

**Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen
neuartiger sensoraktiver Substanzen
mit Hilfe der Quarzmikrowaage**

Dissertation in Chemie

angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Jürgen Lörger

aus

Brühl

Bonn, August 2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2002 bis August 2004 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Bargon am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn erstellt.

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon
2. Referent: Prof. Dr. H. Wamhoff

Tag der Promotion:

Meiner lieben Frau Aistè und meinen Eltern

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. Bargon danke ich für seine intensive Betreuung und Unterstützung während der Durchführung meiner Dissertation in seinem Arbeitskreis. Herrn Prof. Dr. H. Wamhoff danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Prof. Dr. H. Wennemers und den Mitarbeitern ihres Arbeitskreises danke ich für die Bereitschaft, mir die verschiedenen Diketopiperazinrezeptoren aus ihrer Abteilung als Beschichtungen zur Verfügung zu stellen. Gleiches gilt auch für die großzügige Überlassung von verschiedenen Calixarenen durch Herrn Prof. Mattay und seinen Mitarbeitern.

Für die Synthese eben dieser Substanzen bedanke ich mich aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Wennemers bei den Mitarbeitern P. Krattinger, M. Conza und im Arbeitskreis von Prof. Mattay bei C. Agena und M. Klaes.

Für die Bereitschaft, mir bei allen technischen und elektronischen Fragen mit viel Geduld und Muße zur Seite zu stehen, bedanke ich mich bei R. Fligg, W. Wendler und B. Missura.

Nicht zu Vergessen ist die umfangreiche Unterstützung, die mir in allen Fragen zu Literatur, apparativen Aufbau und bei der Korrektur meiner Arbeit durch meine Kollegen Christian Kreutz, Heiner Schäfgen, Boris Graewe, Guido Kleefisch und Jörg Stadler widerfahren ist.

Allen Mitgliedern des gesamten Arbeitskreises danke ich für das sehr gute Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

Meiner Frau Aiste danke ich für die das Verständnis und die mentale Hilfe, mit welcher sie mich während der Dissertation unterstützt hat.

Meinen Eltern danke ich für die Unterstützung, die mir während meines Studiums von ihnen widerfahren ist.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. SENSORIK	4
2.1. Definition des Sensorbegriffs.....	4
2.2. Wirtschaftliche Bedeutung	4
2.3. Allgemeiner Aufbau eines Sensors.....	5
2.4. Transducerprinzipien chemischer Sensoren.....	7
2.4.1. Elektrochemische Sensoren.....	8
2.4.2. Wärmetönungssensoren (Pellistoren).....	14
2.4.3. Massensensitive Sensoren	14
2.5. Elektronische Nasen	14
2.6. Piezoelektrischer Effekt	17
2.6.1. Geschichte	17
2.6.2. Physikalische Beschreibung	18
2.7. Quarz als Piezoelektrikum.....	20
2.8. HFF-Quarze	23
2.9. Schwingquarze als Mikrowaagen	25
2.10. Verschiedene Arten akustischer Wellen.....	27
2.10.1. Elastische Volumenwellen	27
2.10.2. Oberflächenwellen.....	28
2.10.3. Plattenmoden	30
3. ADSORPTIONSVERHALTEN	32
3.1. Oberflächenadsorption	32
3.2. Volumenadsorption des Gastes in die tieferen Schichten	35
4. BESCHICHTUNGSMETHODEN	36

4.1.	Beschichtungen	36
4.2.	Drop-Coating-Verfahren	36
4.3.	Spin-Coating-Verfahren	37
4.4.	Airbrush-Verfahren	37
4.5.	Elektrospray-Verfahren	38
4.5.1.	Beschichtung von Quarzmikrowaagen.....	38
4.5.2.	Beschichtung von SPME-Nadeln.....	41
5.	MESSUNG DER WIRT-/GAST-EINLAGERUNG	44
5.1.	Messung in der Gasphase	44
5.2.	Multikomponenten Gasmischanlage	46
5.2.1.	Untersuchte Analyten.....	47
5.2.2.	Isothermensteigung	49
5.3.	Messung mit HFF-Quarzen.....	52
6.	SENSORAKTIVE SUBSTANZEN.....	54
6.1.	Supramolekulare Chemie	54
6.2.	Wirtsubstanzen.....	57
6.3.	Diketopiperazinrezeptoren.....	57
6.3.1.	Allgemeine Eigenschaften.....	57
6.3.2.	Synthese von Diketopiperazinderivaten.....	58
6.3.3.	Verwendete Diketopiperazinrezeptoren.....	60
6.3.4.	Diketopiperazine in der Sensorik	63
6.3.5.	Vergleich von Pk83, Pk65, Pk18 und Pk111D	68
6.3.6.	Vergleich von Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D	76
6.3.7.	Vergleich von Pk105 und Pk127.....	84
6.3.8.	Vergleich von Pk120, Pk120D, Pk126, Pk125A, Pk161 und Pk161D	87
6.3.9.	Zusammenfassung der Ergebnisse	96
6.3.10.	Unterscheidung der Analyten mit Diketopiperazinrezeptoren.....	97
6.3.11.	Vergleich zwischen MAK-Wert und detektierbarer Konzentration	101

6.4. Calixarene	103
6.4.1. Allgemeine Eigenschaften.....	103
6.4.2. Synthese von Calixarenen	104
6.4.3. Anwendungen von Calixarenen	106
6.4.4. Calixarene in der Sensorik.....	107
6.4.5. Unterscheidung von Analyten und Nachweisgrenzen.....	111
6.5. Chirale Diskriminierung.....	114
7. ZUSAMMENFASSUNG	118
8. AUSBLICK.....	120
9. ANHANG	122
9.1. Substanzübersicht.....	122
9.1.1. Diketopiperazinderivate.....	122
9.1.2. Calixarene.....	123
9.2. Messwerte der Diketopiperazinrezeptoren	124
9.2.1. Alkohole	124
9.2.2. Carbonsäuren.....	125
9.2.3. Ethylester	126
9.2.4. Propanal, Propanon.....	127
9.3. Messwerte der Resorcarene / Pyrogaloarene.....	128
9.3.1. Achirale Resorcarene / Pyrogaloarene	128
9.3.2. Chirale Resorcarene.....	129
9.4. Publikationen / Beiträge.....	130
9.4.1. Veröffentlichungen.....	130
9.4.2. Posterpräsentationen.....	130
10. LITERATURVERZEICHNIS.....	132

1. Einleitung

Die Sensorik ist ein interessantes und innovatives Betätigungsfeld. Besonders der Bereich der chemischen Sensoren fällt durch eine Vielzahl an aktuellen Publikationen und neuen Projekten auf. Ein aktuelles Beispiel ist die Pathfinder Marsmission der NASA, bei der im Marsrover Sojourner eine Schwingquarzwage zur Untersuchung des Staubanteils in der Atmosphäre integriert ist.

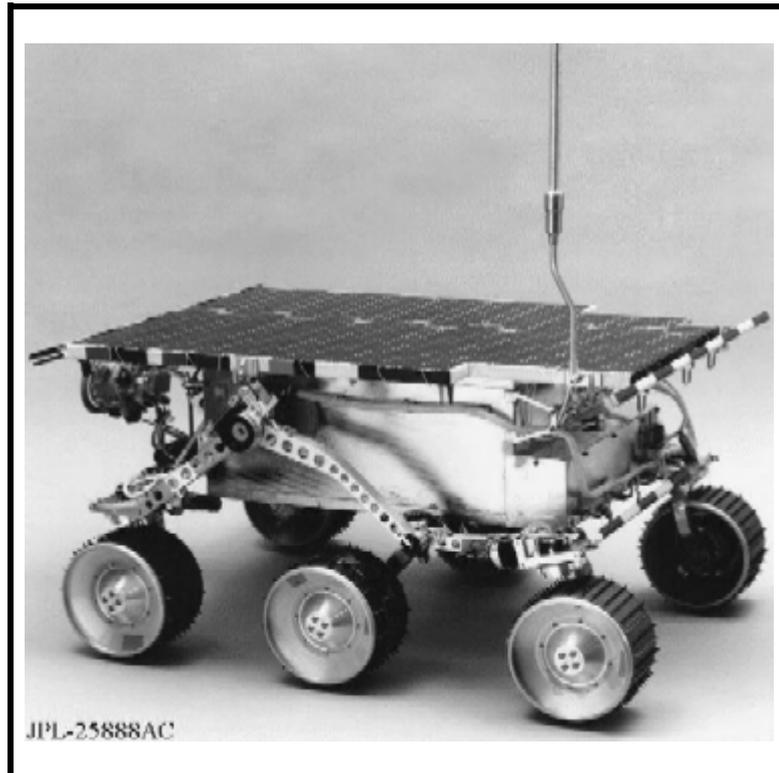


Abbildung 1: Der Marsrover Sojourner [1]

Es gibt aber auch viele andere Gründe, neue chemische Sensoren zu entwickeln. Es ist erstrebenswert, die teilweise recht aufwendigen klassischen Analysenmethoden durch Messungen mit Sensoren zu ersetzen. Ein typisches Beispiel hierfür ist der systematische Ersatz der Flammenphotometrie durch ionenselektive Elektroden zur Bestimmung von Elektrolyten im Blut wie Lithium, Natrium, Kalium oder Calcium [2].

Industrielle Prozesse werden in zunehmenden Masse den Erfordernissen der Automatisierung unterworfen. Bestimmte Anlagenparameter wie pH-Wert, Temperatur, Druck, aber auch arbeitsplatzrelevante Parameter wie Schadstoffkonzentrationen in der Umgebungsluft, müssen oder sollten zumindest permanent abrufbar sein, wenn keine Schwierigkeiten in der Anlagenführung oder mit staatlichen Kontrollinstanzen auftreten

sollen. Damit ergeben sich neue Herausforderungen zur Messung von chemischen Parametern, die für die Überwachung und Steuerung eines Prozesses nötig sind. Die in der Prozessanalytik benötigten Methoden der Online-Analytik sind an die Verfügbarkeit chemischer Sensoren gebunden. In der Industrie werden häufig besonders hohe Anforderungen wie z.B. Robustheit, Langzeitstabilität und Temperaturbeständigkeit an die Sensoren gestellt. Bezieht man auch biotechnologische Prozesskontrolle mit ein, so sind multifunktionell arbeitende, biokompatible Sensoren gefragt [2].

In Zukunft sollte es aber auch möglich sein, MAK-Werte von speziellen arbeitsplatzrelevanten Schadstoffen in der Atemluft kontinuierlich überwachen zu können, ohne dabei auf die arbeits- und kostenintensiveren Offline-Methoden im Labor angewiesen zu sein. Andere Aufgaben für Sensoren ergeben sich aus dem stetig wachsenden Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein. Stetig steigende Anforderungen durch den Gesetzgeber an die Industrie und verstärkte Kontrollen mit hohen Geldstrafen zwingen den Betreiber einer Produktionsanlage dazu, nicht erst durch die staatlichen Kontrollstellen auf ein Überschreiten der geduldeten Toleranzwerte von Immission und Produkt aufmerksam gemacht zu werden, sondern selber zu jeder Zeit genau über die Daten informiert zu sein. Ein populäres Beispiel ist hier Acrylsäureamid, dessen Gehalt in Lebensmitteln in letzter Zeit von der Öffentlichkeit und von Verbraucherschützern mit einem besonderen Interesse bedacht wurde und das verstärkt in gebackenen und frittierten Lebensmitteln aufgetreten ist [3].

Andere Anwendungen befassen sich mit der Optimierung der Lagerhaltung von verschiedenen Obstsorten wie Äpfeln. Neuere Forschungen beschäftigen sich mit der Detektierung von Komponenten, die Aufschluss über den Reifungsprozess von Früchten während der Lagerhaltung geben. Wird eine solche Komponente durch einen Sensor online überwacht und die Konzentration dieser Leitsubstanz aufgezeichnet, kann der Reifegrad einer Charge Äpfel im Lagerhaus überwacht werden. Über automatische Steuerungssysteme könnten die Lagerbedingungen zu jeder Zeit so angepasst werden, dass die Ware zum Zeitpunkt des Verkaufs die optimale Reife hat [4].

Bei der Entwicklung solcher Sensoren treten jedoch einige Probleme auf. Sollen Sensoren in Umgebungen eingesetzt werden, in denen sie nicht nur mit der zu detektierenden Substanz, sondern auch mit einer Vielzahl an anderen Substanzen in Kontakt treten können, muss sichergestellt werden, dass keine Querempfindlichkeit, wie

z.B. die Luftfeuchte, ein verfälschtes Signal erzeugt. Es gibt zwei verschiedene Ansätze zur Lösung solcher Probleme.

Die erste Methode zielt darauf ab, die Erkennungsebene (siehe Kapitel 2.3) des Sensors gezielt auf die zu untersuchende Substanz so maßzuschneidern, dass keine Querempfindlichkeit auftreten kann. Der Sensor liefert nur ein Signal mit der gesuchten Substanz. Hierzu wird eine sehr spezielle selektive Schicht benötigt. Diese Lösungsfindung ist hierfür sehr zeitaufwendig und oft trotz großen Fleißes wegen einer Vielzahl an Querempfindlichkeiten und mangels einer geeigneten Schicht nicht durchführbar.

Bei der zweiten Methode wird ein Array aus Sensoren eingesetzt, in dem alle Sensoren eine anders reagierende Erkennungsebene besitzen. Die Datenauswertung benutzt in diesem Falle unterschiedliche selektive Schichten. Die Auswertung erfolgt über verschiedene komplexe mathematische Auswerteverfahren und Erkennungsalgorithmen. Es gibt zwei Möglichkeiten, ein solches Array zu optimieren. Der erste Weg geht über die Optimierung der Datenauswertung. Durch die ständige Verbesserung dieser Methoden kann ein Sensorarray mit recht unspezifischen selektiven Schichten eine Unterscheidung zwischen gesuchtem Stoff und Hintergrund erreichen. Der zweite Weg versucht durch den Einsatz von spezielleren Erkennungsebenen, schon vor der elektronischen Auswertung ein möglichst diversifiziertes Messsignal zu erhalten. Heutzutage werden zur Realisierung eines optimierten Sensorarrays meist beide Wege miteinander kombiniert.

In dieser Arbeit werden neuartige sensoraktive Beschichtungen für die Mikroschwingquarzwaage, d.h. ein gravimetrischer Sensor, vorgestellt und auf ihre sensorische Eignung hin getestet. Diese Substanzen basieren zum einen auf Derivaten der Diketopiperazinen und zum anderen auf neuartigen Calixarenen. Die untersuchten sensoraktiven Materialien haben in den durchgeführten Messungen ihr hohes Potential durch ihre Fähigkeit bewiesen, auch chemisch sehr ähnliche Homologe zu unterscheiden. Sie bieten in Kombination mit den beschriebenen komplexen Auswertungsverfahren die Möglichkeit, in Zukunft noch leistungsfähigere und auf neue Problemstellungen zugeschnittene Sensoren zu konstruieren.

2. Sensorik

2.1. Definition des Sensorbegriffs

Ein chemischer Sensor wird nach IUPAC wie folgt definiert: „A chemical sensor is a (small) device that transforms chemical information ranging from concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically useful signal“ [5].

Solch ein Sensor liefert also konzentrationsabhängige, auswertbare elektrische Signale. Da eine Konzentrationsänderung auch ein negatives Vorzeichen haben kann, muss auch ein Sensor diese in beide Richtungen erfassen können. Durch diese Definition werden sowohl Teststreifen als auch Prüfröhrchen als Sensoren ausgeschlossen. Auch zählt man die instrumentell-analytischen Großgeräte (z. B. GC-MS, GC-IR) nicht zu den Sensoren [6,7].

2.2. Wirtschaftliche Bedeutung

Die Sensorik ist eine Schlüsseltechnologie in allen Bereichen, in denen elektronisch gemessen, geprüft, überwacht oder automatisiert wird. Das reicht von der gesamten produzierenden Industrie über weite Bereiche des Handwerks bis hin zum privaten Umfeld jedes einzelnen Menschen. Anwendung finden Sensorsysteme besonders in Produktionsmitteln, also z.B. in Maschinen, Anlagen und Werkzeugen. Weiterhin findet man sie auch in den Endprodukten selbst. Dies reicht vom Automobil bis hin zur Raumstation, von der Sicherheitstechnik im privaten Umfeld bis zur Überwachung von Kraftwerken, vom Spielzeug über Haushaltsgeräte zur Unterhaltungselektronik, vom Roboter zur Informationstechnologie, usw. Die Anwendungsbereiche sind schier unermesslich. Ruft man sich diese Anwendungsvielfalt einmal ins Gedächtnis, kann das wirtschaftliche Potential dieser Technologien leicht abgeschätzt werden. Der Begriff „Schlüsseltechnologie“ erscheint daher durchaus berechtigt. In einer Marktstudie des AMA-Fachverbands für Sensorik sind die wirtschaftlichen Daten in diesem Produktionsbereich erfasst und veröffentlicht worden [8].

Hochrechnungen gehen davon aus, dass es in Deutschland ca. 600-700 Hersteller von industriellen Messsystemen gibt. Der Umsatz dieser Firmen mit Produkten, die grundsätzlich ein Sensorelement enthalten, beträgt etwa 8-10 Mrd. € pro Jahr.

Ca. 2.000 - 2.500 Firmen mit 200.000 bis 250.000 Mitarbeitern – vom Hersteller zum Wiederverkäufer, vom Ingenieurbüro bis hin zu spezialisierten Dienstleistern – sind in der Sensorik tätig. Sie erwirtschaften inkl. Wiederverkauf und sensorspezifischen Dienstleistungen etwa 15-18 Mrd. €. Das Weltmarktpotential liegt je nach Schätzung zwischen 35 - 80 Mrd. US\$ [9].

Die seit 1992 durchgeführte AMA-Marktstatistik hat für das Berichtsjahr 2002 ein Produktions- und Importvolumen in Deutschland von ca. 1 Mrd. € erfasst. In einer zweiten Umfrage hat AMA festgestellt, dass in den letzten Jahren in der deutschen Sensorik ca. 2-3 % neue Arbeitsplätze/a, d.h. ca. 4-8.000 geschaffen wurden, ganz im Gegensatz zur Elektrotechnik weltweit, wo in letzten Jahren eher Arbeitsplätze abgebaut wurden [9].

Der Sensorik-Branche wird mittelfristig ein jährlicher Zuwachs von weltweit 5-10% zugesprochen. In Deutschland beträgt dieser Wert sogar ca. 8-12 %/a. Es muss allerdings nach der Anwendung differenziert werden, denn es gibt Applikationen, bei denen der Markt weitgehend als gesättigt anzusehen ist. In anderen Anwendungsbereichen - z.B. bei den chemischen Sensoren oder der Biosensorik - stehen die Sensorsysteme auf Grund der Technologieentwicklung gerade erst am Anfang ihrer Markteinführung und weisen folglich zweistellige Zuwächse auf.

Zusammenfassend sei festgestellt, dass die Sensorik - insbesondere die chemische und die biologische - von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist und den Höhepunkt ihrer Bedeutung noch nicht erreicht hat. Aus diesem Grunde ist es notwendig, die Vielfalt an bestehenden Systemen durch aktuelle Forschungen und innovativen Entwicklungen stetig zu erweitern, so dass eine stetige Verbesserung erreicht und bisher unerschlossene Anwendungen ermöglicht werden.

2.3. Allgemeiner Aufbau eines Sensors

Der technische Begriff Sensor lehnt sich an die menschlichen sensorischen Fähigkeiten Sehen, Riechen, Hören, Schmecken und Tasten an. In den meisten Fällen übertreffen die technischen Sensoren die sensorischen Fähigkeiten des Menschen bei weitem, in anderen Fällen sind sie noch weit davon entfernt. Sensoren sind jedoch nicht nur auf den Bereich der menschlichen Wahrnehmung begrenzt. So gibt es optische Sensoren, die im für den Menschen mit seinen Augen nicht wahrnehmbaren ultravioletten (UV)-

und infraroten (IR)-Bereich des elektromagnetischen Spektrums „sehen“. Weitere Beispiele sind Ultraschallsensoren oder Sensoren für das giftige, geruchslose CO.

Sensoren basieren auf physikalischen und chemisch/biologischen Wirkprinzipien. Man kann sie folglich in mechanische, magnetische, optische, thermische, Strahlungs- und chemischbiologische Sensoren unterteilen [10].

Die physikalischen Sensoren nutzen physikalische Wandlungsprinzipien und können auf ca. 100 zu detektierbare Größen zurückgeführt werden. Als Beispiele seien die physikalischen Größen Kraft, Druck, Beschleunigung, Drehzahl, Abstand, Durchfluss oder Viskosität genannt.

Chemische Sensoren dienen zum Nachweis bestimmter Analyten oder Analytgemischen in gasförmigen oder flüssigen Medien. Eine Wechselwirkung an der Oberfläche oder im Innern des Sensormaterials, die durch die chemischen Eigenschaften sowohl des Analyt als auch des Sensormaterials bestimmt wird, führt typischerweise zur Änderung einer oder mehrerer physikalischen Größen im Sensor. Beispiele sind der elektrische Widerstand oder die elektrische Kapazität, die Temperatur oder die Masse. So einfach das Prinzip dieser Sensorklasse zu sein scheint, so kompliziert gestaltet sich die technische Umsetzung. Häufig reagiert nicht nur ein Analyt allein mit dem Sensor. Es kommt dann zu so genannten Querempfindlichkeiten. Ein anderes Problem sind chemische Vergiftungen, die die Langzeitstabilität negativ beeinflussen können.

Biologische Sensoren nutzen vorrangig die spezifischen Eigenschaften von Proteinen. Am bekanntesten sind Enzymreaktionen und Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen, die sich durch eine hohe Selektivität auszeichnen. Die Entwicklung auf diesem Gebiet hat in jüngster Zeit wieder einen deutlichen Auftrieb erfahren. Im Gegensatz zu physikalischen Sensoren ist bei chemisch-biologischen Sensoren die Zahl der zu detektierenden Spezies nicht auf einige wenige begrenzt. Daraus ergeben sich ständig neue Ansätze für die Entwicklung neuartiger Sensoren [11].

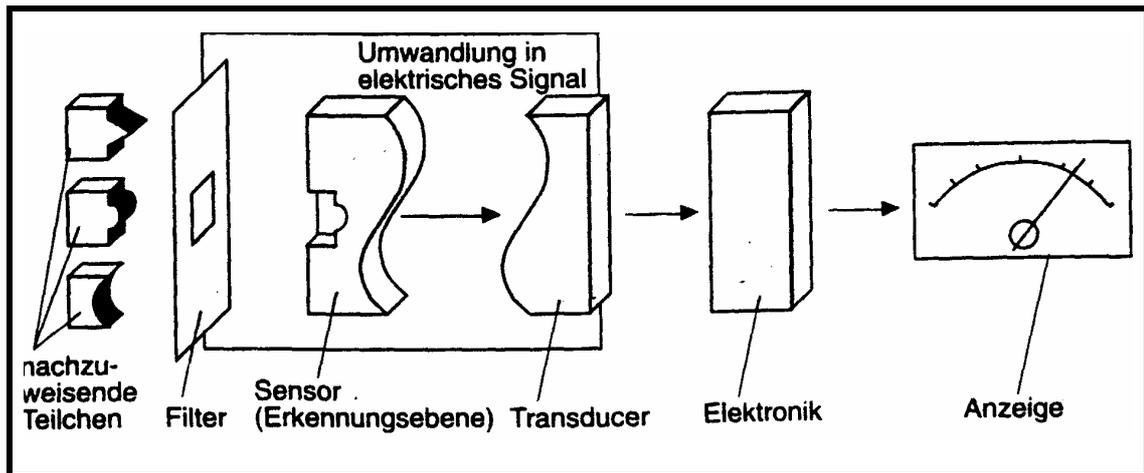


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines modularen Sensorssystems [12]

Alle diese Sensoren haben prinzipiell einen ähnlichen Aufbau. Dieser ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

Ein Sensorsystem besteht aus einer Erkennungsebene, einer Transducerebene und einer Auswertelektronik.

Die Erkennungsebene reagiert durch die Änderung einer physikalischen Größe auf eine Veränderung in der Umgebung. Dies kann z.B. eine Potentialänderung, eine Änderung der Resonanzfrequenz oder auch eine Temperaturveränderung sein. Daraus resultiert in der Regel noch kein elektronisch auswertbares Signal (Ausnahme: z.B. elektrochemische Sensoren). Um ein solches Signal zu erhalten, muss die gemessene Größe in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Hierfür ist die Transducerebene¹ verantwortlich. Mittels der Auswertelektronik wird das erhaltene Signal sichtbar gemacht und durch geeignete mathematische Modelle ausgewertet.

2.4. Transducerprinzipien chemischer Sensoren

Per Definition detektiert ein chemischer Sensor konzentrationsabhängig die Anwesenheit von chemischen Substanzen. Es gibt verschiedene Effekte, über die sich bei Anwesenheit einer chemischen Verbindung elektrische Signale erzeugen lassen. Über den verwendeten Effekten bei der Messung kann man die chemischen Sensoren in unterschiedliche Gruppen einteilen. Dies sind die elektrochemischen, die amperometrischen, Wärmetönungs-, Halbleiter- und massensensitive Sensoren.

¹ Transducer (engl.) = Wandler

2.4.1. Elektrochemische Sensoren

Eine große Anzahl von kommerziell erfolgreichen chemischen Sensoren arbeitet elektrochemisch. Diese Art von Sensoren besitzt einen großen Vorteil gegenüber anderen Sensortypen. Das von ihnen erzeugte Signal ist ohne jegliche Umwandlung sofort ein verwertbares elektrisches Signal. Die elektrochemischen Sensoren werden je nach Art der gemessenen elektrischen Größe in verschiedene Untergruppen unterteilt. Dies sind die potentiometrischen, amperometrischen und konduktometrischen Sensoren. Die Feldeffekttransistoren nehmen hierbei eine Sonderstellung unter den potentiometrischen Sensoren ein.

Potentiometrische Sensoren

Bei den potentiometrischen Sensoren wird als Messgröße die Potentialdifferenz zwischen einer Mess- und einer Referenzelektrode gemessen. Hervorgerufen wird die Differenz durch unterschiedliche Konzentrationen des Analytes an den beiden Elektroden. Das bekannteste und im Laboralltag häufig eingesetzte Beispiel eines solchen Sensors ist die zur Bestimmung des pH-Wertes verwendete Glaselektrode.

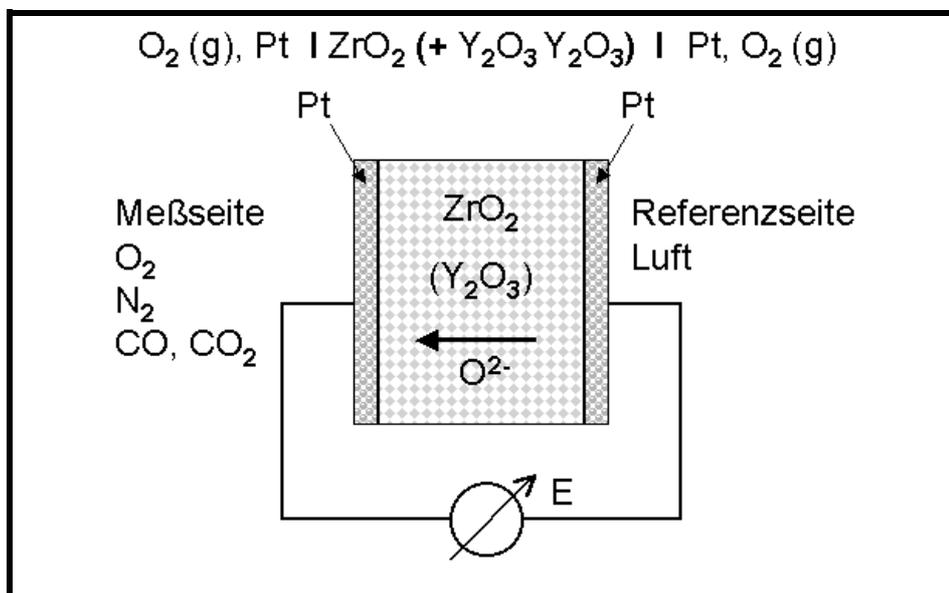


Abbildung 3: Funktionsweise der Lambda-Sonde [13]

Ein weiteres populäres Beispiel für einen potentiometrischen Sensor ist die Lambda-Sonde. Sie ist der weltweit am häufigsten eingesetzte Chemosensor. Die Lambda-Sonde

misst den Lambda-Wert². Als Elektrolyt fungiert bei der Lambda-Sonde ein keramischer Feststoff aus ZrO_2/Y_2O_3 , in dem bei der Betriebstemperatur Sauerstoffanionen die elektrische Ladung leiten. Ist die Sauerstoffkonzentration an gegenüberliegenden Seiten des Elektrolyten verschieden, so bildet sich eine Potentialdifferenz aus, die sich nach dem Nernst'schen Gesetz berechnen lässt. Dieser Sensor findet in Autos millionenfach Verwendung, um eine saubere Verbrennung durch Sauerstoffüberschuss zu gewährleisten.

Feldeffekttransistoren

Mit der fortschreitenden Verbesserung von Halbleiterbauteilen bieten sich dem analytischen Chemiker neue Möglichkeiten zur Entwicklung chemischer Sensoren. Von Interesse sind solche Bauteile, die auf dem Feldeffekt beruhen.

Die so genannten Feldeffekt-Transistoren³ sind Transistoren, in denen die Leitfähigkeit eines halbleitenden Kanals durch ein elektrisches Feld, welches auf den Kanal wirkt, verändert werden kann.

Der FET hat drei Anschlüsse. Diese werden mit Source (Quelle), Drain (Abfluss) und Gate (Tor) bezeichnet. Hierbei sind Source und Drain die beiden Enden des Kanals. Das

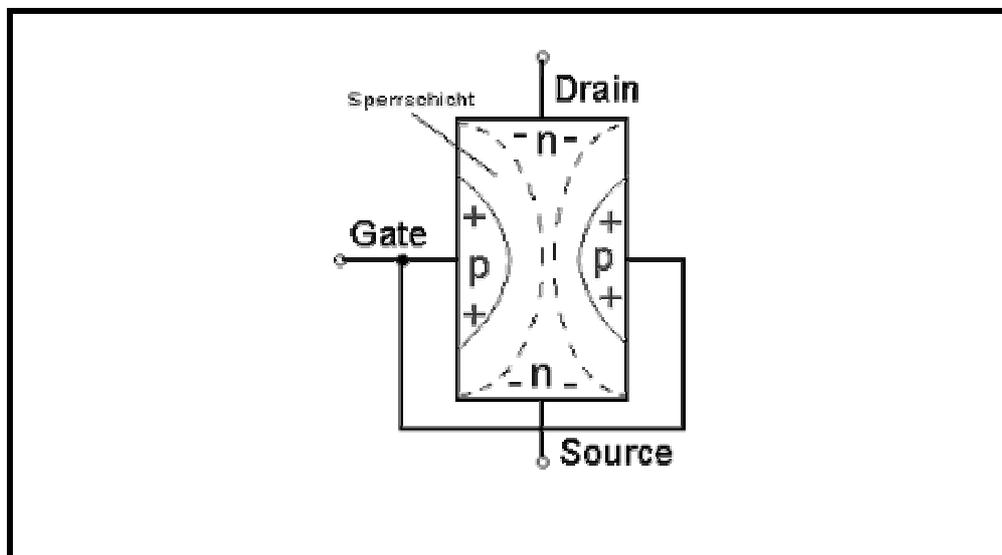


Abbildung 4: Wirkungsweise eines Sperrschicht-Feldeffekt-Transistors [14]

² Das Luft-Kraftstoffverhältnis ist definiert durch $\lambda = \frac{\text{zugeführte Luftmenge}}{\text{theoretischer Luftbedarf}}$. $\lambda = 1$ entspricht genau der zur vollständigen Verbrennung benötigten stöchiometrischen Mischung aus Sauerstoff und Kraftstoff.

³ Feleffekt-Transistor = FET

Gate ist eine Steuerelektrode, über die die Leitfähigkeit des Kanals reguliert wird.

Die FETs können in zwei Typen unterteilt werden. Diese sind die Sperrschicht-FETs und die Isolierschicht-FETs⁴.

Der N-Kanal des FET ist der leitende Bereich. Gesteuert wird der Stromfluss durch diesen Bereich hindurch mit Hilfe der Vorspannung an der Steuerelektrode (Gate). Bei Erhöhung der negativen Gate-Spannung (z. B. von -0,3 V auf -1,4 V), verbreitert sich die Sperrschicht. In Folge wird der Strom durch den N-Kanal geringer. Die Veränderung der Sperrschichtbreite durch die Gatespannung erfordert so gut wie keine Leistung, der Strom durch den Kanal wird also leistungslos gesteuert.

Der zweite Typus eines FETs sind die MOSFETs. In diesem Fall besteht der FET aus einem npn-Transistor (in der Abbildung 5 zwischen Source und Drain), in dessen p-Bereich durch Anlegen einer Spannung an den Gate-Anschluß ein Inversionskanal erzeugt wird. Auf die verschiedenen Arbeitsbereiche des Feldeffekttransistors soll hier nicht eingegangen werden. Erwähnt sei lediglich, dass es einen Arbeitsbereich gibt, bei dem der Strom zwischen Source und Drain stark von der Gate-Spannung abhängt und nur wenig von der Spannung zwischen Source und Drain. Dieser Bereich kann für sensorische Zwecke verwendet werden.

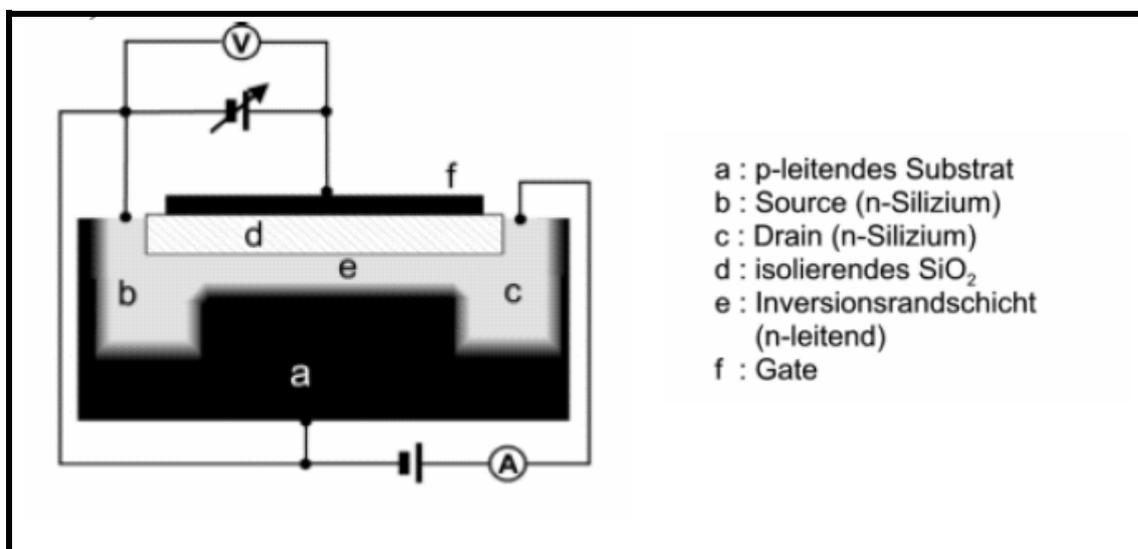


Abbildung 5: Aufbau eines MOSFET's [15]

⁴ Engl. Metal-Oxide-Semiconductor-FET = MOSFET.

Ein einfacher Chemosensor auf Basis des Feldeffekttransistors wird zur Detektierung von Wasserstoff verwendet. Die Gate-Elektrode besteht aus Palladium. Wasserstoff dissoziiert an der Oberfläche der Elektrode, die einzelnen Atome diffundieren durch das Edelmetall an die Grenzfläche Metall-SiO₂. An der Grenzfläche kommt es durch das anliegende elektrische Feld zur Ladungsverschiebung in der Elektronenhülle der Wasserstoffatome. Es bilden sich Dipole aus. Diese Dipole wirken wiederum auf das elektrische Feld, so dass der Source-Drain Strom beeinflusst wird. Die Änderung des Source-Drain Stroms bei konstanten anliegenden Spannungen ist daher ein Maß für die Konzentration von Wasserstoff in der umliegenden Luft.

Der Feldeffekttransistor lässt sich auch in Lösung einsetzen. Dabei wird üblicherweise die Gate-Elektrode durch eine sensitive Schicht ersetzt. Messbar sind alle Effekte, die eine Änderung des elektrischen Feldes in der Schicht bewirken. Daher eignen sich solche Sensoren am besten zur Detektierung von Ionen. Indem Schichten aufgebracht werden, die nur bestimmte Ionen einlagern können, z.B. Kronenether oder Valinomycin für K⁺, werden ionensensitive Feldeffekttransistoren⁵ erhalten. Durch Vorschalten von Enzymreaktionen vor z.B. einen pH-sensitiven Feldeffekttransistor wird das Grundmuster für einen Biosensor erhalten.

Die Vorteile von Feldeffekttransistoren sind vielfältig: Sie sind billig und miniaturisierbar und sprechen schnell an. Weiterhin liefern Sie ohne zusätzliche Umwandlungsschritte ein elektrisches Signal. Dieses kann direkt weiterverarbeitet werden. Auch wirken sie bereits auf Grund ihrer Bauweise signalverstärkend [16].

Amperometrische Sensoren

Die Messgröße amperometrischer Sensoren ist der Stromfluss, der durch die chemische Reaktion eines Analyten an einer Elektrode entsteht. Zu diesem Zweck wird an die Elektrode eine konstante Spannung angelegt. Bei einer permanenten Messspannung bildet sich zwischen der Oberfläche der Kathode und dem Elektrolyten eine charakteristische elektrische Doppelschicht aus, die die Kathode vollständig polarisiert (isoliert). In diesem Zustand fließt kein Strom. Diffundieren Moleküle durch die Schicht bis hin zur Elektrode, kann bei ausreichender Spannung eine Reduktion des Moleküls stattfinden.

⁵ Ionensensitive Feldeffekttransistoren = ISFET

Die Elektrode wird depolarisiert, und es fließt ein Strom. Die Änderungen des Stromflusses werden aufgezeichnet und registriert.

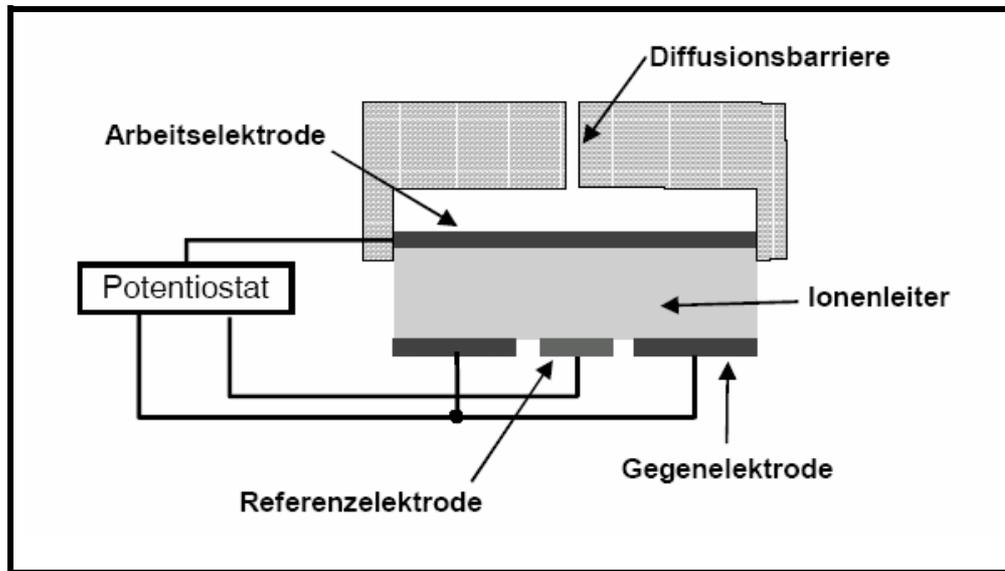


Abbildung 6: Aufbau eines amperometrischen Sensors [17]

Unterschiedliche Selektivitäten können durch zwei Parameter erreicht werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, gezielt eine semipermeable Membran vor die Elektrode zu schalten. Ist diese nur für bestimmte Stoffe durchlässig, so können auch nur diese Substanzen eine Änderung des Stromes an der Elektrode bewirken. Der so erzeugte Filter blendet störende Querempfindlichkeiten aus. Da die einzelnen Molekülsorten nur bei ausreichender Spannung an der Elektrodenoberfläche reduziert werden, wird über die angelegte Spannung ein weiteres Selektivitätskriterium eingeführt.

Ein Beispiel für einen amperometrischen Sensor ist die Clark-Elektrode. Mit ihr kann der Sauerstoffgehalt in Lösungen bestimmt werden. Die Clark-Elektrode besteht aus einer Platinkathode und einer Silberanode mit einer KOH-Lösung als Elektrolyt. An der Kathode wird Sauerstoff zu OH^- reduziert, an der Anode entstehen Silberkationen.

Durch Vorschalten einer Sauerstoff-produzierenden Enzymreaktion kann die Clark-Elektrode auch zur indirekten Detektierung anderer Substanzen verwendet werden, z.B. von Glucose mit Glucose-Oxidase.

Konduktometrischen Sensoren

Konduktometrische Sensoren erfassen die Änderung der Leitfähigkeit eines Sensor-materials als Messgröße. Der bekannteste von ihnen ist der in großen Stückzahlen von

der japanischen Firma Figaro produzierte so genannte Taguchi-Gassensor⁶ auf der Basis von SnO₂. In Japan sind diese Sensoren in vielen Haushalten als Feuerwarnsystem installiert. Der TGS besteht aus mit Platin oder Palladium dotiertem SnO₂. Wegen der Sauerstofffehlstellen ist SnO₂ bei der Betriebstemperatur von 350 bis 500°C ein n-Typ-Halbleiter. In normaler sauerstoffhaltiger Atmosphäre wird Sauerstoff aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität an der Oberfläche der Halbleiterpartikel adsorbiert. Hierbei kommt es zu einem Elektronenübergang vom Sauerstoff in das Leitungsband des SnO₂. In dessen Folge steigt der Korngrenzenwiderstand an. Werden der Luft ein oder mehrere reduzierende Gase (z.B. CH₄ oder CO) zugesetzt, werden auch diese Gase an der SnO₂-Oberfläche adsorbiert. Dort werden sie von dem durch die Elektronen aktivierten Sauerstoff oxidiert. Durch die resultierende Verringerung der adsorbierten Sauerstoffmenge wird die Potentialbarriere herabgesetzt, und der Elektronenfluss durch die Sinterschicht wird erleichtert. In Folge sinkt der Sensorwiderstand ab. Gemessen wird diese, der Analytkonzentration proportionale Widerstandsänderung.

Auf der beschriebenen Grundlage wurden bereits zahlreiche Sensoren für H₂, NH₃, CH₄, aber auch für nicht reduzierende Gase wie CO₂ oder O₂ entwickelt. Dabei finden Metalloxide wie Fe₂O₃, ZnO und TiO₂ Verwendung.

⁶ Taguchi-Gassensor = TGS

2.4.2. Wärmetönungssensoren (Pellistoren)

Die Konzentrationen reduzierender Gase können detektiert auch werden, indem die Temperaturerhöhung auf einer räumlich kleinen Katalysatoroberfläche, an der das Gas verbrannt wird, gemessen wird. Diese Art der Sensorelemente nennt man Wärmetönungs-Sensoren oder auch Pellistoren. Angewandt werden solche Sensoren verstärkt als Warnsensoren vor Anreicherung explosiver oder giftiger Gase in der Luft, beispielsweise von Methan oder Kohlenmonoxid.

Als Sensorsubstrat dient meist Aluminiumoxid mit Beimischungen von Thoriumoxid und katalytisch aktiven Metall-Atomen wie Platin oder Palladium. In den Sensor eingesintert ist eine Platin- oder Iridiumspirale, die auf einige hundert Grad Celsius geheizt wird, um die gewünschte Reaktion zu aktivieren. Durch diesen Vorgang auf der Katalysatoroberfläche erhöht sich die Temperatur. Hierbei nimmt der elektrische Widerstand der Platinspirale zu. Aus dieser Zunahme kann die Gaskonzentration berechnet werden.

2.4.3. Massensensitive Sensoren

Massensensitive Sensoren funktionieren über die Messung sehr geringer Gewichtszunahmen durch die Sorption von Gasen in das Volumen oder an der Oberfläche der Sensormaterialien. Zu diesem Zweck werden Schwingquarze verwendet. Diese reagieren auf eine solche Gewichtsänderung mit einer Frequenzänderung. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von aus der Elektronik bekannten Oberflächenwellenfiltern (surface acoustic wave devices⁷) mit entsprechenden selektiven Beschichtungen. Da in dieser Arbeit Schwingquarze⁸ Verwendung finden, folgen genauere Erläuterungen zu diesem Sensortyp nachfolgenden Kapiteln.

2.5. Elektronische Nasen

Ursprünglich war die Kontrolle von vielen Herstellungsprozessen auf die subjektiv geprägte, sinnes-physiologischen Prüfung beschränkt. Ab Anfang des Jahrhunderts

⁷ Surface acoustic wave device = SAW

⁸ engl.: Quartz crystal microbalance = QCM

wurden mehr und mehr physikalische Sensoren wie das Thermometer, Barometer, etc. bzw. chemisch-instrumentelle Analysetechniken wie Massenspektrometrie⁹, Infrarotspektroskopie, Kernresonanzspektroskopie eingesetzt, um stoffliche Vorgänge zu charakterisieren.

Mit dem Ziel, Aromastoffe oder gesundheitsschädliche Schadstoffe in der Atemluft zu messen, sind in neuerer Zeit kommerzielle Geräte verfügbar, mit denen die objektive Bewertung von Lebensmittelaromen, z.B. von Kaffee [18,19], Whiskey [18,20] oder Gewürzen [21], möglich ist. Diese als "elektronische Nasen" bezeichneten Systeme sind mit einer Vielzahl von chemischen Sensorelementen ausgestattet, denen Proben aus dem Gasraum des zu prüfenden Lebensmittels zugeleitet werden [22,23,24].

Elektronische Nasen verwenden nicht einen einzelnen chemischen Sensor, sondern mehrere, d.h. ganze „Arrays“. Jeder der Sensoren des Arrays hat seine eigenen Empfindlichkeiten gegenüber den flüchtigen Komponenten im Gasraum über der Probe.

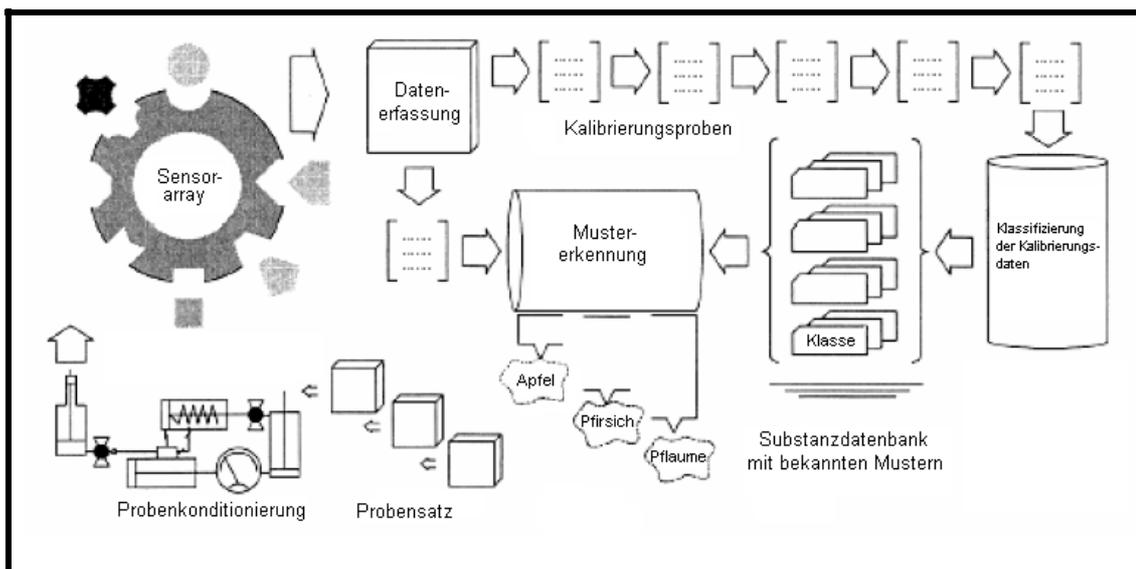


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Arbeitsweise einer elektronischen Nase [25]

Durch die Kombination der Sensorsignale von mehreren Sensoren mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten ist es möglich, eine Art Fingerabdruck, den so genannten „Finger-
print“, für jede untersuchte Substanz oder auch für Substanzgemische zu erhalten. Die
Sensorsignale können über Mustererkennung oder andere chemometrische Auswert-

⁹ Massenspektrometrie = MS

methoden sowohl qualitativ als auch halbquantitativ zur Analyse von komplexen Gasmischen verwendet werden (siehe Abbildung 7). Die Sensoren in einem Array detektieren also mehr oder weniger unspezifisch alle mengenmäßig im Gasraum der Probe vorhandenen Verbindungen. Dies geschieht unabhängig davon, ob diese tatsächlich geruchsaktiv sind oder nicht. Die Bezeichnung „elektronische Nase“ ist also etwas verwirrend und muss daher vorsichtig verwendet werden.

Gegenwärtig gibt es eine Reihe von verfügbaren Systemen. Diese nutzen eine Vielzahl an verschiedenen Messprinzipien. Es werden z.B. Sensorelemente eingesetzt, die auf Leitfähigkeitsänderungen basieren. Weit verbreiteten Einsatz finden hierbei halbleitende Metalloxide vom n-Typ (z.B. Zinn-, Zink- oder Titanoxid) oder p-Typ (z.B. Nickel-, Kobaltoxid), die entweder auf oxidierbare oder reduzierbare Verbindungen reagieren [26].

Auch leitfähige Polymersensoren, welche Polypyrrole, Polyaniline oder Polythiophene als aktives Sensormaterial tragen, finden Verwendung. Bei dieser Methode ändern sich durch die Interaktion zwischen den nachzuweisenden Teilchen im Gasraum und dem leitfähigen Polymer die elektrischen Eigenschaften des Systems [27].

