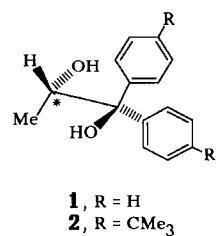


Organische Clathratbildner als hochselektive Sensorbeschichtungen zur gravimetrischen Detektion von Lösungsmitteldämpfen**

Von Albert Ehlen, Claus Wimmer, Edwin Weber* und Joachim Bargon*

Der Bedarf an chemischen Sensoren^[1] zur Messung von Stoffkonzentrationen in der Medizin und industriellen Prozeßregelung, bei Warn- und Sicherheitssystemen, in der Umweltanalytik usw. ist groß^[2]. Die Eigenschaften der auf dem Markt oder in der Entwicklung befindlichen chemischen Sensoren lassen jedoch noch sehr viele Wünsche offen. Der Engpaß bei der Konstruktion von Chemosensoren ist die Verfügbarkeit chemisch sensibler Materialien mit ausreichender Stabilität und hoher Empfindlichkeit^[3]. Dies gilt vor allem für den gravimetrischen Sensor, der auf der Basis einer Quarzmikrowaage (quartz microbalance, QMB) oder nach dem Prinzip des oberflächenakustischen Oszillators arbeitet^[4]; hier dürfte eine breite Auswahl von Selektivbeschichtungen den raschen Durchbruch der Methoden bringen^[2, 3]. Aus dem Gebiet der organischen Einschlußverbindungen^[5] sind bisher lediglich Cyclodextrine^[6] und einige andere makrocyclische Hohlraumverbindungen^[7, 8] zum Einsatz gekommen.

Wir haben gefunden, daß acyclische organische Clathratbildner^[9], die synthetisch viel leichter zugänglich sind und Strukturmodifikationen ermöglichen, ebenso zum Aufbau einer sensoraktiven Beschichtung verwendet werden können und berichten nun über erste Ergebnisse bei der Detektion von Lösungsmitteldämpfen mit einer Schwingquarzeinrichtung (QMB-Meßzelle). Bei den Clathratbildnern **1** und **2** handelt es sich um sperrige Derivate der natürlichen Milchsäure, die enantioselektive Sorption zeigen und sich zur präparativen Racematspaltung von organischen Synthesebausteinen eignen^[10]. Wie in dieser Studie gezeigt wird, erweisen sich die kristallinen Substanzen **1** und **2** auch als hochselektive Sorbentien für organische Lösungsmitteldämpfe. Die mit der Bildung und dem Abbau der Clathrate einhergehenden Massenänderungen lassen sich über die Grundfrequenzverschiebung eines mit diesen Verbindungen beschichteten Schwingquarzes bestimmen.



Zieht man zur Beschreibung der Absorptions- und Adsorptionsvorgänge das einfache Modell der Langmuir-Adsorptionsisotherme heran^[3, 11], so ergibt sich für das System Sensorbeschichtung/Lösungsmitteldampf im Bereich kleiner Partialdrücke ein linearer Zusammenhang [Gl. (a)] zwischen der Frequenzänderung Δf und der Konzentration c ^[7].

$$\Delta f = -Kc \quad (a)$$

[*] Prof. Dr. E. Weber, Dipl.-Chem. C. Wimmer

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Prof. Dr. J. Bargon, Dipl.-Chem. A. Ehlen

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Wegelerstraße 12, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Konstante K ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Messung. Bei Wirt/Gast-Komponenten, die nur unspezifische Wechselwirkungen zeigen, reagiert die Meßanordnung weniger empfindlich als bei einer clathratbildenden Sensorbeschichtung/Dampf-Kombination (Abb. 1).

