

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT  
DER  
RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN

**METALLO-SUPRAMOLEKULARE SUBSTANZEN**  
**ALS SENSORAKTIVE SCHICHTEN FÜR DIE**  
**MIKROSCHWINGQUARZWAAGE**

**DISSERTATION**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
(Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
Boris Graewe  
aus  
Bergisch Gladbach

Bonn Dezember 2004



MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT  
DER  
RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN



**METALLO-SUPRAMOLEKULARE SUBSTANZEN**  
**ALS SENSORAKTIVE SCHICHTEN FÜR DIE**  
**MIKROSCHWINGQUARZWAAGE**

**DISSERTATION**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
(Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
Boris Graewe  
aus  
Bergisch Gladbach



RHEINISCHE FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2002 bis Dezember 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.

Diese Arbeit wurde elektronisch publiziert und ist unter der folgenden Adresse einzusehen:

[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online/math\\_nat\\_fak/2004/index.htm](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/math_nat_fak/2004/index.htm)

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon
2. Referent: Priv. Doz. Dr. A. C. Schalley

Tag der Promotion: 20.12.2004

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

*"Die angenehmste aller Verbindungen ist die zwischen Wirt und Gast."*

Aischylos (525-456 v. Chr.): *Choephoren*

Meinem Vater zum 65. Geburtstag

# Danksagung

*Herrn Professor Dr. J. Bargon danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für die vielen kreativen Ideen und Anregungen. Ebenso möchte ich ihm für seine stete Bereitschaft zur Diskussion und zur Unterstützung danken.*

*Herrn Privat-Dozent Dr. C. A. Schalley danke ich für die Übernahme des Korreferates und für die Bereitstellung der sensoraktiven Substanzen.*

*Herrn Professor Dr. K. Woelk danke ich für viele interessante Gespräche und die Hilfe, die er mir im Rahmen der Bewerbung für ein Auslandsstipendium, hat zukommen lassen.*

*Herrn Diplom Chemiker Jan Haubrich danke ich für die Anfertigung der RI-DFT-Rechnungen.*

*Bei Herrn W. Wendler, Herrn R. Fligg und Herrn B. Missura bedanke ich mich für ihre ständige Hilfsbereitschaft (auch in "Express – Situationen").*

*Frau I. Technau danke ich für die schnelle und unbürokratische Erledigung aller nur erdenklichen administrativen Angelegenheiten.*

*Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts, insbesondere der feinmechanischen Werkstatt, für die überaus schnelle und kompetente Hilfe bei vielen Problemen.*

*Herrn Professor Dr. I. F. de Souza, Herrn Professor Dr. R. J. Guimarães und Herrn Professor Dr. M. C. Guerreiro danke ich für die enorme Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes in Lavras, MG, Brasilien.*

*Herrn Jojo Hünerbein und Herrn Christian "Fusel" Kreutz danke ich für die "Express – Korrektur" und für den Beistand in diesen hektischen Tagen.*

*Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für das hervorragende Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit danken.*

*Mein größter Danke geht an meine Familie für die uneingeschränkte Unterstützung in jeglicher Hinsicht, die sie mir hat zukommen lassen und an meine Freundin Carina Schmidt für die Liebe, Geduld und Kraft, mit der sich mich stets unterstützt hat.*

## Inhaltsverzeichnis

1 Kurzfassung.....	1
2 Einleitung und Motivation.....	2
3 Allgemeiner und Theoretischer Teil.....	7
3.1 Sensorik.....	7
3.1.1 Definition.....	7
3.1.2 Anwendung.....	8
3.1.3 Transducerprinzipien.....	8
3.1.4 Massensensitive Sensoren.....	11
3.1.4.1 Der piezoelektrische Effekt.....	11
3.1.4.2 Akustische Mikrosensoren.....	13
3.1.4.2.1 Oberflächenwellen-Sensoren.....	14
3.1.4.2.2 Volumenwellen-Sensoren.....	16
3.1.5 Funktionalisierung akustischer Sensoren.....	19
3.1.5.1 Beschichtungsverfahren.....	19
3.1.5.1.1 Das Spin-Coating-Verfahren.....	20
3.1.5.1.2 Das Drop-Coating-Verfahren.....	21
3.1.5.1.3 Das Air-Brush-Verfahren.....	21
3.1.5.1.4 Das Elektrospray-Verfahren.....	21
3.2 Sensoraktive Substanzen.....	24
3.2.1 Supramolekulare Chemie.....	26
3.2.2 Metallo-Supramolekulare Chemie.....	29
3.2.3 Metallorganische sensoraktive Schichten.....	35
3.3 Sensorische Detektion von Ethen.....	36
3.4 Die Phasengrenze fest/gasförmig.....	41
3.4.1 Betrachtung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen.....	41
3.4.1.1 Thermodynamische Aspekte.....	41
3.4.1.2 Kinetische Aspekte.....	46
3.4.1.3 Theoretische Berechnungen.....	49
3.4.1.3.1 Dichtefunktional-Theorie-Methode.....	50
4 Beschichten aus überkritischem Kohlendioxid.....	53

---

4.1 Überkritische Fluide.....	54
5 Experimenteller Teil.....	56
5.1 Die Multi-Komponenten-Gasmischanlage.....	56
5.2 Systematisches Screening.....	58
5.3 Auswertung der Messdaten.....	59
5.4 Metallo-Supramolekulare Substanzen.....	60
5.5 Beschichtung der Sensoren.....	62
5.6 Oberflächenbeschichtung mit CO <sub>2</sub> [sc].....	63
6 Ergebnisse und Diskussion.....	65
6.1 Ergebnisse des Screenings.....	65
6.1.1 Übersicht Analyten Gruppe 1.....	65
6.1.2 Übersicht Analyten Gruppe 2.....	66
6.1.3 Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen.....	69
6.1.3.1 Pd vs. Pt.....	69
6.1.3.2 Einfluss des Liganden.....	77
6.2 Erste gravimetrische Detektion von Ethen.....	82
6.2.1 Selektion eines optimalen Wirtes.....	83
6.2.2 Thermodynamische Aspekte der Adsorption.....	84
6.2.3 RI-DFT-Berechnungen.....	88
6.2.4 Kinetische Aspekte der Adsorption.....	90
6.2.5 Nachweisgrenze von Ethen für BG02.....	91
6.3 Substitutionsanaloga des Ethens.....	92
6.4 Unterscheidung von Konstitutionsisomeren.....	94
6.5 Langzeitstabilität der sensoraktiven Substanzen.....	95
6.6 Vergleich des SCUSS- und des Elektrosprayverfahrens.....	95
7 Zusammenfassung.....	100
8 Ausblick.....	102
Literatur.....	I
Anhang.....	VI

# 1 Kurzfassung

Aus der Verbindungsklasse der supramolekularen Verbindungen wurden Komplexe der zweifach positiv geladenen Kationen von Palladium und Platin auf ihre Eignung als sensoraktive Schichten (Wirtsubstanzen) für die Mikroschwingquarzwaage (engl. *Quartz Micro Balance*, kurz QMB) geprüft. Da die Löslichkeit der verwendeten Substanzen in flüchtigen polaren Lösungsmitteln sehr dürftig bis nicht vorhanden ist, musste das Beschichtungsverfahren, das sogenannte Elektrospray-Verfahren, für das sehr polare und hochsiedende Lösemittel Dimethylsulfoxid (*DMSO*) optimiert werden. Diesbezüglich wurde ein Tisch entworfen und konstruiert, der reproduzierbare Einstellungen von Distanz- und Winkelparametern erlaubt, sodass stets identische Bedingungen für die Beschichtung des Sensors herrschen. Mit den beschichteten QMBs wurde ein systematisches Screening vorgenommen, welches ein möglichst breites Spektrum an Analytsubstanzen umfasste (Aromaten, Ketone, Amine, Aldehyde, etc.). Um den Einfluss einzelner struktureller Elemente der Wirtsubstanzen genau untersuchen zu können, wurden sowohl verschiedene Variationen des molekularen Grundgerüsts als auch molekulare Teilstücke (Ecken, Metallzentren) untersucht. Damit die erhaltenen Messdaten untereinander verglichen werden können, bedurfte es einer Normierung der Daten. Hierbei wurde sowohl das Molekulargewicht der Wirtsubstanz als auch des Analyten berücksichtigt. Anschließend wurden Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen aufgezeigt, die mit den Ergebnissen vorheriger Forschung verglichen werden konnten. Dabei stellten sich Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede heraus.

Mit denselben Substanzen wurde im zweiten Teil dieser Arbeit die erste gravimetrische Bestimmung von Ethen mit der QMB realisiert. Um einen detaillierten Eindruck von den Vorgängen auf und in der Beschichtung der QMB zu bekommen, wurde ein geeigneter Wirt ausgewählt und charakterisiert. Die Bestimmung der Bindungsenergie zwischen Ethen und Wirt lieferte einen Einblick in die thermodynamischen Aspekte der Sensorreaktion. Eine Simulation der Vorgänge mit einer in unserer Abteilung in LabView<sup>®</sup> geschriebenen Software ermöglichte eine Aussage über kinetische Größen der Ad- und Absorption von Ethen auf und in der funktionalen Schicht der QMB.

Im letzten Teil der Arbeit wurde ein Beschichtungsverfahren entwickelt, welches die hervorragenden Lösungseigenschaften überkritischer Fluide nutzt, um Oberflächen zu beschichten. Hierzu wurde eine neue Apparatur konstruiert und auf ihre Eignung als Beschichtungsanlage erfolgreich getestet.

## 2 Einleitung und Motivation

Die historisch belegbare Geschichte der Organometallchemie begann 1760, als der französische Apotheker *Louis Claude Cadet de Gassicourt* in einer Pariser Militärapotheke an unsichtbaren Tinten aus Co-Salzlösungen arbeitete. Da in den von ihm verwendeten Co-Mineralien auch Arsenik ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) enthalten war, bildete sich bei seinen Experimenten das später von *Berzelius* als Kakodyloxid (griech.: κᾰκῶδης = stinkend) bezeichnete Tetramethyldiarsin ( $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ ). Die Zusammensetzung dieser Verbindung blieb jedoch 83 Jahre unbekannt, bis *Robert Wilhelm Bunsen* 1843 seine ersten Ergebnisse zu ihrer Aufklärung publizierte. Zwölf Jahre früher war schon der dänische Chemiker *William Christopher Zeise* auf eine Verbindung gestoßen, die er nach dem Erhitzen einer Mischung aus Platin(II)-chlorid, Platin(IV)-chlorid, KCl und Salzsäure in Ethanol isoliert hatte. Seinen Untersuchungen nach musste diese Substanz die Summenformel  $\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  haben. Dies hatte zur Folge, dass er von namenhaften Chemikern dieser Zeit, allen voran *Justus Liebig*, verhöhnt wurde und seine Entdeckung als unmöglich abgetan wurde. Wie sich jedoch später herausstellte hatte *Zeise* mit seinen Vermutungen richtig gelegen. Die erste gerichtete Synthese des heute folgerichtig *Zeise's Salz* genannten Metallorganyls wurde von *Birnbaum* 1868 beschrieben (s. Reaktion 1).



Reaktion 1: *Erste gerichtete Synthese von Zeise's Salz nach Birnbaum (1868)*

Der zweite entscheidende Beitrag zur Organometallchemie gelang 1852 *Eduard Frankland*, einem Schüler von *Bunsen*, mit der erstmaligen Synthese von Quecksilberalkylen. Von ihm stammt auch das Konzept der Valenz, welches er "combining power" nannte, und der Begriff "metallorganisch". Ab diesem Zeitpunkt entfaltete sich die metallorganische Chemie als eine unglaublich vielseitige Teildisziplin der Chemie. Eine detaillierte chronologische Auflistung der Geschehnisse findet sich in [1]. Eine gesteigerte Popularität erlebte die Organometallchemie Ende der 50er Jahre mit der Entdeckung der homogenen Katalyse. Gerade hier zeigten und zeigen immer noch die Metalle der Überganggruppen ein sehr breites Einsatzgebiet. Die Zahl der mit ihnen zu katalysierenden Reaktionen nimmt täglich zu, wobei das Potential noch lange nicht ausgeschöpft scheint. Es sei an dieser Stelle schon darauf hingewiesen, dass solche Katalysatoren nicht immer der strengen Definition der metallorganischen Chemie entsprechen: "Organometall-Verbindungen (Metallorganyle, engl. Organometallics) sind durch mehr oder

weniger polare direkte Bindungen  $M^{\delta+}-C^{\delta+}$  zwischen Metall und Kohlenstoff gekennzeichnet" [1]. Oftmals handelt es sich bei diesen Katalysatoren um Komplexe der Übergangsmetalle mit Liganden, die der organischen Chemie entstammen. Die Komplexbindungen werden dabei häufig von nicht-Kohlenstoffatomen des Liganden ausgeprägt, wie beispielsweise Stickstoff, Phosphor oder Sauerstoff. Da jedoch im Laufe eines Großteils der katalysierten Reaktionen zu einem bestimmten Zeitpunkt eine Übergangsmetall – Kohlenstoff – Bindung ausgebildet wird, bedient man sich, auch im Zusammenhang mit dem beteiligten Katalysator, des Begriffes der metallorganischen Chemie. Einige dieser Katalysereaktionen fanden ihren Weg in die Industrie, was nicht nur zu enormen Einsparungen führte, sondern auch neue, verbesserte Produkte ermöglichte. Erinnerung sei hier zum Beispiel an die Niederdruck-Olefin-Polymerisation nach *Ziegler* [2] und *Natta* [3] und deren Weiterentwicklung durch *Brintzinger* [4], *Kaminski* [5] und *Halterman* [6], die die Synthese des sogenannten Low-Density Polyethylens (LD-PE) mit seinen neuen Eigenschaften ermöglichte.

Die Übertragung dieser so vielseitigen Chemie auf das Gebiet der Sensorik erscheint insofern sehr einleuchtend, da Anlass zu der Annahme besteht, dass die Chemie der homogenen Katalyse in Lösung in Teilen auch an einer Phasengrenze fest/gasförmig stattfinden könnte. Nichts desto trotz sind bis heute nur sehr spärlich Versuche dokumentiert, die genau diesen Weg beschreiten [8], [9]. Dies liegt an einer Reihe von Problemen, auf die man bei der Verknüpfung der beiden Disziplinen Sensorik und Organometallchemie trifft. Hier ist als Beispiel die Luftempfindlichkeit eines Großteils der metallorganischen Verbindungen zu nennen, die sich aus der leichten Oxidierbarkeit besonders der frühen Übergangsmetalle begründet, wodurch wiederum der Beschichtungsvorgang und das Hantieren mit den derart beschichteten QMBs erschwert wird. Die Herausforderung besteht also darin, metallorganische Verbindungen zu finden, die bei ausreichender Stabilität gegenüber Luft bzw. dem verwendeten Spül- und Trägergas Stickstoff immer noch eine sensorische Aktivität gegenüber Analytmolekülen aufweisen. Sie sind eine erfolg versprechende Substanzklasse für die Detektion komplett unfunktionalisierter Moleküle oder von solchen mit Funktionalitäten, welche mit den üblichen sensoraktiven Beschichtungen nicht oder nur sehr schwer nachzuweisen sind. Hier seien vor allem die Stoffgruppe der Olefine, der unfunktionalisierten Aromaten und der reinen Kohlenwasserstoffe genannt. Im Kontext der Geschichte der metallorganischen Chemie bietet sich Ethen als Analyt an. Bis zum heutigen Zeitpunkt ist es noch nicht gelungen, Ethen gravimetrisch mit der QMB zu detektieren. Dies liegt hauptsächlich daran, dass es ein sehr kleines und leichtes Molekül ist (Molekulargewicht = 28 g/mol), welches nur eine Doppelbindung als Funktionalität aufweist und bei Raumtemperatur ein Gas ist. Der qualitative und quantitative Nachweis eines solch kleinen Moleküls wie Ethen spielt

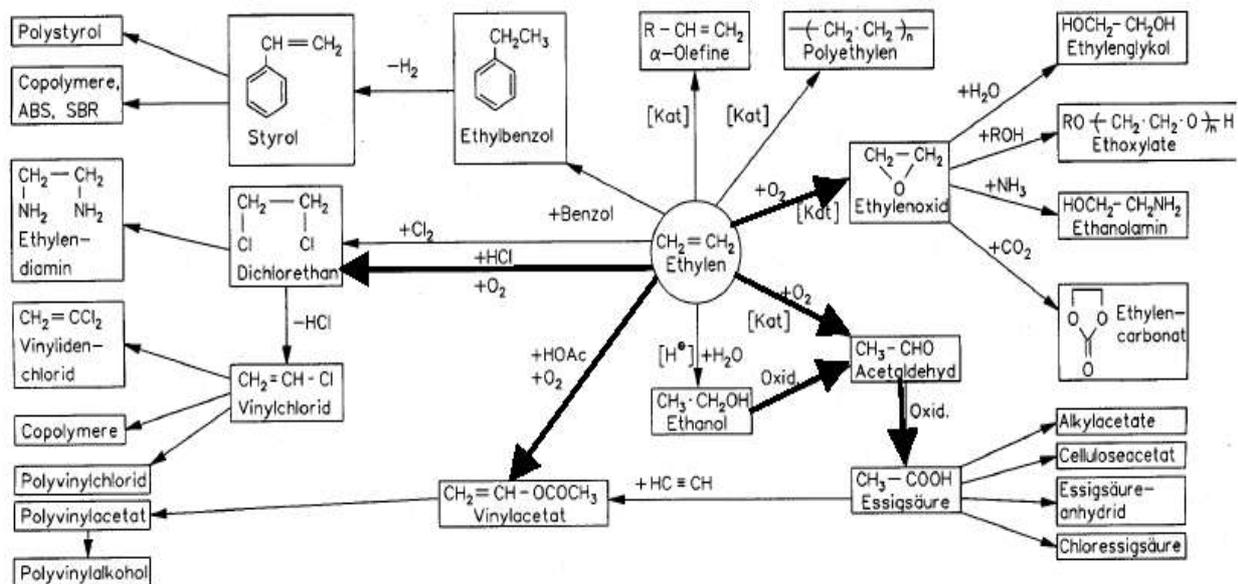


Abbildung 1: Übersicht der aus Ethen hergestellten Produkte [7].

aus den folgenden Gründen auch im alltäglichen Leben eine beachtliche Rolle. Erstens ist Ethen ein Edukt aus welchem die chemische Industrie eine große Vielzahl an Produkten herstellt (vgl. **Abbildung 1**). Von 1988 bis 1995 stieg der Verbrauch an Ethen weltweit von 53 auf 70 Millionen Tonnen jährlich, was einem Zuwachs von 32% entspricht. Der weitaus größte Teil (56 %) wird zu Polyethylen verarbeitet [10].

Zweitens ist Ethen ein Phytohormon. Phytohormone sind die pflanzlichen Analoga menschlicher und tierischer Hormone. Sie induzieren und regulieren verschiedenste Vorgänge in Pflanzen, wie zum Beispiel das Wachstum, die Fruchtreife oder den Wasserhaushalt des Gewächses. Die Gruppe der klassischen Phytohormone umfasst verschiedene Substanzgruppen:

1. Auxin (IAA<sup>1</sup>)
2. Cytokinine
3. Abscisinsäure (ABA<sup>2</sup>)
4. Gibberelline
5. Ethen

Die hormonelle Wirkung des Ethens findet vor allem in vier Bereichen statt: Es fördert die Fruchtreife, die Blattseneszenz<sup>3</sup> und -abscission<sup>4</sup> und hemmt das Wachstum. Erstmals entdeckt wurde die biologische Aktivität des Ethens von dem russischen Studenten Neljubow in St. Petersburg. Ihm war aufgefallen, dass Bäume in der Nähe der damals mit Kohlegas befeuerten Strassenbeleuchtung früher als andere ihre Blätter verloren [11]. Der Nachweis, dass Ethen auch

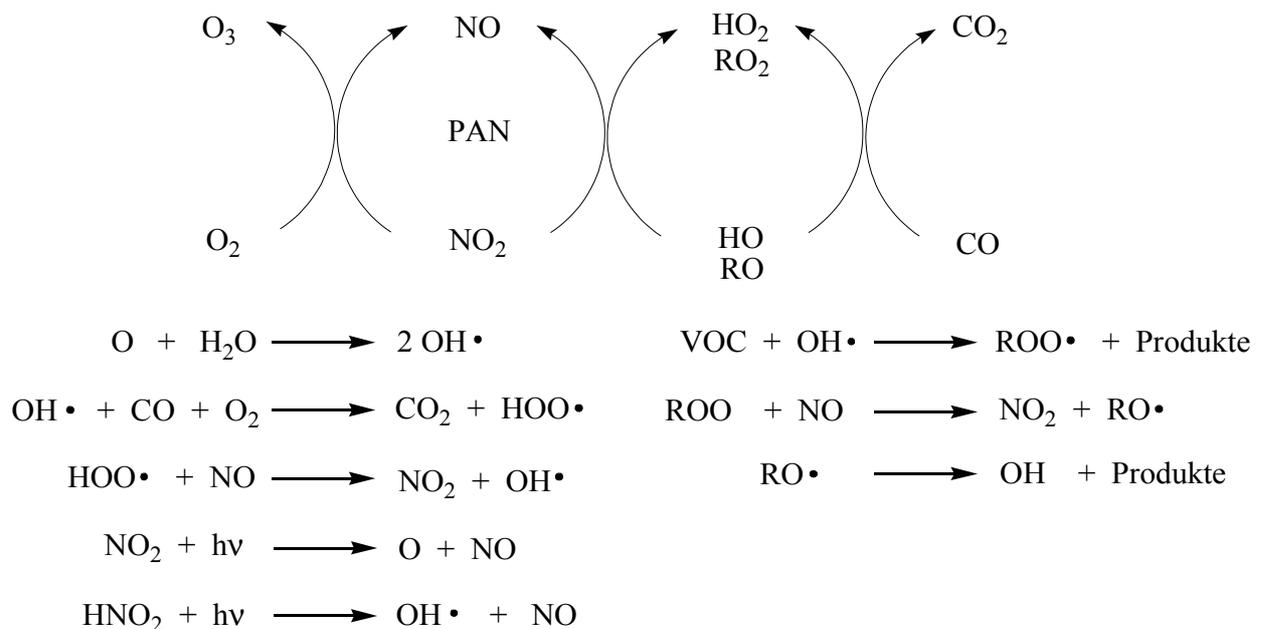
1 engl.: Indole Acetic Acid

2 engl.: Abscisin Acid

3 (auch vorzeitige) Alterung

4 kontrollierter Abwurf bei Pflanzen (z.B. Blätter und Früchte)

von Pflanzen synthetisiert wird und die daraus resultierende Einordnung als Phytohormon wurde jedoch erst 1934 von *R. Gane* erbracht. Besonders interessant ist die Tatsache, dass mit Hilfe der Konzentration von Ethen in der Umgebungsluft von Früchten deren Reifeprozess beeinflusst werden kann. Hierbei unterscheidet man zwei Arten von Früchten, nämlich solche mit und solche ohne Klimakriterium. Das Klimakriterium ist gekennzeichnet durch eine autokatalytische Reaktion der Frucht nach Applikation von Ethen. Dies bedeutet, dass die Frucht nach einer Behandlung mit Ethen selber verstärkt Ethen bildet und so den Reifeprozess zusätzlich beschleunigt. Bei Früchten ohne Klimakriterium tritt zwar ebenfalls der Reifeprozess ein, jedoch nimmt die Produktion von Ethen, nachdem sie ein gewisses Ausmaß erreicht hat, nicht weiter zu. Für die Lagerung und den Transport von Früchten ergibt sich somit, dass eine niedrige Konzentration von Ethen den Reifeprozess verzögert und so eine längere Lagerung und einen Transport über weite Strecken ermöglicht. Der Marktpreis für Früchte korreliert invers mit ihrem natürlichen Vorkommen. Dies gilt sowohl zeitlich als auch räumlich gesehen. Gerade dies macht die Lagerung oder den Transport von Früchten über weite Strecken interessant. Wer hat nicht schonmal im Winter Heißhunger auf einen schönen roten Apfel verspürt und deshalb einen höheren Preis bezahlt, als er zur Erntezeit üblich ist? Mittlerweile ist die Tatsache, dass wir jederzeit in nahezu jedem Supermarkt Früchte kaufen können, selbstverständlich. Dies verdanken wir ausgefeilten Lagerungs- und Nachreifungstechniken. Damit diese in großen Teilen automatisiert werden können, ist eine kontinuierliche Überwachung der Ethenkonzentration



Schema 1: "The smog machine"; Entstehung von Ozon unter Beteiligung von VOCs.

durch einen Sensor unumgänglich. Ethen hat jedoch nicht nur positive, sondern auch negative

Auswirkungen auf die Umwelt. Es ist eine flüchtige organische Verbindung (kurz: VOC<sup>1</sup>), welche bei der Bildung von Ozon in stark besiedelten oder industrialisierten Gebieten eine Rolle spielt. In **Schema 1** wird deutlich, wie der Zusammenhang zwischen der Konzentration von VOCs und der Bildung von Ozon zustande kommt. Ein sehr ausführlicher Übersichtsartikel zu dem Thema urbane Luftverschmutzung findet sich in [12]. Eine Überwachung der Belastung der Luft mit flüchtigen organischen Verbindungen ist nicht nur wünschenswert, sondern im Zuge der ständig zunehmenden Einwohnerzahl in Ballungsräumen und den damit verbundenen zusätzlichen Emissionen zwingend notwendig. Besonders deutlich erscheint diese Notwendigkeit, wenn man die bereits heute bestehenden Probleme mit erhöhten Ozonwerten, unter Einfluss starker Sonneneinstrahlung und verminderter Luftzirkulation, betrachtet (Smog<sup>2</sup>). Es ist also unschwer zu erkennen, dass für einen Ethensensor ein großer und breitgefächerter Bedarf vorhanden ist, der von den bereits verfügbaren Sensoren nicht voll abgedeckt werden kann (hierzu s. Kapitel 3.3).

Im dritten Teil dieser Arbeit wird ein neues Beschichtungsverfahren beschrieben. Solche Verfahren spielen in der Sensorik eine wichtige Rolle. Die Güte der Schicht beeinflusst wesentlich die Qualität und Quantität der erzielten Ergebnisse. Bedingung für die Eignung eines Großteils der Verfahren ist die Löslichkeit einer Beschichtungssubstanz in einem geeigneten Lösemittel<sup>3</sup>. In dem Beschichtungsverfahren, das in dieser Arbeit vorgestellt wird, wird überkritisches CO<sub>2</sub> als Lösemittel eingesetzt. Seine Vorteile sind die hervorragenden Lösungseigenschaften von CO<sub>2</sub> gegenüber unpolaren Substanzen, der bei Normalbedingungen gasförmige Zustand des Lösemittels<sup>4</sup> und der Wegfall der für das Elektrospray-Verfahren benötigten Hochspannung<sup>5</sup>.

---

1 engl.: *Volatile Organic Compound*

2 Zusammensetzung der englischen Worte "smoke" (Rauch) und "fog" (Nebel)

3 s. Kapitel 3.1.5.1.4

4 Dadurch entfällt eine Trocknung der präparierten Schichten.

5 Diese kann zur Fragmentierung der Beschichtungssubstanz führen.

## 3 Allgemeiner und Theoretischer Teil

### 3.1 Sensorik

#### 3.1.1 Definition

"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"[13]. So lautet die Definition eines chemischen Sensors der *International Union for Pure and Applied Chemistry* kurz *IUPAC*.

Charakteristisch für chemische Sensoren sind sensitive Schichten (Rezeptoren), die durch Einwirkung der zu erfassenden Stoffe (Analyten) ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften reversibel ändern. Diese Änderung wird durch einen Transducer<sup>1</sup> in ein elektrisches Signal umgewandelt (s. Abbildung 2), sodass die präzise Erfassung, Verarbeitung und Ausgabe mit den Mitteln der modernen Elektronik schnell und automatisiert erfolgen kann. Die Reversibilität der Sensorreaktion gestattet es dem Anwender, denselben Sensor nach einer Regenerationsphase für weitere Messung einzusetzen. Dies unterscheidet chemische Sensoren von Biosensoren, deren Funktionsweise oft irreversibel ist. Letztlich soll ein Sensor gewisse Abmaße nicht überschreiten, woraus resultiert, dass instrumentell-analytische Großgeräte wie Gaschromatografen nicht zu den Sensoren gezählt werden [14].

Ein hervorragender Review über chemische Sensoren wurde von *J. Janata et al.* verfasst [15].

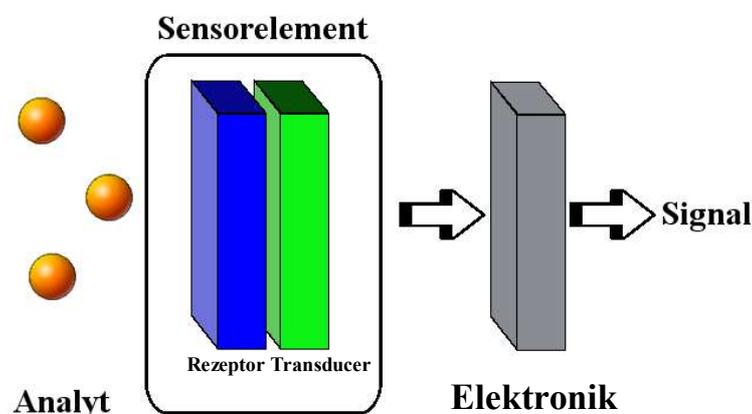


Abbildung 2: Allgemeines Funktionsprinzip eines chemischen Sensors

<sup>1</sup> Transducer = engl.: Messfühler

### 3.1.2 Anwendung

Die Anfänge der Sensorik beschäftigten sich fast ausschließlich mit der Erfassung von ca. 100 physikalischen Messgrößen wie z. B. Druck, Temperatur, Geschwindigkeit, Scherkraft, Viskosität und Radioaktivität. Durch das Messen auch chemischer Größen kann der Einsatzbereich der Sensoren beachtlich erweitert werden. So kann über die Wahl der sensitiven Schicht beeinflusst werden, welche Klasse von Analytmolekülen aus einem Gemisch selektiv nachgewiesen wird, während andere unbeachtet bleiben [16].

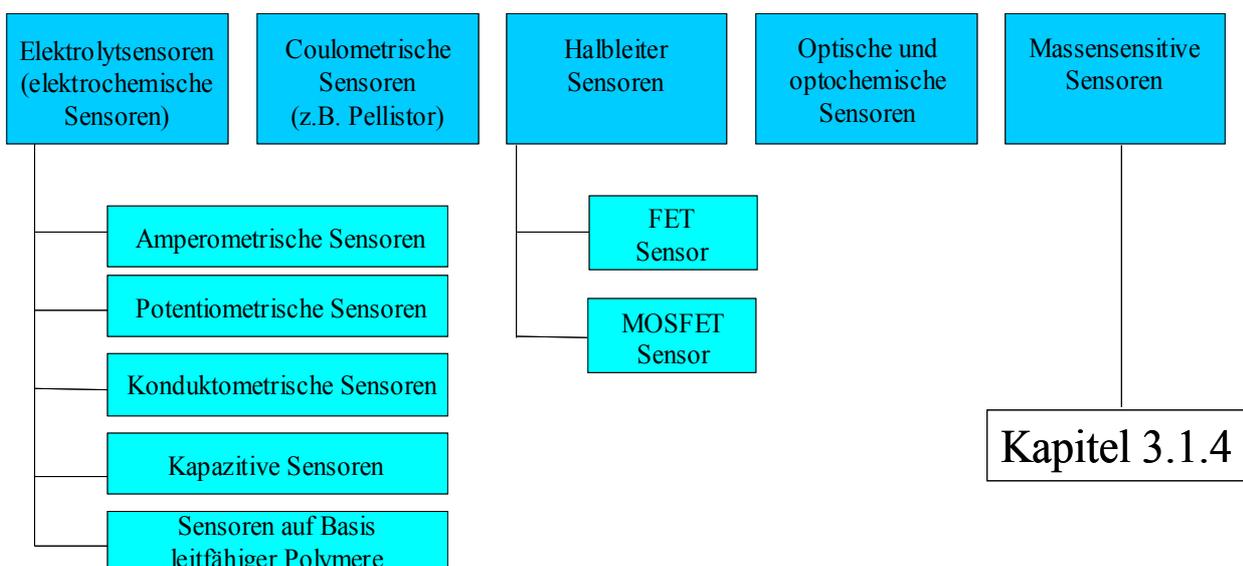
Der Einsatz von Chemosensoren kann allgemein in drei Kategorien eingeteilt werden [17]:

- Zur quantitativen Bestimmung von Stoffen (z.B. Nachweis des geruchlosen, toxischen Kohlenmonoxids)
- Zur Bestimmung von Summenparametern (z.B. zur Detektion brennbarer Gase in explosionsgeschützten Räumen)
- Zur qualitativen Charakterisierung von Gerüchen nach objektiven Kriterien (z.B. die Zuordnung von Qualitätsstufen zu Kaffeesorten)

Solche Sensoren finden sich in den verschiedensten Bereichen: Verfahrenstechnik, Emissions- und Immissionskontrolle, Arbeitsplatzüberwachung, klinische Analytik, medizinische Diagnostik, Kraftfahrzeugbau und Haushaltsbereich [17].

### 3.1.3 Transducerprinzipien

Eine systematische Einteilung von chemischen Sensoren erfolgt über das sogenannte Transducerprinzip, also über die Art und Weise, wie ein chemisches in ein elektrisches Signal



Schema 2: Einteilung chemischer Sensoren nach den verwendeten Transducerprinzipien

gewandelt wird. Man unterscheidet vier Gruppen, die sich in weitere Untergruppen aufteilen. **Schema 2** gibt eine Übersicht über diese Einteilung.

- **Elektrochemische und Elektrolytsensoren**

Amperometrische, potentiometrische und konduktometrische Sensoren haben alle einen sehr ähnlichen Aufbau und unterscheiden sich hauptsächlich in der gemessenen physikalischen Größe, die aus dem jeweiligen Namen abzuleiten ist. Wichtigster Teil dieser Sensoren ist hierbei der Elektrolyt, der bei Anwesenheit eines Analyten seine Leitfähigkeit (konduktometrischer Betrieb) oder seine isolierenden Eigenschaften (kapazitiver Betrieb) ändert. Nach der Art des Elektrolyten werden Flüssigelektrolytsensoren von Feststoffelektrolytsensoren unterschieden. Letztere haben erstere fast vollständig verdrängt, da sie nicht auslaufen können und einfacher und billiger herzustellen sind. Der bekannteste Festelektrolytsensor und der am weitesten verbreitete Sensor überhaupt, ist die Lambda-Sonde, die das Verhältnis von zugeführter Luftmenge zu theoretischem Bedarf<sup>1</sup> misst. Ein bekannter Flüssigelektrolytsensor ist die Glaselektrode zur Messung des pH-Wertes. Eine Besonderheit sind Sensoren mit elektrisch leitfähigen Polymeren. Sie bilden eine eigene Klasse, da sie Eigenschaften mehrerer verschiedener Sensoren in sich vereinen. Man kann ihre Leitfähigkeit analog den Festelektrolytsensoren sehr gut über ein Bändermodell beschreiben. Aber ein Analyt ist in der Lage, auch in sie einzudringen und so strukturelle Änderungen hervorzurufen (z.B. Quellen des Polymers). Dies kann Auswirkungen auf die elektronische Situation im Polymer haben. Ein solches Eindringen in die sensitive Schicht ist bei Festelektrolytsensoren auf Basis von Metalloxiden nicht möglich.

- **Coulometrische Sensoren**

Diese auch Pellistor oder Wärmetönungssensoren genannte Klasse besteht aus einer winzigen Heizwendel, die in eine Metalloxidkeramik eingesintert ist. Auf die Oberfläche dieser Keramik wird eine katalytisch aktive Schicht (z.B. Pt oder Pd) aufgebracht, an der der Analyt in Gegenwart von Sauerstoff und bei einer Betriebstemperatur von mehreren hundert Grad verbrannt wird. Die dabei entstehende Hitze erhöht den Widerstand der Heizwendel proportional zur Konzentration des Analyten, sodass dessen Anwesenheit quantitativ gemessen werden kann.

- **Halbleitersensoren**

Als Vertreter der Halbleitersensoren seien hier der Feldeffekt-Transistor (FET<sup>2</sup>)- und der

---

1 Der theoretische Bedarf ist die zur vollständigen Verbrennung des Benzins benötigte Luftmenge.

2 FET = engl.: *Field-Effect-Transistor*

Metalloxid-Feldeffekt-Transistor (MOSFET<sup>1</sup>)-Sensor genannt.

Der FET hat drei Anschlüsse: Source, Gate und Drain. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird ein Strom durch den Kanal zwischen Source und Drain geschickt, der mittels des Gates beeinflusst werden kann. Lagern sich nun Analytmoleküle am Gate an, so ändern sie seine elektronischen Eigenschaften, indem sie oxidiert werden und Elektronen an das Gate abgeben. Dies hat einen zur Konzentration des Analyten proportionalen Einfluss auf den Stromfluss zwischen Source und Drain.

Beim MOSFET wird das Gate nicht aus einem Halbleiter, sondern aus einer Metalloxidschicht gefertigt. Der im Normalzustand nicht-leitende Kanal zwischen Source und Drain wird bei Anlegen einer Spannung am Gate leitend. Zum Sensor wird das Ganze analog zum FET durch die Wechselwirkung zwischen Analyt und Gate.

- **Optische und Optochemische Sensoren**

Optische Sensoren bestehen aus einer lichtleitenden Faser, welche in eine röhrenförmige Piezokeramik<sup>2</sup> eingeklebt werden. Durch Anlegen einer Wechselfspannung wird die Keramik und mit ihr die Faser zum Schwingen angeregt. Nun wird ein Laser in den Lichtwellenleiter eingekoppelt, sodass man am anderen Ende der Faser seine Vibration mit einer Differenzialfotodiode verfolgen kann. Wird die schwingende Faser nun einem Analytgas ausgesetzt, so ändert sich die Oberflächenspannung der Faser und mit ihr die Frequenz, mit der sie schwingt. Durch Modifikation der Glasfaseroberfläche ist es möglich, die Selektivität und Empfindlichkeit bezüglich verschiedener Analytgase zu steuern.

Optochemische Sensoren können intrinsisch oder extrinsisch sensoraktiv sein. Der intrinsische Sensor ist so geartet, dass die im Wellenleiter geführte Strahlung durch eine chemische Wechselwirkung der Faser oder ihrer Beschichtung mit der Umgebung beeinflusst wird. Diese Wechselwirkung kann zum Beispiel Fluoreszenz oder eine Änderung des Brechungsindex zur Folge haben. Im Gegensatz hierzu ist beim extrinsischen Sensor der Wellenleiter nur zum Transport der Strahlung vorgesehen. Eine Wechselwirkung zwischen Strahlung und Analyt findet zum Beispiel an einer in das Ende der Glasfaser eingelassenen Glasperle statt, die mit einer sensitiven Substanz (z.B. Fluorophor) beschichtet ist.

---

1 MOSFET = engl. *Metal-Oxide-Semiconductor* FET

2 Bezüglich des Piezoelektrischen Effekts siehe Kapitel 3.1.4.1.

### 3.1.4 Massensensitive Sensoren

Massensensitive Sensoren können in zwei Gruppen aufgeteilt werden:

- Piezoresistive Sensoren
- Resonante Sensoren

Die Gruppe der Piezoresistiven Sensoren besteht aus in verschiedenen Modi betriebenen Mikrokantilevern. Ein solcher Kantilever ist eine durch Ätztechnik hergestellte Biegefeder von 100 bis 300  $\mu\text{m}$  Länge, 20 bis 80  $\mu\text{m}$  Breite und 1 bis 3  $\mu\text{m}$  Dicke. Mit ihr können zwei verschiedene Messmodi realisiert werden:

1. Die Spitze der Biegefeder wird mit einem Material beschichtet, welches in der Lage ist, den Analyten zu absorbieren. Die hieraus resultierende Massezunahme erzeugt einen mechanischen Stress im Kantilever, der über den piezoelektrischen Effekt eine elektrische Spannung erzeugt. Diese kann gemessen werden.
2. Die Biegefeder wird auf ihrer gesamten Länge einseitig mit einem Material beschichtet, welches sich bei Beaufschlagung mit einem Analyten mechanisch verformt. Diese Verformung wird auf den Kantilever übertragen, der analog zu 1. ein elektrisches Signal erzeugt. Alternativ kann die Verformung auch optisch mit einem auf die Spitze des Kantilevers fokussierten Lasers verfolgt werden [18].

Die zweite Gruppe, die resonanten Sensoren, werden auch als akustische Sensoren bezeichnet. Ihnen allen ist gemeinsam, dass sie elektrische Impulse in periodische mechanische Deformationen umwandeln, die sich als akustische Wellen in einem Medium ausbreiten. Wie noch gezeigt wird, bedeutet "in einem Medium" nicht zwingendermaßen, dass von dieser Ausbreitung das vollständige Volumen des Sensors betroffen ist, sondern die Ausbreitung vielmehr abhängig von der Art der erzeugten Welle ist. Um eine solche Umwandlung elektrischer Impulse in mechanische Deformationen zu erreichen, nutzt man den piezoelektrischen Effekt aus.

#### 3.1.4.1 Der piezoelektrische Effekt

Die wahrscheinlich älteste dokumentierte Anwendung des piezoelektrischen Effekts kommt aus Holland. Holländische Händler waren die ersten, die 1703 ein neuartiges Mineral aus Ceylon mit nach Europa brachten. Findige holländische Pfeifenraucher fanden anfang des 18. Jahrhunderts einen anderen Nutzen des später Turmalin genannten Minerals als seine Verarbeitung zu Schmucksteinen: In der Glut eines Feuers erwärmt, zog ein solches Stück Mineral vortrefflich

die Aschereste aus den Meerschampfeifen. Dies verlieh dem Turmalin auch den holländischen Namen "Aschtrekker" [19]. Aufgrund des phänomenologischen Zusammenhangs von Temperatur und elektrostatischer Aufladung nannte man den Effekt Pyroelektrizität<sup>1</sup>.

Es sollte jedoch noch bis ins Jahr 1880 dauern, bis diesem Effekt von den Brüdern *Pierre* und *Jaques Curie* der Name Piezoelektrizität oder auch piezoelektrischer Effekt<sup>2</sup> verliehen wurde [21]. Sie erkannten als erste die Proportionalität zwischen der Deformation eines Turmalinkristalls und der daraus resultierenden elektrischen Aufladung der Kristalloberflächen. Der umgekehrte Effekt, die Elektrostriktion, wurde zuerst von *Lippmanns* aufgrund theoretischer Überlegungen vorausgesagt und 1881 wiederum von den Brüdern *Curie* experimentell bestätigt. Wie und warum durch Druck eine elektrische Spannung an Oberflächen bestimmter Kristalle erzeugt wird, sei hier beispielhaft am Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) erklärt. Der piezoelektrische Effekt tritt bei Kristallen auf, die eine oder mehrere polare Achsen, aber kein Symmetriezentrum besitzen. Eine polare Achse liegt dann vor, wenn das Molekül durch keine Symmetrieoperation in die Gegenrichtung überführt werden kann. Das Zusammenspiel dieser beiden Voraussetzungen bewirkt, dass sich bei Deformation eines Stücks Quarz durch Ausüben von Druck aus bestimmten Richtungen die Ladungsschwerpunkte verschieben und so der Kristall makroskopisch polarisiert und damit zu einem Dipol wird. Entsprechend dem Auftreten des Dipols spricht man hierbei vom longitudinalen, respektive dem transversalen Piezoeffekt, wobei sich bei ersterem die belasteten, bei letzterem die Flächen senkrecht zu den belasteten Flächen

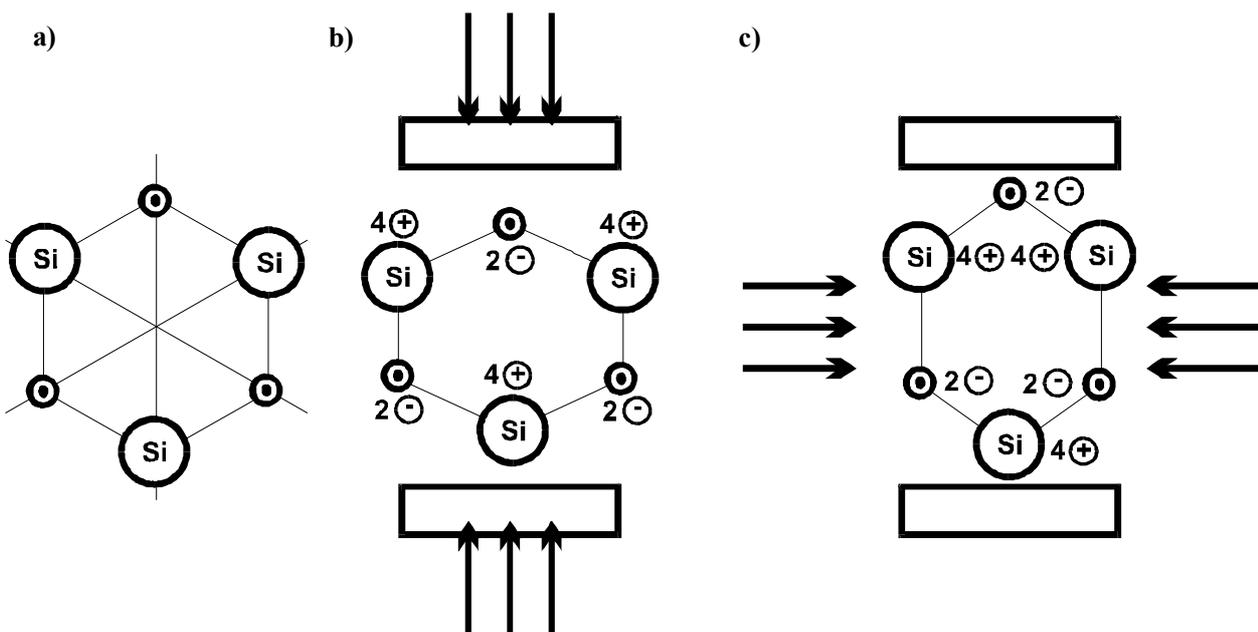


Abbildung 3: a) Vereinfachte Elementarzelle von Quarz; b) longitudinaler Piezoeffekt; c) transversaler Piezoeffekt (nach [20]).

<sup>1</sup> pyros ( $\pi\rho\rho\sigma$ ) = griech.: Feuer

<sup>2</sup> piezo = griech.: "ich drücke"

aufladen (s. **Abbildung 3**). Die Richtungsangaben in Kristallen werden über ihre sogenannten kristallografischen Achsen definiert. Aus der hexagonal prismatischen Geometrie des Quarzes ergibt sich, dass die x-Achse durch eine Kante des Prismas, die y-Achse durch eine zu dieser Kante orthogonal stehenden Fläche und die z-Achse, auch optische Achse genannt, entlang der Längsachse des Prismas verläuft. Für die Umkehrung des piezoelektrischen Effekts, die Elektrostriktion, gilt nun, dass der Kristall bei Anlegen einer Spannung in Richtung der x-Achse eine Dilatation in Richtung der y-Achse erfährt, weshalb erstere auch elektrische, letztere mechanische Achse genannt wird. Schneidet man einen Quarzkristall in einem bestimmten Winkel zur optischen Achse in Stücke und regt diese mittels einer Wechselspannung zum Schwingen an, so beobachtet man in Abhängigkeit vom Schnittwinkel verschiedene Schwingungsarten. Mit ihrer Hilfe kann man die Resonatoren in die folgenden Gruppen einteilen: Biegungsschwinger, Dehnungsschwinger und Flächenschwinger (s. auch **Abbildung 4**). Eine elektronische Schaltung aus Bauteilen zur Erzeugung solcher Schwingungen mit Quarz bezeichnet man in der Elektronik als Schwingkreis. Technisch wichtige Piezoelektrika sind Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ), Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ , tetragonal), Turmalin ( $\text{Na}\{\text{Mg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ ), aber auch organische Salze wie Natriumkaliumtartrat (Seignette-Salz) und Polymere wie Polyvinylidenfluorid.

