

Präferenzielle Einlagerung flüchtiger organischer  
Verbindungen in polykristalline  
Phthalocyanin-Schichten:  
Mechanismus und Anwendung als  
chemischer Sensor

**Dissertation**

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2001

vorgelegt von

Christopher H. P. Fietzek

Tag der mündlichen Prüfung: 3.5.2001  
Dekan: Prof. Dr. H. Probst  
1. Berichterstatter: Prof. Dr. C. Ziegler  
2. Berichterstatter: PD Dr. H.-G. Mack

Hoc erat in votis.

Dieses war mein Herzenswunsch.

(Horaz)



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND MOTIVATION</b>	<b>1</b>
1.1	Grundlagen	1
1.2	Anwendungen	3
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND ARBEITEN ANDERER AUTOREN</b>	<b>7</b>
2.1	Mikrowaagen für den Einsatz in Sensorsystemen	7
2.1.1	Verwendung piezoelektrischer Bauteile	7
2.1.2	Balkenschwinger	11
2.2	Wechselwirkung von Gasen mit organischen Beschichtungen	14
2.2.1	Verteilungskoeffizient	14
2.2.2	Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in der Sensorik	15
2.2.3	Thermodynamik der Verteilung	17
2.2.4	Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten	19
2.2.5	Schichten mit Erkennungsplätzen: Überlagerung verschiedener Sorptionen	23
2.3	Phthalocyanine und Porphyrine in chemischen Sensoren	27
2.3.1	Schichtherstellung und Charakterisierung	28
2.3.2	Messung der Widerstandsänderung	33
2.3.3	Messung der Massenaufnahme	33
2.3.4	Beitrag der Metallkoordination zur Wirt-Gast-Wechselwirkung	38
2.4	Molecular Modeling	40
2.4.1	Kraftfeld-Methoden: Klassische Mechanik auf molekularer Ebene	41
2.4.2	Quantenchemie	43
2.4.3	Einsatz rechnergestützter Simulationen für die chemische Gassensorik	46
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>49</b>

---

<b>3.1</b>	<b>Messaufbau</b>	<b>49</b>
3.1.1	Gasmischanlage	49
3.1.2	Messumsetzer und Messgeräte	51
<b>3.2</b>	<b>Herstellung der Sprühfilme</b>	<b>53</b>
<b>3.3</b>	<b>Eingesetzte Beschichtungsmaterialien</b>	<b>55</b>
3.3.1	Polymere	55
3.3.2	Phthalocyanine	56
3.3.3	Porphyrine	59
<b>3.4</b>	<b>Thermodesorptionsspektrometrie</b>	<b>60</b>
<b>3.5</b>	<b>EXAFS-Transmissionsmessungen</b>	<b>62</b>
<b>3.6</b>	<b>Rechnergestützte Simulationen</b>	<b>62</b>
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>63</b>
<b>4.1</b>	<b>Einfluss von Substituenten</b>	<b>63</b>
4.1.1	Peripher substituierte Seitenketten	63
4.1.2	Seitenkettenlänge	66
4.1.3	Nicht peripher substituierte Seitenketten	69
<b>4.2</b>	<b>Einfluss des zentralen Metallatoms</b>	<b>74</b>
4.2.1	Systeme mit präferenzialer Wechselwirkung	74
4.2.2	Auswirkung sehr starker Wechselwirkungen	77
<b>4.3</b>	<b>Präferenziale Anreicherung von Amin</b>	<b>80</b>
4.3.1	Stöchiometrie des Wirt-Gast-Komplexes	81
4.3.2	Nachweis geringer Amin-Konzentrationen	82
4.3.3	Thermodesorptionsspektrometrie	83
4.3.4	EXAFS-Untersuchungen zur Einlagerung von n-Butylamin	85
4.3.5	Einfluss sterischer Hinderung auf die Interkalation	89

---

<b>4.4</b>	<b>Präferenzielle Anreicherung von Aromaten</b>	<b>91</b>
4.4.1	Stöchiometrie der präferentiellen Sorption von Aromaten	91
4.4.2	Messungen mit niedrigen Konzentrationen	93
<b>4.5</b>	<b>Rechnergestützte Simulation der selektiven Wechselwirkung</b>	<b>96</b>
4.5.1	Ab initio Berechnungen zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergien von Modellkomplexen	96
4.5.2	Semiempirische quantenchemische Berechnungen	99
<b>4.6</b>	<b>Modellbildende Messungen an Porphyrinen</b>	<b>104</b>
4.6.1	Kraftfeldrechnungen	104
4.6.2	Sensormessungen	104
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>107</b>
<b>5.1</b>	<b>Variation der PcM-Seitenketten</b>	<b>107</b>
<b>5.2</b>	<b>Untersuchung der präferenziellen Sorption</b>	<b>107</b>
5.2.1	Präferenziellen Sorption aliphatischer Amine	107
5.2.2	Präferenziellen Sorption von Aromaten	108
<b>5.3</b>	<b>Voraussage von Wechselwirkungen mit computergestützten Berechnungen</b>	<b>109</b>
<b>5.4</b>	<b>Ausblick: Integration in Sensorarrays</b>	<b>110</b>
<b>6</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>111</b>



## Abkürzungsverzeichnis

AT	festgelegte Orientierung für den Quarzschnitt relativ zu den Kristallachsen
AW	Acoustic Wave (akustische Welle)
BAW	Bulk Acoustic Wave (akustische Volumenwelle)
BTXE	Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol
CI	configuration interaction (Konfigurationswechselwirkung)
da	= R = 3,4-dicarboxy-phenyloxy
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DK	Dielektrizitätskonstante
DMF	Dimethylformamid
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FET	Field Effekt Transistor (Feld Effekt Transistor)
HSAB	Modell der “ <u>H</u> ard and <u>S</u> oft <u>A</u> cids and <u>B</u> ases” nach R.G. Pearson
HSG-FET	Hybrid Suspend Gate Field Effekt Transistor
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LOD	Limit of Detection (Nachweisgrenze)
LSER	Linear Solvation Energy Relationships (Lineare Lösungsenergiebeziehungen)
MP	Møller-Plesset
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effekt Transistor (Metalloxid Halbleiter Feld Effekt Transistor)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap Approximation
PC	Personal Computer
PcM	Phthalocyaninatometall-Komplex
PER	Perchlorethylen
PEUT	Polyetherurethan

PDMS	Polydimethylsiloxan
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
PPO	= R = 2,2-dimethyl-3-phenyl-propyloxy
QCM	Quartzcrystal Microbalance (Quarzmikrowaage)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RIfS	Reflektometrische Interferenz Spektroskopie
SAW	Surface Acoustic Wave (akustische Oberflächenwelle, Rayleigh-Typ)
SE 30	Handelsname für Polydimethylsiloxan
SE 52	Handelsname für Polydimethylsiloxan mit 5% Phenylgruppen
stdev	standard deviation (Standardabweichung)
tBu	tertiär-Butyl
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissions Elektronen Mikroskop)
TSMR	Thickness-Shear Mode Resonator (Dickenschwinger)
vdW	van der Waals
VOCs	Volatile Organic Compounds (flüchtige Kohlenwasserstoffe)