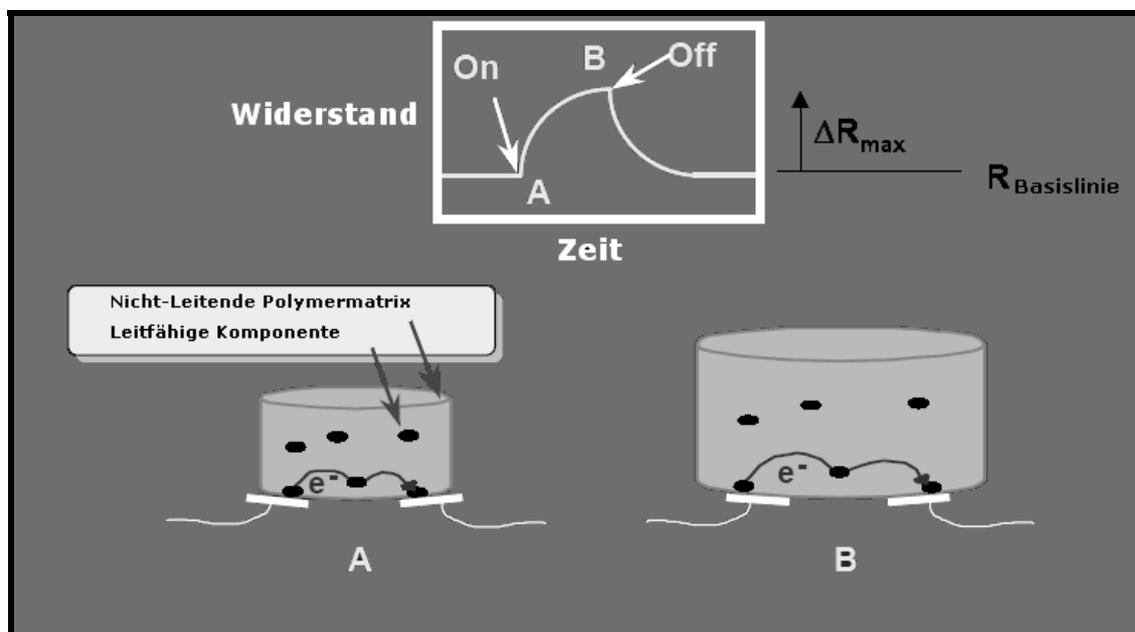


Abbildung 8: Prinzip einer künstlichen Nase auf Basis leitfähiger Polymersensoren [28]

Daneben finden die in dieser Arbeit verwendeten massenselektiven Sensoren zunehmend Anwendung. Diese bestehen aus piezoelektrischen Kristallen wie z.B. Quarz oder LiNbO_3 . Sie funktionieren als eine sehr empfindliche Waage. Es werden

Massenänderungen detektiert, die als Änderung der Resonanzfrequenz quantifizierbar sind. Solche piezoelektrischen Elemente sind mit verschiedenen Substanzen wie Polymeren z.B. Siliconöle, Polyester, Polyether oder mit supramolekularen Systemen z.B. Dendrimere, Calixarene oder Makrozyklen beschichtet. Die eigentliche Wechselwirkung findet zwischen den Beschichtungen als eigentlicher aktiver Komponente und den flüchtigen Analyten statt [29].

Die messbare Massenänderung resultiert aus der Adsorption einer flüchtigen Verbindung an eine solche sensitive Schicht, woraus wiederum eine messbare Verringerung der Resonanzfrequenz des Kristalls resultiert. Je nach Herstellung bewegt sich die Welle als Oberflächenwelle¹⁰ auf dem Kristall oder als Volumenwelle¹¹ durch den Kristall hindurch [30].

Mittels Mustererkennungssystemen wie multivariante Analysemethoden oder Netzwerkanalysen können dann die von den Sensoren gemessenen Rohdaten ausgewertet werden. Die Leistungsfähigkeit elektronischer Nasen wird jedoch nicht durch die Rohdatenverarbeitung und –auswertung, sondern durch die mangelnde Selektivität der Sensoren selbst limitiert.

2.6. Piezoelektrischer Effekt

2.6.1. Geschichte

In Indien und Ceylon ist seit undenklichen Zeiten das mysteriöse Verhalten des Turmalins bekannt. 1703 brachten holländische Seefahrer die Turmalin-Kristalle ins Abendland mit. In heiße Asche gelegt, zogen sie an einer Seite Aschepartikel an und stießen sie an der gegenüberliegenden Seite ab. Nach einiger Zeit kehrte sich dieser Effekt des Anziehens und Abstoßens um. Diese Turmalinkristalle wurden wegen ihrer Herkunft von den Seefahrern Ceylonmagnete genannt. 1747 gab Linnaeus den Turmalinkristallen den wissenschaftlichen Namen *lapis electricus*. Schon im Jahre 1756 wurde von Aepinus die entgegengesetzte elektrische Polarität erhitzter Turmalinkristalle beschrieben. Er nannte diese Wirkung Pyroelektrizität. Durch Becquerel wurde an

¹⁰ engl.: Surface acoustic wave = SAW

¹¹ engl.: Bulk acoustic wave = BAW

bestimmten Kristallen ein elektrischer Effekt beobachtet. Lord Kelvin begründete im Jahr 1877 den Zusammenhang zwischen der Pyroelektrizität und der Piezoelektrizität. Er fand heraus, dass der weitaus größte Teil der pyroelektrischen Aufladung des Turmalins auf die Bildung von piezoelektrischen Oberflächenladungen durch die elastischen Beanspruchungen des Kristalls bei Temperaturänderungen hervorgerufen wird. Auf den Erkenntnissen Lord Kelvins fußend, fanden die Gebrüder Curie 1880 bei der Untersuchung von kristallinen Materialien, dass eine mechanische Deformation eine proportionale elektrische Ladung erzeugt. Dieses Phänomen wurde als Piezoeffekt¹² bezeichnet.

Nach einer theoretischen Vorhersage Lippmanns wurde 1881 von den Gebrüdern Curie der umgekehrte piezoelektrische Effekt, die Elektrostriktion, entdeckt. Über 30 Jahre zählte der piezoelektrische Effekt eher zu den Kuriositäten der Wissenschaft. Dies änderte sich erst ab 1910 als W. Voigt das grundlegende Werk "Lehrbuch der Kristallphysik" veröffentlichte [31,32].

2.6.2. Physikalische Beschreibung

Wenn Kristalle mit einer polaren Achse längs dieser deformiert werden, tritt eine elektrische Spannung am Kristall auf. Diesen Effekt nennt man piezoelektrischen Effekt. Um eine polare Achse herrscht zwar Rotationssymmetrie, aber die beiden Richtungen der Achse sind nicht gleichwertig. Dies bedeutet, dass eine Drehung von 180° um eine zur polaren Achse senkrechten Achse den Kristall nicht mehr zur Deckung bringt.

Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Piezoelektrizität, der longitudinale und der transversale Effekt. Beim longitudinalen Effekt erfolgt die Anregung (Kompression) in Richtung der polaren Achse. Die Ladungen resultieren senkrecht dazu. Wird senkrecht zur polaren Achse angeregt. Und treten die Ladungen an den Enden der polaren Achse auf, so nennt man dies den transversalen piezoelektrischen Effekt.

¹² Piezo (griech.) = „ich drücke“

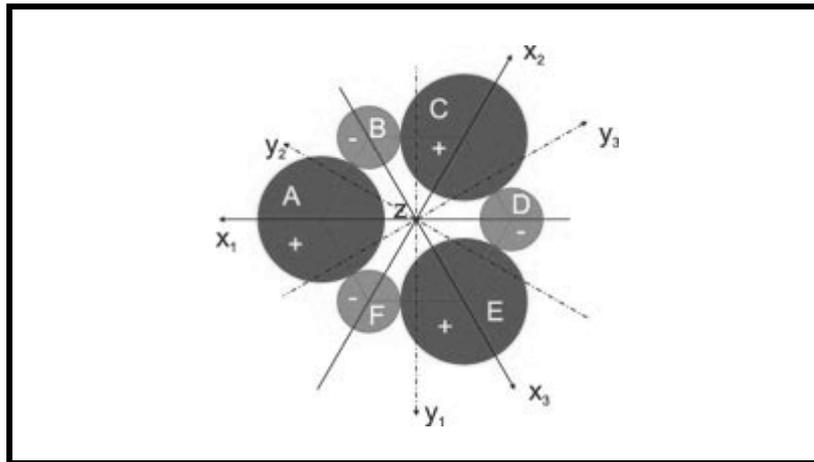


Abbildung 9: Eine Strukturzelle des Quarzes

Das Zustandekommen dieses Effektes soll am Beispiel des Quarzes veranschaulicht werden. Man kann sich eine Strukturzelle vereinfacht wie in Abbildung 9 dargestellt vorstellen. In dieser räumlichen Anordnung kompensieren sich positive und negative Ladungen genau, so dass der Quarz nach außen elektrisch neutral erscheint. Wird nun entlang der polaren Achse Druck ausgeübt, indem man den Kristall komprimiert, so verschieben sich die Ladungen in den Strukturzellen gegeneinander und es entsteht ein Dipolmoment. Dies ist in Abbildung 10 (links) zu sehen.

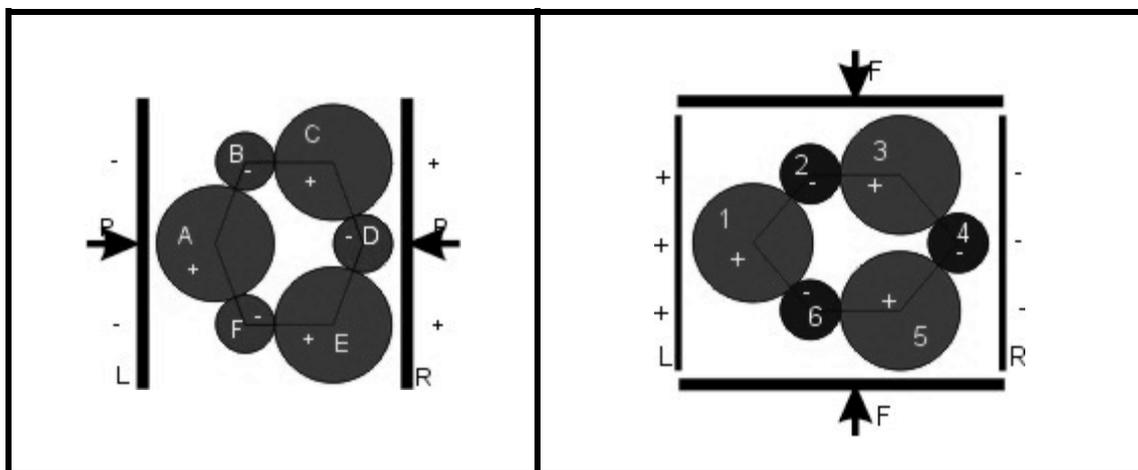


Abbildung 10: Longitudinaler (links) und transversaler (rechts) piezoelektrischer Effekt

[33]

Wird der Quarzkristall nun senkrecht zur polaren Achse komprimiert, so deformiert er sich wie in Abbildung 10 (rechts) dargestellt. Dies entspricht der transversalen Anregung des Kristalls, und es wird ein E-Feld senkrecht zur Anregung erhalten. Die Umkehrung der oben beschriebenen Effekte, also eine Deformation des Kristalls durch

Anlegen eines E-Feldes, wird reziproker piezoelektrischer Effekt oder Elektrostriktion genannt [34,35].

Die gebräuchlichsten Piezomaterialien sind Quarz (SiO_2), Bariumtitanat (BaTiO_3) in seiner tetragonalen Kristallform, Turmalin ($\text{Na}\{\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$) und Lithiumniobat (LiNbO_3). Piezokeramiken bestehen meist aus Barium- und Titansalzen mit isotropem Piezoeffekt. Wichtige Piezoelektrika sind weiterhin organische Salze wie z. B. Natriumkaliumtartrat (Seignette-Salz und Rochelle-Salz). In ihnen beruht die Polarisierung nicht auf einer Verschiebung von Elektronen, sondern auf einer von Protonen in Wasserstoffbrücken.

2.7. Quarz als Piezoelektrikum

Quarz ist auf Grund seiner guten mechanischen und dynamischen Stabilität sowie der je nach Schnitt geringen Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz als Piezoelektrikum hervorragend geeignet. Um bestimmte Schwingungsformen wie die Dicken-scherung, Flächenscherung, Biegung oder Dehnung anzuregen, ist es notwendig, die Resonatoren in bestimmten Winkeln aus dem Kristall zu schneiden. Abbildung 11 zeigt einen Quarzkristall und seine verschiedenen Schnittebenen.

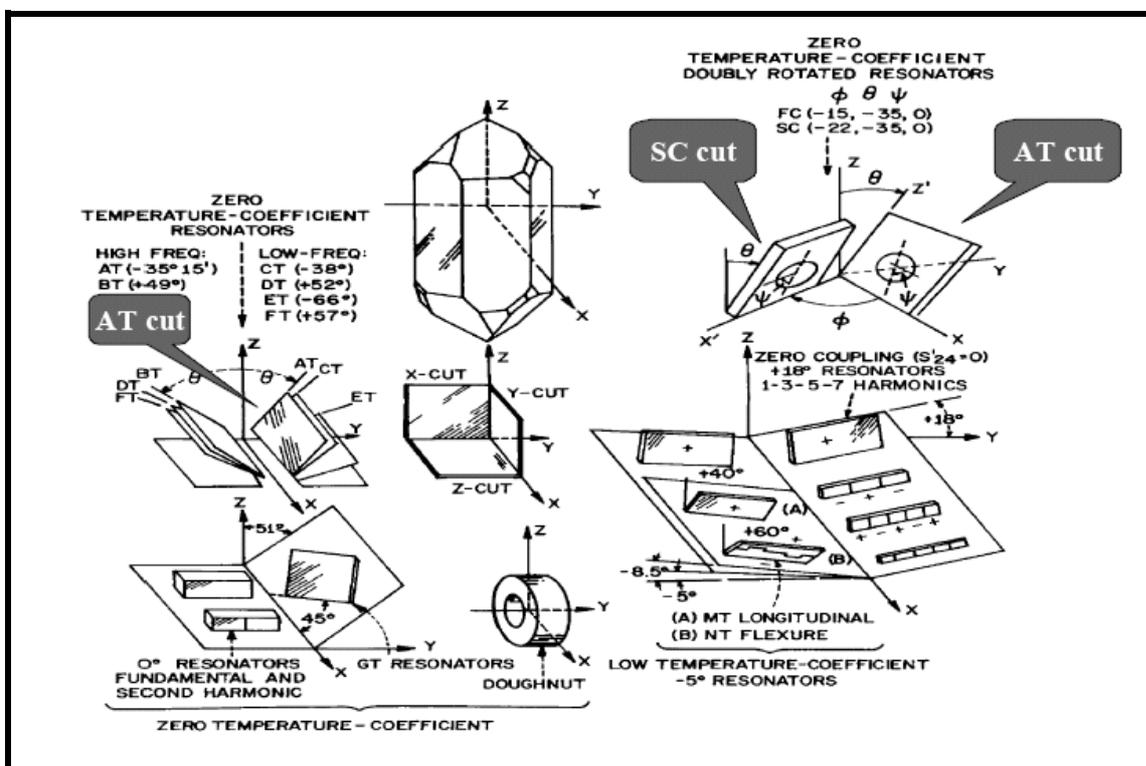


Abbildung 11: Schnittrichtungen im Quarz und ihre Eigenschaften [36]

In den natürlich gewachsenen, sechseckigen Kristall wird ein kartesisches Koordinatensystem projiziert und folgende Achsenbezeichnungen definiert:

- Die z-Achse, die durch die Spitze des Kristalls verläuft, definiert man als **optische Achse**, da in ihrer Richtung die optische Erscheinung der Doppelbrechung zu sehen ist.
- Die x-Achse, die durch eine Ecke des hexagonalen Prismas verläuft, wird bezeichnet als **elektrische Achse**. Bei einer Deformation des Kristalls tritt in ihrer Richtung eine elektrische Ladung auf.
- Die y-Achse schließlich nennt man **mechanische Achse**. Sie verläuft durch eine Fläche des hexagonalen Prismas; in ihrer Richtung erfolgt eine Elongation, sobald in x-Richtung eine Spannung angelegt wird.

Die Umkehr des Piezoeffekts besteht in der Verlängerung oder Verkürzung einer Quarzplatte in Abhängigkeit von der Polung der Spannung, die an den Elektroden anlegt wird. Eine Wechsellspannung, die in der Frequenz mit der mechanischen Eigenschwingung der Quarzplatte übereinstimmt, regt diese zu Resonanzschwingungen an. Solche Schwingquarze sind als Ultraschallsender und zur Stabilisierung der Frequenzen von Schwingkreisen in Quarzuhren, Fernsehapparaten und Sendern heutzutage unverzichtbar.

Die Frequenz, mit der ein solcher Quarz schwingt, ist von der Dicke der Quarzscheibe abhängig. Ein weiterer beeinflussender Faktor ist die Temperatur.

Der Einfluss der Temperatur kann mit Hilfe einer kubischen Parabel beschrieben werden [37]:

$$\Delta f = f_0 \cdot (1 + \alpha' \vartheta + \beta' \vartheta^2 + \gamma' \vartheta^3) \quad \text{Formel 2-1}$$

Die Resonanzfrequenz (f) bei einer Temperatur (ϑ) ist abhängig von der Resonanzfrequenz bei 0°C (f_0) und den Temperaturkoeffizienten α' , β' und γ' . Weil der lineare Temperaturkoeffizient (α') bei den Schnittwinkeln 35°15' und - 49° nahe Null ist, zeichnen sich die AT- und BT-Schnitte durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ($\Delta f/\vartheta \gg 1$ Hz/K) aus. Im Unterschied dazu sind HT-geschnittene Quarze mit $\Delta f/\vartheta \gg 10^3$ Hz/K wesentlich temperaturempfindlicher. Aus diesem Grunde werden sie auch als Temperatursensoren eingesetzt [38].

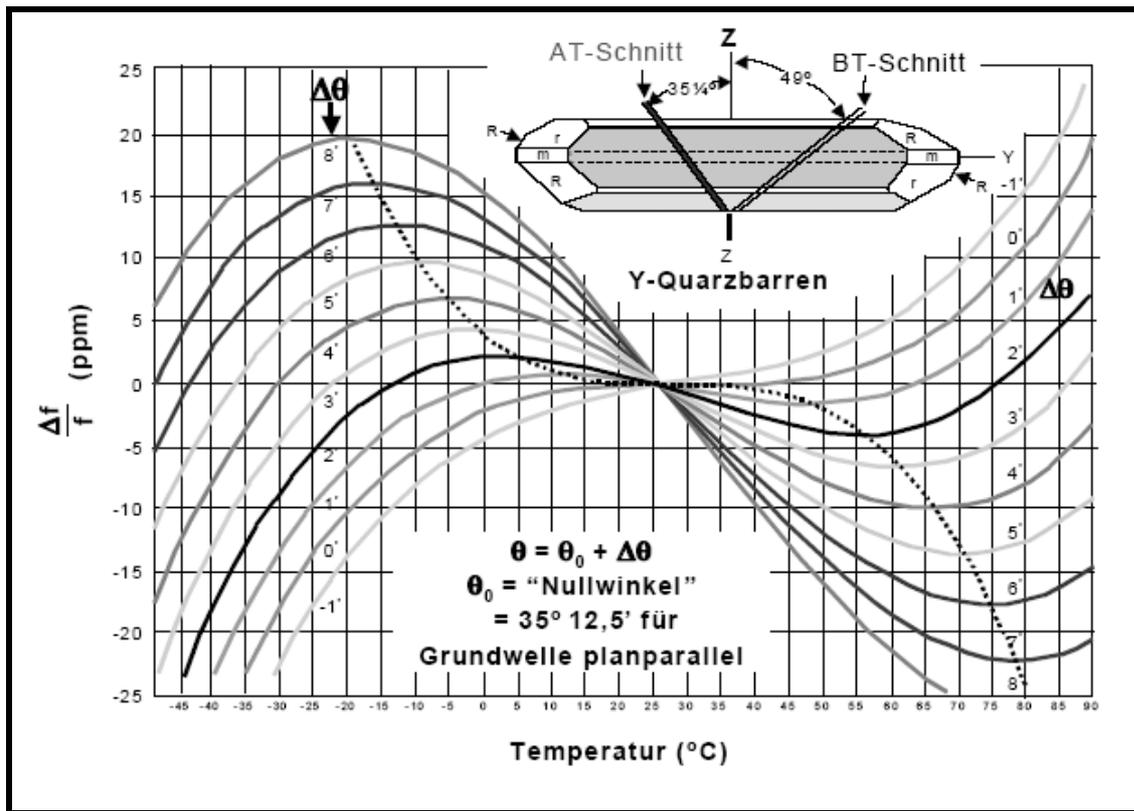


Abbildung 12: Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz des AT-Schnittes [36]

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich AT-geschnittene Quarzkristalle verwendet,

die bei 25°C ein Plateau mit kleinen Temperaturkoeffizienten aufweisen [39]. Die Quarzhalterung ist vom Typ HC49.

In Abbildung 12 wurde diese Abhängigkeit für das Beispiel des AT-Schnittes aufgetragen. Bei diesem Basisschnitt beträgt der Schnittwinkel Θ $35^{\circ} 12,5'$. Jede einzelne Kurve im Diagramm stellt genau einen Quarzschnitt dar, wobei der Schnittwinkel jeweils um den Summanden $\Delta\Theta$ in $1'$ -Schritten zum AT-Schnitt verändert wurde. An der starken Veränderung des Kurvenverlaufs sieht man, welche Präzision bei der Produktion der Quarzscheiben angewandt werden muss, damit eine optimale Temperaturkonstante über einen großen Temperaturbereich erhalten wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Quarze wurden von der Firma Vectron International (KVG) in Neckarbischofsheim gefertigt und bezogen.

2.8. HFF-Quarze

Die handelsüblichen Quarze mit AT-Schnitt haben viele Vorteile. Sie sind recht robust, in großen Mengen verfügbar, preiswert und besitzen eine hohe Temperaturstabilität über einen großen Bereich hinweg. Der Nachteil solcher Quarztypen ist, dass sie nur einen sehr begrenzten Frequenzbereich abdecken. Eine höhere Frequenz ist jedoch wünschenswert, weil sie quadratisch in die Empfindlichkeit der Waage einght. Üblicherweise haben die verwendeten QCMs eine Grundfrequenz von 10 MHz. Man kann zwar Grundfrequenzen dieser Bautypen von bis zu 50 MHz erreichen, aber da die Grundfrequenz umgekehrt proportional der Dicke der schwingenden Quarzscheibe ist, werden die Quarzscheiben mit steigender Grundfrequenz sehr schnell fragil. Aus diesem Grunde sind selbst schon Grundfrequenzen von 20 MHz nur noch unter großem Aufwand als QCM zu verwenden. Ein großer Teil der Bauteile zerbricht schon beim Beschichtungsverfahren oder beim späteren Einbau.

Eine weitere Methode, die Empfindlichkeit zu steigern, ist die Möglichkeit der Anregung eines Obertons. Der Vorteil ist, dass so stabilere Bauteile verwendet werden können, aber das Verfahren hat auch Nachteile. Der im Oberton angeregte Quarz verliert stark an Güte. Verwendet man statt der Dickenschwinger Bauteile, bei denen Oberflächenwellen angeregt werden, sind sehr leicht Frequenzen bis in den Gigahertzbereich zu erreichen. Der große Nachteil dieser Module ist aber ihre sehr hohe Temperaturempfindlichkeit und die ausgesprochen hohen Anforderungen an die Elektronik, die bei Hochfrequenztechnik notwendig wird.

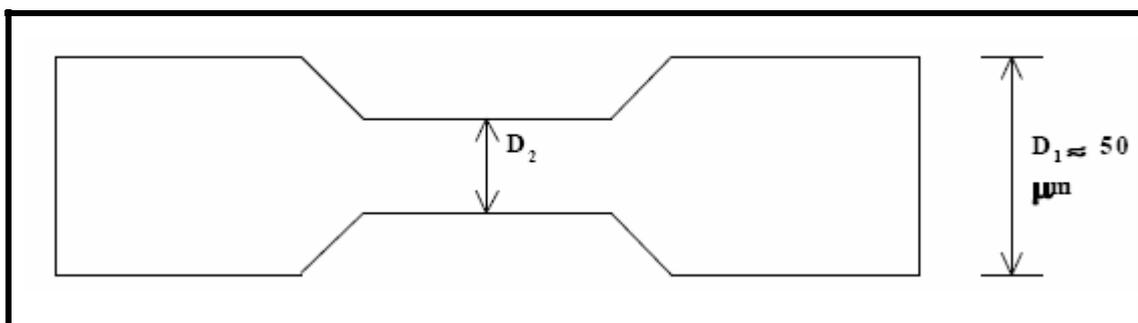


Abbildung 13: Querschnitt durch einen HFF-Quarz hergestellt mit der Inverted Mesa Technologie

Eine Kombination aus relativ hoher Grundfrequenz und einem einigermaßen unempfindlichen Temperaturgang bieten die so genannten HFF-Quarze ¹³. Diese neuartigen Schwingquarze wurden bisher vorwiegend in der Hochfrequenztechnik, jedoch kaum in der Sensorik eingesetzt [40]. Bei der Produktion der Quarzmodule wird ein Trick angewendet, um sehr dünne Quarze mit entsprechend hoher Grundfrequenz zu erzeugen - bei gleichzeitiger hinreichender mechanischer Belastbarkeit.

Dieser Trick besteht darin, dass ein normaler AT-Schnitt Quarz in der Mitte durch Ätzen gleichmäßig verdünnt wird. Um diesen Bereich herum verbleibt die Quarzscheibe ringförmig in der ursprünglichen Dicke. So wird der gesamte Quarz gegen mechanische Belastungen stabilisiert. Der dünnere Bereich wird mit dem Elektrodenmaterial belegt und kann mit Hilfe einer Oszillatorschaltung zum Schwingen angeregt werden. Da sich die erzeugte Welle nicht über den kontaktierten Bereich hinaus ausbreitet, entspricht die Frequenz der des dünnen Bereichs der Quarzscheibe. Dieses Herstellungsverfahren trägt den Namen „Inverted Mesa Technologie“. Auf diese Art und Weise können AT-Schnitt-Quarze von ca. 50 – 200 MHz Schwingfrequenz erzeugt werden.

Mit Hilfe der HFF-Quarze kann eine hohe Empfindlichkeit mit einer geringen Temperaturempfindlichkeit kombiniert werden. Der einzige Nachteil ist der höhere Preis dieser Quarze im Gegensatz zu den herkömmlichen Bauteilen. Die in dieser Arbeit verwendeten Quarze vom HFF-Typ besitzen eine Grundfrequenz von 51,84 MHz und

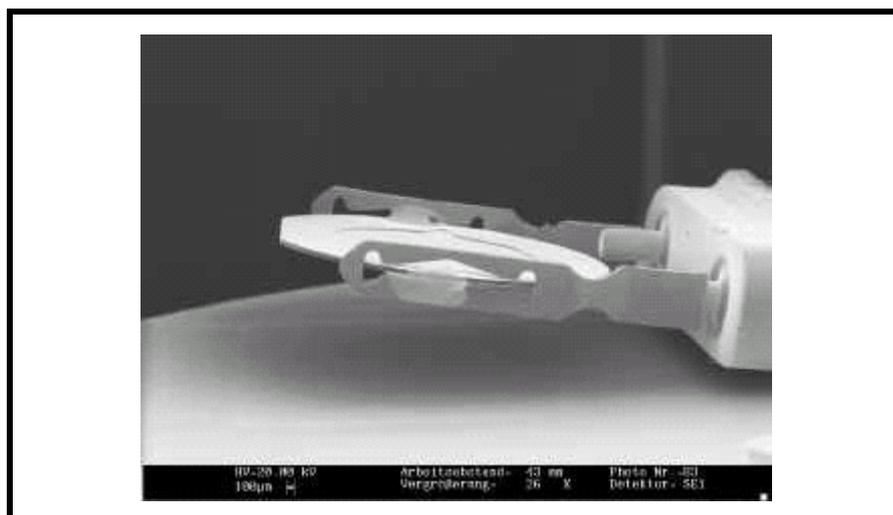


Abbildung 14: Seitenansicht auf einen HFF-Quarz [41]

¹³ High frequency fundamental = HFF

haben einen Halter vom Typ HC52. Sie wurden wie die 10,00 MHz-Quarze von der Firma Vectron International (KVG) in Neckarbischofsheim gefertigt und bezogen.

2.9. Schwingquarze als Mikrowaagen

Der Einfluss von Masseanlagerungen an Quarzsensoren wurde 1959 von Sauerbrey theoretisch beschrieben [42].

Ausgehend von der Resonanzbedingung, nach der die Schichtdicke der Quarzscheibe d_q gleich der halben Wellenlänge der akustischen Welle λ_q sein muss

$$d_q = \lambda_q/2 \quad \text{Formel 2-2}$$

und der Geschwindigkeit der Ausbreitung der Welle v_q , die sich aus dem Produkt der Wellenlänge λ_q und der Resonanzfrequenz f_q des Quarzes ergibt,

$$v_q = \lambda_q f_q \quad \text{Formel 2-3}$$

lässt sich für die Frequenz f_q die Abhängigkeit

$$f_q = \frac{v_q}{2d_q} = \frac{N}{d_q} \quad \text{Formel 2-4}$$

herleiten. N ist hierbei die Frequenzkonstante von Quarz mit einem Wert von $1,67 \cdot 10^5$ Hz·cm. Wird eine Fremdschicht auf den Quarz aufgebracht, kann sie unter gewissen Umständen als eine adäquate Quarzschicht behandelt werden. Das heißt, die viskoelastischen Eigenschaften der aufgetragenen Fremdschichten müssen denen des Quarzmaterials ähnlich sein.

Durch Aufbringen einer Fremdschicht auf den Quarzresonator (z. B. einer sensoraktiven Wertschicht) ändert sich dessen Dicke d_q und somit auch die Resonanzfrequenz f_q . Eine infinitesimal kleine Änderung der Dicke dd_q hat eine infinitesimal kleine Frequenzänderung df_q zur Folge:

$$df_q = -\frac{f_q^2}{N} dd_q \quad \text{Formel 2-5}$$

Um das gemessene Sensorsignal, die Frequenzänderung df , quantifizieren zu können, muss der Bezug zwischen Masse m und Schichtdicke d hergestellt werden:

$$m = \rho_q \cdot F \cdot d_q \quad \text{Formel 2-6}$$

$$\rho_q = 2,648 \text{ g/cm}^3 - \text{Dichte} \quad F = \text{Elektrodenfläche}$$

Diese Formel wird differenziert, nach dd aufgelöst und eingesetzt. Man erhält die so genannte Sauerbrey-Gleichung, mit der aus den Frequenzänderungen der Schwingquarze die Massen der adsorbierten Stoffe berechnet werden können:

$$\Delta f_q = -\frac{f_q^2}{N \cdot \rho_q \cdot F} \cdot \Delta m \quad \text{Formel 2-7}$$

Diese Beziehung gilt nicht nur für die auf den Quarz aufgebrachte Sensorschicht, sondern auch für die adsorbierten Analytmoleküle.

Voraussetzung für die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung ist, dass die Sensorschicht auf der schwingenden Oberfläche gleichmäßig aufgetragen ist und die gleichen viskoelastischen Eigenschaften wie das Quarzsubstrat hat, so dass die Schwingung nicht gedämpft wird. Eine weitere Bedingung ist, dass die Frequenzverschiebungen maximal nur zwei Prozent der Resonanzfrequenz beträgt. Bei einer QCM mit 10 MHz Grundfrequenz dürfen die Frequenzänderungen demnach höchstens 200 kHz betragen. Dieser Wert wird bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit durch eine Beschichtung von 10 kHz um das Zwanzigfache unterboten. Somit hat die Sauerbrey-Gleichung also volle Gültigkeit [58]. Die so genannten HFF-Quarze (siehe Kapitel 2.8) haben eine Grundfrequenz von 51,84 MHz. Zwei Prozent der Grundfrequenz ergibt bei ihnen eine theoretische maximale Beschichtung von 1,03 MHz bei der die Sauerbrey-Beziehung noch Gültigkeit hat. Dieser Quarztyp wird entsprechend 50 kHz beschichtet, ein Wert der weit unter dem Grenzwert von 1,03 MHz liegt.

Eine Massebeladung von 4,4 ng auf 1 cm² Elektrodenfläche eines AT-geschnittenen 10 MHz Schwingquarzes ruft eine Frequenzänderung von 1 Hz hervor. Bei einer Fläche von 0,785 cm² entspricht dieser Wert einer Masseempfindlichkeit von 3454 pg. Um die Schichtwägemempfindlichkeit weiter zu steigern, muss die Resonanzfrequenz, die quadratisch in die Sauerbrey-Gleichung eingeht, erhöht werden. Dies kann durch die Verwendung von HFF-Quarzen mit einer Grundfrequenz von 51,84 MHz erreicht werden.

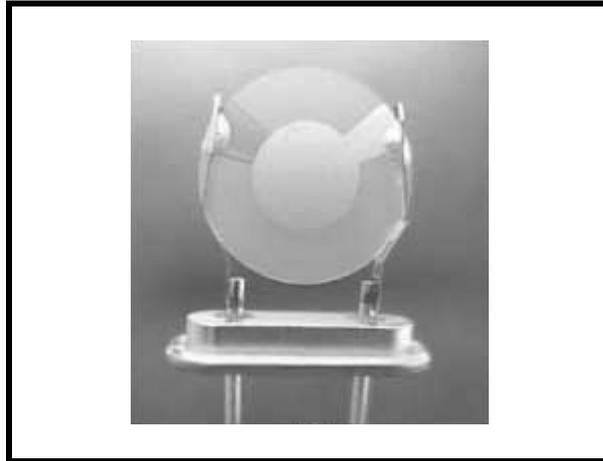


Abbildung 15: Vorderansicht auf einen Schwingquarz

Bei diesem Quarztyp entspricht eine Frequenzänderung von 1 Hz einer Masse von 0,16 ng pro 1 cm² Fläche. Bei einer tatsächlichen Fläche von 0,127 cm² ist die Masseempfindlichkeit hier 20 pg. Werden diese Werte auf die Wirtschichten umgerechnet, so sind die 10,00 MHz Quarze bei 10 kHz Beschichtung mit einer Masse von 34,54 µg und die 51,84 MHz Quarze bei 50 kHz Beschichtung mit 1,00 µg belegt.

2.10. Verschiedene Arten akustischer Wellen

Akustische Wellen können bezüglich sensorischer Anwendung in elastische Volumenwellen und oberflächengenerierte Wellen unterteilt werden [43]. Dieser Wellentyp kann wiederum in verschiedene Typen von Oberflächenwellen und Plattenmoden unterschieden werden. In Abbildung 16 sind die für die Sensorik relevanten Wellentypen aufgeführt.

2.10.1. Elastische Volumenwellen

Elastische Volumenwellen¹⁴ breiten sich im Volumen eines piezoelektrischen Kristalls aus und wechselwirken nur an den entgegengesetzten Oberflächen des Kristalls. Zu dieser Wellenform gehören Schwingquarzsensoren. Die Untergruppe der Torsionschwinger ist vor allem für die Viskositätsmessung bei niedrigen Frequenzen (<100 kHz) und hohen Arbeitsdrücken von Bedeutung. Die Gruppe der Scherschwinger umfasst alle sonstigen Schwingquarzsensoren höherer Frequenz. Alle in dieser Arbeit

¹⁴ engl.: bulk acoustic wave = BAW

verwendeten Schwingquarzsensoren zählen zur Gruppe der Dickenscherschwinger mit einem AT-Schnitt.

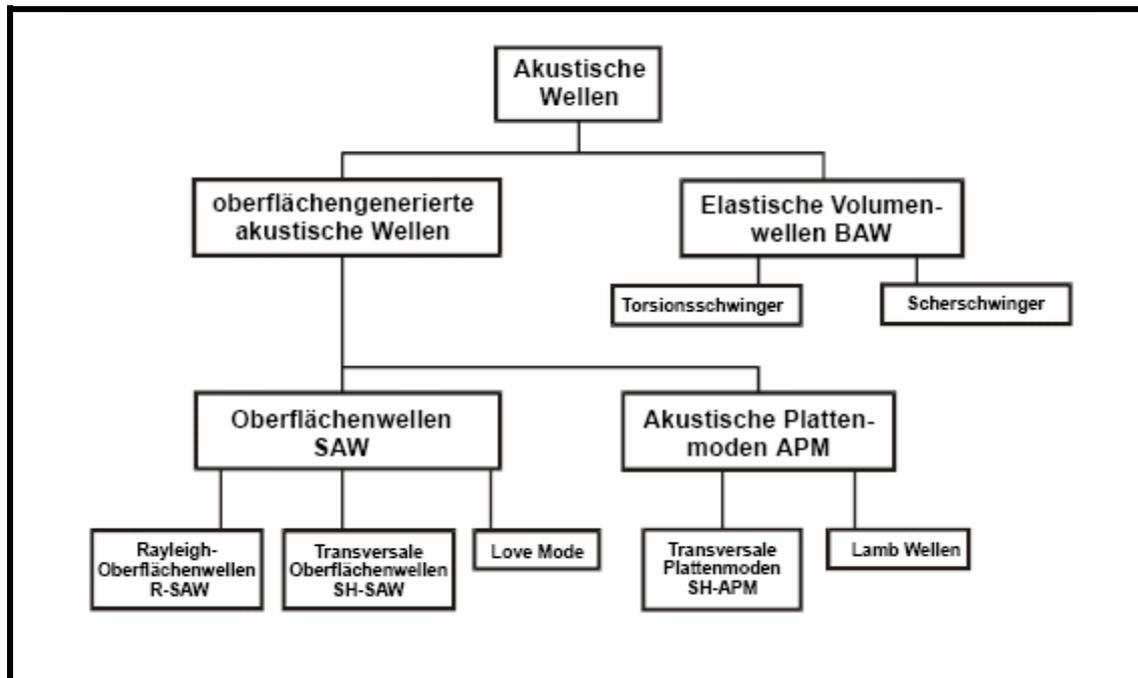


Abbildung 16: Arten akustischer Wellen mit Bedeutung für die Sensorik [44].

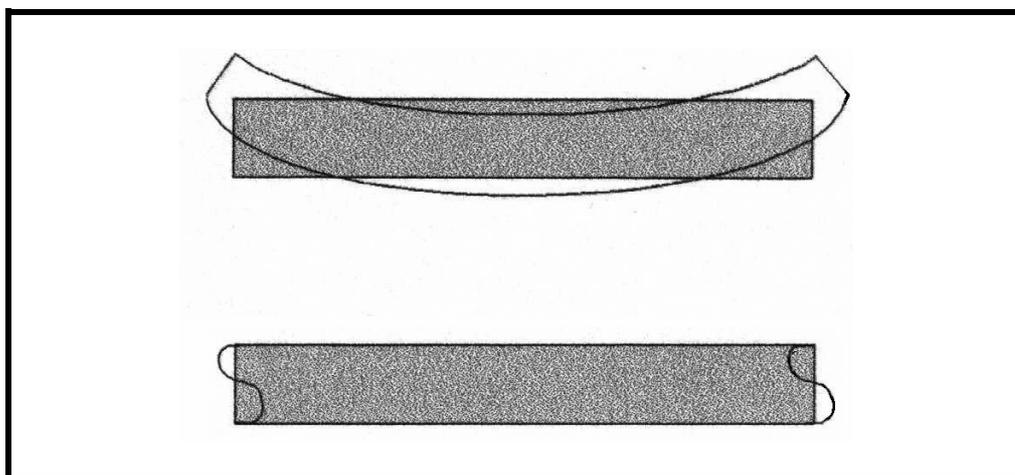


Abbildung 17: Torsionsschwinger (oben) und Dickenscherschwinger (unten)

2.10.2. Oberflächenwellen

Akustische Oberflächenwellen¹⁵ werden durch Interdigitaltransducer¹⁶ auf einer Seite eines piezoelektrischen Kristalls angeregt. Es handelt sich dabei um Schallwellen, die

¹⁵ engl.: surface acoustic wave = SAW

¹⁶ Interdigitaltransducer = IDT

sich an der Oberfläche eines Festkörpers ausbreiten. An dessen Oberfläche wirken kleinere Rückstellkräfte als im Inneren eines Kristalls. Hieraus resultiert eine kleinere Schallgeschwindigkeit. Als Folge davon bleibt die Welle an der Oberfläche gebunden und konvertiert nicht im Kristall zu einer Volumenwelle.

Als Substrate finden vor allem α -Quarz (SiO_2), Lithiumniobat (LiNbO_3) und Lithiumtantalat (Li-TaO_3) Verwendung. Je nach Ausbreitungsmedium und Richtung der mechanischen Auslenkungsrichtung werden verschiedene Arten akustischer Oberflächenwellen unterschieden. Dies sind die:

Rayleighwellen

Oberflächenwellen auf freien, rein elastischen isotropen Festkörpern wurden erstmals im Jahr 1885 von Lord Rayleigh beschrieben und werden daher Rayleigh-Wellen

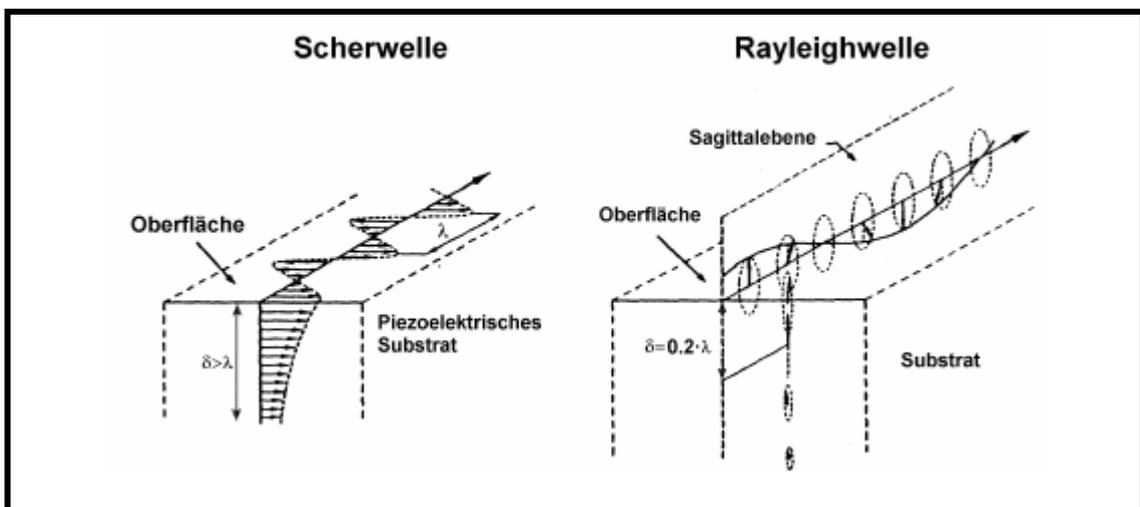


Abbildung 18: Akustische Oberflächenscherwelle mit Auslenkung parallel zur Oberfläche und Rayleighwelle mit Auslenkung normal zur Oberfläche [45]

genannt [46]. Dieser klassische Typ von Oberflächenwellen propagiert entlang der Sagittalebene, die durch den Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung und den Normalenvektor auf die Oberfläche aufgespannt wird (Abbildung 18). Dadurch ergibt sich bei Rayleighwellen eine Auslenkungskomponente senkrecht zur Oberfläche und Ausbreitungsrichtung.

Die Eindringtiefe der Welle in das Substrat beträgt nur etwa ein Fünftel der Wellenlänge. Da diese Welle auf sehr vielen Substraten angeregt werden kann, wird sie sehr häufig in der Hochfrequenzfiltertechnik und in der Gassensorik benutzt.

Transversale Oberflächenwellen

Transversale Oberflächenwellen besitzen eine Auslenkung senkrecht zur Laufrichtung und parallel zur Oberfläche (Abbildung 18). Es handelt sich also um horizontal polarisierte Scherwellen. Transversale Oberflächenschwellen existieren nur in piezoelektrischen Materialien [45] und können bei speziellen Schnitten in Lithiumniobat und Lithiumtantalat sowie in allen YZ-rotierten Quarzschnitten angeregt werden. Die Eindringtiefe in das piezoelektrische Substrat ist etwas größer als eine Wellenlänge.

Oberflächenschwellen existieren in YZ-rotiertem Quarz nur für einen Schnittwinkelbereich von ca. -48° bis -103° (Bleustein-Gulyaev-Welle [47]). Für alle anderen Schnitte wird die Oberflächenlokalisierung erst durch Beschichtungen erreicht.

Love-Wellen

Eine weitere horizontal polarisierte Wellenform ist die surface skimming bulk wave¹⁷, die unter einem kleinen Winkel ins Substrat abgestrahlt wird und vom Empfänger-IDT aufgenommen wird, bevor die Welle die Substratunterseite erreicht. Durch Beschichtung des Oberflächenwellenbauelements mit Metallen oder amorphem Siliziumdioxid kann die SSBW in eine geführte Oberflächenwelle konvertiert werden, die als „Love Mode“ bezeichnet wird. Voraussetzung dafür ist, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenschwelle in der Schicht kleiner ist als im Substrat. Love Mode Sensoren sind wegen ihrer guten Empfindlichkeit von Bedeutung für die Sensorik [48].

2.10.3. Plattenmoden

Im Spektrum der verschiedenen Moden, die ein IDT erzeugt, gibt es neben der reinen Oberflächenwelle und der SSBW auch Volumenmoden, die an der Substratunterseite reflektiert werden. Damit ist das ganze Substrat von der Resonanz erfasst, und sowohl die Bauelementoberseite als auch die Unterseite wird zu Schwingungen angeregt.

¹⁷ surface skimming bulk wave = SSBW

Horizontal polarisierte Plattenmoden¹⁸

Für die Flüssigkeitssensorik sind am besten die SH-APM nutzbar, bei denen die Auslenkung senkrecht zur Laufrichtung und parallel zur Oberfläche erfolgt [49]. Als Substrate eignen sich besonders Quarz (ST-Schnitt) und Lithiumniobat (ZX-Schnitt). Als Vorteil erweist sich hier die Möglichkeit, auf der den IDT-Transducern abgewandten Seite Flüssigkeitsmessungen durchzuführen ohne die Gefahr eines Kurzschlusses.

Lamb-Wellen

Wird die Substratdicke in Größen kleiner als die Wellenlänge verkleinert, dann resultieren aus den Plattenmoden die beiden Lamb-Moden, eine symmetrische Dicken-schwingung und eine antimetrische Biegeschwingung. Letztere wird oft auch als „flexural plate wave (FPW)“ bezeichnet und wegen ihrer guten Empfindlichkeit zur Mikrowägung in der flüssigen Phase eingesetzt [50]. Da in diesen dünnen Membranen die Wellengeschwindigkeit kleiner als die Kompressionswellengeschwindigkeit in Wasser ist, werden selbst bei Biegeschwingungen keine Kompressionsmoden in Wasser angeregt, und das Bauelement wird in Wasser nur gering gedämpft.

In der vorliegenden Arbeit wird in den Experimenten allerdings ausschließlich Sensorik in der Gasphase mit Dickenscherschwingern im AT-Schnitt bei einer Grundfrequenz von 10,00 und 51,84 MHz durchgeführt.

¹⁸ engl.: shear horizontal acoustic plate modes = SH-APM

3. Adsorptionsverhalten

3.1. Oberflächenadsorption

Man kann die Wechselwirkungen zwischen der sensoraktiven Schicht (Wirtsubstanz) und dem Analytmolekül (Gastsubstanz) in drei Klassen einteilen. Dies sind die Physisorption und die Chemisorption mit den Untergruppen der kovalenten Bindung und den komplexartigen Bindungen [51].

Die physikalische Adsorption oder auch Physisorption genannt hat Energiebeträgen von etwa 20 kJ/mol [52]. Dieser geringe Energiewert erlaubt sehr schnelle Adsorptions- und Desorptionsvorgänge. Solche Wechselwirkungen sind allerdings meistens sehr unselektiv und haben für sensorische Anwendungen nur beschränkten Nutzen.

Bei der Chemisorption adsorbiert ein so genanntes Wirtmolekül das Gastmolekül. Dies kann unter Ausbildung von kovalenten Bindungen mit Bindungsstärken von bis zu 300 kJ/mol geschehen. Diese Art der Wechselwirkung ist häufig sehr selektiv. Der große Nachteil ist allerdings die im Allgemeinen nicht oder nur unzureichend gegebene Reversibilität. Ohne das eine ausreichende Reversibilität gegeben ist, kann eine solche Art der Wechselwirkung jedoch keine Anwendung in der Sensorik finden, da so höchstens ein Einwegsensor gebaut werden kann.

Die zweite Möglichkeit der Chemisorption stellt die Untergruppe der komplexartigen Bindungen dar. In diese Gruppe fallen alle Arten der van der Waals Kräfte oder elektronische Wechselwirkungen wie π - π -Wechselwirkungen. Diese Untergruppe stellt eine energetische Zwischenstufe zwischen der ersten und der zweiten Gruppe dar. Die beobachteten Bindungsenergien liegen in dieser Gruppe im Bereich von 10-40 kJ/mol. Für sensorische Anwendungen spielen die Bindungsarten dieser Gruppe eine herausragende Rolle.

Um eine Adsorption allgemein zu beschreiben, wurden verschiedene Modelle entwickelt, die von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen. Ausgangspunkt ist das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes, bei dem die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich der Desorptionsgeschwindigkeit ist. Zu diesem Zeitpunkt findet keine beobachtbare Veränderung des Systems mehr statt.