#### 3.1.4.2 Akustische Mikrosensoren

Die Einteilung akustischer Mikrosensoren kann über die Ausbreitung der im Medium erzeugten Wellen erfolgen. Hier sind zwei Klassen zu unterscheiden:

- Oberflächenwellen (engl. *Surface Acoustic Waves*, kurz: SAW)
- Volumenwellen (engl. *Bulk Acoustic Waves*, kurz: BAW)

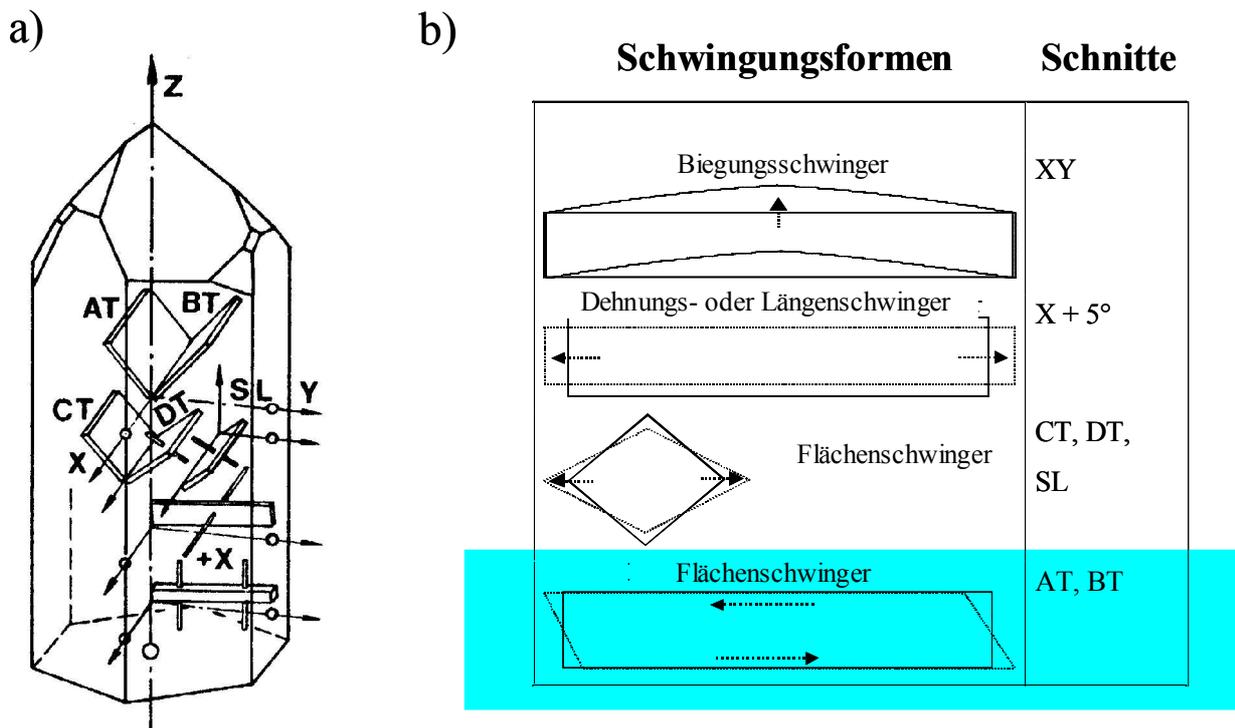


Abbildung 4: a) Quarz und Schnittrichtungen mit korrespondierender Bezeichnung;  
 b) Volumenschwingungsarten und korrespondierende Schnittrichtungsbezeichnung (nach [22]);  
 türkiés abgehoben die Schwingungsart der in dieser Arbeit benutzten QMB Sensoren

Wie die Namen schon verraten, breiten sich die BAWs im Volumen, die SAWs hingegen nur an der Ober- oder Grenzfläche des piezoelektrischen Materials aus.

### 3.1.4.2.1 Oberflächenwellen-Sensoren

Um SAWs zu erzeugen und zu detektieren, benötigt man ein piezoelektrisches Medium, auf welches räumlich getrennt zwei Elektroden aufgebracht werden. Eine der Elektroden dient als Sender, die andere als Empfänger. Beide Elektroden weisen eine kammartig verzahnte Struktur auf, die sogenannte IDT (engl. *Inter Digital Transducer*). Ihre Anordnung bestimmt die Wellenlänge und die Breite des Wellenzuges. Die an der Sendeelektrode erzeugten mechanischen Wellen werden an der Empfangselektrode wieder in ein hochfrequentes elektrisches Signal zurückgewandelt. Aufgrund der Tatsache, dass an der Oberfläche des Ausbreitungsmediums kleinere Rückstellkräfte als im Inneren herrschen, ist die Schallgeschwindigkeit hier kleiner. Dies bewirkt, dass die erzeugte Welle an der Oberfläche bleibt und nicht tiefer in das Medium eindringt. Verwendete Medien sind  $\alpha$ -Quarz ( $\text{SiO}_2$ ),

Lithiumtantalat ( $\text{LiTaO}_3$ ) und Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ). Die Einteilung der Oberflächenwellen erfolgt in fünf Gruppen:

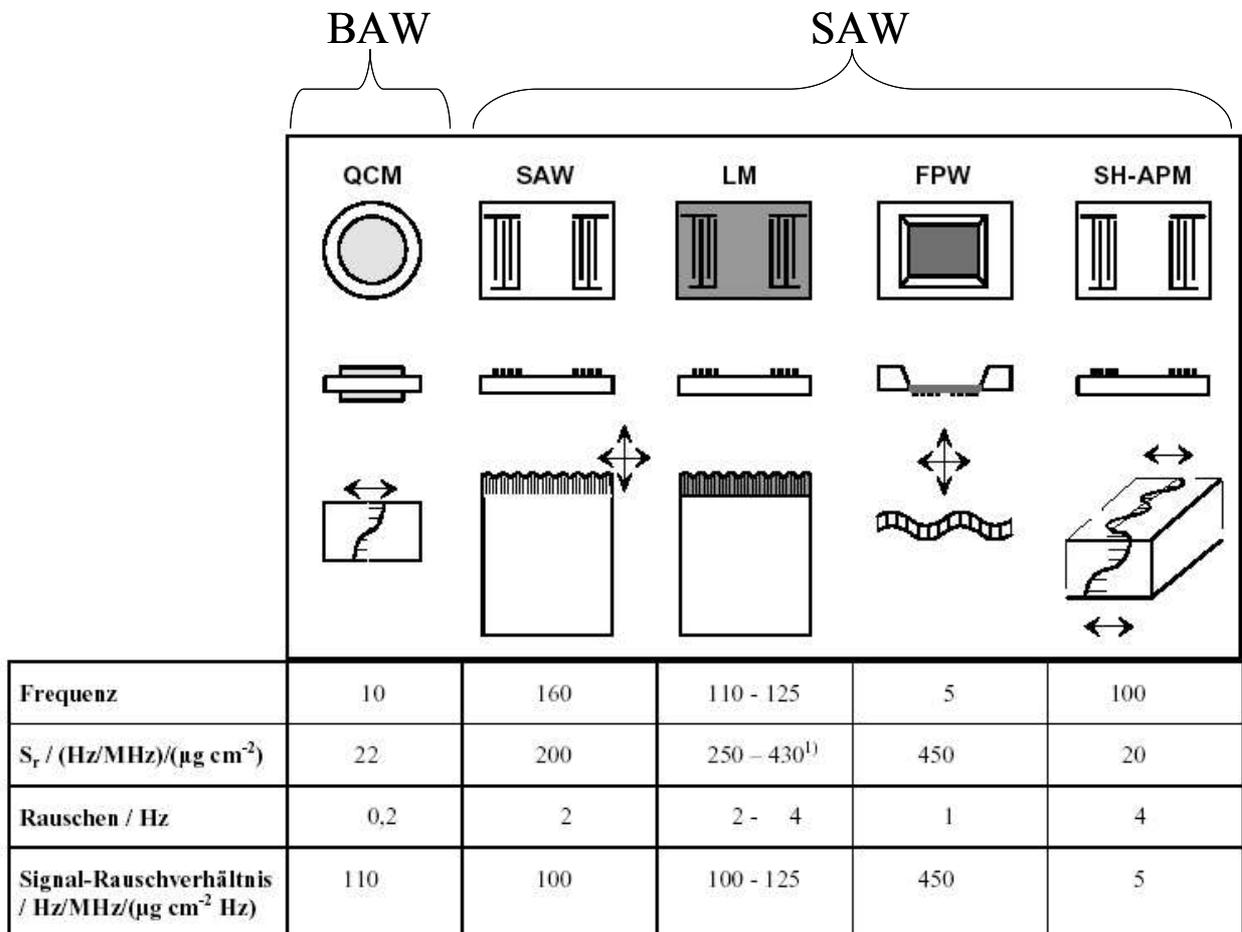


Abbildung 5: Arten und ausgewählte charakteristische Daten akustischer Mikrosensoren (nach [24]); zu den verwendeten Abkürzungen siehe Text;  $S_r$  = reduzierte Sensitivität =  $(\Delta f/f_0)/\Delta m_s$

<sup>1)</sup> je nach Art und Dicke der Wellenleiterschicht

#### ➤ Rayleighwellen

1885 von Lord Rayleigh entdeckt [23], breiten sich diese Wellen parallel zur Oberfläche aus. Ihre Auslenkungskomponente steht senkrecht zur Oberfläche und Ausbreitungsrichtung. (s. **Abbildung 5** SAW = engl.: Surface Acoustic Wave)

#### ➤ Transversale Oberflächenwellen

Sie besitzen eine Auslenkung senkrecht zur Laufrichtung und parallel zur Oberfläche. Man nennt sie deshalb horizontal polarisierte Scherwellen.

(SH-SAW = engl.: Shear Horizontal- SAW)

#### ➤ Love-Wellen

Wie die transversale Oberflächenwellen sind auch diese horizontal polarisiert. Durch die Beschichtung des Mediums z.B. mit Quarz werden sie in geführte

Oberflächenwellen gewandelt, was als "Love Mode" bezeichnet wird.

(s. **Abbildung 5**, LM)

➤ **Horizontal polarisierte Plattenmoden**

Hierbei handelt es sich eigentlich um Volumenschwingungen, die aber an der Substratunterseite reflektiert werden. Da das Substrat sehr dünn auf das reflektierende Trägermaterial aufgebracht wird, behandelt man sie trotzdem als Oberflächenwellen.

(s. **Abbildung 5**, SH-APM = engl.: *Shear Horizontal Acoustic Plate Mode*)

➤ **Lamb-Wellen**

Lamb-Wellen entstehen, wenn man die Substratschicht dünner aufbringt als die angeregte Wellenlänge. Die hieraus resultierenden Plattenmoden sind die symmetrische Dicken- und die antimetrische Biegeschwingung.

(s. **Abbildung 5**, FPW = engl.: *Flexural Plate Wave*)

### 3.1.4.2.2 Volumenwellen-Sensoren

Der heutzutage mit Abstand meistgenutzte Typ eines Volumenwellen-Sensors ist die Mikroschwingquarzwaage. Sie ist auch unter den Abkürzungen QMB- (engl. *Quartz Micro Balance*), QCM- (engl. *Quartz Crystal Microbalance*) oder TSM- (*Thickness Shear Mode*) Sensor bekannt. Sie besteht aus einer Quarzscheibe von 7 bis 14 mm Durchmesser, die auf beiden Seiten mit einer Elektrode kontaktiert ist. Das Elektrodenmaterial kann hierbei Silber, Gold oder Aluminium sein. Die nach wie vor wichtigste Anwendung solcher Schwingquarze ist jedoch die als Frequenznormal in elektronischen Geräten wie Radios, Fernsehern, Computern und ähnlichen. Hier werden sie ausschließlich gekapselt eingesetzt, das heißt von der Umwelt über ein Gehäuse getrennt. So kann man sich eine ihrer hervorstechenden Eigenschaften zu Nutze machen: ihre enorme Frequenzstabilität von  $\Delta f/f = 10^{-5} - 10^{-10}$  / Tag [22]. Wenn man die Kapsel entfernt, kann die Quarzoberfläche mit der Umgebung in Wechselwirkung treten, was eine Anwendung als Sensor erlaubt. Eine erste solche Anwendung eines Schwingquarzes als Waage stammt von Sauerbrey [25]. Er erkannte, dass die mit der Deponierung etwaiger Substanzen auf der Oberfläche eines Schwingquarzes einhergehende Frequenzerniedrigung einer Gesetzmäßigkeit folgte. Bis zum heutigen Tage nutzt man diesen Effekt zum Messen von Schichtdicken in Bedampfungsgeräten, wobei Dickenänderungen  $< 1 \text{ \AA}$  gemessen werden können. Eine weitere rein physikalische Anwendung von Schwingquarzen ist die Messung der Temperatur. Je nach Schnittwinkel (s. **Abbildung 6**) und Dicke der Quarzscheibe erhält man Temperatursensoren, die eine hohe Auflösung ( $10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit einem großen Messbereich (-80 –

230°C) verbinden [26]. Der Einfluss der Temperatur kann hierbei mit einer kubischen Parabel beschrieben werden (s. **Gleichung (1)**). Die Frequenzerniedrigung  $\Delta f$  bei einer Temperatur  $\vartheta$  ist

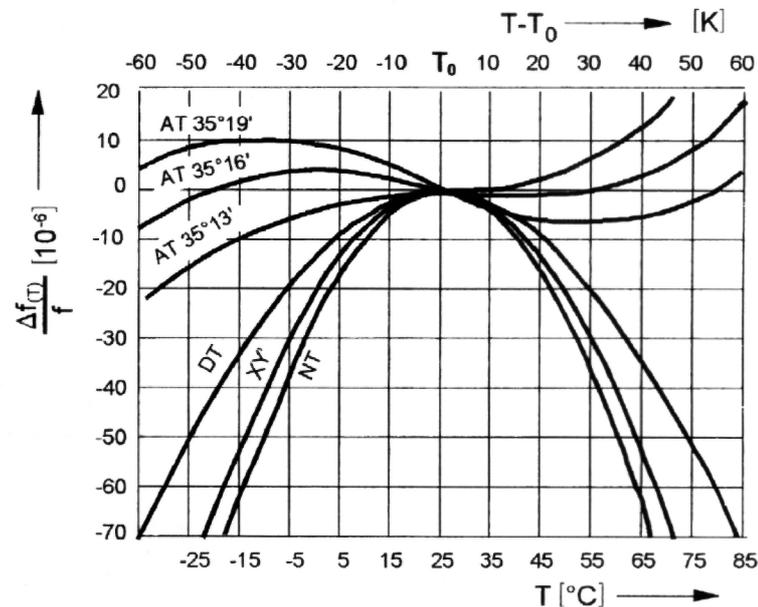


Abbildung 6: Temperaturgang der Frequenz bei verschiedenen Schnitten [22]

abhängig von der Resonanzfrequenz bei 0°C ( $f_0$ ) und den Temperaturkoeffizienten  $\alpha'$ ,  $\beta'$  und  $\gamma'$ . Weil der lineare Temperaturkoeffizient ( $\alpha'$ ) bei den Schnittwinkeln  $35^\circ 15'$  und  $-49^\circ$  nahe Null ist, zeichnen sich die AT- und BT-Schnitte durch eine geringe Temperaturabhängigkeit ( $\Delta f/\vartheta \gg 1 \text{ Hz/K}$ ) aus.

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

Desweiteren wurden Sensoren für Kraft und Druck mit Schwingquarzen realisiert [27].

Bringt man eine Substanz mit einer bestimmten chemischen Struktur auf eine QMB auf, so hat dies zwei Effekte. Erstens erniedrigt sich die Frequenz und zweitens funktionalisiert man die Oberfläche, die nun selektiv mit Analytmolekülen in ihrer Umgebung wechselwirken kann. Die QMB ist nun ein chemischer Sensor. Die erste Anwendung in dieser Richtung stammt bereits aus dem Jahr 1964, als *King et al.* QMBs mit Materialien aus der Gaschromatografie beschichtete [28]. Dies ermöglichte eine Anreicherung des Analyten in der aufgetragenen Schicht, wodurch sich die Resonanzfrequenz erniedrigte. Die zahlreichen nachfolgenden Arbeiten zu diesem Konzept unterscheiden sich zwar in der Wahl der Schicht, der Beschichtungsmethode und dem Medium, in welchem gemessen wird, der Zusammenhang zwischen Fremdmasse auf der Quarzoberfläche und gemessener Frequenzerniedrigung aber ist derselbe. Er ist in der nach ihrem Entdecker benannten Sauerbrey-Gleichung [25] festgehalten. Im Folgenden soll diese näher erläutert werden.

Nach der Resonanzbedingung muss bei einem Dickenschwinger<sup>1</sup>, wie der QMB, die Dicke des schwingenden Mediums der halben Wellenlänge der akustischen Welle entsprechen:

$$d_q = \frac{\lambda_q}{2} \quad \text{Gleichung (2)}$$

Ersetzt man die Wellenlänge  $\lambda_q$  durch die Scherwellengeschwindigkeit  $v_0 = \lambda_0 \cdot f_0$  und löst nach der Resonanzfrequenz auf, so erhält man:

$$f_0 = \frac{v_0}{2d} = \frac{N}{d} \quad \text{Gleichung (3)}$$

Hierbei ist  $d$  die Dicke des Resonators und  $N$  die Frequenzkonstante von Quarz ( $167 \cdot 10^3 \text{ Hz} \cdot \text{cm}$ ). Eine Änderung der Dicke  $\Delta d$  durch eine Fremdschicht hat eine Änderung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  zur Folge:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{N} \Delta d \quad \text{Gleichung (4)}$$

Um die gemessene Frequenzdifferenz  $\Delta f$  quantifizieren zu können, muss der Bezug zwischen Masse  $m$  und Schichtdicke  $d$  hergestellt werden:

$$m = d \cdot \rho_{\text{Quarz}} \cdot F \quad \text{Gleichung (5)}$$

$F$  ist die Fläche der Elektrode und  $\rho_{\text{Quarz}}$  die Dichte von Quarz. Durch Differenzieren und Auflösen nach  $d$  und anschließendem Einsetzen in **Gleichung (4)** erhält man die Sauerbrey-Beziehung:

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{N \cdot \rho_{\text{Quarz}} \cdot F} \Delta m \quad \text{Gleichung (6)}$$

Damit diese Beziehung gilt, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: a) die Schicht ist gleichmäßig, b) sie ist dünn und c) sie ist starr. Letzteres gilt, wenn die viskoelastischen Eigenschaften der Schicht denen des Quarzes ähnlich sind. Unter diesen Voraussetzungen befindet man sich im sogenannten gravimetrischen Regime einer QMB.

Zwei Aspekte dieser Gleichung sind hervorzuheben: Erstens die direkte Proportionalität zwischen Fremdmasse und Frequenzverschiebung und zweitens die Abhängigkeit vom Quadrat der Grundfrequenz. Das bedeutet, dass leichte Analyten tendenziell schlechter detektierbar sind als schwere, und dass höhere Grundfrequenzen eine höhere Sensitivität ermöglichen. Zusätzlich lässt sich mit dieser Formel die Wäageempfindlichkeit bestimmen, die für  $1 \text{ cm}^2$  einer  $10 \text{ MHz}$  QMB  $4,4 \text{ ng/Hz}$  beträgt. Die verwendeten Quarze ermöglichen also, bei einer Fläche von  $0,127 \text{ cm}^2$  und

<sup>1</sup> s. Abbildung 4

<sup>2</sup> Der Index  $q$  weist darauf hin, dass es sich bei dem betreffenden Medium um Quarz handelt.

einer Auflösung von 1 Hz, die Wägung von minimal 533 pg. Die Gleichung ist gültig für eine maximale Frequenzverschiebung von 2% der Grundfrequenz [29].

Die in dieser Arbeit verwendeten Schwingquarze sind vom AT-Typ, haben eine sogenannte HC-49-Halterung und eine Grundfrequenz von 10 MHz. Die aufgebrauchten Beschichtungen entsprechen einem Masseäquivalent von 10 KHz, somit bleibt man mit 0,1% Frequenzverschiebung deutlich unter der 2% Grenze. Also darf für die so präparierten Schichten die Gültigkeit der Sauerbrey-Gleichung (Gleichung (6)) angenommen werden.

Prinzipiell ist eine noch weitaus genauere Wägung durch Verwendung von Quarzen mit höherer Grundfrequenz möglich. Da die Dicke des Quarzes der halben Wellenlänge entspricht, werden diese mit zunehmender Grundfrequenz immer dünner und fragiler und somit schwerer zu handhaben und zu produzieren<sup>1</sup>. Eine elegante Lösung dieses Problems stellen Schwingquarze dar, die nach der *Inverted Mesa Technology* hergestellt werden. Hierbei wird ein Quarz, wie er auch für die 10 MHz Technologie verwendet wird, nur in einem kleinen Bereich in der Mitte dünngesätzt und kontaktiert. Solche Quarze ermöglichen Grundfrequenzen bis zu 200 MHz bei vergleichsweise hoher Stabilität und unter Beibehaltung aller anderen Vorteile der QMB [30].

### 3.1.5 Funktionalisierung akustischer Sensoren

#### 3.1.5.1 Beschichtungsverfahren

Damit aus einer Schwingquarzwage ein Sensor wird, muss sie nicht nur in der Lage sein, kleinste Massen zu wiegen, sondern sie muss diesen Vorgang auch mit einer Selektivität für einen gewünschten Analyten verbinden [31]. Da die Goldelektroden der verwendeten Quarze in diesem Sinne keinerlei Möglichkeiten bieten, muss mindestens eine der beiden Oberflächen mit einer sensoraktiven Substanz beschichtet werden. Aufgabe dieser Substanz ist es, einzelne Moleküle selektiv und reversibel zu binden. In **Abbildung 7** ist dies dadurch angedeutet, dass die linke Schicht nur kreisförmige, die rechte nur dreieckige Analyten einlagert. Eine detaillierte Ausführung zu den für diese Selektivität verantwortlichen physikalischen und chemischen Wechselwirkungen findet sich in **Kapitel 3.2.1**. Im Folgenden sollen nun die Möglichkeiten erläutert werden, mit denen eine solche Schicht reproduzierbar, sparsam und schonend auf eine QMB aufgebracht werden kann. Ein sparsames Beschichtungsverfahren ist besonders dann wünschenswert, wenn von der Beschichtungssubstanz keine großen Mengen verfügbar sind. Damit die Substanzen sich während des Beschichtungsvorganges nicht zersetzen, muss das Verfahren unbedingt zerstörungsfrei arbeiten.

---

<sup>1</sup> Bei einer Grundfrequenz von 10 MHz ist der Quarz 0,167 mm dick.

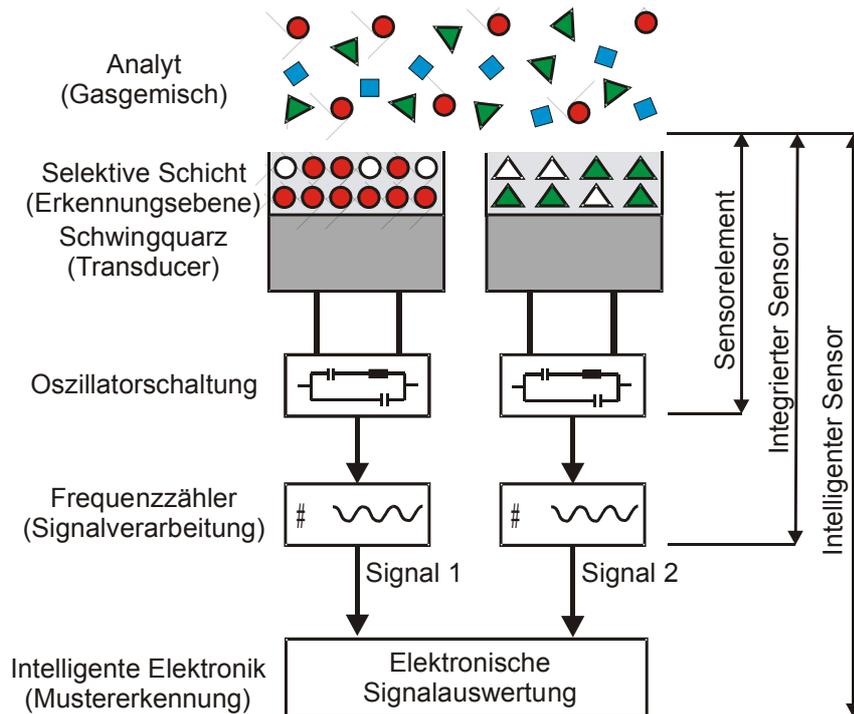


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Sensorprinzips

### 3.1.5.1.1 Das Spin-Coating-Verfahren

Ein sehr verbreitetes Beschichtungsverfahren ist das Spin<sup>1</sup>-Coating-Verfahren. Es findet Anwendung in der Halbleiter-Industrie, um Fotolacke aufzubringen. Die Massenspeicher-Industrie nutzt es, um einerseits magnetische Partikel, andererseits um Gleitmittel für Schreib-Leseköpfe magnetischer Speichermedien gleichmäßig auf einem Träger zu verteilen. Ebenso werden Compact-Discs mit einer Oberflächenversiegelung vor dem Zerkratzen geschützt.

Eine Lösung des Beschichtungsmaterials wird zuerst in der Mitte des Substrats aufgetropft. Das zu beschichtende Medium wird in eine sehr schnelle Rotation versetzt (bis zu 10000 U/Min<sup>2</sup>), sodass die Zentrifugalkraft die Lösung gleichmäßig verteilt und die durch die Rotation hervorgerufenen Lufverwirbelungen die Lösemitteldämpfe abtransportieren. Zurück bleibt eine gleichmäßige dünne (bis in den Å-Bereich<sup>3</sup> [32]) Beschichtung. Für die Anwendung des Verfahrens sind zwei Voraussetzungen zu erfüllen. Die Lösung der Beschichtungssubstanz muss eine gewisse Viskosität aufweisen, da sie sich sonst nicht gleichmäßig verteilt, sondern einfach vom Substrat heruntergeschleudert wird. Ebenfalls muss das Lösemittel während des Beschichtungsvorganges vollständig verdampfen. Wie Praxisversuche zeigten ist dies für das einzige Lösemittel, in welchem sich die hier verwendeten sensoraktiven Substanzen lösen<sup>4</sup>, nicht gewährleistet. Die schlechte Qualität der so erzeugten Filme war mit bloßem Auge zu erkennen.

<sup>1</sup> to spin = engl.: (sich) drehen, schnell rotieren

<sup>2</sup> Z.B. Model PWM32-PS-R790 der Firma Headway Research, Inc. 3713 Forest Lane, Garland, TX, USA

<sup>3</sup> 1 Å = 1·10<sup>-10</sup> m

<sup>4</sup> i. e. Dimethylsulfoxid (DMSO)

Zusätzlich wurden die Quarze derart gedämpft, dass einige nicht mehr zum Schwingen angeregt werden konnten. Eine Kontrolle der Schichtdicke während der Beschichtung ist nicht möglich. Somit scheidet dieses Verfahren für die hier angestrebten Experimente aus.

#### **3.1.5.1.2 Das Drop-Coating-Verfahren**

Das Drop-Coating-Verfahren beginnt, wie das Spin-Coating-Verfahren, mit dem Auftropfen einer Lösung der zu beschichtenden Substanz auf das Substrat. Anschließend wartet man, bis das Lösemittel verdunstet ist und wiederholt den Vorgang so oft, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Dieses Verfahren liefert die mit Abstand schlechtesten Beschichtungsergebnisse [33]. Die Filme sind nicht gleichmäßig und weisen Löcher in der Schicht auf. Eine online-Überwachung scheidet wegen der hohen Dämpfung ebenfalls aus. Auch dieses Verfahren ist zur Präparation der benötigten Schichten untauglich.

#### **3.1.5.1.3 Das Air-Brush-Verfahren**

Bei diesem Verfahren wird eine Lösung mit Druckluft in einer Düse zerstäubt. Der so erzeugte feine Nebel schlägt sich auf dem Substrat nieder. Das Lösemittel verdunstet aufgrund des hohen Zerteilungsgrades relativ schnell. Allerdings wird hierbei eine große Menge an Substanz benötigt. In der Anfangsphase muss sich erst ein stabiler Spray ausbilden, sodass hierdurch Substanz verloren geht. Bei dem anschließenden Hin- und Herschwenken über dem Substrat (zur Erzeugung einer gleichmäßigen Beschichtung) geht ebenfalls eine beachtliche Menge der teilweise nur im Milligrammaßstab vorhandenen Substanzen verloren [34]. Aufgründessen wird von diesem Beschichtungsverfahren ebenfalls kein Gebrauch gemacht.

#### **3.1.5.1.4 Das Elektrospray-Verfahren**

Das Elektrospray-Verfahren findet breite Verwendung als Aufgabesystem für die Massenspektrometrie [35]. Es handelt sich um ein elektrohydrodynamisches Verfahren, bei dem eine leitfähige Flüssigkeit durch eine Kapillare gepumpt und auf hohes elektrisches Potential gegenüber einer Gegenelektrode gebracht wird. In der Flüssigkeit werden elektrochemische Umsetzungen induziert, die zu einer Aufladung der Flüssigkeit führen. Die so aufgeladene Flüssigkeit zerstäubt bei Atmosphärendruck am offenen Ende der Kapillare durch Ausbildung eines Jets in ein Aerosol kleiner geladener Tropfen. Damit letztere schon in der Flugphase verdampfen, sollen sie möglichst klein sein. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung durch die gleichnamig geladene Kapillare und der Anziehung der auf Erdpotential liegenden Gegenelektrode (Target; in diesem Fall die Elektrode eines Schwingquarzes), werden die Tropfen in Richtung Target beschleunigt und das Lösemittel beginnt zu verdampfen. Beim Vorgang des Verdampfens konzentriert sich die dem Tropfen mitgegebene Ladung auf immer

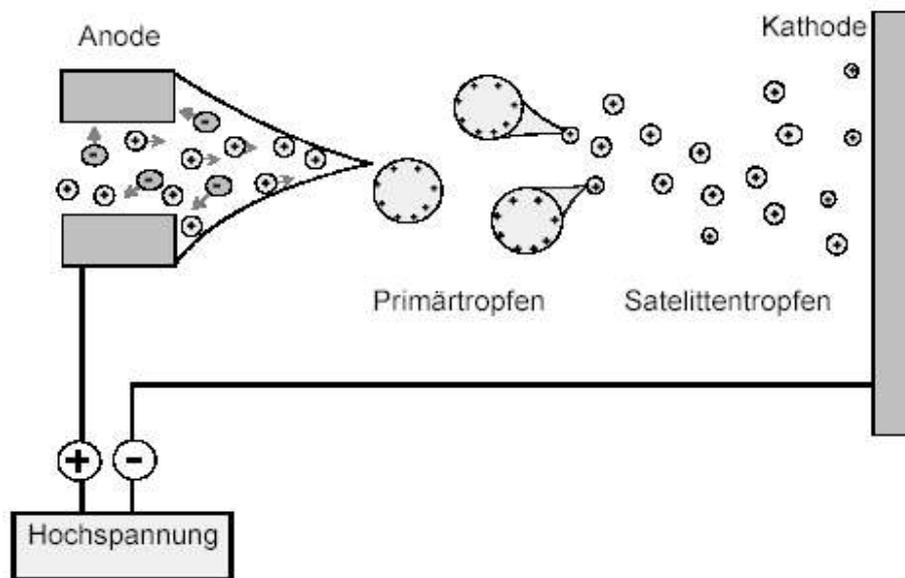


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Elektrosprayprozesses nach [35].

kleiner werdendem Raum, bis zur sogenannten Rayleigh-Grenze. Hier herrscht Kräftegleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung und Oberflächenspannung. Jede weitere Verkleinerung durch Verdampfen hat nun zur Folge, dass der Tropfen instabil wird und sich Satelliten-Tropfen abspalten. Dies geschieht solange, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Je länger also die Tropfen unterwegs sind, desto kleiner werden sie. Im Idealfall ist bei Erreichen der Gegenelektrode alles Lösemittel verdampft, und es bleibt nur noch die Beschichtungssubstanz auf der Oberfläche haften (s. **Abbildung 8**). Die aus DMSO und den Beschichtungssubstanzen hergestellten Lösungen ließen sich hervorragend mit dem Elektrospray-Verfahren auf die QMB aufbringen. Hierbei bedurfte es allerdings einer Modifikation wie sie erstmalig in [36] angewandt wurde. Die Kanüle, aus welcher die Flüssigkeit austritt, wird nicht direkt auf das Target gerichtet ( $90^\circ$ -Winkel zwischen Target-Oberfläche und Kanüle), sondern zielt in einem sehr viel kleineren Winkel an dem Target vorbei ( $5\text{-}10^\circ$  zw. Target-Oberfläche und Kanüle). Diese Modifikation muss vorgenommen werden, da trotz des sehr hohen Zerteilungsgrades eine Kondensation von DMSO-Tropfen auf der Quarzoberfläche beobachtet wird. Dies liegt an dem mit  $189^\circ\text{C}$  sehr hohen Siedepunkt von DMSO. Die Modifikation bewirkt eine Selektion der Tröpfchen, sodass nur die aller kleinsten in Richtung der Quarzoberfläche abgelenkt, alle größeren an ihr vorbei beschleunigt werden. Für die so masseselektierten Tropfen reicht die Flugzeit zum Target, um vollständig zu verdampfen. Es wird keine Kondensation mehr beobachtet. Die so erhaltenen Sprayparameter, der Winkel und der Abstand der Kanüle von der Quarzoberfläche in allen drei Raumrichtungen, sind genauestens einzuhalten, da sonst sofort wieder Kondensation eintritt (Entfernungen zu klein, Winkel zu groß), oder der Quarz überhaupt nicht beschichtet wird (Entfernungen zu groß, Winkel zu klein).

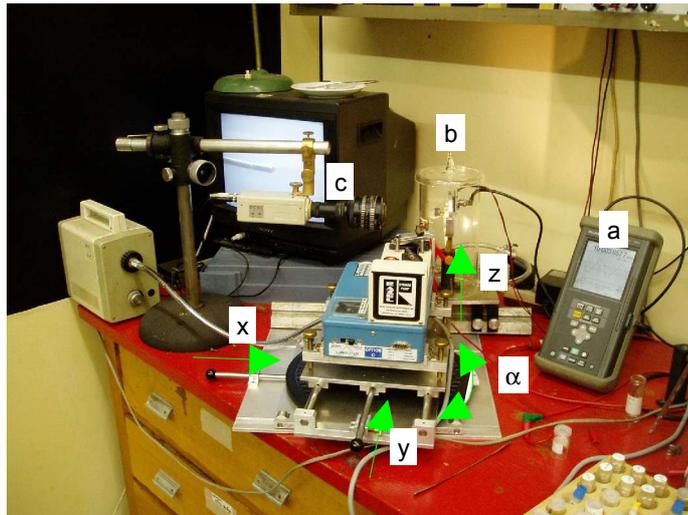


Abbildung 9: Ansicht der in dieser Arbeit verwendete Elektrospray-Apparatur. Pfeile zeigen die Einstellmöglichkeiten an und die korrespondierenden Größen ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $\alpha$ ). Weitere Komponenten der Anlage sind: a) Frequenzzähler zur online Überwachung, b) Glasapparatur, c) Kamera zur Erfassung und Überwachung des Sprayvorgangs

Um eine Reproduzierbarkeit der Parameter zu gewährleisten, wird ein x-y-Tisch entworfen der auch das Ablesen des eingestellten Winkels gestattet. Die z-Raumrichtung wird über eine Rändelschraube am Halter des Quarzes eingestellt. **Abbildung 9** zeigt ein Foto der Beschichtungsanlage. Zur qualitativen und quantitativen Verfolgung des Spray-Vorgangs werden der an der Kanülenspitze entstehende Spraykegel mit einer CCD-Kamera (im Bild mit c gekennzeichnet) und die der aufgetragenen Masse analoge Frequenzverschiebung mit einem Frequenzzähler (im Bild mit a gekennzeichnet) online überwacht. Die mit b bezeichnete Glasapparatur wurde erstmalig in [37] verwendet und hat drei Aufgaben. Erstens schirmt sie den Sprayvorgang gegen Staub aus der Umgebung ab. Zweitens ermöglicht sie durch das Anlegen eines Stickstoffstromes an ihrem unteren Ende die Erzeugung einer Inertatmosphäre. Drittens transportiert dieser Stickstoffstrom das verdunstende Lösemittel ab. Die mit dieser Anlage ausgeführten Beschichtungen sind optisch von hervorragender Gleichmäßigkeit, was durch die sehr gute Qualität der Messergebnisse [36] bestätigt wird. Alle in dieser Arbeit verwendeten Schwingquarze werden mit dieser Methodik mit einem Masseäquivalent von 5, 10 oder 15 kHz beschichtet<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Die in dem Screening verwendeten Masseäquivalente betragen immer 10 kHz. Bei den Isothermenmessungen kamen zusätzlich Quarze zum Einsatz, welche mit den Masseäquivalente 5 und 15 kHz beschichtet waren.

### 3.2 Sensoraktive Substanzen

Wie aus **Abbildung 7** zu erkennen ist, stellt die sensoraktive Schicht die Schnittstelle zwischen Analyt und Transducer dar. Hier werden die Moleküle durch Bildung so genannter Wirt-Gast-Komplexe adsorbiert [38]. Der Substanzpool für diese Schichtmaterialien umfasst prinzipiell all diejenigen, die sich auf die QMB aufbringen lassen. Bereits auf ihre sensorischen Eigenschaften getestete Substanzklassen sind Polymere [39], biologisch aktive Moleküle wie Antigene, Lipidmembranen und Antikörper [40], Cyclodextrine [41], Rotaxane bzw. Lactam-Makrozyklen [42] und Cyclophane [43]. Polymere bieten eine hohe Langzeitstabilität, leichte Verarbeitbarkeit und eine hohe Verfügbarkeit bei niedrigem Preis. Nachteilig wirkt sich bei ihnen jedoch ein Mangel an Selektivität aus, der aus ihrer offenen molekularen Struktur resultiert. Sie enthält eine große Anzahl verschieden großer Hohlräume, auch Cavitäten genannt. Im genauen Gegensatz hierzu stehen die oben genannten Cyclodextrine, Rotaxane, Cyclophane, Calixarene und Lactam-Makrozyklen, welche alle zur Bildung supramolekularer Einschlußverbindungen befähigt sind. Durch ihre definierte Struktur haben die von ihnen gebildeten Cavitäten definierte Ausmaße, sodass nur Analyten mit passenden molekularen Dimensionen aufgenommen werden können. Ihre Langzeitstabilität ist fast so gut wie die der Polymere und mittlerweile sind viele von ihnen käuflich zu erwerben, wenn auch zu höheren Preisen. Somit bilden sie eine Klasse, die sich sehr gut zur Beschichtung von QMBs eignet. Biologisch aktive Moleküle zeichnen sich durch eine enorme Selektivität aus, die von ihrer evolutionären Geschichte herrührt. Leider ist dies auch einer ihrer größten Nachteile, da die von ihnen gebildeten Wirt-Gast-Komplexe so stabil sind, dass sie nicht mehr zerfallen. Eine auf solch einer Reaktion beruhende Sensorreaktion wäre irreversibel und somit unbrauchbar. Weiter leiden Biomaterialien häufig unter thermischer und chemischer Instabilität, da sie hierfür nicht "konzipiert" wurden<sup>1</sup>. Man erkennt also, dass die Sensitivität und Selektivität einer Sensorreaktion sich gegenläufig zu der Reversibilität eines Wirt-Gast-Komplexes und der Stabilität der sensoraktiven Substanz entwickeln. **Abbildung 10** zeigt dies schematisch. Supramolekulare Systeme bilden hier eine "goldene Mitte".

---

<sup>1</sup> Beispielsweise verlieren die meisten Eiweiße ab 50°C irreversibel ihre Funktionalität (Denaturierung).

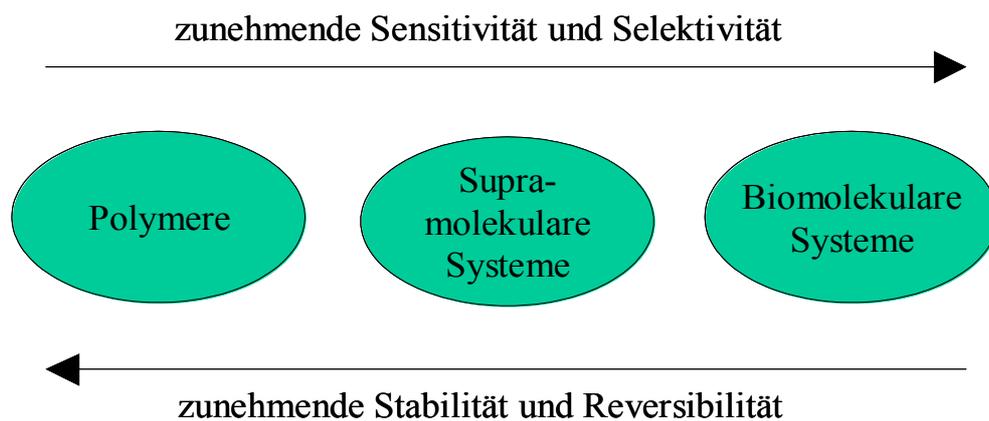


Abbildung 10: Gegenläufigkeit der Eigenschaften sensoraktiver Substanzen

Eine weitere, sehr interessante Klasse von Wirtsubstanzen sind metallorganische Verbindungen. Unmittelbar mit ihrer Geschichte ist die der homogenen Katalyse verknüpft<sup>1</sup>. Da in der homogenen Katalyse bei der Synthese von Katalysatoren die oben erwähnten Eigenschaften Selektivität und Reversibilität die Hauptrolle schlechthin spielen [44], erscheint die Anwendung organometallischer Verbindungen als selektive Schichten sicherlich sehr sinnvoll. Leider sind diese Katalysatoren oftmals luft- und temperaturempfindlich was die Handhabung in jeglicher Hinsicht sehr erschwert und eine Anwendung in der Sensorik aufwendig macht. Kombiniert man jedoch Übergangsmetalle mit der supramolekularen Chemie zu den in der Einleitung beschriebenen Komplexen, so erhält man Substanzen mit einer Kombination der positiven Eigenschaften beider Klassen. Im nächsten Kapitel sollen solche Substanzen, die in dieser Arbeit als sensoraktive Schichten genutzt wurden, näher beleuchtet werden.

<sup>1</sup> s. Einleitung

### 3.2.1 Supramolekulare Chemie

Eine der kürzesten und sicherlich prägnantesten Definitionen für Supramolekulare Chemie stammt von *Jean-Marie Lehn*: "Supramolecular Chemistry is the designed chemistry of the intermolecular bond."<sup>1</sup> Für seine Arbeiten auf diesem Gebiet bekamen er, *Donald J. Cram* und *Charles J. Pedersen* im Jahre 1987 den Nobelpreis für Chemie verliehen.

Um das Prinzip der supramolekularen Chemie zu verstehen, muss man beachten, dass es grundsätzlich zwei verschiedene synthetische Herangehensweisen gibt [45], [46]:

- Die Synthese nicht-diskreter molekularer Agglomerate
- Die Synthese diskreter molekularer Agglomerate

Erstere steht als Synonym für die gerichtete Synthese von Kristallstrukturen auf der Basis von Molekülen. Das Attribut nicht-diskret rührt von der Eigenschaft her, dass ein erzeugter Verbund von Molekülen zwar in Einheitszellen zu zerlegen ist, diese jedoch in den seltensten Fällen nur eine Untereinheit enthalten. Demgegenüber steht die supramolekulare Chemie, die sich auf die Betrachtung nur eines Verbundes, eines Supramoleküls, beschränkt. Beide Disziplinen haben dann eine Schnittmenge, wenn Supramoleküle kristalline Festkörper bilden (s. **Abbildung 11**).

Bei der Betrachtung der **Abbildung 11a)** könnte man leicht der Versuchung erliegen zu behaupten, es handle sich hierbei um ein Molekül der Organischen Chemie. Die ist es sicherlich auch, aber es ist eben auch ein bisschen mehr. Bei genauerer Betrachtung fallen die durch gestrichelte Verbindungen angedeuteten Wasserstoffbrückenbindungen auf. Jede der beiden Hälften dieses molekularen Verbundes für sich genommen ist ein durch kovalente Bindungen zusammengehaltenes Molekül. Erst die vergleichsweise viel schwächeren nicht-kovalenten Wasserstoffbrückenbindungen formen ein Supramolekül. Man versucht, der Natur nachzueifern, die dieses Prinzip ausgiebig seit bereits Millionen von Jahren erfolgreich nutzt. Dass sie darin nach wie vor erheblich viel besser ist als der synthetisch tätige Mensch, sei durch ein bekanntes

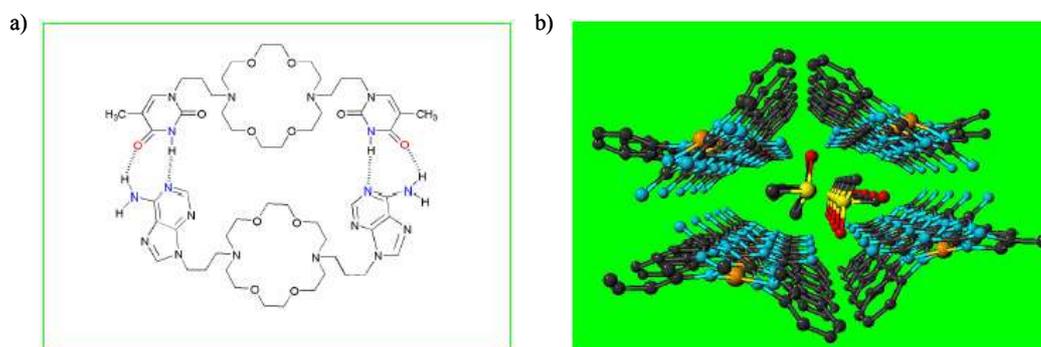


Abbildung 11: a) Diskretes Molekül der Supramolekularen Chemie; b) Kristallstruktur gebildet durch organische Moleküle [46]

<sup>1</sup> Deutsche Übersetzung: "Supramolekulare Chemie ist die gerichtete Chemie der intermolekularen Bindung,"

Beispiel unterstrichen: Der Tabak-Mosaikvirus besteht aus 2130 Proteinen, die sich selbständig über nicht-kovalente Wechselwirkungen um einen RNA-Strang anordnen [47]. So etwas synthetisch zu realisieren, ist auch heute ein absolut aussichtsloses Unterfangen.