## Symbolverzeichnis

a	Aktivität
A	Lewis-Säure
A	schichtspezifische Konstante zur Beschreibung des Sensorsignals bei maximaler Besetzung der spezifischen Sorptionsplätze
A	Elektrodenfläche
B	Lewis Base
c	Koeffizienten bei Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO)
c	Konzentration (Indices: Polymer = im Polymer, Gas = im Gas)
C	Kapazität

---

e	Elektronenladung
E	Energie (Indices: Polymer = im Polymer, Gas = im Gas)
E	Elastizitätsmodul
f	Frequenz (Indices: 0 = Frequenz der Grundschiwingung, b = Frequenz nach Beschichtung)
G	Gibbs'sche freie Enthalpie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H	Enthalpie
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
I	Strom
k	Kraftkonstanten (Indices: Torsion, Streckung)
K	Gleichgewichtskonstante (Indices: i,c = Verteilungskoeffizient, Henry = Proportionalitätskonstante der Henryisothermen, Langmuir = Konstante zur Beschreibung der Krümmung der Langmuirisothermen (dimensionslos) )
m	Masse (Indices: Polymer: im Polymer, Gas: im Gas, eff: effektiv)
M	Molmasse
n	Stoffmenge (Indices: Polymer = im Polymer, Gas = im Gas)
N	Teilchenzahl (Indices: max = maximal sorbierte Teilchenzahl)
p	Dampfdruck eines Stoffes
$p^0$	Dampfdruck eines Stoffes unter Standardbedingungen
q	Ladung
r	Abstand
R	allgemeine Gaskonstante
R	Widerstand
S	Entropie
T	Temperatur
u	Atommasse

---

V	Volumen (Indices: Polymer = im Polymer, Gas = im Gas)
x	Molenbruch
Z	Kernladung
$\alpha$	Winkel der Beugung
$\alpha$	Spinwellenfunktion
$\beta$	Spinwellenfunktion
$\Delta f$	Frequenzänderung (Indices: Henry = Anteil der Henrysorption an Frequenzänderung, Langmuir = Anteil der Langmuirsorption an Frequenzänderung)
$\Delta m$	Massenänderung
$\gamma$	Fugazität
$\eta$	Verkipfungswinkel stapelförmig angeordneter PcMs
$\varepsilon$	Potenzialtiefe
$\lambda$	Wellenlänge der akustischen Welle
$\lambda_n$	Koeffizient für die Resonanzen der Balkenschwinger
$\mu$	chemisches Potential
v	Wellenausbreitungsgeschwindigkeit
$\Theta$	Belegung
$\pi$	Kreiskonstante
$\rho$	Dichte
$\tau$	Volumenelement
$\phi$	Basis-Funktion (mathematische Funktion einfacher Atomorbitale)
$\Psi$	Wellenfunktion
$\omega$	Torsionswinkel
$\Omega$	Ohm
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\nabla$	Nabla-Operator

# 1 Einleitung und Motivation

## 1.1 Grundlagen

Allgemein wird ein Sensor als miniaturisierter Messaufnehmer definiert, der für bestimmte Messgrößen optimiert wurde und in großen Stückzahlen möglichst preiswert produziert werden kann [1]. Das Anwendungsgebiet ist sehr breit und umfasst Problemstellungen im physikalischen, biologischen und chemischen Bereich. Vor allem im chemischen Bereich sind die Messaufgaben sehr komplex sowie die Störungen und Querempfindlichkeiten oft erheblich.

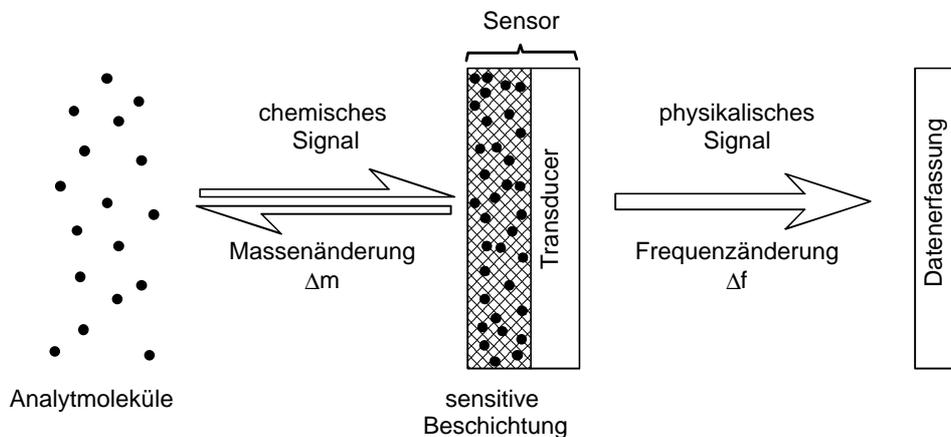


Abbildung 1.1: Sensor (sensitive Schicht und Transducer) am Beispiel des massensensitiven Prinzips. Analytmoleküle werden in der sensitiven Schicht (Polymer) absorbiert, die Massenänderung wird durch den Transducer in ein Frequenzsignal übersetzt, welches anschließend ausgelesen wird.

Chemische Sensoren bestehen meist aus einem physikalischen Wandler (Transducer) und einer sensitiven Schicht, die durch Einwirkung der zu erfassenden Stoffe (Analyten) ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften reversibel ändert (Abbildung 1.1).

Hierbei können Änderungen der elektrischen Parameter (Dielektrizitätskoeffizient, Widerstand, Kapazität), der Masse, der optischen Eigenschaften oder der Temperatur der sensitiven Schicht auftreten. In Tabelle 1.1 ist eine Zusammenstellung veränderter physikalischer Eigenschaften mit Transduktionsprinzip und realisierten chemischen Sensoren angegeben.

Diese Änderungen werden durch den Transducer in ein physikalisches (i. Allg. elektrisches) Signal (Frequenz, Strom, Spannung) umgewandelt, welches dann von einem Datenerfassungssystem weiterverarbeitet werden kann.

*Tabelle 1.1: Techniken zu Untersuchung phänomenologischer Eigenschaften [2].*

<b>Veränderte Physikalische Eigenschaften</b>	<b>Transducer (Beispiele)</b>	<b>Chemischer Sensor (Beispiele)</b>
Widerstand, $\Delta R$	2-, 3-, und 4-Punkt-Elektrodenstrukturen	Halbleiter Gassensor, „conducting-polymer“ Sensor
Strom, $\Delta I$	2- und 3-Punkt-Elektrodenstrukturen	Elektrochemische Zelle
Kapazität, $\Delta C$	Interdigitale Kondensatoren	Feuchtigkeits-Sensoren
Austrittsarbeit, $\Delta \Phi$	Kelvin-Schwinger, MOSFETs	Gas-FETs
Masse, $\Delta m$	Schwingquarze (Dickenschere- und Oberflächenschwinger), Balkenschwinger	Polymerbeschichtete Mikrowaagen
Temperatur, $\Delta T$	Thermopiles, ntc- oder ptc-Widerstände	Kalorimetrischer Sensor, Pellistor
Optische Eigenschaften	Lichtleiter, Glasfasern, Glasplättchen	Optischer Sensor