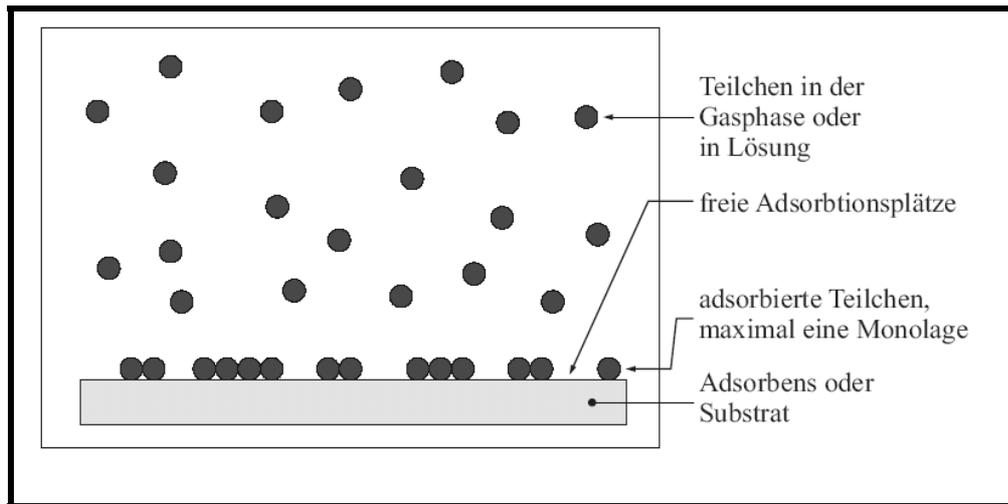


Abbildung 19: Langmuir-Modell

Eines der Modelle zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens einer Substanz an eine Oberfläche ist das Langmuir-Modell. Diese Beschreibung geht von einer maximal einlagigen Belegung einer Oberfläche aus [53]. Alle Adsorptionsplätze werden als äquivalent eingestuft, wodurch keine Abhängigkeit der Adsorptionswahrscheinlichkeit vom Belegungszustand des Nachbarplatzes vorliegt. Der Bedeckungsgrad wird also lediglich von der Temperatur und vom Partialdruck der Gaskomponente beeinflusst (siehe Abbildung 19). In der Sensorik wie auch in dieser Arbeit wird stets isotherm gearbeitet, es findet lediglich eine Variation des Gastpartialdruckes statt. So können Isothermen ermittelt werden, die die Druckabhängigkeit des Bedeckungsgrades beschreiben. Da der Bedeckungsgrad 100% wegen der dann kompletten Monolage nicht überschritten werden kann, strebt jede Langmuir-Isotherme gegen einen Grenzwert. Wechselwirkungen zwischen den Gastmolekülen werden vernachlässigt.

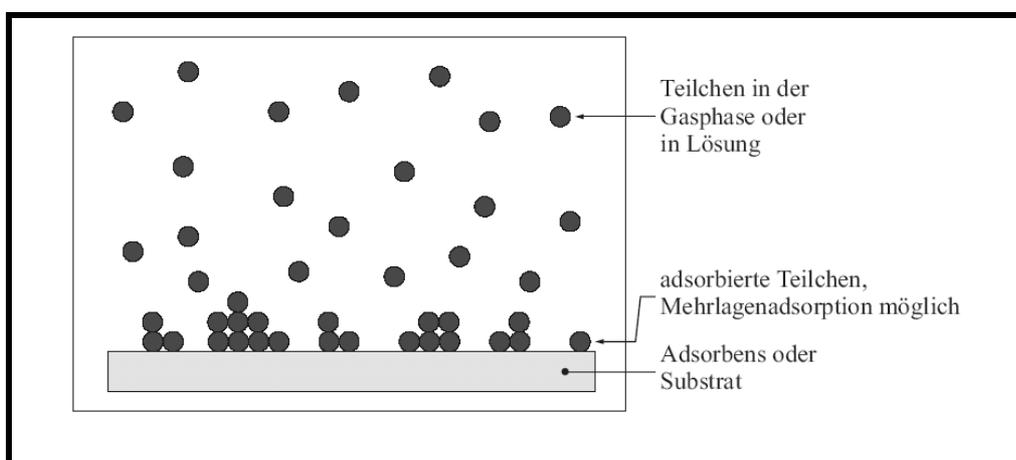


Abbildung 20: BET-Modell

Das BET - Adsorptionsmodell (von S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller) aus dem Jahre 1938 erweitert das Modell nach Langmuir [54]. Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Gasteilchen werden mit einbezogen, womit weitere Anlagerungen auf der Monoschicht erlaubt sind [52]. Da es also hierbei möglich ist, dass mehrere Lagen entstehen (siehe Abbildung 20), wird im Gegensatz zur Langmuir-Isotherme keine Sättigung erreicht. Bei kleinen Dampfdrücken des Adsorbens nähern sich BET- und Langmuir-Isotherme an. Es treten fast keine Abweichungen von der Monolage mehr auf. Wird der Gastpartialdruck bis an den Kondensationsbereich stark erhöht, ergeben sich jedoch beträchtliche Abweichungen. Bei sehr hohem Partialdruck erfolgt Kondensation, die man als Grenzfall betrachten kann. Wie auch im Fall der Langmuir- setzt auch die BET-Isotherme eine Energieäquivalenz der Adsorptionsplätze voraus.

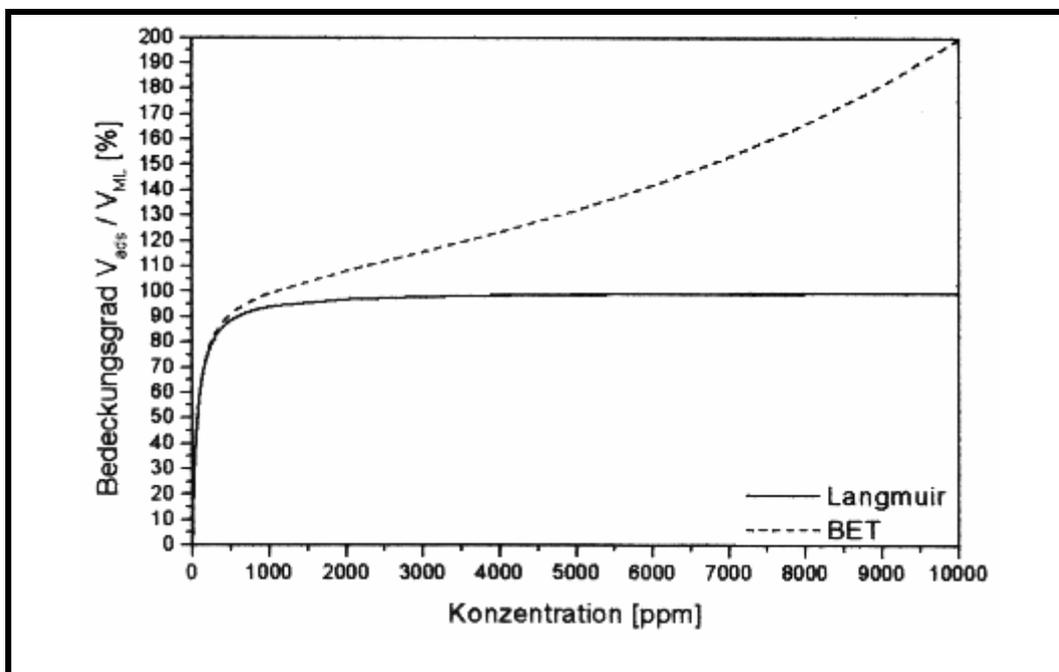


Abbildung 21: Isothermenverlauf nach Langmuir und BET [55]

Weitere Modelle, die das Adsorptionsverhalten von Gasen an Oberflächen beschreiben, sind z.B. die Temkin-Isotherme und die Freundlich-Isotherme. Diese Modelle setzen keine Energieäquivalenz der Adsorptionsplätze voraus. Die Adsorptionsenergie bzw. -enthalpie hängt vom Bedeckungsgrad und somit vom Druck ab. Bei der Temkin-Isotherme ist diese Adsorptionsenthalpie linear vom Druck abhängig. Im Gegensatz dazu ist dieser Zusammenhang für die Freundlich-Isotherme logarithmisch [52]. Diese Modelle sind alle für verschiedene Systeme und Druckbereiche unterschiedlich gut anzuwenden.

3.2. Volumenadsorption des Gastes in die tieferen Schichten

All diese Isothermen beschreiben sehr genau die Adsorptions-, Desorptions- und Kondensationsvorgänge auf der Oberfläche des Sensors. Diese Langmuir-Betrachtung z.B. reicht jedoch nur aus, wenn man mit Sensoren arbeitet, deren Beschichtung aus einer Monolage besteht. Dies ist in dieser Arbeit nicht der Fall.

Wird die QCM mit einer Schicht, die ein makroskopisches Volumen hat, beschichtet, darf die Diffusion der Gastmoleküle in das Innere des Festkörpers nicht vernachlässigt werden. Ein Kennzeichen für Volumenadsorption ergibt sich oft aus dem zeitlichen Verlauf der Wirt-Gast-Reaktion. Bei Exposition der Sensorschicht mit einer voreingestellten, definierten Konzentration des Analyten lagern sich die Gasmoleküle zunächst an die Oberfläche des Wirtes an. Es stellt sich jedoch, wie in den Adsorptionsmodellen beschrieben, schnell ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption ein. Durch Diffusion dringen Analytmoleküle in die Schicht ein und werden so dem Gleichgewicht an der Oberfläche entzogen. Es werden wieder Plätze auf der Oberfläche frei, und es können sich neue Gastmoleküle an die Oberfläche anlagern. Die adsorbierten Teilchen diffundieren zunächst in die zweitoberste Schicht der Wirtsubstanz und im weiteren Verlauf von dort aus immer tiefer ins Volumen. Die Geschwindigkeit, mit der Gastmoleküle durch die Oberfläche wandern, sinkt und erreicht einen Grenzwert, wenn das gesamte Wirtvolumen besetzt ist.

Bei Beendigung der Exposition desorbieren die Teilchen zunächst nur von den oberflächennahen Plätzen der sensoraktiven Schicht. Die Teilchen aus dem Volumen diffundieren langsam zurück an die Oberfläche und gehen von dort aus in die Gasphase über. Folglich sinkt die Geschwindigkeit, mit der Gastmoleküle von innen an die Oberfläche diffundieren, exponentiell solange ab, bis keine Moleküle mehr im Innern sind.

4. Beschichtungsmethoden

4.1. Beschichtungen

Die Beschichtung des Sensors stellt die Verbindung zwischen der Schwingquarzwaage (Transducer) und dem zu untersuchenden Probenraum mit den nachzuweisenden Substanzen dar. An sie müssen als Erkennungsebene besondere Anforderungen gestellt werden. Ihre Güte beeinflusst direkt die Qualität des Sensors und ist somit ein in keiner Weise zu vernachlässigender Faktor. Aus diesem Grunde muss die selektive Wirtsschicht, welche die Sensoroberfläche bedeckt, einigen Ansprüchen genügen. Mit Hilfe der Beschichtungsmethode muss eine homogene, starre und gleichmäßige Schicht erzeugt und die Menge an aufgetragener Wirtssubstanz quantitativ erfasst werden können. All diese Faktoren sind außerordentlich wichtig, da sie sowohl die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse als auch die Kinetik des Sensors beeinflussen. Es gibt mehrere Beschichtungsverfahren, die qualitativ verschiedenen Ansprüchen genügen.

4.2. Drop-Coating-Verfahren

Eine apparativ sehr einfache Methode, um einen Sensor mit einer Wirtsschicht zu beschichten, stellt das Drop-Coating-Verfahren dar. Hierbei wird die Wirtssubstanz in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer Pipette auf den Quarz getropft. Besonders geeignet sind hierfür Eppendorf-Mikropipetten, mit denen man Tropfen in 100 µl-Maßstab herstellen kann. Das Lösungsmittel verdunstet nach einem Zeitraum, und zurück bleibt die gelöste Substanz. Nach vollständiger Trocknung des Quarzes kann die auf diese Weise aufgebrachte Masse bestimmt werden. Das Beschichtungsverfahren erfordert nur einen sehr geringen Aufwand, hat aber auch einige Nachteile. So ist die reproduzierbare Erstellung von Sensoren mit dieser Methode kaum möglich. Die erzeugten Oberflächen sind meist rau und durch den Trocknungsprozess mit Furchen übersät. Auch werden häufig Lösungsmittelmoleküle mit in die Schichten eingebaut, und eine Online-Überwachung der Schichtdicke ist ebenfalls nicht möglich.

4.3. Spin-Coating-Verfahren

Die Nachteile beim Drop-Coating-Verfahren führten zu einer Weiterentwicklung dieser Beschichtungsmethode, dem Spin-Coating-Verfahren. Hier besteht die Anlage aus einem Fixierteller, der auf einem Elektromotor angebracht ist. Der Quarz ist in einer Vertiefung des Fixiertellers mit einer Halterung befestigt. Über einen großen Tropfen aus Lösungsmittel und gelöster Substanz wird das Beschichtungsmaterial auf den horizontal ausgerichteten Quarz gegeben. Nachdem der Elektromotor eingeschaltet wird, beschleunigt der Teller und mit ihm auch Quarz und der Tropfen auf bis zu 10.000 Umdrehungen pro Minute. Das Lösungsmittel verdampft, und die sensitive Schicht verteilt sich gleichmäßig auf dem Quarz. Die resultierenden Schichten sind deutlich homogener als die mit Hilfe des Drop-Coating-Verfahrens erzeugten. Ein Nachteil ist, dass die Oberfläche von konzentrischen Wellen, bedingt durch die Beschleunigungskräfte bei der Drehung, durchzogen und keine Online-Kontrolle der Schichtdicke möglich ist.

4.4. Airbrush-Verfahren

Dieses Verfahren ist aus der Lackiererei bekannt und wurde zur Beschichtung von Quarzsensoren adaptiert. Die Lösung einer Wirtsubstanz wird an der Düse einer Druckluft-Pistole in feine Tröpfchen zerstäubt, wobei das Lösungsmittel sehr schnell verdampft. Auf diese Art und Weise werden sehr homogene Oberflächen erhalten. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der relativ hohe Materialverlust, der besonders dann zum Tragen kommt, wenn die sensoraktive Substanz nicht käuflich zu erwerben ist, sondern nur durch sehr aufwändige Syntheserouten erhalten wird. Auch ist es problematisch, Beschichtungen mit toxischen oder karzinogenen Substraten zu erzeugen, weil diese durch den Sprühnebel in die Atemluft gelangen. Eine Online-Überwachung ist bei diesem Beschichtungsverfahren allerdings prinzipiell möglich.

4.5. Elektrospray-Verfahren

4.5.1. Beschichtung von Quarzmikrowaagen

Die in dieser Arbeit verwendeten Quarzmikrowaagen wurden alle unter Verwendung des Elektrospray-Verfahren¹⁹ beschichtet. Diese hydrodynamische Zerstäubungsmethode stammt ursprünglich aus dem Bereich der Massenspektrometrie. Sie findet dort immer dann Einsatz, wenn eine Quelle kontinuierlich Substrat/Lösungsmittel-Gemisch liefert und diese Mischung in ein Massenspektrometer²⁰ verbracht werden soll. Ein populäres Beispiel für eine solche Kombination ist die HPLC-MS²¹ bzw. die LC-MS²². Eine andere Anwendung stellt die so genannte elektrostatische Lackierung bei industriellen Fertigungen dar. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden sehr gleichmäßig verteilte Lackbeschichtungen z.B. aus Pulverlacken auf Werkstücke wie Karosserieteile oder Maschinenteile aufgebracht.

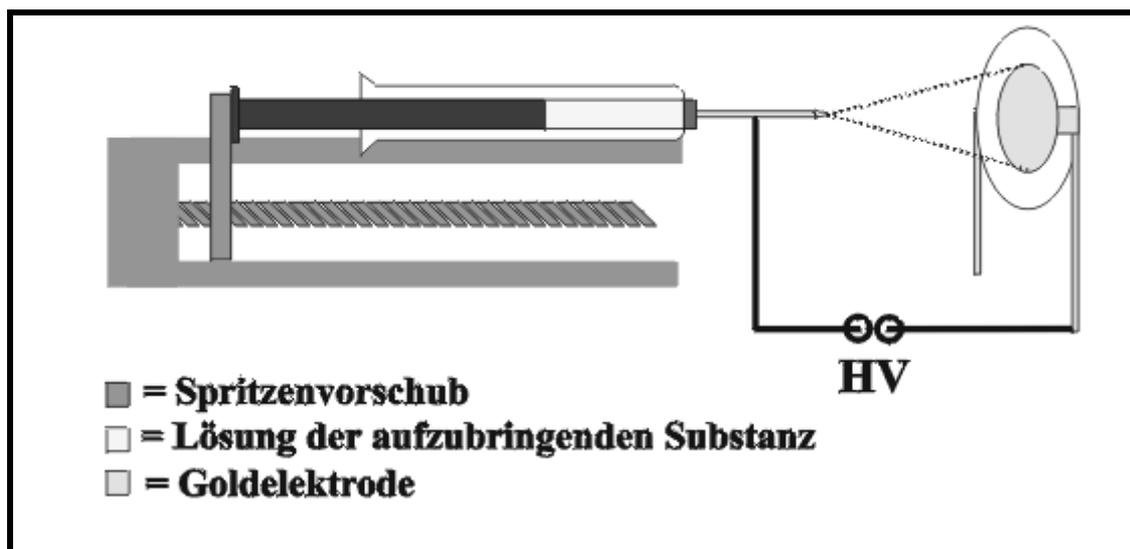


Abbildung 22: Aufbau der Elektrosprayvorrichtung [56]

Für den Einsatz in der massensensitiven Sensorik musste das Verfahren leicht modifiziert werden. Der Aufbau des Verfahrens ist in Abbildung 22 schematisch dargestellt. Die Wirtsubstanz wird in einem leicht flüchtigen, polaren Lösungsmittel gelöst. Zu

¹⁹ engl.: Electrospray ionisation = ESI

²⁰ Massenspektrometer = MS

²¹ engl.: High Performance Liquid Chromatography = HPLC

²² engl.: Liquid Chromatography = LC

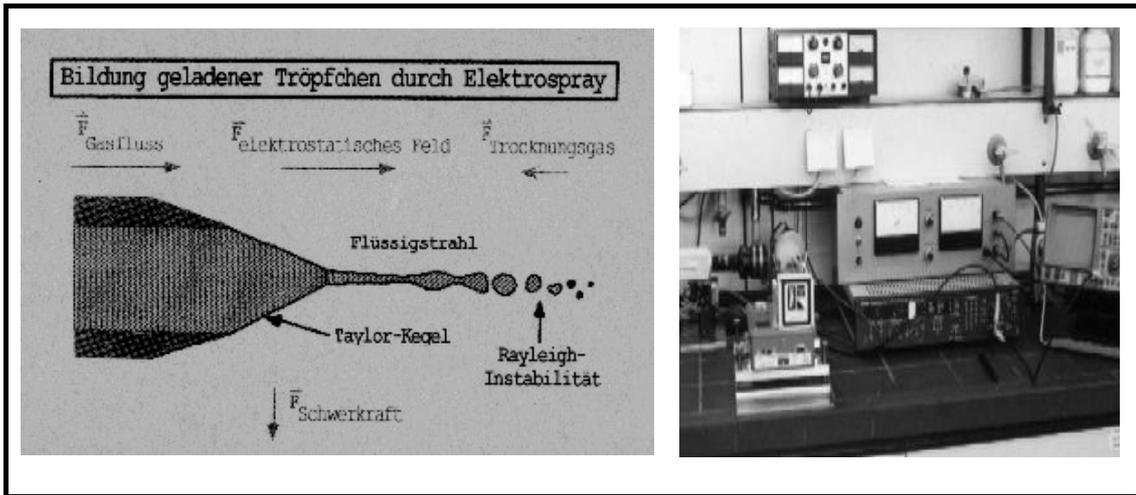


Abbildung 23: Taylor-Kegel (links) [57]; Bild der Elektrospryanlage (rechts) [58]

diesem Zweck hat sich eine Mischung aus Tetrahydrofuran und Methanol im Verhältnis 8:2 als besonders geeignet herausgestellt. Die Lösung wird in einer GC-Hamiltonspritze mit einem Fassungsvermögen von 100 μl aufgezogen und in einen Schrittmotor eingespannt. Zwischen der Haarkapillarkanüle, der Spritze (Pluspol) und dem Schwingquarz (Minuspol) wird ein Hochspannungsfeld von 3 – 6 kV angelegt.

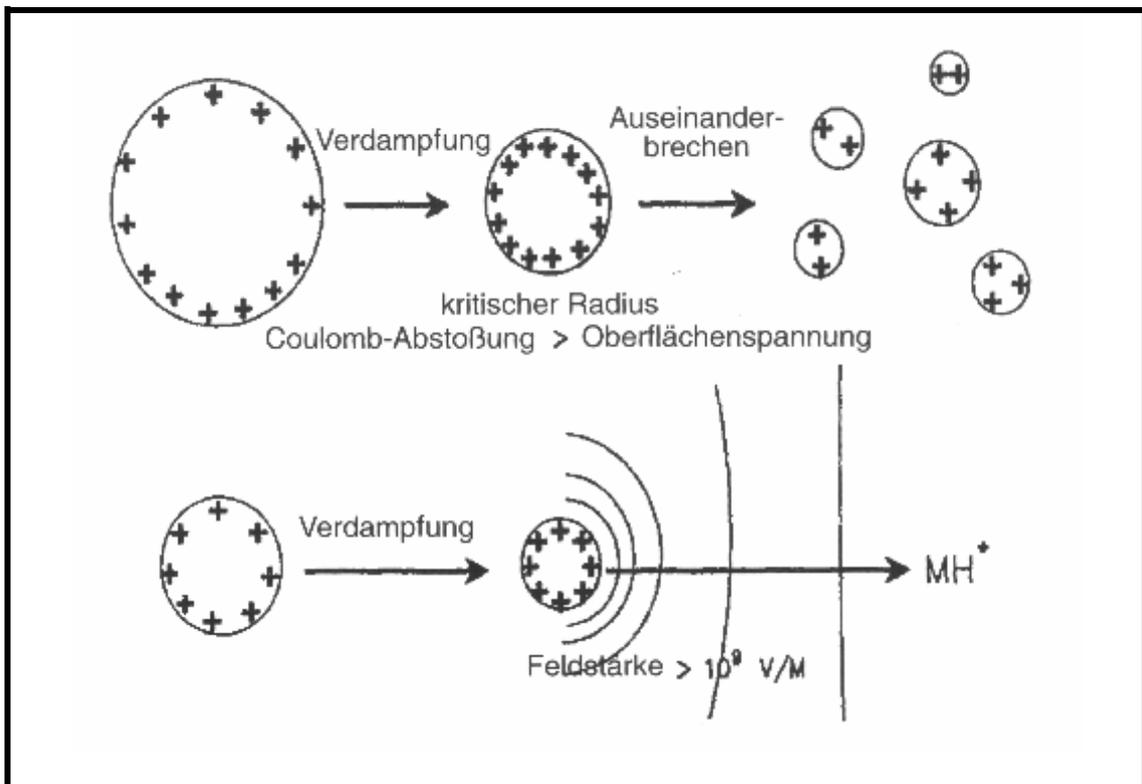


Abbildung 24: Mechanismus nach Doyle (oben) [59]; Ionen-Verdampfungsmodell nach Iribarne und Thomson (unten) [60]

Durch den Schneckenantrieb des Schrittmotors wird die Lösung ganz langsam aus der Spritze mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-5 ml pro Minute gedrückt und durch den Einfluss des Hochspannungsfeldes auf die Goldelektrode des Quarzes beschleunigt. Auf der Flugstrecke zwischen Nadelspitze und Elektrode verkleinert sich die Tropfengröße durch die Verdampfung des Lösungsmittels. Durch zusätzlich auftretende, sich wiederholende spontane Zerfälle, die so genannten Coulomb-Explosionen, wird er förmlich in Mikrotröpfchen zerrissen, so dass auf der Elektrodenoberfläche nur noch das reine Substrat angelangt. Dies ist die Beschreibung des Vorgangs nach Doyle. Nach dem Ionen-Verdampfungsmodell von Iribarne und Thomson werden die Substratteilchen bei hohen Feldstärken aus dem makroskopischen Lösungsmitteltropfen herausgerissen und zur Anode beschleunigt (siehe Abbildung 24). Bei diesem Vorgang scheidet sich die Beschichtung sehr gleichmäßig auf der Oberfläche ab.

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Airbrush-Verfahren ist der geringe Materialverlust. Eine Online-Überwachung ist bei diesem Beschichtungsverfahren durch eine geeignete Oszillatorschaltung ohne Probleme möglich und erlaubt es so, reproduzierbare Beschichtungen herzustellen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Selbstheilung der Beschichtung. Bei einem Beschichtungsvorgang können z.B. durch Tropfen Inhomogenitäten auf der Oberfläche auftreten. In diesem Fall erhöht sich das elektrische Feld an den dünner beschichtenden Bereichen durch die geringere Abschirmung. Die Folge ist, dass an dieser Stelle die Beschichtung verstärkt abgeschieden wird. Die in dieser Arbeit beschichteten Schwingquarze mit 10 MHz Grundfrequenz wurden alle mit einer Substanzmasse von 10 kHz Frequenzerniedrigung

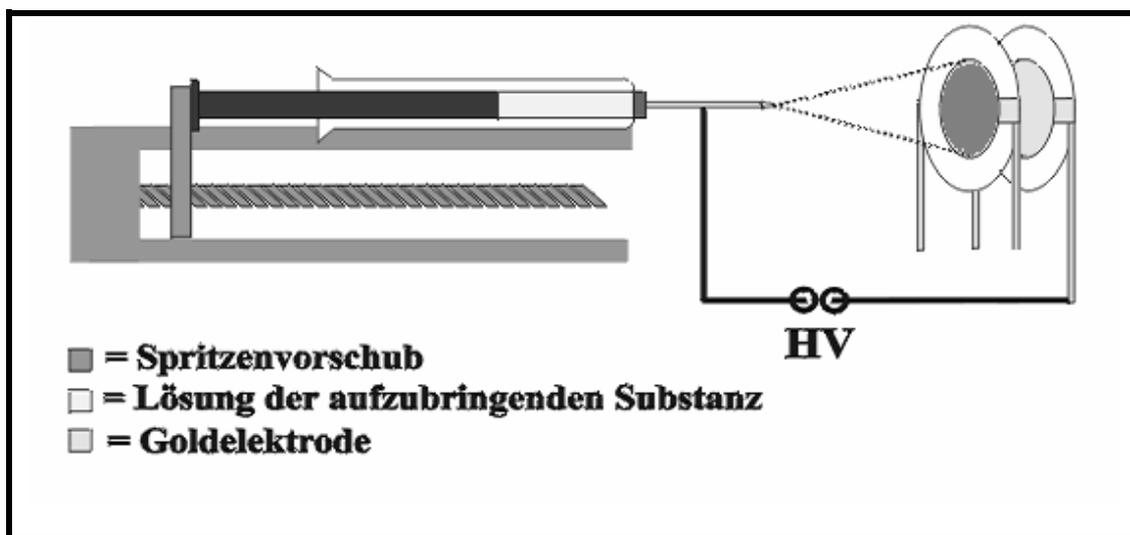


Abbildung 25: Beschichtung von HFF-Quarzen

beschichtet. Eine Variante dieses Anlagenaufbaus wird zur Beschichtung der 51,84 MHz Quarze verwendet. Da bei diesen höherfrequenten HFF-Quarzen die verwendete Oszillatorschaltung sehr empfindlich auf die angelegte Hochspannung reagiert, wird ein zweiter Quarz hinter den eigentlichen 51,84 MHz Quarz platziert. Während der vordere HFF-Quarz über eine Oszillatorschaltung zum Schwingen angeregt wird, dient der zweite Quarz lediglich als Gegenelektrode für die Hochspannung. Trotz der Abschirmung des Feldes durch den vorderen Quarz findet eine Beschichtung dieses Quarzes nach dem oben beschriebenen Prinzip statt.

4.5.2. Beschichtung von SPME-Nadeln

In dieser Arbeit kommt eine neue Methode zum Einsatz, die in Zukunft das Screening von neuen geeigneten Wirtsubstanzen für sensorische Zwecke vereinfachen soll. Dieses Verfahren ist eine Erweiterung der in der Analytik etablierten Festphasen-Mikroextraktion²³.

Das herkömmliche SPME-Verfahren ist eine sehr einfache und effiziente, lösungsmittelfreie Methode der Probenvorbereitung, die im Jahre 1989 von Pawliszyn eingeführt wurde [61,62]. Es wird häufig in verschiedenen Bereichen der analytischen Chemie verwendet, um Lebensmittel- und Umweltuntersuchungen durchführen zu können. SPME eignet sich ideal, um in Kombination mit einem Gaschromatographen und einem Massenspektrometer angewandt zu werden.

Normalerweise wird hierzu eine Glasfaser genutzt, die von außen mit einer stationären Phase beschichtet ist. Als solche Phasen werden häufig Polymere wie Polydimethylsiloxan²⁴, PDMS-divinylbenzene²⁵, Polyacrylat oder Carbowax verwendet [63].

In diesem Arbeitskreis wurde die Methodik erweitert, so dass der Anwender die Beschichtung der Faser selbständig ändern und erneuern kann. Sowohl anorganische wie auch organische Feststoffe bzw. Filme können zum Einsatz kommen. Hierdurch kann die Beschichtung der SPME-Nadel relativ einfach optimiert werden und auf die persönlichen Bedürfnisse des Anwenders angepasst werden.

²³ engl.: Solid Phase Microextraction = SPME

²⁴ Polydimethylsiloxan = PDMS

²⁵ PDMS-divinylbenzene = DVB

Dies wird erreicht, indem statt der üblichen Glasfaser eine elektrisch leitende Metallfaser verwendet wird. Die Beschichtungssubstanz wird in einem Lösungsmittel gelöst und wie beim vorher beschriebenen Verfahren in eine Hamiltonspritze gefüllt. Zwischen der Nadel der Hamiltonspritze und der zu beschichtenden Metallnadel wird eine Hochspannung angelegt. Die Metallnadel wird nach dem vorher beschriebenen Mechanismus beschichtet. Der Vorgang ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt.

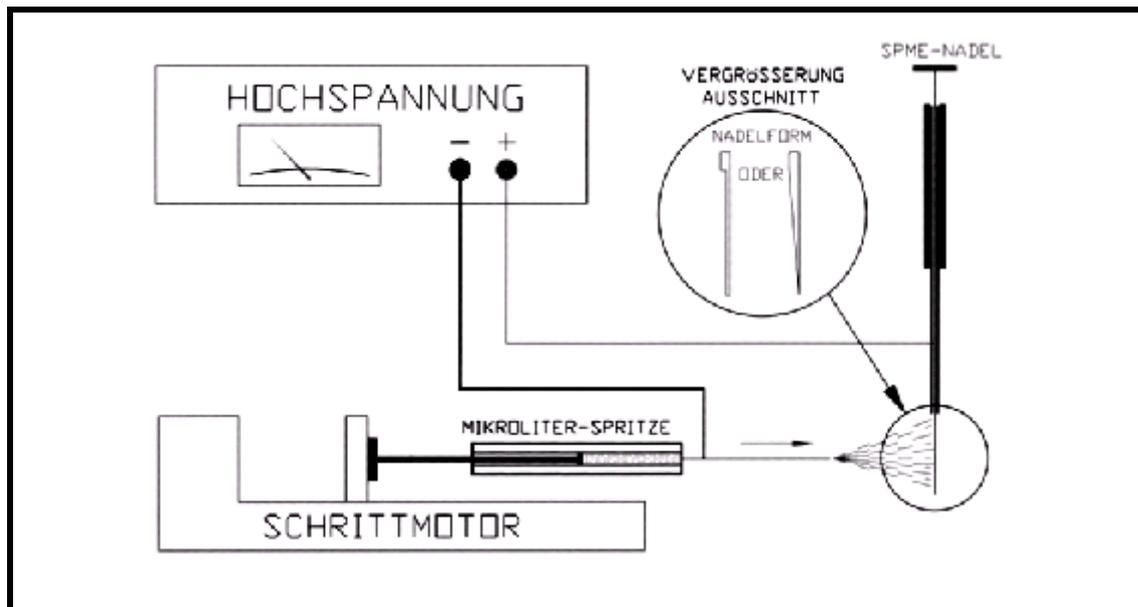


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Beschichtungsverfahrens für SPME-Nadeln [3]

Zur Überwachung des Prozesses wird die Nadel zwischen die Dioden einer Lichtschranke gebracht. Es resultiert eine Spannung, die durch die wachsende Beschichtung und der größer werdenden Silhouette der Nadel ansteigt. Da es eine direkte Abhängigkeit zwischen Spannung und Schichtdicke gibt, kann so eine reproduzierbare Schicht erzeugt werden. Zurzeit ist das Beschichtungsverfahren allerdings noch im Prototypenstadium, so dass auf weitere Messungen mit reproduzierbaren Beschichtungen verzichtet wurde. Der Messfehler ist zurzeit noch zu hoch. Eine Optimierung ist allerdings in naher Zukunft durch weitere Arbeiten zu erwarten [3].

Durch Anwendung dieses Verfahrens wird es möglich sein, potentielle Wirtsubstanzen schon vor dem Aufbringen auf eine QCM einem „schnellen“ Screening auszusetzen. Hierbei werden die beschichteten Nadeln einer Atmosphäre aus einzelnen potentiellen Analyten oder Analytgemischen ausgesetzt. Dann wird nach einer definierten

Adsorptionszeit mit Hilfe des Gaschromatographen die Affinität zwischen Wirt- und Gastmolekül bestimmt.

Eine Beispielmessung für eine solche beschichtete Nadel ist in der Abbildung unten dargestellt. Die Adsorptionszeit im Headspace über der Lösung beträgt drei Minuten bei 25 °C, und die Injektortemperatur ist 180 °C. Wie sehr deutlich zu sehen ist, können mit der Wirtsubstanz Calix7a die drei Analyten Limonen, Menthol und Carvon sauber getrennt werden. Der erste Peak stammt vom Chloroform. Dieses wurde als Lösungsmittel beim Beschichtungsvorgang der Nadel verwendet. Leider löst sich bei der Injektortemperatur auch die Wirtsubstanz teilweise von der Nadel ab. Durch sie resultiert das Signal 5. Wegen solcher Ablösungserscheinungen ist es sehr wichtig, dass in Zukunft gelingt, die Wirtsubstanz reproduzierbar auf die Nadel aufzubringen, da in dem Fall die Integrale der Signal in Beziehung zueinander gesetzt werden können.

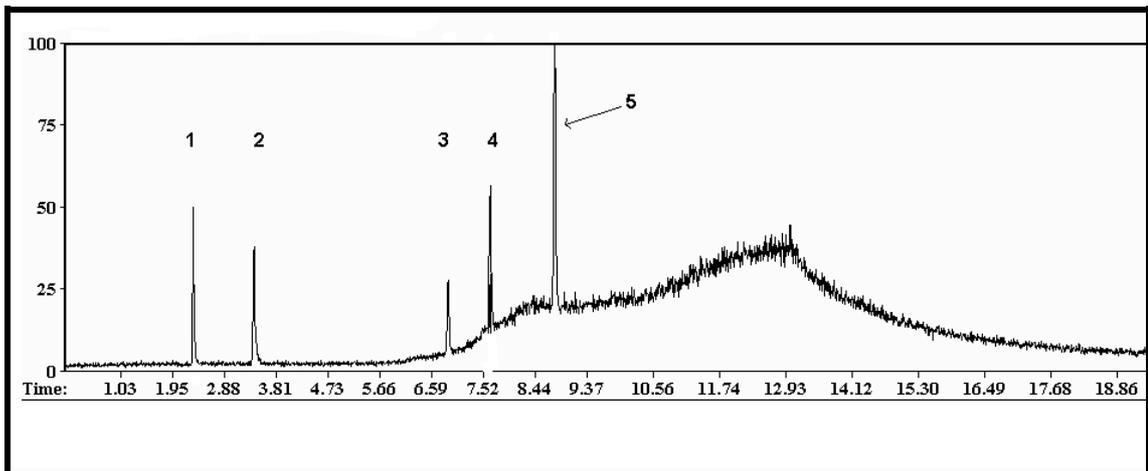


Abbildung 27: Chromatogramm der selbstbeschichteten SPME-Nadel mit Calix7a (5) und den Analyten Chloroform (1), Limonen (2), Menthol (3) und Carvon (4)

5. Messung der Wirt-/Gast-Einlagerung

5.1. Messung in der Gasphase

Die Adsorption des Analyten in der Sensorschicht ist der wichtigste Vorgang beim Nachweis von gasförmigen Substanzen wie z. B. Lösungsmitteldämpfen. Der freie Analyt und der in der Schicht adsorbierte Gast stehen in einem dynamischen Gleichgewicht. Analog dem Modell der Langmuirschen Adsorptions-Isothermen zeigt das Sensorsignal im Fall der QCM eine Frequenzerniedrigung, für niedrige Partialdrücke des nachzuweisenden Analyten einen nahezu linearen Anstieg (Abbildung 28).

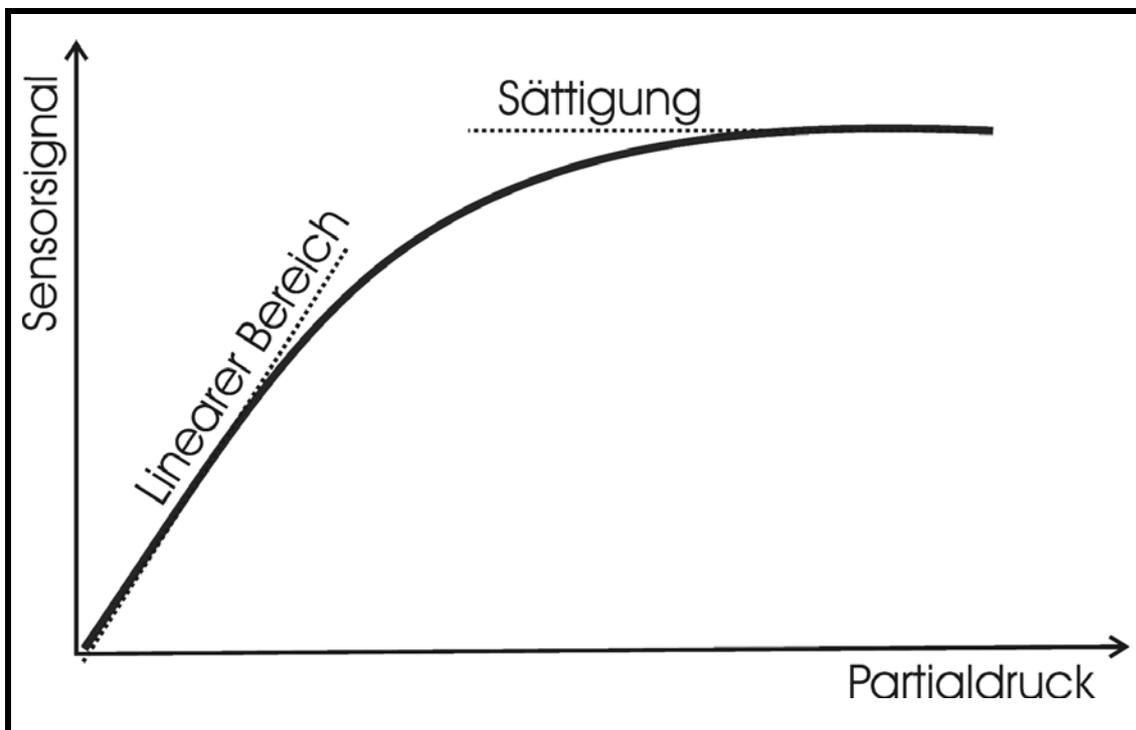


Abbildung 28: Sensorantwort in Abhängigkeit vom Partialdruck

Bei hohen Partialdrücken wird der Sensor gesättigt, das Sensorsignal erreicht einen Grenzwert. Ab welcher Höhe des Partialdruckes dies allerdings geschieht, ist stark abhängig vom Analytmolekül. Schwerflüchtige Flüssigkeiten oder auch Feststoffe neigen durch ihre Tendenz zur Kondensation sehr viel schneller zu einem Sättigungsverhalten, während sehr leichtflüchtige Substanzen diesen Effekt erst bei sehr viel höheren Partialdrücken ergeben.

Die Steigung des Graphen definiert die Empfindlichkeit des Sensors. Um eine optimale Sensorantwort zu erhalten, ist es wichtig, den Sensor im Bereich des linearen Anstiegs

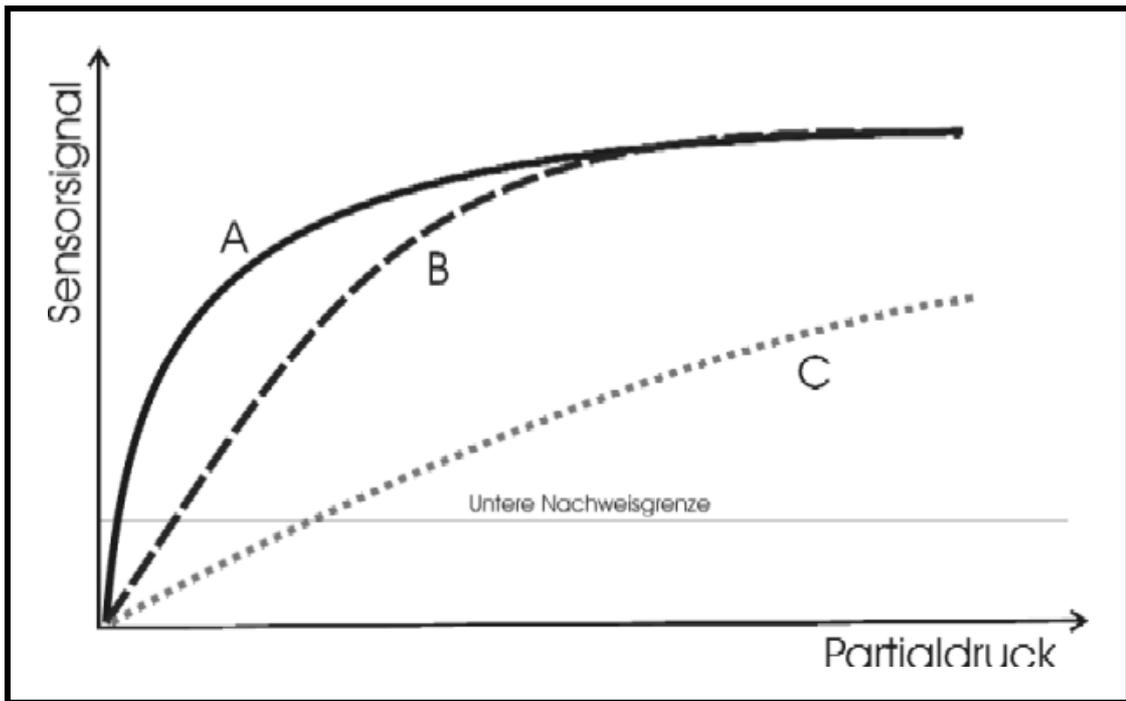


Abbildung 29: Mögliche Verläufe von Sensorkennlinien

zu betreiben [64]. Dabei arbeitet der Sensor umso empfindlicher, je höher die Steigung in diesem Bereich ist. Eine genauere Beschreibung der verschiedenen Adsorptionstheorien findet sich in Kapitel 3 „Adsorptionsverhalten“.

Je nach Messbereich sollte ein Sensor ganz unterschiedliche Sensorkennlinien aufweisen. In Abbildung 29 sind beispielhaft drei Möglichkeiten dargestellt. Die untere Nachweisgrenze im Diagramm stellt das kleinste Sensorsignal dar, das mit der Messanordnung aufgelöst werden kann.

Kennlinie A zeigt im Bereich sehr kleiner Konzentrationen eine sehr hohe Empfindlichkeit. Bei größeren Konzentrationen verlässt die Kennlinie sehr schnell den linearen Bereich und geht in die Sättigung über. Ein Sensor mit einer solchen Kennlinie eignet sich in besonderem Maße für Anwendungen der Spurenanalytik. Er hat zwar sehr hohe Empfindlichkeit mit einer sehr hohen Auflösung im unteren Konzentrationsbereich, ist aber für Anwendungen im höheren Konzentrationsbereich nicht geeignet.

Das gegenteilige Verhalten zeigt der Sensor C. Hier überdeckt der lineare Bereich einen sehr breiten Bereich. Die Empfindlichkeit ist jedoch viel kleiner, als beim Sensor A. Aus diesen Gründen eignet sich dieser Sensor für Anwendungen über einen sehr weiten Konzentrationsbereich hinweg. Die Nachteile sind die geringere Auflösung und bei kleinen Konzentrationen die Beschränkung durch die untere Nachweisgrenze, die aus

der Messanordnung resultiert. Der Sensor B ist ein Mittelding zwischen den vorher beschriebenen Fällen.

Bei der Entwicklung eines neuen Sensors muss deshalb von vorneherein klar sein, welchen Messbereich das System später abdecken soll. Als Folge kann es je nach Anwendung sinnvoll sein, vermeidlich „schlechtere“ Sensorbeschichtungen zu verwenden, wenn diese einen größeren Bereich sinnvoll abdecken.

5.2. Multikomponenten Gasmischanlage

Zur Eichung und Evaluierung neuer Sensoren ist eine Gasmischanlage erforderlich. Die gesamte Messanlage besteht aus drei Hauptkomponenten (A, B und C). Die zwei temperierten Messzellen (B) beinhalten bis zu 24 QCMs. Sie werden mit einer genau definierten Mischung von Stickstoff und dem gasförmigen Analyten durchspült. Die Analytkonzentration wird hierbei als Volumenkonzentration in Teilen von einer Millionen berechnet. Die hierzu benötigten Dampfdrücke sind aus der Literatur entnommen [65]. Jede Messzelle besteht aus einem ASIC-Oszillator und zwei Frequenzzählern der Firma HKR-Sensorsysteme GmbH in München.. Das Volumen jeder Messzelle beträgt ca. 74 mL.

In der Gasmischanlage (C) sind vier so genannte Mass-flow-controller²⁶ und ein System von Magnetventilen mit einer Gruppe von mit Analyt gefüllten Bubblerflaschen kombiniert. Der regelbare Gasfluss kann mit Hilfe der verwendeten MFCs in einem Bereich von 0,3 bis 200 mL/min frei eingestellt werden. Durch Kombination des durch die Bubblerflaschen geleiteten Stickstoffstromes mit einem Gasstrom aus reinem trockenem Stickstoff auf einen Gesamtfluss von 200 mL/min kann ein weiter Bereich von definierten Analytkonzentrationen erzeugt werden. Ein Personal Computer (A), der über eine serielle Schnittstelle mit der Messanlage verbunden ist, steuert sowohl die Einstellungen der MFCs und der Magnetventile und erfasst die Messdaten jeder einzelnen QCM. Die Messzellen werden während der Messung, falls nicht explizit anders angegeben, konstant bei 30 °C gehalten.

²⁶ engl.: mass-flow-controller = MFC

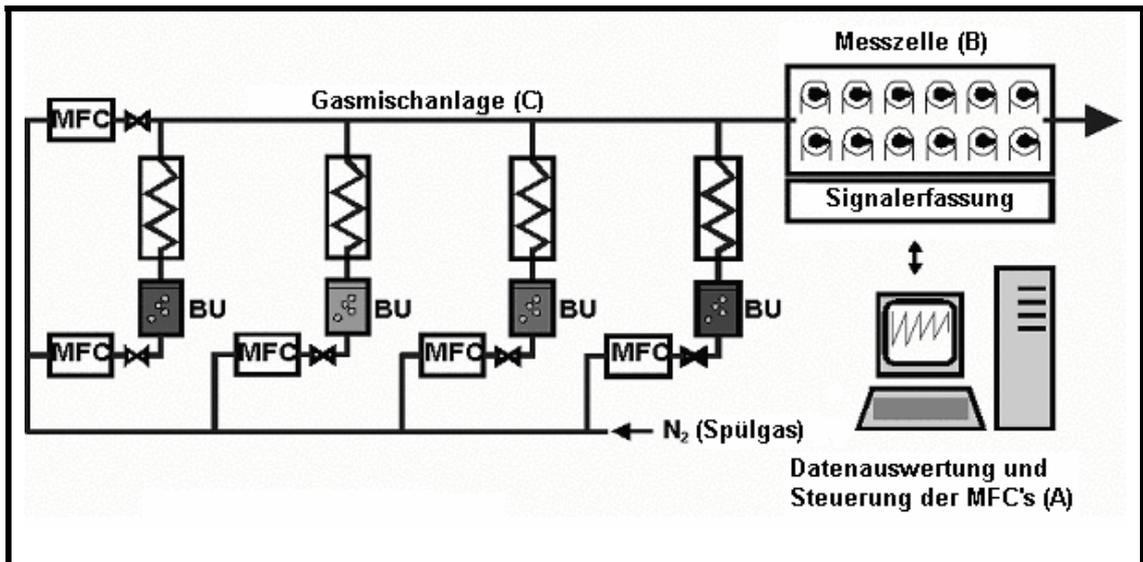


Abbildung 30: Experimenteller Aufbau der Gasmischanlage zur Messung mit QCMs

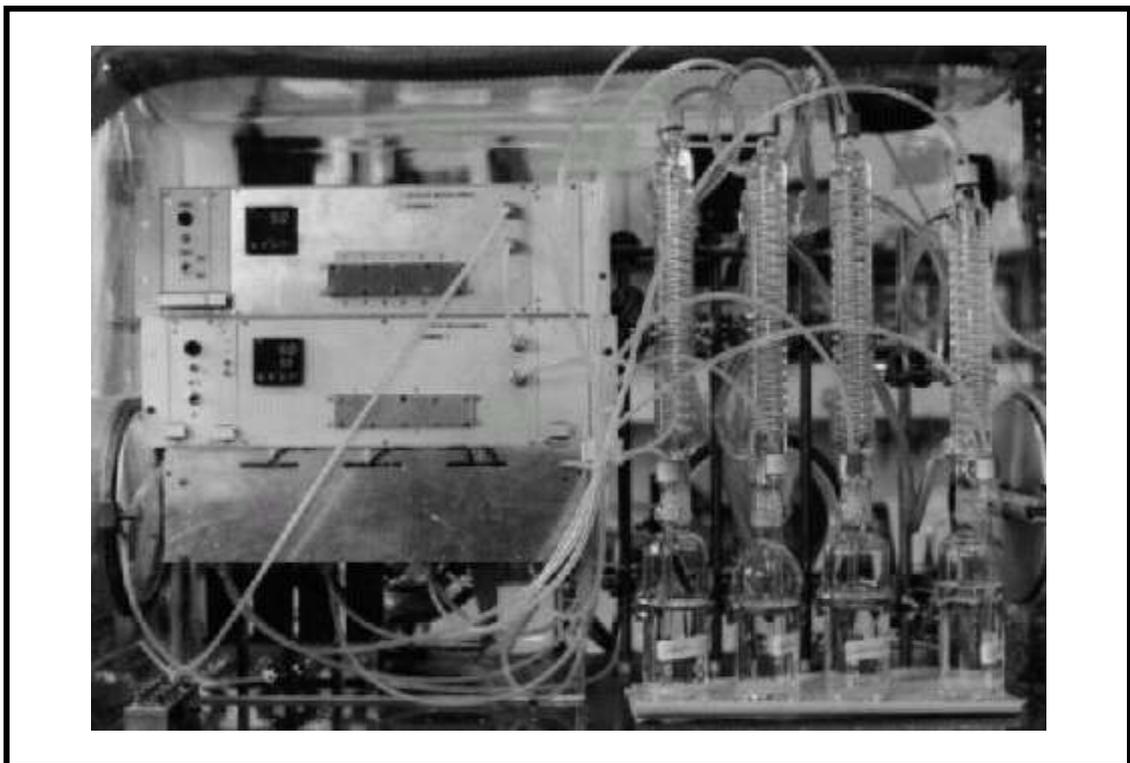


Abbildung 31: Photo der Gasmischanlage mit Anreicherungseinheit und Meßzellen

5.2.1. Untersuchte Analyten

In der Gasmisch-Anlage werden die potenziellen Sensorsubstanzen mit Hilfe der QCM daraufhin untersucht, ob sie generell gasförmige Gäste einlagern und wie selektiv sie hierbei sind. Zu diesem Zweck wurde eine Auswahl an aliphatischen Substanzen

zusammengestellt. Sie umfasst eine Anzahl an chemisch verschiedenen organischen Substanzen, die jeweils eine Stoffklasse repräsentieren (Ketone, Aldehyde, Alkohole, Säuren und Ester). In der Regel werden auch verschiedene Homologe einer Substanzklasse untersucht, so dass Rückschlüsse auf den Einfluss kleiner struktureller Unterschiede bei der Wirt-Gast-Wechselwirkung gezogen werden können.