Nicht-kovalente Bindungen sind also ein Hauptmerkmal supramolekularer Verbindungen. Man kann sie in vier Gruppen aufteilen:

- **Wasserstoffbrückenbindungen**
- **$\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (engl.:  $\pi$ - $\pi$ -stacking)**
- *Elektrostatische Wechselwirkungen (Ion-Ion, Ion-Dipol)*
- *Dispersions- und Induktionskräfte (Van-der-Waals-Kräfte)*
- *Hydrophobe/solvatophobe Wechselwirkungen*

Die in fetten Buchstaben gedruckten Wechselwirkungen sind gerichtet, die kursiv gedruckten sind es nicht. Die dominanteste aller Wechselwirkungen im Zusammenhang mit dem Aufbau supramolekularer Strukturen ist die Wasserstoffbrückenbindung. Es gibt mehrere Typen, die sich in der Anzahl und der Art der an ihnen beteiligten Bindungspartner unterscheiden (s. Abbildung 12). Hierbei ist das Paar D–H der Protonendonator und A der Protonenakzeptor. Die Stärke einer solchen Bindung korreliert mit der Polarität des Donors und hat einen Energieinhalt von 2-40 kJ/mol<sup>1</sup>. Trotz dieser vergleichsweise kleinen Bindungsenergie kann durch das Ausprägen mehrerer solcher Bindungen (s. **Abbildung 12 zyklisch dimer**) aufgrund ihres additiven Charakters eine ganz beachtliche intermolekulare Stabilität erreicht werden. Typische Bindungslängen sind im Bereich von 2 Å (-N $\cdots$ H-) bis 1,6 Å (-O $\cdots$ H-), mit Bindungswinkeln von 120° bis 180° [48]. Starke Donorgruppen sind N–H, O–H, F–H, Cl–H und Br–H, schwache

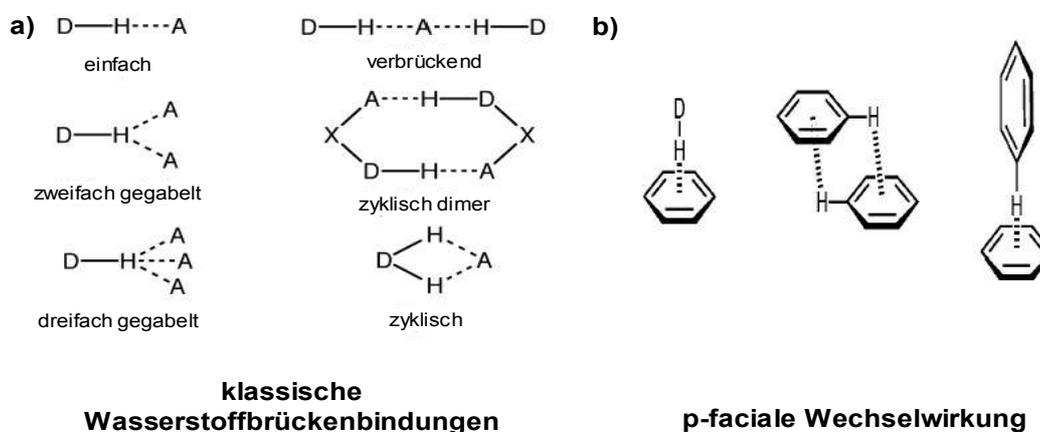


Abbildung 12: Verschiedene Typen von Wasserstoffbrückenbindungen

<sup>1</sup> Für einige sehr polare H-X-Bindungen wurden sogar noch sehr viel höhere Werte gefunden. Beispielsweise hat die Wasserstoffbrückenbindung F<sup>δ-</sup> $\cdots$ H-F einen Energieinhalt von ungefähr 160 kJ/mol!

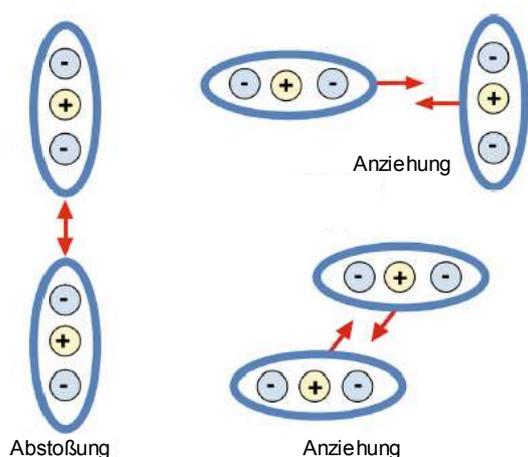


Abbildung 13: Verschiedene Möglichkeiten für attraktive und repulsive  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen.

hingegen I-H, C-H, S-H und P-H. Als Akzeptoren können N, O, F, Cl, Br, I, P und S, sowie einige ungesättigte aliphatische und aromatische Verbindungen fungieren.

Ein von *C. A. Hunter* und *J. K. M. Sanders* vorgeschlagenes Bindungsmodell für das so genannte  $\pi$ - $\pi$ -Stacking basiert auf dem Konzept eines idealisierten aromatischen Systems, welches aus einem positiv geladenen  $\sigma$ -Grundgerüst zwischen zwei negativ geladenen Regionen mit  $\pi$ -Elektronendichte besteht [49]. Obwohl

Van-der-Waals-Kräfte auch zu der Wechselwirkung beitragen, so sind es doch die elektrostatischen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, welche die bevorzugten Bindungsgeometrien erzwingen (s. **Abbildung 13**).

Attraktive elektrostatische Wechselwirkungen, auch Keesom-Kräfte genannt, treten zwischen geladenen Teilchen auf, sind ungerichtet und über weite Entfernungen ( $1/r$ ) wirksam. Deshalb eignen sich besonders Ionenpaare für die molekulare Erkennung [50].

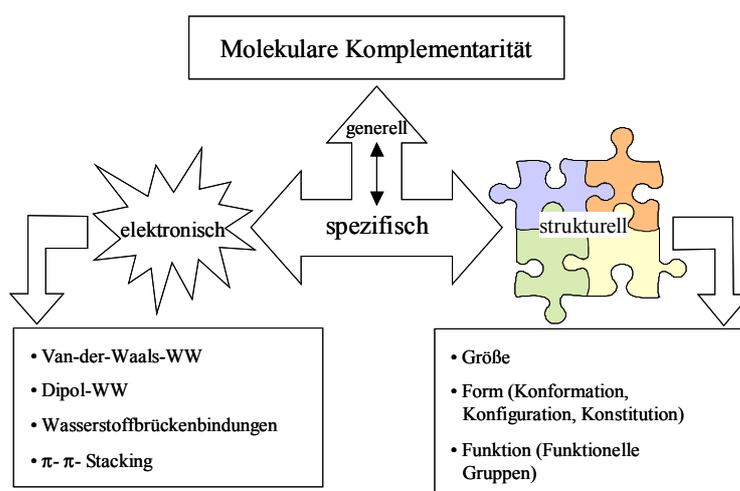
Für selektive Bindungen von Metallionen und organischen Molekülen sind die schwächeren Ion-Dipol-Wechselwirkungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Bedeutung. Sie entstehen durch eine asymmetrische Verteilung der Elektronen, sind ebenfalls ungerichtet und gehören zur Kategorie der Van-der-Waals-Kräfte. Sie kommen durch Anziehung zwischen Dipolen zustande. Die Reichweite ist sehr gering und praktisch nur auf den nächsten Nachbarn beschränkt. Die attraktive Wechselwirkung dieser Kräfte hat ihr Maximum im so genannten Van-der-Waals-Abstand, eine weitere Annäherung der Moleküle untereinander wirkt repulsiv. **Tabelle 1** gibt einen Überblick sowohl über die vier Van-der-Waals-Kräfte, die man unterscheidet, als auch über die mit ihnen verbundenen Bindungsstärken und ihre Reichweiten [51].

<i>Wechselwirkung</i>	<i>Stärke</i>	<i>Reichweite</i>
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	$1/r^6$ , extrem kurze Reichweite

Tabelle 1: Verschiedene Van-der-Waals-Kräfte und ihre Bindungsparameter

Hydrophobe bzw. solvatophobe Wechselwirkungen basieren auf der Abstoßung zwischen einem oder mehreren Bindungspartner und dem Lösemittel, wodurch sie sozusagen "zusammen geschoben" werden. Sie spielen in der Gassensorik keine Rolle.

Betrachtet man die durch die genannten Wechselwirkungen zusammengehaltenen Supramoleküle genauer, so fällt auf, dass sie genau dann entstehen, wenn die einzelnen Bausteine besonders gut zueinander passen. Dieses Prinzip nennt man *molekulare Erkennung*. Bereits 1894 formulierte der Chemiker *Emil Fischer* für die Reaktion eines Enzyms mit dem dazu passenden Substrat den Begriff des *Schlüssel-Schloss-Prinzips* [52]. Dieser Begriff ist jedoch ein wenig irreführend, da man heute weiß, dass ein passendes Schloss nicht zwangsweise *a priori* existieren muss, sondern z.B. erst durch die Anwesenheit des Schlüssels geformt wird [53]. Dies ist eine Konsequenz, die sich aus der Reversibilität der Bindungen ergibt und einen enorm wichtigen Spielraum für "Fehlerkorrekturen" eröffnet. Das heißt, dass ein Molekül unter der Einwirkung eines anderen in der Lage ist, seine strukturellen und elektronischen Parameter so neuzuordnen, dass eine optimale Bindung resultiert. Gerade dieser Effekt spielt auch eine sehr wichtige Rolle für die Verwendung solcher Substanzen in der Sensorik. Nichts desto trotz bleibt eine molekulare Ähnlichkeit, die sich sehr gut mit dem Begriff der molekularen Komplementarität beschreiben lässt (s. **Schema 3**). Es gilt: Je ähnlicher sich Wirt und Gast sind, desto größer wird die Bindungsstärke zwischen ihnen im gebildeten Komplex sein [54].



Schema 3: Molekulare Komplementarität und ihre Faktoren

### 3.2.2 Metallo-Supramolekulare Chemie

Dass Übergangsmetalle in der Lage sind, in ihrer Koordinationssphäre Liganden zu binden, weiß man spätestens seit *Alfred Werner*. Er prägte den Begriff der Koordinationsverbindung und des Komplexes [55] und bekam 1913 für seine Arbeiten auf dem Gebiet der atomaren Bindungen in Molekülen den Nobelpreis in Chemie.

Bis 1960 konnte bereits durch die Synthese von Metallphthalocyaninen gezeigt werden, dass solche Metallzentren auch in der Supramolekularen Chemie als Keim dienen können, um den herum eine neue Sphäre aufgebaut werden kann. Man nannte dies den Metall-Templat-Effekt, in Anlehnung an *D. H. Busch*: "A chemical template organizes an assembly of atoms, with respect to one or more geometric loci, in order to achieve a particular linking of atoms"<sup>1</sup> [56]. Je nach Ladung unterscheidet man anionische [57], kationische [58] und neutrale Template [59]. Im Jahr 1960 gelang *N. F. Curtis* die erste Synthese eines metallhaltigen nicht-Phthalocyanins, als er die Reaktion zwischen trockenem Aceton und  $[\text{Ni}(\text{ethyldiamin})_3]^{2+}$  untersuchte und dabei ein gelbes kristallines Produkt erhielt [60]. Somit war bewiesen, dass auch von Phthalocyaninen verschiedene Strukturen mit einem Metallzentrum als Templat synthetisiert werden konnten. Diesem Anfang folgte eine große Anzahl von Arbeiten, welche immer neue Wege zur templatgesteuerten Synthese von Supramolekülen aufzeigte, wobei das Augenmerk jedoch weniger auf das *Wie*, sondern mehr auf das *Was* gerichtet war. Erste Ansätze, dieses neue Gebiet der Chemie zu systematisieren, wurden ebenfalls von *Busch* gemacht. Er unterschied als erster zwei Templateffekte [61]:

<sup>1</sup> Deutsche Übersetzung: "Ein chemisches Templat organisiert eine Anordnung von Atomen an einem oder mehreren geometrischen Orten, sodass sie eine bestimmte Bindung eingehen."

➤ **Der thermodynamische Templateffekt**

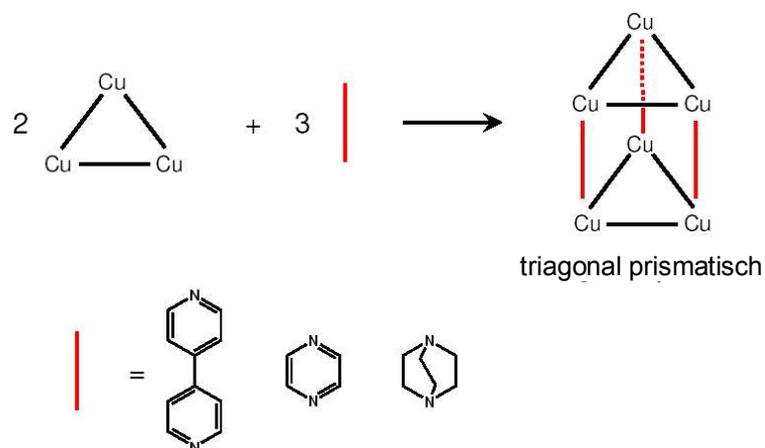
Hierbei fängt das Metallion das supramolekulare Produkt aus einem Gleichgewicht ab und stabilisiert es in Form eines Komplexes.

➤ **Der kinetische Templateffekt**

Das Metallion steuert die Kondensation zweier oder mehrerer Moleküle durch Absenken der Barriere der Reaktion, sodass diese beschleunigt wird. Es wirkt in diesem Sinne vermittelnd.

Die größten Fortschritte bei der gezielten Nutzung des Metalltemplateffektes in den letzten zehn Jahren hat sicherlich die metallvermittelte Synthese ineinander verschlungener ringförmiger Moleküle, auch Catenane<sup>1</sup> genannt, gemacht. Wo anfangs noch zwei kleinere Ringe ineinander griffen [62], folgten wenig später drei [63] und mehr Ringe. Auch das Rotieren der Ringe, oder das Gleiten eines auf eine Achse aufgefädelten Ringes in Abhängigkeit vom Oxidationszustand des zentralen Metallions, konnte beobachtet werden [64], [65].

Ein anderer Ansatz, die Metallo-Supramolekulare Chemie zu nutzen, besteht darin, Metallionen mit Bausteinen geeigneter Geometrie reagieren zu lassen. Was man sich hierunter vorzustellen hat, zeigt **Schema 4**. Aus relativ einfachen Bausteinen werden durch Selbstorganisation



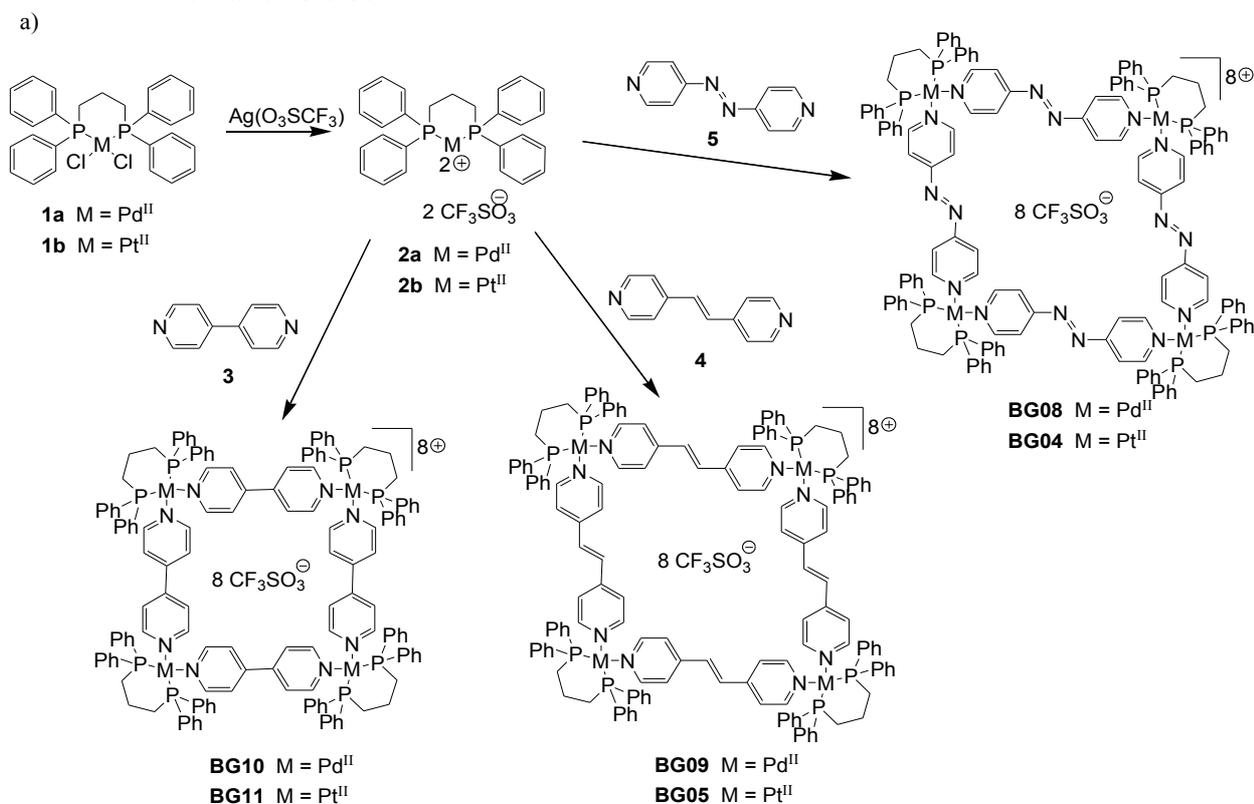
Schema 4: Synthese größerer Strukturen aus einzelnen Bausteinen

Strukturen höherer Ordnung. Hierbei bestimmt das Zusammenspiel aus Metallionen und Verbindungsstücken die Geometrie. Gerade Metallzentren, die die Koordinationszahlen 4, 5 und 6 bevorzugen (z.B. quadratisch-planar für  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Pd}^{+2}$ ,  $\text{Pt}^{+2}$ ; trigonal bipyramidal für  $\text{Co}^{+1}$ ,  $\text{Ni}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ; oktaedrisch für  $\text{Ti}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Rh}^{+3}$ ), eignen sich durch die Winkel, welche von den Liganden eingeschlossen werden ( $90^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $180^\circ$ ), geradezu ideal für den Aufbau geometrischer Strukturen wie Quadrat, Rechteck, Dreieck und ihrer dreidimensionalen Pendanten Würfel, Quader und Prisma, aber auch anderer Polygone und Polyeder wie Hexagon, Tetraeder und

<sup>1</sup> catena = lat.: die Kette

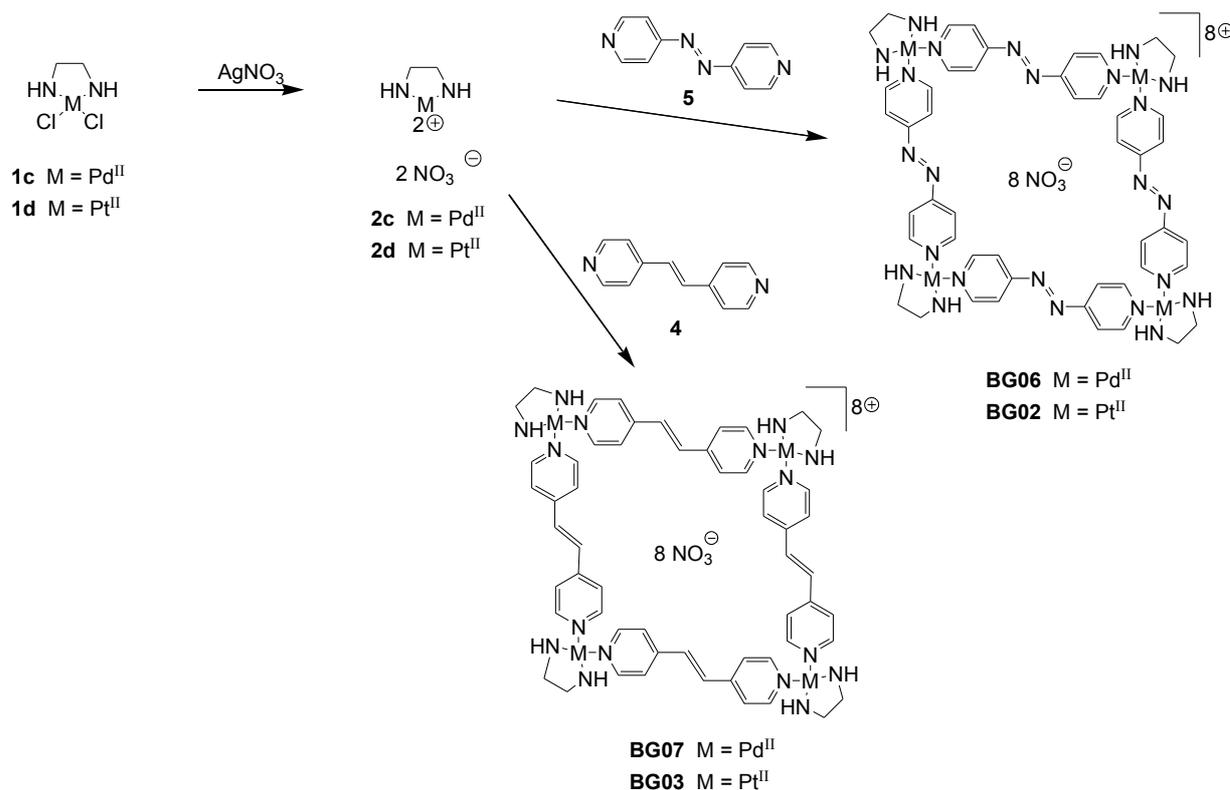
Oktaeder [66]. Die in dieser Arbeit verwendeten Wirtsubstanzen sind vom Typ Metallo-Quadrat und wurden erstmalig 1990 von *M. Fujita et al.* synthetisiert [67] (s. **Schema 5**). Als Eckmetallionen dient  $\text{Pd}^{2+}$ , welches von einem Ethylendiamin-Liganden (en) und zwei Bipyridyl-Liganden (bipy) quadratisch-planar umgeben ist. Das jeweils andere Ende der beiden bipy-Liganden stellt wiederum zwei Liganden für die nächste benachbarte Ecke. Weitere Variationen, das Übergangsmetallion, die Linker und die Eckliganden betreffend, sollten folgen [68], [69], [70], [71]. Die Auswahl der Übergangsmetalle und Seitenstücke (auch Linker<sup>1</sup> genannt) wurde hierbei gezielt unter den folgenden Gesichtspunkten getroffen:

- $\text{Pd}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  haben eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie ( $d^8$ ) und bilden sich unter thermodynamischer Kontrolle.
- Sie sind diamagnetisch, sodass die Bildung der Komplexe über NMR verfolgt werden kann.
- In Abhängigkeit von der Flexibilität der Seitenstücke können sich verschiedene Geometrien bilden, wobei trotzdem die Bindungswinkel der Eckmetalle ungefähr erhalten bleiben.



<sup>1</sup> to link = engl. verbinden

b)

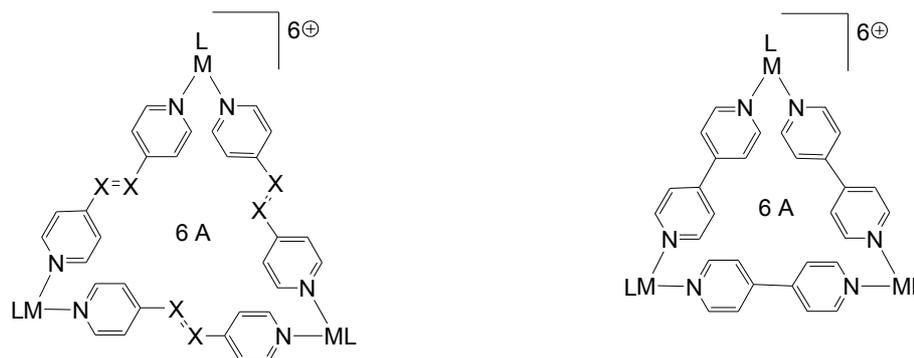


Schema 5: Syntheserouten der in dieser Arbeit verwendeten metallorganische Quadrate mit verschiedenen Metallkationen, Linkern und Eckliganden; a) mit dppp-Ligand; b) mit en-Ligand

Die Synthesestrategie unterscheidet sich in einem Punkt markant von der herkömmlichen metallvermittelten Synthese: Es wird ein geschütztes Übergangsmetallion mit relativ simplen pyridinbasierten bidentaten Liganden umgesetzt<sup>1</sup>. Das heißt bezüglich des Metallzentrums ist diese Synthese konvergent, während herkömmliche divergent sind. Die Liganden hingegen wirken divergent, also genau entgegengesetzt den normalerweise konvergenten und meist komplexeren<sup>2</sup> Liganden des herkömmlichen Falls. Interessanterweise fand die Frage, ob neben der quadratischen nicht auch andere Strukturen gebildet werden (Aspekt 3 der oben genannten Synthesepaltung), erst in späteren Arbeiten Beachtung. Reaktionskontrolle durch NMR-Spektroskopie ergab für das Pd<sup>2+</sup>-Salz in Verbindung mit dem 4,4'-Bipyridylliganden eine quantitative Umsetzung zum Quadrat. Da die Pd-Pyridin-Bindung leicht gespalten und wieder geknüpft werden kann, liegt hier eine thermodynamische Kontrolle vor. Aufgrund der höheren Stabilität der Pt<sup>2+</sup>-Pyridin-Bindung war dies für den Pt<sup>2+</sup>-Zyklus nicht zu erwarten und auch tatsächlich nicht der Fall. Die Reaktion des Metalls mit dem 4,4'-Bipyridylliganden führte zu

1 Zwei der vier möglichen Bindungsstellen des Übergangsmetalls sind durch den fest bindenden bidentaten Liganden besetzt. Sie sind in diesem Sinne "geschützt".

2 An dieser Stelle sei auf die metallvermittelte Synthese von Catenanen, Rotaxanen und molekularen Knoten verwiesen.



**6a** ML = (dppp)Pd<sup>II</sup>, X = CH, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**7a** ML = (dppp)Pd<sup>II</sup>, X = N, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**6b** ML = (dppp)Pt<sup>II</sup>, X = CH, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**7b** ML = (dppp)Pt<sup>II</sup>, X = N, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**8a** ML = (en)Pd<sup>II</sup>, X = CH, A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**9a** ML = (en)Pd<sup>II</sup>, X = N, A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**8b** ML = (en)Pt<sup>II</sup>, X = CH, A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**9b** ML = (en)Pt<sup>II</sup>, X = N, A = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**10a** ML = (dppp)Pd<sup>II</sup>, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

**10b** ML = (dppp)Pt<sup>II</sup>, A = CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>

Schema 6: Dreieckige Form der Makrozyklen wie sie in Lösung oder in der Gasphase (**10a, b**) neben der korrespondierenden quadratischen Form (s. **Schema 5**) vorliegen

einem Gemisch von kinetischen Produkten<sup>1</sup>, welches sich mit der Zeit (4 Wochen!!) und unter Erhitzen (100°C) langsam in das thermodynamisch stabilste Produkt umlagerte. Durch den Einsatz flexiblerer Ethylen-, Acetylen-, 1,3-Diacetylen- und Phenylen-Linker konnte das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen der quadratischen und der dreieckigen Form (s. **Schema 6**) des Supramoleküls über NMR-Experimente in Lösung in Kombination mit Elementaranalysen nachgewiesen werden [69]. Ebenfalls konnte eine klare Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen (80 mmol/l) war die quadratische Form dominierend (88:12), bei niedrigeren Konzentrationen (2 mmol/l) lag eine 50:50 Mischung vor. Wie *Schalley et al.* mit ESI-FT-ICR<sup>2</sup>-Spektroskopie zeigen konnten, haben die metallo-supramolekularen Makrozyklen **BG10**, **BG11**, **BG09**, **BG05**, **BG08**, **BG04** eine reiche Gasphasenchemie [72]. Hierbei unterscheiden sich die Pd-Makrozyklen deutlich von den Pt-Makrozyklen, was auf eine schwächere Pd-N-Bindung im Gegensatz zur Pt-N-Bindung zurückzuführen ist. Dies zeigt sich darin, dass im ESI-FT-ICR-Spektrum des Pd-Makrozyklus **BG10** kein Quadrat mit einer höheren Ladung als +2 zu detektieren ist. Die durch die höhere Ladung verursachte Coulomb-Abstoßung führt zu einer Fragmentierung höher geladener Quadrate. Hingegen verursacht im Falle des Pt-Makrozyklus **BG11** das dreifach geladene Quadrat sogar den größten Peak unter allen zweifach, dreifach und vierfach geladenen Zyklen. Bei Variation des Linkers hin zu weniger rigiden Spezies wie **4** oder

<sup>1</sup> Diese wurden nicht voneinander isoliert und charakterisiert.

<sup>2</sup> ESI = engl. *Electro Spray Ionisation*; FT = engl. *Fourier Transformation*; ICR = engl. *Ion-Cyclotron Resonance*

**5** ist eine deutliche Zunahme der mit den Dreiecken **6b** und **7b** korrelierenden Peaks im ESI-FT-ICR-Spektrum zu erkennen. Um die Gleichgewichtssituation zwischen den Makrozyklen auch in Lösung beurteilen zu können, wurden zeitabhängige  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR Experimente in DMF- $d_7$  vorgenommen. Für **BG10** und **BG11** konnte kein Hinweis auf die Existenz einer dreieckigen Form in Lösung gefunden werden, während für **BG05** und **BG04** nicht nur sehr wohl dreieckige Makrozyklen gefunden wurden, sondern ihre Konzentration die der quadratischen Makrozyklen um das bis zu Fünffache überstieg<sup>1</sup>.

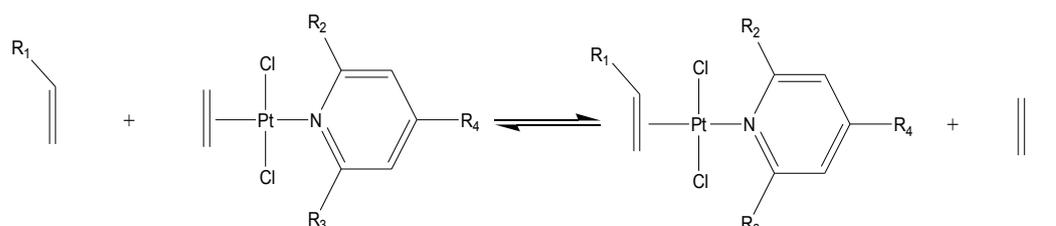
Diese Resultate haben für die in dieser Arbeit eingesetzten sensoraktiven Beschichtungen folgende Konsequenz: Da davon auszugehen ist, dass sich in den für die Beschichtungsvorgänge erstellten Lösungen, bis auf die der Substanzen **BG10** und **BG11**, ebenfalls solche Gleichgewichte einstellen, werden die so präparierten sensoraktiven Schichten ebenfalls anteilig aus der quadratischen und der dreieckigen Form der Supramoleküle bestehen. Es ist leider nicht möglich, eine genauere Aussage über das Molverhältniss der beiden zu machen, da jegliche Analytik eine Störung des Gleichgewichts darstellt. Somit sind Aussagen über einen Struktur-Wechselwirkungszusammenhang zwischen den Wirten **BG02-BG09** und etwaigen Analyten, mit speziellem Bezug auf die quadratische Form, nur sehr beschränkt möglich.

### 3.2.3 Metallorganische sensoraktive Schichten

Wie in der Einleitung schon angedeutet, hat eine breite Nutzung von metallorganischen Substanzen zur Erzeugung sensoraktiver Schichten bis heute nicht stattgefunden. Hauptgrund hierfür ist die Oxidationsempfindlichkeit eines Großteils eben dieser. Nichts desto trotz gab es Ansätze, diese Probleme zu beseitigen. Die Arbeitsgruppe von *E. T. Zellers* war eine der ersten, die Komplexe von Platin zum Beschichten von SAW-Sensoren einsetzte. Interessanterweise handelte es sich um den Pt-Olefin  $\pi$ -Komplex *trans*-PtCl<sub>2</sub>(ET)(pyr) (ET = Ethen, pyr = Pyridin) [73]. Dieser zeigte eine ausgeprägte Selektivität gegenüber Olefinen, wobei sowohl das Substitutionsmuster des Pyridinrings, als auch das des Olefins entscheidend war. **Reaktion 2** zeigt die beim Nachweis eines Olefins ablaufende Reaktion. R<sub>1</sub> wurde so variiert, dass eine Reihe verschiedener Acrylate, Butenderivate und aromatischer Olefine (z. B. Styren) als Analyten dienten. Nur ein Jahr später folgten zusätzliche Untersuchungen zu dem 1-Hexen-Analogon des Ethen-Komplexes. Hier diente ausschließlich 1,3-Butadien als Analyt. Ein gravierender Nachteil dieser Systeme war, dass eine Regeneration des Sensors nur durch eine Spülphase mit reinem Ethen, bzw. einem mit 1-Hexen gesättigten Trägergasstrom erreicht

<sup>1</sup> Dieser Effekt war deutlich lösemittelabhängig. Sukzessive Zugabe gleicher Mengen Aceton- $d_6$  ließ die Konzentration der Quadrate bis auf ein Verhältnis von 2:1 zugunsten der Dreiecke ansteigen.

werden konnte. Weiterhin war die Sensorreaktion so langsam, dass nicht die Frequenzverschiebung, sondern die Rate der Frequenzverschiebung zu Beginn der Sensorreaktion als die mit der Konzentration des Analyten korrelierende Größe gemessen wurde. Beispielsweise war eine Sensorantwort eines mit dem *trans*-PtCl<sub>2</sub>(1-Hex)(pyr) (1-Hex = 1Hexen) Komplex beschichteten SAW-Sensors nach über 600 Minuten Exposition gegenüber 1,3Butadien immer noch nicht im Gleichgewicht. Ebenso waren alle Beschichtungssubstanzen mit einem Schmelzpunkt, der deutlich niedriger als 100°C lag (für den 1-Hexen-Komplex sogar nur 40°C), nicht wirklich temperaturbeständig. *Vahrenkamp et al.* waren die ersten, die Phthalocyanin- und Kronenether-Komplexe einer ganzen Reihe von Übergangsmetallen (z. B. Pt, Pd, Cu, etc.) als sensoraktive Schichten für eine QMB mit 10 MHz Grundfrequenz nutzten [74]. Während die Kronenether-Komplexe mäßig bis gute sensoraktive Schichten für polare Analyten wie Alkohole und Wasser waren, konnte für die Phthalocyanine eine Selektivität gegenüber unpolaren bzw. leicht polaren halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorethen, Toluol und Chlorform



Reaktion 2: Substitutionsreaktion der in [73] verwendeten sensoraktiven Substanz

festgestellt werden. Eine Dissertation, die sich ausgiebig mit der sensorischen Charakterisierung von Phthalocyaninen und Porphyrinen der verschiedensten Übergangsmetalle beschäftigt, wurde von *C. H. P. Fietzek* angefertigt [8]. *Penza et al.* wählten als sensoraktive Substanzen drei Polymere aus. Es handelte sich um Poly-(bistributylphosphin)-platin-diethinylbiphenyl (Pt-DEBP), Poly-2,5-dibutoxyethinylbenzen (DBEB) und Poly-2,5-dioctyloxyethinylbenzen (DOEB). Das Platinpolymer zeigte hierbei ausgezeichnete Sensitivität gegenüber den Gasen H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>. Alle drei Gase konnten in einem breiten Konzentrationsbereich problemlos nachgewiesen werden, wobei in allen Fällen eine Nachweisgrenze von 1 ppm erreicht wurde. Für die Detektion organischer Analytmoleküle (Ethylacetat und Aceton) konnte jedoch keine ausgeprägte Selektivität beobachtet werden. In Zusammenarbeit mit *G. van Koten* konnte in unserer Abteilung ein Sensor für den selektiven Nachweis von SO<sub>2</sub> in der Gasphase entwickelt werden [75]. Hierzu wurden anfänglich Aryl-Platin(II)-Komplexe verwendet, deren Potential zur selektiven Bindung von SO<sub>2</sub> schon vorher in Lösung nachgewiesen werden konnte [76]. Da diese jedoch bereits bei 50°C eine ausgeprägte Tendenz zur Sublimation zeigten, war eine reproduzierbare Detektion nicht möglich. Abhilfe schaffte hier erneut die Supramolekulare

Chemie. Drei bzw. sechs Aryl-Platin(II)-Einheiten wurden durch Veresterung bzw. Veretherung an ein entsprechendes Zentralmolekül gebunden und so Teil eines Metallodendrimers, welches die gewünschte Temperaturstabilität mit einer selektiven reversiblen Bindung von  $\text{SO}_2$  verband. Mit diesen Substanzen als sensoraktive Schichten konnten Nachweisgrenzen von 5 ppm  $\text{SO}_2$  problemlos erreicht werden.

### 3.3 Sensorische Detektion von Ethen

Zur qualitativen und quantitativen Detektion von Ethen gibt es eine Reihe von analytischen, aber auch sensorischen Lösungen.

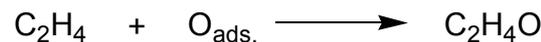
Die analytischen Methoden sind mittlerweile sehr gut erforscht und technisch sehr ausgereift. An erster Stelle ist hier sicherlich die Gaschromatografie (GC) mit ihren zahlreichen Detektionsmethoden zu nennen. Sie beruht auf dem Prinzip der Gleichgewichtseinstellung bei Adsorption eines Analyten an einer stationären Phase. Hierbei verteilt sich jeder Analyt in Abhängigkeit seiner physiko-chemischen Parameter (Dampfdruck, Löslichkeit, Viskosität, etc.) und chemischen Parameter (funktionelle Gruppen, Konstitution, Konfiguration, Konformation, etc.) verschieden ausgeprägt zwischen stationärer und mobiler Phase. Hieraus resultiert die Möglichkeit der Trennung eines Stoffgemisches in einzelne Fraktionen, welche anschließend mit einem adäquaten Detektor rein quantitativ (z.B. Flammenionisationsdetektor), oder quantitativ und qualitativ (z.B. Massenspektrometer) nachgewiesen werden können. Eine mindestens genauso prominente Analyseverfahren ist die Infrarot- (IR) und Ramanspektroskopie (RAMAN). Sie beruht auf dem Prinzip der Strahlungsabsorption und -emission durch Anregung von Schwingungszuständen in einem oder mehreren Analyten. Sie vollbringt dies sowohl qualitativ, als auch quantitativ mit enormer Geschwindigkeit. Sie ist besonders für gasförmige Analyten geeignet, da hier eine Probenpräparation entfällt. Doch auch Feststoffe werden mit dieser Standardanalytik mit kleinem präparativem Aufwand schnell charakterisiert. Problematisch ist jedoch eine Untersuchung eines Mehr-Komponenten-Gemisches, sowohl fest als auch gasförmig. Hier kann nur dann zwischen einzelnen Analyten unterschieden werden, wenn die für den jeweiligen Analyten charakteristischen Absorptionsbereiche für IR-Strahlung sich nicht überschneiden. Dies kann jedoch nicht immer ausgeschlossen werden. Weitaus detailliertere Ausführungen und Literaturquellen zu diesen Analytikmethoden finden sich in [77] und [78]. Beide Methoden haben eine Eigenschaft, die sie ganz klar von Sensoren unterscheidet: Mit ihnen verbunden ist ein gewisser apparativer Aufwand. Es handelt sich meistens um stationäre Geräte.

Aber auch hier ist in den letzten 10 Jahren ein starker Trend zur Miniaturisierung zu beobachten [78]. Beide Geräte können auch zum Nachweis von Ethen eingesetzt werden, bringen allerdings die beschriebenen Probleme mit sich.

Die Zahl der Arbeiten, die sich auf dem Gebiet der Sensorik mit der Detektion von Ethen befassen, ist nach wie vor überschaubar<sup>1</sup>. Im Folgenden sind stellvertretend vier Sensoren, ihre Prinzipien und charakteristischen Kennzahlen kurz beschrieben. Zu ausführlicheren Beschreibungen sei auf die jeweiligen Literaturquellen verwiesen.

### **Metall-Oxid-Sensor (MOX- Sensor)**

Wie schon in Kapitel 3.1.3 erläutert wurde, handelt es sich hierbei um einen elektrochemischen Sensor. Der in [79] beschriebene MOX-Sensor besteht aus einer SnO<sub>2</sub>-Schicht von 20-30 µm Dicke, welche auf Aluminium als Trägermaterial aufgebracht wurde. Ethen wird an dieser Schicht physisorbiert und dann, nach entsprechender Ausrichtung auf der Oberfläche, durch ebenfalls adsorbierten atomaren Sauerstoff<sup>2</sup> zu Acetaldehyd oxidiert (s. **Reaktion 3**):



*Reaktion 3: Oberflächenreaktion von Ethen mit adsorbiertem atomarem Sauerstoff zu Acetaldehyd auf SnO<sub>2</sub>*

Durch diesen Oxidationsprozess werden zusätzliche Elektronen in das Leiterband des Halbleiters SnO<sub>2</sub> "eingespeist", sodass sich dessen Leitfähigkeit und somit der gemessene Strom erhöht. Mit einem solchen Sensor sind Ethenkonzentrationen im ppm-Bereich messbar. Nachteilig an dieser Messmethode ist die Ansprechzeit des Sensors, die mit 30 Minuten bis zum Vollausschlag des gemessenen Signals sehr lang ist. Damit **Reaktion 3** abläuft, muss der Sensor auf eine Betriebstemperatur von 300°C gebracht werden, was einen hohen Energiekonsum bedeutet und einen Batteriebetrieb erschwert bzw. die Betriebsdauer verkürzt. Ein weiterer Nachteil ist, dass dieser Sensor nicht zerstörungsfrei arbeitet. Der durch die Oxidation von Ethen entstehende Acetaldehyd kann zu Problemen führen. Durch die Anwesenheit weiterer oxidabler Gase kann es, aufgrund mangelnder Selektivität, zu Querempfindlichkeiten kommen.

### **Optische Sensoren (z.B. Cavity Ring Down Spektroskopie)**

Optische Sensoren bieten bei der Detektion von Ethen eine sehr hohe Empfindlichkeit. Dies sei am Beispiel der so genannten Cavity Ring Down Spektroskopie (CRDS) verdeutlicht. Zentraler Bestandteil dieser Spektroskopiemethode ist ein Resonator, die durch zwei ca. 45 cm

<sup>1</sup> Beispielsweise ergab eine Stichwortsuche bei *ISI Web of Knowledge* (<http://isi10.isiknowledge.com/portal.cgi>) mit ethylene, detection und sensor als Suchworte weniger als 10 Treffer, die sich mit diesem Thema beschäftigten!

<sup>2</sup> Der in der Umgebungsluft vorhandene molekulare Sauerstoff wird auf der Zinnoxidschicht durch eine Reduktion in atomaren Sauerstoff gespalten.

voneinander entfernte Hohlspiegel in einer Vakuumkammer gebildet wird. In diese "Kavität" wird ein gepulster Laserstrahl so eingekoppelt, dass eine Mode der "Kavität" eine Resonanz erzeugt. Das so eingekoppelte Licht wird nun vielfach von den Spiegeln reflektiert, wobei jedesmal ein kleiner Teil an Intensität durch die Leckrate der Spiegel verloren geht. Dieses Abklingen der Intensität mit der Zeit kann mittels eines Photodetektors hinter einem der Spiegel verfolgt werden. Die Zeitabhängigkeit der Intensität  $I_{CRD}$  ist hierbei durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$I_{CRD}(t) \propto \int_0^{\infty} I(\nu) e^{-\frac{t}{\tau(\nu)}} d\nu \quad \text{Gleichung (7)}$$

Hierbei ist die Zerfallszeit  $\tau(\nu)$  abhängig von der Intensität der genutzten Strahlung,  $I(\nu)$  und der Konzentration anwesender lichtstreuender oder lichtabsorbierender Substanzen (Lambert-Beersches Gesetz). Die CRDS hat einige Vorteile gegenüber anderen Spektroskopiemethoden wie IR oder RAMAN: Sicherlich der größte Vorteil wird durch den apparativen Aufbau bedingt. Dadurch, dass die Strahlung die "Kavität" viele Male durchläuft beträgt die effektive Länge der Messstrecke bis zu einigen Kilometern, wodurch eine sehr hohe Sensitivität erreicht wird. Im Falle von [80] konnte eine Nachweisgrenze von 78 ppb (!) erreicht werden. Dadurch, dass eine gepulste Lichtquelle benutzt wird, spielen deren Fluktuationen keine Rolle. Weiterhin wird die gemessene Absorption auf einer absoluten Skala gemessen, wodurch aufwendige Eichverfahren wegfallen. Zusätzlich ist der apparative Aufbau relativ einfach und kann mit wenigen preiswerten Komponenten bewerkstelligt werden. Ein gravierender Nachteil dieser Spektroskopie ist, dass sie zwar kleine Konzentrationen sehr genau misst, bei größeren jedoch, aufgrund der zunehmenden Absorption bis hin zur totalen Extinktion durch den Analyten, nicht mehr einsetzbar ist. Ihr Vorteil wird zu einem Verhängnis. Ebenso ist die Miniaturisierbarkeit dieser Spektroskopieart nur soweit zu betreiben, wie die physikalischen Rahmenbedingungen es erlauben. Die Geräte sind portabel, ob sie jedoch den Abmaßen eines Sensors entsprechen, ist fraglich.

### Photoakustische Sensoren

Die Photoakustische Spektroskopie (PAS) basiert auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung in einer Probe. Strahlungslose Relaxationsprozesse führen zu einer lokalen Erwärmung der Probe. Durch thermische Expansion bildet sich eine Druckwelle aus, welche mit Mikrofonen oder piezoelektrischen Schallwandlern detektiert werden kann. Werden kurze Laserpulse mit Pulsbreiten im Nanosekundenbereich zur Anregung eingesetzt, so erzeugt der photoakustische Effekt Ultraschallpulse, für deren Amplitude  $p$  gilt:

$$p(\omega) = \frac{i\alpha(\gamma-1)Wl}{\omega [1+i/\omega\tau_T](V_{PAS}+V_M)} \quad \text{Gleichung (8)}$$

Hierbei ist  $W$  die Intensität der Strahlung,  $\gamma$  das Verhältnis von  $C_p$  zu  $C_v$ ,  $l$  die Länge und  $V_{PAS}$  das Volumen der Messkammer,  $V_M$  das zusätzliche Volumen des Mikrophons,  $\omega$  die Anregungsfrequenz,  $\tau_T$  die charakteristische Zeit für den Wärmetransfer aus der Zelle,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient und  $p(\omega)$  der Druck in der Messzelle, der die eigentliche Messgröße darstellt. Nach Normierung und Kalibrierung der photoakustischen Signale, auch bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Pulsenergie, lassen sich optische Absorptionskoeffizienten und daraus Konzentrationen bestimmen [81]. Wie aus **Gleichung (8)** hervorgeht, korreliert der Druck umgekehrt proportional mit dem Volumen der Messkammer, sodass diese Spektroskopie sogar von einer Miniaturisierung profitiert. Mit Hilfe dieser Spektroskopiemethode wurde in [82] für Ethen eine Nachweisgrenze von 6 ppt (!) realisiert. Entscheidender Nachteil dieser Methode ist ihre Anfälligkeit gegenüber kleinsten Flussschwankungen des Trägergases, und hiermit kombiniert die Unmöglichkeit, bei Flüssen  $> 50$  ml/Min zu messen.