Sensitivität (möglichst niedrige Nachweisgrenzen), Selektivität (spezifischer Nachweis von Einzelkomponenten in Gemischen) und Stabilität (Verwendung eines Sensors über lange Zeit ohne Veränderung der Sensoreigenschaften, d.h. ohne die Notwendigkeit der Nachkalibrierung) sind zentrale Anforderungen an einen chemischen Sensor, wobei Selektivität und Sensitivität eng miteinander verknüpft sind. Nach Definition sollte ein Sensor reversibel operieren, d.h. der signalerzeugende Vorgang muss ohne großen technischen Aufwand rückgängig gemacht werden können und der Sensor danach wieder mit möglichst unveränderten Eigenschaften für den nächsten Erkennungsprozess zur Verfügung stehen. Zahlreiche Biosensoren erfüllen diese Bedingung nicht. So werden beispielsweise Rezeptormoleküle häufig spezifisch und damit sehr fest gebunden, wobei die Bindung i. Allg. nicht völlig reversibel aufgebrochen werden kann. Vollständige Reversibilität und hohe Selektivität stellen

daher zwei extreme Anforderungen dar, zwischen denen je nach Anwendung ein Kompromiss gefunden werden muss.

## 1.2 Anwendungen

Chemische Sensoren bieten ein breites Spektrum von Anwendungen bei der Detektion kleiner Moleküle in Wasser und Umgebungsluft. Bei all diesen Anwendungen liegt die analytische Aufgabe in der zeit- und orts aufgelösten Erkennung oder Quantifizierung spezifischer chemischer Komponenten. Beispiel hierfür sind die Gewinnung von Informationen über die Anwesenheit toxischer Gase, entflammbarer Komponenten oder eventuell übelriechender Substanzen. Bei der quantitativen Analyse handelt es sich hierbei um die Bestimmung von Konzentrationen bzw. Partialdrücken flüchtiger Komponenten, die Überwachung von maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) oder Explosionslimits für brennbare Gase [1].

All diese Informationen können prinzipiell durch ein chemisches Analysesystem oder von einem Sensorsystem erhalten werden. Hierbei lassen sich zweierlei Trends beobachten: einerseits der Versuch, die Instrumente für die chemische Analytik (z.B. GC, MS oder NMR) zu vereinfachen und andererseits der Versuch, durch Kombination verschiedener Sensoren zu Multisensor-Arrays oder "elektronischen Nasen" die mangelnde Selektivität der Einzelsensoren zu kompensieren [3],[4]. Häufig werden in der Instrumentellen Analytik und in der Sensorik die gleichen Materialien verwendet, so z.B. gaschromatographische Stationärphasen als Sensorbeschichtungen [5]. Sowohl für chemische Analyse- als auch für Sensorsysteme sind mehrere Schritte bis zur Ausgabe der relevanten Daten oder Informationen notwendig.

Die Hauptbestandteile bzw. die zentralen in einem Sensorsystem ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 1.2 als verketteter Prozess dargestellt. Wie mit der Kette angedeutet, bestimmt das schwächste Glied die Leistungsfähigkeit des gesamten Systems. Häufig ist dieses schwächste Glied der Sensor selbst. Daher werden große Anstrengungen unternommen, sowohl den physikalischen Transducer zu verbessern als auch die chemische Erkennungsebene zu optimieren, um so zu hochselektiven (bio)chemischen Sensoren zu gelangen.

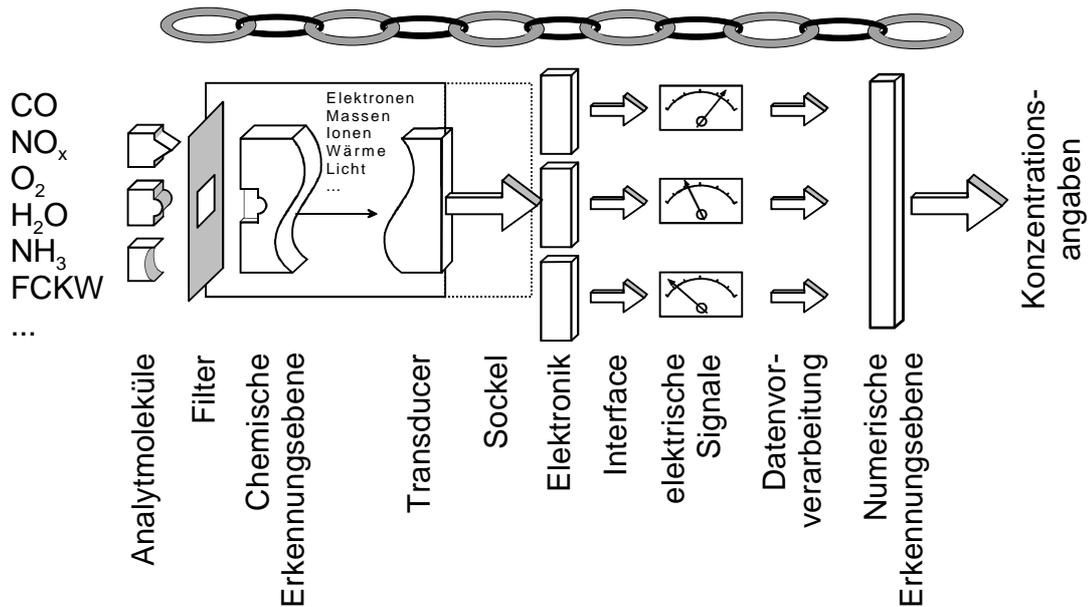


Abbildung 1.2: Hauptbestandteile eines Sensorsystems.

Zur Detektion flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, *volatile organic compounds*) in der Gasphase wird eine Vielzahl von anorganischen und organischen Stoffen eingesetzt. Anorganische Beschichtungen werden bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius betrieben und können schon niedrige Konzentrationen flüchtiger Kohlenwasserstoffe nachweisen, zeigen ihnen gegenüber aber nur eine geringe Selektivität. Organische Schichten, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, können hingegen schon bei Raumtemperatur eingesetzt werden und zeigen bei der Detektion von VOCs ein selektives Verhalten.

Grundlegende Arbeiten zur Selektivität eines Schwingquarzarrrays systematisch variiertes Polysiloxane wurden von A. Hierlemann am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Die Wechselwirkung mit den Analytmolekülen wird dabei durch die Eigenschaften der Seitengruppen (Dispersion, Polarisierbarkeit, Polarität, H-Brücken, basischer und saurer Charakter) der Polysiloxane bestimmt. Eine Klassifizierung verschiedener Gasmische oder Einzelkomponenten nach ihren Substanzeigenschaften ermöglicht deren genaue Unterscheidung. Basierend auf dieser Grundlage wurden am Institut in Zusammenarbeit mit den Firmen Lennartz GmbH und Motech GmbH mehrere kommerzielle Geruchserkennungssysteme entwickelt. Neben dem Einsatz zur

Erkennung giftiger Gase werden diese Systeme vor allem zur Qualitätskontrolle eingesetzt.

Für den Nachweis geringster Konzentrationen (ppb-Bereich) oder geringster Unterschiede (z.B. Strukturisomere) muss bei Sensorsystemen zusätzlicher Aufwand betrieben werden. Der Nachweis geringer Konzentrationen kann, analog zur Analytischen Chemie, z.B. mit Anreicherungsverfahren vor der eigentlichen Messung, um eine Größenordnung verbessert werden [6].