Die Analytsubstanzen werden jeweils in verschiedenen Konzentrationen im Bereich von 25 - 5000 ppm gemessen, so dass eine Isotherme bestimmt werden kann. Welcher Bereich gewählt wird, liegt im Besonderen daran, welchen Dampfdruck der Analyt hat und welche Messbereiche durch diesem limitierenden Faktor mit der Gasmischanlage zu erreichen sind. Die Tabelle 1 zeigt die Art und den gemessenen Konzentrationsbereich der verschiedenen Analyten.

Analyt	Konzentrationsbereich [ppm]	Analyt	Konzentrationsbereich [ppm]
Methanol	500 – 5000	Ethylformiat	1000 – 2500
Ethanol	250 – 5000	Ethylacetat	500 – 2500
n-Propanol	100 – 5000	Ethylpropionat	250 – 2500
i-Propanol	250 – 5000	Ameisensäure	300 – 1000
Propanal	1300 – 2500	Essigsäure	100 – 1000
Propanon	1300 – 2500	Propionsäure	25 – 1000

Tabelle 1: Konzentrationsbereiche der untersuchten Analyten

Die jeweilige Beaufschlagungsphase, in der die Quarzmikrowaagen den eingestellten Konzentrationen der organischen Substanzen ausgesetzt werden, betragen zwischen 60 und 300 Minuten. Diese Zeiten werden sowohl der Konzentration als auch dem einzelnen Analyten angepasst und stellen Erfahrungswerte dar. Hierdurch wird sichergestellt, dass auch bei sehr langsam ablaufenden Einlagerungen das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird.

Die Desorptionsphasen, in denen die Messkammern mit reinem Stickstoff gespült werden, sind auf 300 Minuten festgelegt, um die Gastmoleküle vollständig aus der sensoraktiven Schicht zu verdrängen. Da es zwischen den einzelnen Konzentrationen keine solchen Desorptionsphasen gibt, wird als Frequenzverlauf eine treppenförmige Form erhalten (siehe Abbildung 32). Die einzelnen Konzentrationen werden addiert.

Der Vorteil dieser Methode ist eine enorme Zeitersparnis. Während bei der Additions-
methode eine Desorptionsphase von 300 Minuten ausreicht, braucht man im anderen
Fall bei beispielsweise vier gemessenen Konzentrationen insgesamt 1200 Minuten an
reiner Spülzeit.

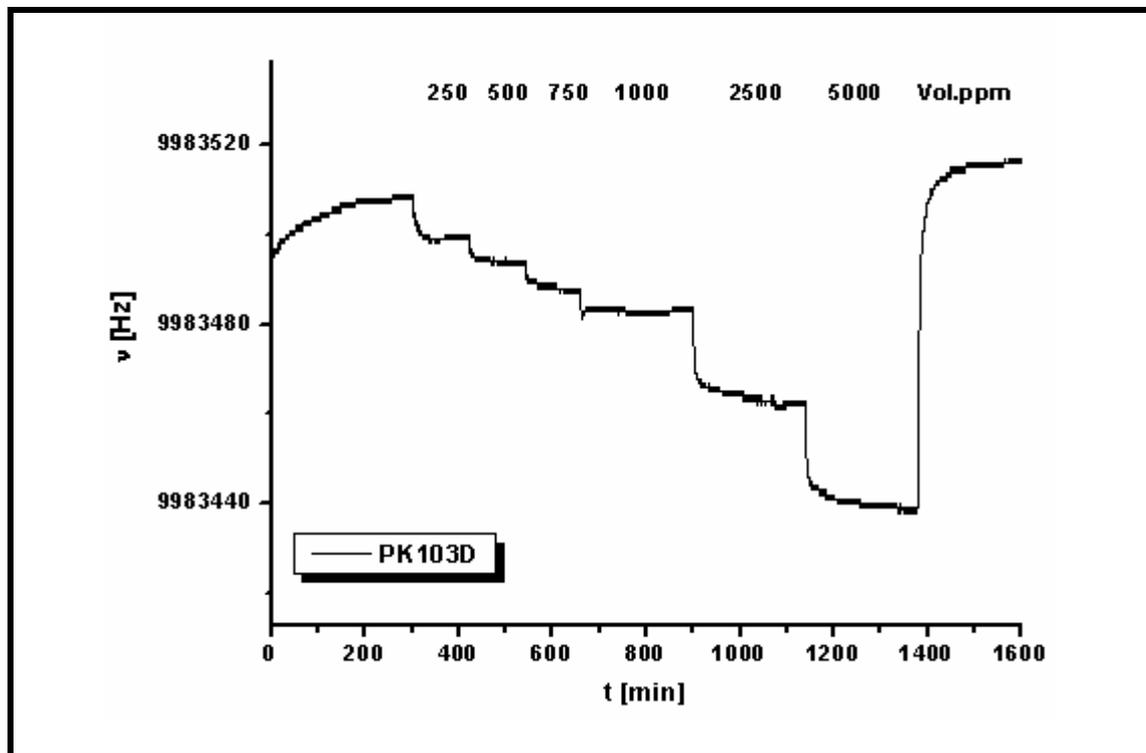


Abbildung 32: Frequenzänderung einer mit PK103D beschichteten QCM bei der
Exposition mit Ethanol in verschiedenen Konzentrationen

5.2.2. Isothermensteigung

Wegen den unterschiedlichen Dampfdrücke der einzelnen Wirtsubstanzen und den
apparativen Einschränkungen durch die Regelbereiche der MFCs ist es nicht immer
möglich, dieselbe Konzentration für alle gemessenen Analyten einzustellen. Sollen die
erhaltenen Ergebnisse einer Wirtsubstanzen mit verschiedenen Analytmolekülen unter-
einander verglichen werden, so kann die theoretische Empfindlichkeit mittels Bildung
des Quotienten aus Frequenzerniedrigung und Konzentration zu Hilfe genommen
werden.

Diese Methode birgt aber Risiken. Es wird stillschweigend vorausgesetzt, dass sich die
gewählte Konzentration im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme befindet. Dies
muss aber nicht der Fall sein (siehe Kapitel 3.1). In Abbildung 33 sind die Gefahren des
oben beschriebenen Verfahrens am Beispiel der beiden Kennlinien A und B aufgezeigt.

Die Konzentrationen 1, 2 und 3 geben jeweils mögliche Konzentrationen an, die bei einer Ein-Punkt-Konzentrationsmessung als Datengrundlage für die theoretische Empfindlichkeit dienen könnten.

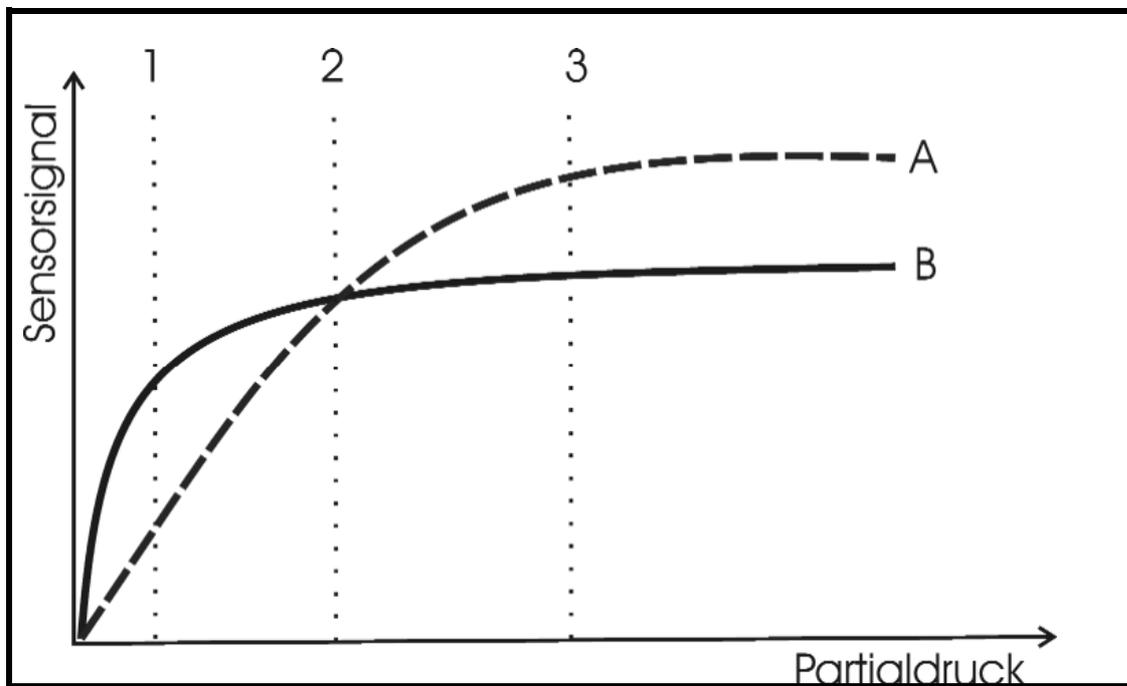


Abbildung 33: Vergleich zweier Kennlinien mittels Ein-Punkt-Bestimmung

Wird der Quotient aus Sensorsignal und der dem Partialdruck äquivalenten Konzentration gebildet, so ist das Ergebnis bei beiden Kennlinien für alle drei Fälle völlig unterschiedlich. Im Fall 1 ist Substanz B die mit der größten Empfindlichkeit. Im Fall 2 sind beide Substanzen äquivalent, und im Fall 3 kehrt sich das Ergebnis von Fall 1 um, A ist empfindlicher. Dieses Ergebnis ist natürlich nicht zufrieden stellend, deshalb sollte eine andere Bewertungsmethode angewandt werden.

Eine einfache Möglichkeit, die Fehler der Ein-Punkt-Methode zu verhindern, ist die Ausweitung der Messung auf verschiedene Konzentrationen über einen weiten Konzentrationsbereich hinweg. Auf diese Art und Weise kann der lineare Teil der Kennlinie leicht bestimmt werden. Da die Isothermensteigung leicht bis zum Ursprung interpoliert werden kann, hat man eine Größe zur Hand, die einen direkten Vergleich zweier unterschiedlicher Substanzen im linearen Bereich der Kennlinie zulässt, auch wenn aus apparativen Gründen die Einstellung einer gleichen Konzentration nicht oder nur schwer möglich ist.

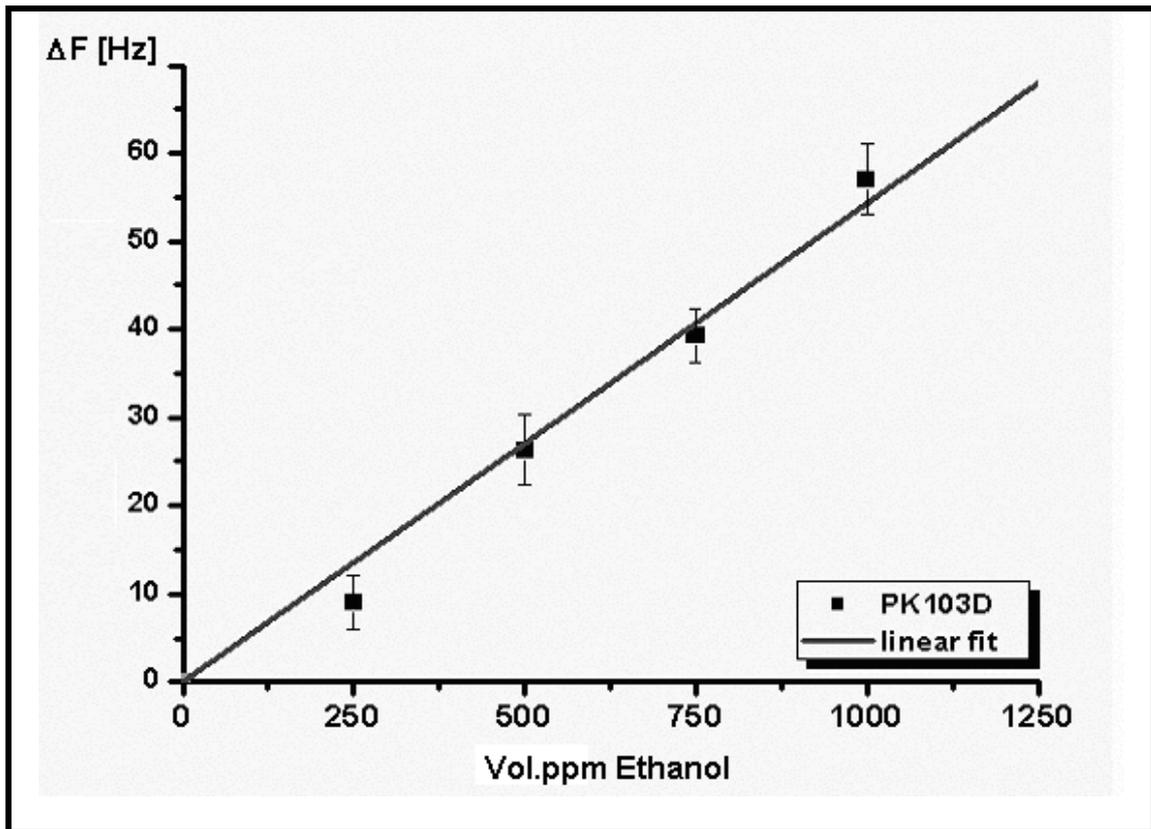


Abbildung 34: Linearer Teil der Sensorkennlinie des Rezeptors PK103D mit dem Analyten Ethanol bei 30 °C

Für die Entwicklung eines Sensors reicht diese Kenngröße aus. Soll jedoch eine Aussage über die Stärke der Wirt/Gast-Wechselwirkung getroffen werden, so muss auch der Effekt der unterschiedlichen Molmassen der Analytmoleküle berücksichtigt werden. Im Kapitel 2.9 wurde die Sauerbrey-Beziehung vorgestellt:

$$\Delta f_q = -\frac{f_q^2}{N \cdot \rho_q \cdot F} \cdot \Delta m \quad \text{Formel 2-7}$$

In Formel 2-7 besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Frequenzänderung und der Masseänderung durch das Anlagern der Analytmoleküle. Durch Einsetzen der Beziehung zwischen der Stoffmenge und der Masse in die Formel 2-7 und Division durch die Molmasse wird die stoffmengenbezogene Sauerbrey-Beziehung erhalten:

$$\Delta f_{q,molar} = -\frac{f_q^2}{N \cdot \rho_q \cdot F} \cdot \Delta n \quad \text{Formel 5-1}$$

Mit dieser einfachen Umformung wandelt sich die Frequenzerniedrigung in eine normierte Größe um. Ein direkter Vergleich zwischen den Resultaten einer Wirtsubstanz mit verschiedenen Analyten wird so möglich.

5.3. Messung mit HFF-Quarzen

Bei den Messungen, die mit den HFF-Quarzen durchgeführt wurden, kommt eine verkleinerte Messzelle zum Einsatz. Diese wurde entwickelt, um kompatibel zum kleineren Sockel der HFF-Quarze zu sein und gleichzeitig das Totvolumen in der Anlage auf ein Minimum zu reduzieren. Jede dieser kleinen Messzellen hat ein Fassungsvermögen von sechs QCMs. Oben und unten an der Messzelle wird jeweils eine Platine als Abdeckung angebracht. Jede dieser Platine hat Steckplätze für drei Schwingquarze. Durch eine kleine Versetzung der Platinen zueinander befinden sich die einzelnen QCMs platzsparend direkt nebeneinander im Gasstrom. Auf diese Weise kann das Totvolumen auf 12 mL reduziert werden. Da die Zwischenräume zwischen den beiden Platinen und dem Gehäuse durch Kunststoffdichtungen abgedichtet sind, ist es auch möglich, Vakuum anzulegen. Hierdurch können die QCM-Beschichtungen vor Beginn einer Messung in der Messzelle selber von Lösungsmittelrückständen oder Einlagerungen von Luftfeuchte befreit werden.

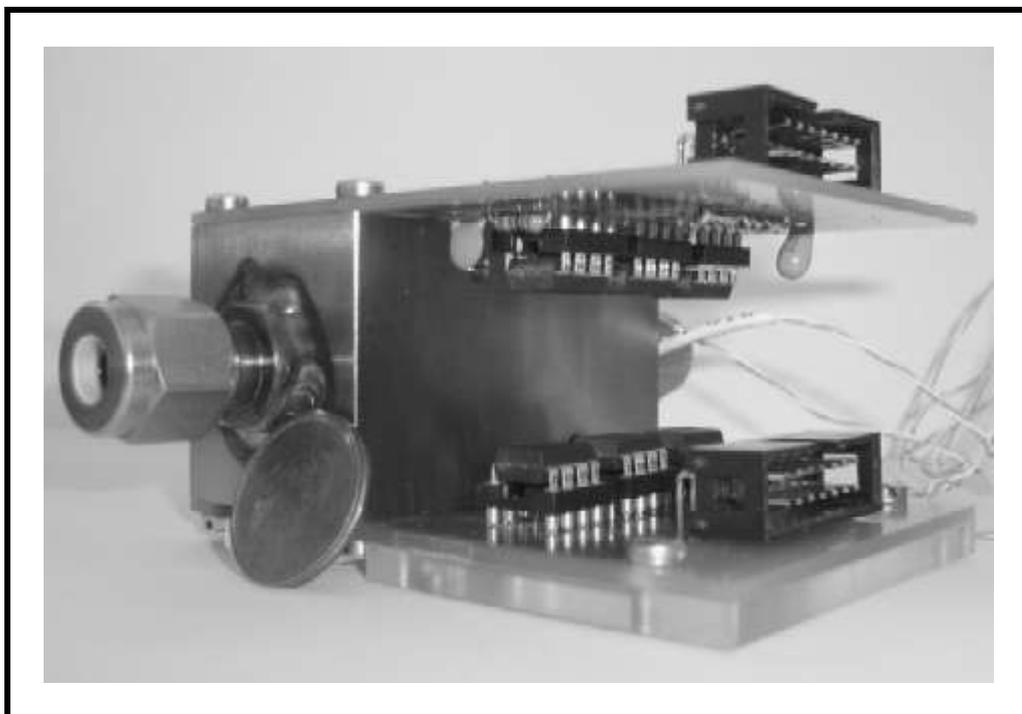


Abbildung 35: Bild der verkleinerten Messzelle für die HFF-Quarze

Die während der Messungen verwendeten HFF-Quarze haben eine Grundfrequenz von 51,84 MHz. In dieser Arbeit wird ihr Sensorverhalten mit dem der herkömmlichen 10 MHz-Quarze verglichen. In einem weitergehenden Schritt wird versucht, mit chiralen Wirtsubstanzen eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Enantiomeren desselben Analyten zu erreichen. Die genaue Beschreibung dieser Messungen folgt in späteren Kapiteln dieser Arbeit.

Ein Vergleich zwischen einer Standardmessung mit einem 10,00 MHz-Quarz und einer 10 kHz Schicht und einem 51,84 MHz-Quarz mit einer 50 kHz Beschichtung ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Der Erhöhungsfaktor des Signals beträgt etwa 700 %.

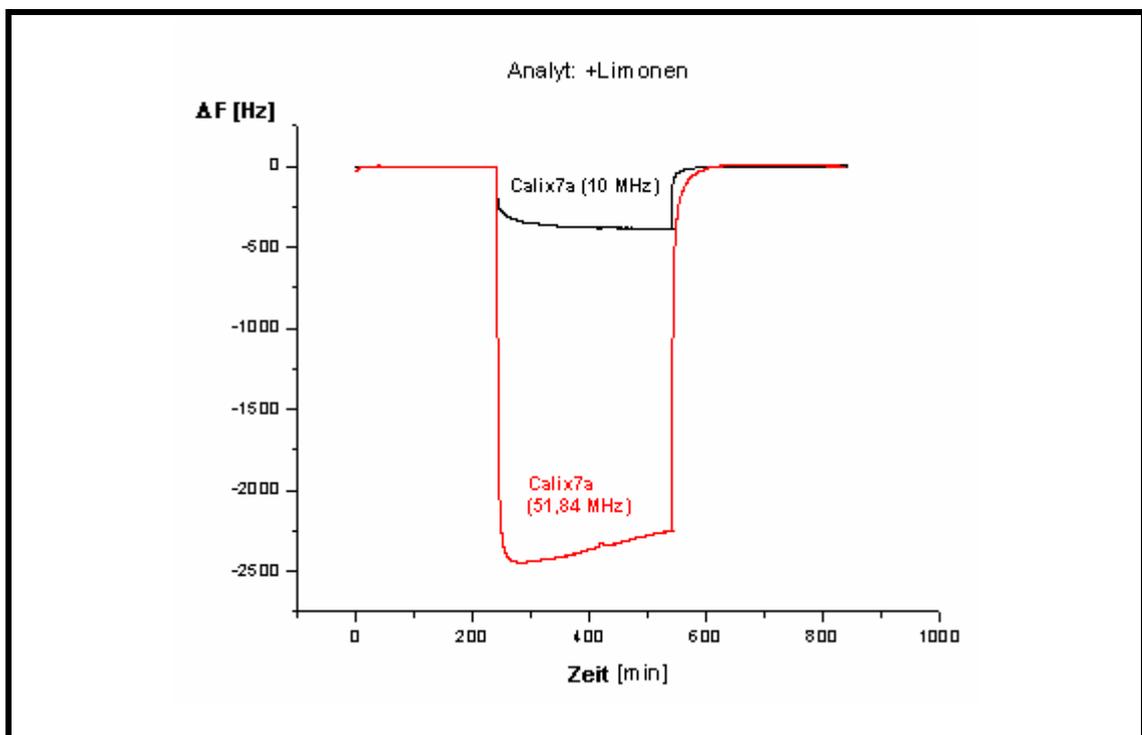


Abbildung 36: Vergleich der Messung mit einer 10,00 MHz QCM und einer HFF-QCM

6. Sensoraktive Substanzen

6.1. Supramolekulare Chemie

Die sensoraktive Schicht, die auf den Schwingquarz aufgebracht wird, stellt die Schnittstelle zwischen Analyt und Detektor dar. In ihr findet die Adsorption der Gastmoleküle statt [66].

Als Vorbild dient die als „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ bekannte biologische Wechselwirkung zwischen Enzym und Substrat. Ebenso spezifisch und effizient wie diese sollte auch die Bindung zwischen Rezeptor und Analyt erfolgen, damit der Sensor zuverlässig funktioniert [67].

Da Selektivität und Empfindlichkeit eng mit dem Material der verwendeten sensorisch aktiven Oberfläche auf der QCM zusammenhängen, sind schon Substanzen aus vielen verschiedenen Sparten der Chemie zum Einsatz gekommen. Bislang wurden sowohl Polymere²⁷ [68], organische Verbindungen wie Cyclodextrine [69], Cyclophane [70], Lactam-Makrozyklen und Rotaxane²⁸ [71] als auch Biomaterialien[72] auf ihre Eignung als sensorisch aktive Oberflächen untersucht. Dabei hat man festgestellt, dass Polymere wie z. B. PVC sehr unselektive Materialien sind.

Wesentlich höhere Selektivitäten als die Polymere zeigen jedoch die untersuchten supramolekularen Systeme. Aus diesem Grunde ist es von großem Interesse, weitere neue Substanzklassen zu ermitteln, damit die Selektivität ständig verbessert werden kann.

Eine wesentliche Grundlage für den Aufbau von solchen Struktur-/Funktionseinheiten ist die molekulare Erkennung. Als Pionier in der makromolekularen Chemie entwickelte Emil Fischer 1894 das Modell des Schlüssel-Schloss-Prinzips für die Reaktion eines Enzyms mit seinem Substrat [73]. Wenn die Bindungsstellen vom Enzym (Schloss) mit dem Substrat (Schlüssel) geometrisch übereinstimmen, d. h. die entsprechende Kompatibilität besitzen, kann sich selektiv der Enzym-Substrat-Komplex bilden. Die Anbindung ist reversibel unter Ausbildung nichtkovalenter Wechselwirkungen. Heut-

²⁷ griech.: poly = viel, meros = das Teil

²⁸ lat.: rota = das Rad, axis = die Achse

zutage weiß man, dass Reaktionen zwischen Rezeptor und Substrat auch bei nicht vollständiger geometrischer Übereinstimmung stattfinden können [74].

Für selektive Bindungen (molekulare Erkennung) sind vor allem die gerichteten Wechselwirkungen mit entsprechenden Affinitäten zwischen dem Rezeptor und Substrat entscheidend [75].

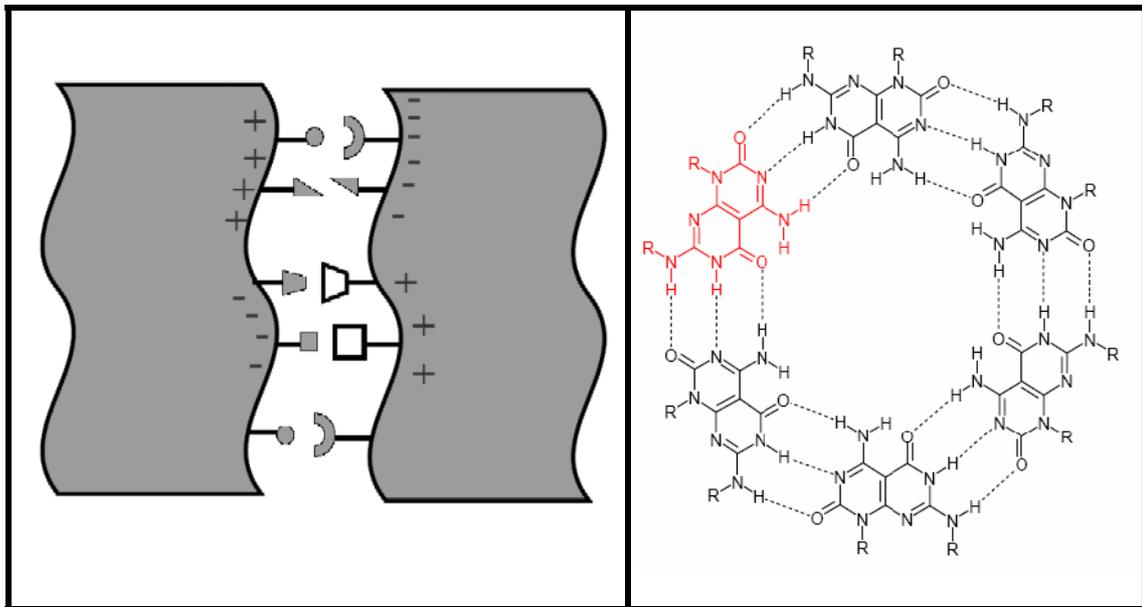


Abbildung 37: Das Schlüssel-Schloss-Prinzip

Art der Wechselwirkung	Bindungsstärke	Reichweite der Wechselwirkung
Kovalente Bindung	Sehr stark	komplex, relativ hohe Reichweite
Ionenbindung	Sehr stark	$1/r$, relativ hohe Reichweite
Ion - Dipol	Stark	$1/r^2$, kurze Reichweite
Dipol - Dipol	Mäßig stark	$1/r^3$, kurze Reichweite
Ion - induzierter Dipol	Schwach	$1/r^4$, sehr kurze Reichweite
Dipol - induzierter Dipol	Sehr schwach	$1/r^6$, äußerst kurze Reichweite

Tabelle 2: Typische intermolekulare Wechselwirkungen in organischen Wirt-Gast-Komplexen [76]

Mit Hilfe der molekularen Erkennung können auch größere Einheiten entstehen. Dieser Vorgang wird als „self-assembly“ [77] bzw. Selbstassoziation [78] bezeichnet und meint ein Zusammenlagern einzelner Komponenten durch nichtkovalente Wechsel-

wirkungen zu einer größeren Struktur oder Einheit. Eine hohe Anzahl resultierender schwacher und reversibler Bindungen stabilisieren in diesem Fall die Zielstruktur stärker als wenige starke, lokalisierte kovalente Bindungen. Weil die nichtkovalenten Wechselwirkungen im Vergleich zu kovalenten nur eine wesentlich schwächere Bindungsstärke besitzen, müssen in den gebildeten Strukturen möglichst große Übereinstimmungen zwischen den beiden Teilen herrschen. Nur so kann eine maximale Gesamtbindungsstärke als Summe vieler Teilanteile erreicht werden. Außerdem müssen die bindenden Wechselwirkungen den Entropieverlust, der durch die Organisation der supramolekularen Struktur entsteht, ausgleichen können. In Tabelle 2 sind Beispiele für solche Wechselwirkungen aufgeführt.

Die unteren vier Wechselwirkungstypen in Tabelle 2 fasst man im Allgemeinen unter dem Namen Van-der-Waals Kräfte zusammen. Im Folgenden wird kurz auf die unterschiedlichen, zusammengefassten Bindungstypen eingegangen. Die Wasserstoffbrückenbindung wird wegen ihrer sensorischen Wichtigkeit hinzugefügt, während die Ionen- und kovalente Bindung weggelassen werden, weil diese für sensorische Anwendungen mit der QCM nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die elektrostatische Wechselwirkungen, auch Keesom-Kräfte genannt, treten zwischen permanenten elektrischen Momenten, z.B. Dipol- oder Quadrupolmomenten auf. Die Stärke dieser Kräfte ist von der Orientierung der Momente zueinander abhängig [79].

Der zweite Wechselwirkungstyp ist die Induktionswechselwirkung (Debye-Kräfte). Sie entsteht bei der Induktion eines Dipolmoments durch das permanente elektrische Moment eines zweiten Moleküls. Die Stärke dieser Kräfte ist von der Polarisierbarkeit der Elektronenwolke des Moleküls abhängig [79].

Die Dispersionswechselwirkungen, auch London-Kräfte genannt, treten zwischen allen Atomen und Molekülen auf. Man kann sie als eine Korrelation von Fluktuationen in den induzierten Dipolen benachbarter Spezies begreifen. Ein Sonderfall dieser Wechselwirkungen sind π - π -Wechselwirkungen, die zwischen Aromaten auftreten können. Sie sind stärker als die London-Kräfte, da die Ladungen in konjugierten π -Systemen eine höhere Beweglichkeit besitzen [79].

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind wegen ihrer Wichtigkeit Thema vieler aktueller Publikationen. Sie entstehen in einfachsten Fall zwischen einem H-Atom, das in einem Molekül an ein stark elektronegatives Atom gebunden ist, und einem Atom mit

negativer Partialladung intermolekular oder auch intramolekular. Die resultierenden Wechselwirkungen sind relativ stark und üben einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Substanzen aus. Bekannte Beispiele hierfür sind die abnormal hohen Siedepunkte einiger einfacher Moleküle, z.B. H₂O, NH₃ und HF [79].

6.2. Wirtsubstanzen

Geeignet als Wirtsubstanzen sind alle Verbindungen, die bestimmte Analyte („Gäste“) reversibel adsorbieren können. Im Folgenden werden die untersuchten Verbindungsklassen beschrieben.

Damit eine Wirtsubstanzen für eine gassensorische Anwendung genutzt werden kann, müssen sie neben der oben beschriebenen Adsorption folgende Bedingungen erfüllen:

Feststoff: Die Verbindung muss, damit die Sauerbreybeziehung gilt, auf dem Quarz auch bei Bewegung und Schwingung der QCM verbleiben. Hierfür ist ein Feststoff nötig.

Nichtflüchtigkeit und chemische Stabilität bis zu 50°C. Da die Messungen mit der QCM bei 30 °C bis zu 50 °C durchgeführt wurden, muss die Schicht bis zu diesen Temperaturen stabil sein und darf nicht den Aggregatzustand ändern.

Damit die Substanzen bei Verwendung in Kombination mit der selbstbeschichtbaren SPME-Nadel reproduzierbare Ergebnisse liefern, muss eine Stabilität im beheizten Injektor bis zu 180 °C gewährleistet sein. Dies gilt jedoch nur, wenn dieselbe Beschichtung mehrmals Verwendung finden soll.

6.3. Diketopiperazinrezeptoren

6.3.1. Allgemeine Eigenschaften

Supramolekulare Wirtmoleküle haben typischerweise komplexe Strukturen, womit es nahezu unmöglich wird, das Einlagerungsverhalten vorrauszusagen. In dieser Arbeit werden die so genannten Diketopiperazinrezeptoren als eine neue Klasse von Wirtsubstanzen vorgestellt, die sich als selektive und empfindliche Beschichtungen für QCM-Gassensoren erwiesen haben.

Diese Rezeptoren (Abbildung 38) besitzen ein starres Grundgerüst, welches aus Hydroxyprolin synthetisiert wird. Angehängt an das Grundgerüst werden zwei

symmetrische peptische Seitenketten, die so genannten „Rezeptorarme“, die eine Bildung von nicht-kovalenten intermolekularen Wechselwirkungen zu den Gastmolekülen ermöglichen. Durch Verwendung von verschiedenen Aminosäuren im Rezeptorarm eröffnet sich eine sehr große strukturelle und funktionelle Diversität. Die Seitenarme können sowohl aus den natürlichen vorkommenden L-Aminosäuren als auch aus D-Aminosäuren mit oder auch ohne Schutzgruppen aufgebaut sein [80,81]. Diese Eigenschaften eröffnen ein großes Potential dieser Substanzklasse als Wirtmoleküle für die Detektierung und die Erkennung von VOCs²⁹.

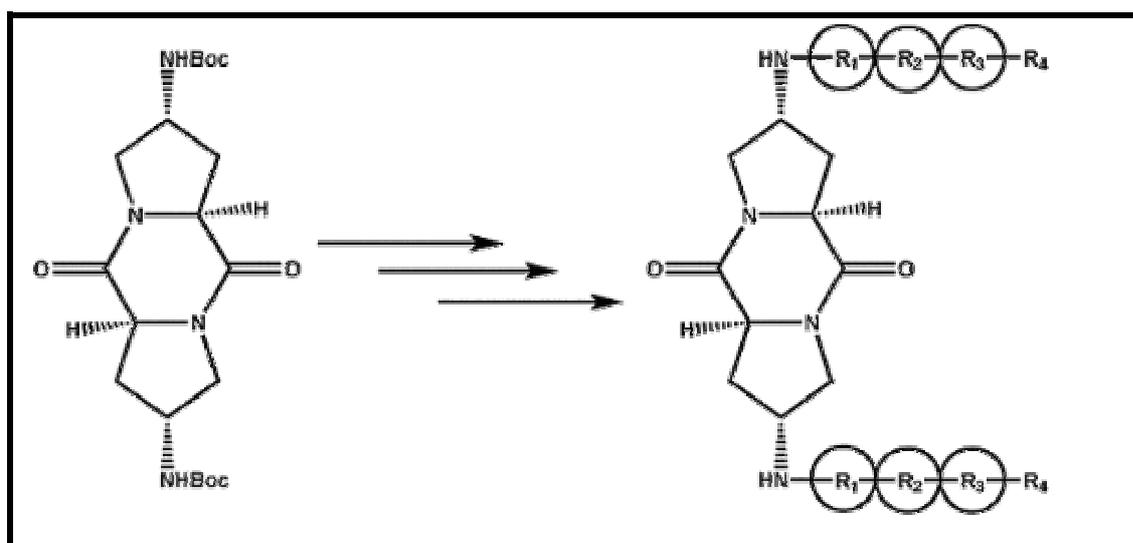


Abbildung 38: Grundgerüst (links) und Rezeptor mit Seitenarmen (rechts)

6.3.2. Synthese von Diketopiperazinderivaten

Die Synthese des Diketopiperazintemplates geht vom N-Boc-4-trans-azido-L-prolinester (1) aus, der durch eine S_N²-Reaktion aus dem käuflich zu erwerbenden N-Boc-4-cis-hydroxy-prolin-methylester mit Natriumazid erhalten wird [82].

Die erhaltene Menge von (1) teilt man in zwei gleiche Teile auf. Die erste Hälfte wird hydrolysiert und über den Reaktionsweg (a) in den Pentafluorphenylester (2) umgewandelt (Abbildung 39). Die zweite Hälfte wird über den Weg (b) als Salz der Trifluoressigsäure³⁰ (3) erhalten. Durch das Zusammenführen von (2) und (3) in Anwesenheit von Hünigbase (c) wird die Vorstufe zur Cyclisierung (4) generiert.

²⁹ engl. Volatile organic compounds = VOCs

³⁰ engl.: Trifluoroacticacid = TFA

Um den markierten Tyrosinrezeptor zu bilden, wird der markierte Aminosäurebaustein (8) mit (6) kombiniert. Hierzu werden zunächst die Boc³¹-Schutzgruppen von (6) abgespalten.

Das resultierende Diamin wird mit (8) verknüpft. Nach Abpalten der N-Boc-Schutzgruppe mit Salzsäure werden die weiteren Aminosäuren der Seitenarme durch Standardverknüpfungen mit N-Fmoc³²-geschützten Aminosäuren angefügt [81].

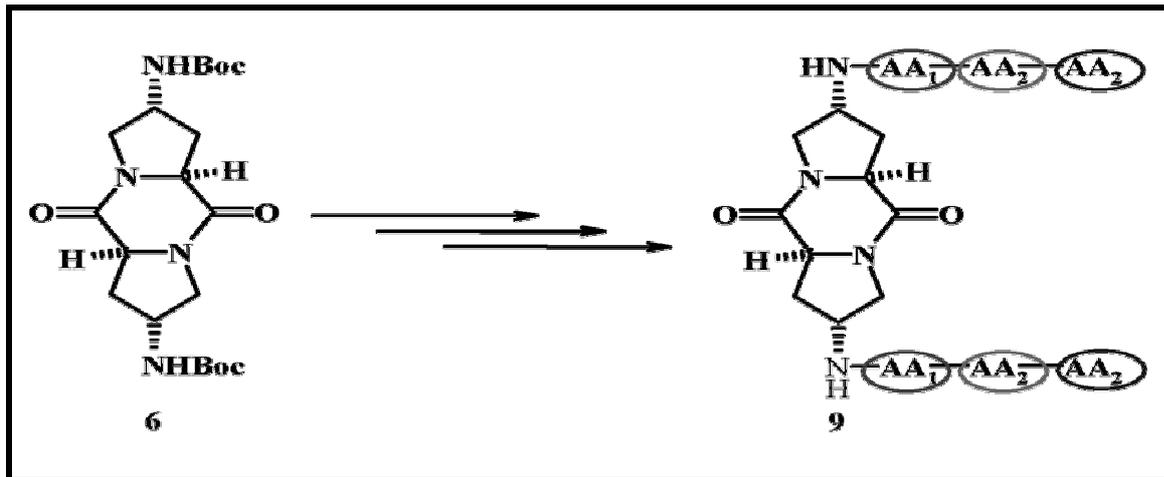


Abbildung 41: Bildung des vollständigen Rezeptors aus dem Grundgerüst

6.3.3. Verwendete Diketopiperazinrezeptoren

In dieser Arbeit werden 16 verschiedene Rezeptoren mit sehr ähnlichen Strukturen als potentielle Wirtsubstanzen für die Gasphasenanalytik untersucht (siehe Kapitel 9.1.1). Die beiden symmetrischen Seitenarme jedes DKP-Rezeptors³³ bestehen aus einem mit einem Farbstoff markierten enantiomerenreinen D- oder L-Tyrosin. An die Tyrosin-Gruppe ist in den meisten Fällen eine Kombination von ein bis zwei Aminosäuren peptidisch angebunden. Dies sind Tyrosin, Glutaminsäure, Lysin oder Histidin. Auch diese Aminosäuren liegen enantiomerenrein vor. Somit sind sowohl Vertreter mit unpolaren, ungeladenen polaren und geladenen polaren Seitenketten in der Struktur vertreten. Soweit vorhanden sind in einigen Fällen die funktionellen Gruppen der Seitenketten durch weitere Schutzgruppen wie Trt = Triphenylmethylamin, ^tBu = *t*-

³¹ ^tButylcarbammat = Boc

³² Fluorenylmethylcarbammat = Fmoc

³³ DKP = Diketopiperazin

Butylester oder Boc = ^tButylcarbamat geschützt. An das Kettenende des Aminosäurestranges ist die Fmoc = Fluorenylmethylcarbamat oder die Ligand = COCH₂N(CH₂CH₂CO₂^tBu)₂ Gruppierung gebunden. Eine weitere Möglichkeit ist das völlige Fehlen der Endgruppe.

Röntgenstrukturuntersuchungen mit dem Diazid Pk83 haben für dieses Molekül eine asymmetrische Einheit mit vier unabhängigen Molekülen ergeben. Dies deutet auf eine relativ hohe Flexibilität der Ringe im Grundgerüst hin. Das Kristallsystem ist monoklin mit der Raumgruppe P2(1).

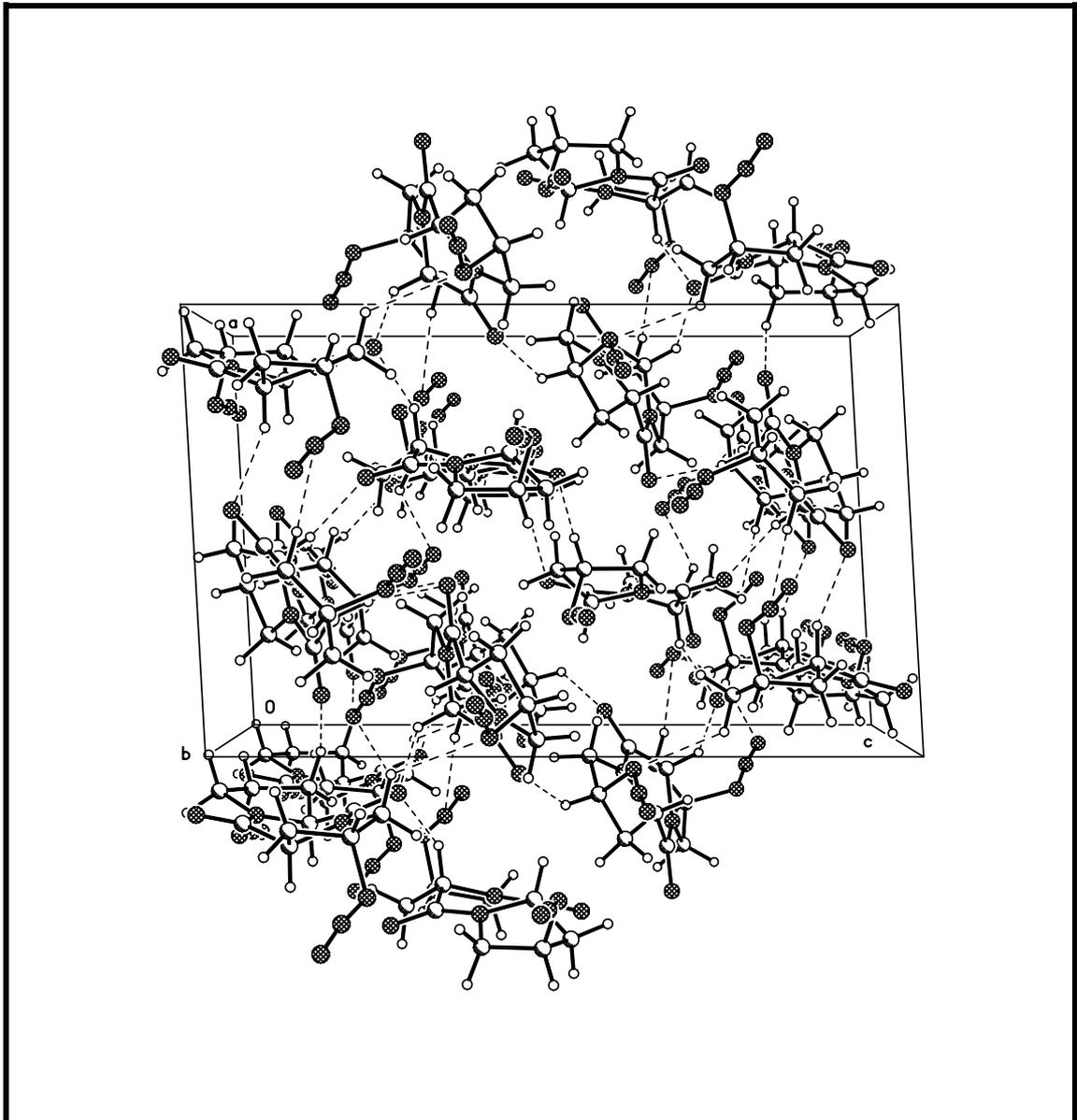


Abbildung 42: Kristallstruktur von Pk83

6.3.4. Diketopiperazine in der Sensorik

Um das Potential der Diketopiperazinrezeptoren zu verdeutlichen, wurden Untersuchungen mit homologen Analytmolekülen mit ein bis drei Kohlenstoffen in der Hauptkette und verschiedenen funktionellen Gruppen durchgeführt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt. Bei den Untersuchungen der Diketopiperazinrezeptoren wurde die Temperatur der Messzelle, wenn nicht anders erwähnt, konstant bei 30 °C gehalten. Auch bleibt die Summe der Gasflüsse bei allen Messungen mit 200 mL/min konstant.

Aus den erhaltenen Frequenzerniedrigungen wurden nach dem in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Verfahren die Isothermensteigungen und daraus die molmassenbereinigten Isothermen ermittelt. Diese sind nach Analyten sortiert und in den entsprechenden Unterkapiteln dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden die Daten in sinnvolle Gruppen unterteilt. Es wird eine Unterscheidung nach Analyten in Homologe vorgenommen. Die auf diesem Weg gebildeten Blöcke werden so in Untergruppen unterteilt, dass Rezeptoren mit geringen strukturellen Unterscheidungen miteinander in Korrelation gebracht werden können.

Aliphatische Alkohole

Aus der Gruppe der Alkohole wurden vier Vertreter ausgewählt. Diese sind Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol.

		Konzentration [Vol.ppm]					
Methanol		500	750	1000	1500	2500	5000
Ethanol		250	500	750	1000	2500	5000
1-Propanol	100	250	500	750	1000		5000
2-Propanol		250	500	750	1000		5000

Tabelle 3: Gemessene Alkoholkonzentrationen

Der Vorteil bei dieser Auswahl ist, dass diese Substanzen alle bei Raumtemperatur flüssig vorliegen und die einzelnen Dampfdrücke apparativ die Einstellung relativ ähnlicher Konzentrationen in der Gasphase erlauben.

In Abbildung 43 sind die gemessenen bereinigten Isothermensteigungen aller untersuchten Diketopiperazinrezeptoren in einem Balkendiagramm dargestellt. Genauere Betrachtungen finden in den Untergruppen statt.