### Nanomechanische Sensoren

Der Einsatz von Kantilevern zu dem nanomechanischen Nachweis von Ethen ist eine der neueren Technologien [18]. Sie profitiert von den Kenntnissen, die aus der Produktion und der Handhabung von Kantilevern der Rasterkraftmikroskopie (SFM, AFM<sup>1</sup>) gemacht wurden. Hier fanden Kantilever mit Abmaßen im Mikrometerbereich erstmalig ihren Einsatz. Sie werden heutzutage z.B. durch epitaktisches Aufwachsen von Siliziumnitrid (SiN) auf eine Si(100)-Schicht erzeugt<sup>2</sup>. Solche Kantilever können neben den in **Kapitel 3.1.4** beschriebenen Betriebsmodi auf eine weitere Weise als Sensoren genutzt werden. Im so genannten dynamischen Modus wird der Kantilever in eine Piezokeramik eingeklebt, die ihn dann zu einer Schwingung anregt. Werden auf der Oberfläche des so erzeugten Resonators Analytmoleküle adsorbiert<sup>3</sup>, so erniedrigt sich die Grundfrequenz der Schwingung proportional zur Adsorbatmasse [83]. Dies geschieht ganz analog dem weiter oben bereits beschriebenen Prinzip der QMB. Ein solcher Sensor bietet ein hohes Potential für die Miniaturisierung und lässt sich energiesparend betreiben. Allerdings ist die mit ihm bis dato erzielte Empfindlichkeit im Prozent-Bereich von allen genannten Sensorsystemen die mit Abstand schlechteste.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es Sensoren für Ethen gibt, die die qualitative und quantitative Detektion von Ethen in den verschiedensten Konzentrationsbereichen ermöglichen.

<sup>1</sup> SFM = engl.: Scanning Force Microscopy; AFM = engl.: Atomic Force Microscopy

<sup>2</sup> Die genaue Herstellungsweise ist ein gut gehütetes Betriebsgeheimnis.

<sup>3</sup> Auch hier kann eine sensoraktive Schicht genutzt werden.

Die Nachteile dieser Systeme erschweren einen Einsatz unter verschiedenen Bedingungen oder machen ihn unmöglich. Somit bleibt ein erheblicher Spielraum für die Entwicklung alternativer Sensoren, die unter solchen Umständen eine Messung ermöglichen. Ist mit einem solchen Sensor ein zu rechtfertigender Preis verbunden, so hat man ein marktfähiges Produkt, welches weiterentwickelt werden kann.

Eine besonders preisgünstige Sensorplattform ist die QMB. Sie hat ihr Potential bereits in zahlreichen wissenschaftlichen und mittlerweile auch wirtschaftlichen Anwendungen unter Beweis gestellt [84]. Eine sensoraktive Schicht, die die selektive Detektion von Ethen mit der QMB ermöglicht, ist allerdings bis dato noch nicht gefunden worden. Die in dieser Arbeit vorgestellten sensoraktiven Substanzen ermöglichen somit zum ersten Mal eine gravimetrische Detektion von Ethen und bereiten somit den Weg für eine neue Generation von Ethensensoren.

## 3.4 Die Phasengrenze fest/gasförmig

### 3.4.1 Betrachtung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen

Bei der Auswahl von Substanzen für sensoraktive Schichten spielt die Kenntnis über die Wechselwirkungen, welche im Falle einer Sensorreaktion auf der Oberfläche, aber auch im Volumen der Schicht ablaufen, eine zentrale Rolle. Grundlegend verteilt sich ein Analyt im Gasraum über der Sensorbeschichtung gleichmäßig. Es kommt zu der Adsorption an der Oberfläche, Diffusion ins Volumen und Absorption im Volumen. Zwischen der Adsorption und der Desorption auf der Oberfläche der Wirtschicht stellt sich ein temperatur- und partialdruckabhängiges Gleichgewicht ein. Auch für die Diffusion in das Volumen und die dortige Absorption sind Gleichgewichtsreaktionen verantwortlich. Misst man nun bei verschiedenen Temperaturen die Sensorreaktion auf eine Reihe von steigenden Analytkonzentrationen, so kann man mit Hilfe bekannter Modelle einen so wichtigen Parameter wie die Bindungsenergie bestimmen. Sie ist eine wichtige Hilfe bei der Erstellung eines Modells der Sensorreaktion. Solche Messungen werden als Isothermenmessungen, die zu ihnen gehörenden Modelle als Isothermen bezeichnet. Sie ermöglichen den Vergleich unterschiedlicher Wirt-Gast-Systeme, da über die Bindungsenergie sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen über spezifische Wechselwirkungen zwischen Analyt und Wirt (s. **Kapitel 3.2.1**), gemacht werden können.

#### 3.4.1.1 Thermodynamische Aspekte

Die beiden bekanntesten Modelle für isotherme Adsorption an Oberflächen sind die Langmuir-Isotherme [85] und die nach Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Isotherme [86]. Beide basieren auf einem kinetischen Modell, welches die Migration der Adsorbenten auf der Oberfläche vernachlässigt. Für den Ansatz nach Langmuir gilt zusätzlich, dass zwischen den adsorbierten Teilchen keine Wechselwirkung stattfindet, woraus eine Belegung der Oberfläche mit maximal einer Lage, man sagt auch Monolage, resultiert. Dies gilt nicht für die BET-Isotherme, die sehr wohl eine Wechselwirkung der Teilchen zulässt, sodass hier auf einer Monolage noch weitere Lagen ausgebildet werden können. Dieser Effekt ist auch unter dem Begriff der Kondensation bekannt.

Der kinetische Ansatz nach Langmuir betrachtet die Adsorption und ihre Umkehrung, die Desorption, an der Oberfläche. Diese Prozesse können durch eine Adsorptionsrate  $R_A$  und eine Desorptionsrate  $R_D$  beschrieben werden. Für die Adsorptionsrate gilt eine Proportionalität zur Anzahl der freien Plätze auf der Oberfläche, also zu  $1-\theta$  im normalisierten Fall (bezogen auf die

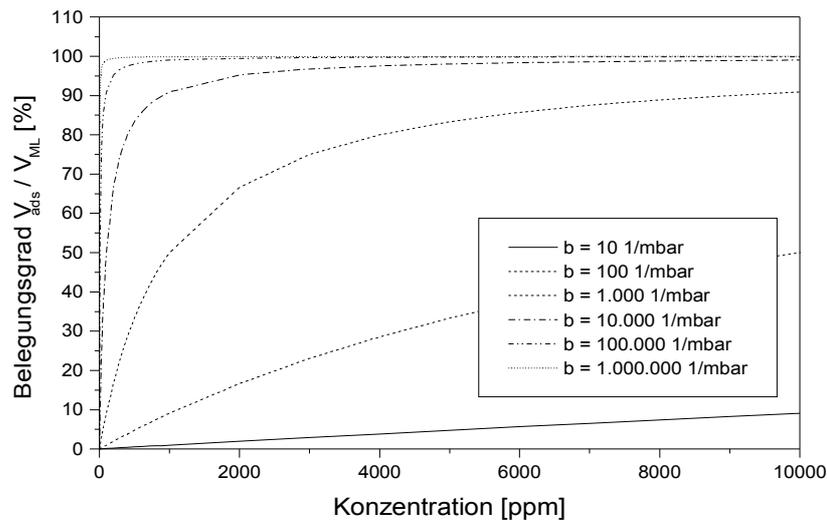


Abbildung 14: Abhängigkeit der Krümmung der Langmuir-Isothermen vom Linearitätsparameter  $b$ .

Gesamtzahl aller verfügbaren Plätze) (s. **Gleichung (9)**). Ebenso ist sie proportional zur Konzentration  $c$  des Analyten in der Gasphase und der Adsorptionskonstanten  $k_A$ , in der die Aktivierungsenergie der Adsorption  $E_A$  enthalten ist. Die Desorptionsrate ist proportional zum Anteil  $\Theta$  der besetzten Plätze und einer Desorptionskonstante  $k_D$ , welche die Aktivierungsenergie  $E_D$  für die Desorption enthält (s. **Gleichung (10)**).

$$\text{Adsorptionsrate: } R_A = k_A(1 - \Theta)c \quad \text{mit } k_A \propto e^{\frac{-E_A}{k_B T}} \quad [k_A] = 1/\text{sec} \cdot \text{ppm} \quad \text{Gleichung (9)}$$

$$\text{Desorptionsrate: } R_D = k_D \Theta \quad \text{mit } k_D \propto e^{\frac{-E_D}{k_B T}} \quad [k_D] = 1/\text{sec} \quad \text{Gleichung (10)}$$

Dies ist zunächst die Kinetik einer Sensorreaktion, welche nur aus einer Oberflächenadsorption besteht. Ob dies für die in dieser Arbeit diskutierten Sensorreaktionen zutrifft, sei an dieser Stelle offen gelassen, wird jedoch noch im Detail erläutert. Das thermodynamische Gleichgewicht kann für eine konstante Temperatur  $T$  durch Gleichsetzen der Adsorptions- und Desorptionsraten durch die Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Für das von der Oberfläche adsorbierte Volumen  $V_{ads}$  gilt im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$V_{ads, \text{Langmuir}} = V_{ML} \frac{bc}{1 + bc} \quad \text{mit } b = \frac{k_A}{k_D} \quad \text{für } T = \text{konst.} \quad \text{Gleichung (11)}$$

$V_{ML}$  beschreibt das maximal adsorbierte Volumen, was einer Bedeckung mit einer monomolekularen Schicht entspricht. **Abbildung 14** zeigt für konstantes  $V_{ML}$  den Einfluss des Quotienten  $b$  der Sorptionskonstanten auf das Sättigungsverhalten bzw. das

Krümmungsverhalten der Langmuir-Isotherme. Im Grenzfall kleiner Partialdrücke  $p$  darf die Langmuir-Isotherme durch eine lineare Funktion angenähert werden. Mit kleinerem Quotienten  $b$  gilt die lineare Näherung in einem größeren Partialdruckbereich, wobei jedoch nur ein geringer Anteil der Bindungsplätze besetzt ist. Somit liefert  $b$  in Abhängigkeit von den Voraussetzungen einen Parameter zur Beschreibung der Linearität oder der Krümmung der Isotherme.

Ganz analog wird der kinetische Ansatz für die BET-Isotherme erstellt, allerdings mit einer Erweiterung, die die Kondensation in der Adsorptions- und der Desorptionsrate berücksichtigt. Eine Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts gelingt dabei folgendermaßen:

$$\frac{1}{V_{ads, BET}} \frac{F}{1-F} = \frac{1}{V_{ML} k_{BET}} + k_{BET} - \frac{t}{V_{ML} k_{BET}} F \quad \text{mit } F = \frac{p}{p_{Sätt}} \quad \text{Gleichung (12)}$$

$p_{Sätt}$  ist der Sättigungsdampfdruck des Analyten in der Gasphase, womit  $F$  ein Analogon zur relativen Feuchte wird. Betrachtet man nun ein Gas wie Ethen im Zusammenhang mit diesem Modell, so beobachtet man einen Einfluss der Parameter  $F$  und  $k_{BET}$  auf den Verlauf der BET-Isotherme. Ethen hat bei 20°C einen Dampfdruck von 51,2 bar. Für die Betrachtung der vorgenommenen Messungen gilt, dass  $F$  klein, also der Partialdruck klein gegenüber dem Sättigungsdampfdruck ist. Dafür ergibt sich mit der Näherung  $F/(1-F) \approx F$ :

$$V_{ads, BET} = V_{ML} \frac{k_{BET} F}{1 + (k_{BET} - 1) F} \quad \text{Gleichung (13)}$$

Mit  $k_{BET} \gg 1$  folgt  $(k_{BET} - 1)F \approx k_{BET} \cdot F$ . **Gleichung (13)** ergibt dann den folgenden Ausdruck:

$$V_{ads, BET} = V_{ML} \frac{k_{BET} F}{1 + k_{BET} F} \quad \text{Gleichung (14)}$$

Ein Vergleich dieses Ausdrucks mit dem für die Langmuir-Isotherme zeigt also, dass im Bereich niedriger Partialdrücke, also kleiner  $F$  und großer  $k_{BET}$ , die BET-Isotherme in die Langmuir-Isotherme übergeht. In diesem Fall gilt also:

$$k_{BET} = b \cdot c = \frac{p_{Sätt}}{p_0} \quad \text{für} \quad c = F = \frac{p}{p_0} \ll 1 \quad \text{und} \quad k_{BET} \gg 1 \quad \text{Gleichung (15)}$$

Da in den Experimenten dieser Arbeit eine Ethenkonzentration von 1000 ppm nicht überschritten werden konnte<sup>1</sup>, war  $k_{BET} \gg 1$  immer erfüllt, solange der Linearitätsparameter  $b \gg 1/1.000.000 \cdot \text{ppm}^{-1}$  war (s. **Abbildung 14**). Für die reversible Detektion eines Analyten mit der QMB ist die Bindungsenergie zwischen den Wirtmolekülen der sensoraktiven Schicht und den Analytmolekülen von zentraler Bedeutung. Sie ermöglicht eine Aussage über die Art der Bindung und welche Teile der betroffenen Moleküle überhaupt an der Bindung beteiligt sind.

<sup>1</sup> Dies war die Ethenkonzentration des verwendeten Prüfgases.

Wie eine solche Bindungsenergie aus den Messdaten abgeleitet werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden.

Die aus den Messungen eines Analyten bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen resultierenden Frequenzhübe werden gegen die Konzentration aufgetragen. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Konzentrationsbereich so gewählt wird, dass sowohl der lineare Anfangsbereich als auch der gekrümmte, asymptotisch gegen einen fixen Wert anlaufende Endteil der Isothermen mit Messpunkten erfasst wird. Anschließend wird die experimentell erhaltene Kurve mit einem geeigneten Programm (Microcal Origin v7.0552) mit der in **Gleichung (11)** erhaltenen Funktion gefittet. Hierbei ergibt sich jedoch zunächst folgendes Problem: Weder das Volumen der adsorbierten Teilchen noch das Volumen für eine Monolayer sind über Messungen mit der QMB zugänglich. Dieses Problem kann man wie folgt umgehen. Über ein Umrechnen der Sensorreaktion in eine Teilchenzahl (über die Masse und das Molekulargewicht des Analyten) und anschließender Multiplikation mit einem geschätzten Volumen des Analyten erhält man das adsorbierte Gesamtvolumen. Eine solche Rechnung zeigt jedoch, dass die theoretische Maximalbelegung nach Langmuir von einer Monolage Ethen nur in der Lage wäre, eine Sensorreaktion von 0,22 Hz hervorzurufen (s. **Anhang**). Selbst bei einer einhundertmal so dichten Belegung wie angenommen beobachtete man nur eine Frequenzverschiebung von 22 Hz. Dieser Wert unterscheidet sich deutlich von den beobachteten 120 Hz. Somit wäre auch das Modell der Langmuir-Isothermen nicht zur Berechnung der Bindungsenergie geeignet. Dieser Widerspruch lässt sich jedoch beseitigen, wenn man davon ausgeht, dass nach der Adsorption an der Oberfläche der sensoraktiven Schicht eine Diffusion ins Volumen erfolgt. An diese schließt sich wiederum eine Anlagerung der Analytmoleküle an spezifische Bindungsplätze an. In diesem Fall beobachtete man eine Absorptionsisotherme, die qualitativ genauso wie die einer Oberflächenadsorption verlief. Es gäbe einen linearen Teil mit der Diffusion ins Schichtinnere als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, der mit zunehmender Anzahl an besetzten spezifischen Adsorptionsplätzen abflachen und sich asymptotisch an einen konstanten Wert annähern würde. Letzteres ist identisch mit der Sättigung der sensoraktiven Schicht bezogen auf das gesamte Volumen. Eine solche Argumentationskette wurde von *Bodenhöfer et al.* [87] zur Erklärung der Enantioselektivität von Cyclodextrinen herangezogen. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Autoren zusätzlich zu dem Langmuir-förmigen Teil, den sie einem spezifischen Bindungsplatz zuordneten, ein konstantes lineares Ansteigen der Sensorreaktion über den Langmuirbereich hinaus fanden. Aufgrund der Linearität und der Tatsache, dass für diesen Anstieg keine Sättigungsgrenze auftrat, ordneten sie diesem Verhalten die Adsorption an einen unspezifischen Bindungsplatz zu. Letzteres ist im

Zusammenhang mit Ethen nicht zu beobachten. Die Schlussfolgerung aus diesen Überlegungen ist nun, dass das Modell der Langmuir-Isotherme sehr wohl für die Bestimmung der Bindungsenergie zwischen Ethen und einem Wirt herangezogen werden darf. Entscheidend ist hierbei die Tatsache, dass es primär auf das Vorhandensein selektiver Adsorptionplätze ankommt, unabhängig davon, ob sich diese auf einer Oberfläche oder in einem Volumen befinden. In einem solchen Fall verhalten sich Oberflächenadsorption und Volumenabsorption qualitativ identisch. Sie unterscheiden sich sehr wohl in der Geschwindigkeit, mit der beide Vorgänge ablaufen: Eine Oberflächenadsorption ist um Größenordnungen schneller als die Diffusion eines Gases in einen Festkörper [85]. Somit kann **Gleichung (11)** auch wie folgt formuliert werden:

$$S_{ads, Langmuir} = S_0 \frac{bc}{1+bc} \quad \text{mit } b = \frac{k_A}{k_D} \quad \text{für } T = konst. \quad \text{Gleichung (16)}$$

$S_{ads, Langmuir}$  ist hierbei das durch den an spezifische Bindungsplätze absorbierten Analyten hervorgerufene Sensorsignal und  $S_0$  das bei Belegung aller selektiven Plätze maximal mögliche Sensorsignal. Die Konzentration  $c$  wird in ppm angegeben. Nachdem man nun die experimentellen Daten mit **Gleichung (16)** angefüttet und auf diese Weise den Parameter  $b$  bestimmt hat, kann dieser nun in Abhängigkeit von der Temperatur wie folgt ausgedrückt werden<sup>1</sup>:

$$b(T) = \frac{k_A}{k_D} \propto e^{\frac{E_B}{k_B T}}$$

mit:	$b$	= Krümmungsparameter der Langmuir – Isotherme	
	$k_A$	= Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	Gleichung (17)
	$k_D$	= Geschwindigkeitskonstante der Desorption	
	$E_B$	= Bindungsenergie	
	$k_B$	= Boltzmann – Konstante ( $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )	
	$T$	= Temperatur	

Logarithmiert man diesen Ansatz, so erhält man:

$$\ln[b(T)] = \frac{E_B}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + c \quad \text{Gleichung (18)}$$

Durch Differenzierung nach der Temperatur erhält man die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

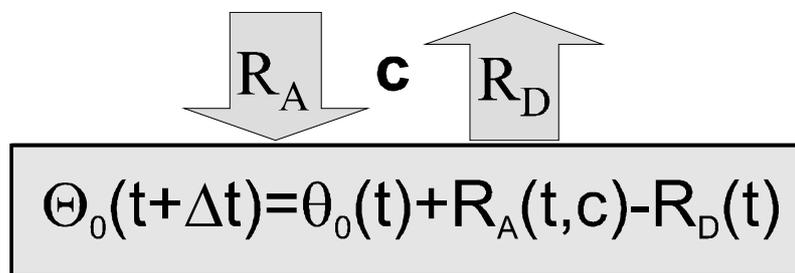
$$d \ln \frac{[b(T)]}{dT} = \frac{E_B}{k_B} \quad \text{Gleichung (19)}$$

<sup>1</sup> nach Arrhenius

Trägt man nun  $\ln(b)$  gegen  $1/T$  auf und multipliziert die resultierende Steigung mit der allgemeinen Gaskonstante  $R$ , so erhält man die molare Bindungsenergie der Wirt-Gast-Wechselwirkung in kJ/mol.

### 3.4.1.2 Kinetische Aspekte

Hinsichtlich einer möglichst kurzen Ansprechzeit eines Sensors müssen zur Bewertung der Beschichtungsmaterialien auch kinetische Aspekte berücksichtigt werden. Eine Überprüfung der aus den thermodynamischen Betrachtungen gewonnenen Parameter kann mittels Simulation erfolgen. Weiterhin soll der Einfluss von Transportphänomenen in das Volumen der sensoraktiven Schicht abgeschätzt werden.



Schema 7: Darstellung der Adsorption nach Langmuir und rekursive Berechnung des Belegungsgrades  $\Theta_0$  der Oberfläche;  $c$  ist die Analytkonzentration in der Gasphase

Die im Folgenden vorgestellten Modelle für die Kinetik der Sensorreaktion basieren auf der Adsorption nach Langmuir. Aus bereits genannten Gründen wurde nur der Konzentrationsbereich bis maximal 1000 ppm berücksichtigt. Auf eine Betrachtung nach dem BET-Modell wurde verzichtet. Ein ähnliches Modell haben *Boeker et al.* 2002 unter dem Namen *DIRMAS-Model* veröffentlicht [88]. *DIRMAS* steht hierbei für *Diffusion and Reaction Model of Analytes in Sensorlayers*.

Grundlage für die Kinetik der Sensorreaktion sind die in **Schema 7** dargestellten Ratengleichungen. Hierbei gilt für die Adsorptions- bzw. Desorptionsrate:

$$\text{Adsorptionsrate: } R_A \propto k_A (1 - \Theta) c \qquad \text{Desorptionsrate: } R_D \propto k_D \Theta \qquad \text{Gleichung (20)}$$

Beide Ratengleichungen sind über den Anteil der besetzten Adsorptionsplätze  $\Theta$  gekoppelt.  $c$  ist die Konzentration des Analyten in der Gasphase. Löst man dieses gekoppelte Differentialgleichungssystem, so erhält man je eine Teillösung für das Adsorptionsverhalten und das Desorptionsverhalten:

$$\begin{aligned} \Delta V_{ads} &= -\Delta V_{ML} \frac{bc}{1+bc} [1 - e^{-(k_A p + k_D)(t-t_0)}] && \text{für die Adsorption} \\ \Delta V_{ads} &= \Delta V_{max} e^{-k_D(t-t_0)} && \text{für die Desorption} \end{aligned} \qquad \text{Gleichung (21)}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit zwei Zeitkonstanten charakterisiert werden:

$$\tau_A = k_A c + k_D \quad \text{und} \quad \tau_D = k_D \quad \text{Gleichung (22)}$$

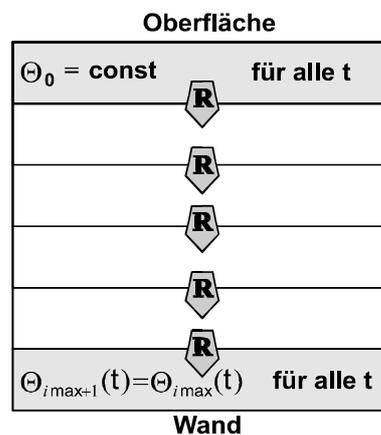
Die Kinetik wird also durch die Adsorptionskonstante  $k_A$ , die Analytkonzentration  $c$  und die Desorptionskonstante  $k_D$  bestimmt. Für die beiden Konstanten gilt der folgende Arrhenius-Ansatz:

$$k_A \propto e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad \text{und} \quad k_D \propto e^{-\frac{E_D}{k_B T}} = e^{-\frac{E_A + E_B}{k_B T}} \quad \text{Gleichung (23)}$$

Da jedoch die Sensorreaktion nicht nur durch die Adsorption an der Oberfläche, sondern auch durch eine Diffusion ins Volumen hervorgerufen wird (s. **Kapitel 3.4.1.1**), muss auch dieser Teil für die kinetische Betrachtung berücksichtigt werden. Hierfür ist die Kenntnis der einzelnen Transportmechanismen nicht notwendig, da die Diffusionsrate nur vom Konzentrationsgradienten abhängt (erstes Ficksches Gesetz):

$$R_{Diff} = \frac{dn}{dt} = -D \frac{d\Theta}{dx} \quad \text{Gleichung (24)}$$

Dabei ist  $n$  die Teilchenzahl,  $t$  die Zeit und  $d\Theta/dx$  der Konzentrationsgradient senkrecht zur Oberfläche innerhalb der sensoraktiven Schicht.  $\Theta$  hat in diesem Falle die Dimension einer Konzentration:



Schema 8: Schichtenmodell für die Simulation von Transporteffekten durch  $n$  Schichten, die über Diffusionsraten kommunizieren;  $R$  ist die Diffusionsrate durch eine Modellschicht

Für ein Schichtenmodell mit Schichten der Dicke  $\Delta x$  gilt für die Diffusionsrate im Zeitintervall  $\Delta t$  von einer Schicht zur anderen:

$$R_{Diff} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = -D \frac{\Delta \Theta}{\Delta x} \quad \text{Gleichung (25)}$$

Betrachtet man eine einzelne Modellschicht  $s_i$ , so bewirken die Konzentrationsgradienten zu den benachbarten Schichten eine Gesamtdiffusionsrate  $R_{Diff,i}$  durch diese Modellschicht in das Volumen hinein bzw. aus dem Volumen heraus:

$$R_{Diff,i} = \left(-D \frac{\Delta \Theta_{i-1,i}}{\Delta x}\right) - \left(-D \frac{\Delta \Theta_{i,i+1}}{\Delta x}\right) = -D \frac{\Theta_{i-1} - 2\Theta_i + \Theta_{i+1}}{\Delta x} \quad \text{Gleichung (26)}$$

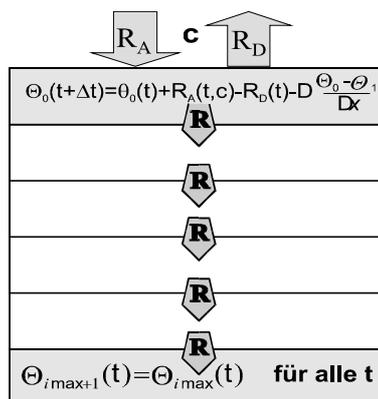
Die Nummerierung der Modellschichten ist so gewählt, dass tiefer gelegene Schichten mit einem größeren Index  $i$  versehen sind.  $\Delta \Theta_{i,i+1}$  steht für den Konzentrationsgradienten zwischen Modellschicht  $i$  und der tieferen, benachbarten Schicht  $i+1$ . Folgende Randbedingungen werden für dieses Problem formuliert:

$$\Theta_i(t + \Delta t) = \Theta_i(t) + R_{Diff,i}(t) \quad \text{Gleichung (27)}$$

Randbedingungen:  $\Theta_0 = konst$  und  $\Theta_{i_{max}+1}(t) = \Theta_{i_{max}}(t)$  für alle  $t$

Damit ein solches Differenzialgleichungssystem numerisch simuliert werden kann, müssen einige Konvergenzbedingungen erfüllt sein. Eine exakte Ausführung zu diesen Bedingungen findet sich in [34]. Ebenso müssen die beiden erarbeiteten Modelle sinnvoll miteinander kombiniert werden. Dies geschieht dadurch, dass man die Randbedingung  $\Theta_0 = konst$  der Diffusion durch eine zeitlich variable Randbedingung  $\Theta_0 = \Theta_0(t, p)$  ersetzt, die die zeitliche Beladung der Oberfläche angibt (s. **Gleichung (28)**). Diese Randbedingung ist nichts anderes als das mathematische Modell der Langmuir-Isothermen:

$$\Theta_0(t + \Delta t) = \Theta_0(t) + R_A(t, p) - R_D(t) - D \frac{\Theta_0 - \Theta_1}{\Delta x} \quad \text{Gleichung (28)}$$



Schema 9: Diffusionsmodell zur Simulation der Langmuir-Adsorption und anschließender Diffusion. Die Randbedingung für die erste Schicht des Modells wurde durch eine zeitlich variable Randbedingung analog dem Modell für die Oberflächenadsorption in Schema 8 ersetzt.  $R$  ist die Diffusionsrate durch eine Modellschicht

Ein entsprechendes Simulationsprogramm wurde in LabVIEW® v6.1 von U. Schramm in unserer Abteilung programmiert [34].

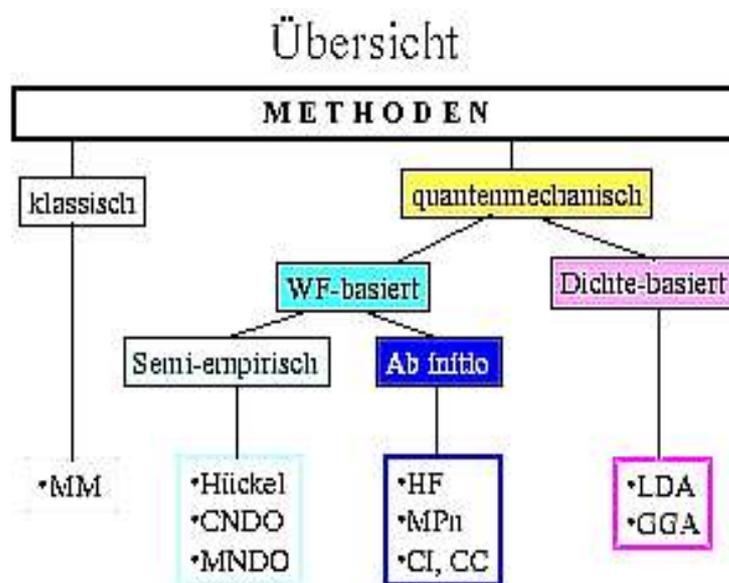
### 3.4.1.3 Theoretische Berechnungen

Möchte man ein physikalisches System quantenmechanisch beschreiben, so verwendet man die Schrödinger-Gleichung. Analytische Lösungen sind jedoch nur für sehr einfache Systeme (wie z.B. das Wasserstoffatom) möglich. Für kompliziertere Systeme wie Moleküle oder Festkörper muss man Vereinfachungen und Näherungen heranziehen. Da der Rechenaufwand dieser Vereinfachungen und Näherungen immer noch immens ist, nutzt man für diese Rechnungen leistungsfähige Computer. Diese so genannte Computer-Chemie wurde zusammen mit der Entwicklung immer schnellerer und leistungsfähigerer Computer ebenfalls immer schneller und leistungsfähiger. Heute bildet sie die Verbindung zwischen Theoretischer und Experimenteller Chemie. Sie ist eine Hilfe bei der Interpretation von experimentellen Befunden, sie kann Eigenschaften experimentell schwer oder gar nicht zugänglicher Moleküle bestimmen und ermöglicht eine effektivere Syntheseplanung durch verlässliche Vorhersagen. Wie **Schema 10** zeigt, lassen sich die angewandten Methoden in zwei Gruppen aufteilen, die klassische und die quantenmechanische, die ebenfalls weitere Untergruppen haben.

Es folgt eine kurze Beschreibung der einzelnen Methoden. Zu detaillierteren Ausführungen siehe [89], [90] und [91].

#### Klassische Methoden

Klassische Methoden sind die Kraftfeld- (FF = **F**orce **F**ield) und die Molekularmechanikmethode (MM = **M**olecular **M**echanics). Sie bauen auf dem klassischen "Kugel und Feder"-Modell auf, wobei die Atomkerne als Masseteilchen (Kugel) und die Bindungen als Potentiale (Federn) betrachtet werden. Die Optimierung einer Molekülstruktur mit der MM besteht darin, die Summe



Schema 10: Übersicht über die Methoden der Computer-Chemie

über alle Potentiale zu minimieren. Nachteil der Methode ist die aufwendige Parametrisierung. Vorteil ist die niedrige Rechenzeit. Deshalb wird sie gerne zur Berechnung von Proteinstrukturen oder anderen Biomolekülen herangezogen. Prominente Programme, die diese Methode nutzen, sind MM1-4.

### Quantenmechanische Methoden

Auf der Seite der Wellenfunktion-basierten Methoden sind semi-empirische von *ab initio* Methoden zu trennen. Zu den bekanntesten Vertretern der semi-empirischen gehören die Molekülorbital-Methode (MO) und die Hückel- bzw. die Extended Hückel-Methode. Die MO-Methode ist deutlich schneller als *ab initio* Methoden, jedoch langsamer als Kraftfeld-Methoden. Sie wurde erfolgreich im Bereich der Organischen Chemie eingesetzt. Die Hückel-Methode beschränkt sich in ihrer Anwendung nur auf  $\pi$ -Orbitale, während die Extended Hückel-Methode alle Valenzorbitale einbezieht. Die bekannteste *ab initio*-Methode ist die Hartree-Fock-Methode. Sie ist gleichzeitig die zentrale Theorie der Quantenchemie, da sie für einige weitere Methoden die Basis ist. Auf der Seite der Dichte-basierten Methoden steht eine der jüngsten und mittlerweile erfolgreichsten Methoden, die Dichtefunktional-Theorie-Methode (DFT). Zentrale Größe ist die Elektronendichte, welche an die Stelle der Wellenfunktion der quantenmechanischen Methoden tritt. Sie wird erst seit Anfang der 90er Jahre eingesetzt und hat sich in sehr kurzer Zeit zu einer der beliebtesten Methoden entwickelt. Grund hierfür ist sicherlich ihr sehr gutes Preis-Leistungsverhältnis.

Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Berechnungen wurden alle mit dieser Methode, genauer mit der so genannten *Resolution of the Identity*-DFT-Methode (RI-DFT), realisiert.

#### 3.4.1.3.1 Dichtefunktional-Theorie-Methode

Als im Jahr 1998 der Chemie-Nobelpreis an *Walter Kohn* und *John A. Pople* ging, war für jeden ersichtlich, welche Bedeutung die computergestützten Methoden der Quantenchemie und mit ihnen die Dichtefunktional-Theorie für die Chemie erlangt hatten. Diese Methoden ermöglichen heute gute qualitative und quantitative Aussagen über Moleküle und deren Eigenschaften, weswegen sie den Chemiker in seiner alltäglichen Forschung wegweisend unterstützen.

Hauptaugenmerk der Dichtefunktional-Theorie gilt der Elektronendichte  $\rho(\vec{r}_1)$  eines Atoms oder Moleküls. Diese ist identisch mit der Wahrscheinlichkeit, eines von  $N$  Elektronen innerhalb eines Volumenelements  $d\vec{r}_1$  anzutreffen.

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad \text{Gleichung (29)}$$

$$\text{mit: } \rho(\vec{r}) \rightarrow \infty = 0 \quad \text{und} \quad \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$$

(Beliebiger Spin und Ort der übrigen  $N-1$  Elektronen)

Die Elektronendichte ist deshalb von Interesse, da sie nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem den Hamilton-Operator und damit alle Eigenschaften eines Systems eindeutig festlegt. Diese Eigenschaften sind konkret die Zahl der Elektronen  $N$  und die Lage  $R_A$  und Ladung  $Z_A$  der Kerne. Die Anzahl der Elektronen  $N$  ergibt sich aus der Integration der Elektronendichte über den gesamten Raum (s. Gleichung (29)). Die Lage des Kerns  $R_A$  ergibt sich aus der Tatsache, dass hier die Elektronendichte  $\rho$  ihr Maximum hat. Über den Wert der Dichte an  $R_A$  erhält man zusätzlich Informationen über die Ladung  $Z_A$ .

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad \text{Gleichung (30)}$$

Weiterhin hängt die Elektronendichte nur von den drei Ortskoordinaten ab und nicht wie die in der konventionellen Quantenmechanik verwendete Wellenfunktion  $\psi$  von einer zusätzlichen Spinvariable pro Elektron. Hieraus folgt eine Verminderung des Rechenaufwands. Schließlich ist die Elektronendichte im Gegensatz zur Wellenfunktion eine Observable. Für das folgende Funktional wird die Grundzustandselektronendichte minimal und liefert daraus die Grundzustandsenergie:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} \quad \text{Gleichung (31)}$$

Hierbei ist  $F_{HK}$  das Hohenberg-Kohn-Funktional, welches aus der Elektronendichte den exakten Energiebeitrag für den kinetischen und den Elektron-Elektron-Repulsionsterm zu der Gesamtenergie des Systems  $E_0$  liefert. Über die konkrete Form dieses Energiefunktionals wird jedoch in den Hohenberg-Kohn-Theoremen keine Aussage gemacht. Die Bestimmung dieses Funktionals ist die zentrale Aufgabe der DFT. *Kohn* und *Sham* schlugen einen Lösungsansatz vor, der bis heute die Basis der meisten numerischen Rechnungen im Rahmen der DFT bildet. Bezüglich dieses Ansatzes sei auf [89], [90], [91] und darin zitierte Abhandlungen verwiesen.

Um nun mit der DFT Berechnungen von Molekülen vorzunehmen, benötigt man für jedes beteiligte Element einen so genannten Basissatz. Dieser besteht aus einem Satz von Funktionen, die dazu verwendet werden, die Gestalt von Orbitalen in Atomen zu beschreiben. Molekülorbitale werden als Linearkombinationen von Atomorbitalen ausgedrückt. Die DFT wird heute besonders häufig zur Strukturvorhersage bei Verbindungen der Übergangsmetalle angewendet, da sie hier eine vorher unerreichte Genauigkeit bietet. Die in dieser Arbeit benutzte

---

RI-DFT unterscheidet sich von der "normalen" DFT darin, dass für die Berechnung der Zwei-Elektronen-Wechselwirkung eine Aufteilung in einen Coulomb- und einen Austausch-Teil vorgenommen wird, wobei für jeden dieser Teile separat ein individueller Algorithmus zur Berechnung der einzelnen Beiträge aufgestellt wird. Hieraus resultiert eine beträchtliche Einsparung an benötigter Rechenkapazität, was diese Methode, bei moderaten Einbußen an Genauigkeit, sehr schnell macht [92].

## 4 Beschichten aus überkritischem Kohlendioxid

Wie in [36] eindrucksvoll gezeigt werden konnte, spielt das Beschichtungsverfahren für die Sensorik mit der QMB eine ganz entscheidende Rolle. Dies gilt für die Quantität, aber auch die Qualität der erzielten sensorischen Ergebnisse. Ursache hierfür ist der Einfluss der Schicht auf das Dämpfungsverhalten des Schwingkreises. Je schlechter die Beschichtung, desto höher ist die beobachtete Dämpfung. Im Extremfall bricht die Schwingung gänzlich zusammen, und der Beschichtungsvorgang muss wiederholt werden. In diesem Sinne sind Beschichtungen schlecht, wenn sie unregelmäßig auf der Quarzoberfläche aufgebracht sind. Da die akustische Welle sich auch in dem Schichtmedium ausbreitet, sorgen Dellen, Lücken oder auch Erhöhungen dafür, dass sie sich nicht gleichmäßig ausbreiten kann. Hierdurch verändern sich die Ausbreitungsparameter der Welle, woraus eine Dämpfung resultiert. Eine sehr detaillierte theoretische Ausführung zu diesem Problem, zusammen mit einem Modell zur Quantifizierung und Vorhersage solcher Effekte, findet sich in [24].

Auch ein sehr potentes Beschichtungsverfahren wie das Elektrospray-Verfahren hat seine Grenzen. Grundvoraussetzung für seine Anwendung ist die Löslichkeit der mit ihm verarbeiteten Substanzen in einem Lösemittel, welches für das Verfahren geeignet ist. Letzteres ist dann der Fall, wenn das Lösemittel polar ist. Gänzlich unpolare Lösemittel wie z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan, Benzen, etc.) sind entweder gar nicht oder nur unter Verwendung von Additiven (Ameisensäure, Alkohole, etc.) verwendbar. Ist der Einsatz solcher Additiven nicht möglich und kann kein hinreichend polares Lösemittel gefunden werden, so ist eine Beschichtung mit dem Elektrospray-Verfahren nicht möglich.

Genau für diesen Fall wurde ein neues Beschichtungsverfahren entwickelt, welches auf der Nutzung der hervorragenden Lösungseigenschaften von überkritischem CO<sub>2</sub> basiert.

Überkritische Fluide bieten eine Reihe von Vorteilen gegenüber flüssigen organischen Lösemitteln. So ist beispielsweise überkritisches CO<sub>2</sub>, bedingt durch die niedrige kritische Temperatur, ein gutes Lösemittel für Extraktions- und Kristallisationsprozesse mit thermolabilen Lebensmitteln und pharmazeutischen Wirkstoffen [93]. Gegenüber den aufgrund gesetzlicher Rahmenbedingungen nur noch vereinzelt einsetzbaren organischen Lösemitteln (z.B. Tri-, Perchlorethylen, Dichlormethan, etc.) zeichnet sich überkritisches CO<sub>2</sub> durch seine physiologische Unbedenklichkeit aus. Außerdem ist die Abtrennung des überkritischen Lösemittels vom Produkt durch die bei Umgebungsdruck von selbst auftretende Phasentrennung technisch einfach zu realisieren. Dies ist insbesondere für die Herstellung trockener und

lösemittelrückstandsfreier Beschichtungen von Vorteil, da eine zusätzliche Trocknung der Schicht entfällt. Weiterhin ist  $\text{CO}_2$  nicht brennbar oder explosiv, es ist sehr preiswert, und es besteht die Möglichkeit, die Lösungseigenschaften durch das Verwenden von überkritischen Fluidmischungen gezielt zu ändern. Dies erhöht die Löslichkeit polarer Stoffe [94].

## 4.1 Überkritische Fluide

Das in Abbildung 15 dargestellte Zustandsdiagramm des reinen Stoffes Wasser zeigt, dass es neben den drei Zuständen fest, flüssig, gasförmig noch einen vierten, den so genannten überkritischen Zustand gibt. Man gelangt in den überkritischen Bereich eines Stoffes, indem man sowohl die kritische Temperatur ( $T_C$ ), als auch den kritischen Druck ( $p_C$ ) überschreitet. Der durch diese beiden Werte ausgezeichnete Punkt wird kritischer Punkt (CP) genannt und beendet die Dampfdruckkurve. Eine Kurve oder Gerade in einem Phasendiagramm stellt alle Wertepaare dar, für die ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen besteht. Ein besonderer Punkt ist der Tripelpunkt. An diesem Punkt stehen sogar drei Phasen miteinander im Gleichgewicht. Der bekannteste Tripelpunkt mit  $0^\circ\text{C}$  oder  $273,16\text{ K}$  ist der des Wassers.

Neben den kritischen Daten  $T_C$ ,  $p_C$  und  $\rho_C$  ist eine weitere wichtige Information zur Beurteilung eines Stoffes als mögliches überkritisches Lösemittel die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte  $\rho$  im überkritischen Zustandsbereich [95]. Stoffe, die auf Druck- und Temperaturwerte knapp über dem kritischen Punkt gebracht werden, haben Dichten ähnlich

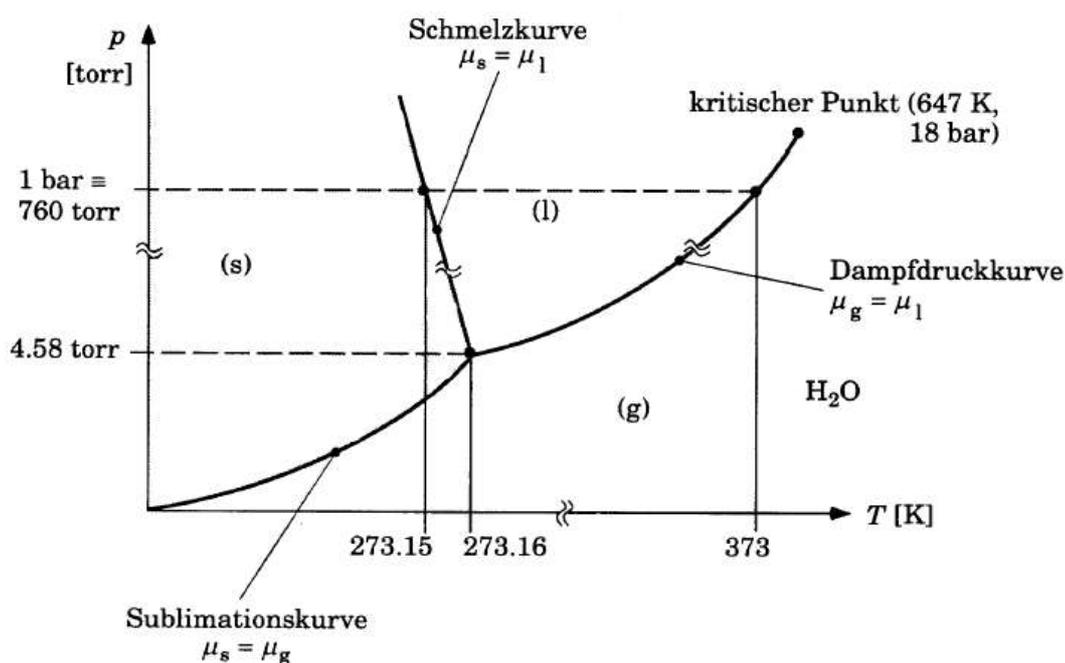


Abbildung 15: Phasendiagramm von Wasser

denen von Flüssigkeiten. Eine Zunahme der Dichte durch Erhöhen des Drucks findet nur noch in sehr kleinen Schritten statt. Ändert man stattdessen die Temperatur, so stellt man fest, dass sehr viel höhere Drücke benötigt werden, um vergleichbare Dichten wie bei niedrigen Temperaturen zu erreichen. Die größten Änderungen der Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur geschehen in der näheren Umgebung des kritischen Punktes.

Auf überkritische Bedingungen gebrachte Fluide<sup>1</sup> zeigen aufgrund ihrer flüssigkeitsähnlichen Dichten gute Lösungseigenschaften für schwerflüchtige organische Stoffe. Diese Tatsache kann man sich zunutze machen, um den Zerteilungsgrad solcher Stoffe extrem zu erhöhen. Der betreffende Stoff wird hierzu in einem überkritischen Lösemittel gelöst, welches anschließend über eine Düse sehr schnell entspannt wird. Die hierbei ablaufende Phasentrennung bewirkt ein schlagartiges Ausfallen des Feststoffes in sehr fein verteilter Form. Je nach Verfahrensbedingungen werden Partikelgrößen von  $< 500$  nm erreicht. Dieser Prozess wird *RESS-* (*Rapid Expansion from Supercritical Solutions*) Prozess genannt. Er wurde am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe entwickelt und ist in [96] detailliert beschrieben. Ein solcher Prozess sollte prinzipiell auch dazu geeignet sein, eine Oberfläche mit sehr fein verteilten Partikeln zu beschichten. Die Haftung der Partikeln wäre hierbei, aufgrund ihrer feinen Zerteilung, allein durch das Wirken von Van-der-Waals-Kräften zwischen der Oberfläche und den Partikeln zu erwarten [97]. Unter welchen Bedingungen für das Fluid ein solcher Beschichtungsvorgang möglichst effizient abläuft, war jedoch aufgrund eines Mangels an Literatur nicht vorherzusagen. Ebenso war eine Anlage zur Bestimmung der kritischen Parameter eines Fluid/Feststoffgemisches, wie sie in [98] benutzt wurde, nicht vorhanden. Es erfolgte deshalb eine Orientierung an den Prozessparametern des RESS-Verfahrens. Nach eingehendem Studium der Literatur [98] und [96] müssen Drücke von mindestens 20 MPa bei Temperaturen von maximal 350 K erreicht werden, um einen ausreichenden Zerteilungsgrad zu ermöglichen. Zur Erzeugung solcher Bedingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Anlage entworfen und aufgebaut, welche in Kapitel 5.6 näher beschrieben wird.