Der aufwändigste, aber auch eleganteste Ansatz ist die Synthese angepasster Erkennungsstrukturen. Untersuchungen hierzu wurden im Rahmen der DFG-Forschergruppe „Molekulare Mustererkennung mit supramolekularen Verbindungen und Polymeren“ an der Universität Tübingen durchgeführt [7]. Eine der untersuchten Substanzklassen waren Phthalocyaninato-Metall Komplexe (PcMs).

Diese metallorganische Verbindungen sind sehr stabil und auch vielfältig modifizierbar. Bei Verwendung in chemischen Sensoren lassen sich unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen (und damit Sensoreigenschaften) durch Wahl des Zentralatoms, der Seitengruppen und axialer Liganden hervorheben oder zurückdrängen. Die Sensoreffekte bei niedrigen Analytkonzentrationen lassen sich damit reversibel studieren. Aufgrund ihres ausgedehnten delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems bilden PcMs relativ starre Molekülstrukturen. Diese Einschränkung der konformerer Freiheit ist von großem Vorteil für die Berechnung der Wechselwirkung mit den Zielgasen mit numerischen Methoden. Als Wechselwirkungsmodelle werden dabei Kraftfeldrechnungen, semiempirische quantenchemische und ab initio Rechnungen *in vacuo* in Betracht gezogen.

Anwendung können diese Substanzen in der Ergänzung herkömmlicher Sensorarrays finden. Diese Arrays würden sich besonders für Spezialanwendungen, in denen eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit erforderlich ist, eignen. Bei ausreichender Selektivität ist auch eine Anwendung als *stand-alone* Sensor denkbar.

Nach dieser Einleitung ist die Arbeit wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden die grundlegenden Funktionsweisen der verwendeten Transducer erklärt. Im Anschluss folgen thermodynamische und physikalische Grundlagen der Wechselwirkung von gasförmigen Analyten mit organischen sensitiven Schichten. Anschließend erfolgt eine Einordnung der vorliegenden Arbeit zur Entwicklung selektiver organischer Sensorbeschichtungen in die Arbeiten anderer Autoren. Ein Schwerpunkt ist dabei eine Übersicht über PcMs in gassensitiven Schichten. Zum Verständnis der durchgeführten Berechnungen der Wechselwirkungsenergien werden die verwendeten Methoden beschrieben.

Im Kapitel 3 werden die experimentellen Bedingungen sowohl bei der Herstellung der Sensoren als auch bei der Generierung und Verarbeitung der Messwerte dargelegt.

Im Kapitel 4 werden die erhaltenen Messergebnisse und Simulationen diskutiert. Hier wird eine Einteilung anhand der möglichen Variationen des PcMs vorgenommen. Die selektive Wechselwirkung mit Aminen und Aromaten wird genauer beschrieben und mit verschiedenen Modellen berechnet.

Kapitel 5 gibt eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und einen Ausblick auf eine mögliche Anwendungen der untersuchten Schichten in der chemischen Sensorik.

## 2 Grundlagen und Arbeiten anderer Autoren

### 2.1 Mikrowaagen für den Einsatz in Sensorsystemen

Zur Charakterisierung der sensitiven Schichten wurde die Bestimmung der Massenzunahme mit sogenannten Mikrowaagen angewendet. Wichtige als Sensoren eingesetzte Mikrowaagen werden im Folgenden beschrieben.

Prinzipiell ist auch eine Charakterisierung des sensitiven Verhaltens der Beschichtungen mit Hilfe von Leitfähigkeitsänderungen denkbar. Bei Testmessungen auf Interdigitalstrukturen mit Elektrodenabständen von 1 mm war der Widerstand der präparierten Sensoren jedoch für eine routinemäßige Auswertung zu groß ( $>10 \text{ G}\Omega$ ). Die Verwendung von Interdigitalstrukturen mit kleineren Elektrodenabständen ist als Ausblick für zukünftige Messungen zu erwähnen.

#### 2.1.1 Verwendung piezoelektrischer Bauteile

Das Prinzip einer piezoelektrischen Mikrowaage basiert auf der Generierung akustischer Wellen (AW, *acoustic waves*) in einem piezoelektrischen Substrat. Für die Erzeugung der Wellen wird ausgenutzt, dass elektrische Ladungen eine Verformung des Piezoelektrikums bewirken (Abbildung 2.1 c).

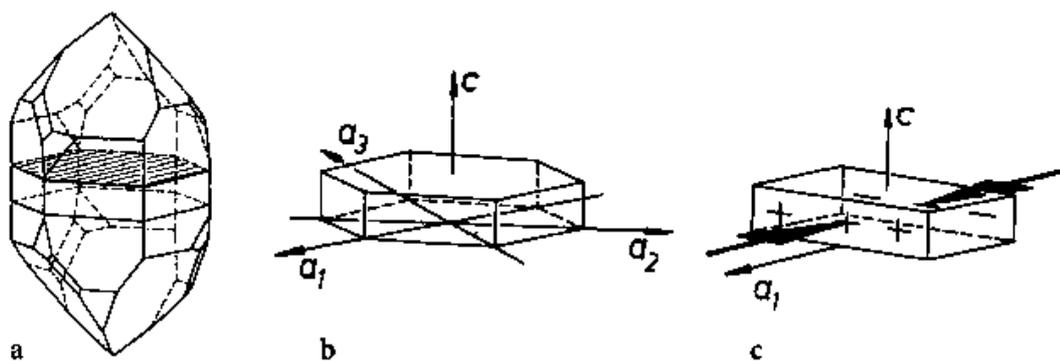


Abbildung 2.1: a) Quarzkristall b) Polare Achsen in der gekennzeichneten Ebene c) Schematische Darstellung des longitudinalen Piezoeffektes bei Druck entlang der  $a_1$ -Achse [8].

Typische piezoelektrische Substratmaterialien sind Quarzplättchen, für spezielle Anwendungen werden auch Lithiumniobat oder Lithiumtantalat verwendet [9]. Eine neue Entwicklung bei der Herstellung von Bauteilen mit akustischen Volumenwellen

(BAW; *bulk acoustic wave*) ist die Verwendung von Pasten, die mit Siebdrucktechnik aufgetragen werden. Das eigentliche piezoelektrische Material wird erst nach einem Sintervorgang erhalten. Die Sensitivität lässt sich mit herkömmlichen Quarzbauteilen vergleichen [10]. Durch Anbringen von Metallelektroden (meistens bestehend aus dünnen Goldfilmen) auf der Oberfläche und Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes werden akustische Wellen im piezoelektrischen Substrat angeregt.

Die Wahl der Kristallorientierung, die Orientierung der Elektroden relativ zum Kristallschnitt, die Dicke des piezoelektrischen Materials, der Wellenleitungsmechanismus sowie die Elektrodenanordnung legt nun den Typ des AW-Bauteils und dessen Resonanzfrequenz fest. Aus der Vielzahl der heute bekannten Bauteile sollen hier nur die beiden in der Gassensorik am häufigsten verwendeten Prinzipien erwähnt werden.