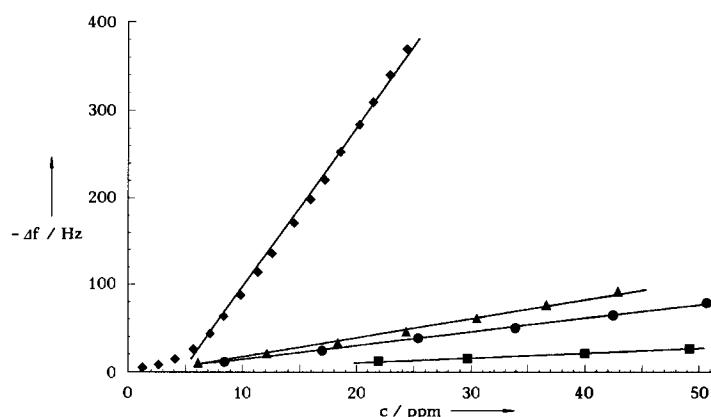


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Absorption für Sensorbelegung **2**.
 • = 1-Butanol, ▲ = 2-Propanol, ● = Methanol, ■ = Aceton.

Auch die Wirt:Gast-Stöchiometrien der Clathrate lassen sich über Schwingquarzmessungen bestimmen. Durch Erhöhung der Dampfkonzentration über den Sättigungsbereich hinaus können die molaren Wirt:Gast-Einschlußverhältnisse γ für die gesättigten Kristalle aus den Quotienten der gemessenen Frequenzverschiebung durch die unbeladenen Wirtbeläge Δf_h und der Frequenzverschiebung durch gesättigte Gasteinschluß $\Delta f_{g,sat}$ nach Gleichung (b) ermittelt

$$\gamma \cdot \frac{M_h}{M_g} = \frac{\Delta f_h}{\Delta f_{g,sat}} \quad (b)$$

werden (M_h = Molekülmasse des Wirts, M_g = Molekülmasse des Gastes). Wie erwartet, steigen die der Sättigung entsprechenden Frequenzdifferenzen $\Delta f_{g,sat}$ linear mit der Belegungsdicke an. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2 für das System **1**/Dioxan dokumentiert. Aus dem Anstieg dieser Auftragung [= $\gamma^{-1} M_g M_h^{-1}$, nach Gl. (b)] geht ein molares Einschlußverhältnis γ von 2:1 (**1**:Dioxan) hervor. Dies entspricht genau dem Stöchiometrieverhältnis einer cokristallisierten Probe (¹H-NMR-Integration).

Bisher wurde beim Einsatz der Quarzmikrowaage sehr genau darauf geachtet, eine möglichst glatte und gleichmäßige Elektrodenbedeckung der Quarze zu erreichen. Die Übereinstimmung mit der spektroskopischen Analyse verdeut-

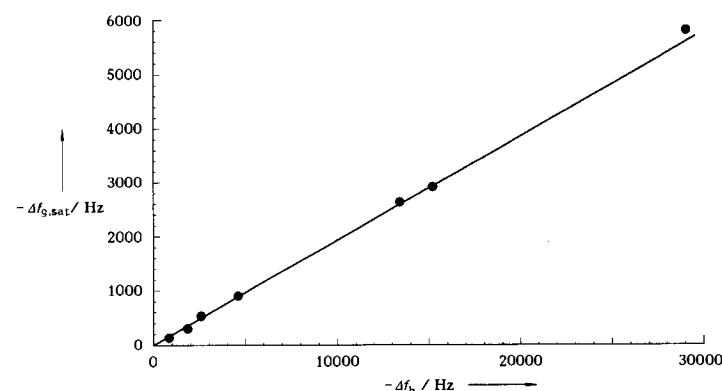


Abb. 2. Frequenzdifferenz $\Delta f_{g,sat}$ des Sättigungseinschlusses in Abhängigkeit von der Belegungsdicke Δf_h für das System **1**/Dioxan. Die eingezeichnete Gerade entspricht einem Wirt:Gast-Einschlußverhältnis von 2:1.

licht aber, daß auch bei irregulären kristallinen Materialien quantitative Messungen möglich sind. Vermutlich dürfte dies nur für Vergleichsmessungen zutreffen, bei denen sich die Massenänderung (hier der Gasteinschluß) den Unregelmäßigkeiten der Quarzbedeckung anpaßt.