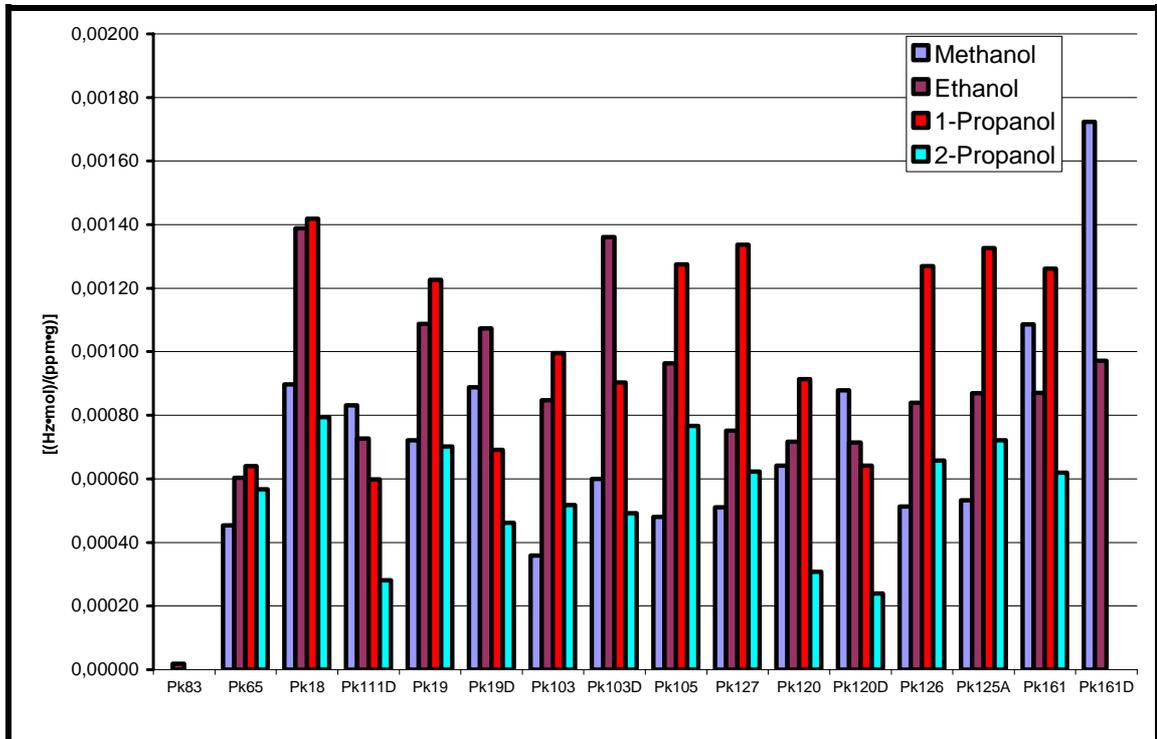


Abbildung 43: Bereinigte Isothermensteigungen in Anwesenheit von verschiedenen Alkoholhomologen

Aliphatische Carbonsäuren

Neben den unterschiedlichen Alkoholen wurden auch Untersuchungen mit den ersten drei Carbonsäurehomologen (Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure) durchgeführt. Die gemessenen Konzentrationen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

	Konzentration [Vol.ppm]						
Ameisensäure			300	400	500	1000	
Essigsäure	100	200		400		1000	
Propionsäure			250	300	400	500	1000

Tabelle 4: Gemessene Säurekonzentrationen

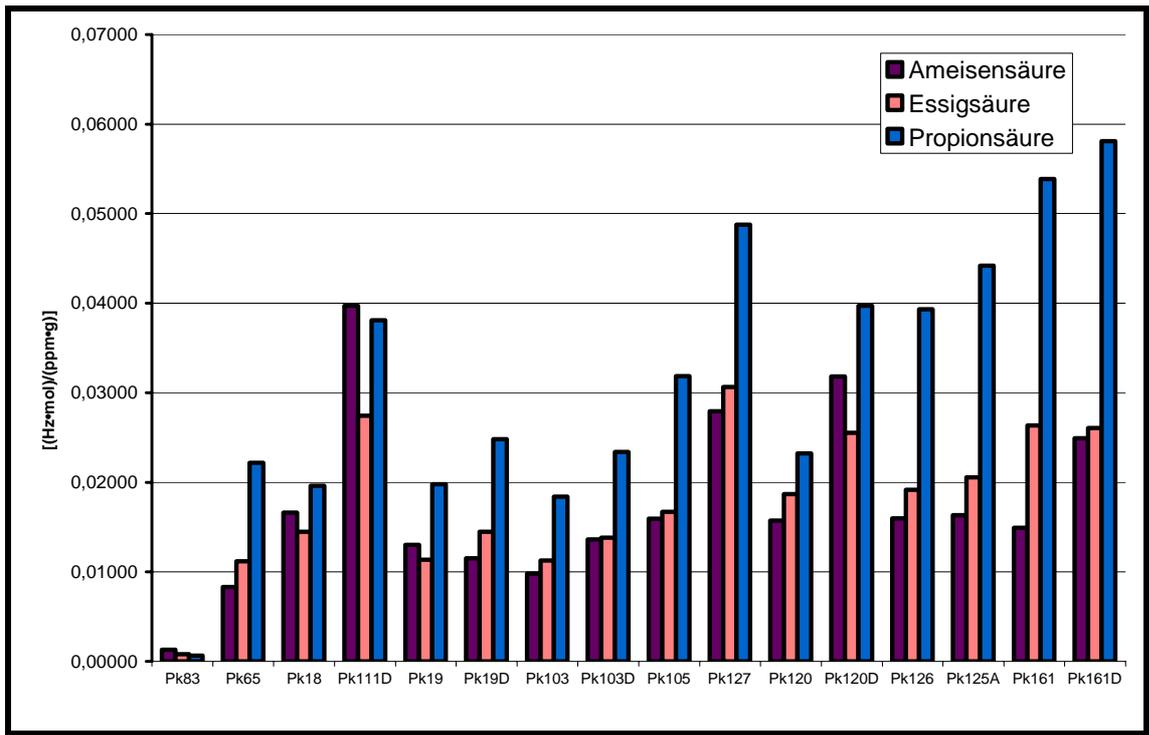


Abbildung 44: Bereinigte Isothermensteigungen in Anwesenheit von verschiedenen Carbonsäurehomologen

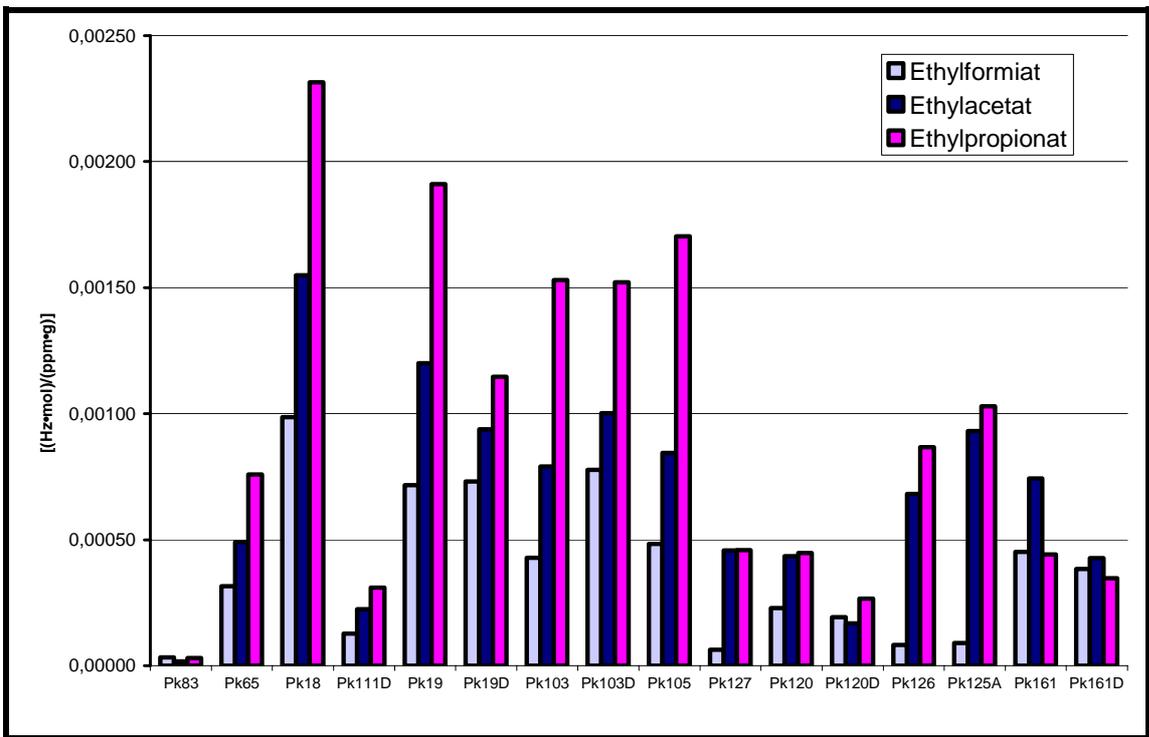


Abbildung 45: Bereinigte Isothermensteigungen in Anwesenheit von verschiedenen Ethylesterhomologen

Betrachtet man die ermittelten Isothermensteigungen und vergleicht sie mit denen der Alkoholmessungen, so ist eine merkliche Steigerung der molaren Empfindlichkeiten leicht zu erkennen. Der genaue Zahlenwert der Steigerung ist von Rezeptor zu Rezeptor recht unterschiedlich, aber die Skalierung der Ordinate ist eine Größenordnung größer als bei den Alkoholen.

Aliphatische Ethylester

Als dritte Substanzgruppe wurden drei Vertreter der Ester namentlich Ethylformiat, Ethylacetat und Ethylpropionat untersucht. Tabelle 5 zeigt die gemessenen Konzentrationen.

	Konzentration [Vol.ppm]							
Ethylformiat				1000	1200	1400	2500	5000
Ethylacetat			500	750	1000		1400	2500
Ethylpropionat	250	300	400	500		1000		2500

Tabelle 5: Gemessene Esterkonzentrationen

Beim Vergleich der molaren Isothermensteigungen der Ester mit denen der Alkohole und der Säuren sieht man, dass sich die Isothermen wieder im Bereich der Größenordnungen der Alkohole bewegen.

Aliphatische Aldehyde und Ketone

Als Analyten für die Bestimmung des Verhaltens der Rezeptoren auf die Anwesenheit von Aldehyden oder Ketonen kommen bei Beschränkung auf eine Kettenlänge von maximal drei Kohlenstoffatomen vier Substanzen in Frage. Diese sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal und als kleinste mögliche Keton Propanon. Aus verschiedenen Gründen wurden allerdings nur die beiden Propanabkömmlinge untersucht.

	Konzentration [Vol.ppm]						
Propanal		1300	1500	1700	2000	2500	5000
Propanon		1300	1500	1700	2000	2500	5000

Tabelle 6: Gemessene Carbonylkonzentrationen

Formaldehyd steht lediglich als eine wässrige Lösung zur Verfügung und ist so bei der verwendeten Messanordnung zur Messung ungeeignet. Der zweite mögliche Analyt ist Ethanal. Dieser hat den Nachteil, dass der Siedebereich zwischen 18 - 22 °C liegt. Die Folge ist eine ständig stark „kochende“ Chemikalie in der Bubblerflasche, die auch ohne einen Stickstoffstrom aus der Vorratsflasche in den N₂-Mischstrom gedrückt wird. Aus diesem Grunde kann keine genau definierte Volumenkonzentration hergestellt werden, und eine Untersuchung mit dem beschriebenen Versuchsaufbau ist nicht sinnvoll.

Beim qualitativen Vergleich der Steigungen mit denen der anderen Analyten fällt auch wieder auf, dass die Ergebnisse in der Größenordnung der Alkohole und der Ester liegen, aber weit unter den Werten bleiben, die die Carbonsäuren geliefert haben.

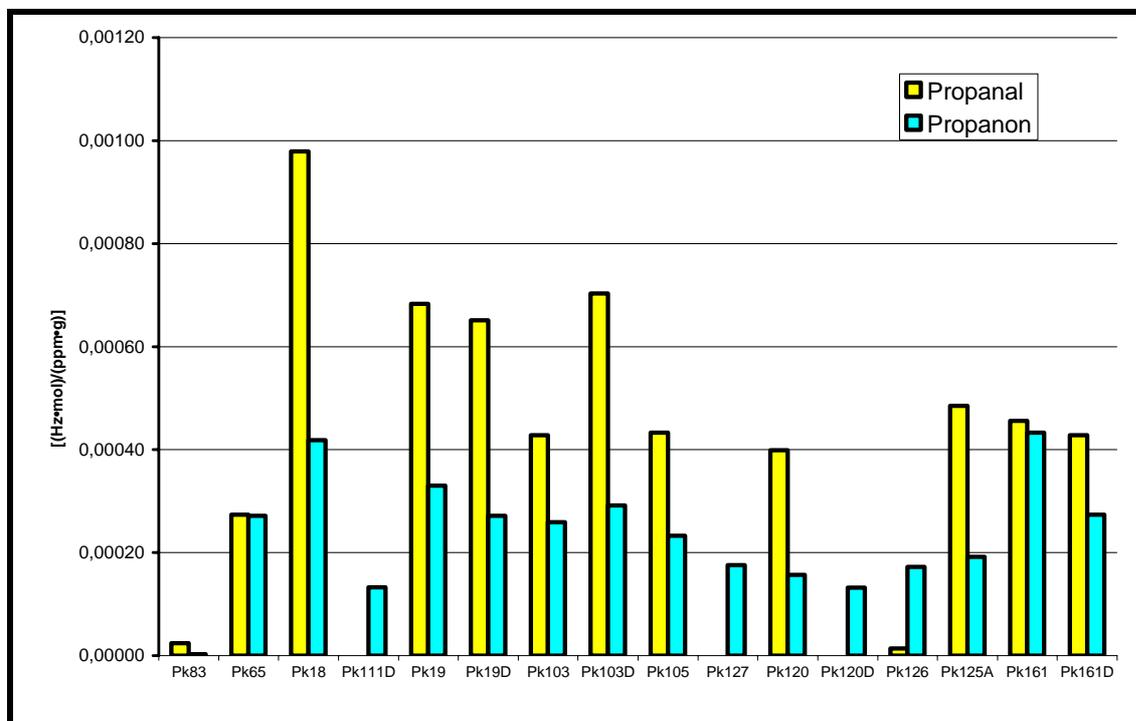


Abbildung 46: Bereinigte Isothermensteigungen in Anwesenheit von verschiedenen Carbonylen

6.3.5. Vergleich von Pk83, Pk65, Pk18 und Pk111D

In der ersten Gruppe sind die vier Rezeptoren zusammengefasst. Dies sind die Wirtsubstanzen:

PK83	DKP-(N ₃) ₂ ³⁴
PK65	DKP-(NHBoc) ₂ ³⁵
PK18	DKP-(D-Tyr(DR)-Boc) ₂ ³⁶
PK111D	DKP-(D-Tyr(DR)-H) ₂ .

Wie alle in diesem Teil der Arbeit behandelten sensoraktiven Beschichtungen bestehen diese vier aus dem DKP-Grundgerüst. An dieses ist in dieser Untergruppe nur eine Variation an relativ kurzen Resten angehängt. Im Fall von Pk18 und Pk111D besteht dieser Rest aus D-Tyrosin und Dispers-Rot 1, wobei das Tyrosin bei einem Rezeptor mit und im zweiten Fall ohne Boc-Schutzgruppe vorliegt. Die beiden anderen Beschichtungen Pk65 und Pk83 sind am Grundgerüst mit jeweils zwei Azidgruppen bzw. zwei Boc-geschützten Aminfunktionen versehen.

Beim Vergleich der einzelnen Ergebnisse von Pk83 mit allen anderen Rezeptoren fällt auf, dass Pk83 keine oder nur sehr geringe Signale in Anwesenheit der untersuchten Analyten erzeugt (siehe Abbildung 47). Bei Betrachtung der Struktur dieses Wirtmoleküls ist das erhaltene Ergebnis allerdings nicht weiter verwunderlich. Pk83 besteht jedoch lediglich aus dem DKP-Grundgerüst mit zwei angehängten Azidgruppen und hat so keine Möglichkeit als Protonendonator zu fungieren. Die Wasserstoffbrücke ist jedoch unter den nicht-kovalenten Bindungstypen der stärkste Bindungstyp. Die fehlende Voraussetzung für die Ausbildung dieser relativ starken Wechselwirkung schränkt das Potential der sensoraktiven Beschichtung mit Pk83 stark ein.

Pk65 hat bedeutend größere Empfindlichkeiten gegenüber allen Analyten als Pk83. Die Selektivität von Pk65 bei Alkoholen ist jedoch nur gering (siehe Abbildung 47). Das längere Kohlenstoffgerüst bei den verschiedenen Homologen scheint so gut wie keinen

³⁴ DKP: 4(R),4'(R)-bifunktionalisiertes Cyclodiprolin („Diketopiperazin“)

³⁵ Boc: tert.-Butylcarbammat

³⁶ DR: Dispers-Rot 1

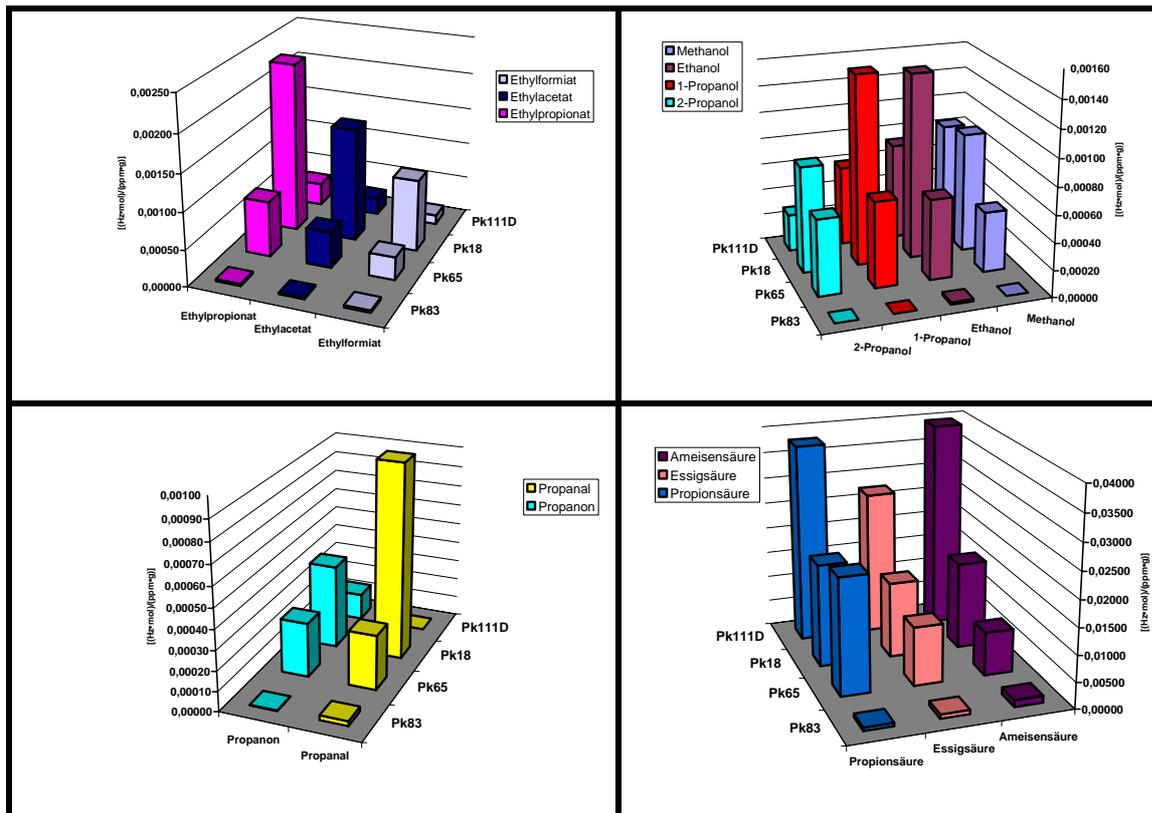


Abbildung 47: Molmassenbereinigte Isothermensteigungen S_m der Rezeptoren Pk83, Pk65, Pk18 und Pk111D mit verschiedenen Analyten

Einfluss zu haben, sogar das sterisch anspruchsvollere 2-Propanol macht hier keine Ausnahme. Der Rezeptor Pk65 besteht lediglich aus dem Grundgerüst mit den geschützten Amingruppen ohne große, ausladene Seitenketten. Aus diesem Grunde ist anzunehmen, dass ausreichend Platz für die Analyten zur Verfügung steht. Bei den weiteren Betrachtungen ist allerdings sehr darauf zu achten, dass es sich bei den verwendeten Daten, um molmassenbereinigte Steigungen S_m handelt. Die unbereinigten Daten zeigen hier sehr wohl einen Anstieg der Empfindlichkeit. Diese Steigerung ist allerdings lediglich in der Massezunahme der Analytteilchen und nicht in Änderungen von Wirt-/Gastwechselwirkungen begründet. Da in diesem Teil der Arbeit kein Sensorarray zusammengestellt wird, werden an dieser Stelle lediglich die molmassenbereinigten Messdaten verwendet.

Das Verhalten gegenüber Carbonsäuren ist gänzlich anders (siehe Abbildung 47). Im Gegensatz zu den Alkoholen kann eine Empfindlichkeitssteigerung von Ameisensäure über Essigsäure zur Propionsäure beobachtet werden. Die Erklärung hierfür liefern die Säurestärken. Sinkt diese, dann tritt eine Verstärkung der Wirt-/Gast-Wechselwirkung auf. Geht man von dem vorgeschlagenen Übergangszustand in Abbildung 48 aus, so

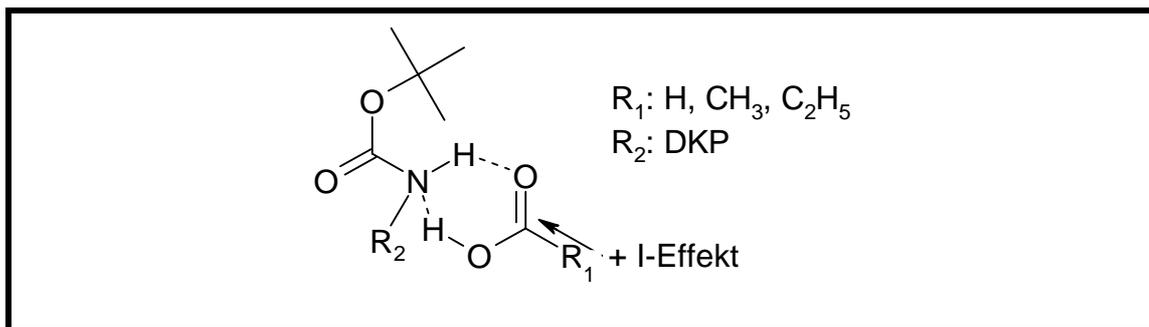


Abbildung 48: Stabilisierung der Wasserstoffbrücken zwischen Carbonsäure und Pk65 durch den positiven induktiven Effekt

	Zahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette		
	1	2	3
Carbonsäure	0,008308	0,011187	0,024795
Ethylester	0,000316	0,000491	0,000759
Abweichung	96,2%	95,7%	96,9%

Tabelle 7: Abweichung der Isothermensteigungen S_m von Pk64 in $(\text{Hz}\cdot\text{g})/(\text{ppm}\cdot\text{mol})$

bewirkt ein positiver induktiver Effekt durch den wachsenden Rest R_1 eine Stabilisierung der positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoff. Dies führt zu einer besseren Stabilisierung des Übergangszustandes.

Die gleiche Tendenz bleibt auch bei Kontakt mit den verschiedenen Ethylestern bestehen. Im Unterschied zu den Carbonsäuren liegen die Werte der Steigungen allerdings um ungefähr 96 % niedriger (siehe Tabelle 7).

In Abbildung 49 ist ein plausibler Mechanismus zur Erklärung aufgezeigt. Da im Gegensatz zur Carbonsäure kein freies saures Proton in γ -Stellung zum Carbonylsauerstoff vorliegt, fehlt die Möglichkeit, als Protonendonator zu fungieren. Deswegen kann kein stabiler Sechsring im Übergangszustand aufgebaut werden, und der hier gezeigte Übergangszustand ist um einiges instabiler. Durch den positiven induktiven Effekt der Alkylkette wird die positive Partialladung am Carbonylkohlenstoff abgeschwächt. Dies führt zu einer Stabilisierung, weswegen ein Anstieg der Empfindlichkeit zu den höheren Homologen hin beobachtet wird.

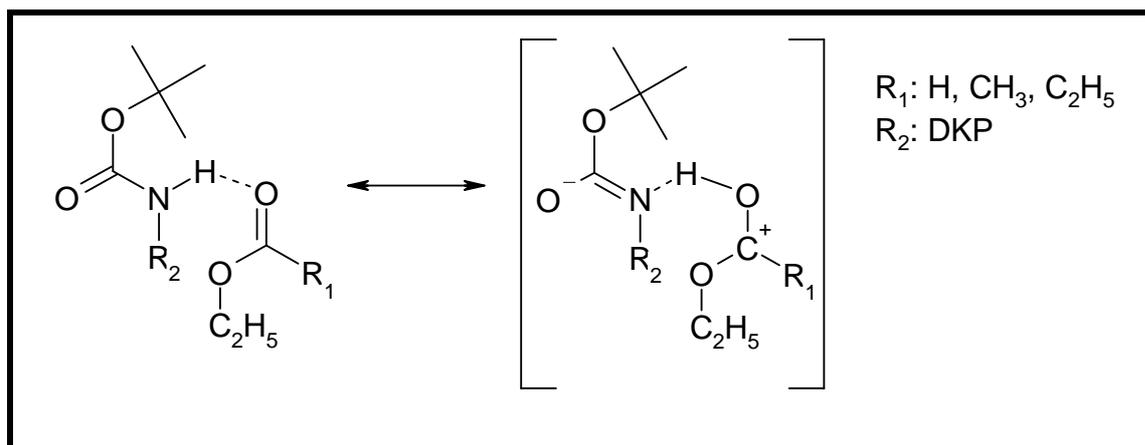


Abbildung 49: Möglicher Mechanismus und Grenzstruktur bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Ethylester und Pk65

Die beiden untersuchten Carbonyle Propanal und Propanon zeigen wiederum ein fast identisches Verhalten mit dem Wirt Pk65. Die Carbonyle haben kein saures Proton und können lediglich als Protonenakzeptor über den Carbonylsauerstoff für das freie Proton vom Wirtstickstoff dienen. Dieser Vorgang ist in Abbildung 50 dargestellt. Wie schon bei den Alkoholen macht der unterschiedliche Raumanpruch der Analyte keinen signifikanten unterschied bezüglich des auf das Einlagerungsverhaltens. Dies spricht für einen ungehinderten Zugang zu den verwendeten Bindungsplätzen des Rezeptors.

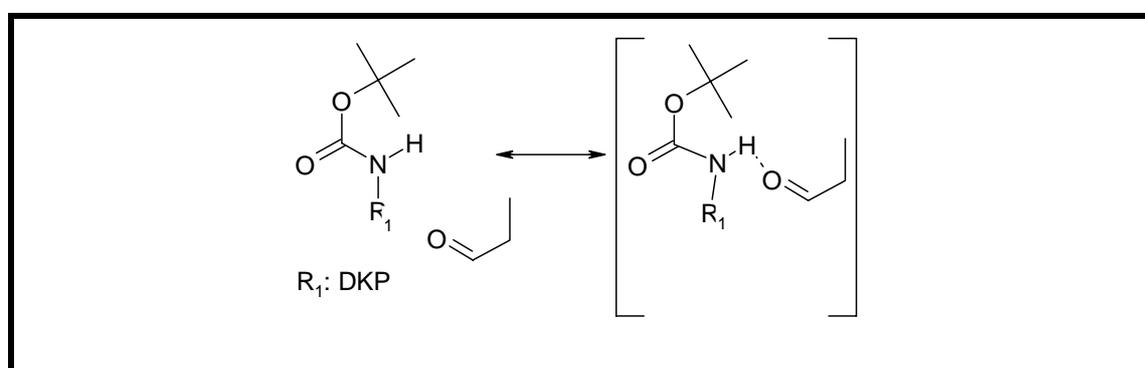


Abbildung 51: Möglicher Mechanismus und Grenzstruktur bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Carbonylen und Pk65 am Beispiel von Propanal

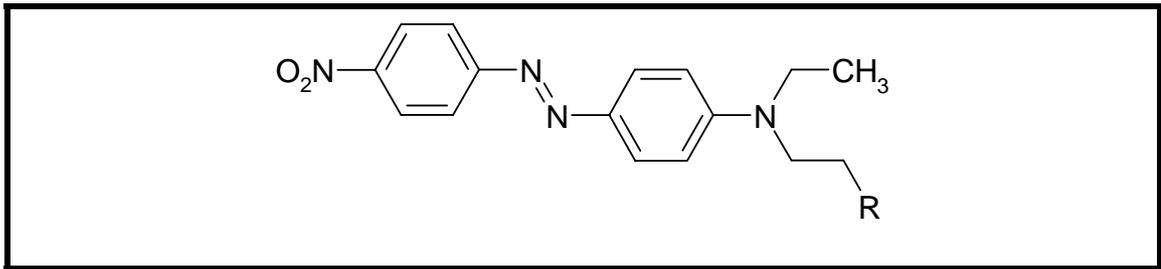


Abbildung 52: Struktur des Farbstoffes Dispers-Rot 1

Als nächste Rezeptoren in dieser Gruppe sind Pk18 und Pk111D zu diskutieren. Der Unterschied besteht lediglich im Fehlen bzw. Vorhandensein der Boc-Schutzgruppe an der endständigen Aminogruppe. Von den vorher behandelten Rezeptoren Pk65 und Pk83 unterscheiden sie sich durch Anwesenheit einer Tyrosingruppe in der D-Form, welche selber an der phenolischen Alkoholgruppe mit dem roten Farbstoff Dispers-Rot 1 markiert ist (siehe Abbildung 52). Diese Markierung findet sich bei allen folgenden Diketopiperazinbeschichtungen wieder.

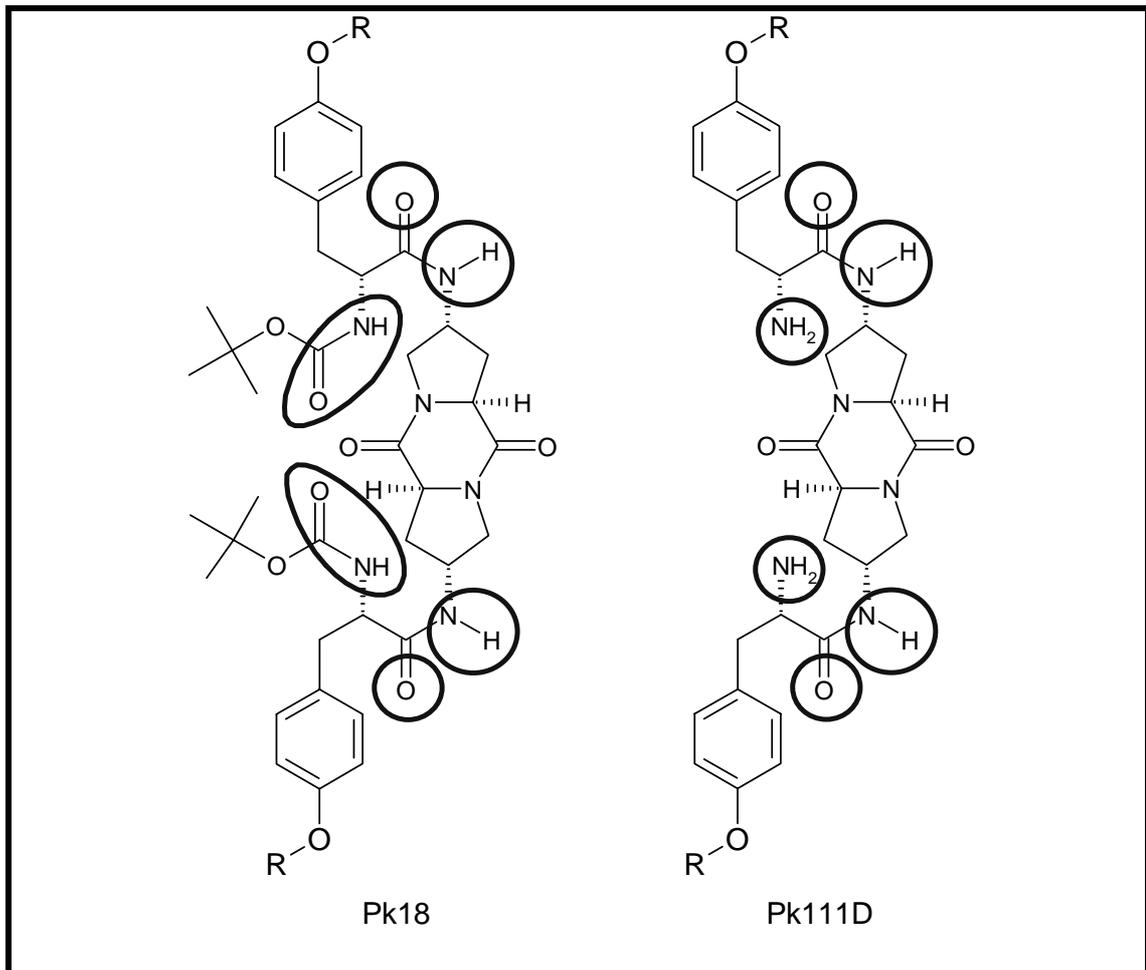


Abbildung 53: Struktur der Rezeptoren Pk18 und Pk111D

Die Abbildung 53 zeigt die Struktur und mögliche Bindungsplätze für Wasserstoffbrücken. Hinzu kommen noch weitere Bindungsstellen. Diese sind z.B. die aromatischen π -Systeme und die Azogruppe des Farbstoffes.

Beim Vergleich des Verhaltens der beiden Rezeptoren auf die verschiedenen Alkohole fällt auf, dass bei Pk111D eine starke Abnahme der Empfindlichkeit vom sterisch anspruchslosen Methanol über Ethanol und 1-Propanol zum anspruchsvolleren 2-Propanol stattfindet (siehe Tabelle 8). Bei Pk18 ist dies anders. Die Werte für die Paarungen Methanol, 2-Propanol und Ethanol, 1-Propanol liegen ungefähr gleich. Allerdings betragen sie für das erste Paar nur bei etwa 60 % der Werte der zweiten Paarung.

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk18	0,000897	0,001388	0,001419	0,000795
Pk111D	0,000832	0,000727	0,000599	0,000281
Veränderung	-7,2 %	-47,6 %	-57,8 %	-64,7 %

Tabelle 8: Vergleich der Isothermensteigungen S_m von Pk18 und Pk111D mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Beim Vergleich der Steigungen von Pk18 und Pk111D (siehe Tabelle 8) fällt auf, dass sich die Verhältnisse für Methanol nur minimal unterscheiden, aber die anderen Werte für Pk111D um 47 – 65 % niedriger als bei der Boc-geschützten Spezies liegen. Es scheint durch das Fehlen der Boc-Gruppe eine mögliche Bindungsstelle für die Alkohole entfernt worden zu sein. Da lediglich Methanol hiervon nicht betroffen ist, liegt die Vermutung nahe, dass Methanol diese Bindungsstelle nicht benutzt hat, oder dass Methanol zwar wie die anderen Analyten den bei Pk111D fehlenden Bindungsplatz

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk18	0,016634	0,014471	0,019631
Pk111D	0,039716	0,027457	0,038089
Veränderung	138,8 %	89,7 %	194,0 %

Tabelle 9: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk18 und Pk111D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

nutzt, aber auch an die entstehende freie Amingruppe reversibel anbinden kann. Wieso das so ist, kann allerdings aus den vorliegenden Daten nicht plausibel geschlossen werden.

Auf Carbonsäuren reagiert Pk111D um 90 - 195 % empfindlicher als Pk18 (siehe Tabelle 9). Diese Steigerung der Empfindlichkeit ist nicht allzu verwunderlich. Über die freie basische Aminfunktion kann nämlich eine zusätzliche relativ starke Bindung zu der Säuregruppe aufgebaut werden.

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk18	0,000986	0,001549	0,002315
Pk111D	0,000128	0,000224	0,000310
Veränderung	-87,0 %	-85,5 %	-86,6 %

Tabelle 10: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk18 und Pk111D mit Estern in (Hz•g)/(ppm•mol)

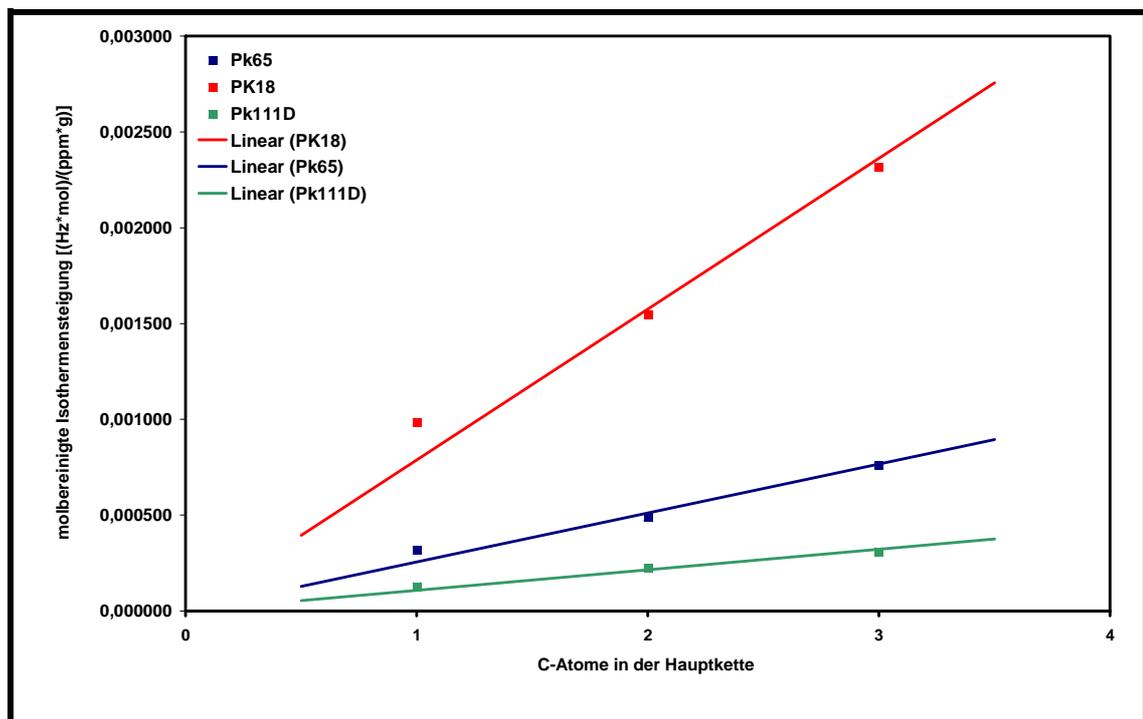


Abbildung 54: Empfindlichkeitssteigerung durch Kettenverlängerung des Esters

Zum freien Amin hin ändern sich die Verhältnisse der Steigungen recht konstant um 85 - 87 % (siehe Tabelle 10). Bei der Auftragung der bereinigten Isothermensteigungen gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette des Esters wird ein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen deutlich (siehe Abbildung 54).

Auch das Verhalten von Pk18 und Pk111D bezüglich Carbonylen ist interessant. Während der Rezeptor Pk65 für beide Carbonyle ähnliche Ergebnisse liefert, ist bei Pk18 ein Anstieg vom Propanon zum Propanal von ca. 120 % zu verzeichnen. Bei Pk18 scheint die Sterik durch die eingeführten Gruppen einen bedeutend größeren Einfluss auf die Einlagerung zu haben. Beim Vergleich der Steigungen von Propanon mit dem Rezeptor Pk18 und Pk111D kann eine Abnahme der Steigung um 68 % von Pk18 mit der Boc-Schutzgruppe zum Pk111D mit der freien Aminogruppe beobachtet werden.

	Propanal	Propanon
Pk18	0,000979	0,000418
Pk111D	N/A	0,000133
Abnahme	N/A	68,2 %

Tabelle 11: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk18 und Pk111D mit Carbonylen in (Hz•g)/(ppm•mol)

6.3.6. Vergleich von Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D

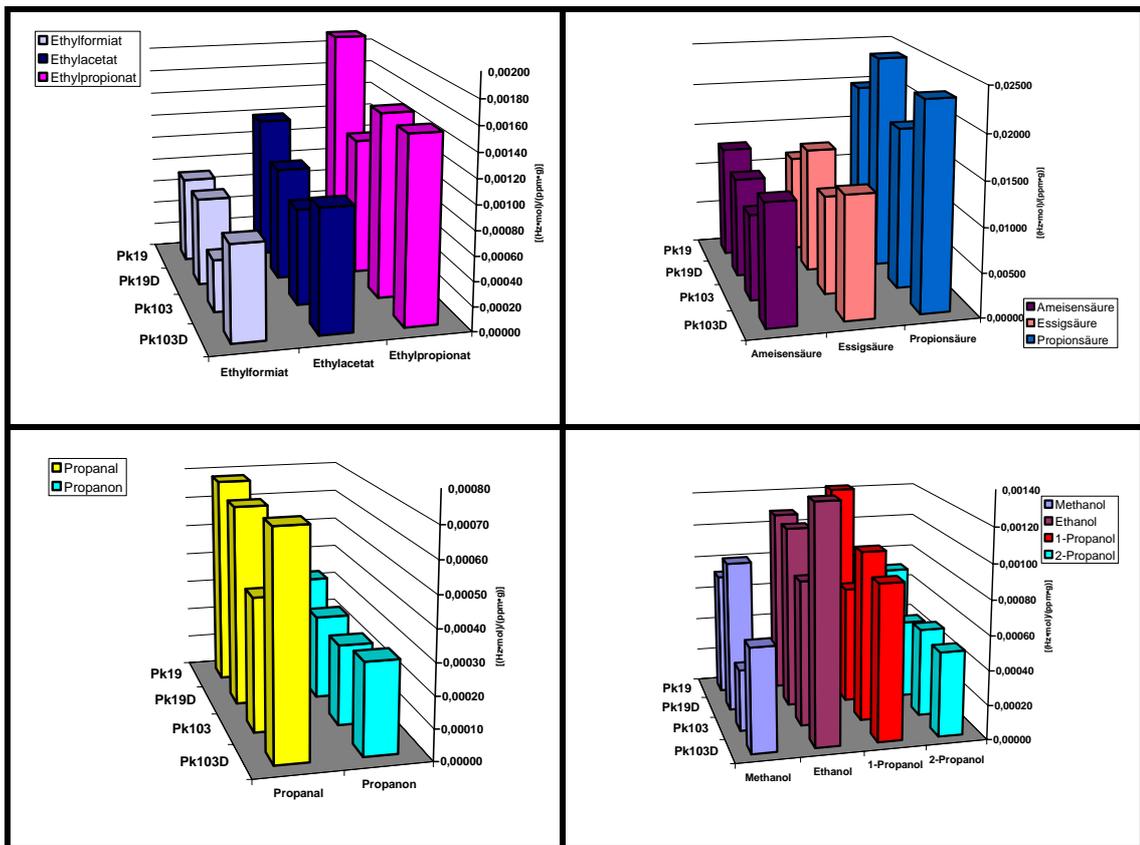


Abbildung 55: Molmassenbereinigte Isothermensteigungen der Rezeptoren Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D mit verschiedenen Analyten

In der zweiten Gruppe sind vier Rezeptoren zusammengefasst. Dies sind die Wirtsubstanzen:

PK19 DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-Fmoc)₂^{37,38}

PK19D DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu-Fmoc)₂

PK103 DKP-(D-Tyr(DR)-L-Glu(OtBu)-Fmoc)₂

PK103D DKP-(D-Tyr(DR)-L-Glu-Fmoc)₂

Alle vier Rezeptoren haben eine Verlängerung der Seitenarme von Pk111D durch Glutaminsäure erhalten. Die Rezeptorpaare Pk19 / Pk103 und Pk19D / Pk103D sind

³⁷ OtBu: tert.-Butylestergruppe

³⁸ Fmoc: 9-Fluorenylmethylcarbammat

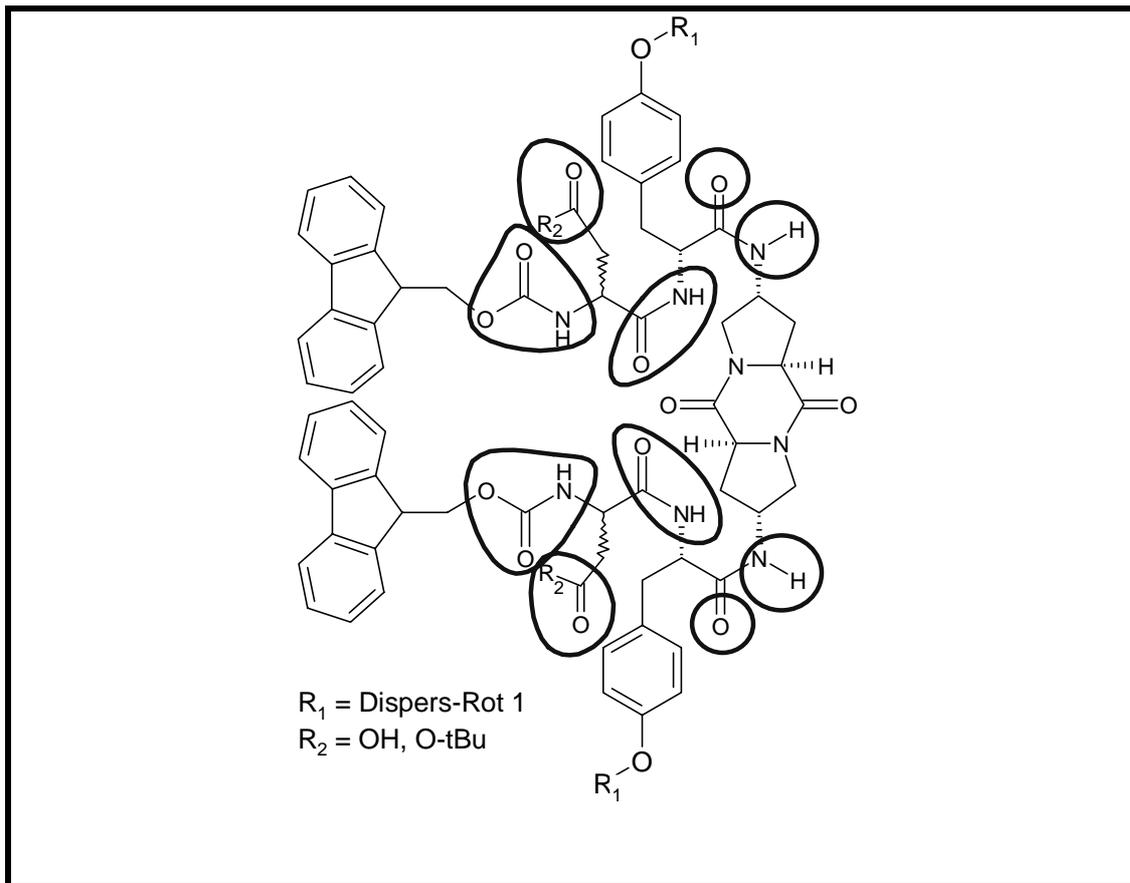


Abbildung 56: Struktur der Rezeptoren Pk19 / Pk103 und Pk19D / Pk103D; mögliche Bindungsstellen sind markiert

jeweils Stereoisomere. Diese Paare variieren lediglich in der Konfiguration der Glutaminsäure. Die Beschichtungen Pk19 und Pk19D bzw. Pk103 und Pk103D unterscheiden sich in der Anwesenheit einer t-Butylester Schutzgruppe an der Glutaminsäure. Trotz diesem geringen Strukturunterschiedes zeigen die einzelnen Substanzen deutlich verschiedene Reaktionen auf die einzelnen Analyte.

Bei Variation der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkohol steigt die Empfindlichkeit bei den geschützten Rezeptoren Pk19 und Pk103 von Methanol zum 1-Propanol an. Im Fall der freien Säuregruppe in der sensoraktiven Substanz ist das Maximum der Empfindlichkeit schon bei Ethanol erreicht und sinkt zum 1-Propanol wieder ab (siehe Tabelle 12). Leider kann der Mechanismus, der für Pk65 angeführt wurde, nicht einfach übernommen werden, da die Rezeptoren sterisch bedeutend anspruchsvollen geworden und mit einer sehr viel größeren Anzahl an theoretischen Bindungsstellen ausgestattet sind.

Wird 1-Propanol gegen das sterisch anspruchsvollere 2-Propanol ausgetauscht, so fällt die Empfindlichkeit bei allen vier Substanzen um einen recht konstanten Wert von 33 – 42 % ab (siehe Tabelle 13).

	Pk19	Pk19D	Pk103	Pk103D
Methanol	0,000722	0,000888	0,000359	0,000600
Ethanol	0,001087	0,001074	0,000848	0,001361
1-Propanol	0,001226	0,000691	0,000996	0,000903

Tabelle 12: Bereinigte Isothermen für 1-Propanol und 2-Propanol mit den Stereoisomeren Pk19/Pk103 und Pk19D/Pk103D in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Pk19	Pk19D	Pk103	Pk103D
1-Propanol	0,001226	0,000691	0,000996	0,000903
2-Propanol	0,000702	0,000462	0,000518	0,000492
<i>Abweichung</i>	<i>-42,7 %</i>	<i>-33,1 %</i>	<i>-48,0 %</i>	<i>-45,5 %</i>

Tabelle 13: Bereinigte Isothermen für 1-Propanol und 2-Propanol mit den Stereoisomeren Pk19/Pk103 und Pk19D/Pk103D in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk19	0,000722	0,001087	0,001226	0,000702
Pk103	0,000359	0,000848	0,000996	0,000518
<i>Abweichung</i>	<i>100,1 %</i>	<i>28,1 %</i>	<i>23,1 %</i>	<i>35,5 %</i>
Pk19D	0,000888	0,001074	0,000691	0,000462
Pk103D	0,000600	0,001361	0,000903	0,000492
<i>Abweichung</i>	<i>48,0 %</i>	<i>-21,1 %</i>	<i>-23,5 %</i>	<i>-6,1 %</i>

Tabelle 14: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Interessant ist auch das Verhalten der Diastereomerenpaare bezüglich der Alkoholhomologen. Die veresterten Spezies zeigen bei Anwesenheit von D- statt L-Glutamin-

säure einen Empfindlichkeitsanstieg. Dieser ist bei Methanol mit 100,1 % am höchsten. Bei den höheren Homologen sinkt die Steigerung auf durchschnittlich 28,9 % ab (siehe Tabelle 14).

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk19	0,012996	0,011357	0,019775
Pk103	0,009815	0,011281	0,018392
<i>Abweichung</i>	-24,5 %	-0,01 %	-7,0 %
Pk19D	0,011521	0,014451	0,024795
Pk103D	0,013634	0,013835	0,023383
<i>Abweichung</i>	18,3 %	-4,3 %	-5,7 %

Tabelle 15: Vergleich der Empfindlichkeit der Diastereomere Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

Die beiden unveresterten Rezeptoren zeigen ein anderes Verhalten. Bei Methanol steigt die Empfindlichkeit zwar um 48,0 % an, aber die höheren Homologen zeigen einen Empfindlichkeitsverlust. Bei Ethanol und 1-Propanol ist dieser etwas mehr als 20 % und bei 2-Propanol 6,1 %.

Im Gegensatz zu den Alkoholen zeigen die Diastereomere gegenüber den Carbonsäuren so gut wie keine Änderung der Empfindlichkeit. Lediglich bei Ameisensäure ist eine geringe Abweichung zu beobachten. Die Unterschiede zwischen den D- und den L-Rezeptoren könnten in diesem Fall durch indirekte sterische Behinderung des Zugangs zur Bindungsstelle verursacht worden sein. Genauerem Aufschluss hierüber könnte eine Röntgenstrukturanalyse bringen. Leider ist es für diese Untersuchung bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle zu züchten.

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk19	0,012996	0,011357	0,019775
Pk19D	0,011521	0,014451	0,024795
Abweichung	-11,3 %	27,2 %	25,4 %
Pk103	0,009815	0,011281	0,018392
Pk103D	0,013634	0,013835	0,023383
Abweichung	38,9 %	22,6 %	27,1

Tabelle 16: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

Bei Vergleich der geschützten und ungeschützten Rezeptoren weisen die ungeschützten eine ca. 22 – 27 % höhere Empfindlichkeit gegenüber Säuren auf als ihre mit einer Schutzgruppe veresterten Gegenstücke (siehe Tabelle 16). Dieses Verhalten ist nicht erstaunlich, da die freie Carbonsäure im Rezeptor durch Dimerisierung mit der Analytsäuregruppe eine gute Bindungsstelle darstellt. Lediglich Ameisensäure fällt hier mit einer Reduzierung der Empfindlichkeit von Pk19 zu Pk19D aus der Reihe.