#### 2.1.1.1 Dickenscherschwinger (Thickness-Shear Mode Resonator, TSMR)

Diese Bauteile bestehen aus einem piezoelektrischen Plättchen mit kreisförmigen Elektroden auf beiden Seiten.

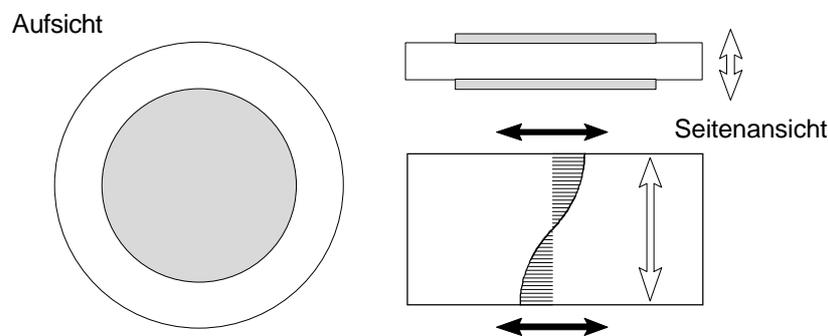


Abbildung 2.2: Schema des TSM-Resonators (Grundfrequenz:  $n = 1$ ), weiße Pfeile kennzeichnen die Wellenausbreitungsrichtung, schwarze Pfeile die Teilchenauslenkung [11].

Der Name Dickenscherschwinger bezieht sich auf die im Volumen erzeugten akustischen Wellen mit einer Teilchenauslenkung senkrecht zur Wellenausbreitungsrichtung und parallel zur sensitiven Oberfläche (Abbildung 2.2). Für die meisten TSMR-Sensoren werden Quarzscheiben als Substrat verwendet, weshalb sie gewöhnlich als Schwingquarze bezeichnet werden. Eine weitere, häufig benützte Bezeichnung ist Quarzmikrowaage (QCM, *quartz crystal microbalance*), da die Schwingquarzsensoren auf dem Prinzip der Massendetektion beruhen. Wenn die

Massenänderung sehr viel kleiner als die Schwingquarzmasse ist, z.B. bei der Sorption von Gasen in eine sensitive Schicht, kann das Verhältnis der Massenänderung zu der Frequenzänderung über einen linearen Zusammenhang beschrieben werden [12]:

$$\Delta f_{Analyt} = f_b - f_0 = -C_f \frac{f_0^2}{A} \cdot \Delta m \quad (2.1)$$

Hier bedeuten A die sensitive Fläche des Quarzes,  $C_f$  eine Massensensitivitätskonstante,  $f_0$  die Resonanzfrequenz der Grundschiwingung (in dieser Arbeit 30 MHz),  $f_b$  die Frequenz bei Massenbelegung und  $\Delta m$  die Massenänderung. Mit der Dichte von Quarz ( $\rho_q = 2,6 \text{ g/cm}^3$ ) und der Schallgeschwindigkeit in Quarz ( $c_q = 3330 \text{ m/s}$ ) ergibt sich  $C_f$  zu  $2/(c_q \cdot \rho_q) = 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ (s m}^2\text{)/g}$ .

Die Dicke d des Quarzplättchens determiniert die Wellenlänge  $\lambda$  der Grund- und Oberschwingungen:  $\lambda = 2d/n$  ( $n = 1, 3, 5 \dots$ ) mit  $n = 1$  als Grundschiwingung. Die Grundfrequenz steigt mit abnehmender Dicke des Plättchens. Es lassen sich nur die ungeraden Obertöne anregen. Für die Sensorik ist die frequenzstabile Grundschiwingung am besten geeignet. Die Wellenein- und -auskopplung geschieht über denselben Kontakt (*one-port-device*). Frequenzbereiche sind 5 - 50 MHz (entsprechend 330 - 33  $\mu\text{m}$ ) für Vollmaterialquarze und bis 120 MHz für Quarze mit eingezätzten Facetten. Am häufigsten werden Schwingquarze mit AT-Schnitt verwendet, da sich diese als besonders temperaturstabil erwiesen. Andererseits ist es jedoch auch möglich durch einen geeigneten Kristallschnitt Quarze herzustellen, die einen sehr hohen Temperaturgang besitzen und sich daher als Temperaturfühler einsetzen lassen [13].

Die verwendeten Schwingquarze sind schematisch in Abbildung 2.3 a dargestellt. Die auf beiden Seiten mit Gold als Elektrodenmaterial beschichtete Quarzscheibe wird mit einem leitfähigen Klebstoff zwischen den beiden Kontakten befestigt. Die elektrischen Eigenschaften des Schwingquarzes lassen sich durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 2.3 b beschreiben, das nur für Anregungsfrequenzen nahe der Resonanzfrequenz gültig ist.

Die Serienschaltbauelemente L, C und R repräsentieren mechanische Eigenschaften des Quarzes. R entspricht der Dämpfung,  $C_0$  ist die statische Kapazität des Aufbaus.

In der Induktivität  $L$  und der Kapazität  $C$  des Schwingkreises wird die Energie des Systems gespeichert.

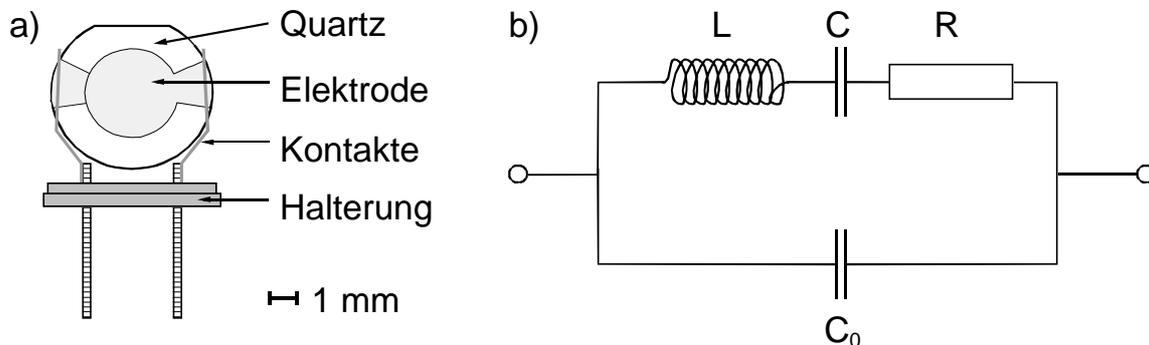


Abbildung 2.3: a) Aufbau eines Schwingquarzes b) Elektrisches Ersatzschaltbild des Quarzes.

Durch die oberflächenparallele Teilchenauslenkung sind Schwingquarze sowohl in der Gasphase als auch in Flüssigkeiten einsetzbar [14], [15]. Sie zeichnen sich auch im Vergleich mit den in der Gassensorik häufig angewandten SAW-Bauteilen als äußerst frequenzstabile und rauscharme Messumsetzer aus [16]. Ausführliche Literatur über Schwingquarze findet sich z.B. in [11] oder [17].