---

<sup>1</sup> Gase in einem solchen Zustand werden auch Fluide genannt. Fluid ist ein Synonym für den flüssigen Zustand

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Die Multi-Komponenten-Gasmischanlage

Damit man sensoraktive Substanzen genau charakterisieren kann, ist es unabdingbar, ihr Verhalten auf definierte Konzentrationen einer Reihe verschiedener Analyten zu testen. Ein solches Verfahren nennt man auch Screening<sup>1</sup>. Für ein solches Screening muss ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit bezüglich aller Prozessparameter, z.B. Temperatur, Fluss oder Messkammervolumen, gesichert sein. Weiterhin soll die Apparatur es gestatten, sowohl Reinsubstanzen, als auch Gasgemische als Testsubstanzen einzusetzen. Diese Voraussetzungen wurden mit der Multi-Komponenten Gasmischanlage (MKG) realisiert (s. **Abbildung 16**).

Die MKG besteht aus drei Untereinheiten:

#### 1. Die Gasmischeinheit

Die Gasmischeinheit besteht aus Glasflaschen, so genannten Bubblerflaschen<sup>2</sup>, welche den zu messenden Analyten aufnehmen. Ein Stickstoffträgersgasstrom<sup>3</sup> wird hierzu von unten durch die Flüssigkeit oder den Feststoff und anschließend durch einen Schlangenkühler geleitet. Der Kühler dient der Temperierung des Gasstroms auf 20°C, wodurch der Tau- bzw. Sublimationspunkt der mitgeführten Substanz unterschritten wird. Somit herrscht Sättigung bezüglich des Analyten, wodurch eine definierte



Abbildung 16: Foto der Multi-Komponenten Gasmischanlage; linke Hälfte: 6 Messkammern für je 12 QMBs mit Temperaturregeleinheit; rechte Hälfte: Bubblerflaschen mit Schlangenkühlern (links) und Massedurchflussregler (rechts unten)

1 to screen = engl. aussieben, rastern, überprüfen

2 to bubble = engl. blubbern, durchblubbern

3 Firma Praxair, Hattingen, Reinheit 5.0 (99,9990%)

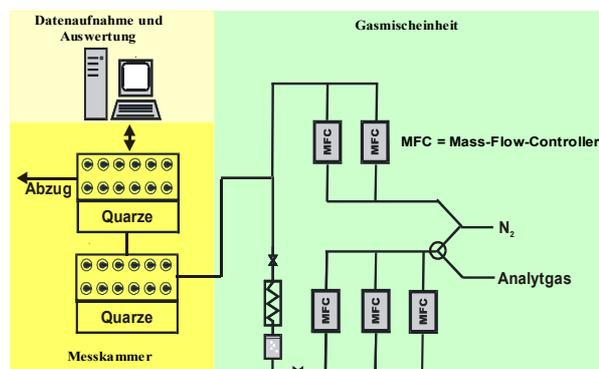
Konzentration eingestellt ist. Sie kann über ein semi-empirisches Verfahren berechnet werden [99]. Alternativ kann die Zumischung eines bereits fertig gemischten Prüfgases<sup>1</sup> über eine Zusatzleitung erfolgen, wobei eine leere Bubblerflasche benutzt wird. Über Magnetventile können die Bubbler einzeln zu oder abgeschaltet werden, Massedurchflussregler (MFCs<sup>2</sup>) ermöglichen eine genaue Regelung sowohl des Träger-, als auch des Mischgasstromes. Letzterer kann zum Verdünnen des Analytgasstromes zur Erzeugung niedrigerer Konzentrationen als der Sättigungskonzentration herangezogen werden.

## 2. Die Messkammer

Der in der Gasmischeinheit erzeugte Analytgasstrom wird über beheizte Edelstahlröhren in die Messkammer geleitet. Diese besteht aus einem 19" Rack, in welchem die eigentliche Messzelle, die Elektronik zum Auslesen der QMBs und die Temperaturregeleinheit steckt. Die Messzelle ist aus Edelstahl gefertigt und hält je 12 Schwingquarze, welche durch einen ASIC-Oszillator angeregt und mittels zweier Frequenzzähler der Firma HKR-Sensorsysteme GmbH München ausgelesen werden. Das Volumen der Zelle beträgt ca. 74 ml. Temperiert wird sie mit einem selbstoptimierenden PID-Thermoelement der Firma RS-Components. Zu einer Messanlage gehören je zwei solcher Messkammern.

## 3. Die Datenaufnahme

Sie besteht aus einem üblichen Personalcomputer (PC), der die von den Messkammern erzeugten Daten über eine RS-232-Schnittstelle alle 10 Sekunden entgegen nimmt und speichert. Die Steuerung der Magnetventile erfolgt über eine Relaiskarte der Firma National Instruments, die der MFCs über einen Schnittstellenkonverter RS-232/RS-485 der Firma Phönix. Alle Steuerungen werden von einem in LabVIEW<sup>®</sup> geschriebenen Programm übernommen, welches ebenfalls das Speichern der Daten bewerkstelligt.



Schema 11: Aufbau der Multi-Komponenten Gasmischanlage; die Untereinheiten sind farblich abgehoben

1 Ethen in Stickstoff: Lieferant Firma Air Products, Hattingen, 1000 ppm Ethen ( $\pm 20$  ppm) in Stickstoff

2 MFC = engl. Mass Flow Controller

## 5.2 Systematisches Screening

Ein systematisches Screening ermöglicht die Charakterisierung der Wirtsubstanzen bezüglich ihrer sensorischen Selektivität und Sensitivität gegenüber ausgesuchten Analyten. Die Auswahl der Analyten erfolgt derart, dass mindestens ein Vertreter pro Stoffklasse (Aromaten, Ketone, Amine, Aldehyde, etc.) ausgewählt wird. Es erfolgt eine Einteilung der Screeningsubstanzen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umfasst 19 Analyten, die alle bei einer Konzentration von 1000 ppm (= 0,1%) gemessen werden, die zweite Gruppe umfasst 7 Analyten und kann, bedingt durch den niedrigen Dampfdruck dieser Analyten, nur bei 250 ppm gemessen werden. **Tabelle 2** und **Tabelle 3** geben eine Übersicht über die Substanzen und die gemessenen Konzentrationen.

<i>Substanz</i>	<i>Konzentration [ppm]</i>	<i>Substanz</i>	<i>Konzentration [ppm]</i>
Aceton	1000	Ethylmethylketon	1000
Acetonitril	1000	Fluorbenzen	1000
Benzen	1000	i-Butanol	1000
Chloroform	1000	i-Propylmethylketon	1000
Cyclohexan	1000	Methanol	1000
Cyclohexanon	1000	n-Hexan	1000
Dichlormethan	1000	Nitromethan	1000
Diethylamin	1000	Toluen	1000
Diethylketon	1000	1,1,1-Trifluortoluen	1000
Essigester	1000		1000

Tabelle 2: Analyten des Screenings mit  $c = 1000$  ppm

<i>Substanz</i>	<i>Konzentration [ppm]</i>
Acetophenon	250
Anilin	250
Benzaldehyd	250
Benzonitril	250
Nitrobenzen	250
NMP	250
o-Tolunitril	250

Tabelle 3: Analyten des Screenings mit  $c = 250$  ppm

Die Beaufschlagungsphasen der Analyten werden so bemessen, dass die beobachtete Sensorantwort sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ebenso wird die für die Desorptionsphase anberaumte Zeit so gewählt, dass eine völlige Desorption erfolgen kann.

### 5.3 Auswertung der Messdaten

Die Auswertung der als ASCII-Daten gespeicherten Messwerte erfolgt mit dem Programm Microcal Origin v7.0552, welches die Daten grafisch wiedergibt. Aus diesen Grafen kann der erfolgte Frequenzhub abgelesen werden. Die so erhaltenen Daten sind Rohdaten, die nicht direkt untereinander verglichen werden dürfen. Dies folgt daraus, dass bedingt durch die verschiedenen Molekulargewichte, die molaren Verhältnisse von einem Wirt-Gast-Paar zum anderen teilweise sehr unterschiedlich sind. Hierdurch werden die Ergebnisse verzerrt, und es kommt zu falschen Schlussfolgerungen. Daher erfolgt eine Normierung bezüglich der eingesetzten Molmenge sowohl des Wirtes als auch des Gastes. Beide Molzahlen sind über die von ihnen separat erzeugten Frequenzerniedrigungen in Verbindung mit ihrem Molekulargewicht zugänglich. Anschließend wird die Analytmolzahl zur Wirtmolzahl ins Verhältnis gesetzt. Die so erhaltene Zahl ist einheitenlos, soll hier jedoch, aufgrund ihrer Herkunft, als der auf beide Substanzen normierte Hub (NH) bezeichnet werden. Auf dieser Basis kann ein Vergleich aller Wirte und Analyten ohne Einschränkung erfolgen, der qualitative und quantitative Aussagen über die Selektivität und Sensitivität der Wirtsubstanzen ermöglicht. Dieses Verfahren führt dazu, dass manche Wirtsubstanzen, die in Verbindung mit einem Analyten einen großen Frequenzhub erzeugen und so sehr sensitiv erscheinen, nach erfolgter Normierung nur noch mäßig oder gar sehr schlecht im Vergleich zu anderen abschneiden. Man muss jedoch stets im Hinterkopf behalten, was das Ziel sein soll. Ist es das Ziel, lediglich den Sensor mit der größtmöglichen Sensorantwort für einen bestimmten Analyten zu finden, so braucht eine Normierung nicht vorgenommen zu werden. Es interessiert lediglich welche aufgetragene Schicht mit 10 kHz Masseäquivalent den größten Frequenzhub liefert. Für Aussagen im wissenschaftlichen Sinne ist eine Normierung unumgänglich.

## 5.4 Metallo-Supramolekulare Substanzen

Die in dieser Arbeit verwendeten Makrozyklen vom Typ Metallo-Quadrat oder Metallo-Dreieck wurden ausnahmslos im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. C. A. Schalley synthetisiert und charakterisiert. Die Synthese orientierte sich dabei an den Syntheserouten von *Fujita et al.* [67] und *Stang et al.* [68] und ist in **Schema 5, Kapitel 3.2.2** dargestellt. Zu Vergleichszwecken werden zwei weitere Verbindungsklassen als Beschichtungssubstanzen eingesetzt. Es handelt sich um die "Ecken" der Quadrate mit dppp-Ligand<sup>1</sup> und die Kalium-Tetrachlorosalze der zweiwertigen Metallionen. Diese wurden bei der Firma Sigma-Aldrich, Taufkirchen, ( $K_2[Pt(Cl)_4]$ ) bzw. bei der Firma Chempur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH, Karlsruhe, ( $K_2[Pd(Cl)_4]$ ) mit einem Reinheitsgrad von 99,9% gekauft und ohne eine zusätzliche Aufreinigung eingesetzt. **Abbildung 17** gibt eine Übersicht über alle verwendeten Substanzen. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dies die Ausgangssubstanzen für das Elektrospray-Beschichtungsverfahren sind. Bezüglich den nach der Beschichtung auf dem Quarz vorhandenen Substanzen und Substanzgemischen gilt das in **Kapitel 3.2.2** Gesagte.

---

<sup>1</sup> Diese wurden ebenfalls im Arbeitskreis von Priv.-Doz. Dr. C. A. Schalley synthetisiert.

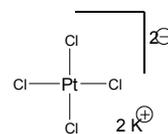
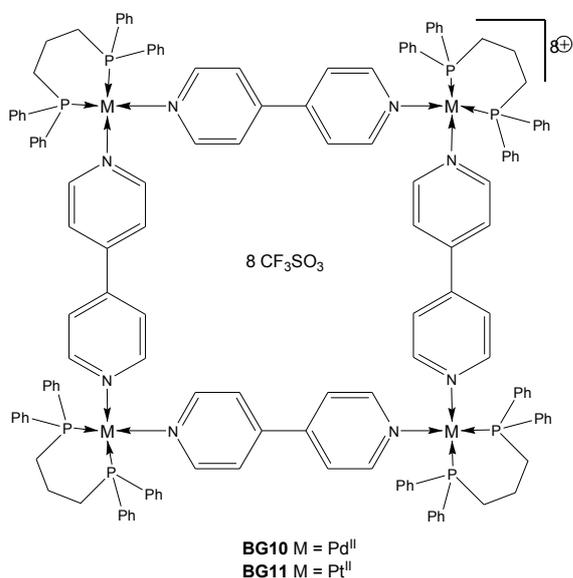
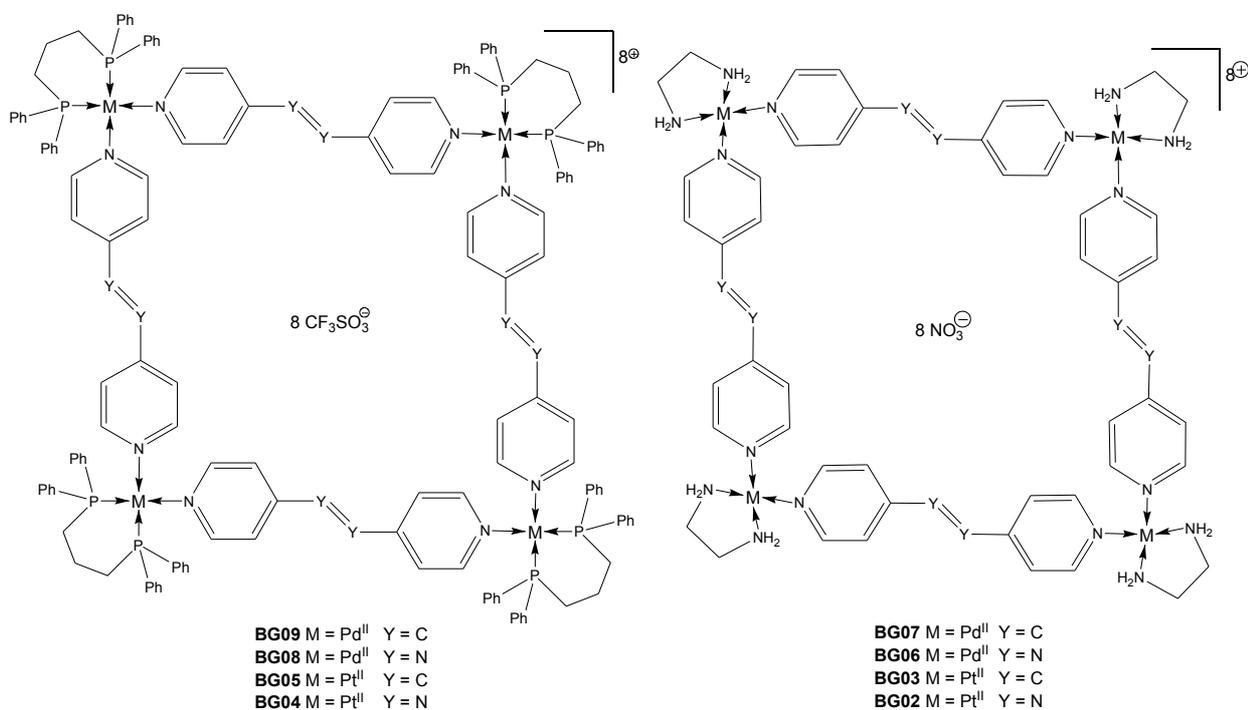


Abbildung 17: Alle in dieser Arbeit verwendeten sensoraktiven Substanzen

(Anmerkung: Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser Abbildung nur die quadratischen Formen der Metallkomplexe dargestellt. Zu den Gleichgewichten in Lösung s. Kapitel 3.2.2)

## 5.5 Beschichtung der Sensoren

Alle in **Abbildung 17** aufgeführten Substanzen werden in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und mit einem identischen Masseäquivalent von 10 kHz mit dem Elektrospray-Verfahren auf je drei QMBs aufgebracht. Nach [24] entspricht eine solche Frequenzänderung einer Schichtdicke von ca. 500 nm. Dies gilt, unter der Voraussetzung, dass die Schicht rigide<sup>1</sup> ist, für alle verwendeten Substanzen. Somit sind identische Schichtdicken für alle Beschichtungen gewährleistet. Die Bedingungen des Beschichtungsvorganges werden mit einem Testquarz optimiert, der anschließend gegen einen neuen sauberen Quarz ausgetauscht wird. Die so optimierten Bedingungen werden für jeden Sprayvorgang reproduziert (s. **Kapitel 3.1.5.1.4**), sodass alle Beschichtungen unter gleichen Bedingungen erfolgen. Substanz **BG03** war in keinem Lösemittel löslich und findet deshalb keine Verwendung. Um einen Eindruck von der Größenordnung der so aufgetragenen Stoffmengen zu bekommen, zeigt **Tabelle 4** die aufgetragenen Molmengen der Wirtsubstanzen.

<i>Wirtsubstanz</i>	<i>Molmasse [g/mol]</i>	<i>Stoffmenge für 10 kHz Schicht [nmol]</i>
BG02	2253,55	2,48
BG04	4359,44	1,28
BG05	4351,53	1,28
BG06	1898,91	2,94
BG07	1891,01	2,95
BG08	4004,81	1,39
BG09	3996,90	1,39
BG10	3892,74	1,43
BG11	4247,37	1,31
BG12	975,20	5,72
BG13	1063,86	5,24
BG14	415,09	13,44
BG15	326,43	17,09

*Tabelle 4: Molekulargewichte und für die auf die QMB-Sensoren aufgetragenen Schichten berechnete Stoffmengen der Wirtsubstanzen*

<sup>1</sup> Zu den Voraussetzungen für die Erfüllung dieses Kriteriums siehe ebenfalls [24].

## 5.6 Oberflächenbeschichtung mit CO<sub>2</sub>[sc]

Zur Erzeugung der benötigten hohen Drücke von CO<sub>2</sub> wurde in der feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Bonn ein Autoklav aus VA-Stahl gefertigt<sup>1</sup>. Er wird mit einer PTFE-Dichtung<sup>2</sup> verschlossen und hält Drücken bis ca. 40 MPa bei



Abbildung 18: Transparente technische Zeichnung des angefertigten Autoklaven.

Temperaturen bis 100°C problemlos stand. In seinem Inneren befindet sich ein Behälter aus Edelstahl (in der Zeichnung gelb eingefärbt). Zwecks Abführung des von oben eingefüllten CO<sub>2</sub> durch ein Ventil am Boden des Autoklaven hat dieses ein Loch in der Mitte. In diesem Behälter kann die Beschichtungssubstanz außerhalb des Autoklaven abgewogen und anschließend ohne Verlust wieder in den Autoklaven überführt werden. Ebenfalls wird durch diese Anordnung ein Verstopfen der unteren Düse durch die Beschichtungssubstanz wirkungsvoll verhindert. Nach Verschließen der

Sprayapparatur wird diese mit CO<sub>2</sub> aus einer Druckgasflasche (Firma Praxair, Hattingen; Reinheit 99,2%) solange befüllt, bis der Druck identisch mit dem der Druckgasflasche ist (i. e. 56,4 MPa). Gleichzeitig wird ein weiterer Teil der Spryanlage mit CO<sub>2</sub> gefüllt: Eine Hochdruckpumpe vom Typ Model 100DM Syringe Pump der Firma Isco mit einem Series D Pump Controller. Sie ist dem Eingang des Druckzylinders vorgeschaltet und ermöglicht eine weitere Komprimierung des CO<sub>2</sub> auf den benötigten Druck. Sie wird im so genannten *constant pressure mode* betrieben, was bedeutet, dass sie bei einem Abfallen des Drucks im Zylinder der Sprayapparatur sofort solange CO<sub>2</sub> nachliefert, bis der eingestellte Druck wieder erreicht ist. Auf diese Art wird ein Sprayvorgang bei gleich bleibendem Druck und gleich bleibender Qualität gewährleistet. Wenn der CO<sub>2</sub>-Vorrat der Pumpe (110 ml) aufgebraucht ist, muss der Sprayvorgang unterbrochen und die Pumpe neu befüllt werden. Auf diese Art und Weise werden Beschichtungszeiten von maximal 12 Minuten bei einem Druck von 30 MPa erreicht. Um ein Zurückschlagen des mit der Beschichtungssubstanz angereicherten überkritischen CO<sub>2</sub> zu verhindern, ist am oberen Einlass des Autoklaven ein Rückschlagventil Serie CA (6 mm) der Firma Swagelok, Bornheim, angebracht. Als Substrat für die Schichten dienen Glasobjektträger, wie sie für die Lichtmikroskopie üblich sind. Sie verbinden eine ausreichend große Fläche und

<sup>1</sup> Technische Zeichnung mit den genauen Maßen s. Anhang

<sup>2</sup> PTFE = Polytetrafluorethylen = Teflon®

mechanische Stabilität mit optimaler Durchsichtigkeit, welche für die anschließenden lichtmikroskopischen Untersuchungen benötigt wird. Die aufgetragenen Schichtdicken wurden auf diesem Hintergrund ebenfalls sehr dünn gehalten. Als Beschichtungssubstanz wird C-Methylcalix[4]resorcinaren der Firma Fluka, Taufkirchen, mit einer Reinheit von >97% eingesetzt, welches seine Verträglichkeit mit dem Elektrospray-Verfahren bereits hinreichend unter Beweis gestellt hat. Dadurch wird ein nachträglicher Vergleich der beiden Verfahren vereinfacht. Um einen zügigen Beschichtungsvorgang zu ermöglichen, wird 1g der Testsubstanz eingewogen<sup>1</sup>. Durch vorsichtiges Öffnen des unteren Ventils wird der Beschichtungsvorgang gestartet. Als Düse, an welcher die Druckentspannung erfolgt, dient der konusförmige Ausgang des eingesetzten Nadelventils vom Typ 2A-V4LN-SS der Firma Parker, Herzogenrath. Die so erzeugten Schichten werden mit einem Lichtmikroskop Typ Optiphot-Pol der Firma Nikon bei 50 bis 400facher Vergrößerung begutachtet und mit einer CCD-Kamera (Panasonic F10 CCD) digital fotografiert. In Anlehnung an den *RESS*-Prozess soll das Verfahren *SCUSS*-Verfahren genannt werden. *SCUSS* steht hierbei für *Surface Coating Using Supercritical Solutions*.

---

<sup>1</sup> Zum Vergleich: Das Elektrospray-Verfahren arbeitet mit Substanzmengen im Milligrammbereich.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

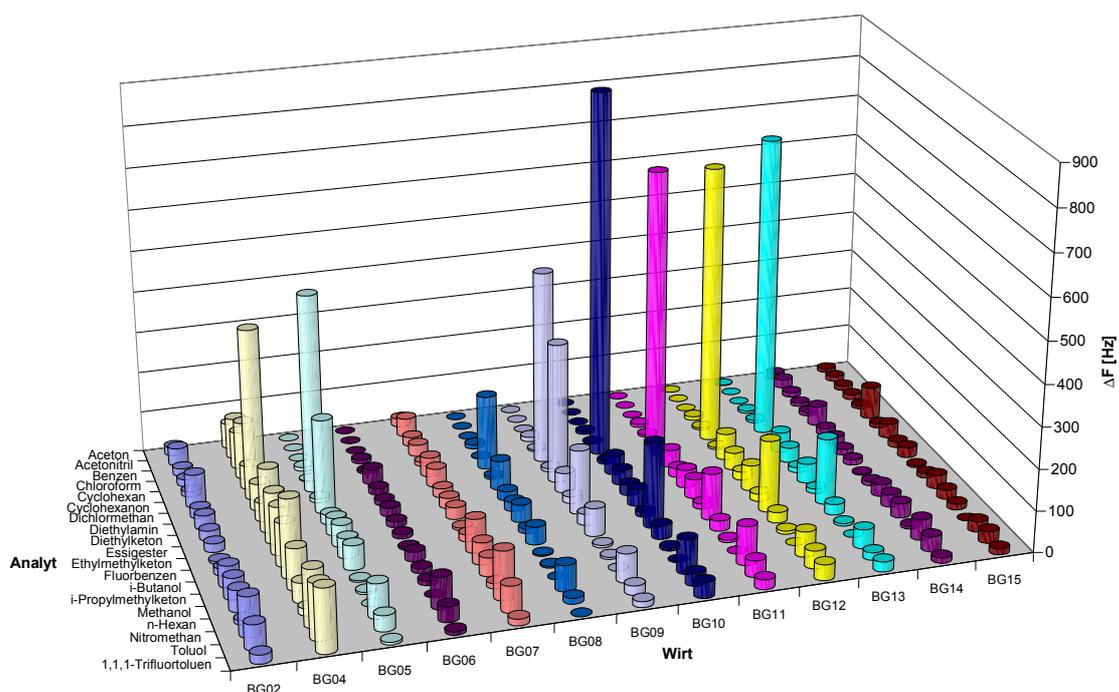
### 6.1 Ergebnisse des Screenings

Die Darstellung der gemessenen Frequenzverschiebungen erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit in Form von Balkendiagrammen. Nach einer vollständigen Übersicht erfolgt die systematische Analyse mit Bezug auf einzelne molekulare Merkmale wie z. B. funktionelle Gruppen, Liganden, Metallzentren etc.

#### 6.1.1 Übersicht Analyten Gruppe 1

In **Grafik 1** sind die mit allen verwendeten Wirtsubstanzen erzielten Ergebnisse bezüglich der angegebenen Analyten bei einer Konzentrationen von 1000 ppm zu sehen.

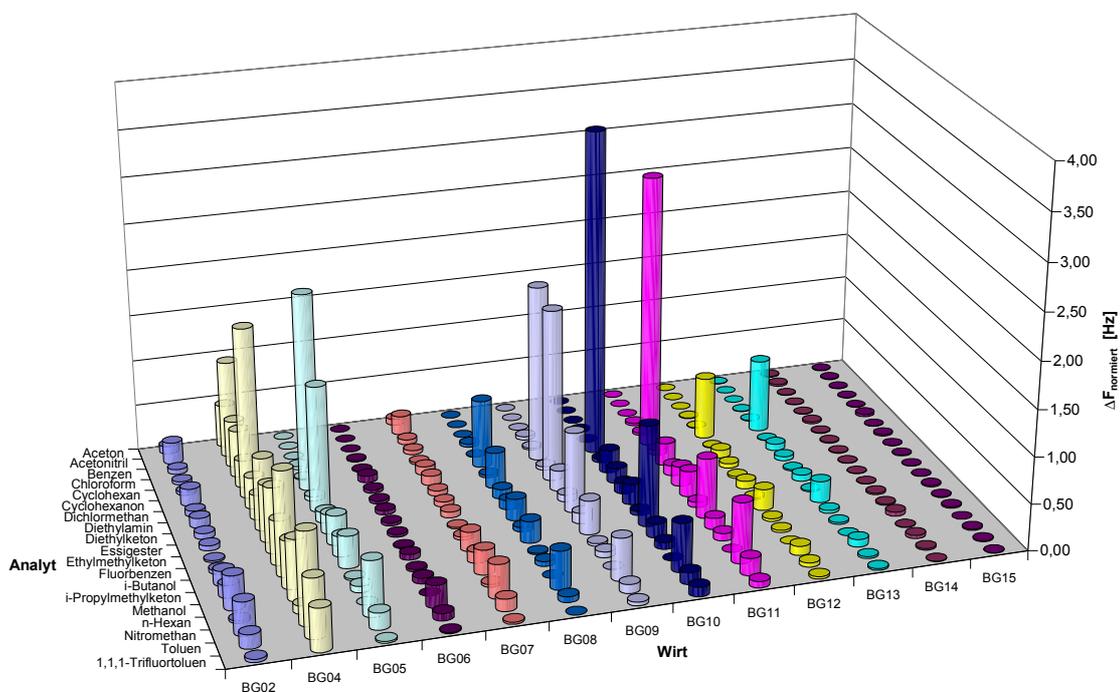
Es fällt sofort auf, dass die Substanzen **BG02**, **BG06**, **BG07**, **BG08**, **BG14** und **BG15** auf keinen der angebotenen Analyten eine nennenswerte Sensorantwort liefern. Die Substanzen **BG04**, **BG05** und **BG09-BG13** zeigen ausgeprägte (Diethylamin, i-Butanol) bis sehr ausgeprägte (Cyclohexanon) Sensorantworten. Insgesamt ergibt sich das Bild einer hohen Selektivität besonders gegenüber dem Analyten Cyclohexanon, der bei 1000 ppm Konzentration mit bis zu 885 Hz Hub (**BG10**) detektiert wird. Betrachtet man nun das molare Verhältnis von Analyt- zu



Grafik 1: Relative Frequenzverschiebungen (Hübe) aller verwendeten sensoraktiven Substanzen gegenüber allen Analyten bei 1000 ppm

Wirtmolekülen (= normierter Hub = NH) (s. **Grafik 2**), so ändert sich dieses Bild für zwei Wirtsubstanzen entscheidend.

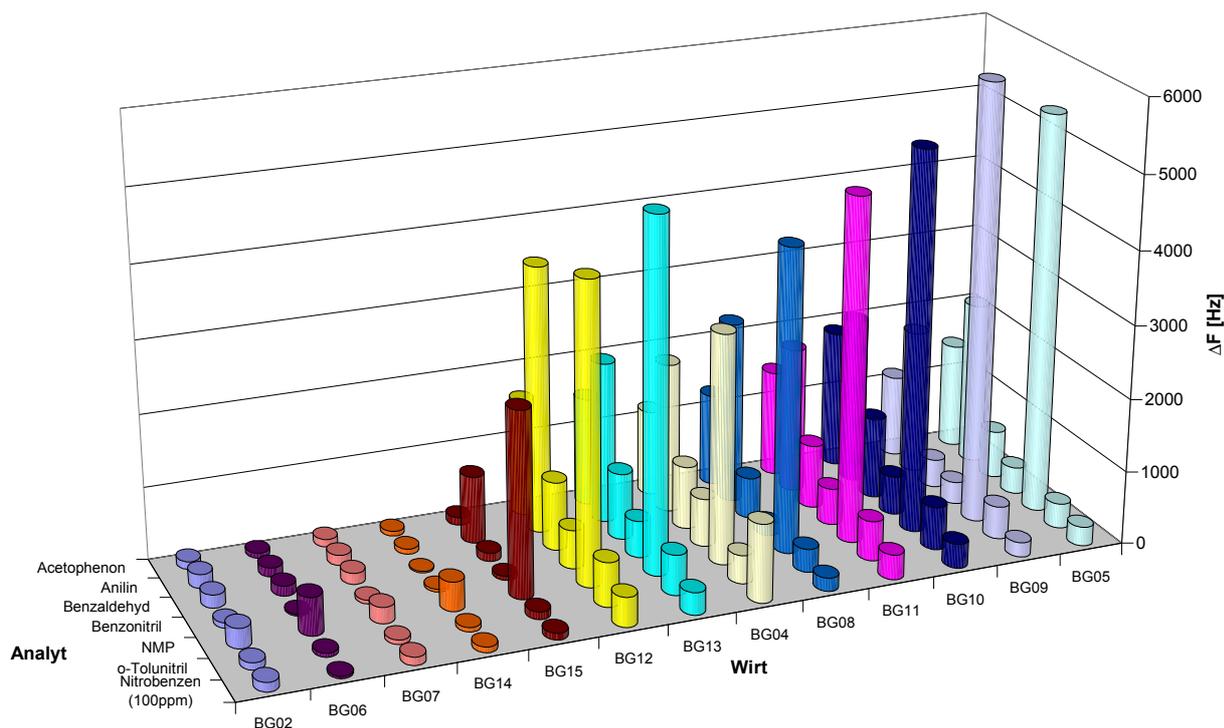
**BG12** und **BG13** zeigen ein deutlich schlechteres Analyt/Wirt-Verhältnis als **BG10** und **BG11**. Für den relativen Hub war dies nicht der Fall. Dort zeigen sie im Vergleich zu **BG10** und **BG11** ein fast identisches Ergebnis. Die Ursache hierfür ist das kleinere Molekulargewicht der beiden "Ecken". Hierdurch wird für ein Masseäquivalent von 10 kHz eine fünfmal größere Molmenge an Wirtsubstanz aufgetragen (s. **Tabelle 4**). Dadurch wird das molare Verhältnis von Analyt zu Wirt klein. Dieser Effekt gilt auch für die Substanzen **BG14** und **BG15**, da sie ein noch kleineres Molekulargewicht als die "Ecken" aufweisen. Da sie jedoch schon kleine relative Hübe zeigen, fällt eine weitere Verschlechterung bei Betrachtung des normierten Hubes nicht weiter ins Gewicht. Sie sind für die ausgewählten Analyten sehr unempfindlich.



*Grafik 2: Normierte Hübe aller verwendeten sensoraktiven Substanzen gegenüber allen Analyten bei 1000 ppm*

## 6.1.2 Übersicht Analyten Gruppe 2

In Grafik 3 sind die mit allen verwendeten Wirtsubstanzen erzielten Ergebnisse bezüglich der Analyten mit einer Konzentrationen von 250 ppm zu sehen. Es fällt sofort auf, dass die größten relativen Hübe mit bis zu 6000 Hertz mehr als sechsmal so intensiv ausfallen, wie die größten relativen Hübe der besten Analyten bei 1000 ppm. Analog zu den Ergebnissen bei 1000 ppm Konzentration zeigen die Substanzen **BG02**, **BG06**, **BG07**, **BG14** und **BG15** auf keinen der angebotenen Analyten eine nennenswerte Sensorantwort. Im Gegensatz hierzu steht **BG08**, die

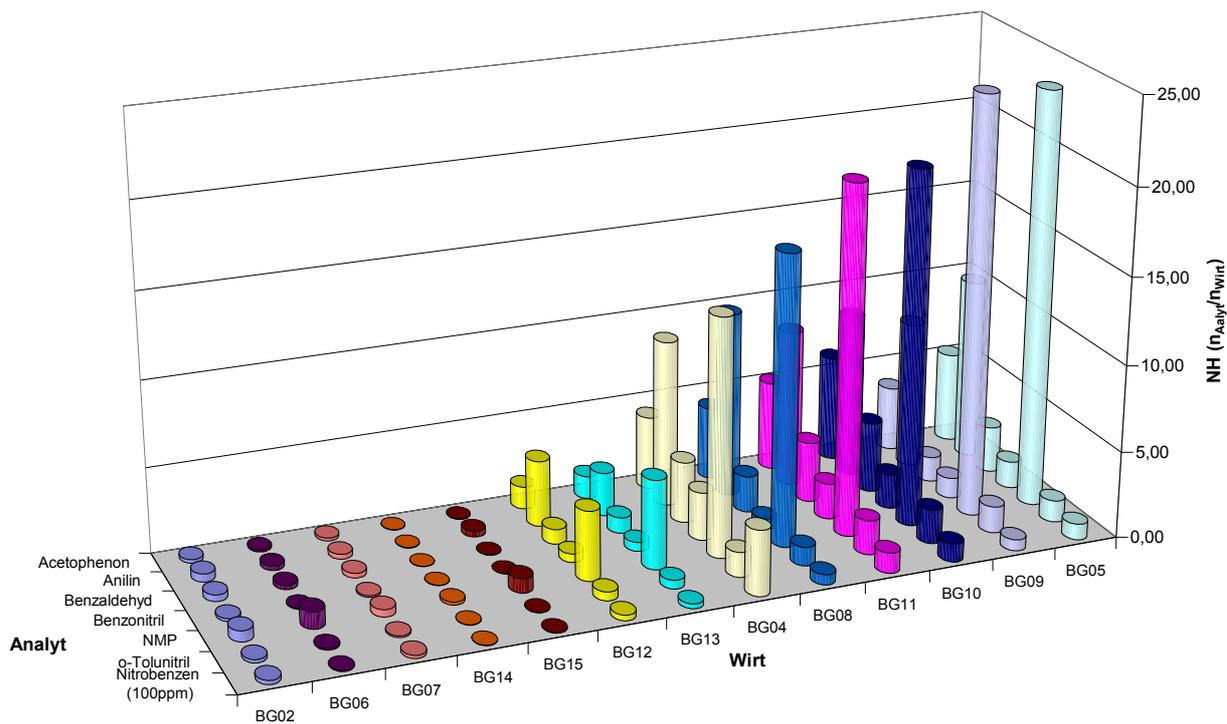


Grafik 3: Relative Frequenzverschiebungen (Hübe) aller verwendeten sensoraktiven Substanzen gegenüber allen Analyten bei 250 ppm

gute bis sehr gute Ergebnisse für Acetophenon (2500 Hz) und NMP (4150 Hz) bei einer Konzentration von 250 ppm liefert.

Die Grafik für die normierten Hübe enthüllt wiederum das molmäßig schlechtere Abschneiden von **BG12** und **BG13**. Pro Wirtmolekül werden hier z. B. nur 4 bzw. 5 Moleküle NMP detektiert, während es für **BG09** und **BG05** 24 sind. Derart hohe normierte Hübe werden ebenfalls für die Analyten Anilin und Acetophenon beobachtet. Aus diesem hohen Analyt/Wirt-Verhältnis folgt eine weitere wichtige Erkenntnis: Es kann ausgeschlossen werden, dass die sensorische Aktivität dieser Makrozyklen nur auf der Anwesenheit der Metallzentren beruht. Für diesen Fall sollte ein höherer normierter Hub als 8 nicht eintreten, da dann alle möglichen Adsorptionsplätze (alle vier Ecken des Quadrates) belegt wären<sup>1</sup>. Welchen Einfluss die einzelnen Strukturmerkmale der Wirtmoleküle auf die Sensorantwort haben, soll in den folgenden Kapiteln näher untersucht werden.

<sup>1</sup> Bei einer oktaedrischen Koordination der Übergangsmetallionen wären je Ion zwei Adsorptionsplätze frei. Bei maximal vier Übergangsmetallionen pro Zyklus ergeben sich für jeden dieser acht Adsorptionsplätze. Eine solche Koordination unter Beibehaltung der Oxidationszahl +2 wäre über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Übergangsmetallion und einem polaren Analyten (permanenter Dipol) zu realisieren.



Grafik 4: Normierte Hübe aller verwendeten sensoraktiven Substanzen gegenüber allen Analyten bei 250 ppm

### 6.1.3 Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen

Eine systematische Untersuchung von Struktur-Wechselwirkungs-Beziehungen kann nur dann

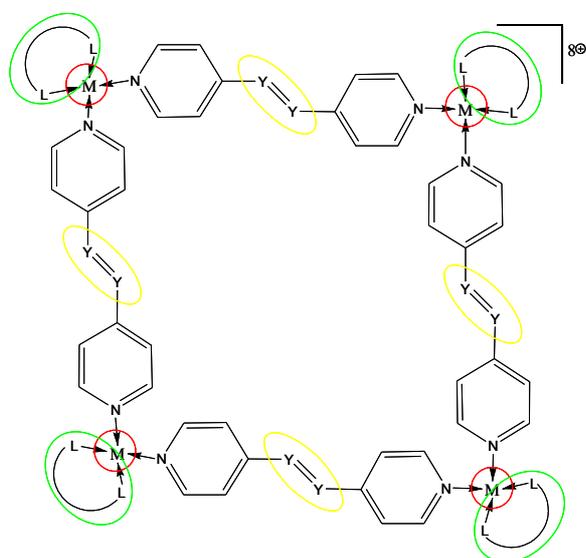


Abbildung 19: Allgemeine Darstellung der Wirtmoleküle BG02-BG11; farbig abgehoben sind die gruppenbildenden Strukturmerkmale

erfolgen, wenn immer nur ein struktureller Parameter der miteinander verglichenen Wirtsubstanzen verändert wird. Daher erfolgt eine Einteilung der Wirte in Gruppen nach strukturellen Merkmalen. In der folgende Abbildung sind die für die Einteilung relevanten Teilstrukturen farbig eingekreist. Jede Farbe steht für eine Gruppe von Wirtmolekülen, die sich nur in der hervorgehobene Funktionalität unterscheiden. Im Folgenden werden nur die Darstellungen für die normierten Hübe verwendet, die absoluten Hübe finden sich im Anhang.

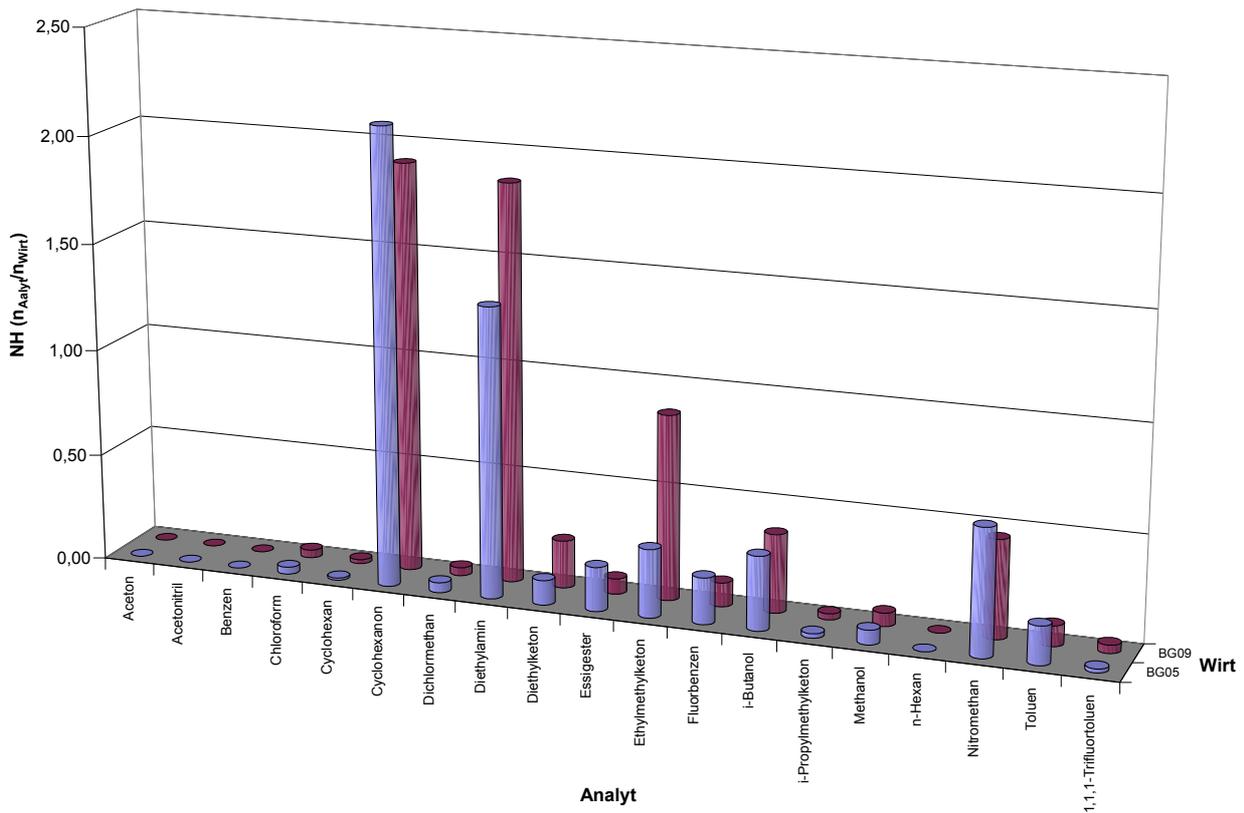
#### 6.1.3.1 Pd vs. Pt

Zuerst soll der Einfluss des Übergangsmetallkations auf die Sensorantwort untersucht werden. Vergleichbar sind dabei die folgenden Wirtsubstanzen: **BG05** und **BG09**; **BG10** und **BG11**; **BG12** und **BG13**; **BG14** und **BG15**.

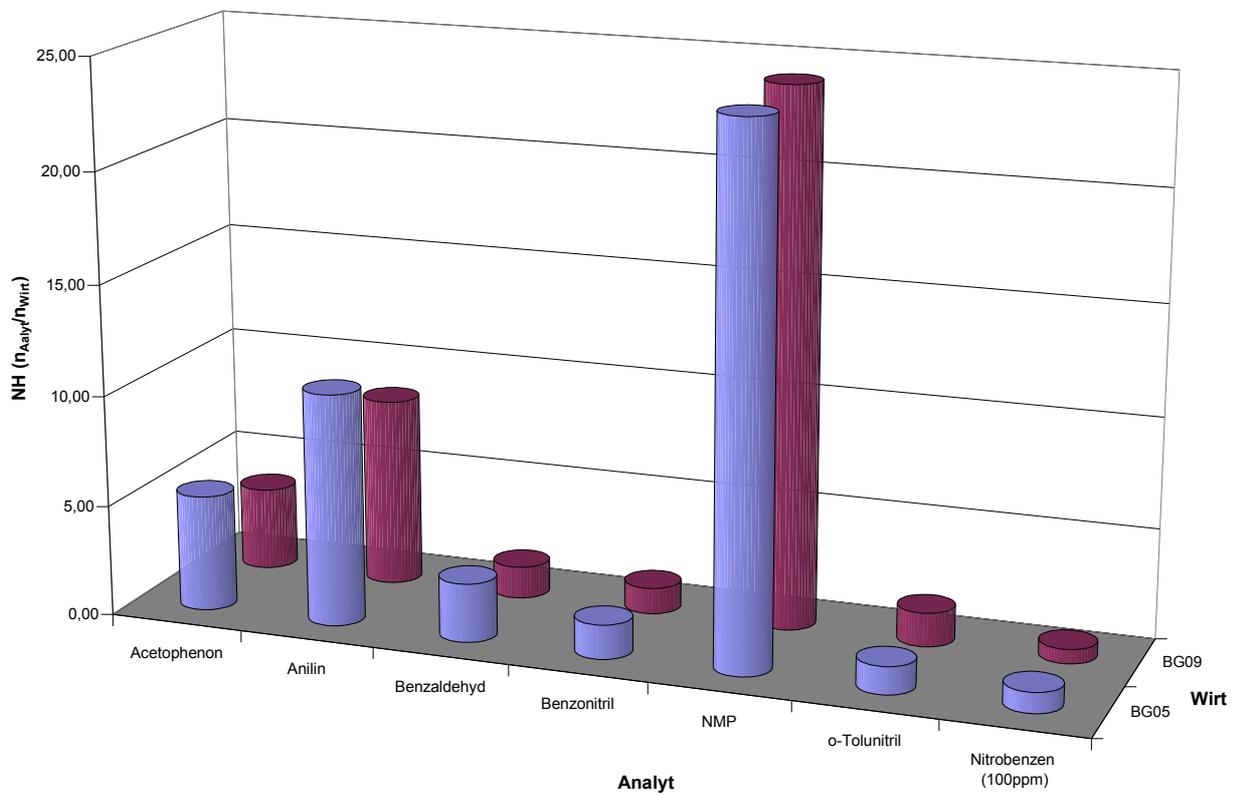
#### **BG05** vs. **BG09**

Wie in **Grafik 5** und **Grafik 6** gut zu erkennen ist, verhalten sich die beiden Substanzen sehr ähnlich. Sie folgen somit den Erwartungen, die man aufgrund der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens der beiden Übergangsmetalle sowohl in Lösung als auch in Festkörpern hat. Die höchsten Selektivitäten werden in dieser Reihenfolge für die folgenden Analyten erreicht: Cyclohexanon, Diethylamin, Nitromethan und *i*-Butanol. Alle diese Substanzen sind polar wechselwirken daher mit dem positiv geladenen Übergangsmetalle. Diese Voraussetzungen werden jedoch auch von anderen Analyten erfüllt, die nur sehr schlecht oder gar nicht detektiert werden. Ob ein Analyt detektiert wird oder nicht, hängt also nicht von einzelnen funktionellen Gruppen ab, sondern ist vielmehr ein Zusammenspiel von Funktion und Größe des Moleküls. Besonders deutlich wird dies, wenn man die ausgesprochen gute Nachweisbarkeit von Cyclohexanon gegenüber Aceton und Cyclohexan betrachtet. Erst die Kombination der Keto-Funktionalität mit dem sechsgliedrigen Ring ermöglicht eine starke Wechselwirkung zwischen

Analyt und Wirt. Das gleiche Verhalten zeigt sich für die Analyten mit der Konzentration 250 ppm: Das mit Abstand beste Ergebnis wird hier von N-Methylpyrrolidon erreicht. Es weist offensichtlich die beste Kombination von Struktur und Funktionalität auf. Nichts desto trotz darf man nicht übersehen, dass selbst der zweit- und drittbeste Analyt, Anilin bzw. Acetophenon, immer noch ein zehn- bzw. fünfmal besseres Analyt/Wirt-Molverhältnis aufweist als Cyclohexanon. Dies zeigt deutlich, dass auch mit einem funktionalisierten Aromaten starke Wechselwirkungen zustande kommen. Das bessere Abschneiden des Anilins kann hierbei durch den elektronenreichen aromatischen Rest ( $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit den Phenylresten des dppp-Liganden), die Lewis-basischen Elektronenpaare des Stickstoffs ( $\sigma$ -Donor für Metallzentrum) oder beides kombiniert zustande kommen.