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk19	0,000717	0,001200	0,001911
Pk19D	0,000731	0,000938	0,001146
Abweichung	1,9 %	-21,8 %	-40,0 %
Pk103	0,000429	0,000791	0,001530
Pk103D	0,000777	0,001002	0,001522
Abweichung	81,1 %	26,7 %	0,5 %

Tabelle 17: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk19, Pk19D, Pk103 und Pk103D mit Ethylestern in (Hz•g)/(ppm•mol)

Der adäquate Vergleich (Tabelle 17) zwischen den Ethylestern liefert eine sinkende Tendenz, je größer das Analytmolekül wird. Im Fall der D-Glu-Rezeptoren Pk19/Pk19D kann eine fast identische Empfindlichkeit bei Ethylformiat beobachtet werden, obwohl sich die beiden Rezeptoren durch eine Estergruppe unterscheiden. Wird das Analytmolekül jedoch länger, so steigt die Empfindlichkeit bei der geschützten Spezies Pk19 stärker als bei der ungeschützten an. Ein plausible Erklärung bietet eine Öffnung der Struktur durch die sperrigen Schutzgruppen, so dass auch die höheren Homologen der Ester Zugang zu den Rezeptorplätzen finden können. Gibt es tatsächlich eine solche Aufweitung der Struktur, so ist sie stark von der Konfiguration der Glutaminsäure abhängig, da im Fall der L-Konfiguration (Pk103/Pk103D) der Anstieg der Empfindlichkeit stärker beim geschützten Pk103 als beim ungeschützten Pk103D ausfällt.

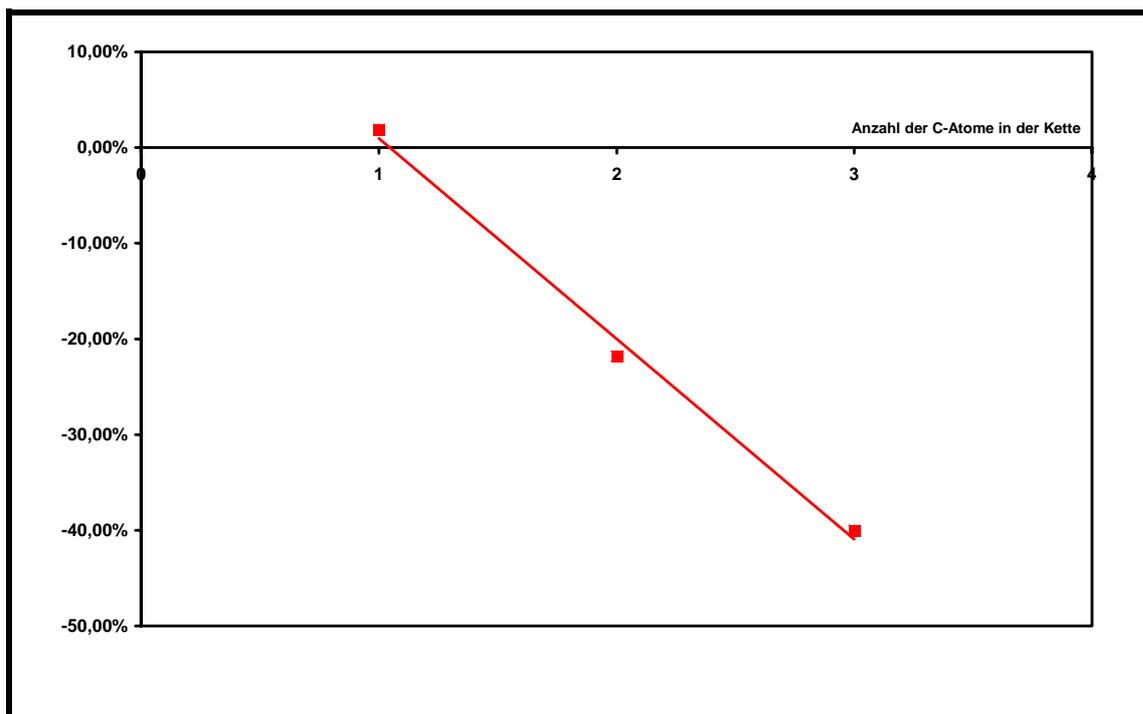


Abbildung 57: Zusammenhang zwischen der Abweichung der Empfindlichkeitsverhältnisse zwischen Pk19 und Pk19D und der Zahl der C-Atome in der Analythauptkette des Esters

Beim Auftragen der Empfindlichkeitsverhältnisse von Pk19 und Pk19D gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette des Analyten wird ein linearer Zusammenhang

gefunden. Je länger das Esterhomologe ist, desto bevorzugter reagiert es mit der an der Glutaminsäure geschützten sensoraktiven Beschichtung.

Im Fall der L-Glu-Spezies liegt der Fall etwas anders. Die Empfindlichkeiten von Ethylformiat liegen bei Pk103D um ca. 80 % höher als bei Pk103. Bei den höheren Estern steigen die Werte für beide Beschichtungen zwar an, aber die des veresterten Rezeptors steigen schneller, so dass bei Ethylpropionat beide Empfindlichkeiten wieder annähernd gleich sind.

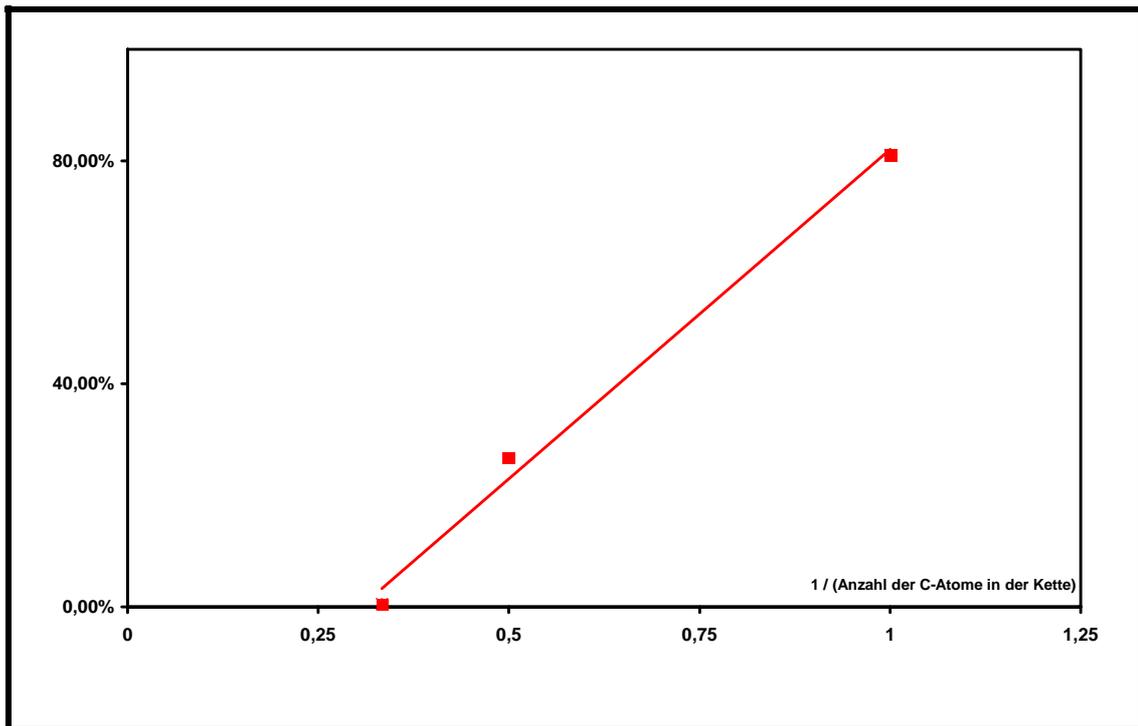


Abbildung 58: Zusammenhang zwischen der Abweichung der Empfindlichkeitsverhältnisse zwischen Pk103 und Pk103D und dem Kehrwert der Zahl der C-Atome in der Esterhauptkette

	Pk19	Pk103	Pk19D	Pk103D
Propanal	0,000683	0,00428	0,000651	0,000703
Propanon	0,000330	0,000259	0,000272	0,000292
<i>Abweichung</i>	-51,7 %	-39,5 %	-58,2 %	-58,5 %

Tabelle 18: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk19 und Pk19D mit Carbonylen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Bei Auftragung der Änderung der Verhältnisse von Pk103 und Pk103D gegen die Zahl der C-Atome in der Esterhauptkette wird in diesem Fall keine Gerade erhalten. Dies ändert sich, wenn statt der Zahl der C-Atome der Kehrwert aufgetragen wird (siehe Abbildung 58). Der Zusammenhang ist in diesem Fall ein hyperbolischer.

Beim Vergleich der Carbonyle ist bei allen vier Rezeptoren eine Empfindlichkeitserniedrigung von 40 – 58 % vom Propanal zum Propanon hin zu beobachten. Dieser Wert ist bei allen vier Rezeptorschichten relativ konstant, so dass ein Zusammenhang mit der Sterik des Analyten sehr wahrscheinlich ist. Die Carbonylfunktion ist beim Propanal an einem primären und beim Propanon an einem sekundären Kohlenstoff angebunden, und somit ist der Austausch des Protons beim Propanal gegen die Methylgruppe beim Propanon hier verantwortlich.

6.3.7. Vergleich von Pk105 und Pk127

In der dritten Gruppe sind zwei Substanzen zusammengefasst. Dies sind die Rezeptoren:

PK105 DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-D-Lys(Boc)-Lig(OtBu)₂)³⁹

PK127 DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-D-Lys(Boc)-H)₂

Die beiden Beschichtungsmaterialien erweitern den D-Glu-Zweig der zweiten Gruppe um eine Boc-geschützte D-Lysin-Gruppe. Der Unterschied zwischen Pk105 und Pk127 liegt lediglich in der Art der Endgruppe. Während Pk127 mit zwei freien Aminen abschließt, sitzen an den Seitenarmen von Pk105 jeweils eine mit t-Butanol veresterte Nitrilotriessigsäure.

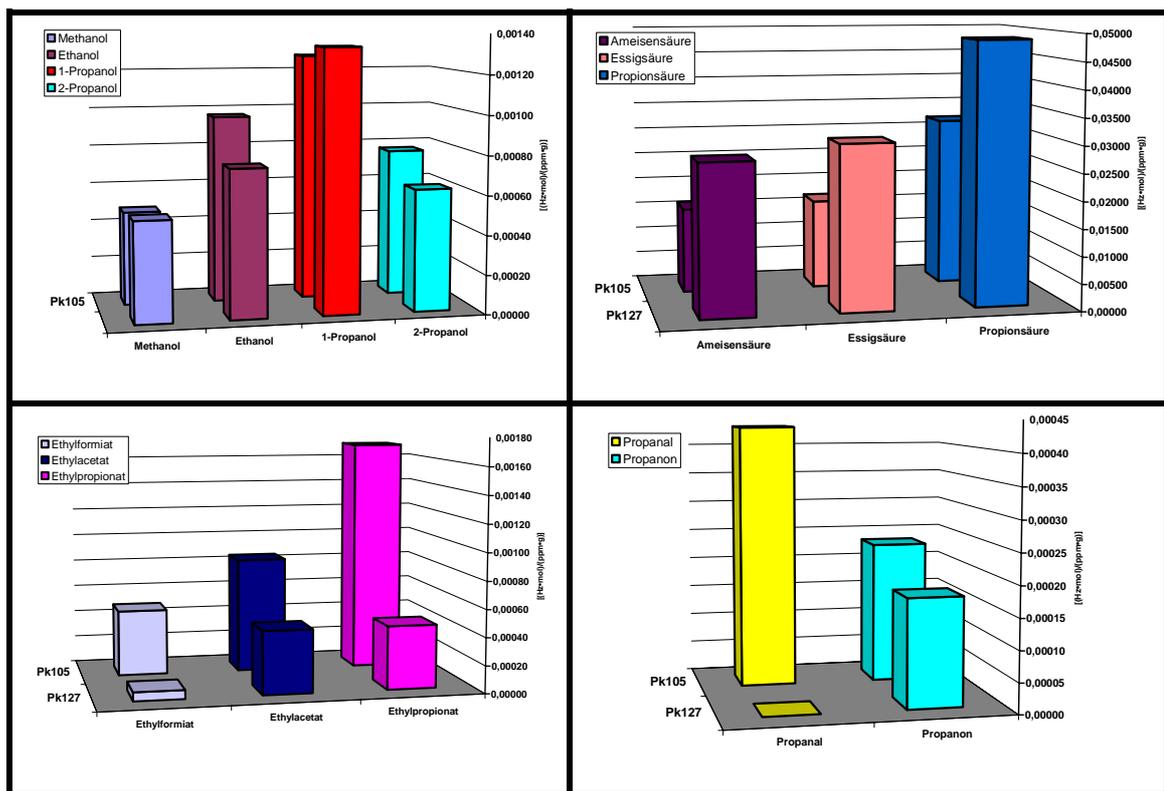


Abbildung 59: Molmassenbereinigte Isothermensteigungen der Rezeptoren Pk105 und Pk127 mit verschiedenen Analyten

³⁹ Lig: Nitrilotriessigsäure

Betrachtet man die Abweichungen der Empfindlichkeiten zwischen den beiden Wirten in Bezug auf die einzelnen Alkoholhomologen, dann fällt auf, dass die prozentualen Unterschiede gering sind. Das Vorhandensein der Endgruppe bzw. der freien Amingruppe scheint nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Empfindlichkeit bezüglich der Alkohole zu haben (siehe Tabelle 19).

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk105	0,000481	0,000964	0,01275	0,000767
Pk127	0,000533	0,000870	0,001326	0,000721
<i>Abweichung</i>	<i>10,8 %</i>	<i>-9,8 %</i>	<i>-4,0 %</i>	<i>6,0 %</i>

Tabelle 19: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk19 und Pk19D mit Carbonylen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Ganz anders sieht dies bei der äquivalenten Betrachtung der Ergebnisse für die Carbonsäuren aus (siehe Tabelle 20). Hier ist der verstärkende Einfluss der basischen Amingruppe sehr deutlich zu sehen. Die Erhöhung der Empfindlichkeit liegt zwischen 53 % und 83 %. Diese Beobachtung deckt sich mit der, die schon bei den Rezeptoren Pk18 und Pk111D gemacht wurde. Wegen der basischen Eigenschaften der Amingruppe kann ein hoher Grad an Wechselwirkung mit sauren Protonen stattfinden. Da die betroffenen Gruppen im Rezeptor endständig sind, ist der Zugang weit weniger von der Sterik des Analyten abhängig. Eine sterische Abschirmung scheint erst bei einer Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen einzusetzen. Hier beträgt die Abweichung zwischen Pk105 und Pk127 nicht mehr 80 % sondern sie liegt bei ungefähr 50 % (siehe Tabelle 20).

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk105	0,015912	0,016699	0,031845
Pk127	0,027947	0,030624	0,048763
<i>Abweichung</i>	<i>75,6 %</i>	<i>83,4 %</i>	<i>53,1 %</i>

Tabelle 20: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk105 und Pk127 mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

Die untersuchten Ester zeigen ein zu den Säuren inverses Verhalten. Die absoluten Steigungen liegen bis zu drei Größenordnungen unter den Werten der Carbonsäuren. Auch hier sinkt die Empfindlichkeit mit Abspaltung der Endgruppe von Pk105 zu Pk127 deutlich ab. Da den Estern die Möglichkeit fehlt, über ein saures Proton mit dem basischen Amin wechselzuwirken, ist dieser Empfindlichkeitsverlust nicht verwunderlich. Beim Vergleich zwischen den beiden Rezeptoren und den Estern fällt allerdings auf, dass Pk105 eine deutlich höhere Steigung als Pk127 besitzt (siehe Tabelle 21). Die sperrige Endgruppe von Pk105 scheint den Estern ein leichteres Eindringen in die Kavität des Rezeptors zu ermöglichen. Die ausladende Endgruppe verhindert unter Umständen einen Verschluss des Zugangs zu den Bindungsstellen im Inneren der Rezeptorstruktur. Dies ist jedoch lediglich eine Vermutung, da die notwendige Röntgenstrukturanalyse wegen fehlender Einkristalle bislang nicht möglich war.

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk105	0,000483	0,000844	0,001704
Pk127	0,000064	0,000458	0,000459
<i>Abweichung</i>	-86,7 %	-45,7 %	-73,1 %

Tabelle 21: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk105 und Pk127 mit Ethylestern in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Propanal	Propanon
Pk105	0,000433	0,000233
Pk127	N/A	0,000176
<i>Abweichung</i>	N/A	-24,5 %

Tabelle 22: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk105 und Pk127 mit Ethylestern in (Hz•g)/(ppm•mol)

Bei Propanon, das auch keine saure Gruppe besitzt, bleibt die Tendenz bestehen, die bei den Estern beobachtet wurde. Für Propanal war die Steigung für den Rezeptor Pk127 leider nicht auswertbar. Beim Vergleich zwischen Pk105 mit Propanal und Propanon ist

wieder eine Steigerung zum Propanal mit der besser zugänglichen Carbonylgruppe zu erkennen.

6.3.8. Vergleich von Pk120, Pk120D, Pk126, Pk125A, Pk161 und Pk161D

In der vierten Gruppe sind sechs Rezeptoren zusammengefasst. Diese sind:

- PK120 DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Lys(Boc)-Fmoc)₂
 PK120D DKP-(D-Tyr(DR)-L-His-L-Lys-Fmoc)₂
 PK126 DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Lys(Boc)-Lig(OtBu)₂)₂
 PK125A DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Glu(OtBu)-Lig(OtBu)₂)₂
 PK161 DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Glu(OtBu)-Fmoc)₂
 PK161D DKP-(D-Tyr(DR)-L-His-L-Glu-Fmoc)₂

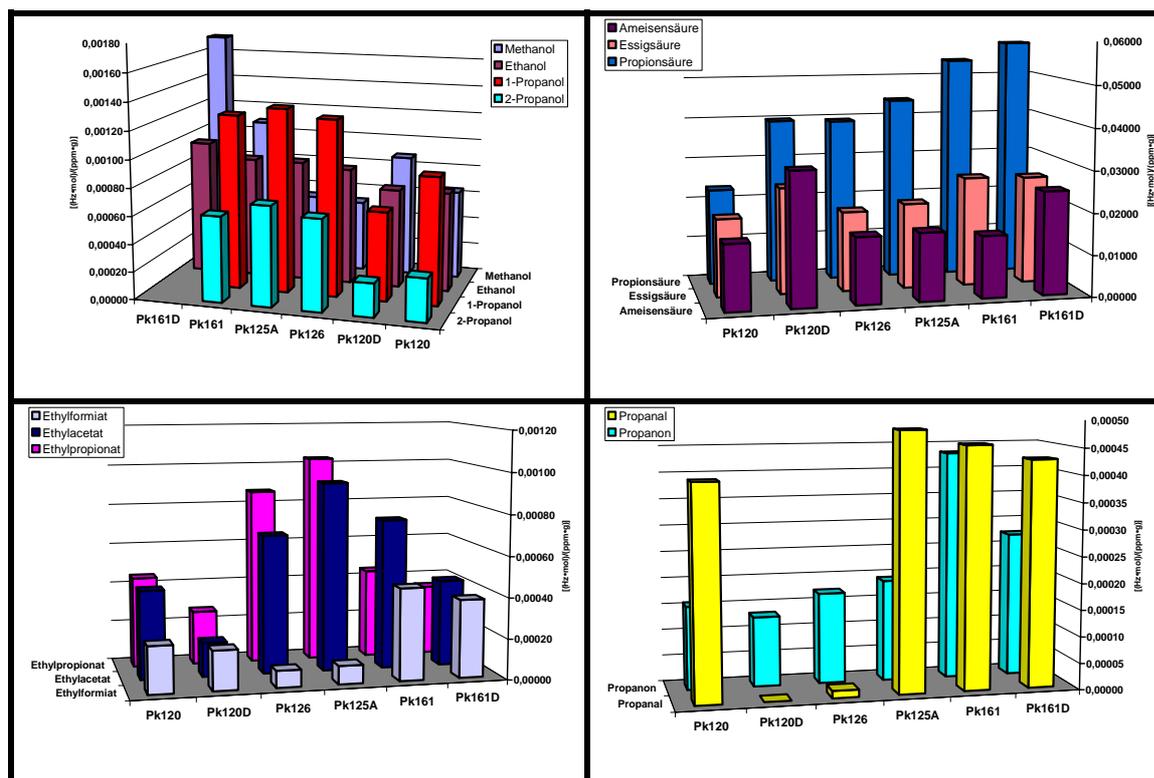


Abbildung 60: Molmassenbereinigte Isothermensteigungen der Rezeptoren Pk120, Pk120D, Pk126, Pk125A, Pk161 und Pk161D mit verschiedenen Analyten

Auch diese Materialien leiten sich von der Substanz Pk111D ab. Bei allen vierem ist an das D-Tyrosin ein L-Histidinbaustein angehängt. Das L-Histidin ist auch hier wieder in einigen Fällen mit einer Schutzgruppe versehen.

Bei den Substanzen Pk120 / Pk120D und Pk126 folgt auf L-Histidin die Aminosäure L-Lysin. Der Lysinbaustein ist in einigen Fällen mit einer Schutzgruppe versehen. Ein weiterer Unterschied liegt bei diesen drei Molekülen in der endständigen Gruppe. Sie variiert zwischen einer Fmoc-Gruppe und der veresterten Nitriloessigsäure. Gleiches gilt für Pk125A, Pk161 und Pk161D. Bei diesen Substanzen ist allerdings statt Lysin L-Glutaminsäure als dritte Aminosäure eingebaut.

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk120	0,000642	0,000717	0,000914	0,000308
Pk120D	0,000879	0,000714	0,000641	0,000240
<i>Abweichung</i>	<i>36,9 %</i>	<i>0,0 %</i>	<i>-29,8 %</i>	<i>-22,1 %</i>

Tabelle 23: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk120 und Pk120D mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

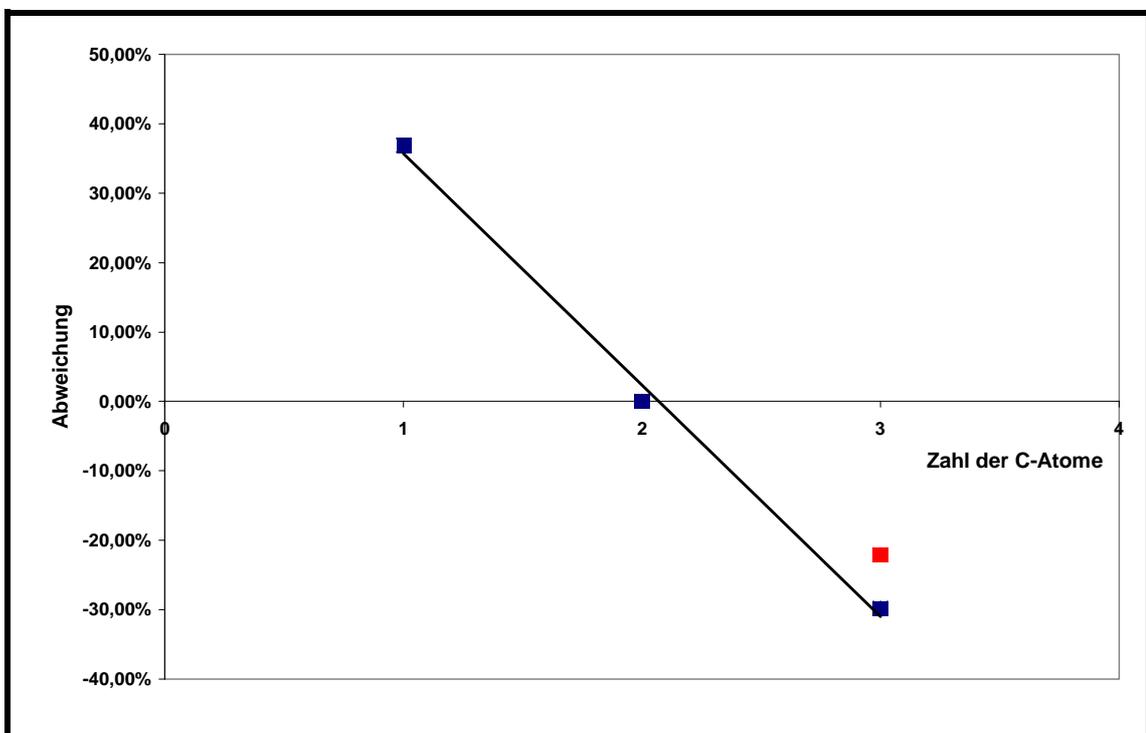


Abbildung 61: Einfluss der Kettenlänge des Alkohols auf die Abweichung der Sensitivität beim Vergleich zwischen Pk120 und Pk120D (Rot = 2-Propanol)

Im Folgenden werden die Beschichtungen Pk120, Pk120D und Pk126 miteinander verglichen. Pk125A, Pk161 und Pk161D folgen im zweiten Teil. Bei der Betrachtung der Ergebnisse für die Beschichtungen Pk120 und Pk120D mit den verschiedenen Alkoholen fällt auf, dass sich das Verhältnis der Empfindlichkeiten und auch die absoluten Empfindlichkeiten mit steigendem sterischen Anspruch zum geschützten Rezeptor hin verschiebt (Tabelle 23). Dies verwundert, da der ungeschützte Rezeptor mit seinen basischen Gruppen am Histidin eigentlich bessere Bindungsplätze für die Alkohole bieten sollte. Eine der Schutzgruppen der Substanz Pk120 ist allerdings der sperrige Triphenylrest. Dieser weitet unter Umständen die Struktur des Moleküls so auf, dass auch die höheren Alkohole leichter Zugang zu den passenden Bindungsplätzen finden. Da Methanol sehr klein ist, kann dieses Molekül auch ohne eine Struktur- aufweitung bei Pk120D an die relevanten Bindungsplätze gelangen. Die niedrige Empfindlichkeit zu 2-Propanol im Gegensatz zum 1-Propanol lässt sich über höhere

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk120	0,000642	0,000717	0,000914	0,000308
Pk126	0,000513	0,000840	0,001269	0,000658
<i>Abweichung</i>	<i>-20,1 %</i>	<i>11,7 %</i>	<i>38,8 %</i>	<i>111,6 %</i>

Tabelle 24: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk120 und Pk126 mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

sterische Abschirmung der OH-Gruppe im Molekül selber erklären. Somit ist ein Zugang zur Rezeptorbindungsstelle in jedem Fall zusätzlich erschwert. Die Verminderung der Empfindlichkeit bei 2-Propanol ist aber nicht nur auf diese beiden Rezeptoren beschränkt, sondern ist tendenziell bei fast allen untersuchten Rezeptoren zu beobachten.

Die beiden Wirte Pk120 und Pk126 sind fast identisch. Der Unterschied zwischen beiden liegt in der Endgruppe. Diese ist bei Pk120 die Fmoc-Gruppe und bei Pk126 der Lig-Rest. Dieser Unterschied wirkt sich jedoch sehr stark auf die Empfindlichkeit aus.

Ähnlich wie beim Paar Pk120 / Pk120D verändert sich die Sensitivität durch die Variation am Rezeptor. Werden die in Tabelle 26 aufgeführten Abweichungen der Empfindlichkeiten gegen die Zahl der Kohlenstoffatome im Analyten aufgetragen (siehe Abbildung 62), sieht man die geringere Steigung der Empfindlichkeit von Pk120

im Verhältnis zu Pk126. Der sekundäre Alkohol wird von Pk126 sogar mit einer mehr als doppelt so hohen Empfindlichkeit detektiert. Die Folge ist ein linearer Anstieg der Abweichung.

Die Substanzen Pk161, Pk161D und Pk125A haben im Unterschied zu den oben beschriebenen Rezeptoren statt der L-Lys-Gruppierung einen L-Glu-Baustein. Durch Abspalten der Schutzgruppen bei Pk161 steigert sich die Empfindlichkeit für Methanol um 58,7 %. Bei Ethanol sinkt der Anstieg auf 11,6 % ab. Die beiden Propanole zeigen in Kombination mit Pk161D keine auswertbare Reaktion (siehe Tabelle 25).

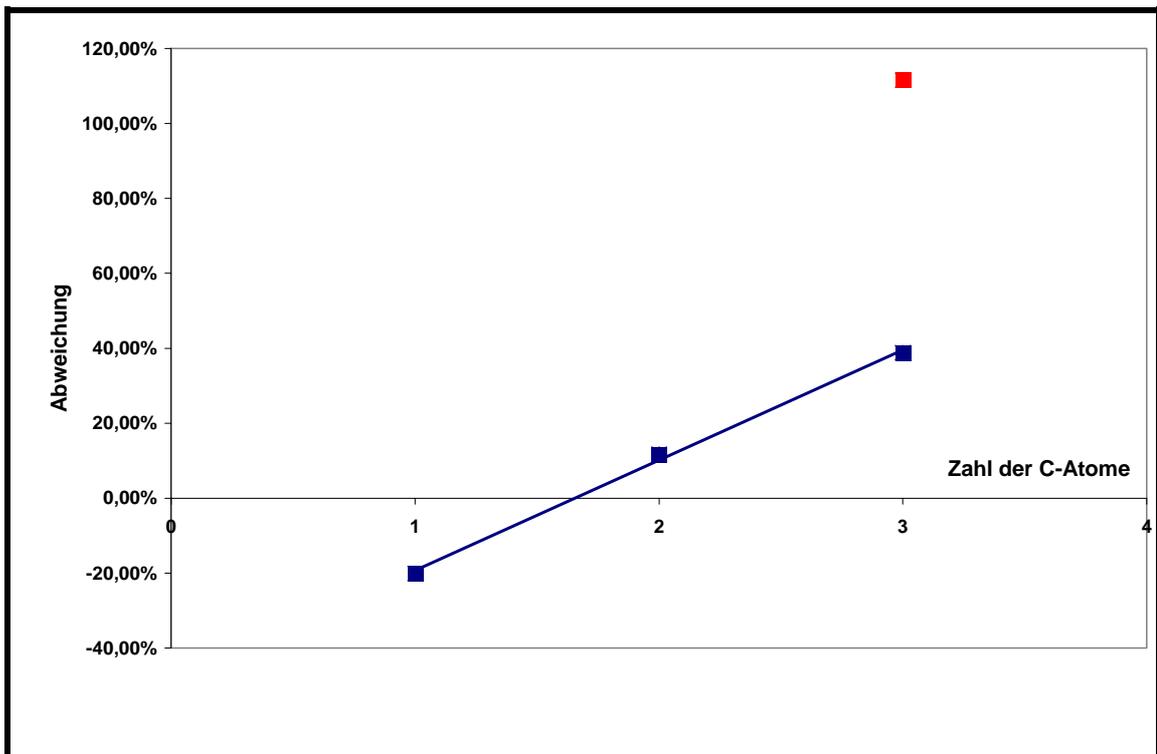


Abbildung 62: Einfluss der Alkoholkettenlänge auf die Abweichung der Sensitivität beim Vergleich zwischen Pk120 und Pk126 (Rot = 2-Propanol)

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk161	0,001086	0,000871	0,001261	0,000620
Pk161D	0,001723	0,000972	0,000000	0,000000
<i>Abweichung</i>	<i>58,7 %</i>	<i>11,6 %</i>	<i>-100 %</i>	<i>-100 %</i>

Tabelle 25: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk161D mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Die beiden Beschichtungen Pk161 und Pk125A unterscheiden sich lediglich in der Art ihrer Endgruppe. Pk161 besitzt eine Fmoc-Gruppe, während die endständige Gruppe bei Pk125A ein Trinitrioloessigsäureester ist. Für die höheren Alkohole ab Ethanol tritt nur eine geringe Abweichung der Verhältnisse der Empfindlichkeiten zwischen Pk161 und Pk125A ein. Bei Methanol bewirkt die Fmoc-Gruppe in Pk161 eine ca. 50 % höhere Empfindlichkeit als bei Pk125A mit der Lig-Endgruppe (siehe Tabelle 26).

	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk161	0,001086	0,000871	0,001261	0,000620
Pk125A	0,000533	0,000870	0,001326	0,000721
<i>Abweichung</i>	<i>-50,9 %</i>	<i>0,0 %</i>	<i>5,2 %</i>	<i>16,2 %</i>

Tabelle 26: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk125A mit Alkoholen in (Hz•g)/(ppm•mol)

Dieser Effekt, der nur bei Methanol auftritt, kann nicht durch den mit der Lig-Gruppe eingeführten Stickstoff als neuer zusätzlicher Bindungsstelle begründet werden. In Abbildung 63 ist beispielhaft die räumliche Struktur einer dreifach veresterten Trinitrioloessigsäure gezeigt. Dieses über Kraftfeldmethoden berechnete Molekül ist einmal ohne einen Analyten und mit Methanol bzw. Ethanol dargestellt. Es fällt auf, dass sich die Struktur ohne Gast bei Anwesenheit von Methanol nur sehr gering aufweitet. Wird Methanol gegen Ethanol ausgetauscht verändert sich die Struktur allerdings nicht.

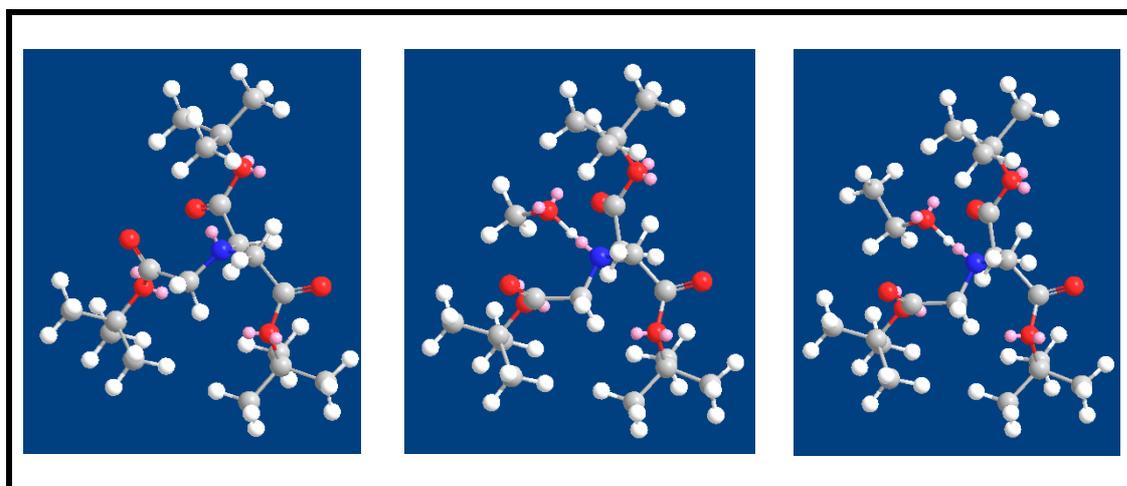


Abbildung 63: Trinitrioloessigsäure-tri-tert.-butylester ohne Gast (links), mit Methanol (mitte) und mit Ethanol (rechts)

Weitere Berechnungen mit den beiden Isomeren des Propanol zeigten auch für diese Gäste keine weiteren Unterschiede zu der Struktur mit Methanol. Wenn also Ethanol und die Propanole mit der Aminogruppe in Wechselwirkung treten können, dann sollte die Sterik dies in jedem Fall auch dem kleineren Methanolmolekül erlauben. Dieser Effekt kann also besser durch eine Aufweitung des Zugangskanals zu der benötigten Kavität in Folge der sperrigen Endgruppen erklärt werden.

Beim Vergleich der Beschichtungen Pk120 und Pk120D wird durch die freie basische Aminogruppe an der Seitenkette des Lysins in Pk120D eine große Empfindlichkeitsverstärkung erhalten. Diese reicht von einer mehr als 35 %igen Erhöhung bei Ethanol bis zu einer Verdoppelung der der Empfindlichkeit bei Pk120D (siehe Tabelle 27).

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk120	0,015723	0,018704	0,023213
Pk120D	0,031806	0,025529	0,039741
<i>Abweichung</i>	<i>103,3 %</i>	<i>36,5 %</i>	<i>71,2 %</i>

Tabelle 27: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk120 und Pk120D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

Wird lediglich die endständige Fmoc-Gruppe gegen die Lig-Gruppe bei Anwesenheit der anderen Schutzgruppen ausgetauscht, bleiben die Steigungen sehr konstant. Im Falle der Propionsäure steigt dieser Wert allerdings gegen den Trend um fast 70 % an (siehe Tabelle 28).

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk120	0,015723	0,018704	0,023213
Pk126	0,015965	0,019167	0,039327
<i>Abweichung</i>	<i>1,5 %</i>	<i>2,5 %</i>	<i>69,4 %</i>

Tabelle 28: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk125A mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

Interessant in diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten der sensoraktiven Substanzen Pk161 und Pk161D. Während sowohl die Isothermen von Essigsäure als auch von Propionsäure durch Abspalten der Schutzgruppen annähernd konstant bleiben,

ist für Ameisensäure ein Anstieg der Empfindlichkeit um 67,1 % zu verzeichnen. Als Erklärungsansatz kann auch hier wieder die geringe Größe des Analytmoleküls dienen. Ist die Kavität des Rezeptors durch seine Struktur abgeschirmt oder verkleinert, kommen verstärkt nur kleine Moleküle in Frage, an die relevanten Bindungsplätze zu wandern. Da dieser Effekt sowohl bei der Ameisensäure als auch bei Methanol aufgetreten ist (siehe Tabelle 25), liegt diese Erklärung nahe.

Der Austausch der Endgruppen zeigt indes nur eine geringe Auswirkung. Tendenziell spricht die Beschichtung mit der Fmoc-Gruppe schlechter auf Ameisensäure und etwas besser auf die anderen Säuren an (siehe Tabelle 29).

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk161	0,014912	0,026345	0,053888
Pk161D	0,024927	0,026045	0,058099
<i>Abweichung</i>	<i>67,1 %</i>	<i>- 1,1 %</i>	<i>7,8 %</i>

Tabelle 29: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk161D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk161	0,014912	0,026345	0,053888
Pk125A	0,016318	0,020570	0,044192
<i>Abweichung</i>	<i>9,4 %</i>	<i>-21,9 %</i>	<i>-18,0 %</i>

Tabelle 30: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk161D mit Carbonsäuren in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk120	0,000229	0,000434	0,000448
Pk120D	0,000193	0,000168	0,000266
<i>Abweichung</i>	<i>-15,7 %</i>	<i>-61,3 %</i>	<i>- 40,6 %</i>

Tabelle 31: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk120 und Pk120D mit Ethylester in (Hz•g)/(ppm•mol)

Durch Abspaltung der Schutzgruppen von Pk120 wird die Empfindlichkeit in Bezug auf die Ethylester stark abgesenkt. Die Esterverbindungen können nicht von den so freigesetzten basischen Gruppen profitieren (siehe Tabelle 31), und die Größe der Kavität oder der Zugang zu ihr verschlechtert sich durch Fehlen der ausladenden Triphenylgruppen.

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk120	0,000229	0,000434	0,000448
Pk126	0,000082	0,000682	0,000867
<i>Abweichung</i>	<i>-64,2 %</i>	<i>57,1 %</i>	<i>93,5 %</i>

Tabelle 32: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk120 und Pk126 mit Ethylester in (Hz•g)/(ppm•mol)

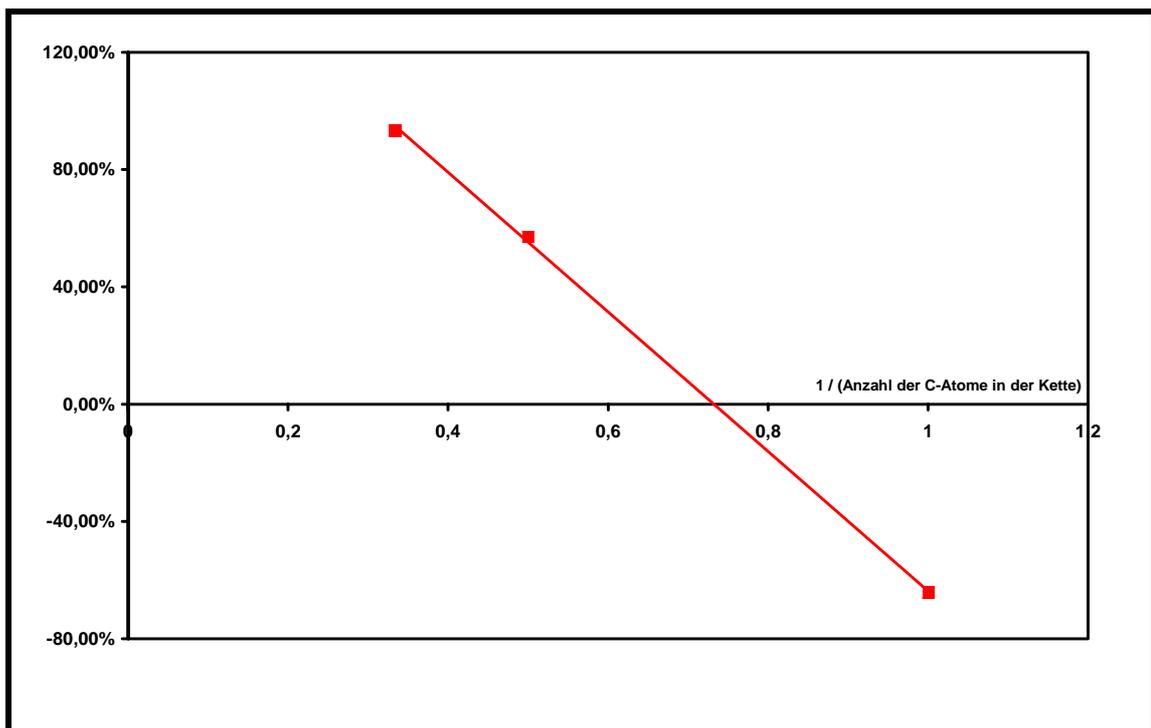


Abbildung 64: Abweichung der Empfindlichkeiten von Pk120 und Pk126 in Anwesenheit der Ethylester gegen den Kehrwert der Kohlenstoffatome in der Hauptkette aufgetragen

Der Unterschied zwischen den sensoraktiven Substanzen Pk120 und Pk126 liegt in der variierten Endgruppe. Diese hat einen signifikanten Einfluss auf die Verhältnisse der Isothermen der Ester. Beim kleinsten Vertreter, dem Ameisensäureethylester, liegt die

höhere Empfindlichkeit noch beim Rezeptor mit der Fmoc-Gruppe. Bei den beiden höheren Homologen ist sie stark auf die Seite des Wirtes mit der Lig-Gruppe verschoben. Die Tendenzen sind in Tabelle 32 dargestellt. Es scheint hier keine lineare Abhängigkeit zwischen der Abweichung und der Zahl Kohlenstoffatome vorzuliegen. Wird die Abweichung jedoch gegen den Kehrwert der Anzahl der Kohlenstoffatome aufgetragen, so wird eine Gerade erhalten. Es liegt also eine hyperbolische Beziehung vor.

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk161	0,000451	0,000742	0,000442
Pk161D	0,000384	0,000427	0,000348
<i>Abweichung</i>	<i>-14,9 %</i>	<i>-42,5 %</i>	<i>-21,6 %</i>

Tabelle 33: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk161D mit Ethylester in (Hz•g)/(ppm•mol)

	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk161	0,000451	0,000742	0,000442
Pk125A	0,000090	0,000931	0,001029
<i>Abweichung</i>	<i>-80,0 %</i>	<i>25,5 %</i>	<i>132,8 %</i>

Tabelle 34: Vergleich der bereinigten Isothermensteigungen von Pk161 und Pk125A mit Ethylestern als Analyten in (Hz•g)/(ppm•mol)

Beim Vergleich von Pk161 und Pk161D in Anwesenheit der Ester ist zu bemerken, dass der Rezeptor ohne Schutzgruppen an Empfindlichkeit im Bereich von 15 – 42 % verliert. Es ist aber keine Abhängigkeit von der Kettenlänge zu erkennen. Hierzu müssten evt. weitere Messungen mit höheren Homologen durchgeführt werden.

Die Gegenüberstellung der Empfindlichkeiten von Pk161 und Pk125A zeigt, dass sich das Verhältnis mit steigender Kettenlänge stark vom Pk161 mit der Fmoc-Gruppe zum Pk125A mit der Lig-Endgruppe ändert. In Abbildung 65 ist der lineare Zusammenhang deutlich zu erkennen.

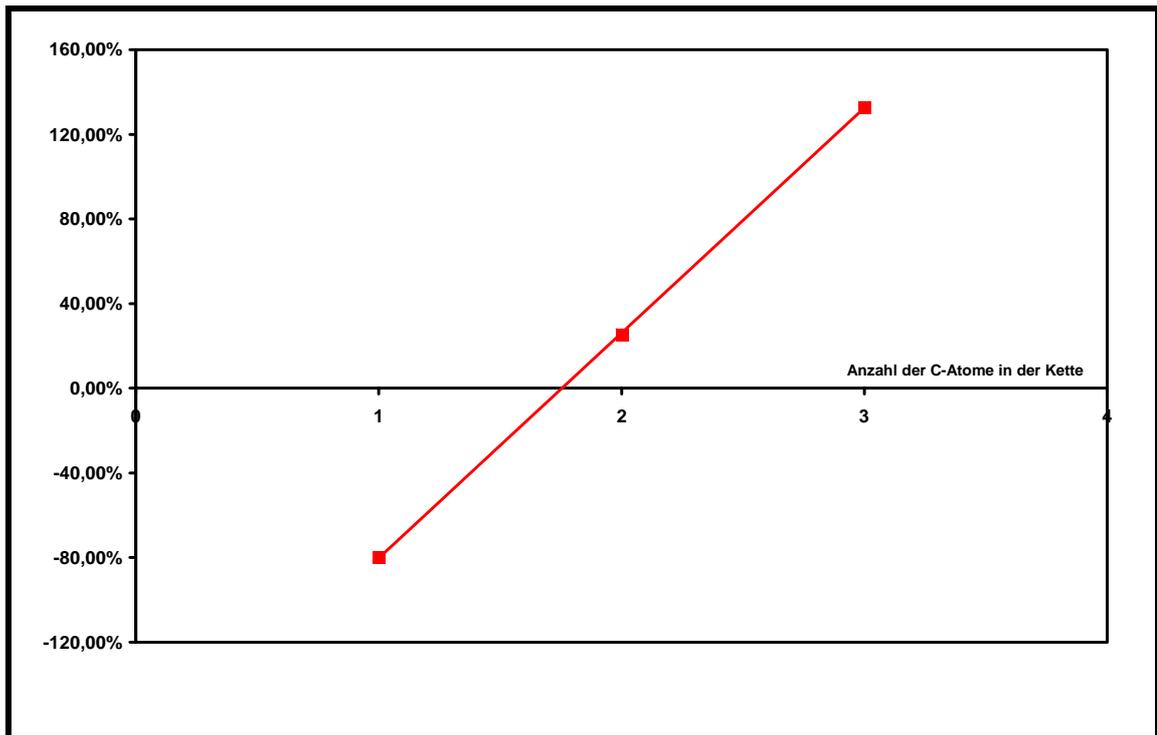


Abbildung 65: Abweichung der Empfindlichkeiten von Pk161 und Pk125A in Anwesenheit der Ethylester gegen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette aufgetragen

6.3.9. Zusammenfassung der Ergebnisse

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass kleine strukturelle Veränderungen in der Rezeptorstruktur der Diketopiperazinebeschichtungen große Veränderungen in der Empfindlichkeit bewirken. Durch die Anwendung der molmassenbereinigten Isothermensteigungen können die linearen Bereiche verschiedener Analytmoleküle direkt miteinander verglichen werden. Es ist so möglich, Tendenzen bei homologen Gastmolekülen z.B. in Bezug auf die Kettenlänge zu erkennen oder auch Abweichungen zwischen ähnlichen Wirtsubstanzen zu ermitteln. Da in einigen Fällen lineare oder hyperbolische Abhängigkeiten gefunden wurden, sollte es über sehr einfache Berechnungen wie Dreisatzbildung möglich sein, den realen Messwert für höhere Homologe zumindest tendenziell voraussagen. Solche Voraussagen müssen allerdings in Zukunft durch weitere Messungen überprüft werden.

6.3.10. Unterscheidung der Analyten mit Diketopiperazinrezeptoren

Die untersuchten sensoraktiven Beschichtungen sind nicht nur geeignet, theoretische Betrachtungen über die bereinigten Isothermensteigungen anzustellen, sie eignen sich auch zur Konstruktion eines realen Sensorsystems. Nachfolgend werden Kombinationen von jeweils fünf sensoraktiven Beschichtungen vorgestellt, die es ermöglichen, die verschiedenen Homologen bzw. die Propanderivate zu unterscheiden. Wichtig für solche Diskriminierung ist eine möglichst hohe Varianz der erhaltenen Flächen.

Aus der Menge der Wirte können zur Unterscheidung der Homologen Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol die Beschichtungen Pk19D, Pk65, Pk103D, Pk124 und Pk161D ausgewählt werden. Bei Betrachtung der Graphen fallen sofort einige Unterschiede zwischen den einzelnen Polygonen auf. Lediglich die beiden Isomere des Propanols weisen untereinander nur geringe Unterschiede auf. Sie können relativ leicht

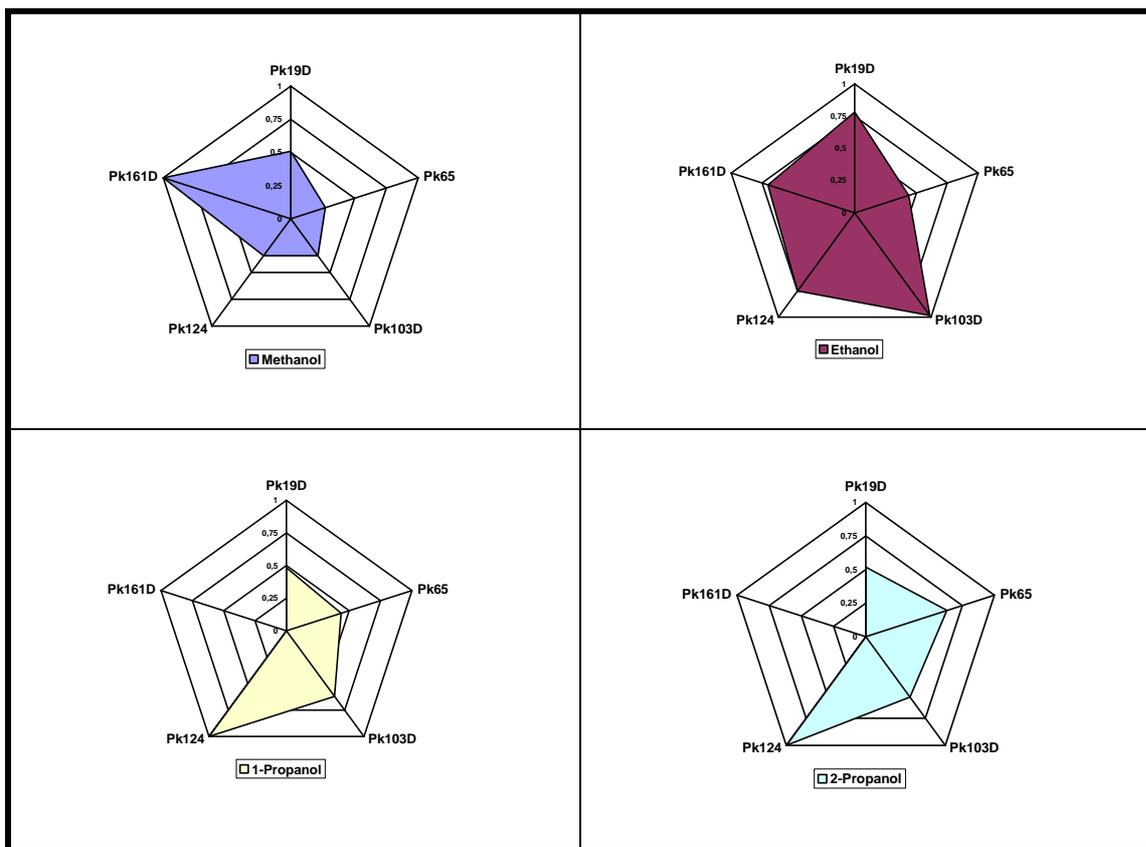


Abbildung 66: Unterscheidung der homologen Alkohole durch Netzdiagramme. Die unbereinigte Isothermensteigung ist auf das höchste Signal normiert.