### 2.1.1.2 Oberflächenwellen-Bauelemente (SAW, *Surface Acoustic Wave Devices*)

Rayleigh-Wellen werden mit Hilfe von kammartig ineinandergreifenden Metallstrukturen, so genannten Interdigitalwandlern (IDT Interdigital Transducer), auf relativ dicken Substraten erzeugt. Sie sind nach Lord Rayleigh benannt, der 1885 die mathematische Methode zur Darstellung eines Typs von Erdbebenwellen beschrieb. Die Welle dringt nur ca. eine akustische Wellenlänge in das Substrat ein. Die Energie der Welle ist damit an der Oberfläche konzentriert. Die erzeugten Wellen breiten sich in beide Richtungen vom IDT aus, wobei die Wellenfronten parallel zu den Elektrodenfingern verlaufen. Diese Wellen führen zu Teilchenauslenkungen senkrecht und parallel zur Sensoroberfläche, also elliptischen Teilchenbewegungen an der Oberfläche (Abbildung 2.4).

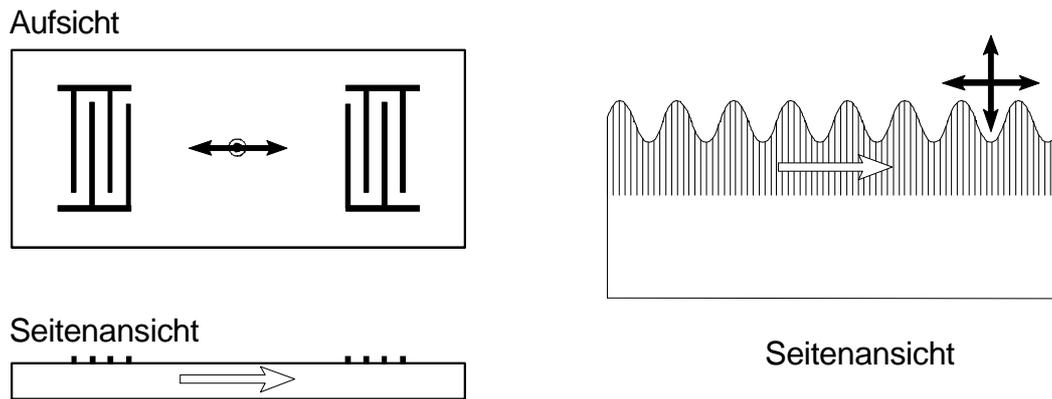


Abbildung 2.4: Schema des SAW-Bauelements, weiße Pfeile kennzeichnen die Wellenausbreitungsrichtung, schwarze Pfeile die Teilchenauslenkung (nach [11]).

Die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit  $v$  hängt von dem verwendeten Material und vom Kristallschnitt ab. Die Resonanzfrequenzen werden durch den Abstand  $d$  zweier Interdigitalfinger derselben Elektrode bestimmt ( $f_0=v/d$ ). Sie liegen im Bereich von ca. 30-600 MHz. Durch Massenbelegung kommt es zu einer Schwächung der Signalintensität. Zwei Konfigurationen werden hauptsächlich verwendet: Resonatorstrukturen mit Reflektoren oder Delay-Lines mit Adsorbermaterialien an den Enden der sensitiven Strecke. Durch die mit der oberflächennormalen Komponente der Teilchenauslenkung verbundene Dämpfung eignen sich diese Messumsetzer nicht für den Einsatz in Flüssigkeiten.

### 2.1.2 Balkenschwinger

Im Zuge der Miniaturisierung von Messwertaufnehmern sind neuere Arbeiten zu Balkenschwingern zu erwähnen. Wie bei den AW-Bauteilen wird die Massenzunahme über die Resonanzfrequenz eines schwingenden Systems bestimmt. Die Frequenz des Systems wird nur von den geometrischen Abmessungen und der Masse des schwingenden Balkens definiert.

$$f_n = \frac{I_n^2 \cdot d}{2\rho \cdot L^2} \sqrt{\frac{E}{12r}} \quad (2.2)$$

mit  $d$  = Dicke,  $L$  = Länge,  $E$  = Elastizitätsmodul,  $\rho$  = Dichte des Materials und den Koeffizienten  $\lambda_1 = 1,88$   $\lambda_2 = 4,69$   $\lambda_3 = 7,86$  für die ersten drei Schwingungsmodi.

Durch Einführen einer effektiven Masse  $m_{\text{eff}}$  und einer Federkonstante  $k$  kann die Schwingung des Balkenschwingers auf die eines harmonischen Oszillators zurückgeführt werden:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\text{eff}}}} \quad (2.3)$$

Jede weitere Zusatzmasse  $m_{\text{eff}}$  am Stegende führt dann zur Erniedrigung der Resonanzfrequenz  $f_0$  zu  $f_b$ . Eine Anreicherung des Zielgases in einer sorptiven Schicht kann somit als Frequenzänderung nachgewiesen werden.

Wird zum Auslesen der mikrostrukturierten Balken die empfindliche Laserstrahlauslenkung eingesetzt, ist die thermische Anregung zur Resonanzschwingungen ausreichend [18]. Mit modifizierter Optik kann sogar ein ganzes Sensorarray aus mehreren Balkenschwingern simultan detektiert werden [19]. Es bedarf daher keiner Oszillatorschaltung, um die Resonanzfrequenz auszulesen. Ein Sensorarray aus neun Balkenschwingern ist in Abbildung 2.5 gegeben.

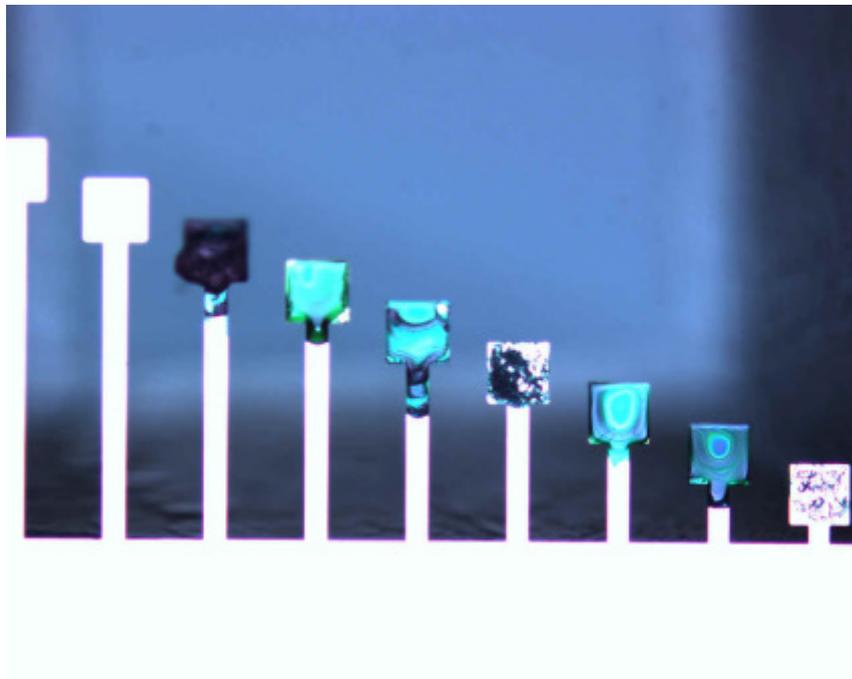


Abbildung 2.5: Durch Unterätzen hergestellte Balkenschwinger [19]. Die Beschichtung besteht aus verschiedenen modifizierten Phthalocyaninen.

