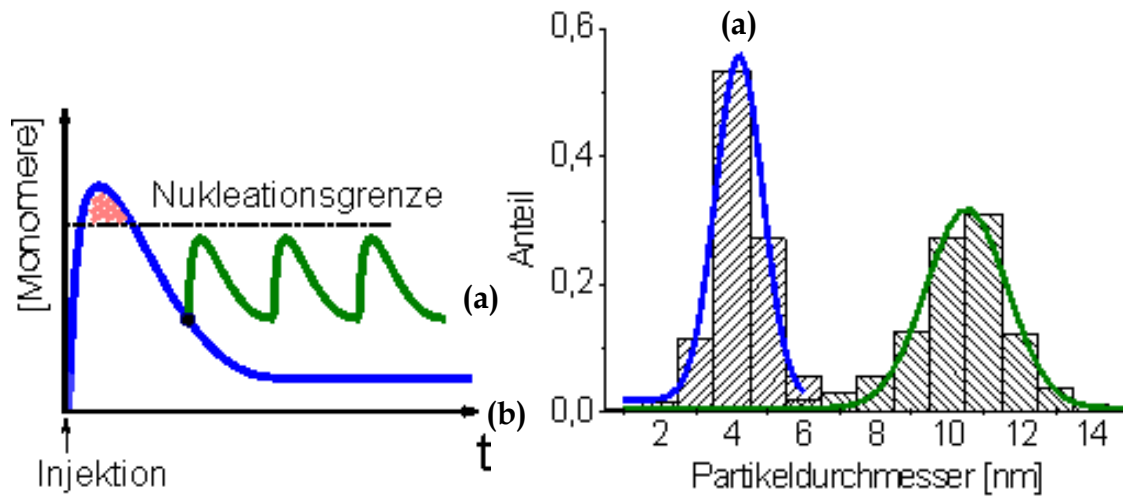


Abbildung 1-3: Partikelgröße nach dem *LaMer*-Modell^[20] (links) und Größenverteilung von Co-Partikeln mit (a) bzw. ohne (b) weitere Precursorzugabe (rechts).

Unterschiedliche Tensidkonzentrationen beeinflussen die Form von Nanopartikeln. So können sowohl kugelförmige als auch stäbchenförmige Nanopartikel, begünstigt durch höhere Tensidkonzentration, hergestellt werden.

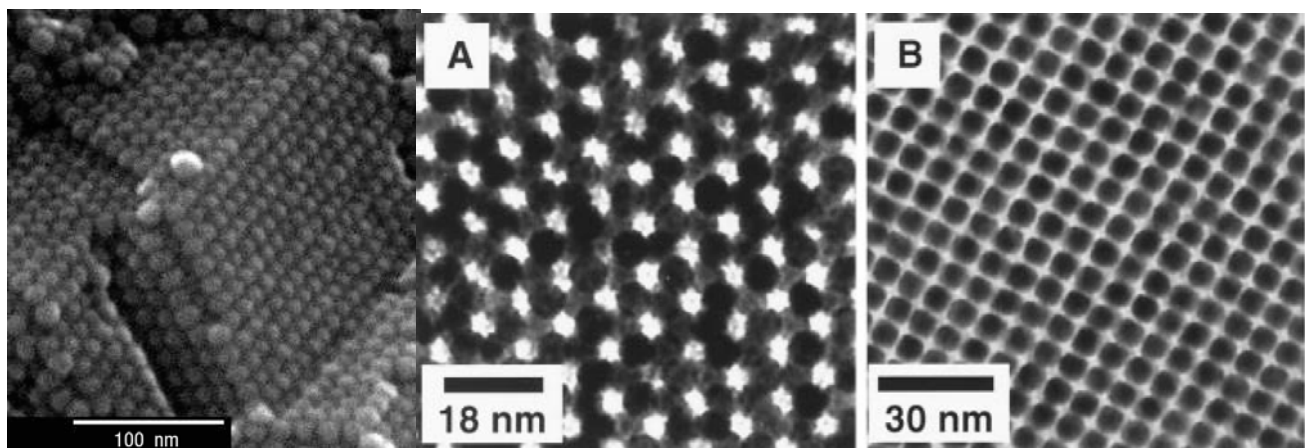


Abbildung 1-4: Links: TEM-Aufnahme von FeCo-Nanopartikeln. Mitte und rechts: TEM-Aufnahmen von hexagonal dichtest gepackten $[Fe_{50}Pt_{50}]$ -Partikeln mit Durchmessern von 6 nm. Der Abstand zu benachbarten Partikeln beträgt ca. 4 nm in A und ca. 1 nm in B.

Desvaux et al. konnten eine Synthese entwickeln, die die Herstellung dimetallischer Nanopartikel der Zusammensetzung CoPt, CoRu, CoRh oder RuPt im großtechnischen Maßstab erlaubt.^[21]

Eisen-Cobalt-Nanopartikel (Abbildung 1-4, linkes Bild) sind magnetisch und könnten, wie eingangs erwähnt als Datenspeicher Verwendung finden.^[22] Auch Eisen-Platin-Nanopartikel (Abbildung 1-4, mittleres und rechtes Bild) versprechen enorm hohe Speicherkapazitäten mit bis zu mehreren Terrabytes pro Quadratcentimeter. Die Speicherdichte einer herkömmlichen DVD liegt bei nur 0.4 Gigabytes/cm².^[23] Besonderer Vorteil von FePt-Nanopartikeln ist ihre „magnetische Härte“, d. h. dass sie ihre Magnetisierung auch nach Entfernen eines äußeren angelegten Magnetfeldes beibehalten und sind somit remanent. Andererseits sind die „magnetisch weichen“ FeCo-Partikel besonders für die medizinische Diagnostik interessant: Die Kombination von einzelnen magnetischen Nanopartikeln mit Biomolekülen ermöglicht, dass ein Medikament, beispielsweise ein Antikrebsmittel, mit Hilfe eines Magnetfeldes im menschlichen Körper gezielt an einen zuvor bestimmten Ort gebracht werden kann. Dadurch ist eine gezielte Wirkstofffreisetzung („drug targeting“) möglich. Fe₅₀Co₅₀-Partikel besitzen beispielsweise im Vergleich zu Fe₃O₄ eine weitaus höhere Magnetisierung, so dass die Größe potentieller magnetischer Trägersysteme bis auf ein Zwanzigstel reduziert werden kann. Die Herstellung solcher magnetischer Nanopartikel ist ein zukunftsweisender Schritt und eröffnet ungeahnte Möglichkeiten und Anwendungen, sowohl im technischen als auch humanbiologischen Bereich.^[22, 23]

1.1.4 Kondensierte Cluster und *Chevre*-Phasen

Clusterkondensation und Verknüpfungsmodi

Wenn in metallreichen Spezies von Übergangsmetallen die Nichtmetallatome nicht ausreichen, um den Metallkern abzusättigen, kann dies zur Ausbildung von Metall-Metallbindungen führen, d. h. es kommt zur Verknüpfung bzw. „Clusterkondensation“.^[24] Clusterkondensation kann z. B. mit der sukzessiven Umwandlung von Benzol zu Graphit über kohlenstoffreiche polyzyklische Verbindungen verglichen werden. Es sind mehrere Verknüpfungsarten zu unterscheiden: Zuerst seien eckenverknüpfte [M₆]-Cluster genannt, die Kolumnarstrukturen ausbilden und ein-, zwei- oder dreidimensional ausgerichtet sein können. Durch Kondensation von gegenüberliegenden Metallatomen in [M₆X₈]-Clustern entstehen so eindimensionale