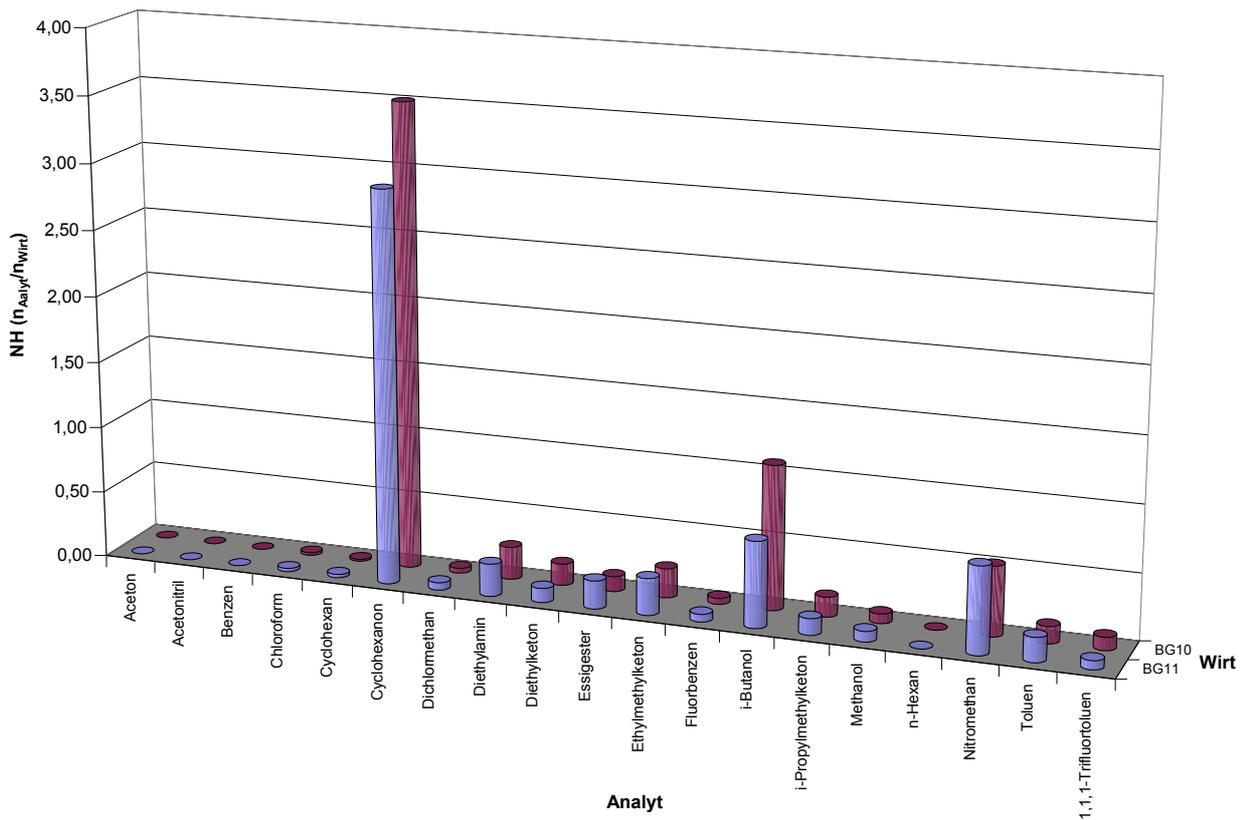
Grafik 5: BG05 vs. BG09 für Analyten bei 1000 ppm



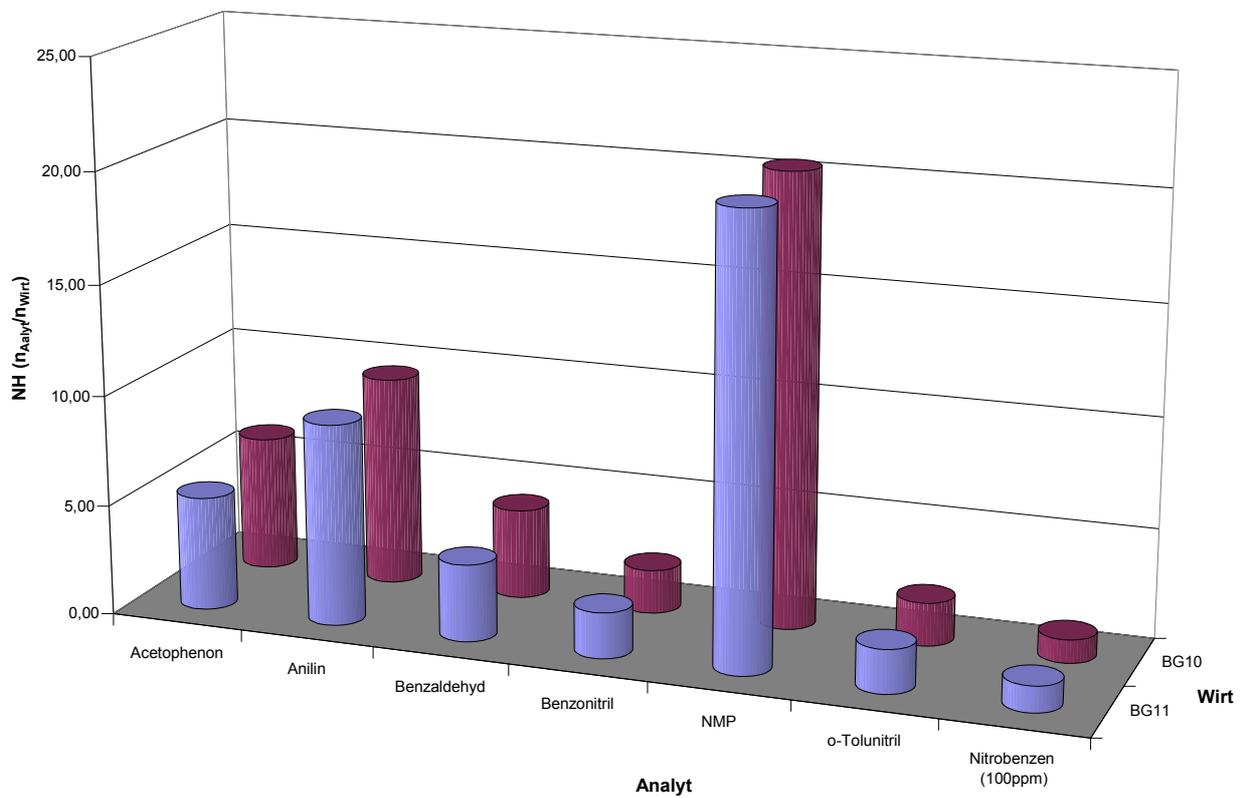
Grafik 6: BG05 vs. BG09 für Analyten bei 250 ppm

**BG10 vs. BG11**

Das sensorische Verhalten dieser beiden Quadrate ist fast identisch mit den beiden vorherigen. Einzig die ca. 5 mal schwächer Sensorantwort auf Diethylamin folgt nicht diesem Trend. Dies könnte ein guter Hinweis auf die Stabilität dieser Quadrate sein. Damit der Stickstoff des Amins als  $\sigma$ -Donor fungieren kann, muss entweder die Koordinationssphäre des Übergangsmetalls aufgeweitet oder eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden. Sowohl das Aufweiten einer Koordinationssphäre von quadratisch planar zu tetragonal pyramidal als auch das Schaffen einer freien Koordinationsstelle dürfte bei einem Quadrat mit labileren Bindungen leichter sein. Diese Tendenz wird ebenfalls dadurch unterstützt, dass die Pd-Quadrate oftmals einen etwas höheren normierten Hub zeigen, als die Pt-Quadrate. Letztere zeichnen sich durch stabilere Pt-N-Bindungen aus, was eine koordinative Aufweitung erschwert. Erstaunlich ist das deutlich höhere  $n_{\text{Analyt}}/n_{\text{Wirt}}$ -Verhältnis für Cyclohexanon im Vergleich zu **BG05** und **BG09**. Offensichtlich verbessert die Rigidität des Quadrates die Möglichkeit für eine Wechselwirkung zwischen diesem Analyten und der sensoraktiven Substanz. Hierbei könnten Stapel effekte, wie sie für Phthalocyanine gefunden wurden [100], eine Rolle spielen. Die Kanäle, die bei der Stapelung von Quadraten entstünden, könnten analog einem in [8] vorgeschlagenen Modell als Diffusionskanäle wirken, die es einem Analyten ermöglichen, zu einem spezifischen Platz in der Schicht zu gelangen. Nimmt die Ordnung der Schicht ab, weil ein Gemisch quadratischer und dreieckiger Formen vorliegt, so vermindert sich die Anzahl der Adsorptionsplätze. Ein solcher Effekt dürfte für einen sterisch anspruchsvollen Analyten wie Cyclohexanon recht drastisch ausfallen. Dies steht in guter Übereinkunft mit dem Beobachteten. Man erkennt ebenfalls, dass für die Wechselwirkung zwischen Cyclohexanon und diesen Wirten andere Ursachen zuständig sind als für Diethylamin. Für die Analyten bei 250 ppm ist ebenfalls eine große Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von **BG05** und **BG09** festzustellen. Lediglich die Sensitivität für NMP fällt geringer aus.



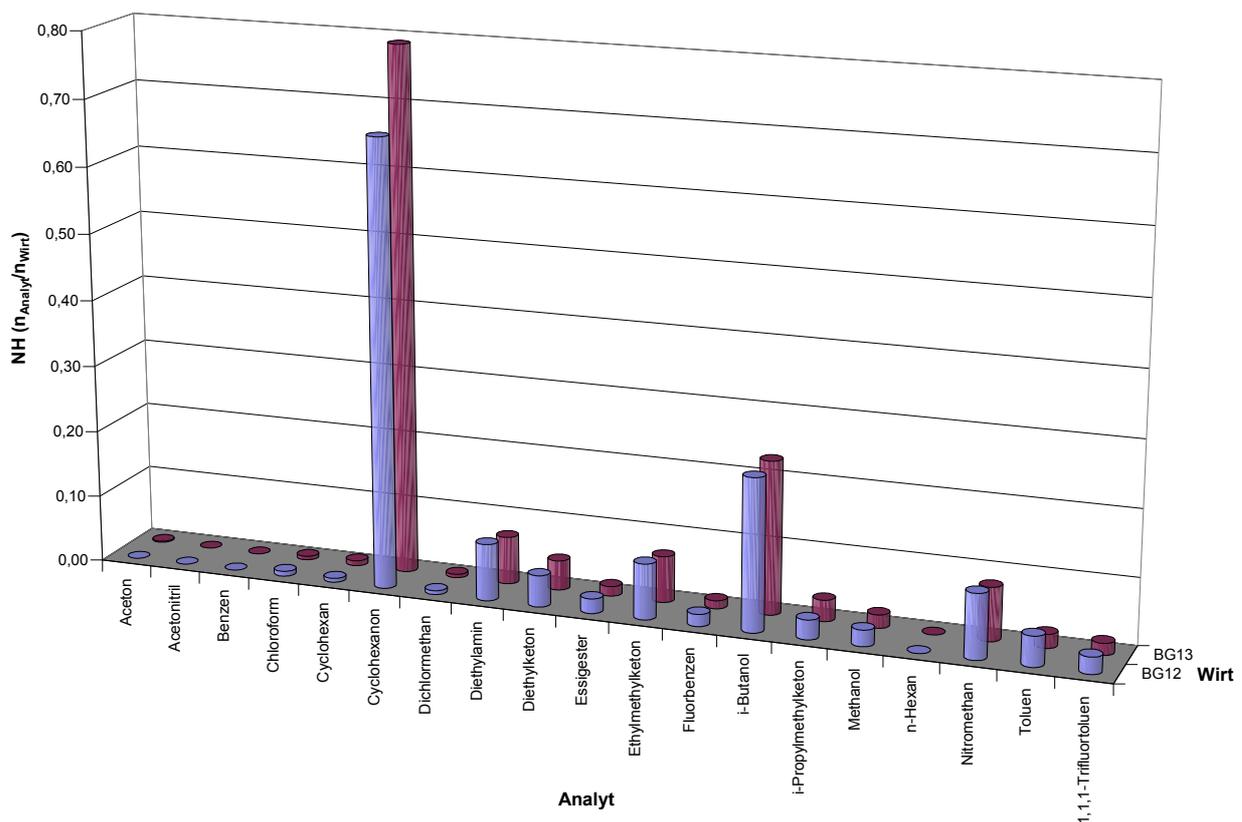
Grafik 7: **BG10 vs. BG11 für Analyten bei 1000 ppm**



Grafik 8: **BG10 vs. BG11 für Analyten bei 250 ppm**

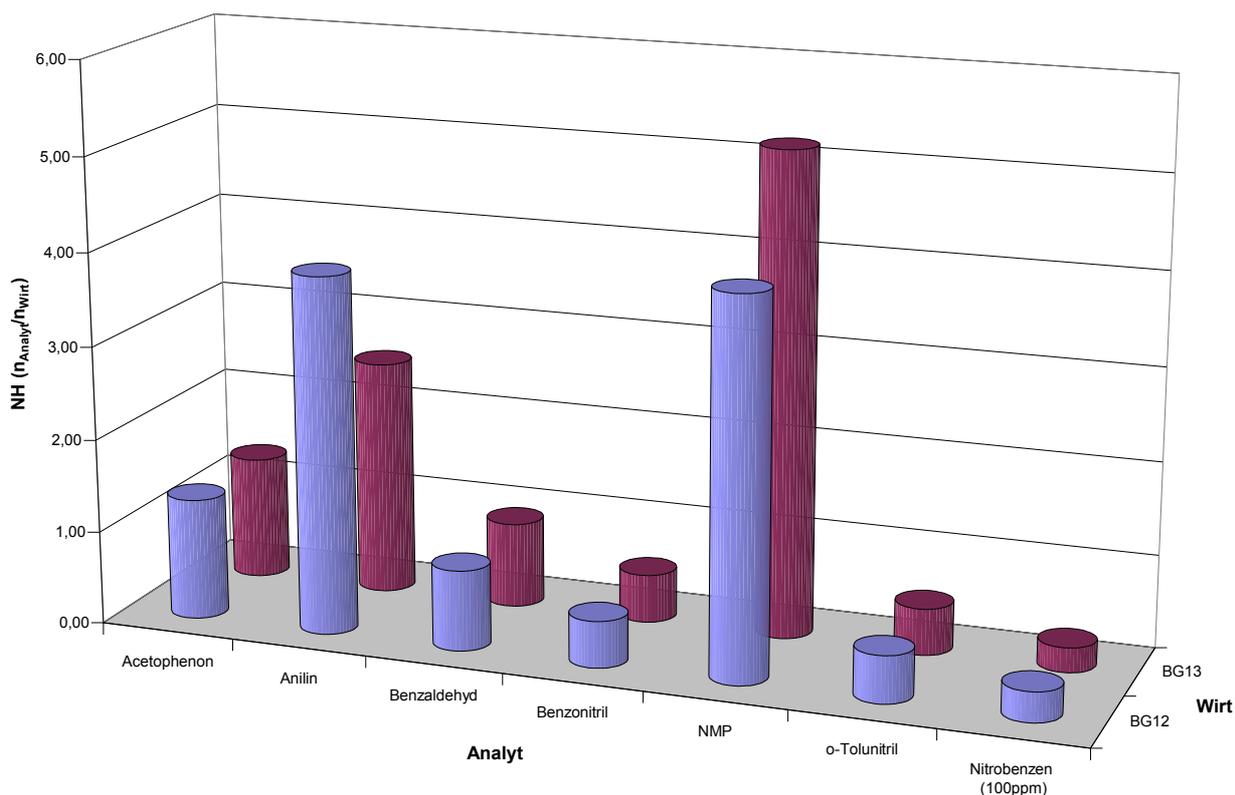
**BG12 vs. BG13**

Auch diese beiden Wirtsubstanzen verhalten sich untereinander sehr ähnlich. Ein Vergleich mit den beiden vorher besprochenen Paaren zeigt ein nahezu identisches Verhalten, was die Sensitivitätsreihenfolge betrifft, mit dem Unterschied, dass für identische Analyten die normierten Hübe des ersten Pairs zweimal, die des letzten Pairs viermal größer sind. Aus dieser Tatsache ergibt sich eine sehr interessante Schlussfolgerung: Da die Reihenfolge der Sensitivitäten<sup>1</sup> bezüglich der Analyten sowohl für 1000 ppm<sup>2</sup> als auch für 250 ppm immer gleich bleibt, müssen die Adsorptionsplätze, die diese Selektivitäten bedingen, für alle 6 sensoraktiven Substanzen dieselben sein. Es ändert sich deren Anzahl oder deren Verfügbarkeit. Dies kann dann eintreten, wenn die Adsorptionsplätze sterisch abgeschirmt werden. Für 250 ppm ist das gleiche Verhalten wie für 1000 ppm zu beobachten. Dies entspricht den Erwartungen.



Grafik 9: **BG12 vs. BG13 für Analyten bei 1000 ppm**

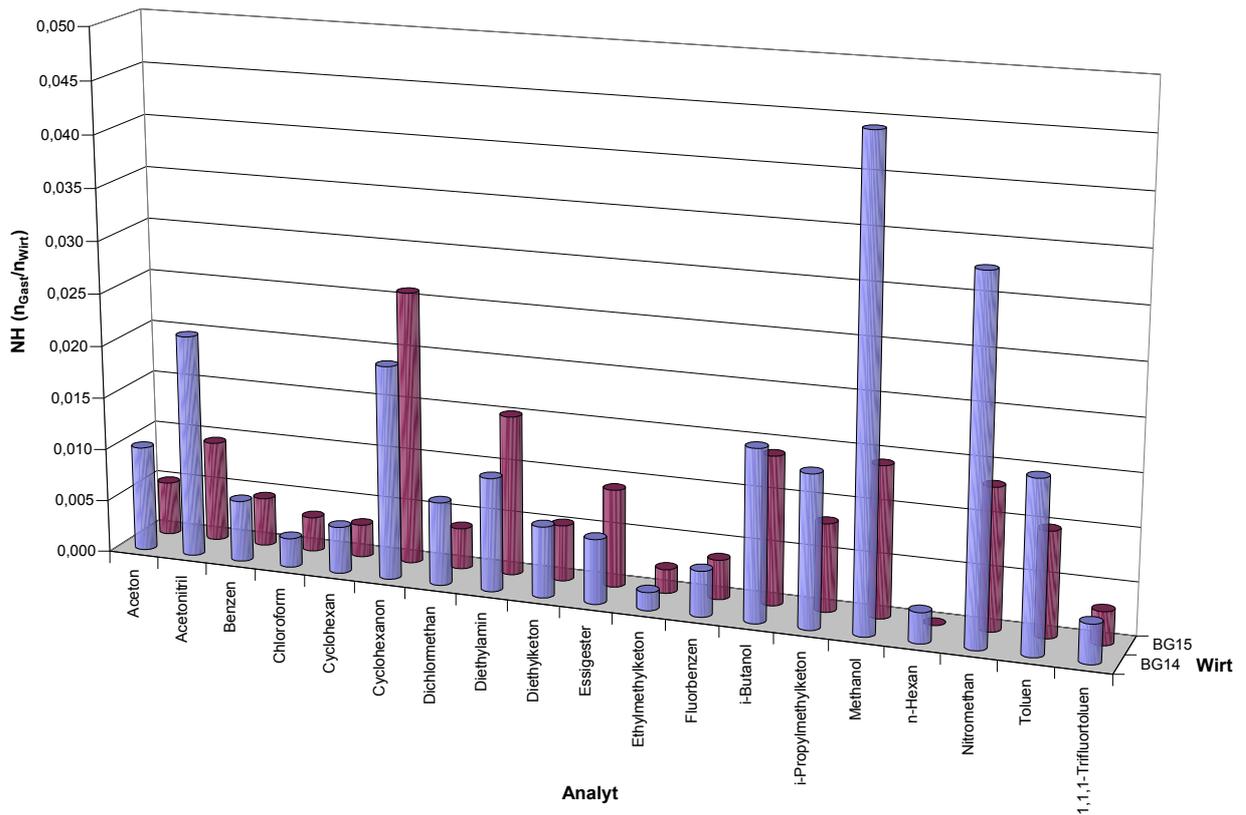
1 1. Cyclohexanon, 2. i-Butanol, 3. Nitromethan, usw.  
 2 bis auf die Ausnahme Diethylamin + **BG05** und **BG09**



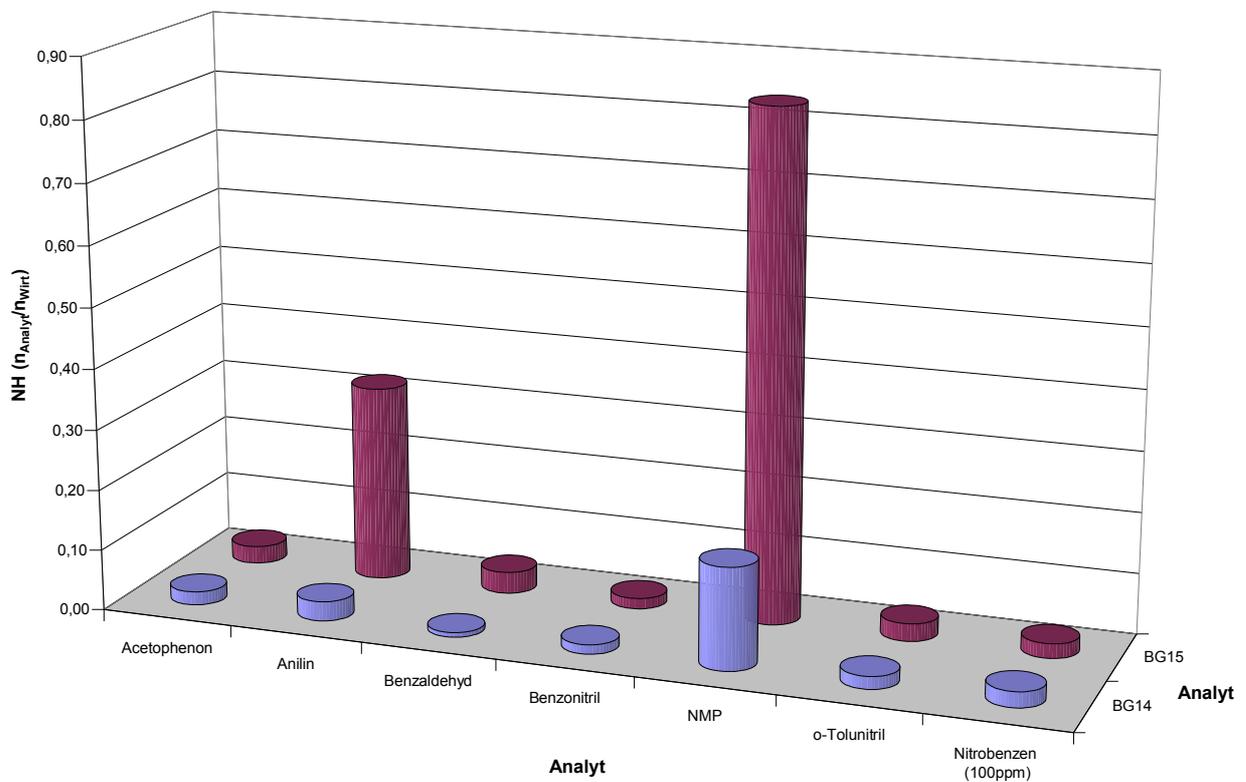
Grafik 10: **BG12 vs. BG13** für Analyten bei 250 ppm

### BG14 vs. BG15

Diese beiden Wirtsubstanzen vermitteln einen Eindruck von der Wichtigkeit der Ligandensphäre des Metallkations. Sie bestehen aus einem zweifach positiv geladenen Metallion mit vier Chloridanionen als Liganden. Der Ladungsausgleich wird von zwei Kaliumkationen ermöglicht. Wie **Grafik 11** und **Grafik 12** zeigen, sind die sensorischen Ergebnisse deutlich schlechter als alle anderen zuvor. Dies betrifft sowohl die Selektivität als auch die Sensitivität. Dies entspricht durchaus den Erwartungen. Der massive Einfluss der Liganden auf das chemische Verhalten von Übergangsmetallkationen ist allgemein bekannt [1], [101]. Der vollständige Austausch eines guten  $\sigma$ -Donors und  $\pi$ -Akzeptors wie Phosphor und eines guten  $\sigma$ -Donors wie Stickstoff durch Chloridionen muss massiv ins Gewicht fallen. Somit ist die Verschlechterung um mehr als einen Faktor 10 und der drastische Verlust an Selektivität klar mit der Ligandensphäre des Übergangsmetalls zu korrelieren.



Grafik 11: **BG14 vs. BG15 für Analyten bei 1000 ppm**



Grafik 12: **BG14 vs. BG15 für Analyten bei 250 ppm**

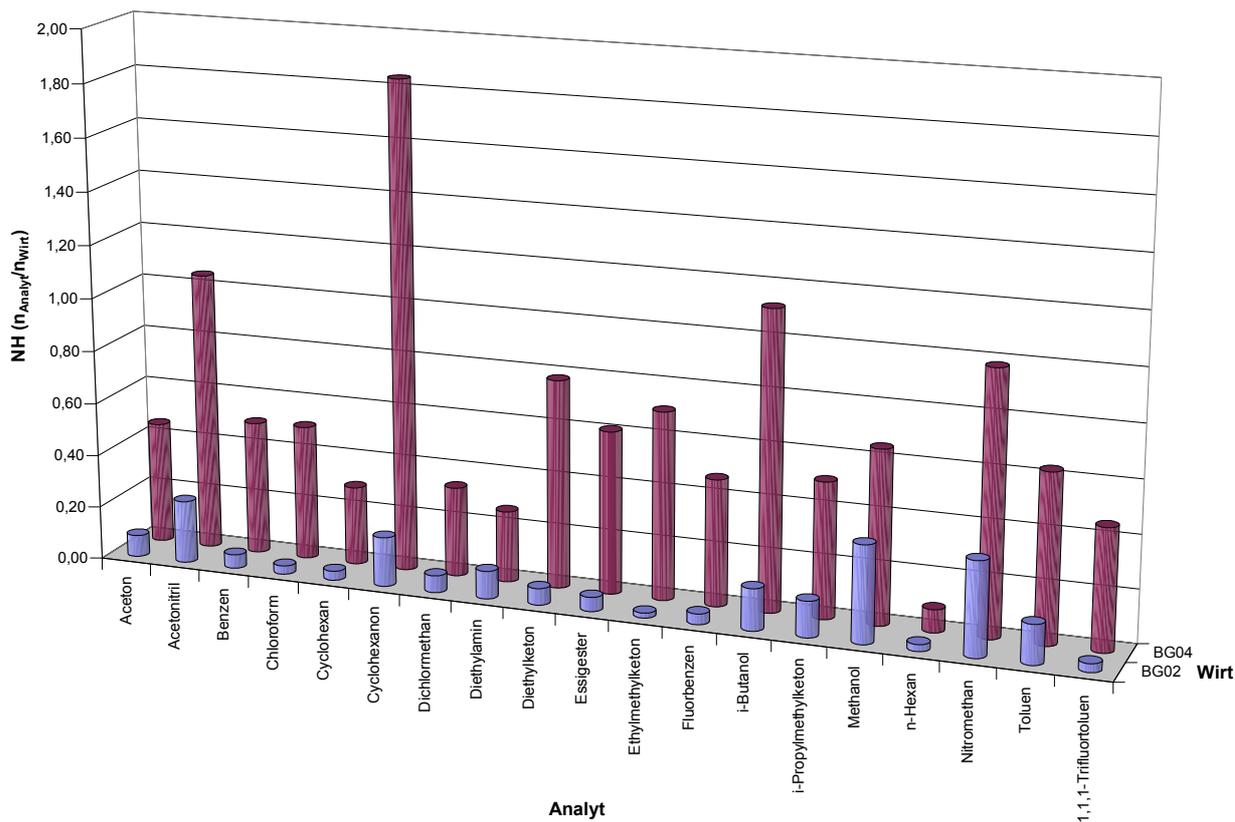
- Die getesteten sensoraktiven Verbindungen von Palladium und Platin verhalten sich erwartungsgemäß sehr ähnlich. Nur sehr vereinzelt sind Ausnahmen festzustellen. Sie zeigen eine sehr gute Sensitivität gegenüber NMP, Anilin, Acetophenon, Benzaldehyd und Cyclohexanon, während alle anderen Analyten nur mäßig bis schlecht nachgewiesen werden können.
- Die relativen Sensitivitäten innerhalb einer Serie von Analyten folgen dem gleichen Trend, die absoluten Werte sind jedoch verschieden. Dies zeigt, dass bei allen Wirtsubstanzen dieselben Adsorptionsplätze existieren und ihre Anzahl von Wirt zu Wirt variiert. Ausnahmen bilden hier die eingesetzten Metallsalze.

### 6.1.3.2 Einfluss des Liganden

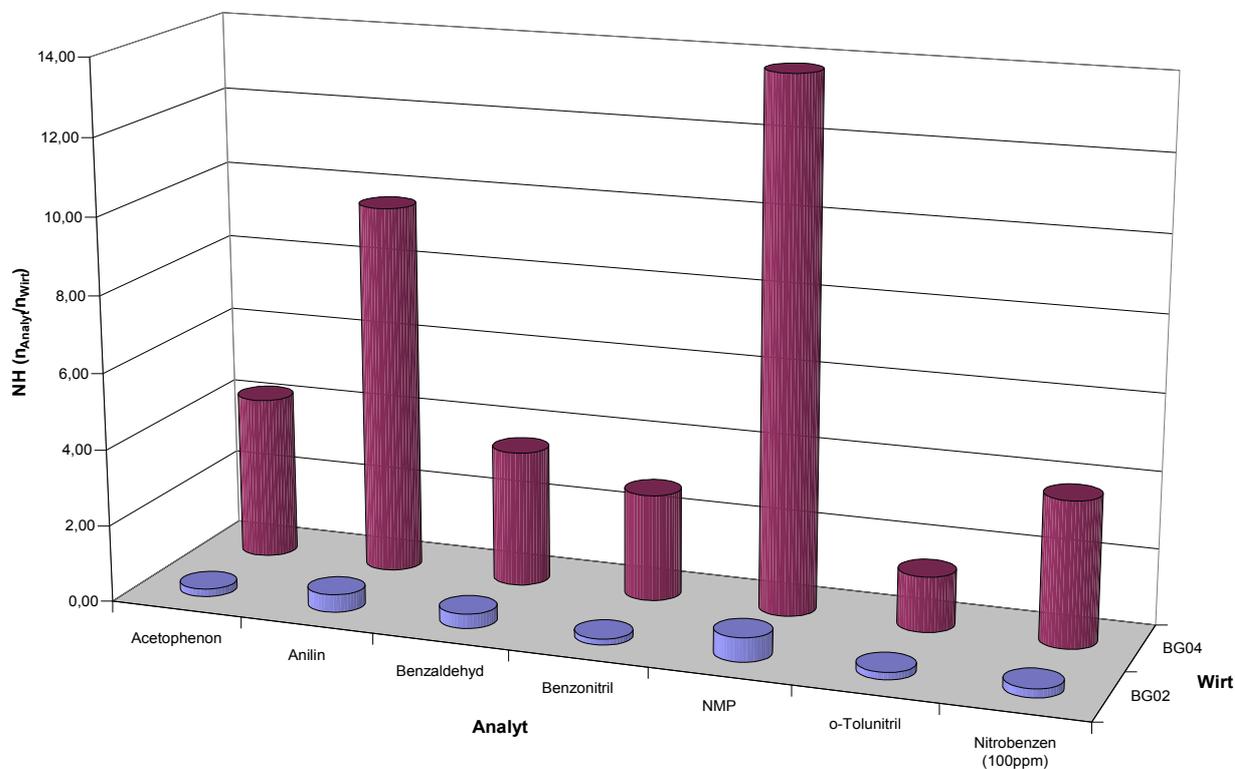
Die Analyse der sensorischen Ergebnisse der Paare **BG02**, **BG04** und **BG07**, **BG09** soll den Einfluss des Liganden auf die Selektivität als auch Sensitivität der Pt- und Pd-Quadrate bzw. Dreiecke aufzeigen.

#### **BG02 vs. BG04**

Auffälligster Unterschied ist der deutliche Rückgang der Sensitivität für Cyclohexanon von **BG02** gegenüber **BG04**. Mit Austausch des dppp- gegen den en-Liganden geht dieser um das Neunfache zurück. Die Ursache hierfür kann elektronischen Ursprungs sein. dppp ist der deutlich bessere Ligand sowohl für eine  $\sigma$ -Hin- als auch eine  $\pi$ -Rückbindung. Besonders die  $\pi$ -Rückbindung ist hier der entscheidende Faktor. Die hierdurch vom Metall abgezogene Elektronendichte bewirkt einen "Elektronendurst", sodass Elektronen-liefernde Liganden fester gebunden werden. Der dppp-Ligand bietet also für eine Wirt-Gast-Wechselwirkung die elektronisch besseren Voraussetzungen. Weiterhin muss ein Analyt einen spezifischen Bindungsplatz erreichen, um anschließend an ihn binden zu können. Die voluminösen Phenylreste können hier zu einer lockereren Packung der Wirtmoleküle führen (s. **Kapitel 6.1.3.1**). Dies ist der Diffusion des sterisch anspruchsvollen Cyclohexanons zu den Adsorptionsplätzen zuträglich. Dieser Trend setzt sich bei den Analyten der Konzentration 250 ppm fort. **BG04** ist immer die sensitivere Schichtsubstanz.

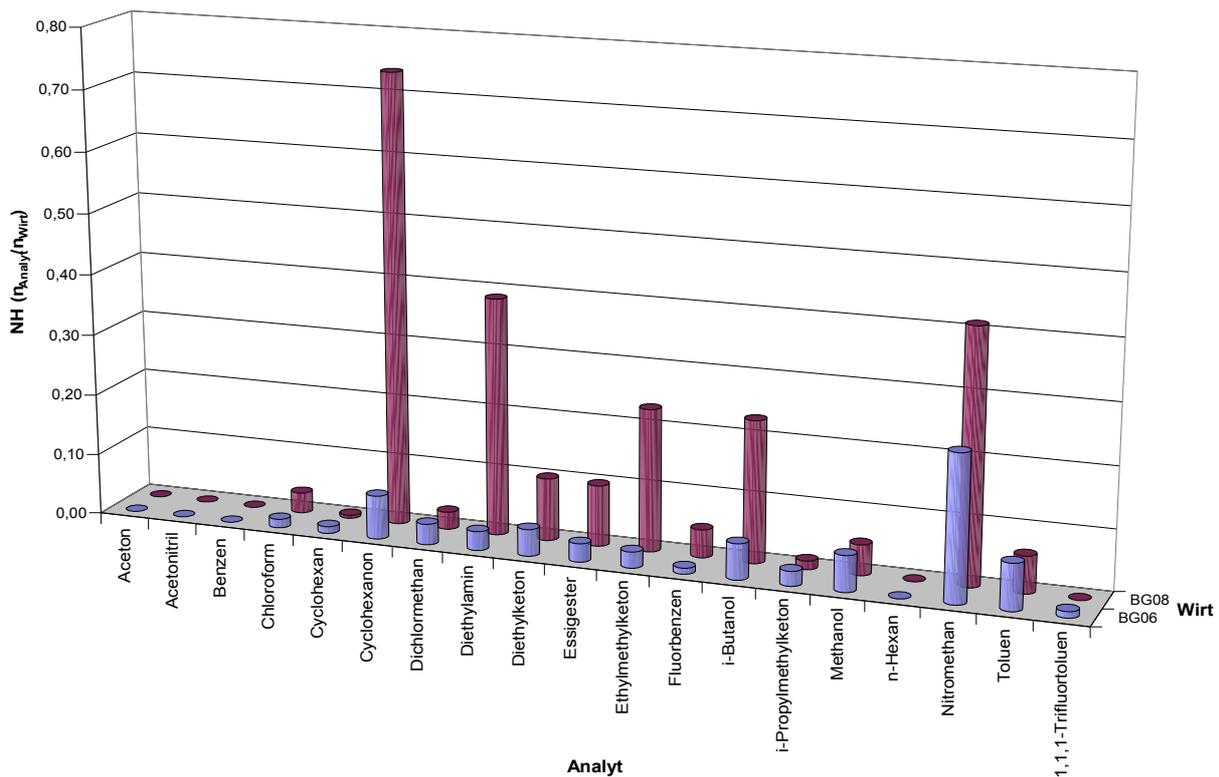


Grafik 13: **BG02 vs. BG04** für Analyten bei 1000 ppm

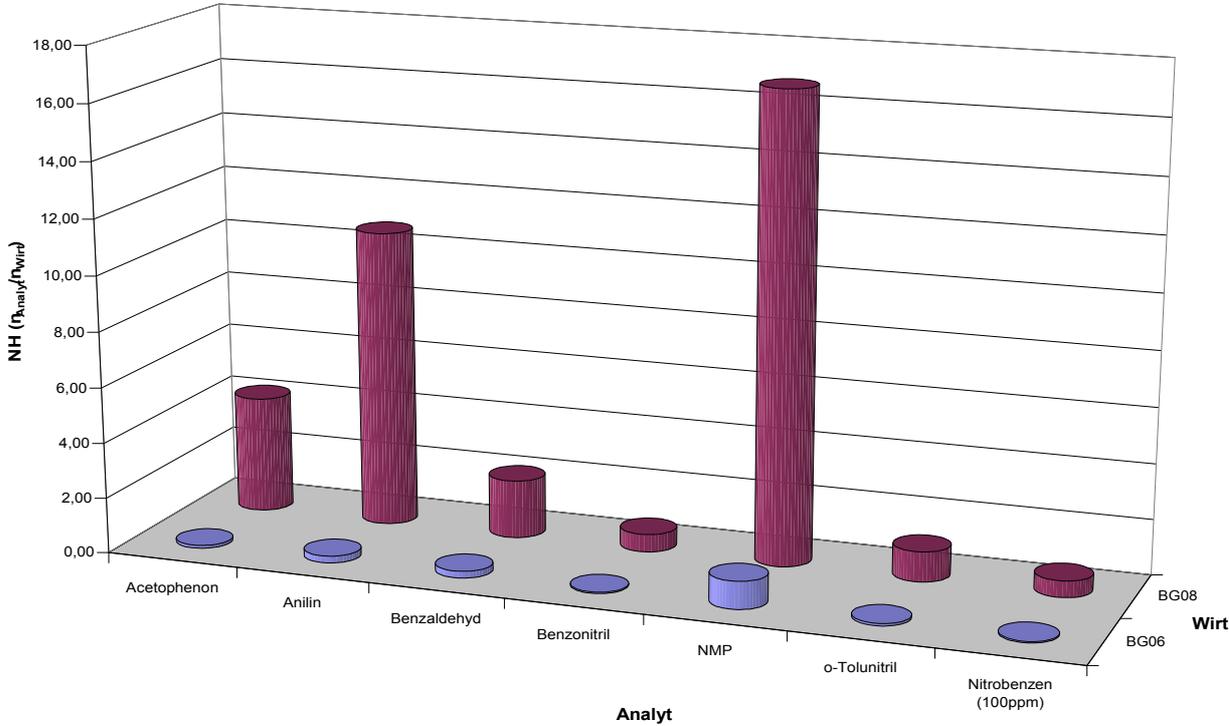


Grafik 14: **BG02 vs. BG04** für Analyten bei 250 ppm

Auch hier gilt das für **BG02** und **BG04** Gesagte. Die Wirtsubstanz mit dem dppp-Liganden liefert wesentlich höhere Analyt/Wirt-Molzahlverhältnisse als diejenige mit dem en-Liganden. Die Werte des normierten Hubes von **BG08** bei 1000 ppm sind nur halb so groß wie die von **BG04**. Die Ursache hierfür ist unklar.



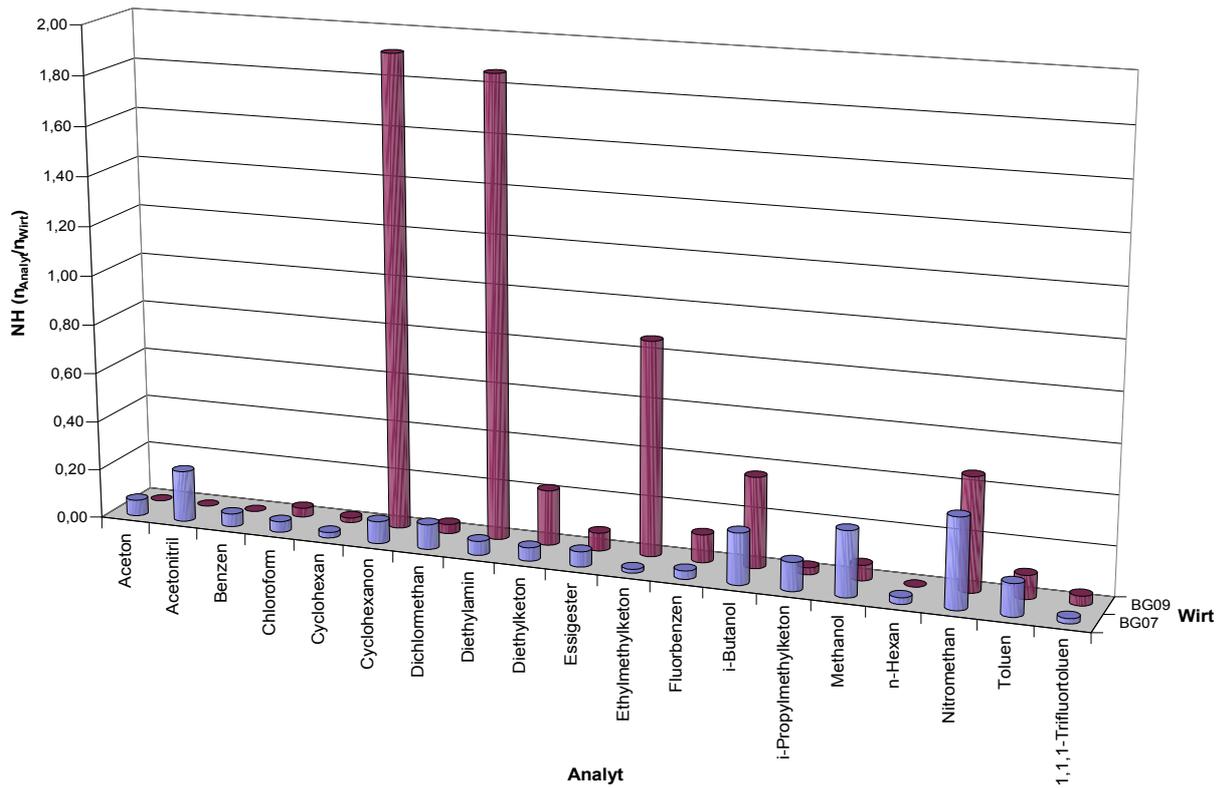
Grafik 15: **BG06** vs. **BG08** für Analyten bei 1000 ppm



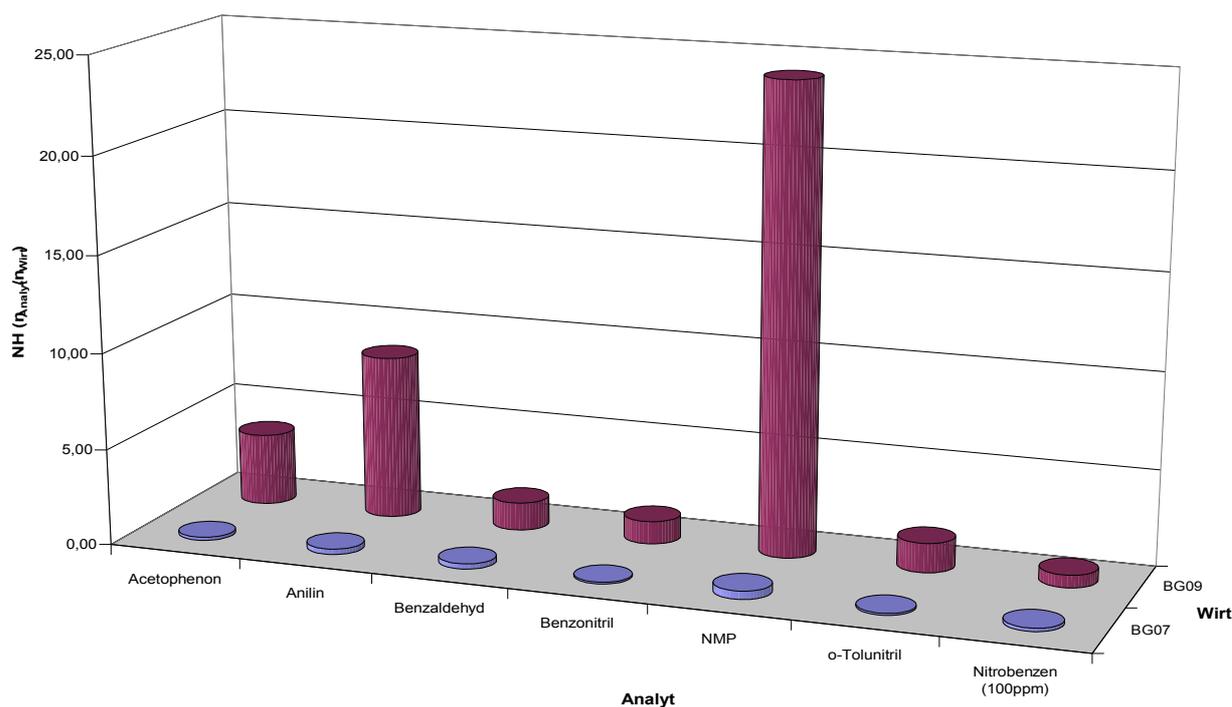
Grafik 16: *BG06 vs. BG08 für Analyten bei 250 ppm*

**BG07 vs. BG09**

Auch hier gilt das für **BG02** und **BG04** bereits Gesagte. Die Wirtsubstanz mit dem dppp-Liganden liefert wesentlich höhere Analyt/Wirt-Molzahlverhältnisse als diejenige mit dem en-Liganden.