Aufgrund von Dämpfungsproblemen und hinsichtlich des Ziels möglichst kleine Ausleseeinheiten zu erhalten, die gleich mit in die Probe (das spätere Chip) integriert werden können, werden die Balkenschwinger jedoch oftmals trotzdem aktiv angeregt und piezoresistiv ausgelesen [20]. PcMs haben für den Einsatz auf Balkenschwingern zwei Vorteile gegenüber Polymeren: Da es sich um Polykristallite handelt, können sie nicht auf dem Balken wandern. Außerdem ist die Aufbringung auf den Sensor aufgrund der besseren Löslichkeit deutlich einfacher.

## 2.2 Wechselwirkung von Gasen mit organischen Beschichtungen

Die Verteilung eines Zielgases auf eine Beschichtung und auf die Gasphase ist dem Verteilungsvorgang in der Gaschromatographie (GC) sehr ähnlich. Die thermodynamischen Grundlagen können deshalb analog zur Verteilungschromatographie flüssig/gasförmig abgeleitet werden. Wegen der häufigen Verwendung von Polymeren in der Gaschromatographie werden die Schichten im Folgenden mit Polymer indiziert.

### 2.2.1 Verteilungskoeffizient

Allgemein kann die Verteilung einer Verbindung auf eine sorptive Schicht und ein umgebendes Medium (hier ein Gas) mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_{i,c}$  beschrieben werden. Der auch in der Analytik verwendete Verteilungskoeffizient  $K_{i,c}$  stellt bei den Polymeren das Verhältnis der Konzentrationen der Komponente  $i$  zwischen Polymer- und Gasphase dar.

$$K_{i,c} = \frac{c_{i, \text{Polymer}}}{c_{i, \text{Gas}}} \quad (2.4)$$

$c_{i, \text{Polymer/Gas}}$  sind die Konzentrationen der Komponente  $i$  in der betrachteten Umgebung.  $K_{i,c}$  ist eine charakteristische Konstante für eine bestimmte Polymer/Analyt-Kombination bei festgelegter Temperatur. Die stärkere Verteilung des Analyten auf die unterschiedlichen Phasen ist in Abbildung 2.6 illustriert und mit dem Bezug zu den gemessenen Größen  $\Delta f_{\text{Analyt}}$  bzw.  $\Delta f_{\text{Polymer}}$  versehen.

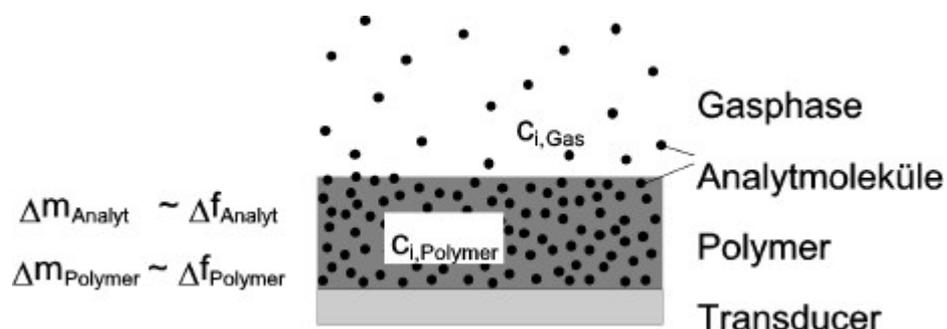


Abbildung 2.6: Verteilung des Analyten auf Gasphase und Polymer. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als Quotient aus den Analytkonzentrationen im Polymer und Gas [5].

Der Verteilungskoeffizient stellt eine charakteristische Konstante für eine bestimmte Polymer/Analyt-Kombination bei festgelegter Temperatur dar und ist als Vergleichsgröße am besten geeignet.

Als Bezeichnung der Beschichtung ohne spezifische Sorptionsplätze wird im Folgenden Abschnitt der Begriff Polymer verwendet, da die meisten unmodifizierten Polymere keine spezifischen Sorptionsplätze aufweisen.

### 2.2.2 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in der Sensorik

Der Verteilungskoeffizient lässt sich auch über den Volumenbedarf einer bestimmten Stoffmenge  $n_i$  in den beiden Phasen beschreiben. Je nachdem, in welcher Phase der Analyt vorliegt, wird er als Gas oder Lösemittel indiziert, z.B. n-Oktan<sub>Gas</sub> als freies Gas und n-Oktan<sub>Lösemittel</sub> als im Polymer gelöster Stoff:

$$K_{i,c} = \frac{c_{i,\text{Lösemittel}}}{c_{i,\text{Gas}}} = \frac{(n_{i,\text{Lösemittel}}/V_{\text{Polymer}})}{(n_{i,\text{Gas}}/V_{\text{Gas}})} \quad (2.5)$$

$V_{\text{Gas}}$  ist das Gasvolumen, in dem die Stoffmenge  $n_{i,\text{Gas}}$  gelöst ist.  $V_{\text{Gas}}$  lässt sich über die allgemeine Gasgleichung beschreiben.  $R$  bezeichnet die Allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $p_i$  den Partialdruck des Gases.

$$V_{\text{Gas}} = \frac{n_{i,\text{Gas}} \cdot RT}{p_i} \quad (2.6)$$

Das Polymervolumen während der Gassorption wird in erster Näherung als konstant angenommen. Schichtdicken- bzw. Volumenänderungen lassen sich mit reflektometrischer Interferenzspektroskopie (RIfS) bestimmen [21]. Sie liegen meist unter einem Prozent und werden vernachlässigt.  $V_{\text{Polymer}}$  kann über die Definition der Dichte bestimmt werden als:

$$V_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{\rho_{\text{Polymer}}} \quad (2.7)$$

Durch Einsetzen der Volumengleichungen 2.6 und 2.7 in 2.5 erhält man folgende Gleichung:

$$K_{i,c} = \frac{n_{i, \text{Lösungsmittel}} \cdot \rho_{\text{Polymer}} \cdot RT}{m_{\text{Polymer}} \cdot p_i} \quad (2.8)$$

Über die Stoffmengendefinition  $n = m/M$  erhält man schließlich den Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit leicht messbarer Größen:

$$K_{i,c} = \frac{m_{i, \text{Lösungsmittel}} \cdot \rho_{\text{Polymer}} \cdot RT}{m_{\text{Polymer}} \cdot M_{\text{Analyt}} \cdot p_i} \quad (2.9)$$

Experimentell wurde der Verteilungskoeffizient wie folgt bestimmt [5], [22]:

$$K = \frac{\Delta f_{\text{Analyt}} [\text{Hz}] \cdot \rho_{\text{Polymer}} [\text{g/ml}] \cdot R [\text{J/Kmol}] \cdot T [\text{K}] \cdot 10^7}{\Delta f_{\text{Polymer}} [\text{Hz}] \cdot M_{\text{Analyt}} [\text{g/mol}] \cdot p_{\text{Gas}}^i \cdot 0,98 [\text{ppmPa}]} \quad (2.10)$$