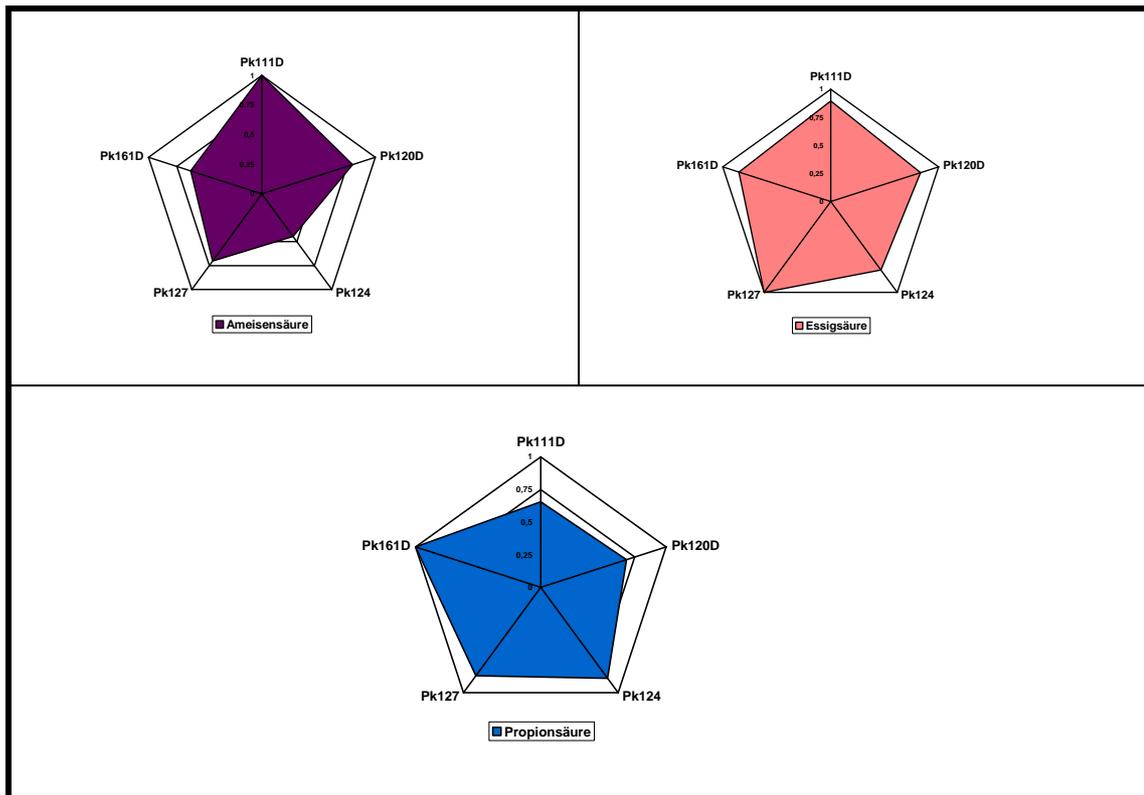


Abbildung 67: Unterscheidung der homologen Carbonsäuren durch Netzdiagramme.

Die unbereinigte Isothermensteigung ist auf das höchste Signal normiert.

miteinander verwechselt werden. Es war allerdings keine besser geeignete Differenzierung mit anderen Arraykombinationen möglich. Die ansonsten charakteristische Form lässt aber dennoch eine gute Unterscheidung von den anderen Homologen zu. Ein etwas anderes Array wird für die Carbonsäuren favorisiert. In diesem Fall werden die Sensoren Pk111D, Pk120D, Pk124, Pk127 und Pk161D gewählt. Auffällig ist im Gegensatz zu dem Array für die Alkohole, dass die eingeschlossene Fläche groß ist. Trotzdem ist der Umriss bei den drei Carbonsäuren verschieden, so dass eine Unterscheidung getroffen werden kann.

Die Erkennung der verschiedenen Ethylester ist in Abbildung 68 dargestellt. Mit der Auswahl der Beschichtungen Pk103, Pk103D, Pk105, Pk125A und Pk127 aus der Menge der Rezeptoren wurde ein Array zusammengestellt, das sich sehr gut zur Unterscheidung der Ester eignet. Die resultierenden Flächen heben sich sowohl in der Form als auch in der Flächengröße deutlich voneinander ab.

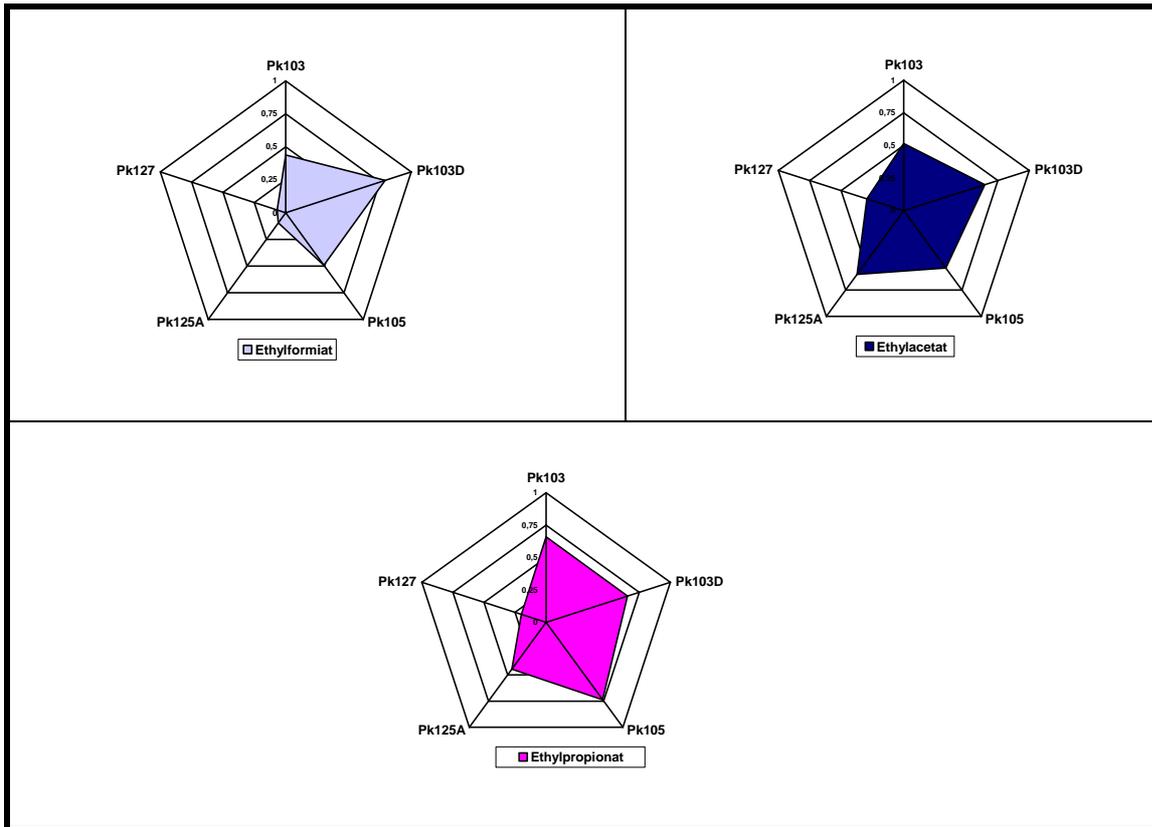


Abbildung 68: Unterscheidung der homologen Ethylester durch Netzdiagramme. Die unbereinigte Isothermensteigung ist auf das höchste Signal normiert.

Auch die beiden Carbonyle Propanal und Propanon können klar bestimmten Formen zugeordnet werden. Das verwendete Array enthält in diesem Falle Pk19, Pk19D, Pk65, Pk103D und Pk161. Auch hier gibt es einen deutlichen Unterschied zwischen der Form und der Größe der aufgespannten Fläche.

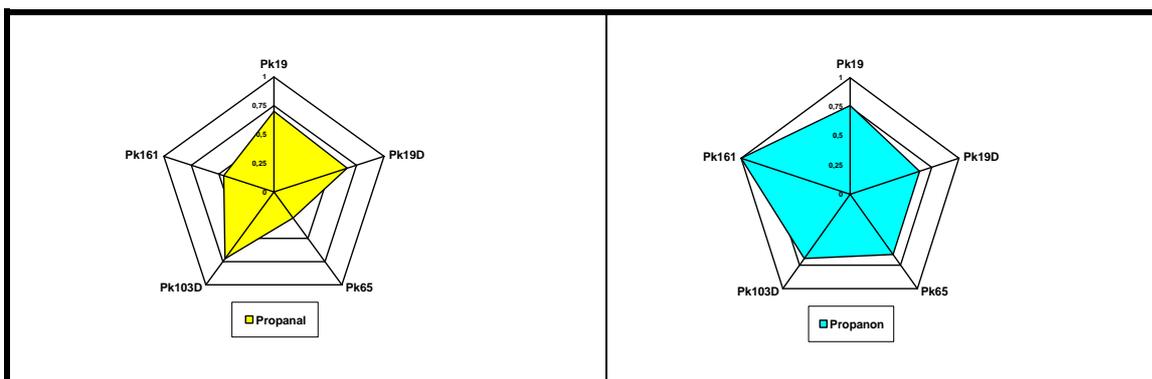


Abbildung 69: Unterscheidung der homologen Carbonyle durch Netzdiagramme. Die unbereinigte Isothermensteigung ist auf das höchste Signal normiert.

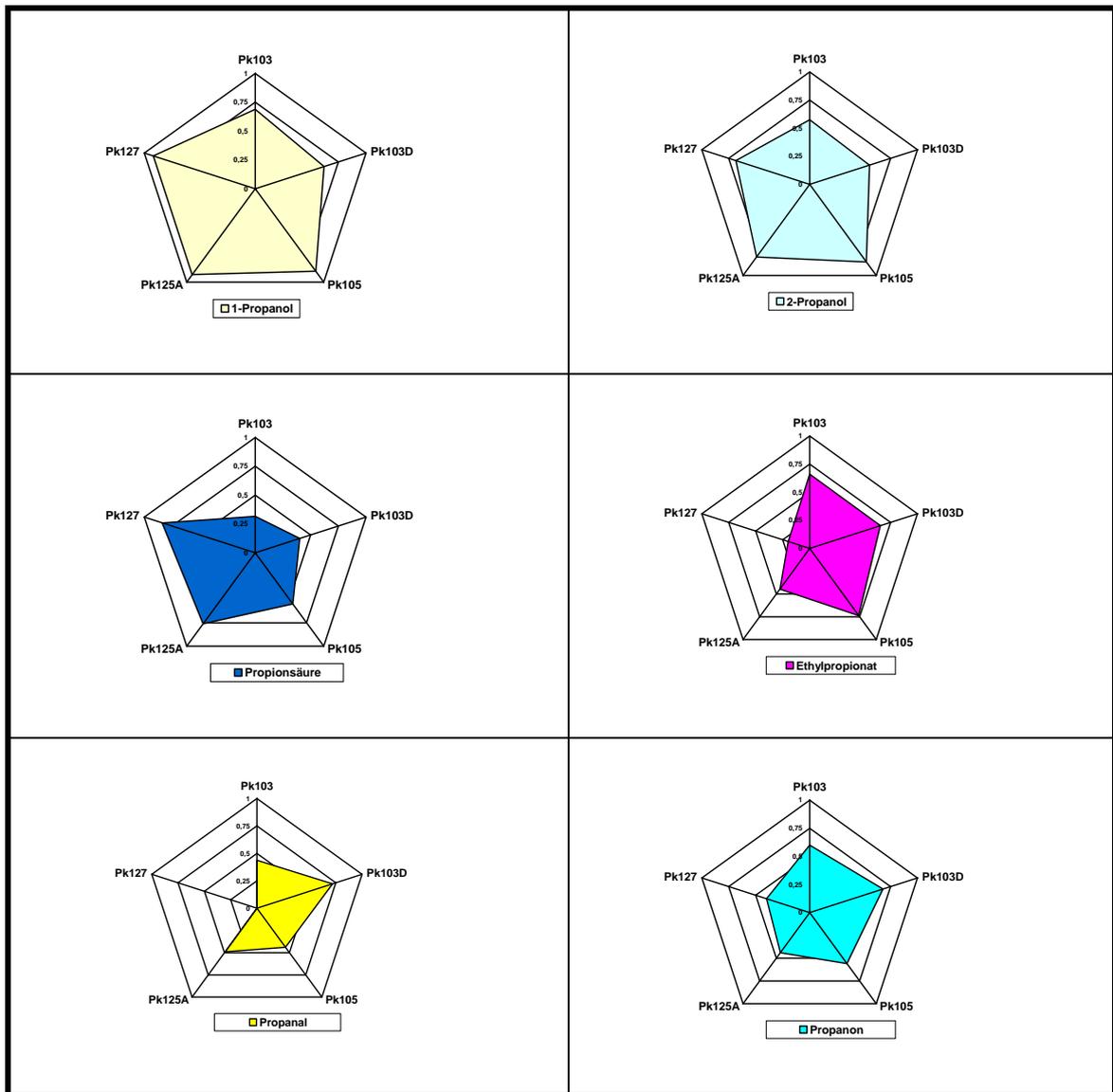


Abbildung 70: Unterscheidung der untersuchten Derivate mit einem Propangrundgerüst durch Netzdiagramme. Die unbereinigte Isothermensteigung ist auf das höchste Signal normiert.

Bisher wurde nur versucht die Homologen einer Stoffgruppe voneinander zu unterscheiden. Dies hat mit Ausnahme von 1-Propanol und 2-Propanol auch sehr gut funktioniert. In der Abbildung 70 sind nun sechs Sterndiagramme aufgezeigt, die es ermöglichen unterschiedliche Stoffgruppen mit demselben Kohlenstoffgrundgerüst zu erkennen. Als Grundgerüst wurde hier Propan gewählt, da in diesem Fall die Größte Auswahl an Analyten zur Verfügung stand. Die Sensoren in diesem Array sind die Substanzen Pk103, Pk103D, Pk105, Pk125A und Pk127. Wie schon in vorhergehenden Versuchen ist es auch mit diesem Array nicht sehr gut möglich die beiden Propanol-isomere zu unterscheiden. Ganz anders ist dies jedoch bei allen anderen Analyten. Bei

Betrachtung der anderen Kombinationen kann eine klare Unterscheidung in Form und der Größe der Fläche getroffen werden.

6.3.11. Vergleich zwischen dem MAK-Wert und der minimalen detektierbaren Konzentration

Da eine mögliche Anwendung der QCM die Onlineüberwachung der Arbeitsplatzparameter bezüglich gefährdender Substanzen ist, erscheint es sinnvoll, einen Überblick zu geben, in wie weit sich die getesteten Rezeptoren für einen solchen Zweck eignen. Zu beachten ist, dass die verwendeten QCM mit 10,00 MHz betrieben werden, und die

Analyt	MAK-Wert⁴⁰	Konzentration [ppm] bei 2 Hz	Beschichtung
Methanol	200 ppm	36,4	Pk161D
Ethanol	1000 ppm	31,2	Pk18
1-Propanol	200 ppm	23,0	Pk124
2-Propanol	400 ppm	39,0	Pk124
Ameisensäure	4,7 ppm	1,4	Pk120D
Essigsäure	10,0 ppm	1,0	Pk127
Propionsäure	9,8 ppm	0,4	Pk161D
Ethylformiat	100 ppm	27,4	Pk18
Ethylacetat	400 ppm	14,8	Pk18
Ethylpropionat	Nicht festgelegt	8,4	Pk18
Propanal	Nicht festgelegt	35,0	Pk18
Propanon	500 ppm	80,0	Pk161

Tabelle 35: Gegenüberstellung von MAK-Wert und minimaler messbarer Konzentration

⁴⁰ MAK = Maximale Arbeitsplatzkonzentration

Schichtdicke der sensoraktiven Beschichtung jeweils 10 kHz beträgt. Durch Änderung dieser Parameter kann leicht eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit erreicht werden.

In der Tabelle 35 sind die untersuchten VOCs mit dem zugehörigen MAK-Wert aufgeführt. Weiterhin ist für jeden Analyten die minimale Konzentration aufgeführt, die mit den untersuchten Rezeptoren bei einer 2 Hz Auflösung erreicht werden kann. Aus der Tabelle ist klar zu ersehen, dass alle Analyten, für die ein MAK-Wert festgelegt ist, mit den Diketopiperazinrezeptoren in ausreichend geringer Konzentration detektiert werden können, um ein Sensorsystem zur Arbeitsplatzüberwachung zu konzipieren. Bei einer tatsächlichen Planung eines solchen Systems müssen weitere Untersuchungen angestellt werden, um das Ansprechverhalten auf eventuelle Querempfindlichkeiten zu bestimmen.

6.4. Calixarene

6.4.1. Allgemeine Eigenschaften

Als neue Klasse von synthetischen Rezeptoren eroberten die Calixarene [83,84] einen festen Platz in der Wirt-Gast-Chemie. Die Bezeichnung Calixaren⁴¹ rührt aus der kelchförmigen Gestalt des einfachsten Vertreters, dem Calix[4]aren (siehe Abbildung 71).

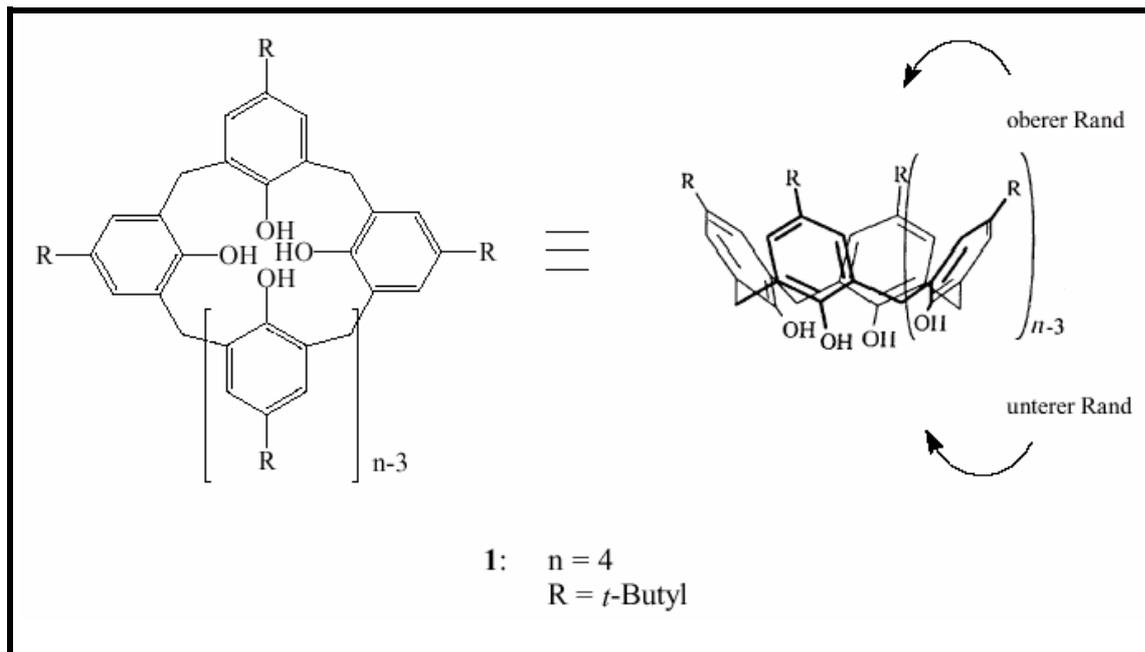


Abbildung 71: Calix[n]arene ($n = 4-8$) in zwei- und dreidimensionaler Darstellung

Die Calixarene gehören zu den Metacyclophanen. Sie sind durch Cyclokondensation von Phenolen und Formaldehyd darstellbar und lassen sich vielfältig funktionalisieren und so gezielt an gewünschte Wirt-Gast-Beziehungen anpassen. Durch Variation der Zahl an Phenolringen kann auch der innen liegende Hohlraum in seiner Größe verändert werden.

Als sensoraktive Materialien sind sie wegen ihrer Fähigkeit, neutrale organische Moleküle und Ionen komplexieren zu können, überaus interessant. Weiterhin werden sie als selektive Liganden in der analytischen Chemie, in der medizinischen Diagnostik, in der Aufarbeitung nuklearer Abfälle und als Mimetika für Enzyme verwendet [85].

⁴¹ griechisch: calix = Tasse, Vase oder Kelch

In Abbildung 72 sind verschiedene Calixarene dargestellt. Diese unterscheiden sich lediglich in der Ringgröße. Anhand dieser Abbildung kann man sehr leicht erkennen, wie einfach es ist, durch kleine strukturelle Änderungen des Moleküls große Variationen in der Form der Kavität zu bewirken. Dieser Umstand macht diese Substanzklasse zu einer prädestinierten Sensorbeschichtung.

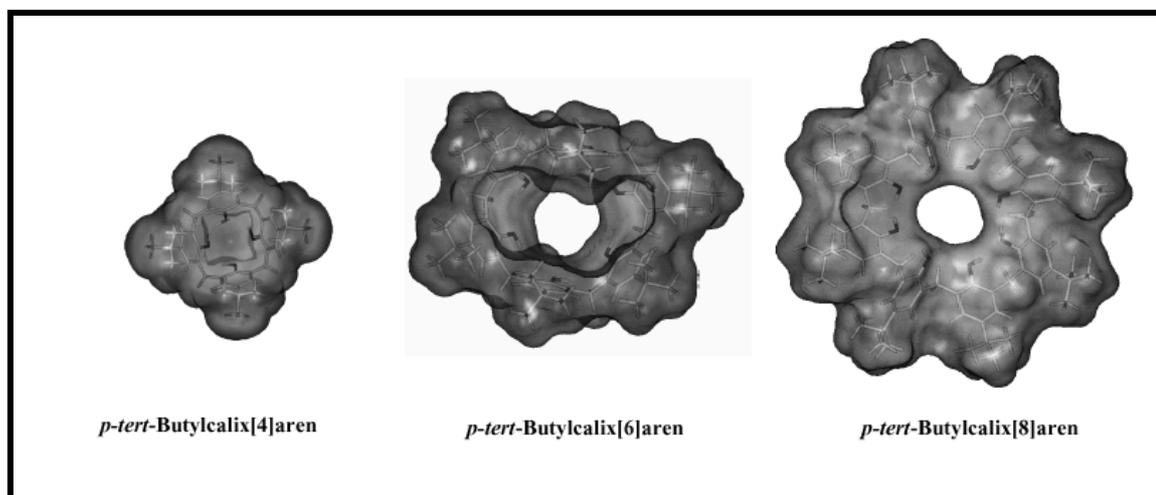


Abbildung 72: Dreidimensionale Ansicht auf verschiedene Calixarene

6.4.2. Synthese von Calixarenen

Calixarene werden schon seit Ende des 19. Jahrhunderts synthetisiert. Die ersten Darstellungen von Calixarenen wurden bereits im Jahre 1872 durch den Chemiker A. v. Baeyer auf der Suche nach neuen polymeren Werkstoffen durchgeführt [86]. Hierbei erhielt er ein nichtkristallines, harziges Produkt. Die Struktur blieb unbekannt, da sie mit den damaligen Mitteln nicht näher untersucht werden konnte.

Baekeland entwickelte 30 Jahre später einen Prozess zur Darstellung eines blasenfreien Phenolplastmaterials [87]. Dieses nicht leitende, polymere Material fand unter dem Namen Bakelite eine vielseitige Verwendung. Das Interesse am Phenol-Formaldehyd-Prozess wurde aufs Neue geweckt. Die tetramere Struktur bei der basenkatalysierten Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd sowie der säurekatalysierten Umsetzung von Resorcin mit höheren Aldehyden wurde erst in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts von Zinke und Ziegler postuliert [88]. Im Jahre 1981 beschrieb Gutsche als erster den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Kondensation von *p-tert-Butylphenol* mit Formaldehyd zu unterschiedlichen Cyclooligomeren mit Ringgrößen zwischen vier und acht Areneinheiten [89].

Heutzutage sind die Parameter zur gezielten Darstellung der jeweiligen Ringgrößen gut bekannt [90]. Dabei zeigt sich, dass die Bildung von p-tert-Butyl-calix[4]aren unter thermodynamischer und die Bildung von p-tert-Butyl-calix[8]aren unter kinetischer Kontrolle stattfindet. Die Generierung vom p-tert-Butyl-calix[6]aren wird vermutlich durch einen Templateffekt der gewählten Base erzielt. Ausbeuten im Grammmaßstab sind hierbei sehr einfach zu erzielen, wobei keine sonst häufig übliche Verdünnungstechnik angewendet werden muss. Calixarene mit höherer oder ungerader Arenanzahl sind bislang nur mit geringeren Ausbeuten synthetisiert worden.

Neben diesen Eintopfbedingungen sind in den letzten Jahren auch eine Vielzahl von schrittweisen Synthesen und Fragmentkondensationen veröffentlicht worden. Da der präparative Aufwand wesentlich höher ist, werden die Synthesen nur für spezielle oder asymmetrische Calixarene benutzt [91,92].

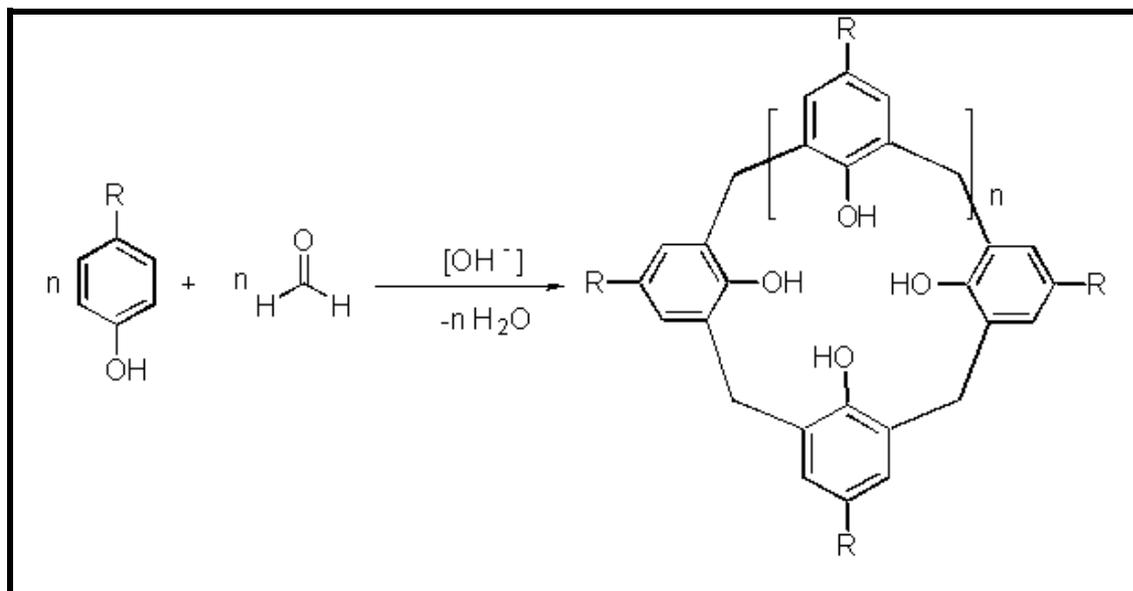


Abbildung 73: Darstellung von Calixarenen [93]

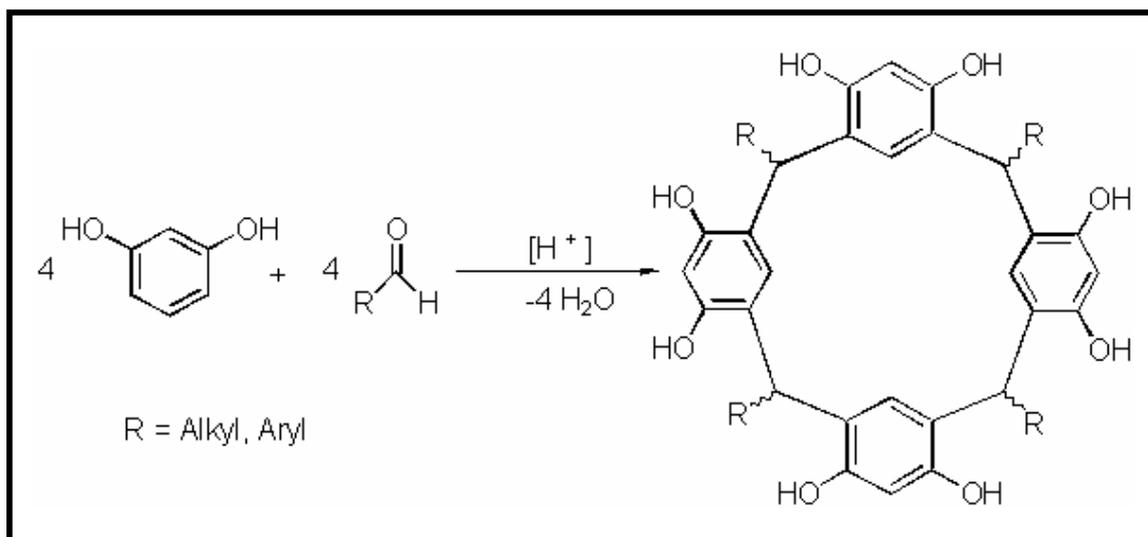


Abbildung 74: Synthese von Resorc[4]aren [93]

Im Gegensatz zur gewöhnlich basenkatalysierten Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd erfolgt die Darstellung von Resorc[4]aren protonenkatalysiert (siehe Abbildung 74).

Aufgrund der erhöhten Reaktivität kann keine gezielte Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd durchgeführt werden. Erst durch Verwendung von Acetaldehyd oder den höheren Aldehydhomologen sind cyclische Tetramere zugänglich geworden. Durch unterschiedliche Konformationen an den Brücken ist die Bildung von vier Diastereomeren möglich. Inzwischen sind jedoch Bedingungen gefunden worden, unter denen die Bildung einer Konformation bevorzugt stattfindet [94].

6.4.3. Anwendungen von Calixarenen

Viele Anwendungen beruhen auf dem Komplexbildungsvermögen der Calixarene, zum Beispiel die Dekontamination von Abwässern oder ihr Zusatz in Klebstoffen zur schnelleren Aushärtung. Ebenso sind sie bereits als Katalysatoren (Phasen-Transferkatalysator, heterogene oder enzymatische Reaktionen) benutzt worden. In der Analytik werden Calixarene als stationäre Phase in der Chromatographie oder zur quantitativen Bestimmung von Natrium- neben Kaliumionen mit Hilfe von ionenselektiven Feldeffekt-Transistoren benutzt. Auch gibt es Anwendungen, bei denen Calixarene schon in die Gasphasensensorik Einzug gehalten haben.

6.4.4. Calixarene in der Sensorik

Für Untersuchungen als Beschichtungen der QCM standen fünf unterschiedlich substituierte achirale Resorcarene zur Verfügung. Die Grundstruktur besteht aus vier Resorcarenringen, die zu einem Ring verbunden sind. Die aromatischen Hydroxygruppen und die freie Position dazwischen sind mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen substituiert. Am verknüpfenden Kohlenstoffatom zwischen den aromatischen Systemen ist eine unverzweigte C_{11} -Alkylkette angehängt. Die Beschichtung Calix 5 lässt sich nicht in ausreichendem Maße in den zum Elektrospray verwendeten Lösungsmitteln lösen. Aus diesem Grunde konnte mit Calix 5 bisher kein Quarz beschichtet werden.

Die Resorcarenrezeptoren wurden auf ihre Eignung zur Detektierung von verschiedenen aromatischen oder heterocyclischen Systemen untersucht.

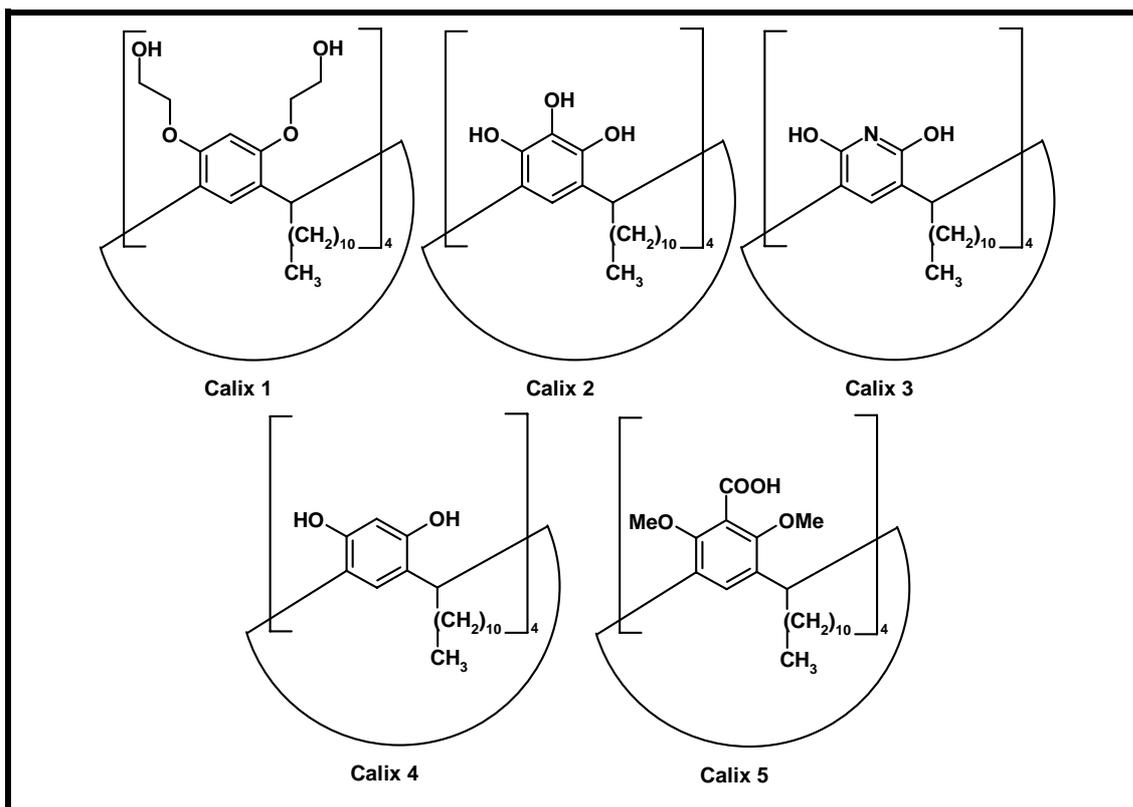


Abbildung 75: Strukturen der verwendeten Resorcaren- und Pyrogaloarenmolekülen

[95]

Das Resorcaren Calix 1 hat zwei freie aliphatische Hydroxyreste, die als Protonendonatoren in Frage kommen. Beim Vergleich der Sensorantworten von diesem Rezeptor mit den anderen dieser Klasse fällt auf, dass die Substanz Calix 1 durchweg schwächere

Signale als die anderen Vertreter zeigt (siehe Abbildung 76). Da bei den anderen Materialien die funktionellen Gruppen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Frage kommen, in direkter Nähe zu den aromatischen Kernen liegen, haben diese einen unblockierten Eingang der kelchförmigen Kavität. Durch die beiden glycolischen Ketten an der Oberseite des Hohlraumes wird dieser stärker gegen eindringende Gastmoleküle abgeschirmt.

Nach Auswertung der erhaltenen Sensorantworten sieht man, dass Aromaten ohne die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken sehr schlecht von den untersuchten Wirtmolekülen detektiert werden können.

Besonders deutlich wird dies bei dem Analytpaar Phenol und Anisol. Phenol löst mit seinem sauren Proton bei allen Beschichtungen eine extrem hohe Reaktion aus. Durch Austausch des Protons durch eine Methylgruppe beim Anisol sinkt die Empfindlichkeit um 95 - 99 % ab. Der Protonendonatoranteil an der Wirt/Gast-Beziehung überwiegt also völlig eventuelle Protonenakzeptoreigenschaften oder π - π -Wechselwirkungen (siehe Abbildung 77).

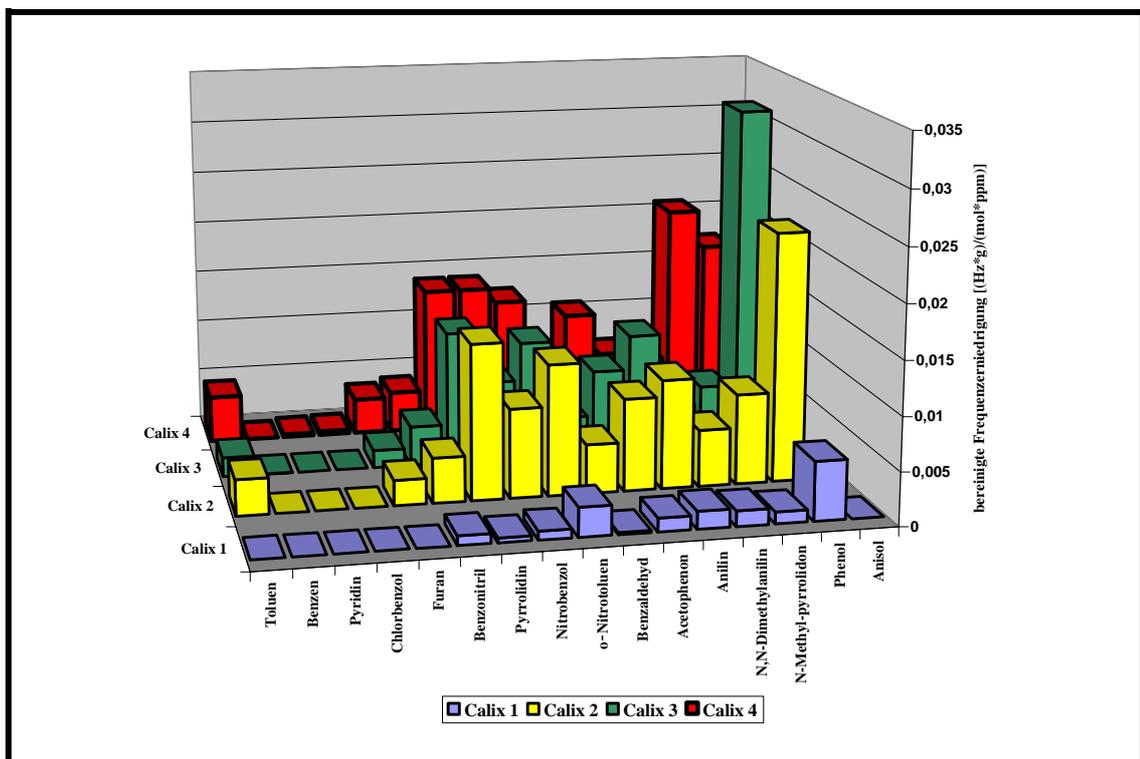


Abbildung 76: Molbereinigte Isothermensteigung für die achiralen Calixarene

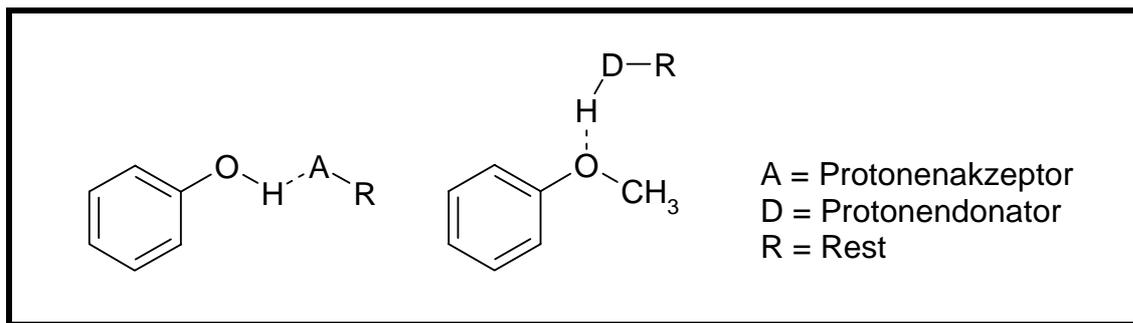


Abbildung 77: Protonenakzeptor und -donor Eigenschaften von Phenol und Anisol

Anilin ist im Gegensatz zu Phenol ein basischer Aromat. Werden hier die am Stickstoff gebundenen Protonen durch Methylgruppen ersetzt, kommt man zu N,N-Dimethylanilin. Auch in diesem Fall wird die Empfindlichkeit nach Austausch der freien Protonen hin zum N,N-Dimethylanilin hin geringer. Dieser Effekt ist aber im Gegensatz zum Paar Phenol und Anisol deutlich geringer. Die Empfindlichkeit fällt vom Anilin zum N,N-Dimethylanilin um Werte zwischen 13 - 61 %. Da die beiden Analyten auch Protonenakzeptoren sind, liegt es nahe, dass der Großteil dieser Empfindlichkeitsänderung durch die sterische Hinderung des basischen Elektronenpaares von den beiden Methylgruppen hervorgerufen wird.

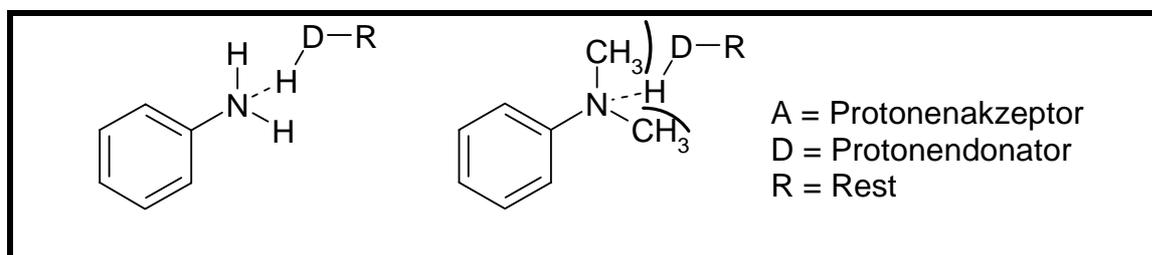


Abbildung 78: Sterische Effekte bei Bildung von Wasserstoffbrücken bei Anilin und N,N-Dimethylanilin

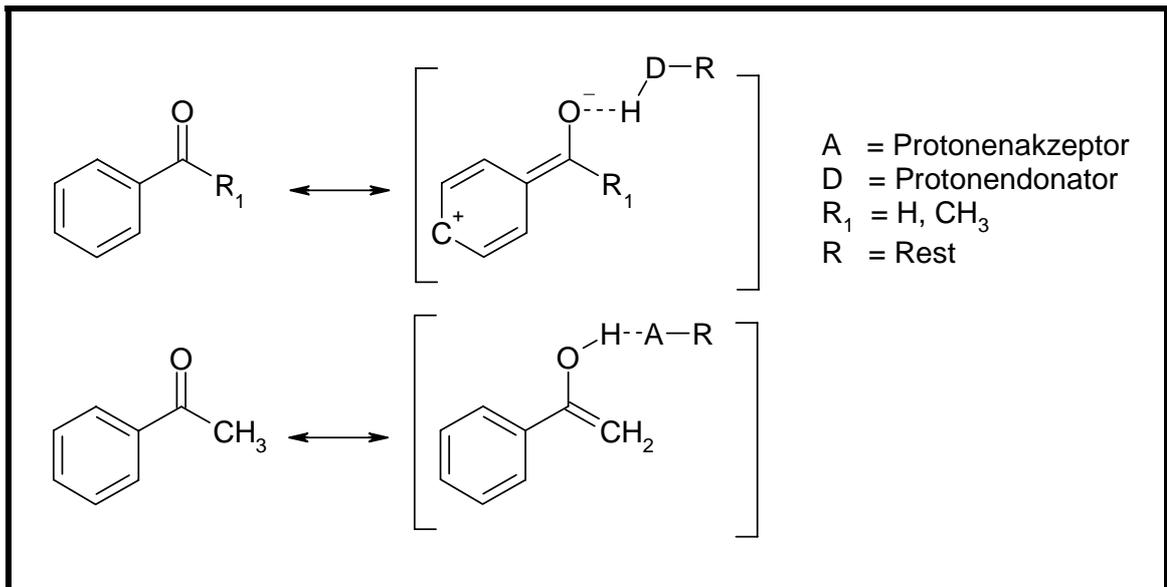


Abbildung 79: Mögliche mesomere Grenzstrukturen für Benzaldehyd und Acetophenon

Auch die Ergebnisse von Benzaldehyd und Acetophenon sind sehr interessant. Diese beiden aromatischen Carbonyle unterscheiden sich lediglich in einer aliphatischen Methylgruppe. Dieser geringe Unterschied führt aber dazu, dass sich unterschiedliche Grenzstrukturen ausbilden können. Über den positiven Mesomerieeffekt kann die obere Grenzstruktur in Abbildung 79 für beide Analyten angenommen werden. Eine Wechselwirkung mit Protonendonoren wird dadurch ermöglicht.

Eine zweite, sehr stabile Grenzstruktur kann über den tautomeren Effekt erhalten werden (Abbildung 79, unten). Carbonyle bilden ein Gleichgewicht zwischen der Carbonylform und der eines Vinylalkohols aus. Diese Form ist allerdings nur dann möglich, wenn in α -Stellung zum Carbonylkohlenstoff ein freies Proton zur Verfügung

	Benzaldehyd	Acetophenon	Abweichung
Calix 1	0,000182	0,001252	587,0 %
Calix 2	0,004595	0,008664	88,6 %
Calix 3	0,003791	0,008123	114,3 %
Calix 4	0,005661	0,010759	90,1 %

Tabelle 36: Molmassenbereinigte Isothermensteigung von Benzaldehyd und Acetophenon in [(Hz•g)/(mol•ppm)]

steht. Bei Benzaldehyd ist das nicht der Fall, wohl aber bei Acetophenon. Die tautomere Form von Acetophenon wird stabilisiert, da sich die entstehende vinyllische Doppelbindung in Konjugation zum aromatischen System befindet. Für Acetophenon besteht die Möglichkeit, über diese Grenzstruktur Wasserstoffbrücken als Protonendonoren auszubilden. Als dritte Möglichkeit besteht die Möglichkeit der Ausbildung von π -Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast. Die Steigerung der Empfindlichkeit vom Benzaldehyd zum Acetophenon liegt mit Ausnahme der Wirtsubstanz Calix 1 bei ca. 100 %. Bei dieser Beschichtung ist fast eine Versechsfachung des Wertes zu beobachten.

6.4.5. Unterscheidung von Analyten und Nachweisgrenzen

Da die Aufgabe eines realen Sensorsystems die Unterscheidung von verschiedenen Analyten ist, werden hierfür nicht die bereinigten Isothermen, sondern die real gemessenen verwendet. Wie in Abbildung 80 gezeigt wird, können die Analyten, Benzaldehyd, Phenol und N-Methyl-pyrrolidon mit Hilfe eines einfachen Sternplotdiagramms unterschieden werden.

Da das digitale Rauschen unserer Elektronik ein Hertz beträgt, sind nur Konzentrationen erlaubt, die Antworten oberhalb dieses Wertes zeigen. Die Messwerte werden digital in 1-Hertz-Schritten angegeben, so dass die minimal nachzuweisende Konzentration einem Signal von zwei Hertz entspricht (siehe Tabelle 37). Aus der Isothermensteigung kann berechnet werden, welche reale Konzentration ein solches Signal erzeugt. In der nachfolgenden Tabelle sind die gemessenen Analyten und ihre MAK-Werte aufgeführt. Die in der Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf Messungen, die mit Hilfe der QCM bei einer 10 kHz Beschichtung und einer Temperatur von 50 °C durchgeführt wurden.

Man sieht, dass es für einige Analyten schon gelungen ist, diese wichtige Konzentrationsschwelle zu unterschreiten, so dass es möglich erscheint, einen Sensor zur Arbeitsplatzüberwachung zu konzipieren. VOCs für die dies zutrifft, sind z.B. Toluol, Anilin, Acetophenon und Phenol. Durch weitere Verbesserungen von Parametern wie der Schichtdicke, der Grundfrequenz der verwendeten Quarze oder der Anlagentemperatur sollte die Konstruktion eines solchen Systems gelingen. Für eine andere Gruppe von VOCs liegt der messbare Bereich in der Größenordnung des MAK-Wertes.

Auch hier sollten apparative Änderungen den Weg in die geforderten Genauigkeitsbereiche weisen können.

Einige andere Analyten haben MAK-Werte, die um einige Größenordnungen niedriger liegen als die messbaren Konzentrationen. Ein Beispiel hierfür ist Benzen. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, um einen funktionierenden Überwachungssensor zu ermöglichen.