Grafik 17: **BG07 vs. BG09** für Analyten bei 1000 ppm



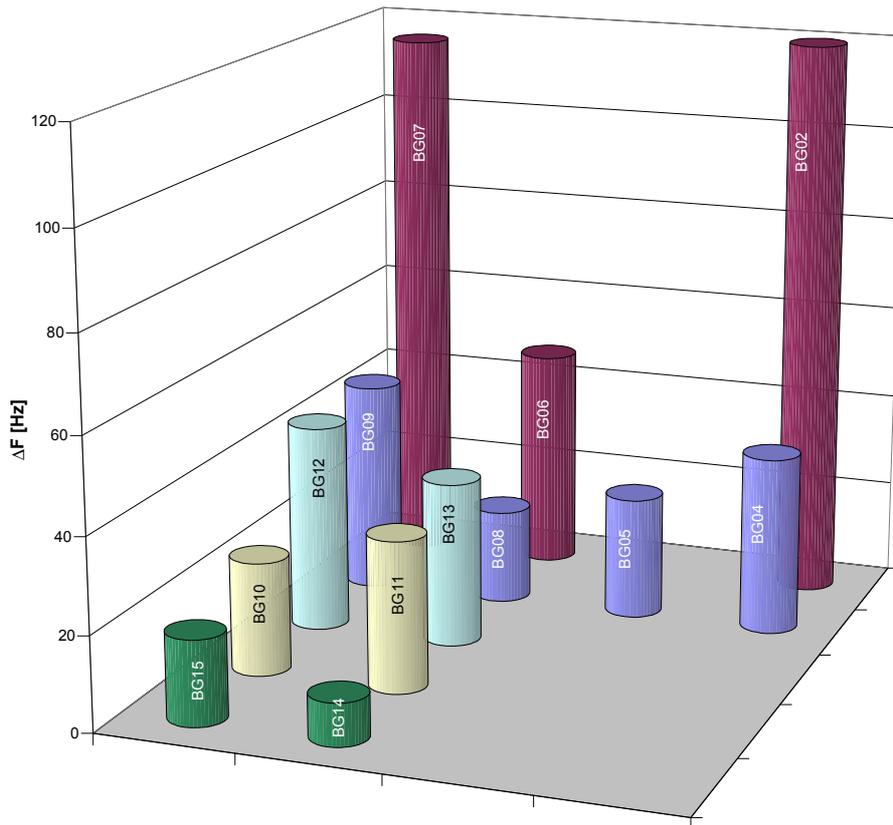
Grafik 18: **BG07** vs. **BG09** für Analyten bei 250 ppm

Der Einfluss des Liganden auf die beobachteten Sensitivitäten der Wirtschichten ist groß. Für die normierten Hübe werden bis zu zehnmals schlechtere Ergebnisse mit dem en-Liganden als mit dem dppp-Liganden erzielt. Eine klare Trennung der sterischen und der elektronischen Effekte speziell für diesen Liganden ist aufgrund mangelnder Vergleichsmöglichkeiten an dieser Stelle nicht möglich.

## 6.2 Erste gravimetrische Detektion von Ethen

Wie schon in **Kapitel 3.2.3** beschrieben, ist es möglich, mit einer Kombination von metallorganischen Verbindungen mit der QMB eine beachtliche Anzahl an Olefinen quantitativ nachzuweisen [73], [102]. Es liegt daher nahe, die im Screening charakterisierten Substanzen auch auf ihre Sensitivität bezüglich Ethen zu testen.

Erste Vorversuche, diesen Analyten mit Polymeren wie Poly(n-butylmethacrylat) (PBMA), Polyisobutylen (PIB), Polyepichlorhydrin (PECH) oder Polydimethylsiloxan (PDMS) nachzuweisen, waren nicht erfolgreich. Ebenso brachte der Einsatz supramolekularer Verbindungen wie Calixarene oder Rotaxane kein positives Ergebnis. Eine erste Testreihe mit den metallorganischen Makrozyklen soll zeigen, ob mit ihnen eine Detektion von Ethen möglich



Grafik 19: *Ergebnisse für die Beaufschlagung der Metallo-Makrozyklen mit 1000 ppm Ethen; die verschiedene Einfärbung der Substanznamen dient nur der besseren Lesbarkeit*

ist. Dazu werden sie eine Stunde lang einer Ethenkonzentration von 1000 ppm bei 30°C ausgesetzt. Das Ergebnis dieser Messung ist in **Grafik 19** dargestellt.

### 6.2.1 Selektion eines optimalen Wirtes

Die zwei Substanzen **BG02** und **BG07** liefern mit 120 Hz und 116 Hz die mit Abstand besten Ergebnisse aller getesteten Substanzen. Man kann an dieser Stelle nun genauso verfahren wie zuvor im Screening. Man bildet den normierten Hub und entscheidet sich anschließend, mit der sensoraktiven Substanz weitere Untersuchungen vorzunehmen, die das größte Analyt/Wirt-Molverhältnis zeigt. Hierbei ergibt sich jedoch die folgende Gefahr: Wie schon in Kapitel 6.1.1 gezeigt, kann eine 10 kHz Schicht eines Analyten einen sehr hohen relativen Hub erzeugen und trotzdem beim normierten Hub sehr schlecht abschneiden. Im Extremfall entscheidet man sich dann für eine Substanz, die zwar den besten normierten, aber nicht den besten relativen Hub erzeugt. Bei relativen Hüben von 1000 Hz und mehr (s. Kapitel 6.1.1 und 6.1.2) fällt das bei weitem nicht so sehr ins Gewicht wie bei den hier beobachteten von maximal 120 Hz. Da mit der ausgewählten Substanz Isothermenmessungen bei Temperaturen höher als 30°C gemacht werden sollen und die relativen Hübe bei höheren Temperaturen nur kleiner werden, läuft man Gefahr,

dass der Analyt nicht mehr detektiert wird. Aus diesem Grund fällt die Entscheidung auf Substanz **BG02**. Mit ihr werden alle weiterführenden Experimente durchgeführt.

## 6.2.2 Thermodynamische Aspekte der Adsorption

Drei Schichten mit den Schichtdickenäquivalenten 5 kHz, 10 kHz und 15 kHz der Substanz **BG02** werden bei den Temperaturen 30°C, 40°C, 50°C und 60°C einer Konzentrationsreihe von 15 – 1000 ppm ausgesetzt. Die Schrittweite von 15 – 100 ppm beträgt je 10 ppm und von 100 – 1000 ppm je 100 ppm. Jede Konzentration wird 10 Minuten lang gehalten. Danach wird ohne Spülphase auf die nächste Stufe erhöht. Zum Schluss erfolgt eine Spülphase von 60 Minuten Länge. Dieses Vorgehen wird für alle vier Temperaturbereiche wiederholt. Das Ergebnis ist in **Abbildung 20** zu sehen. Man erkennt sehr schön, wie unabhängig von der Messtemperatur ab einer Konzentration von 700 ppm eine Sättigung der Schicht eintritt. Ebenso korreliert der Frequenzhub mit der Schichtdicke der sensoraktiven Substanz: Je dicker die Schicht, desto

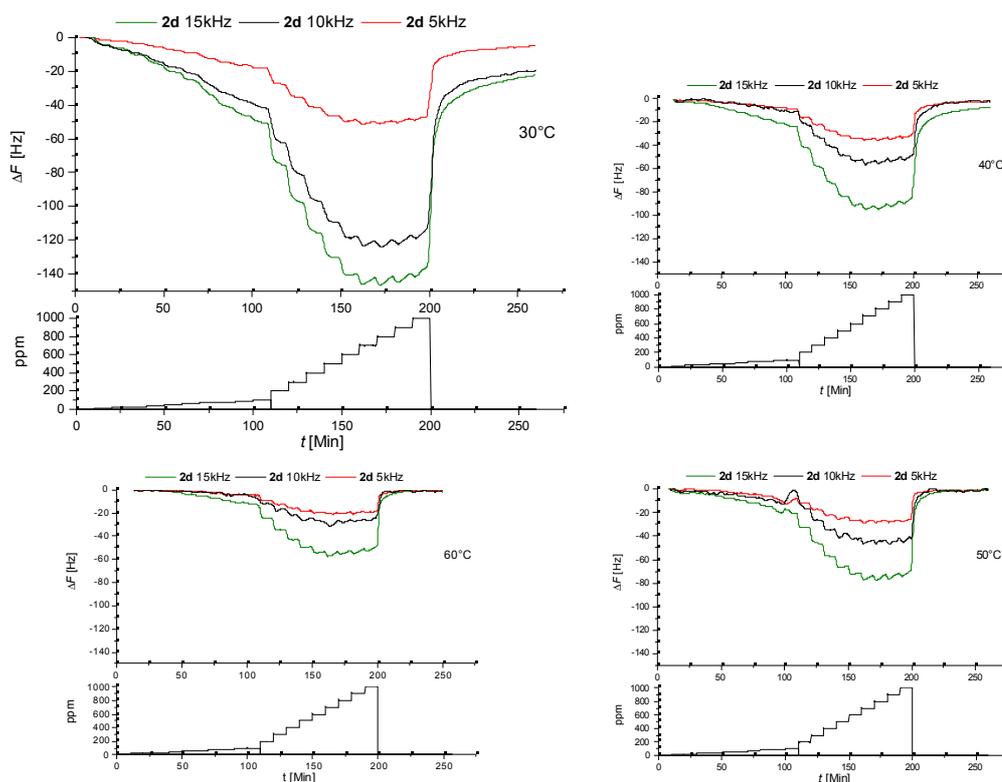


Abbildung 20: Isothermenmessungen von **BG02** für Ethen bei 30°C, 40°C, 50°C und 60°C. Die Angabe der Frequenzhübe erfolgt als Differenz zur Grundfrequenz und trägt deshalb ein negatives Vorzeichen. Die den relativen Hüben entsprechenden Konzentrationen können als Treppen darunter abgelesen werden.

größer ist der erzielte Hub. In Zusammenhang mit den Überlegungen aus Kapitel 3.4.1.1 schließt dieses Ergebnis eine alleinige Oberflächenadsorption aus. Es muss eine Diffusion in das Schichtinnere stattfinden. Weiterhin kann aufgrund der Sättigung gesagt werden, dass **BG02** definierte Adsorptionsplätze für Ethen zur Verfügung stellt. Es stellt sich die Frage, wie der Adsorptionsplatz eines Ethenmoleküls aussieht, bzw. welche strukturellen Merkmale er aufweist. Der normierte Hub gibt die Auskunft über das molare Verhältnis von Wirt zu Gast. Für den Fall, dass die Ecken der Quadrate und Dreiecke die Bindungsplätze sind, müssten die folgenden Verhältnisse beobachtet werden:

<i>Anzahl besetzter Ecken</i>	<i>molares Verhältnis (<math>n_{Analyt}/n_{Wirt}</math>)</i>
1	1
2	2
3	3
4	4

Tabelle 5: Molare Verhältnisse bei Anzahl hypothetisch besetzter Ecken

**Tabelle 6** zeigt die normierten Hübe für Ethen bei einer Konzentration von 1000 ppm.

<i>Wirt</i>	<i>normierter Hub</i> <i>(<math>n_{Analyt}/n_{Wirt}</math>)</i>	<i>Wirt</i>	<i>normierter Hub</i> <i>(<math>n_{Analyt}/n_{Wirt}</math>)</i>
<b>BG02</b>	0,96	<b>BG10</b>	0,33
<b>BG04</b>	0,59	<b>BG11</b>	0,48
<b>BG05</b>	0,40	<b>BG12</b>	0,15
<b>BG06</b>	0,32	<b>BG13</b>	0,13
<b>BG07</b>	0,78	<b>BG14</b>	0,01
<b>BG08</b>	0,29	<b>BG15</b>	0,02
<b>BG09</b>	0,64		

Tabelle 6: Normierte Hübe für 1000 ppm Ethen

Bei dieser Konzentration ist bereits Sättigung eingetreten. Alle besetzbaren Plätze sind also mit Ethenmolekülen belegt. Hieraus folgt, dass die Anzahl dieser Plätze der Molmenge an adsorbiertem Ethen entspricht. Man kann erkennen, dass dieses Verhältnis nie Werte größer eins annimmt. Somit scheidet ein Adsorptionsmodell aus, welches alle Ecken der Makrozyklen als selektive Plätze annimmt. In diesem Fall müsste der normierte Hub bei Sättigung für **BG02** Werte von 3 (dreieckige Form der Makrozyklen) oder 4 (quadratische Form der Makrozyklen)

annehmen. Modelle mit zwei oder drei Adsorptionsplätzen scheiden ebenso aus. An dieser Stelle können ohne zusätzliche Informationen keine weiteren Aussagen gemacht werden. Daher wird im nächsten Schritt die Bindungsenergie aus den Isothermen von **BG02** bei einer Schichtdicke von 15 kHz bestimmt (s. **Abbildung 21**). Die Auftragung der Messwerte und die Kurvenfits sind in **Abbildung 22** zu sehen. In **Abbildung 23** ist der natürliche Logarithmus des Krümmungsparameters  $b$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Aus der Steigung der linear angefiteten Geraden ergibt sich eine Bindungsenergie von 0,8 kJ/mol. Die Wechselwirkung ist somit als sehr schwach einzustufen. Sie liegt im Bereich sehr schwacher Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (s. **Kapitel 3.2.1**). Da für Ethen die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen auszuschließen ist und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen schon für die in **Kapitel 6.2** erwähnten supramolekularen Verbindungen<sup>1</sup> nicht beobachtet werden konnten, hat man mit dieser Bindungsenergie einen starken Hinweis darauf, dass die Bindung am

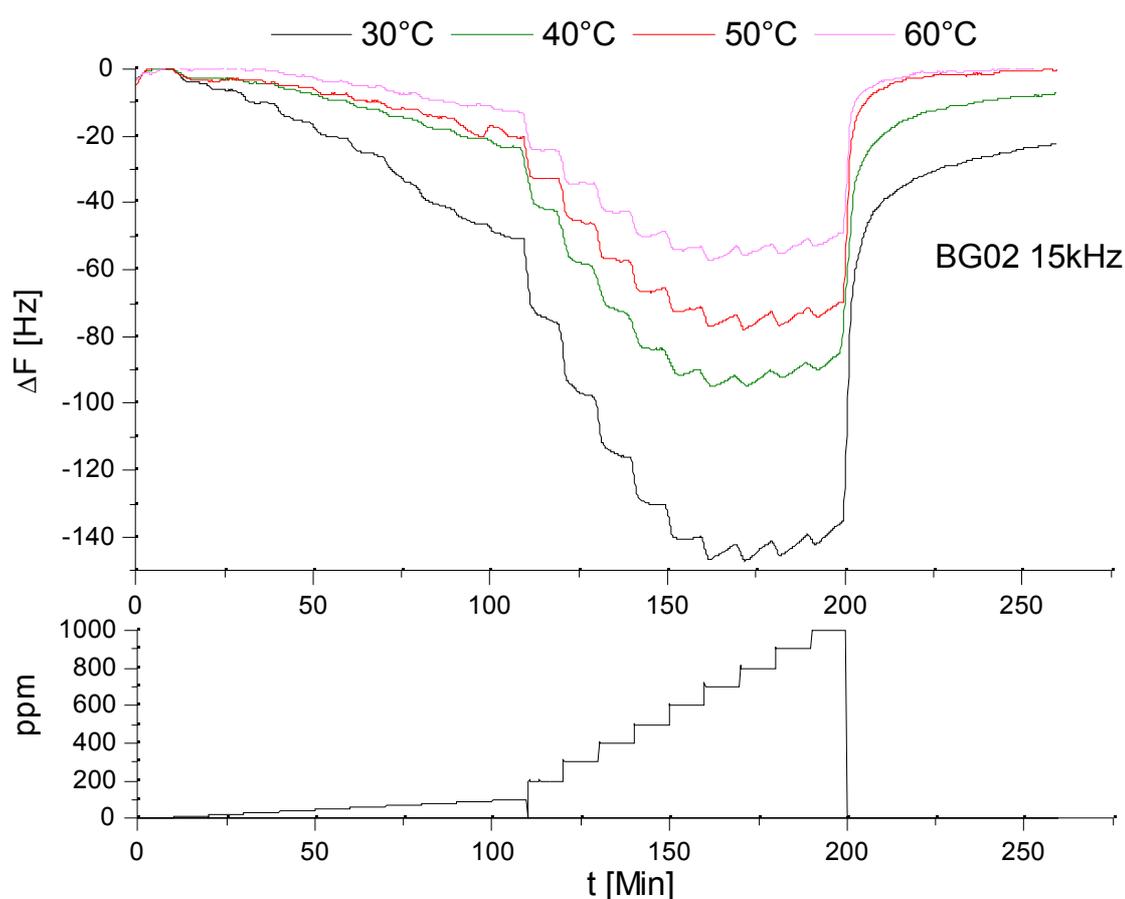


Abbildung 21: Konzentrationsreihen (jeweils 15-1000 ppm) für BG02 (15kHz Schichtdickenäquivalent) bei 30°C, 40°C, 50°C, 60°C

1 Einige der erwähnten supramolekularen Systeme enthalten aromatische  $\pi$ -Systeme.

Übergangsmetallzentrum erfolgt. Vergleicht man in **Tabelle 6** den normierten Hub der Metallsalze mit denen der Makrozyklen, so kann erneut der positive Einfluss der Ligandensphäre auf die Sensitivität beobachtet werden.

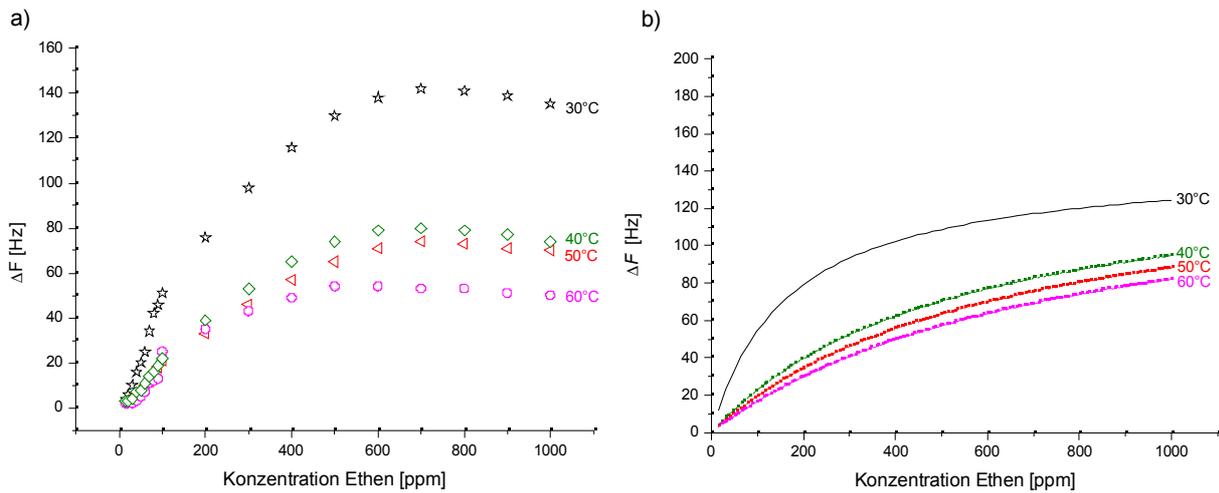


Abbildung 22: a) Messwerte der in Abbildung 21 gezeigten Konzentrationsreihen; b) Kurvenfit nach der in Kapitel 3.4.1.1 erwähnten Methode

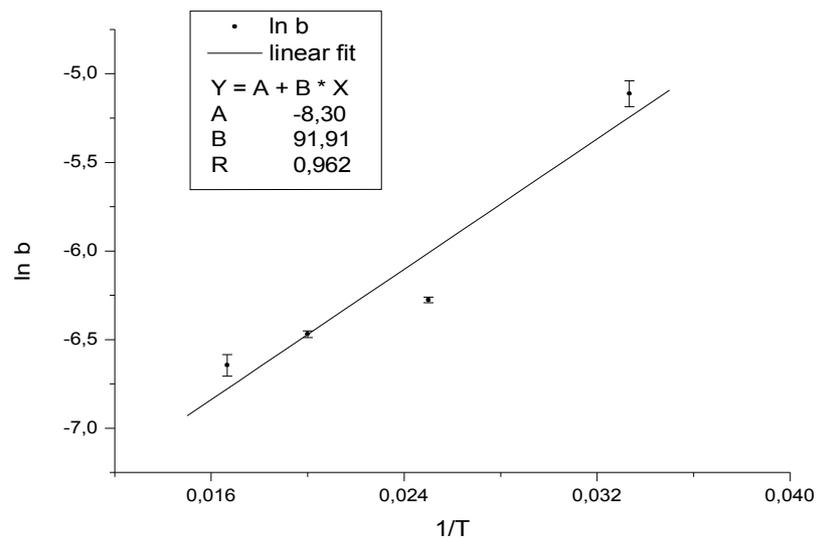


Abbildung 23: Auftragung von  $\ln b$  gegen  $1/T$ . Die Steigung der Gerade, multipliziert mit der allgem. Gaskonstante  $R$  ergibt die Bindungsenergie.

### 6.2.3 RI-DFT-Berechnungen

Die im vorangegangenen Kapitel erhaltene Bindungsenergie soll mittels *Resolution-of-the Identity-Dichtefunktional-Theorie*-Berechnungen auf ihre Aussagekraft hin überprüft werden. Hierzu wird das Programm Turbomole 5 und ein handelsüblicher Personalcomputer mit einem Intel-Hauptprozessor mit einer Taktgeschwindigkeit von 800 MHz genutzt. Mit einer Becke-Perdew Parametrisierung und den Karlsruher TZVPP-Basissätzen für Kohlenstoff, Stickstoff ((11s6p2d1f)/[5s3p2d1f]) und Wasserstoff ((11s4p)/[5s1p]) wird, zusammen mit einem 18 *valence-electron effective core potential* für Platin (ECP-60-MWB, (8s7p6d)/[6s5p3d]), die Geometrie des Adduktes voll optimiert. Um Rechenzeit zu sparen, wird hierzu ein vereinfachtes Modell der Substanz **BG02** verwendet, das identisch mit einer Ecke von **BG02** ist. Die zwei offenen Bindungsstellen in der 4-Position der Pyridin-Liganden werden mit Wasserstoffatomen abgesättigt. **Abbildung 24** zeigt die so optimierte Struktur. Das zentrale Metallkation ist in dieser Struktur verzerrt tetragonal pyramidal von fünf Liganden umgeben. Die Bindungswinkel können der Tabelle rechts neben der Struktur entnommen werden. Ein Vergleich der Bindungslängen mit Literaturwerten aus [1] und [101] liefert sehr gute Übereinstimmungen. Interessant ist sowohl die im gebundenen Zustand um 0,1 Å größere Bindungslänge des Ethens als auch die unterschiedlichen Bindungslängen der vier Stickstoffatome zum Platinkation. Hierbei sind die zwei Bindungen, welche parallel zur C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Achse verlaufen (N<sub>1</sub>-Pt-N<sub>3</sub>), im Schnitt um 0,13 Å länger als die im 80°-Winkel hierzu verlaufenden (N<sub>2</sub>-Pt-N<sub>4</sub>). Dies ist, wie in **Abbildung 25** gut zu erkennen ist, in der optimierten

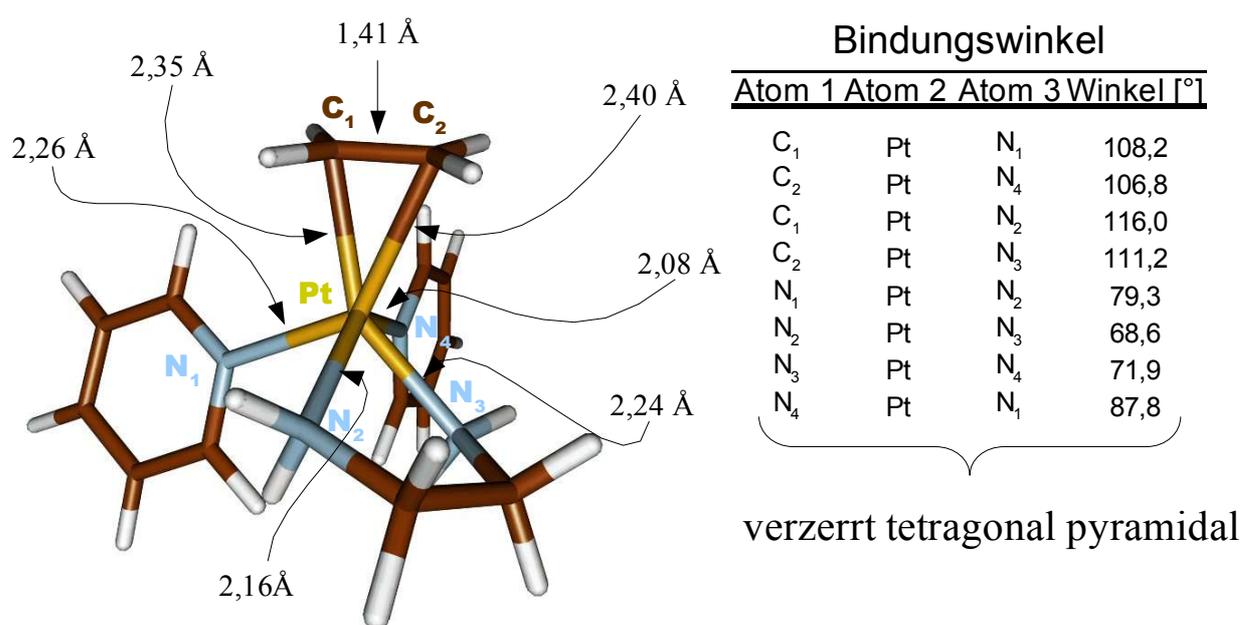


Abbildung 24: Mit Turbomole 5 optimierte Struktur des *Ecke BG02*-Ethen-Addukts

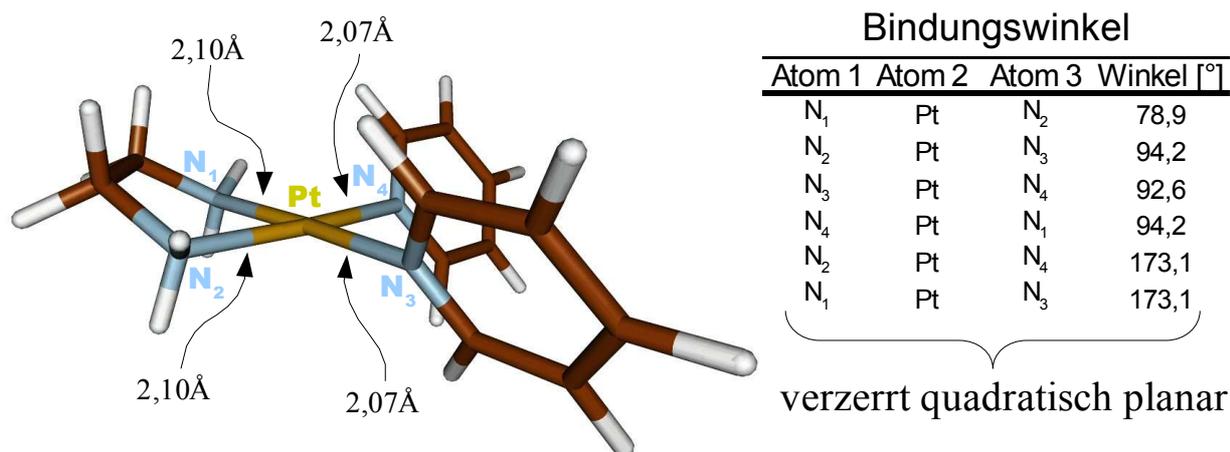
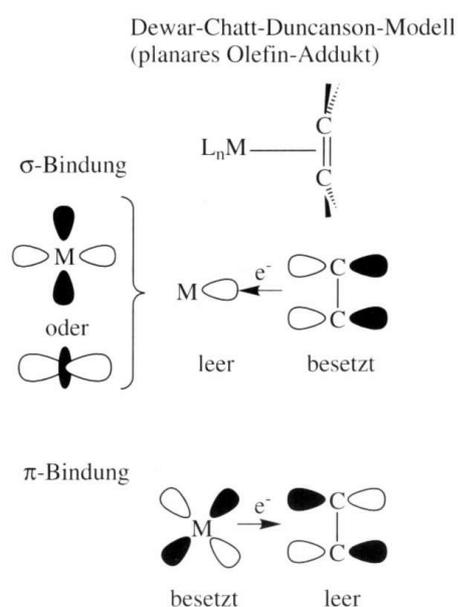


Abbildung 25: Mit Turbomole 5 optimierte Struktur einer Ecke von **BG02**

Struktur der Ecke von **BG02** nicht der Fall. Hier sind die N-Pt-Bindungen mit 2,1 Å und 2,07 Å nahezu identisch lang. Die verlängerte C-C-Doppelbindung kann mit dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell erklärt werden [101]. **Abbildung 26** zeigt, wie es nach diesem Modell zu einer  $\sigma$ -Hin- und einer  $\pi$ -Rückbindung kommt. Die C-C-Doppelbindung wird durch zwei Effekte geschwächt: Erstens wird für die  $\sigma$ -Hinbindung Elektronendichte aus dem besetzten  $\pi$ -Orbital des Ethens abgezogen, zweitens erfolgt die  $\pi$ -Rückbindung durch Elektronendonat



Neutronenbeugung beobachtet hat. Die berechnete Bindungsenergie liegt mit 3,2 kJ/mol zwar deutlich über der experimentell gefundenen, man darf jedoch nicht vergessen, dass sich bei der experimentellen Bestimmung derart kleiner Energien große relative Messfehler ergeben und die Strukturoptimierung an einem vereinfachten Modell durchgeführt wurde. Die Berechnungen sollen nicht der numerisch exakten Bestätigung des experimentellen Ergebnisses dienen. Sie vermitteln aber einen Eindruck von der energetischen Größenordnung einer Ethen-Metall-Wechselwirkung. In diesem Sinne korrelieren Berechnungen und Experiment sehr gut miteinander. Ebenfalls hervorzuheben ist hier die Übereinstimmung der theoretischen Ergebnisse mit Effekten, die ursächlich mit bereits etablierten Modellen

Abbildung 26: Modell eines Olefin-Übergangsmetall-Adduktes nach Dewar-Chatt-Duncanson nach [101]

in Verbindung gebracht werden können.

### 6.2.4 Kinetische Aspekte der Adsorption

Die kinetischen Aspekte der Adsorption von Ethen sollen einen Einblick in diesen Vorgang ermöglichen und die Ergebnisse der vorherigen Kapitel in ihrer Aussagekraft unterstützen. **Grafik 20** zeigt die Ergebnisse der Simulationen für die zwei verschiedenen Schichtdickenäquivalente 5 bzw. 15 kHz von **BG02**. Die Übereinstimmung der experimentellen mit den simulierten Ergebnissen ist sehr gut. Dies kann dem nahezu deckungsgleichen Verlauf der schwarzen (Experiment) und roten (Simulation) Kurve entnommen werden. Sowohl die Steigungen der Isotherme im linearen Bereich (15-100 ppm), als auch die Krümmung im nicht-linearen Bereich (100-1000 ppm) sind in erster Näherung identisch. Dies trifft auch für die Steigung der Desorption zu. Zu den Parametern der Simulation sei folgendes erklärt:

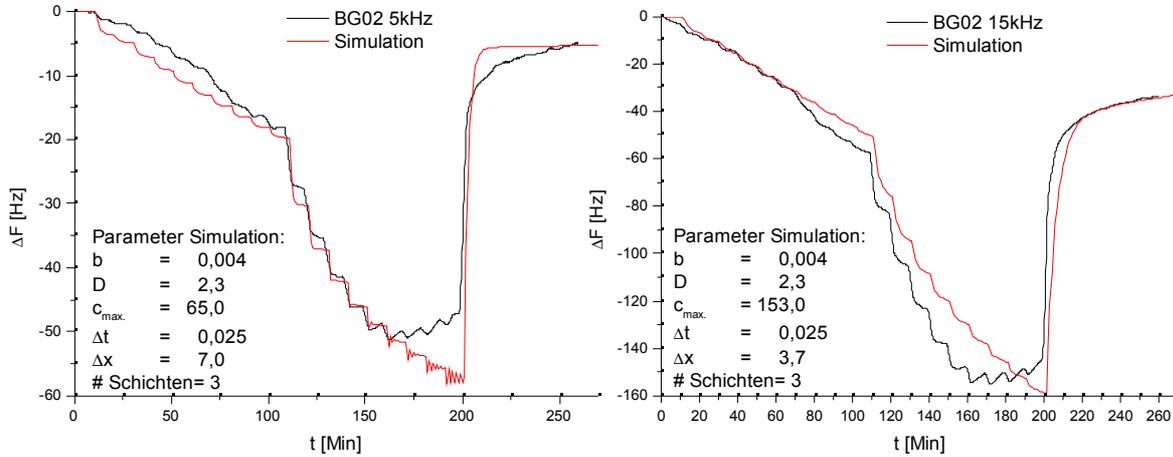
1.  $b$  ist der Gleichgewichtskoeffizient für die Lage des Adsorptionsgleichgewichtes von Ethen an der Oberfläche einer Schicht von **BG02** nach Langmuir. Man erkennt, dass das Gleichgewicht weit auf der Seite des desorbierten oder freien Ethens liegt.
2.  $D$  ist der Diffusionskoeffizient für Ethen in eine Schicht von **BG02**. Für ihn gilt das in **Kapitel 3.4.1.2** Gesagte.
3.  $c_{\max}$  ist die maximale Stoffmenge an Ethen in ppm, die von der Schicht unter diesen Bedingungen aufgenommen werden kann.
4.  $\Delta t$  ist die Zeit (in willkürlichen Zeiteinheiten), die ein Gastmolekül benötigt, um  $\Delta x$  zurückzulegen.
5.  $\Delta x$  ist die Dicke einer Unterschicht, in die die imaginäre Gesamtschicht nach dem Modell in **Kapitel 3.4.1.2**, unterteilt wird.

Damit man nach erfolgter Optimierung für die Wirtschicht mit 5 kHz Schichtdickenäquivalent zum optimalen Ergebnis für die 15 kHz Schichtdickenäquivalent gelangt, muss lediglich der Parameter  $\Delta x$  geändert werden. Dass dies folgerichtig ist, soll mit der Darstellung in **Abbildung 27** näher erläutert werden. Bei einer willkürlich festgelegten Schichtdicke der Schicht 1 von drei lege das betrachtete Teilchen  $\Delta x = 1/9$  x also  $1/3$  Wegeinheiten zurück. Da Schicht 2 aus der gleichen Substanz besteht wie Schicht 1, ändert sich an der Diffusionsgeschwindigkeit<sup>1</sup> nichts. Das Teilchen legt auch in dieser Schicht  $\Delta x = 1/3$  Wegeinheiten zurück. Da aber die gesamte Schicht nur eine Schichtdicke von eins aufweist, ist der relativ zur Gesamtschichtdicke zurückgelegte Weg nicht  $1/9$ , sondern  $1/3$ . Das heißt, der relative Wert von  $\Delta x$  hat zugenommen. Also ist die Abnahme von  $\Delta x$  von 7,0 auf 3,4 folgerichtig, wenn man von der 5

---

<sup>1</sup> Diese ist der geschwindigkeitsbestimmende Parameter für die Bewegung des Teilchens in der Schicht.

kHz Schicht zu der 15 kHz Schicht wechselt. Dass der Wert nicht exakt auf ein Drittel abnimmt, liegt an der Tatsache, dass dieses Modell nicht alle Parameter des Adsorptionsvorganges



Grafik 20: Experimentell gefundene (schwarz) und simulierte Sensorwort zweier Schichten (5 und 15 kHz) von BG02 auf eine Konzentrationsreihe 15-1000 ppm Ethen

simuliert. Es ist trotzdem erstaunlich, dass eine derartig gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment erreicht wird. Die aus den Simulationen erhaltene Diffusionskonstante liegt mit  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  in einem Bereich, der für Simulationen von Boeker et al. [88] ebenso gefunden wurde.

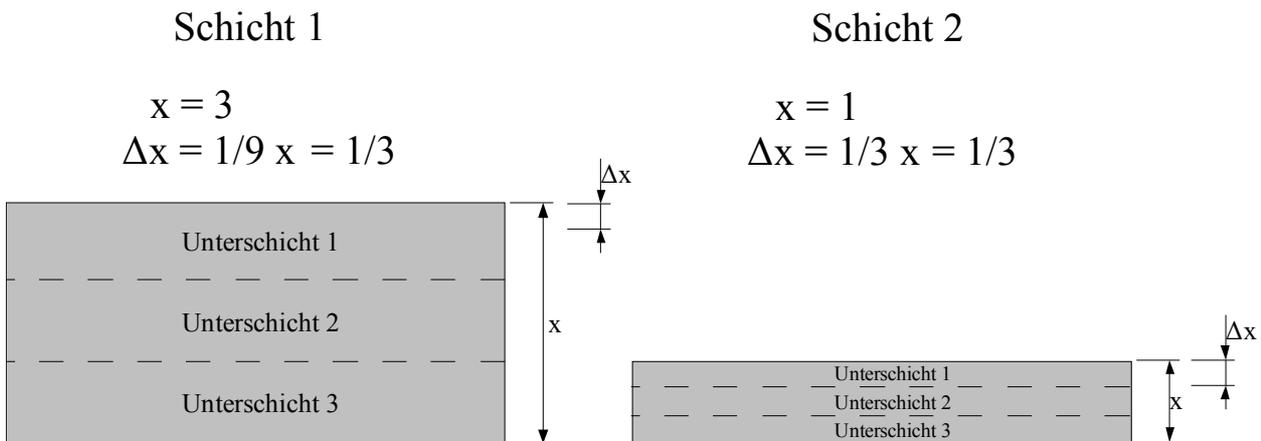
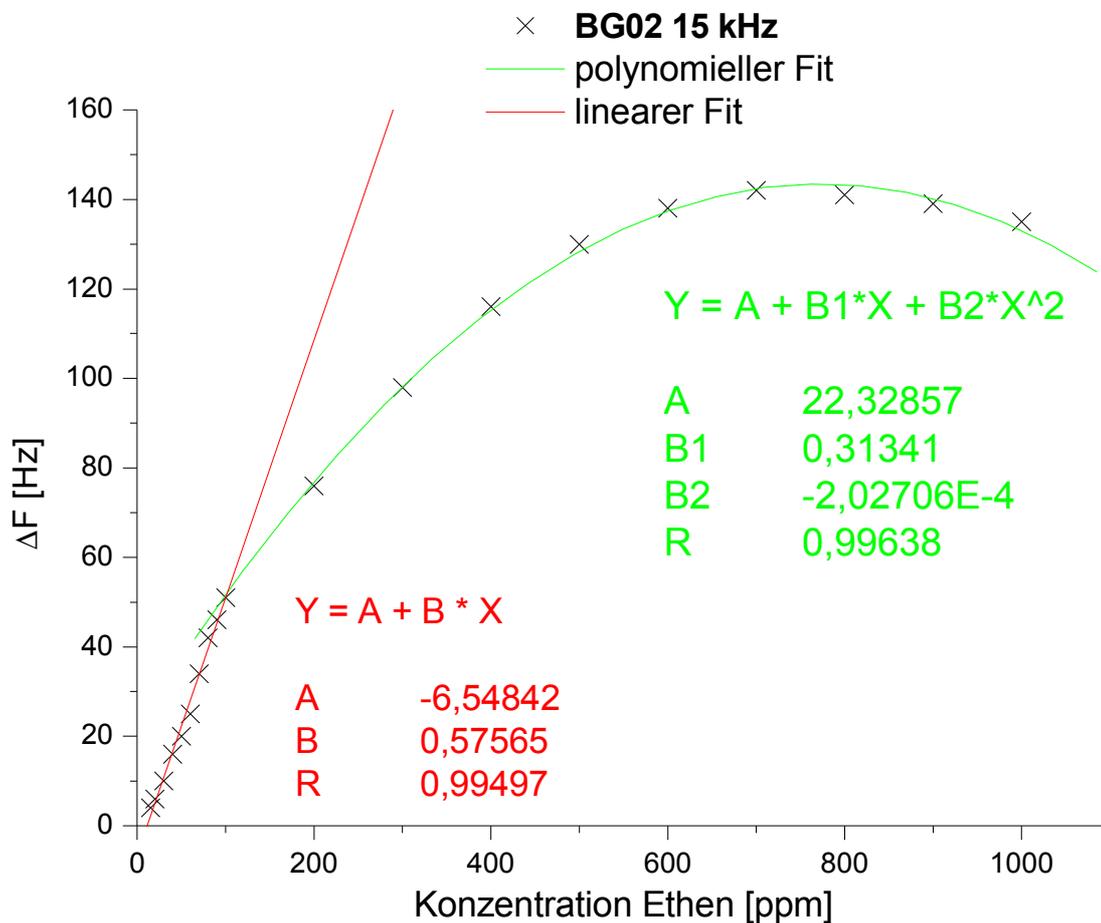


Abbildung 27: Schichtmodell für zwei verschieden dicke Schichten einer Substanz nach Kapitel 3.4.1.2

### 6.2.5 Nachweisgrenze von Ethen für BG02

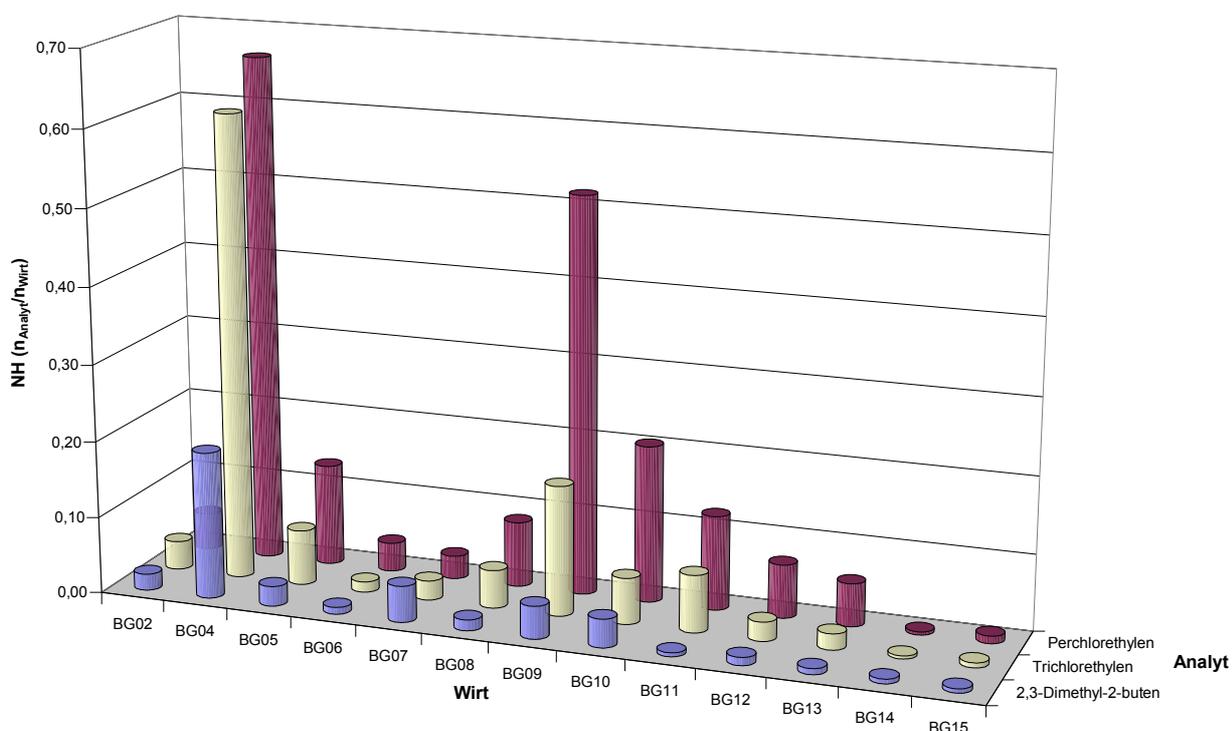
In **Grafik 21** sind die beiden Konzentrationsbereiche 15-100 ppm (rote Gerade) und 100-600 ppm (grüne Kurve) dargestellt. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration des Ethens und dem beobachteten Frequenzhub ist für 15-100 ppm linear und für 100-600 ppm mit einem Polynom zweiten Grades zu beschreiben. Die Daten der beiden Fits sind jeweils farblich passend hervorgehoben. Aus dem linearen Fit für den linearen Bereich folgt eine Empfindlichkeit von 0,6 Hz/ppm und eine Nachweisgrenze von 13 ppm Ethen.