Die selektiven Sensoreigenschaften von **1** und **2** kommen insbesondere zum Ausdruck, wenn in einem vergleichenden Durchflußexperiment potentielle Gastverbindungen anderen Lösungsmitteldämpfen gegenübergestellt werden. So zeigt kristallines **2** als Sensorbelegung eine ausgeprägte Affinität für 1-Butanol (Abb. 3). Trotz hoher Polaritäten und

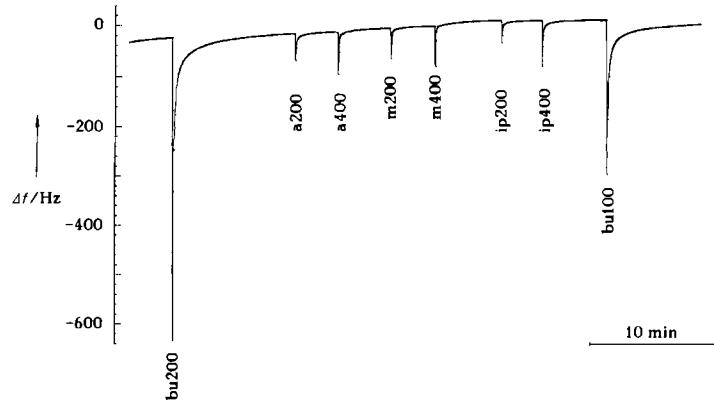


Abb. 3. Durchflußdiagramm mit **2** als Sensorbelag. Die Zahlen hinter den Buchstaben entsprechen der vorgelegten Menge an Lösungsmittel in μL (bu = 1-Butanol, a = Aceton, m = Methanol, ip = 2-Propanol).

geringerer Raumerfüllung liefern Aceton, Methanol und 2-Propanol auch bei der Injektion größerer Substanzmengen viel kleinere Signale. Die hohe Selektivität von **1** für Dioxan demonstriert Abbildung 4. Auffallend ist insbesondere, daß Cyclohexan, obwohl es eine ähnliche Struktur hat wie Dioxan, nur geringe Signale gibt.

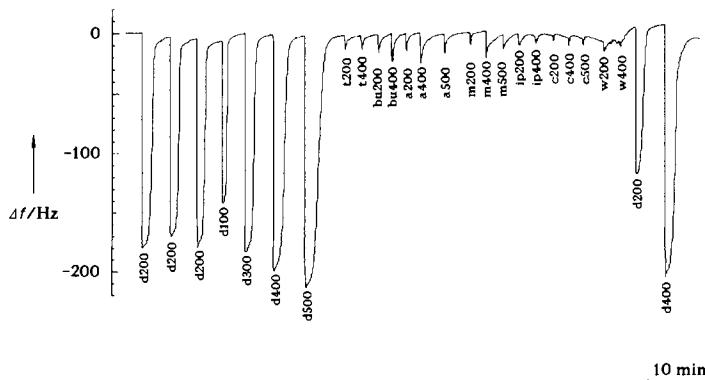


Abb. 4. Durchflußdiagramm mit **1** als Sensorbelag. Die Zahlen hinter den Buchstaben entsprechen der vorgelegten Menge an Lösungsmittel in μL (bu = 1-Butanol, a = Aceton, m = Methanol, ip = 2-Propanol, d = Dioxan, c = Cyclohexan, t = Toluol, w = Wasser).

Die Selektivität der Sensorbeschichtungen hängt also von der Struktur des Wirtmoleküls ab. Diese kann in breitem Umfang variiert werden. Die Ergebnisse regen ebenfalls dazu an, Clathrat-Wirtverbindungen mit anderen Strukturmerkmalen^[5, 9] auf ihre Eignung als Sensorbeschichtung zu untersuchen.

Experimentelles

Aufbau der Meßapparatur: Die Schwingquarzhalterung befindet sich in einem zylinderförmigen Detektorraum, der verschiedene Systeme zur Probeneinführung hat und über einen Saugstutzen evakuiert werden kann. Die Grundfrequenz der verwendeten Meßquarze beträgt 5 MHz.