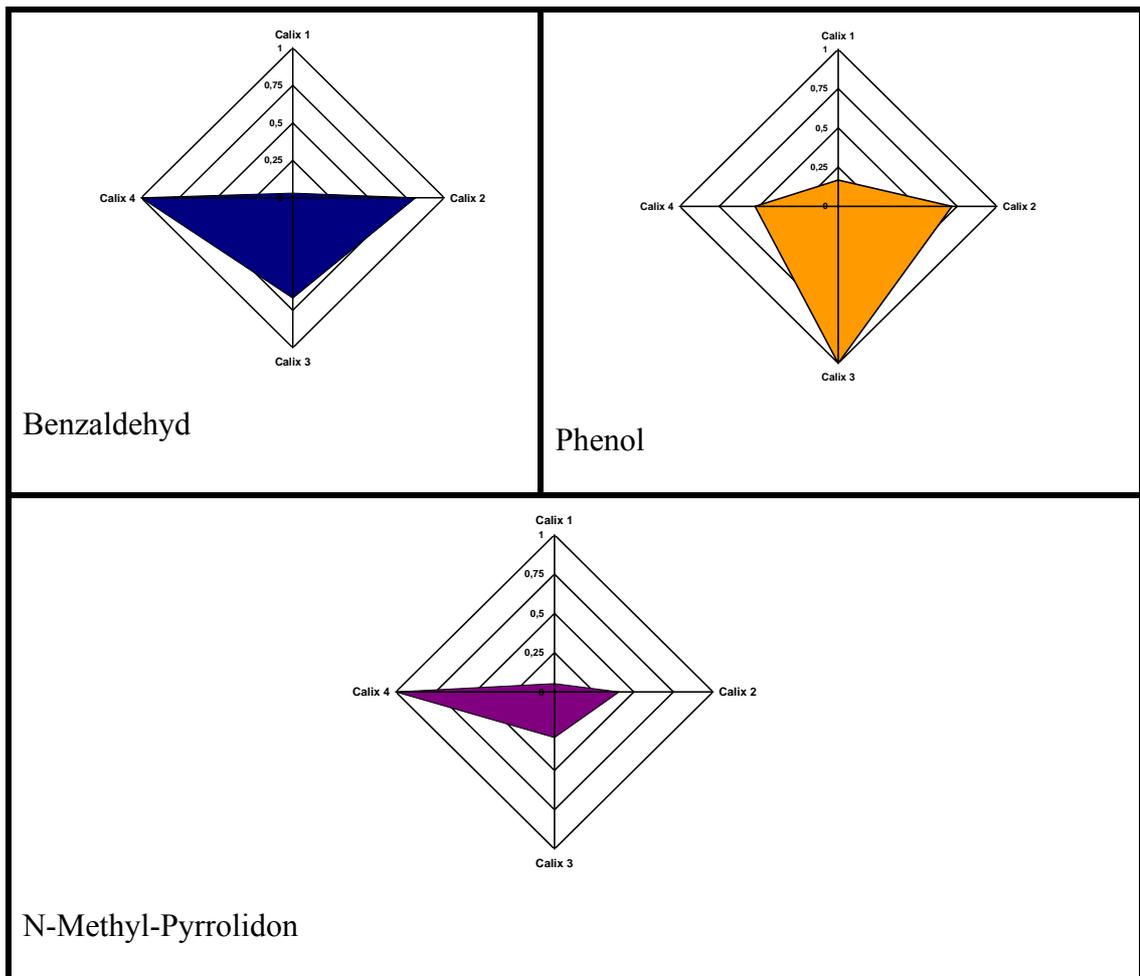


Abbildung 80: Netzdiagramme der Isothermensteigungen (auf das höchste Signal normiert).

Analyt	MAK-Wert	Konzentration [ppm] bei 2 Hz	Beschichtung
Toluen	49,5 ppm	5,0 ppm	Calix 4
Benzen	1,0 ppm	943,4 ppm	Calix 3
Pyridin	4,5 ppm	109,0 ppm	Calix 4
Chlorbenzen	10,0 ppm	54,2 ppm	Calix 4
Furan	Nicht festgelegt	8,8 ppm	Calix 4
Benzonitril	Nicht festgelegt	4,6 ppm	Calix 2
Pyrrolidin	Nicht festgelegt	2,0 ppm	Calix 2
Nitrobenzen	1,0 ppm	1,2 ppm	Calix 4
o Nitrotoluen	TRK ⁴² : 0,09 ppm	1,2 ppm	Calix 4
Benzaldehyd	Nicht festgelegt	3,0 ppm	Calix 4
Acetophenon	TLV ⁴³ : 10,0 ppm	2,4 ppm	Calix 4
Anilin	2,1 ppm	1,8 ppm	Calix 3
N,N-Dimethylanilin	5,0 ppm	2,8 ppm	Calix 4
N-Methyl-pyrrolidon	19,0 ppm	1,0 ppm	Calix 4
Phenol	4,9 ppm	0,6 ppm	Calix 3

Tabelle 37: Gegenüberstellung von MAK-Wert und minimaler messbarer Konzentration

⁴² TRK = Technische Richtkonzentration

⁴³ TLV = Threshold Limit Values (USA)

6.5. Chirale Diskriminierung

Zur chiralen Diskriminierung wurden drei weitere Wirtsubstanzen aus der Gruppe der Resorcarene mit Hilfe der QCM untersucht. Diese Resorcarene lagen enantiomerenrein in den beiden chiralen Formen vor. Als chirale Analyten standen Limonen, Menthol, Carvon, Milchsäureethylether, α -Phenylethylamin und Weinsäurediethylether enantiomerenrein zur Verfügung. Potentiell interessant ist eine chirale Erkennung z.B. für chirale Säulenmaterialien, die eine Trennung von Enantiomeren im Gaschromatographen oder auf der Säule von Flüssigchromatographen ermöglicht, was bisher nur sehr schwer bzw. nur durch sehr teure Materialien zu erreichen ist.

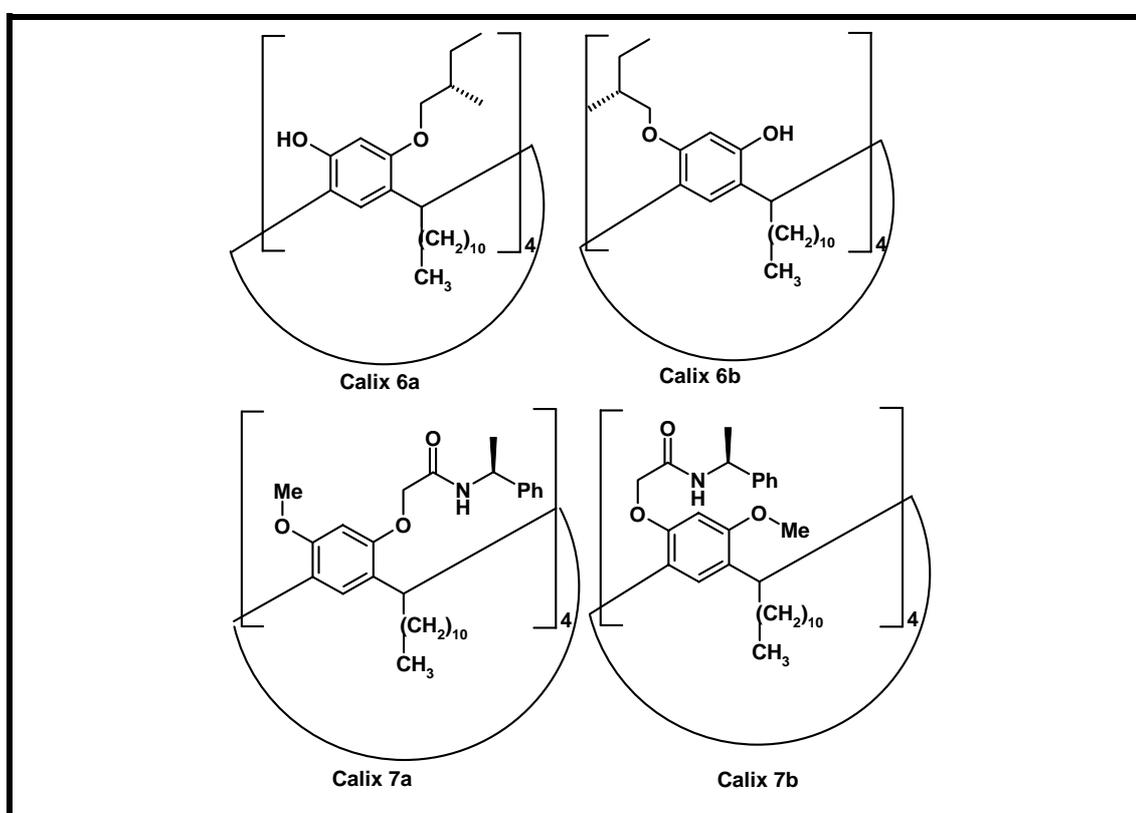


Abbildung 81: Strukturen der verwendeten chiralen Resorcarenwirtsustanzen [96]

Um eine chirale Erkennung besser herausarbeiten zu können, wurde auf die höherfrequenten HFF-Quarze zurückgegriffen. Im Gegensatz zu den 10 MHz-Quarzen sind die HFF-Quarze nicht mit 10 kHz sondern mit 50 kHz beschichtet worden.

Alle Messungen wurden alle bei 40 °C mit den 51,84 MHz HFF-Quarzen vorgenommen. Die Messung war eine Einpunktmessung bei einer hohen Konzentration. Der Vorteil dieser Methode ist, dass in diesem Fall eine eventuelle Abweichung durch

chirale Erkennung eine höhere Frequenzdifferenz und somit eine bessere Auflösung bewirkt.

Theoretisch sollten die HFF-Quarze 26,87 mal so empfindlich sein, wie die normalen 10 MHz-Quarze mit AT-Schnitt. Diese höhere Empfindlichkeit setzt allerdings eine entsprechende Dicke der Beschichtung der HFF-Quarze voraus, denn eine 10 kHz-Beschichtung auf einem 10 MHz-Quarz entspricht einer Schicht mit der Frequenzerniedrigung von 268,7 kHz bei den HFF-Quarzen. Eine solche Schicht ist auf den HFF-Quarzen allerdings erfahrungsgemäß durch die auftretende hohe Dämpfung nicht praktikabel, weswegen lediglich eine 50 kHz Beschichtung aufgebracht wurde.

Leider waren die Messungen mit Menthol und α -Phenylethylamin sehr verrauscht, und die Einlagerungen waren nicht vollständig reversibel, so dass diese Daten nicht ausgewertet wurden. Auch die Messungen mit Weinsäuredimethylester waren durch Störungen sehr verrauscht, und die Signale waren trotz hoher Konzentration nur sehr schwach. Deswegen wurde auch in diesem Fall auf eine Wiederholung verzichtet. Vom Analyt Milchsäureethylester konnte bisher nur ein Enantiomer erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, hier in Zuge einer chiralen Erkennung auf die Daten genauer einzugehen.

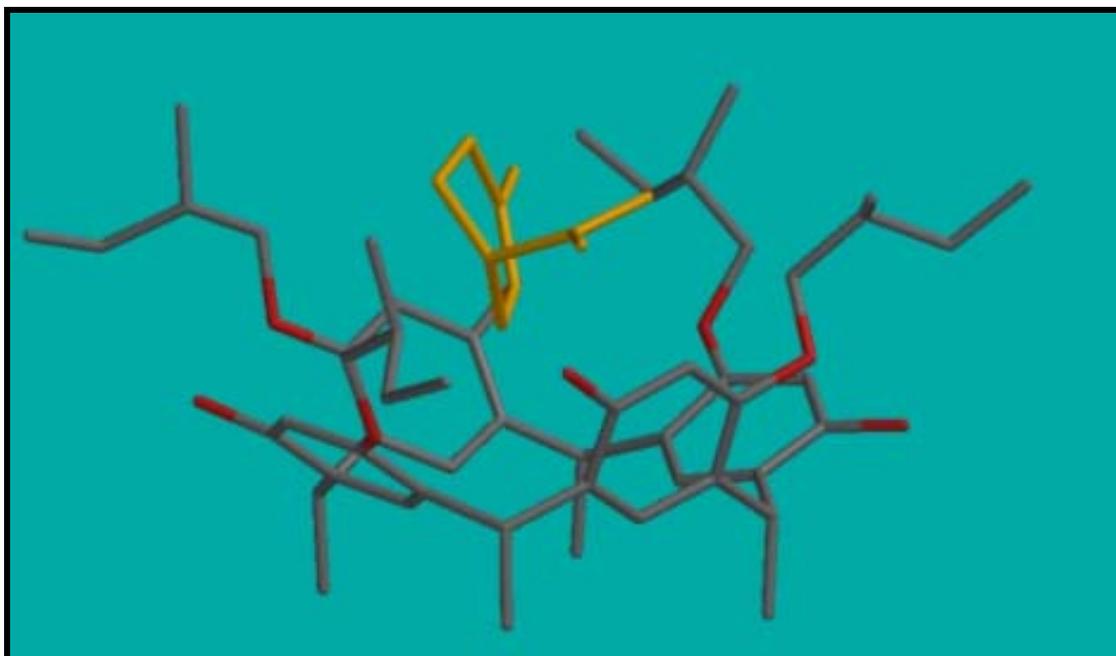


Abbildung 82: Berechnete Struktur für Calix 6a/b mit Limonen als Gastmolekül

Kraftfeldberechnungen der Kavität von Calix 6a/b haben ergeben, dass dort genau ein Limonenmolekül Platz findet [96]. Die Berechnungen werden in soweit bestätigt, dass die Beschichtungen Calix 6a/b deutlich höhere Sensorantworten als Calix 7a/b liefern.

Die gemessenen Konzentrationen sind für Limonen 1280 ppm. Bei Carvon wurde die Konzentration mangels Dampfdruckdaten nicht als Volumenanteil berechnet, sondern so mit Hilfe der MFCs eingestellt, dass sie $\frac{1}{4}$ der Gleichgewichtskonzentration bei 20 °C entspricht.

	+Limonen	-Limonen	%	+Carvon	-Carvon	%	+Menthol	-Menthol	%
Calix 6a	3673	3194	-13,0	1023	990	-3,2	402	433	+7,7
Calix 6b	3721	3303	-11,2	1293	1306	+1,0	500	568	+13,6

Tabelle 38: Sensorantworten für das Paar Calix 6 a/b in Hertz

	+Limonen	-Limonen	%	+Carvon	-Carvon	%	+Menthol	-Menthol	%
Calix 7a	2332	2528	+8,4	1185	1108	-6,5	642	789	+22,8
Calix 7b	2926	2682	-8,3	<i>461</i>	<i>464</i>	<i>+0,1</i>	<i>104</i>	<i>107</i>	<i>+2,9</i>

Tabelle 39: Sensorantworten für das Paar Calix 7 a/b in Hertz

Der Vergleich der Sensorantworten einer Beschichtung liefert zwar nur geringe Abweichungen zwischen den beiden Enantiomeren in der Gasphase, aber Messungen mit einer achiralen Wirtsubstanz lieferten Ergebnisse, die nur im Bereich von 1-3 % streuen. Beim Quarz mit der Beschichtung Calix 7b trat nach einigen Messungen plötzlich eine starke Störungsempfindlichkeit auf und ab diesem Zeitpunkt weichen die Ergebnisse zwischen Calix 7a und 7b stark voneinander ab. Der Grund ist hierfür aber eher in einem Defekt des Quarzes, als in Unterschieden der Adsorption durch chemische Effekte zu sehen. Dies wird durch Kontrollmessungen mit 10 MHz-Quarzen belegt, da diese bei ansonsten gleichen Tendenzen diese Unterschiede nicht zeigten. Die betroffenen Messungen sind kursiv gekennzeichnet und fließen in weitere Überlegungen nicht mit ein.

Jede Messung einer physikalischen Größe hat eine gewisse Fehlertoleranz. Fehler können systematischer oder statistischer Art sein. Als relativer Fehler wird 5% toleriert. Die Abweichungen zwischen den einzelnen enantiomeren Analyten reichen von einem Prozent bis zu 22,8 % Abweichung. Ausgehend von 5% Fehler kann theoretisch jede Abweichung, die größer als dieser ist, als chirale Erkennung bezeichnet werden. Da

dieser Effekt allerdings bei so geringen Differenzen nur sehr klein ist, sollte erst bei Unterschieden von mindestens 10 % von einer chiralen Diskriminierung gesprochen werden. Optimal wären natürlich Ergebnisse von 100 % oder mehr. Dies wurde leider nicht erreicht, aber dennoch wurde bei den Wirten Calix 6a/b immerhin eine Erkennung entsprechend einem Unterschied von 13,0 und 11,2 % erreicht. Dies bestätigt die durchgeführten Kraftfeldberechnungen zumindest tendenziell. Bei verminderter Empfindlichkeit kann Calix 6b auch Menthol voneinander unterscheiden. Noch stärker ist dieser Effekt bei Calix 7a, wo ein Unterschied von 22,8 % gemessen wurde.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, welche Vorteile die Substanzklasse der Diketopiperazinrezeptoren für den Einsatz als Sensormaterialien für die Detektierung von kurzkettigen Aliphaten hat und wie sie auf der Quarzmikrowaage genutzt werden kann.

Erstmals wurde das Einlagerungsverhalten in diese Substanzklasse, die peptidische Seitenarme Verzweigungen aufweisen, mit dieser hochempfindlichen Methode untersucht. Es konnten Tendenzen aufgezeigt und Mechanismen vorgeschlagen werden, die das Sensorverhalten bei strukturell eng verwandten Molekülen beschreiben. Durch Bestimmung der Isothermensteigungen wurde eine Vergleichbarkeit der Messdaten zwischen unterschiedlichen Analytmolekülen im unteren Konzentrationsbereich erreicht, unabhängig davon, welchen Verlauf die Isothermen bei höheren Konzentrationen nehmen. Mittels dieses Vergleiches konnten sehr kleine Konzentrationen rechnerisch ermittelt werden und mit den bestehenden MAK-Werten verglichen werden. Diese MAK-Werte konnten allesamt unterboten werden, womit sich die sensoraktiven Materialien für einen Praxiseinsatz anbieten.

Der peptische Aufbau dieser Rezeptorklasse erlaubt zahlreiche Variationsmöglichkeiten. Es gibt vier Parameter, die beim Aufbau der Diketopiperazinrezeptoren verändert werden können: die Aminosäuresequenz der Seitenarme, die Anzahl der Sequenzen, die Anwesenheit von Schutzgruppen und Art der Endgruppe. Durch umfangreiche Experimente wurde gezeigt, dass es möglich ist, die Sensoraktivität eines Diketopiperazinrezeptors durch sensibles „Feintuning“ an der potenziellen Wirtsubstanz dem Gast anzupassen.

Weiterhin wurde mit den individuell beschichtbaren SPME-Nadeln ein Konzept vorgestellt, das das Potential besitzt, in Zukunft sogenannte „Screening-Experimente“ für QCM-Beschichtungen zum Gaschromatographen zu verlagern und so eine beträchtliche Zeitersparnis bei der Vorauswahl der für ein Array benötigten Materialien zu ermöglichen.

In weiteren Untersuchungen wurden neuartige Resorcarene und Pyrogaloarene vorgestellt und auf ihre Tauglichkeit zur Detektierung von Aromaten hin untersucht. Auch hier konnten für einige Analyten bei den gewählten Versuchsbedingungen die relevanten MAK-Werte unterschritten werden.

Mit chiralen Vertretern der Resorcarenen wurden Untersuchungen zur chiralen Erkennung durchgeführt. Hierzu kam eine neue Art von Schwingquarzen die HFF-Quarze zur Anwendung. Diese neuartigen Quarze zeichnen sich durch eine bedeutend höhere Grundfrequenz als die „normalen“ AT-Schnittquarze aus und haben so eine deutlich höhere Empfindlichkeit. Diese gesteigerte Empfindlichkeit ist Voraussetzung, um auch geringe Unterschiede der Empfindlichkeit zwischen enantiomerenreinen Analyten hinreichend aufzulösen. Zwar lagen einige Unterschiede im Ansprechverhalten nur knapp über dem Fehler der Messmethode, aber dennoch konnte für einige Wirt-Gast-Paare Abweichung zwischen 10 und 20 % ermittelt werden. Da diese Werte über dem Fehler der Messmethode, liegen kann in diesem Fällen zumindest von einer geringen chiralen Erkennung gesprochen werden. Gezeigt wurde aber in jedem Fall, dass sich die QCM in der Kombination mit den HFF-Quarzen dazu eignet, solche Effekte zu beobachten.

8. Ausblick

Diketopiperazinrezeptoren sind vielfältig gestaltbare Makromoleküle, die sich als sehr leistungsfähige und zuverlässige Sensorbeschichtungen erweisen. Ein weiterer Schritt, um die Sensoraktivität bzw. die Selektivität zu erhöhen, ist die völlige Anpassung der peptischen Seitenarme an das jeweilige Gastmolekül. Hierzu müssen aber genaue Kenntnisse der makromolekularen Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast vorliegen. Da es zum jetzigen Zeitpunkt noch sehr schwierig ist, eine solche Anpassung vorzunehmen, geschweige denn zuverlässig vorausszusagen, müssen weitere Anstrengungen unternommen werden, um eine möglichst genaue Kenntnis über diese Zusammenhänge zu erhalten.

Das neue Screeningverfahren mit Hilfe der SPME-Nadeln muss in seiner Anwendung noch optimiert und quantitativ reproduzierbar gestaltet werden. Erst dann ist ein breiter Einsatz in der Sensorik oder auch in der Analytik als sehr spezifischer Ersatz für die traditionellen SPME-Verfahren möglich.

Die HFF-Quarze haben sich beim Versuch der chiralen Diskriminierung bewährt. Durch ihre hohe Grundfrequenz stellen sie eine einfach verwendbare Alternative zu den SAWs dar. Da es keine wesentlichen Inkompatibilitäten zu der bisher verwendeten Elektronik gibt, spricht nichts dagegen, dass diese Art der Quarze in Zukunft auch als QCMs zum Einsatz kommen. Lediglich der Preis ist etwas höher als bei den 10 MHz-Schwingern, da aber die HFF-Quarze gesteigerten Absatz in der Computertechnologie finden, ist zu erwarten, dass ihr Preis sinken wird.

9. Anhang

9.1. Substanzübersicht

9.1.1. Diketopiperazinderivate

PK83	DKP-(N ₃) ₂
PK65	DKP-(NHBoc) ₂
PK18	DKP-(D-Tyr(DR)-Boc) ₂
PK111D	DKP-(D-Tyr(DR)-H) ₂
PK19	DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-Fmoc) ₂
PK19D	DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu-Fmoc) ₂
PK103	DKP-(D-Tyr(DR)-L-Glu(OtBu)-Fmoc) ₂
PK103D	DKP-(D-Tyr(DR)-L-Glu-Fmoc) ₂
PK105	DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-D-Lys(Boc)-Lig(OtBu) ₂) ₂
PK120	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Lys(Boc)-Fmoc) ₂
PK120D	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His-L-Lys-Fmoc) ₂
PK124	DKP-(D-Tyr(DR)-L-Asp(OtBu)-D-His(Trt)-Lig(OtBu) ₂) ₂
PK125A	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Glu(OtBu)-Lig(OtBu) ₂) ₂
PK126	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Lys(Boc)-Lig(OtBu) ₂) ₂
PK127	DKP-(D-Tyr(DR)-D-Glu(OtBu)-D-Lys(Boc)-H) ₂
PK161	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His(Trt)-L-Glu(OtBu)-Fmoc) ₂
PK161D	DKP-(D-Tyr(DR)-L-His-L-Glu-Fmoc) ₂

9.1.2. Calixarene

- Calix 1 *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-O-ethylenglycol-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 2 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-pyrogallo[4]aren
- Calix 3 *rccc*-4,6,10,12,16,18,22,24-Octa-hydroxy-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-pyridin[4]aren
- Calix 4 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 5 *rccc*-5,11,17,23-Tetracarboxy-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 6a *rccc*-4,10,16,22-tetrakis-O-[(2*S*)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 6b *rccc*-4,10,16,22-tetrakis-O-[(2*R*)-2-methylbutyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 7a *rccc*-6,12,18,24-tetra-O- { (β-acetamid-N-[(2*S*)-α-ethylbenzen] }-4,10,16,22-tetra-O-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
- Calix 7b *rccc*-6,12,18,24-tetra-O- { (β-acetamid-N-[(2*R*)-α-ethylbenzen] }-4,10,16,22-tetra-O-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren

9.2. Messwerte der Diketopiperazinrezeptoren

9.2.1. Alkohole

Beschichtung	Isothermensteigung				Molare Isothermensteigung			
	[Hz/ppm]				[(Hz·mol)/(ppm·g)]			
	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol	Methanol	Ethanol	1-Propanol	2-Propanol
Pk18	0,029	0,064	0,085	0,048	0,000897	0,001388	0,001419	0,000795
Pk19	0,023	0,050	0,074	0,042	0,000722	0,001087	0,001226	0,000702
Pk19D	0,028	0,050	0,042	0,028	0,000888	0,001074	0,000691	0,000462
Pk65	0,015	0,028	0,038	0,034	0,000454	0,000603	0,000640	0,000568
Pk83	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000000	0,000018	0,000000	0,000000
Pk103	0,012	0,039	0,060	0,031	0,000359	0,000848	0,000996	0,000518
Pk103D	0,019	0,063	0,054	0,030	0,000600	0,001361	0,000903	0,000492
Pk105	0,015	0,044	0,077	0,046	0,000481	0,000964	0,001275	0,000767
Pk111D	0,027	0,034	0,036	0,017	0,000832	0,000727	0,000599	0,000281
Pk120	0,021	0,033	0,055	0,018	0,000642	0,000717	0,000914	0,000308
Pk120D	0,028	0,033	0,039	0,014	0,000879	0,000714	0,000641	0,000240
Pk124	0,019	0,048	0,087	0,054	0,000583	0,001052	0,001454	0,000901
Pk125A	0,017	0,040	0,080	0,043	0,000533	0,000870	0,001326	0,000721
Pk126	0,016	0,039	0,076	0,040	0,000513	0,000840	0,001269	0,000658
Pk127	0,016	0,035	0,080	0,037	0,000511	0,000752	0,001337	0,000623
Pk161	0,035	0,040	0,076	0,037	0,001086	0,000871	0,001261	0,000620
Pk161D	0,055	0,045	0,000	0,000	0,001723	0,000972	0,000000	0,000000

9.2.2. Carbonsäuren

Beschichtung	Isothermensteigung			Molare Isothermensteigung		
	[Hz/ppm]			[(Hz·mol)/(ppm·g)]		
	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure
Pk18	0,766	0,869	1,454	0,016634	0,014471	0,019631
Pk19	0,598	0,682	1,465	0,012996	0,011357	0,019775
Pk19D	0,530	0,868	1,837	0,011521	0,014451	0,024795
Pk65	0,382	0,672	1,642	0,008308	0,011187	0,022171
Pk83	0,060	0,048	0,048	0,001302	0,000799	0,000643
Pk103	0,452	0,677	1,362	0,009815	0,011281	0,018392
Pk103D	0,628	0,831	1,732	0,013634	0,013835	0,023383
Pk105	0,732	1,003	2,359	0,015912	0,016699	0,031845
Pk111D	1,828	1,649	2,822	0,039716	0,027457	0,038089
Pk120	0,724	1,123	1,720	0,015723	0,018704	0,023213
Pk120D	1,464	1,533	2,944	0,031806	0,025529	0,039741
Pk124	0,813	1,387	3,718	0,017662	0,023094	0,050193
Pk125A	0,751	1,235	3,274	0,016318	0,020570	0,044192
Pk126	0,735	1,151	2,913	0,015965	0,019167	0,039327
Pk127	1,286	1,839	3,612	0,027947	0,030624	0,048763
Pk161	0,686	1,582	3,992	0,014912	0,026345	0,053888
Pk161D	1,147	1,564	4,304	0,024927	0,026045	0,058099

9.2.3. Ethylester

Beschichtung	Isothermensteigung			Molare Isothermensteigung		
	[Hz/ppm]			[(Hz mol)/(ppm·g)]		
	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat	Ethylformiat	Ethylacetat	Ethylpropionat
Pk18	0,073	0,136	0,236	0,000986	0,001549	0,002315
Pk19	0,053	0,106	0,195	0,000717	0,001200	0,001911
Pk19D	0,054	0,083	0,117	0,000731	0,000938	0,001146
Pk65	0,023	0,043	0,078	0,000316	0,000491	0,000759
Pk83	0,003	0,002	0,003	0,000034	0,000018	0,000031
Pk103	0,032	0,070	0,156	0,000429	0,000791	0,001530
Pk103D	0,058	0,088	0,155	0,000777	0,001002	0,001522
Pk105	0,036	0,074	0,174	0,000483	0,000844	0,001704
Pk111D	0,009	0,020	0,032	0,000128	0,000224	0,000310
Pk120	0,017	0,038	0,046	0,000229	0,000434	0,000448
Pk120D	0,014	0,015	0,027	0,000193	0,000168	0,000266
Pk124	0,025	0,083	0,135	0,000335	0,000942	0,001317
Pk125A	0,007	0,082	0,105	0,000090	0,000931	0,001029
Pk126	0,006	0,060	0,089	0,000082	0,000682	0,000867
Pk127	0,005	0,040	0,047	0,000064	0,000458	0,000459
Pk161	0,033	0,065	0,045	0,000451	0,000742	0,000442
Pk161D	0,028	0,038	0,036	0,000384	0,000427	0,000348

9.2.4. Propanal, Propanon

Beschichtung	Isothermensteigung		Molare Isothermensteigung	
	[Hz/ppm]		[(Hz mol)/(ppm·g)]	
	Propanal	Propanon	Propanal	Propanon
Pk18	0,057	0,024	0,000979	0,000418
Pk19	0,040	0,019	0,000683	0,000330
Pk19D	0,038	0,016	0,000651	0,000272
Pk65	0,016	0,016	0,000274	0,000272
Pk83	0,001	0,000	0,000024	0,000003
Pk103	0,025	0,015	0,000428	0,000259
Pk103D	0,041	0,017	0,000703	0,000292
Pk105	0,025	0,014	0,000433	0,000233
Pk111D	0,000	0,008	0,000000	0,000133
Pk120	0,023	0,009	0,000399	0,000157
Pk120D	0,000	0,008	0,000000	0,000132
Pk124	0,021	0,010	0,000359	0,000180
Pk125A	0,028	0,011	0,000485	0,000192
Pk126	0,001	0,010	0,000014	0,000172
Pk127	0,000	0,010	0,000000	0,000176
Pk161	0,026	0,025	0,000456	0,000433
Pk161D	0,025	0,016	0,000428	0,000274

9.3. Messwerte der Resorcarene / Pyrogaloarene

9.3.1. Achirale Resorcarene / Pyrogaloarene

Beschichtung	Isothermensteigung				Molare Isothermensteigung			
	[Hz/ppm]				[(Hz/mol)/(ppm·g)]			
	Anilin	N,N-Dimethylanilin	Phenol	Anisol	Anilin	N,N-Dimethylanilin	Phenol	Anisol
Calix 1	0,154364	0,174727	0,516901	0,000000	0,001642	0,001432	0,005499	0,000000
Calix 2	0,964000	0,649091	2,200182	0,078545	0,010255	0,005320	0,023406	0,000727
Calix 3	1,074727	0,532727	3,067273	0,054545	0,011433	0,004367	0,032631	0,000505
Calix 4	0,627273	0,721818	1,612727	0,090909	0,006673	0,005917	0,017157	0,000842

Beschichtung	Isothermensteigung				Molare Isothermensteigung			
	[Hz/ppm]				[(Hz/mol)/(ppm·g)]			
	Toluol	Benzen	Pyridin	Chlorbenzen	Toluol	Benzen	Pyridin	Chlorbenzen
Calix 1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
Calix 2	0,309818	0,000000	0,000000	0,000000	0,003368	0,000000	0,000000	0,000000
Calix 3	0,169272	0,002120	0,000000	0,000000	0,001840	0,000027	0,000000	0,000000
Calix 4	0,405636	0,000000	0,018363	0,036909	0,004409	0,000000	0,000230	0,000328

Beschichtung	Isothermensteigung				Molare Isothermensteigung			
	[Hz/ppm]				[(Hz/mol)/(ppm·g)]			
	Benzonitril	Benzaldehyd	Acetophenon	o-Nitrotoluen	Benzonitril	Benzaldehyd	Acetophenon	o-Nitrotoluen
Calix 1	0,091636	0,021818	0,100182	0,373454	0,000881	0,000182	0,001252	0,002706
Calix 2	0,439636	0,551454	0,693090	1,694909	0,004227	0,004595	0,008664	0,012282
Calix 3	0,387272	0,454909	0,649818	1,558909	0,003724	0,003791	0,008123	0,011296
Calix 4	0,400000	0,679273	0,860727	1,722000	0,003846	0,005661	0,010759	0,012478

Beschichtung	Isothermensteigung [Hz/ppm]				Molare Isothermensteigung [(Hz·mol)/(ppm·g)]			
	Nitrobenzen	Pyrrolidin	Furan	N-Methyl- pyrrolidon	Nitrobenzen	Pyrrolidin	Furan	N-Methyl- pyrrolidon
Calix 1	0,100545	0,032000	0,00000	0,109060	0,000811	0,000444	0,000000	0,001113
Calix 2	1,036727	1,047600	0,161420	0,832620	0,008361	0,014550	0,002374	0,008496
Calix 3	0,951091	0,906240	0,112620	0,591400	0,007670	0,012587	0,001656	0,006035
Calix 4	1,724945	1,000000	0,227980	2,040440	0,013911	0,013889	0,003353	0,020821

9.3.2. Chirale Resorcarene

Beschichtung	Frequenzerniedrigung [Hz]					
	+Limonen	-Limonen	+Carvon	-Carvon	+Menthol	-Menthol
Calix 6a	3673	3194	1023	990	402	433
Calix 6b	3721	3303	1293	1306	500	568
Calix 7a	2332	2528	1185	1108	642	789
Calix 7b	2926	2682	<i>461</i>	<i>464</i>	<i>104</i>	<i>107</i>

9.4. Publikationen / Beiträge

9.4.1. Veröffentlichungen

- „*Diketopiperazine Receptors: Highly selective layers for gravimetric sensors*”
J.W. Lörger, C. Kreutz, J. Bargon, P. Krattinger, H. Wennemers; *Sens. Actuators B*, **in Rev.**
- „*A new method to reduce the desorption time of a QCM sensor using a halogen spot for heating*”
S. Maric, J.W. Lörger, U. Herrmann, U. Schramm and J. Bargon; *Sens. Actuators B*, **2004**, *101*, 265-267.
- „*Determination of the ripening state of Emmental cheese via quartz microbalances*”
J. Bargon , S. Braschoß, J. Flörke, U. Herrmann, L. Klein, J.W. Lörger, U. Herrmann, S. Maric, A. H. Parham, P. Piacenza, H. Schaeffgen, C.A. Schalley, G. Silva, M. Schlupp, H. Schwierz, F. Vögtle, G. Windscheif; *Sens. Actuators B*, **2003**, *95*, 6-19.

9.4.2. Posterpräsentationen

- „*Determination of the template substrate interaction using gravimetric sensors*”
J. Bargon, B. Graewe, C. Kreutz, J.W. Lörger, C.A. Schalley; *Template (SFB-624)*, Juni **2004**.
- „*Supramolecular Systems: Selective Layers for Mass-Sensitive Sensors*”
J. Bargon, J.W. Lörger, C. Kreutz, H. Wennemers, P. Krattinger, M. Conza , M. Nold; *Template (SFB-624)*, 26. - 28. Oktober **2003**.
- „*Bis(imino)phosphoranes as highly selective layers for the detection of volatile compounds*”
C. Kreutz, J.W. Lörger, J. Bargon, C. Overländer, E. Niecke; *Template (SFB-624)*, 26. - 28. Oktober **2003**.

- *„Calixarenes as sensoractive layers on quartz micro balances (QMBs) for the detection of sterically undemanding ketones”*
S. Maric, U. Herrmann, H. Schäfgen, J.W. Lörger, J. Bargon; E-MRS Spring Meeting, 10. – 13. Juni **2003**.
- *„Detection of carbonyl aroma components via quartz micro balances”*
J. Bargon, U. Herrmann, J.W. Lörger, P. Mashayekhi, S. Maric, H. Schäfgen; E-MRS Spring Meeting, 10. – 13. Juni **2003**.
- *„Diketopiperazine receptors as highly selective layers for gravimetric sensor”*
J.W. Lörger, U. Herrmann, S. Maric, H. Schäfgen, B. Graewe, J. Bargon; E-MRS Spring Meeting, 10. – 13. Juni **2003**.
- *„Bestimmung und Anwendung supramolekularer Systeme als selektive Schichten für massensensitive Sensoren”*
J. Bargon , S. Braschoß, J. Flörke, U. Herrmann, L. Klein, J.W. Lörger, U. Herrmann, S. Maric, A. H. Parham, P. Piacenza, H. Schaeffgen, C.A. Schalley, G. Silva, M. Schlupp, H. Schwierz, F. Vögtle, G. Windscheif; Template (SFB-624), Februar **2003**.
- *„Polymers and Supramolecular Systems as Selective Layers for Mass-Sensitive Sensors”*
J. Bargon, U. Herrmann, J.W. Lörger, S. Maric, H. Schäfgen; Polydays 30. September – 02. Oktober **2002**.
- *„Evaluation and Application of Supramoleclar Systems as Selective Layers for Mass-Sensitive Sensors”*
J. Bargon , S. Braschoß, J. Flörke, U. Herrmann, L. Klein, J.W. Lörger, U. Herrmann, S. Maric, A. H. Parham, P. Piacenza, H. Schaeffgen, C.A. Schalley, G. Silva, M. Schlupp, H. Schwierz, F. Vögtle, G. Windscheif; Euroensors XVI, 15. – 18. September **2002**.

10. Literaturverzeichnis

- [1] <http://mpfwww.jpl.nasa.gov/rovercom/pix.html>, Juli **2004**.
- [2] M. Otto, Analytische Chemie, VCH, **1995**.
- [3] G. Kleefisch, Dissertation an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, in Arbeit.
- [4] U. Herrmann, T. Jonischkeit, J. Bargon, U. Hahn, Qian-Yi Li, C. A. Schalley, E. Vogel, F. Vögtle, Monitoring apple flavor by use of quartz microbalances, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 372, 611-614.
- [5] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *IUPAC Discussion Paper*, Commission V.I. **1989**.
- [6] T. Hofmann, P. Schieberle, C. Krummel, A. Freiling, J. Bock, L. Heinert, D. Kohl: „High resolution gas chromatography/selective odorant measurement by multisensor array (HRGC/SOMSA): a useful approach to standardise multisensor arrays for use in detection of key food odorants“, *Sens. Actuators B*, **1997**, 41, 81-87.
- [7] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter: „Chemo- und Biosensoren – Grundlagen und Anwendung“, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 519-541.
- [8] <http://www.ama-sensorik.de>, Mai **2004**.
- [9] IV. Quartalsbericht, Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V. (ZVEI), **2002**.
- [10] P. Hauptmann, Sensoren-Prinzipien und Anwendungen, Hanser-Verlag, München, **1992**.
- [11] P. Hauptmann, R. Lucklum, Sensoren – Aktueller Stand und Herausforderungen, *Magdeburger Wissenschaftsjournal*, **2003**, 1-2, 71-80.
- [12] W. Göpel, New materials and transducers for chemical sensors, *Sens. Actuators B* **1994**, 18-19, 1-21.

-
- [13] http://ac16.uni-paderborn.de/lehrveranstaltungen/_aac/vorles/skript/kap_11/kap11_2/kap11_23.html, Mai **2004**.
- [14] <http://www.elektronik-kompodium.de/sites/bau/0207011.htm>, April **2004**.
- [15] I. Lundström et al. in: *Sensors - A Comprehensive Survey*, Band 2, Teil I, Ed. W.Göpel et al., VCH, Weinheim, **1991**.
- [16] <http://www.anc.univie.ac.at/deutsch/sensor/>, Februar **2004**.
- [17] <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2003/1241/>, **März 2004**.
- [18] H. Ulmer, A. Krauß, G. Noetzel, U. Weimar, W. Goepel, Konferenzband Euro-sensors X, A1-7, Leuven, Belgien, **1996**, 55.
- [19] H. V. Shurmer, J. W. Gardner, H. T. Chan, *Sens. Actuators*, **1989**, 18, 361-371.
- [20] K. Ema, M. Yokoyama, T. Nakamoto, T. Moriizumi, *Sens. Actuators*, **1989**, 18, 291-296.
- [21] M. Schweizer-Berberich, A. Harsch, W. Göpel, *Technisches Messen* **1995**, 6, 62.
- [22] R. Müller, *GIT Fachz. Lab.* **1996**, 6, 877.
- [23] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, Brief history of electronic noses, *Sens. Actuators B*, **1994**, 18-19, 211.
- [24] G. Horner, B. Vonach, Ein intelligentes Sensorsystem erkennt Gerüche, *Labor Praxis*, **1995**, 19, 28.
- [25] B.A. Snopok, I.V. Kruglenko, Multisensor systems for chemical analysis: state of-the-art in Electronic Nose technology and new trends in machine olfaction, *Thin Solid Films*, **2002**, 418, 21-41.
- [26] D. Kohl, *Gas Sensors*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, 43.
- [27] G.A. Sotzing, S.M. Briglin, R.H. Grubbs, N.S. Lewis, Preparation and Properties of Vapor Detector Arrays Formed From Poly(3,4-ethylenedioxy)thiophene-poly(styrene sulfonate)/Insulating Polymer Composites, *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 3181-3190.
- [28] <http://www.rodgoodman.ws/pdf/NoseTalkWeb.pdf>, Dezember **2003**.

-
- [29] Hodgins, Techniques for analyzing food aroma, Marcel Dekker Inc., New York, **1997**, 331.
- [30] M.S. Nieuwenhuizen, A.J. Nederlof, Sensors and sensory systems for an electronic nose, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, 131.
- [31] B. Neubig, W. Briese, Das Grosse Quarzkochbuch, Franzis-Verlag Feldkirchen, **1997**.
- [32] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner-Verlag, Leipzig, 1928, Nachdruck Johnson Reprint Corp. New York und Teubner 1966, **1910**.
- [33] <http://www.piezoeffekt.de/>, März **2004**.
- [34] Bergmann, Schaefer, Experimentalphysik, Band 2: Elektrizität und Magnetismus, De Gruyter Verlag, 7. Auflage.
- [35] H. Vogel, Gerthsen Physik, Springer-Verlag Berlin; Heidelberg, 19. Aufl., **1997**.
- [36] U. Schramm, Dissertation an der Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1999**.
- [37] J. Auge; Dissertation an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, **1995**.
- [38] L. Spassov: Piezoelectric Quartz Resonators as Highly Sensitive Temperature Sensors: *Sens. Actuators A*, **1992**, 30, 67-72.
- [39] I.I. Postnikov: Effect of Temperature on Frequency Characteristics of Contoured Quartz Thickness-Shear-Type Vibrators: *Acoustical Physics* , **1994**, 40 586-592.
- [40] D. Ward, Z. Lin, C. Yip, S. Joseph, Operation of an Ultrasensitive 30-MHz Quartz Crystal Microbalance in Liquids, *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 1546-1551.
- [41] <http://www.qsl.net/dk1ag/fhka.pdf>, **Juni 2004**.
- [42] G. Sauerbrey: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Phys.*, **1959**, 155, 206-222.
- [43] J.C. Andle, J.F. Vetelino, Acoustic wave biosensors, *Sens. Actuators A*, **1994**, 44, 167-176.

-
- [44] E.J. Uttenthaler, Hochempfindliche akustische Sensorelemente für die Flüssigkeits- und Biosensorik, Dissertation an der Universität der Bundeswehr München, **2002**.
- [45] E. Dieulesaint, D. Royer, Elastic Waves in Solids, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [46] Lord Rayleigh, On waves propagated along the plane surface of an elastic solid; *Proc. London Math. Soc. Proc.*; **1885**, 17, 4.
- [47] J. Bleustein, A new surface wave in piezoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.*, **1968**, 13/14, 412-413.
- [48] E. Gizeli, A. Stevenson, N. Goddard, C. Lowe, Acoustic Love plate sensors: comparison with other acoustic devices utilizing surface SH waves, *Sens. Actuators B*, **1993**, 13/14, 638-639.
- [49] S.J. Martin, A.J. Ricco, T.M. Niemczyk, G.C. Frye, Characterization of SH Acoustic Plate Mode Liquid Sensors, *Sens. Actuators A* , **1989**, 20, 253-268.
- [50] Thierry Laurent, François O. Bastien, Jean-Claude Pommier, Alain Cachard, Denis Remiens and Eric Cattan, Lamb wave and plate mode in ZnO/silicon and AlN/silicon membrane. Application to sensors able to operate in contact with liquid, *Sens. Actuators A*, **2000**, 87, 26-37.
- [51] http://www.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node16.html, Juli **2004**.
- [52] P.W. Atkins; Physikalische Chemie, 3. Auflage; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.
- [53] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361.
- [54] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [55] M. Schlupp, Dissertation an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2002**.

-
- [56] U. Schramm, D. Meinhold, S. Winter, C. Heil, J. Müller-Albrecht, L. Wächter, H. Hoff, C. E. O. Roesky, T. Reichenbach, P. Boecker, P. Schulze Lammers, E. Weber, J. Bargon, A QMB-based temperature-modulated ammonia sensor for humid air, *Sens. Actuators B*, **2000**, *67*, 219-322.
- [57] G.I. Taylor, Disintegration of water drops in an electric field, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1964**, *280*, 383-397.
- [58] M. Schlupp, Diplomarbeit an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2000**.
- [59] J. B. Fenn, Elektrospray: Molekulare Elefanten lernen das Fliegen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3999-4024.
- [60] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, Evaporation of Small Ions from Charged Droplets, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 2287-2294.
- [61] R.G. Belardi, J. Pawliszyn, The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and Their Rapid Transfer to Capillary Columns, *Water Pollut. Res. J. Can.* **1989**, *24*, 179.
- [62] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, *Anal. Chem.*, **1990**, *62*: 2145-2148.
- [63] G. Vas, K. Vékey, Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis, *J. Mass Spectrom.*, **2004**, *39*, 233-254.
- [64] F. Dickert, Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe, *Chem. unserer Zeit*, **1992**, *26*, 138-143.
- [65] (a) R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC-Press, **1986/87**.
- (b) The CRC Handbook of Chemistry and Physics 82nd Edition on CD-ROM, **2002** Hampden Data Services Ltd, Version 0.9.
- [66] A. Ehlen, C. Wimmer, E. Weber, J. Bargon, Organische Clathratbildner als hochselektive Sensorbeschichtungen zur gravimetrischen Detektion von Lösungsmitteldämpfen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 116-117.

-
- [67] F.L. Dickert, A. Haunschild, Sensor Materials for Solvent Vapor Detection – Donor-Acceptor and Host-Guest Interactions, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 887-895.
- [68] A. Hierlemann, U. Weimar, G. Kraus, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, Polymerbased sensor arrays and multicomponent analysis for the detection of hazardous organic vapours in the environment, *Sens. Actuators B*, **1995**, *26-27*, 126-134.
- [69] F.L. Dickert, U. Geiger, K. Weber, Modified cyclodextrines as mass-sensitive coatings for solvent vapour detection, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1999**, *364*, 128-132.
- [70] F.L. Dickert, A. Haunschild, M. Reif, W.E. Bulst, Sensors for Organic Solvent Detection in the ppm Range Based on Dioxo[6.1.6.1]paracyclophanes – From Molecular Modeling to Analyte Recognition, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 277-279.
- [71] C. Heil, G.R. Windscheif, S. Braschohs, J. Flörke, J. Gläser, M. Lopez, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, F. Vögtle, Highly selective sensor materials for discriminating carbonyl compounds in the gas phase using quartz microbalances“, *Sens. Actuators B*, **1999**, *61*, 51-58.
- [72] M. Kaspar, H. Stadler, T. Weiss, C. Ziegler, Thickness shear mode resonators in bioanalysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, *366*, 602-610.
- [73] E. Fischer, Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Ber. Deutsch. Chem.* **1894**, *3*, 2985.
- [74] A. L. Lehninger, Prinzipien der Biochemie, Spektrum Akad. Verlag Heidelberg, 2. Aufl. **1994**.
- [75] A. Werner, *Zeitschr. Anorg. Chem.*, **1893**, *3*, 267.
- [76] V. Wendel, Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend auf Cycloheptatrienbausteinen, Dissertation an der Humboldt-Universität zu Berlin, **1998**, 4-5.
- [77] a. J.-M. Lehn, Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization, *Angew. Chem.*, **1990**, *102*, 1347-1362.

-
- b. L.R. MacGillivray, J.L. Atwood: „Strukturelle Klassifizierung von sphärischen molekularen Wirten und allgemeine Prinzipien für ihren Entwurf“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304-1319.
- [78] D. Philp, J. F. Stoddart, Self-Assembly in Natural and Unnatural Systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1154-1196.
- [79] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. korrigierte Auflage, VCH-Weinheim, **1990**.
- [80] H. Wennemers, M. Conza, M. Nold, P. Krattinger, Diketopiperazine Receptors – A novel class of highly selective receptors for binding small peptide; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3342 – 3347.
- [81] M. Conza, H. Wennemers, Binding of Diketopiperazine Receptors to Sidechain-protected Peptides, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2696 – 2698.
- [82] a. B.P. Gangamani, V.A. Kumar, K.N. Ganesh, Synthesis of N^α-(Purinyl/Pyrimidinyl acetyl)-4-Aminoproline Diastereomers with Potential Use in PNA Synthesis, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 15017 – 15030.
- b. M.L. Petersen, R. Vince, Synthesis and biological evaluation of 4-purinyl-pyrrolidine nucleosides, *J. Med. Chem.*, **1991**, *34*, 2787 – 2797.
- c. K. Eva Ng, L.E. Orgel, Replacement of 3'-CH group by nitrogen in the carbocyclic analog of thymidine, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1754 – 1757.
- [83] V. Böhmer, Calixarenes, Macrocycles with (Almost) Unlimited Possibilities, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 713-745.
- [84] A. Casnati, Calixarenes: from Chemical Curiosity to a Rich Source for Molecular Receptors, *Gazz. Chim. Ital.*, **1997**, *127*, 637-649.
- [85] J. Schatz, Calixarenes as Receptor Molecules, Inverse Phase Transfer Catalysts and Simple Enzyme Mimics, Habilitationsschrift an der Universität Ulm, **2002**.
- [86] A. Baeyer, *Ber Dtsch. Chem. Ges.*, 1872, *5*, 25.
- [87] L.H. Baekeland, U. S. Patent 942,699, Oktober **1908**.
- [88] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber Dtsch. Chem. Ges.*, **1944**, *77*, 264-272.

-
- [89] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3782-3792.
- [90] C.D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *J. Org. Chem.*, **1990**, *68*, 238.
- [91] V. Böhmer, *Liebigs Ann.*, **1997**, 2019-2030.
- [92] H. Kämmerer, G. Happel, V. Böhmer, D. Rathy, *Monatshefte für Chemie*, **1978**, *109*, 767-773.
- [93] V. Wendel, Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend auf Cycloheptatrienbausteinen, Dissertation an der Humboldt-Universität zu Berlin, **1998**.
- [94] Gutsche CD, Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry Vol. 1., Stoddart JF (Ed.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
- [95] C. Agena, Resorcarene – Makrocyclen als Bausteine für die supramolekulare Chemie und als Plattform für die Synthese von chiralen Wirtsmolekülen, Dissertation an der Universität Bielefeld, **2001**.
- [96] M. Klaes, Dissertation an der Universität Bielefeld, **in Arbeit**.