Grafik 21: rot = linearer Bereich der Adsorptionsisothermen von Ethen bei 30°C für BG02 mit linearem Fit; grün = gekrümmter Bereich der Adsorptionsisothermen von Ethen bei 30°C für BG02 mit polynomielltem Fit

## 6.3 Substitutionsanaloga des Ethens

In Verbindung mit dem *Dewar-Chatt-Duncanson-Modell* wird in [101] der Einfluss von elektronegativen Substituenten anstelle der Protonen erläutert. Solche Substituenten bedingen eine mit zunehmender Elektronegativität steigende Rückbindungsstärke bei gleichzeitiger Schwächung der  $\pi$ -Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen. Für den Fall, dass solche Analoga des Ethens an die Metallzentren der sensoraktiven metallorganischen Makrozyklen binden und so detektierbar sind, ist eine Abhängigkeit der Sensitivität von der Anzahl und der Art der Substituenten zu erwarten. Je mehr Wasserstoffe durch elektronegative Substituenten ersetzt werden, desto besser sollte der Analyt an das Metall binden und desto größer sollte das



Grafik 22: Normierte Hübe aller metallorganischen Makrozyklen für die Analyten Perchloroethylen, Trichlorethylen und 2,3-Dimethyl-2-buten bei jeweils 1000 ppm Konzentration und 30°C Messtemperatur

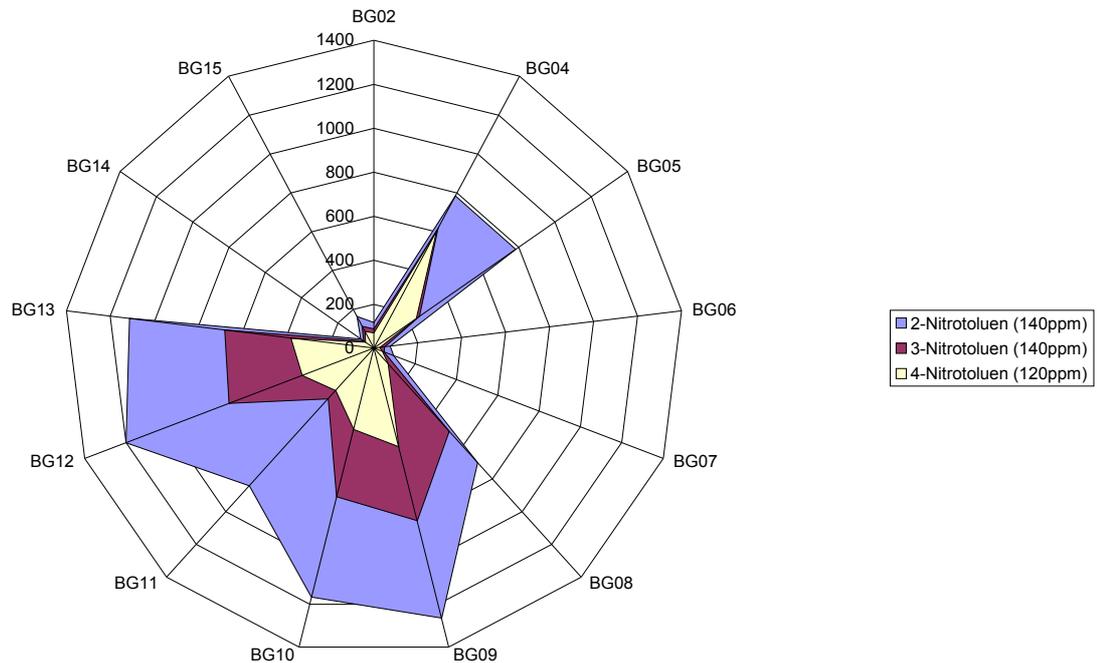
Analyt/Wirt-Molverhältnis, also der normierte Hub, werden<sup>1</sup>. Dass dies auch tatsächlich der Fall ist, zeigt **Grafik 22**. Es ist sehr schön zu erkennen, dass Perchloroethen im Vergleich zu Trichlorethen und 2,3-Dimethyl-2-buten in jedem Fall einen größeren normierten Hub hat. Erstaunlich ist das schlechte Abschneiden von **BG02** und **BG07**. Die zwei sensoraktiven Substanzen, die für Ethen die höchsten normierten Hübe liefern, zeigen nahezu keine Sensitivität

<sup>1</sup> Dies folgt aus der Tatsache, dass eine stärkere Bindung das Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und freiem Analyten auf die Seite des adsorbierten Analyten verschiebt.

gegenüber Per-, Trichlorethen und 2,3-Dimethyl-2-buten. Auffälligerweise handelt es sich in beiden Fällen um Makrozyklen mit en-Liganden. Die Analoga des Ethens sind allesamt sterisch anspruchsvoller als Ethen selber. Es kann also derselbe wie schon in **Kapitel 6.1.3.1** diskutierte Effekt eintreten, dass eine lockerere Schichtpackung, bedingt durch die Phenylreste des dppp-Liganden, einen besseren Zugang zu den selektiven Adsorptionsplätzen ermöglicht. Dieser Erklärungsversuch scheidet jedoch an dem schlechten Resultat von **BG05** und **BG08**. Obwohl beide den dppp-Liganden aufweisen, sind die normierten Hübe sehr klein. Bis dato kann keine schlüssige Erklärung für die besonders gute Sensitivität von **BG02** und **BG07** gegenüber Ethen gegeben werden. Obwohl es viele starke Argumente dafür gibt, dass die Bindung der Analyten an dem Metall erfolgt, gibt es keinen Hinweis darauf, warum die Molverhältnisse von Analyt zu Analyt so stark schwanken.

## 6.4 Unterscheidung von Konstitutionsisomeren

Wie leistungsfähig die verwendeten metallorganischen Substanzen als sensoraktive Schichten sind, zeigt sich auch bei der Detektion der drei Konstitutionsisomere 2-, 3-, und 4-Nitrotoluen. Das einzige Unterscheidungsmerkmal dieser drei Analyten ist die Position der Nitrogruppe relativ zur Methylgruppe am aromatischen Ring. Mit Hilfe der Wirtsubstanzen **BG02-BG15** können diese Substanzen nicht nur detektiert, sondern sogar voneinander differenziert werden. **Grafik 23** zeigt dies unter Zuhilfenahme eines so genannten Sternen- oder Radarplots. Die einzelnen relativen Frequenzverschiebungen werden jeweils auf einer separaten Achse aufgetragen, die wiederum sternenförmig um einen zentralen Mittelpunkt angeordnet werden. Dadurch entsteht ein Sternenmuster, welches, ähnlich einem Fingerabdruck, zur Unterscheidung der Substanzen genutzt werden kann. Die so entstandenen Figuren lassen sich insbesondere durch die Sensorantworten von **BG05** und **BG11** voneinander unterscheiden.



Grafik 23: *Sternen- oder Radarplot der Sensorantworten (zur Grundfrequenz relative Frequenzverschiebungen) aller in dieser Arbeit verwendeten sensoraktiven Substanzen auf 2-, 3-, und 4-Nitrotoluen bei den angegebenen Konzentrationen und 30°C.*

## 6.5 Langzeitstabilität der sensoraktiven Substanzen

Ein wichtiger Punkt für die Beurteilung der Eignung einer Substanz als sensoraktive Schicht ist die Langzeitstabilität. Eine Substanz, die zwar beste Selektivitäten bietet, aber sich innerhalb von zwei Wochen zersetzt, ist für eine Anwendung in einem kommerziellen Sensor wertlos.

In einem Beobachtungszeitraum von einem Jahr variierte die Grundfrequenz der beschichteten QMBs in einem Frequenzrahmen von  $\pm 200$  Hz, was 0,2 ‰ der Grundfrequenz entspricht. Schwankungen in diesem Ausmaß über einen solch ausgedehnten Zeitraum sind sicherlich vernachlässigbar. Im gleichen Zeitraum konnte kein Nachlassen der Sensitivität der Schichten beobachtet werden.

Die chemische Stabilität der in dieser Arbeit verwendeten metallorganischen Substanzen gegenüber den verschiedensten Analyten konnte bereits im Screening unter Beweis gestellt werden. Keine der Substanzen zeigt eine abnehmende Sensitivität nach Beaufschlagung mit einem Analyten. Ebenso ist die Temperaturstabilität bis 60°C gewährleistet. Für keine der sensoraktiven Substanzen kann Sublimation beobachtet werden.

Man kann also sagen, dass **BG02-BG13** im Sinne der Langzeitstabilität, der chemischen und der thermischen Robustheit in vollem Umfang für den praxisbezogenen Einsatz geeignet sind.

## 6.6 Vergleich des SCUSS- und des Elektrosprayverfahrens

Der direkte Vergleich des SCUSS- mit dem Elektrosprayverfahren soll einen Eindruck vermitteln, wie leistungsfähig das Verfahren ist. Es sei vorab bemerkt, dass die Beschichtung eines Schwingquarzes unter gleichzeitiger Kontrolle der Schichtdicke bis dato noch am apparativen Aufbau scheitert. Allerdings kann eine Betrachtung der bereits erzielten Ergebnisse auch ohne eine direkte Anwendung in Verbindung mit der QMB erfolgen.

Die ersten Beschichtungen werden mit der in **Abbildung 28** dargestellten Apparatur realisiert. Es wird 1g C-Methylcalix[4]resorcinaren im Autoklaven vorgelegt und anschließend mit CO<sub>2</sub> bis zu einem Druck von 25 MPa befüllt. Anschließend öffnet man vorsichtig das Nadelventil und beschichtet den Objektträger aus einer Distanz von 5 cm 10 Minuten lang. **Abbildung 29** zeigt die Lichtmikroskopische Aufnahme der Beschichtung bei 10- und 400-facher Vergrößerung.

Bei dieser Vorgehensweise zeigen sich die folgenden Probleme:

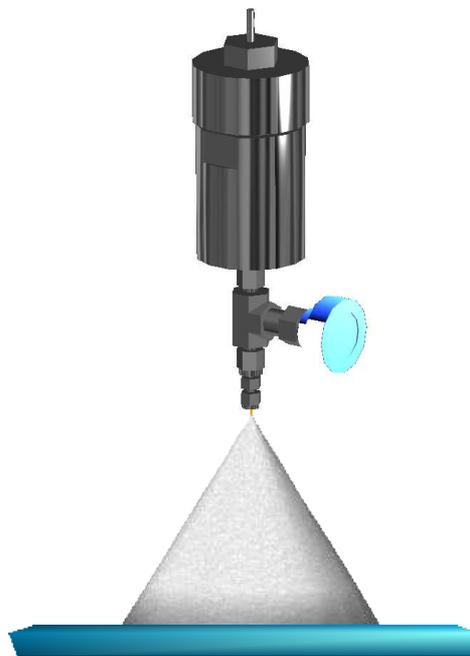


Abbildung 28: Erste Ausbaustufe des für das SCUSS-Verfahren genutzten Autoklaven

- Der runde Drehknopf des Ventils lässt keine feine Dosierung des unter hohem Druck stehenden CO<sub>2</sub> zu. Der Autoklav entleert sich so schnell, dass die Hochdruckpumpe nicht nachkommt. Daher bleibt der Druck im Innern des Autoklaven nicht konstant. Es ist zu befürchten, dass eine QMB dem hohen Druck des ausströmenden CO<sub>2</sub> nicht standhalten und zerbrechen wird.

- Die starke Abkühlung des Gasstromes und des Objektträgers durch den Joule-Thomson-Effekt bewirkt, dass sich eine Eisschicht auf dem Träger bildet. Diese verhindert eine weitere Beschichtung des Trägers. Zusätzlich löst das beim Schmelzen der Eisschicht entstehende Wasser vorher entstandene Schichten auf, da die Beschichtungssubstanz wasserlöslich ist. Verdunstet das Wasser, so bleibt eine Schicht der Qualität des Drop-Coating-Verfahrens zurück. Hieraus resultiert die schlechte Qualität der Beschichtung (s. **Abbildung 29**).

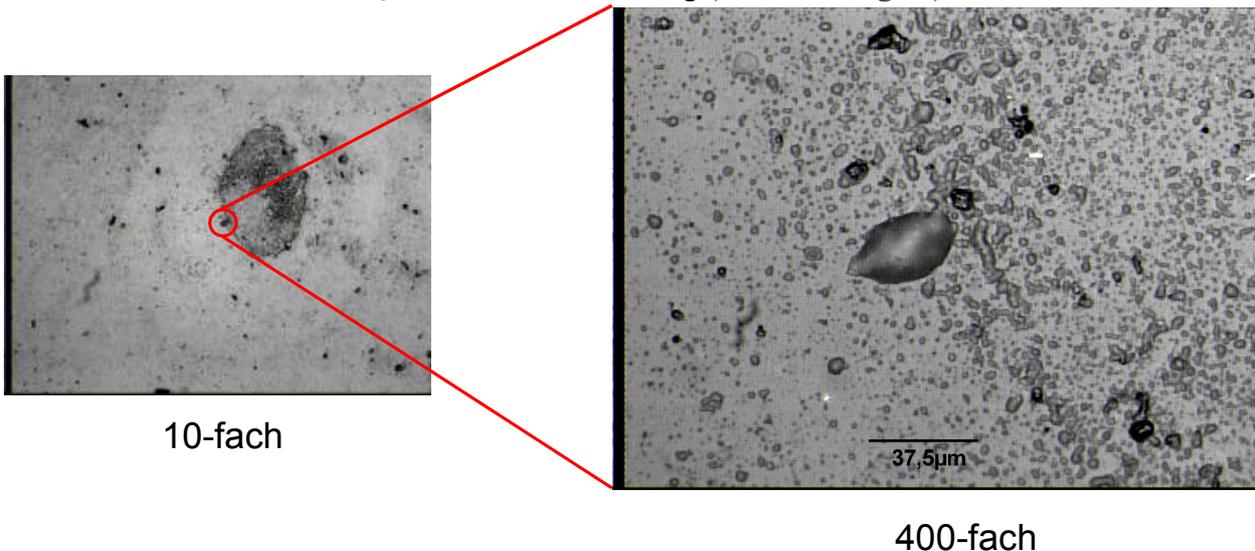


Abbildung 29: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Beschichtung mit der ersten Ausbaustufe des Autoklaven

Zur Lösung dieser Probleme wird die Anlage abgeändert. Die Änderungen sind in **Abbildung 30** zu sehen. Um dem Joule-Thomson-Effekt entgegenzuwirken, wurden zwei Heizelemente an dem Autoklaven angebracht. Hierbei handelt es sich zum einen um einen Heizdraht, der um den Grundkörper des Autoklaven gewickelt wurde (in **Abbildung 30** rot eingezeichnet), zum anderen um einen Kupferblock, der U-förmig um das Nadelventil herum greift. Er kann mit einer Heizpatrone auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Aufgrund der hohen Heizleistung der Patrone bleibt die Temperatur problemlos auch bei geöffnetem Ventil konstant. Die zweite Änderung ist eine Modifikation des Drehknopfes hin zu einem Hebel. Dieser wird mit einer Stellschraube in die das Ventil öffnende Richtung gedrückt. Mit dieser Mechanik lässt sich die Öffnung des Ventils sehr fein einstellen, sodass ein plötzliches Herausschießen des überkritischen  $\text{CO}_2$  wirkungsvoll verhindert wird. Es wird ein weiterer Beschichtungsversuch vorgenommen, bei dem der Autoklav und das Ventil auf  $75^\circ\text{C}$  erhitzt werden. Der Druck beträgt wie zuvor 25 MPa. Die vorgenommenen apparativen Änderungen verbessern das Sprayverhalten der Anlage sehr. Die Vereisungstendenz kann zwar nicht gänzlich eliminiert, jedoch drastisch vermindert werden. Das Öffnen des Ventils gestaltet sich nicht nur viel einfacher, sondern es ist

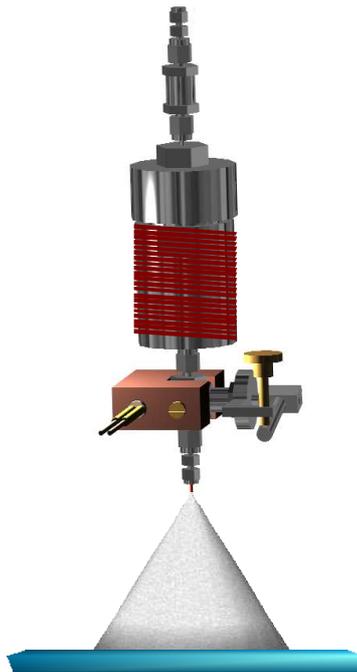


Abbildung 30: Zweite Ausbaustufe des für das SCUSS-Verfahren genutzten Autoklaven

auch in vorher nicht möglichem Maße dosierbar geworden. Diese Verbesserungen schlagen sich auch deutlich im erreichten Beschichtungsergebnis nieder. In **Abbildung 31** erkennt man sofort die homogenere Verteilung und die drastisch verkleinerte Korngröße der Beschichtungssubstanz. Sie liegt mit 1-2  $\mu\text{m}$  über den mit dem *RESS*-Verfahren erreichten Partikelgrößen von  $> 500 \text{ nm}$ . Für die Simplität des Verfahrens und der Anlage ist sie erstaunlich gut. Ein Vergleich mit dem Elektrospray-Verfahren liefert einen weiteren Eindruck, wie gut das Verfahren tatsächlich ist. In **Abbildung 32** ist links ein mit dem Elektrospray-Verfahren beschichteter Objektträger lichtmikroskopisch dargestellt. Rechts daneben sieht man einen mit dem *SCUSS*-Verfahren beschichtete Objektträger bei gleicher Vergrößerung. Die Elektrospray-Beschichtung wird derart bewerkstelligt, dass der Objektträger zwischen einer QMB und der Nadel der Spritze<sup>1</sup> positioniert wird. Nach Einschalten der Hochspannung wird somit der Objektträger und nicht der Schwingquarz beschichtet. Es ist anzumerken, dass für beide Verfahren eine Beschichtungszeit von je 10 Minuten gewählt wurde. Wie man in **Abbildung 32** leicht erkennen kann, schneidet das *SCUSS*-Verfahren im direkten Vergleich mit dem Elektrospray-Verfahren sehr gut ab. Die Korngröße des letzteren ist zwar deutlich kleiner, jedoch wurde über den gleichen Zeitraum weniger Substanz aufgebracht. Hieraus können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden: Erstens wird die sehr hohe Beschichtungsgüte des Elektrospray-Verfahrens eindrucksvoll bestätigt, zweitens kann man mit dem *SCUSS*-Verfahren unter minimaler Qualitätseinbuße schneller beschichten. Man kann ohne Zweifel sagen, dass es sich um ein potentes

1 Zum Aufbau des Elektrospray-Verfahrens s. Kapitel 3.1.5.1.4

Beschichtungsverfahren handelt, dessen weitere Entwicklung vielversprechend ist. Weitere Vorteile dieses Verfahrens sind der Wegfall einer Schichttrocknung, die Möglichkeit, nichtleitende Strukturen (z. B. SAW-Sensoren) zu beschichten und die hervorragenden Lösungseigenschaften überkritischer Fluide.

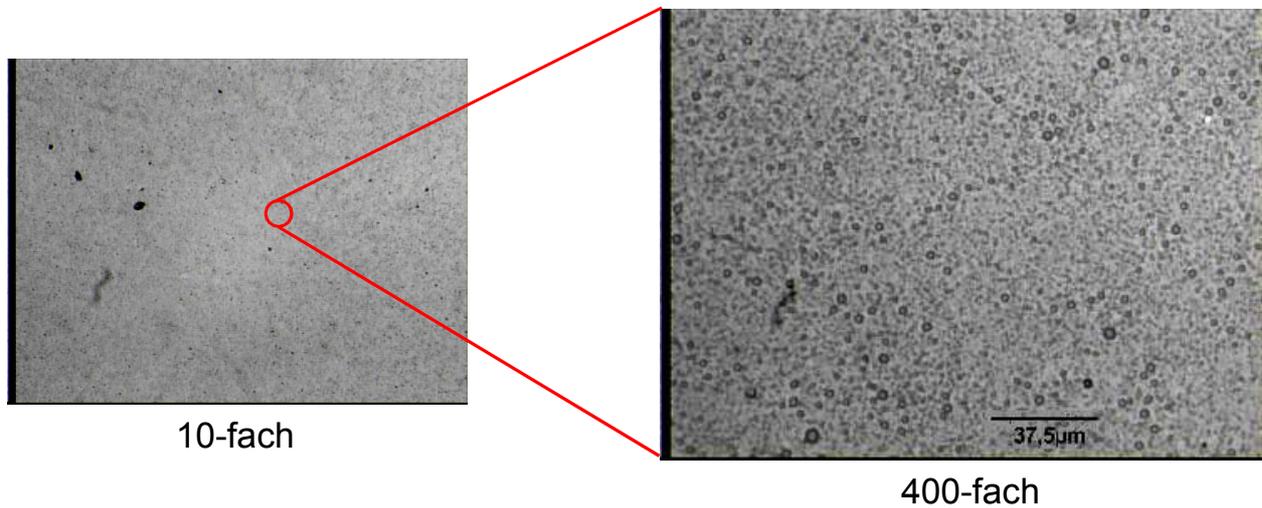


Abbildung 31: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Beschichtung mit der zweiten Ausbaustufe des Autoklaven

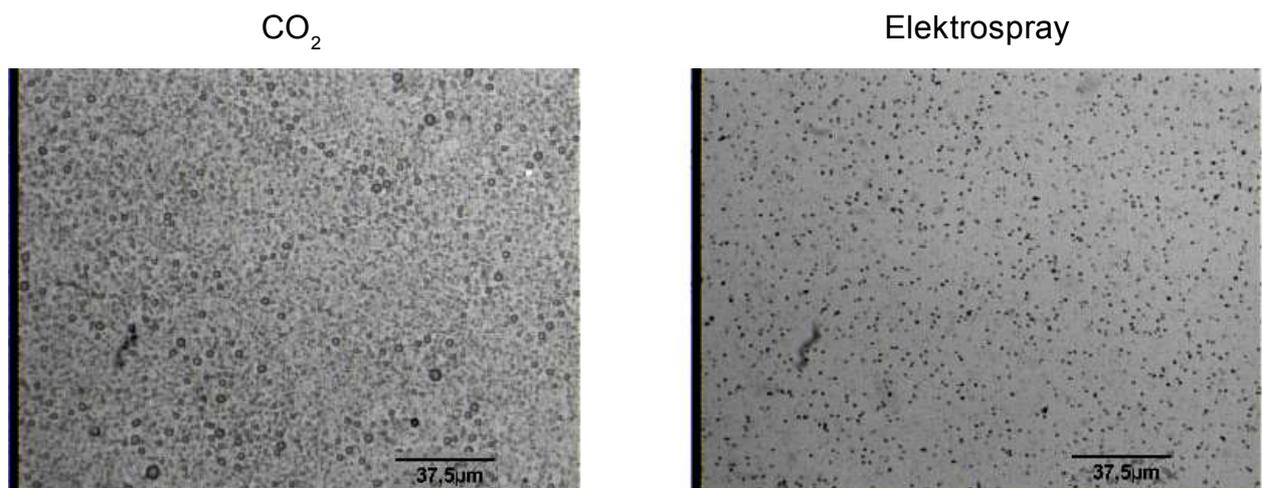


Abbildung 32: Links der mit dem RESS-Verfahren, rechts der mit dem Elektrospray-Verfahren beschichtete Objektträger (beide bei 400-facher Vergrößerung)

## 7 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit über ein ausgiebiges Screening charakterisierten metallorganischen Substanzen haben sich als sehr leistungsfähige Beschichtungssubstanzen für die Mikroschwingquarzwage erwiesen. Sie weisen sich sowohl durch eine hohe Selektivität, als auch Sensitivität gegenüber ausgewählten Analyten (z. B. Cyclohexanon, Anilin, NMP, etc.) aus. Es konnte gezeigt werden, dass die Makrozyklen der beiden Übergangsmetalle Palladium und Platin ein sehr ähnliches sensorisches Verhalten haben. Dies steht in guter Übereinstimmung zu dem bereits bekannten chemischen Verhalten der beiden Metalle. Weiterhin konnte ein deutlicher Einfluss der Ligandensphäre aufgezeigt werden. Der Einfluss ist weder rein sterisch, noch rein elektronisch, sondern vielmehr eine Mischung aus beidem. Im Screening erwiesen sich die Makrozyklen mit dem dppp-Ligand als die sensitiveren Substanzen. Auch die Struktur des Makrozyklus spielt eine gewichtige Rolle. Hier sind besonders die Substanzen **BG10** und **BG11** deutlich von **BG02-BG09** zu unterscheiden. Auch das schlechtere Abschneiden der beiden Ecken **BG12** und **BG13** ist ein sehr deutlicher Hinweis auf den Einfluss der quadratischen bzw. trigonalen Struktur der Makrozyklen. Für den sterisch anspruchsvollen Analyten Cyclohexanon wird dies besonders offensichtlich.

Erstmalig in der gravimetrischen Sensorik konnte mit den verwendeten metallo-supramolekularen Substanzen Ethen quantitativ und reversibel nachgewiesen werden. Durch Messungen verschiedener Schichtdicken ein und derselben Wirtsubstanz (**BG02**) konnte klar gezeigt werden, dass es sich bei dem sensorischen Nachweis von Ethen nicht nur um eine Oberflächenadsorption, sondern auch um eine Volumenadsorption an ganz spezifische Bindungsplätze handelt. Das Vorhandensein spezifischer Bindungsplätze folgt aus der Tatsache, dass bei 600 ppm ein Sättigungseffekt eintritt. Isothermenmessungen ergaben eine Bindungsenergie von 0,8 kJ/mol, ein Wert, der sehr gut zu einem reversiblen  $\pi$ -Addukt von Platin und Ethen passt. Theoretische Berechnungen mit dem Programm Turbomole 5.0 ergaben für die Eckkomponente von **BG02** und Ethen einen klar bindenden Charakter. Es wurde eine Bindungsenergie von 3,2 kJ/mol gefunden. Diese stellt unter Berücksichtigung der vorgenommenen Vereinfachung eine sehr gute Bestätigung des angenommenen Bindungsmodells dar. Hervorzuheben sind hier ebenfalls die berechneten Bindungslängenverlängerungen und -verkürzungen, die alle sehr gut mit dem Bindungsmodell erklärt werden können. Die rechnerische Simulation der Sensorantwort zeigt, dass die komplexen Vorgänge, die auf und in der sensoraktiven Schicht ablaufen, mit einem relativ

einfachen Modell nachgestellt werden können. Das bedeutet, dass man die individuellen Wechselwirkungen und Vorgänge der Adsorption eines Analyten an spezifischen Plätzen eines Volumens in Summenparameter (z.B. die Diffusionskonstante  $D$ ) zusammenfassen kann. Dies geschieht ohne einen großen Verlust an Aussagekraft der mit diesem Summenparameter durchgeführten Simulation. Die erhaltene Diffusionskonstante von  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit ebenfalls simulierten Diffusionskonstanten der Literatur. Das Bindungsmodell für die Bindung eines Olefins an ein Metallzentrum konnte durch die Ergebnisse der Messungen von Perchlorethen, Trichlorethen und 2,3-Dimethyl-2-buten zusätzlich unterstützt werden. Die Ergebnisse entsprechen qualitativ der Erwartung. Zusätzlich ist es mit den metallorganischen Makrozyklen möglich, die Konstitutionsisomere 2-, 3-, und 4-Nitrotoluen voneinander zu differenzieren. Die in dieser Arbeit verwendeten sensoraktiven Substanzen überzeugen durch eine sehr gute Langzeitstabilität und Robustheit, die man metallorganischen Substanzen nicht zugetraut hätte.

Mit dem *SCUSS*-Verfahren konnte ein neues Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen entwickelt werden. Es erweist sich als dem Elektrosprayverfahren qualitativ fast ebenbürtig und zeigt dort Stärken, wo dieses versagt. So können mit ihm zum Beispiel nichtleitende Oberflächen problemlos beschichtet werden. Es umgeht elegant die Problematik von Lösemittelresten und nutzt die hervorragenden Lösungseigenschaften überkritischer Fluide. Sein apparativer Aufwand ist nicht größer als der anderer Beschichtungsverfahren, und es arbeitet mit einem physiologisch unbedenklichen und umweltfreundlichen Lösemittel.

## 8 Ausblick

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse führen zu einem Bindungsmodell für ein Wirt/Gast-Addukt, in dessen Mittelpunkt die Übergangsmetalle Palladium oder Platin stehen. Es ist jedoch nach wie vor unklar, weshalb nicht alle in einer Wirtsschicht vorhandenen Metallzentren als selektive Bindungsplätze fungieren können. Zur Klärung dieses Problems bieten sich weiterführende *RI-DFT*-Rechnungen an. Anstatt des vereinfachten Modells könnte die Strukturoptimierung der Wechselwirkung eines vollen Quadrates mit Ethen neue Aspekte für eine Optimierung des Bindungsmodells liefern. Aber auch durch die sensorische Charakterisierung neu synthetisierter metallorganischer Makrozyklen können zusätzliche Informationen zu der Bindungssituation gewonnen werden. Bei der Synthese sind systematische Variationen so vorzunehmen, dass immer nur ein Parameter pro neuer Substanz geändert wird. Die sicherlich einfachste Möglichkeit bietet hier ein Ligandentuning. Mit verhältnismäßig wenig Aufwand kann hier z. B. der Bisswinkel geändert (Austausch von dppp durch dppb oder *BINAP*<sup>1</sup>) oder Chiralität eingeführt werden (R-, S-BINAP, oder andere chirale Phosphanliganden). Ob der sterische Anspruch der Phenylreste so dominant ist wie vermutet, kann durch den Einsatz von dmpp (1,2-Bis(dimethylphosphino)propan)<sup>2</sup> anstatt dppp überprüft werden. Weiterhin ist es sehr interessant, mehr über die Auswirkungen des Elektrosprayverfahrens auf die metallorganischen Makrozyklen zu erfahren. Elektronenmikroskopische Aufnahmen sehr dünn beschichteter QMBs können hier wichtige Auskünfte über Fragmentierungen oder Umlagerungen geben, die möglicherweise durch den Beschichtungsvorgang hervorgerufen werden.

Sensorische Messungen mit **BG02-BG13** in Verbindung mit homologen Reihen und Substitutionsanaloge verschiedener Olefinen versprechen interessante Auskünfte über sterische und elektronische Einflüsse. In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage von Selektivitäts-Struktur- und Sensitivitäts-Struktur-Korrelationen. Ebenso bedarf die Frage nach der Möglichkeit einer Detektion von Analyten mit Dreifachbindungen einer Antwort.

Das *RESS*-Verfahren bietet ein großes Potential für eine Weiterentwicklung. Die Problematik der durch den Joule-Thomson-Effekt hervorgerufenen Abkühlung ist nach wie vor nicht vollständig gelöst. Eine heizbare Halterung für den zu beschichtenden Gegenstand kann hier sicherlich

1 *BINAP* = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1'-binaphthyl

2 Die Substitution der Phenyl- gegen Methylreste könnte die Oxidationsempfindlichkeit des Phosphanliganden erhöhen. Ob ein Komplex aus diesem Liganden und Pd<sup>2+</sup> oder Pt<sup>2+</sup> stabil genug ist, für den Einsatz als sensoraktive Schichtsubstanz für die QMB, müsste überprüft werden.

Abhilfe schaffen. Die Überwachung des Sprayvorganges über das gleichzeitige Auslesen der Frequenz, analog zum Elektrosprayverfahren, ist sicherlich ebenso wünschenswert wie eine Verlängerung der zur Verfügung stehenden Beschichtungszeit ohne Unterbrechung.

Die metallo-supramolekularen Verbindungen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, haben sich als ausgesprochen interessante, vielseitige und potente sensoraktive Beschichtungen erwiesen. Zu unrecht haben sie bis dato ein Schattendasein als sensoraktive Beschichtungen geführt. Es ist zu erwarten, dass ihre Wichtigkeit für die Sensorik der Zukunft zunehmen wird und dass sie ihren Platz als Beschichtungsstandards gleichermaßen einnehmen werden, wie dies für Polymere, Calixarene, Cyclodextrine und andere bereits der Fall ist.

Ebenfalls sei darauf hingewiesen, dass in Kooperation mit industriellen Partnern bereits ein funktionstüchtiges Gerät zum mobilen Nachweis von Methylisothiocyanat auf Basis der QMB entwickelt wurde. Die in diesem Gerät verwendeten sensoraktiven Schichten können gegen die metallo-supramolekularen Substanzen ausgetauscht werden, so dass mit diesem Sensor eine mobile Detektion von Ethen möglich wird.

## Literaturverzeichnis

- [1] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. durchgesehene Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**
- [2] K. Ziegler, E. Holzmann, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541
- [3] G. Natta, *Scientif. Americ.* **1961**, 205, 33-37
- [4] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255
- [5] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413
- [6] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965
- [7] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. überarb. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**
- [8] C. H. P. Fietzek, Dissertation, *Präferenzielle Einlagerungen flüchtiger organischer Verbindungen in polykristalline Phthalocyanin-Schichten: Mechanismus und Anwendung als chemischer Sensor*, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2001**
- [9] A. Battenberg, Dissertation, *Metallorganische Materialien für die Sensorik*, Universität Freiburg, **1994**
- [10] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie*, 4. Auflage, VCH, Weinheim, **1994**
- [11] L. Taiz, E. Zeiger, *Physiologie der Pflanzen*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, **1999**
- [12] J. H. Seinfeld, *Science* **1989**, 243, 745-752
- [13] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, IUPAC Discussion Paper, Commission V.I., **1989**
- [14] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 519-541
- [15] J. Janata, M. Josowicz, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 207R-228R
- [16] W. Göpel, *Technisches Messen* **1995**, 625/95, 183-185
- [17] W. Göpel, *Spektrum der Wissenschaft* **1994**, Januar, 97-105
- [18] H. P. Lang, M. K. Baller, F. M. Battiston, J. Fritz, R. Berger, J. P. Ramseyer, P. Fornaro, E. Meyer, H. J. Güntherodt, J. Brugger, U. Drechsler, H. Rothuizen, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber, J., *Digest of 12th IEEE Int'l Electro Mechanical Sys.* **1999**, Cat.No.99CH36201C, 9-13
- [19] <http://www.wundersamessammelsurium.de/Elektrisches>, aufgerufen am: 27.10.2004
- [20] F. L. Dickert, O. Schuster, *Chem. uns. Zeit* **1994**, 283, 147-152
- [21] J. Curie, P. Curie, *Bulletin de la Société Minéralogique de France* **1880**, 3, 90
- [22] B. Neubig, W. Briese, *Das große Quarzkochbuch: Quarze, Quarzoszillatoren*, Franzis-Verlag GmbH, Feldkirchen, **1997**

- [23] Lord Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.* **1885**, 17, 4
- [24] R. Lucklum, Habilitation, *Resonante Sensoren*, Universität Magdeburg, **2002**
- [25] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **1959**, 155, 206-222
- [26] W. H. Wade, L. J. Slutsky, *Rev. Sci. Instr.* **1962**, 33, 212-213
- [27] A. D. Ballato, R. Bechmann, *Proc. IRE* **1960**, 48, 261-262
- [28] W. H. King jr., *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1735-1739
- [29] W. L. Lee, *Physical Adsorption on Solid Surfaces*, Washington, **1975**
- [30] J. W. Lörger, Dissertation, *Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen neuartiger sensoraktiver Substanzen mit Hilfe der Quarzmikrowaage*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2004**
- [31] J. Bargon, B. Graewe, T. Jonischkeit, K. Woelk, *Chem. uns. Zeit* **2003**, 37, 212-213
- [32] D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, A. Afzail, *Nature* **2004**, 428, 299-303
- [33] M. Schlupp, Dissertation, *Dendrimere: Definierte molekulare Wirtsubstanzen zur selektiven Gasteinlagerung*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2001**
- [34] U. Schramm, Dissertation, *Entwicklung von Prototypen zur Ammoniaküberwachung in feuchter Luft für den Einsatz innerhalb eines Multigassensors*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **1999**
- [35] R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1997**
- [36] L. Wächter, Dissertation, *Elektrospraybeschichtung von mikrogravimetrischen Sensoren - Beschichtungsvarianten für leitfähige und nicht-leitfähige Oberflächen*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2003**
- [37] C. Kreutz, Diplomarbeit, *Bis(imino)phosphorane und Iminophosphane als sensoraktive Wirtsubstanzen*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2003**
- [38] F. L. Dickert, A. Haunschild, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 887-895
- [39] G. Harsanyi, *Sensor Review* **2000**, 20(2), 98-105
- [40] A. Janshoff, H.-J. Galla, C. Steinem, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4164-4195
- [41] F. L. Dickert, U. Geiger, K. Weber, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 364, 128-132
- [42] C. Heil, G. R. Windscheif, S. Braschohs, J. Flörke, F. Gläser, M. Lopez, J. Müller-Albrecht, U. Schramm, J. Bargon, F. Vögtle, *Sens. Actuators B* **1999**, 61, 51-58
- [43] F. L. Dickert, A. Haunschild, M. Reif, W.-E. Bulst, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 277-279
- [44] J. Hagen, *Technische Katalyse - Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **1996**
- [45] F. Vögtle, H.-G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1985**, 9, 727-742
- [46] L. F. Lindoy, I. M. Atkinson, , Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, **2000**
- [47] K. B. G. Scholthof, *Annu. Rev. Phytopathol.* **2004**, 42, 13-34

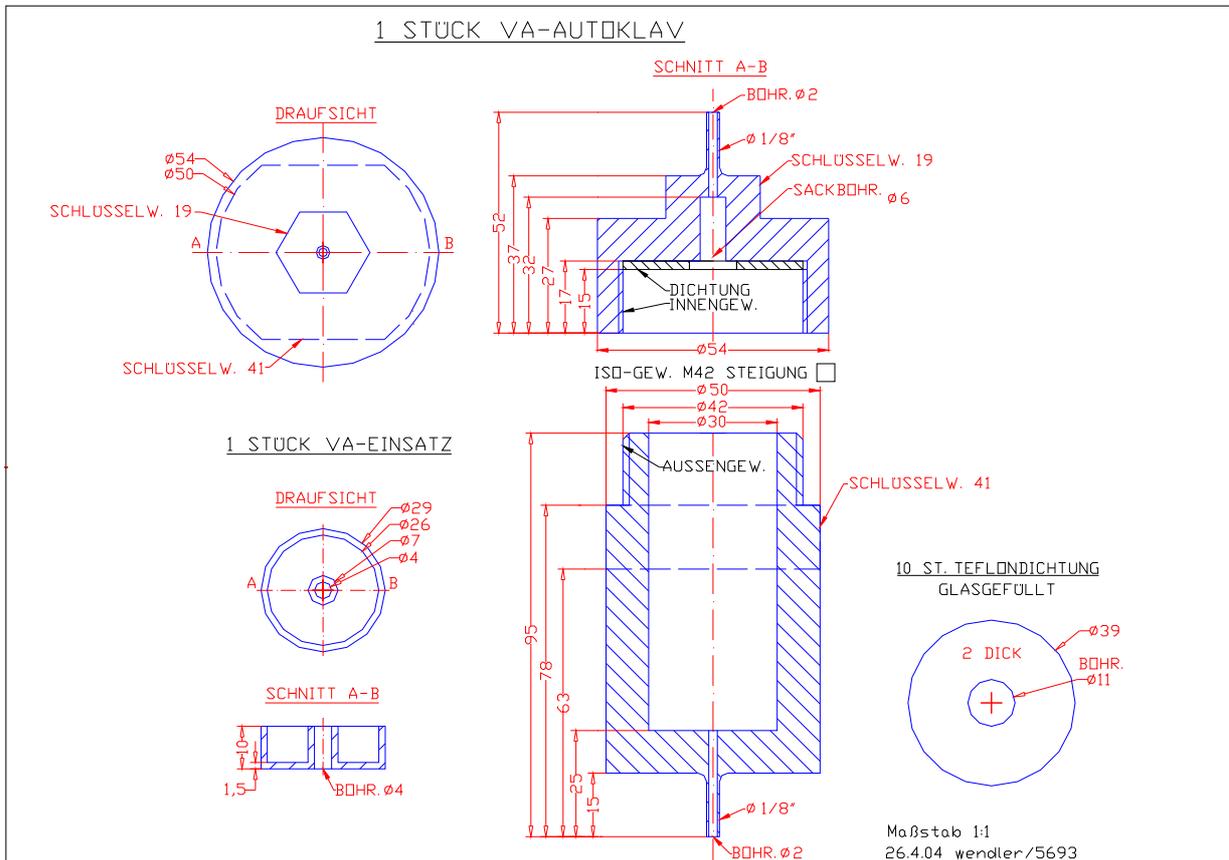
- [48] G. R. Diserajou, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**
- [49] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525
- [50] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**
- [51] V. Wendel, Dissertation, *Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend auf Cycloheptatrienbausteinen*, Humboldt-Universität zu Berlin, **1998**
- [52] E. Fischer, *Ber. Deutsch. Chem.* **1894**, *3*, 2985
- [53] A. L. Lehninger, *Prinzipien der Biochemie*, 2. Auflage, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1994**
- [54] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1984**, *106*, 3286-3292
- [55] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267
- [56] D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *12*, 389-395
- [57] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389-398
- [58] F. Diederich, P. J. Stang, *Templated Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- [59] R. Vilar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1498-1516
- [60] N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409-4413
- [61] D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski, *Templating, Self-Assembly, and Self-Organization*, Vol. 9, J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, Pergamon: New York, **1996**
- [62] C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043
- [63] J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6108
- [64] D. J. Cardenas, A. Livoreil, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980
- [65] J. P. Collin, P. Gaviana, J. P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 2005
- [66] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853
- [67] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647
- [68] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981-4982
- [69] M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249
- [70] M. Fujita, *Chem. Commun.* **1996**, 1535
- [71] S. B. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *38*, 873
- [72] C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3538-3551
- [73] E. T. Zellers, G.-Z. Zhang, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 1277-1284
- [74] A. Battenberg, V. F. Breidt, H. Vahrenkamp, *Sens. Actuators B* **1996**, *30*, 29-34

- [75] M. Albrecht, M. Schlupp, J. Bargon, G. van Koten, *Chem. Commun.* **2001**, 1874-1875
- [76] M. Albrecht, R. A. Gossage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1998**, 1003-1004
- [77] D. L. Fox, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 183R-198R
- [78] K. D. Cleaver, *Accred Qual Assur* **2001**, *6*, 8-15
- [79] A. Giberti, M. C. Carotta, V. Guidi, C. Malagù, G. Martinelli, M. Piga, B. Vendemiati, *Sens. Actuators, B* **2004**, *103*, 272-276
- [80] A. m. Parkes, B. L. Fawcett, R. E. Austin, S. Nakamichi, D. E. Shallcross, A. J. Orr-Ewing, *Analyst* **2003**, *128*, 960-965
- [81] H. A. Beck, Dissertation, *Anwendung der Photoakustischen Spektroskopie in der Prozess- und Umweltanalytik*, Technische Universität München, **2003**
- [82] F. J. M. Harren, R. Berkelmans K., Kuiper, S. te Lintel Hekkert, P. Scheepers, R. Dekhuijzen, P. Hollander, D. H. Parker, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *74*(12), 1761-1763
- [83] R. Berger, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, *Analytical Methods & Instrum.* **1996**, *Special Issue  $\mu$ TAS'96*, 74-77
- [84] <http://www.ama-sensorik.de/>, aufgerufen am: 12.11.2004
- [85] P. W. Atkins, *Physikalisch Chemie*, 2. korr. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**
- [86] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319
- [87] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, M. Juzza, V. Schurig, W. Göpel, *Anal. Chem.* **1997**, *60*, 4017-4031
- [88] P. Boeker, O. Wallenfang, G. Horner, *Sens. Actuators, B* **2002**, *83*, 202-208
- [89] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**
- [90] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1998**
- [91] M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Rev. Comput. Chem.*, Vol. 15, Wiley-VCH, New York, **2000**
- [92] F. Neese, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1740-1747
- [93] J. M. Wong, K. P. Johnston, *Biotechnology Press* **1986**, *2*, 29-39
- [94] D. K. Joshi, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1984**, *30*, 522-525
- [95] E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 820-825
- [96] M. Türk, Habilitation, *Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden*, Universität Karlsruhe (TH), **2001**
- [97] H. Gao, H. Yao, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101* (21), 7851-7856
- [98] A. Diefenbacher, Dissertation, *Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten zur Anwendung überkritischer Fluide als Lösungsmittel*, Universität Karlsruhe (TH), **2001**

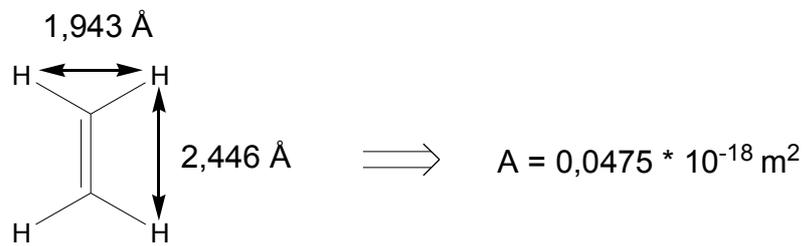
- [99] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Auflage, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, **1981**
- [100] B. M. Hassan, H. Li, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 39-45
- [101] E. Riedel (Hrsg.), C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne anorganische Chemie*, 1. Auflage, de Gruyter, New York, **1999**
- [102] E. T. Zellers, G.-Z. Zhang, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1340-1349

# Anhang

- Technische Zeichnung des *RESS*-Autoklaven



• Berechnung des Frequenzhubes für eine Monolage Ethen



$$\text{Oberfläche der Elektrode} = 0,1257 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$\frac{0,1257 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}{0,0475 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2} = 2,646 \cdot 10^{12} \text{ Atome für eine Monolage}$$

$$\frac{2,646 \cdot 10^{12}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,39 \cdot 10^{-12} \text{ mol für eine Monolage}$$

$$4,39 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot 28 \text{ g/mol} = 1,229 \cdot 10^{-10} \text{ g}$$

Bei einer Auflösung von  $553 \cdot 10^{-12} \text{ g pro Hertz}$

$\Rightarrow$  Eine Monolage entspricht 0,22 Hz Frequenzhub

• Tabellen der Frequenzhübe aller Wirte und Substanzen

### Analyten 1000 ppm

Analyt	Wirtsubstanz									
	BG02	BG04	BG05	BG06	BG07	BG08	BG09	BG10	BG11	BG12
Aceton	21	61	0	0	20	0	0	0	0	0
Acetonitril	43	99	0	0	45	0	0	0	0	0
Benzol	18	90	0	0	22	0	0	0	0	0
Chloroform	17	139	9	9	28	10	11	6	7	9
Cyclohexan	13	57	2	5	10	1	4	3	5	5
Cyclohexanon	81	415	481	37	47	181	469	885	683	676
Dichlormethan	24	65	9	15	45	6	8	8	11	5
Diethylamin	34	45	228	12	22	71	340	46	42	64
Diethylketon	24	155	23	20	25	22	48	36	22	42
Essigester	21	124	42	14	29	22	16	26	44	20
Ethylmethylketon	6	117	53	10	6	42	156	41	47	62
Fluorbenzol	17	105	48	5	17	11	27	11	13	18
i-Butanol	52	191	59	23	82	43	68	207	113	174
i-Propylmethylketon	52	101	4	11	53	3	6	33	25	26
Methanol	52	48	5	10	45	4	5	6	6	8
n-Hexan	10	17	0	0	12	0	0	0	0	0
Nitromethan	96	138	83	77	118	63	70	82	94	61
Toluol	61	134	38	37	64	14	22	30	40	43
Trifluortoluol	21	153	6	8	16	0	14	37	23	38

Analyt	Wirtsubstanz		
	BG13	BG14	BG15
Aceton	1	14	9
Acetonitril	0	21	12
Benzol	0	11	11
Chloroform	6	8	12
Cyclohexan	6	9	8
Cyclohexanon	729	48	78
Dichlormethan	4	16	10
Diethylamin	49	19	34
Diethylketon	36	14	14
Essigester	12	13	25
Ethylmethylketon	47	3	5
Fluorbenzol	11	10	11
i-Butanol	160	29	32
i-Propylmethylketon	26	30	22
Methanol	6	35	14
n-Hexan	0	6	0
Nitromethan	46	50	25
Toluol	18	36	28
Trifluortoluol	24	13	14

## Analyten 250 ppm

Analyt	Wirtsubstanz				
	BG02	BG04	BG05	BG06	BG07
Acetophenon	107	1174	1445	68	105
Anilin	192	2065	2248	123	140
Benzaldehyd	177	863	648	136	152
Benzonitril	72	659	367	26	50
NMP	274	3139	5457	519	222
o-Tolunitril	97	388	337	53	60
Nitrobenzol	125	1071	261	31	112

Analyt	Wirtsubstanz							
	BG08	BG09	BG10	BG11	BG12	BG13	BG14	BG15
Acetophenon	1264	1119	1886	1458	1601	1490	64	106
Anilin	2496	1980	2279	2004	3663	2214	72	923
Benzaldehyd	558	383	1109	873	941	912	20	115
Benzonitril	166	304	526	503	530	502	38	55
NMP	4157	5982	5210	4711	4110	4822	401	2540
o-Tolunitril	316	445	587	546	609	551	59	104
Nitrobenzol	181	199	332	340	406	307	76	90