Belegung der Schwingquarze: Eine Lösung von 100 mg der jeweiligen Wirtsubstanzen in 2 mL THF wurde auf die Elektrodenoberfläche des Schwingquarzes portionsweise aufgetragen. Um sicherzustellen, daß die Kristallisation abgeschlossen war, wurden die Beläge erst am nächsten Tag für Messungen eingesetzt.

Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit: Gleiche Mengen eines Luft/Lösungsmittel-Gemisches werden aus der gesättigten Dampfphase oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche entnommen und mittels einer 20 mL-Spritze in die evakuierte Apparatur injiziert. Die Berechnung der jeweiligen Konzentrationen erfolgte über den Gleichgewichtsdampfdruck.

Aufnahme der Durchflußdiagramme: Ein mit dem jeweiligen Lösungsmitteldampf angeregter Luftstrom wird durch die Apparatur geführt. Die Anreicherung des Trägerstroms erfolgt in einem kleinen Durchflußbehälter, der mittels einer Spritze durch ein Septum hindurch nacheinander mit den verschiedenen Lösungsmitteln gefüllt wird. Die gezeigten Diagramme wurden bei Durchflußraten von einigen L min^{-1} aufgenommen. Die Signalintensitäten geben hierbei die Momentankonzentrationen wieder, und die Integration der Signale entspricht (spezifisch für jede Gastmolekülart) der jeweils injizierten Gesamtdosis.

Eingegangen am 28. August 1992 [Z 5544]

- [1] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 516; J. Janata, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 196 R.
- [2] W. Göpel, *Techn. Messen* **1985**, *52*, 47; *ibid.* **1985**, *52*, 92; *ibid.* **1985**, *52*, 175.
- [3] F. L. Dickert, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, *26*, 138.
- [4] M. S. Nieuwenhuizen, A. Venema in *Sensors – A Comprehensive Survey*, Vol. 2 (Hrsg.: W. Göpel, J. Messe, J. N. Zemel), VCH, Weinheim, **1991**, S. 647.
- [5] *Inclusion Compounds*, Vol. 4 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [6] F. L. Dickert, P. A. Bauer, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 436.
- [7] M. A. F. Elmosalamy, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, F. A. Kohnke, J. F. Stoddart, *Anal. Proc. (London)* **1989**, *26*, 12.
- [8] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel, *Sens. Actuators A* **1991**, *25*, 27, 705.
- [9] *Molecular Inclusion and Molecular Recognition – Clathrates I, II (Top. Curr. Chem.)*, **140**, 149 (Hrsg.: E. Weher), Springer, Berlin, **1987** bzw. **1988**.
- [10] E. Weber, C. Wimmer, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 733; *Chem. Ind. (London)* **1992**, 364; E. Weber, K. Skobridis, C. Wimmer, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, *36*, 740.
- [11] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1990**, Kap. 16.

$[(\text{Me}_3\text{Sn}^{\text{IV}})_2\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]$, ein metallorganisches quasi-AB₂-System mit Schichtstruktur**

Von Ulrich Behrens, Abdul K. Brimah, Kenan Yünlü und R. Dieter Fischer*

Metallorganischen Estern, beispielsweise vom Typ $[(\text{R}_3\text{E}^{\text{IV}}\text{O})_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_2]$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}; \text{E} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$), begegnet man relativ oft in der Patentliteratur; die Grundlagenforschung hat sich der Verbindungsklasse $[(\text{R}_3\text{E}^{\text{IV}})_2\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) bisher jedoch kaum angenommen^[1]. Erst eine Verbindung ($\text{R} = \text{Ph, E} = \text{Si, M} = \text{Cr}^{[2]}$) wurde röntgenographisch charakterisiert, und höhere Homologe mit $\text{M} = \text{Mo}$ und W sind überhaupt noch

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Prof. Dr. U. Behrens, Dr. A. K. Brimah, Dr. K. Yünlü
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren T. M. Soliman, K. Saliminia und J.-U. Schütze für die Durchführung einzelner Experimente.