Hierin bezeichnen  $\Delta f_{\text{Analyt}}$  und  $\Delta f_{\text{Polymer}}$  die Frequenzverschiebungen durch Gasexposition bzw. Polymerbeschichtung,  $\rho_{\text{Polymer}}$  die Dichte des Polymers,  $R$  die molare Gaskonstante,  $T$  die Temperatur der Messkammer,  $M_{\text{Analyt}}$  die Molmasse des Analyten,  $p_{\text{Gas}}^i$  den Partialdruck des Analyten  $i$  in der Gasphase und  $10^7$  einen Skalierungsfaktor. Für die Analytmoleküle im Trägergasstrom wird näherungsweise Idealgasverhalten angenommen, deshalb wird der Gasphasenpartialdruck des Analyten in "parts per million" (ppm) von Pascal angegeben ( $n/V = p/RT$ ). Der Faktor 0,98 im Nenner berücksichtigt den Luftdruck im Labor, da es sich um ein offenes System handelt. Der Skalierungsfaktor  $10^7$  stammt aus der Umrechnung der ursprünglichen Gleichung in SI-Einheiten in die oben angegebene Form.  $K$  ist dimensionslos. Im Idealfall sollte der Verteilungskoeffizient eine "materialspezifische" Konstante sein. Dominiert die Massenzunahme alle anderen Effekte deutlich, so ist der Verteilungskoeffizient sogar vom eingesetzten Transducer unabhängig.

## 2.2.3 Thermodynamik der Verteilung

### 2.2.3.1 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Sättigungsdampfdruck

Der Verteilungskoeffizient lässt sich auch über den Volumenbedarf einer bestimmten Stoffmenge  $n_i$  in den beiden Phasen beschreiben:

$$K_{i,c} = \frac{m_{i,\text{Lösungsmittel}} \cdot r_{\text{Polymer}} \cdot RT}{m_{\text{Polymer}} \cdot M_{\text{Analyt}} \cdot p_i} \quad (2.11)$$

Ideale Lösungen verhalten sich nach dem Raoult'schen Gesetz, welches den Partialdruck  $p_i$  eines gelösten Gases in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_i$  und des Sättigungsdampfdrucks  $p_i^0$  angibt. Abweichung vom idealen Verhalten können über die Aktivität  $\gamma_i$  angegeben werden.

$$p_i = p_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad (2.12)$$

Der Endpunkt der Physisorption ist erreicht, wenn die Konzentration des Gases den Sättigungswert erreicht ( $p_i = p_i^0$  für  $x_i = 1$ ).

Beachtet man, dass für verdünnte Lösungen der Quotient  $n_{i,\text{Gas}}/n_{i,\text{Lösungsmittel}}$  gleich dem Molenbruch der gelösten Komponente  $x_i$  ist, so ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten folgende Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks:

$$K_{i,c} = \frac{r_{\text{Lösungsmittel}} \cdot RT}{p_i^0 \cdot M_{\text{Analyt}} \cdot \gamma_i} \quad (2.13)$$

Aus Gleichung 2.13 wird ersichtlich, dass bei gegebener Messtemperatur  $T$  der Verteilungskoeffizient umgekehrt proportional zum Sättigungsdampfdruck  $p_i^0$  der Substanz ist. Je schwerflüchtiger die Substanz, um so größer ist folglich der Verteilungskoeffizient, d.h. um so mehr wird sich die Substanz in der festen Phase anreichern. Um trotzdem Zielgase mit verschiedenem Dampfdruck miteinander vergleichen zu können werden Konzentrationsangaben oftmals in  $p/p^0$  angegeben.

### 2.2.3.2 Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten

Für das chemische Potential  $\mu^i$  des Analyten  $i$  in der sensitiven Schicht und in der Gasphase gilt:

$$\mathbf{m}_{i, Polymer} = \mathbf{m}_{i, Polymer}^0 + RT \ln a_{i, Polymer} \quad (2.14)$$

$$\mathbf{m}_{i, Gas} = \mathbf{m}_{i, Gas}^0 + RT \ln a_{i, Gas} \quad (2.15)$$

Dabei ist  $\mu_{i, Polymer}^0$  das chemische Potential in einer ideal verdünnten Lösung,  $\mu_{i, Gas}^0$  das chemische Potential des Analyten als Reinstoff und ideales Gas,  $a_{i, Polymer/Gas}$  bezeichnet die Aktivitäten, mit denen der Stoff in Polymer- bzw. in der Gasphase vorliegt. Der mit hochgestellter „0“ gekennzeichnete Standardzustand bezeichnet die reine Komponente bei gleichem  $p$  und  $T$ . Da Gleichgewichtszustände betrachtet werden, lassen sich die chemischen Potentiale der Phasen gleichsetzen ( $\mathbf{m}_{i, Polymer} = \mathbf{m}_{i, Gas}$ ). Mit Gleichung 2.5 erhält man einen Zusammenhang zwischen Verteilungskoeffizient und den chemischen Potenzialen:

$$\ln \frac{a_{i, Polymer}}{a_{i, Gas}} = - \frac{1}{RT} \cdot \Delta \mathbf{m}_i^0 = \ln K \quad \text{mit } \Delta \mathbf{m}_i^0 = \mathbf{m}_{i, Gas}^0 - \mathbf{m}_{i, Polymer}^0 \quad (2.16)$$

Bei Bezug auf ein Mol lässt sich  $\Delta \mu_i^0$  als Differenz der Gibbs'schen Freien Enthalpie schreiben:

$$\Delta \mathbf{m}_i^0 = \Delta G_i^o \quad (2.17)$$

Somit ergibt sich:

$$\ln \frac{a_{i, Polymer}}{a_{i, Gas}} = - \frac{1}{RT} \cdot \Delta G_i^o = \ln K \quad (2.18)$$

Bei kleinen Konzentrationen oder Partialdrücken kann die Analytaktivität durch die jeweilige Konzentration oder den Partialdruck adäquat angenähert werden. Es gilt somit (entlogarithmiert):

$$K_c = \frac{c_{i, Polymer}}{c_{i, Gas}} = e^{-\frac{1}{RT} \cdot \Delta G_i^0} \quad (2.19)$$

Anhand Gleichung **2.19** erkennt man, dass negative Werte für  $\Delta G_i^0$  zu einem höheren Anteil an gelöstem Analyten führen. Dazu zeigt sich eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Bei höheren Temperaturen wird weniger Analyt absorbiert.

Die Änderungen der Gibbs'schen Freien Enthalpie hängen von Enthalpie  $\Delta H_i^0$  und Entropie  $\Delta S_i^0$  des Sorptionsvorgangs ab und sind über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) verknüpft. Nach Einsetzen und Logarithmieren erhält man folgende Beziehung:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H_i^0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S_i^0}{R} \quad (2.20)$$

#### 2.2.4 Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten

Der Verteilungskoeffizient zeigt ein nichtlineares Verhalten in Abhängigkeit von der Konzentration in der Gasphase. Im Fall niedrigster Gaskonzentrationen löst sich der gasförmige Analyt in einer sorptiven Schicht proportional zur Konzentration in der Gasphase. Die chemische Affinität wird durch die Schicht selbst bestimmt (unendliche Verdünnung). Für Analytkonzentrationen unter ca. 10% des Sättigungsdampfdruckes bei der entsprechenden Temperatur der Messkammer gilt das Gesetz von Henry.  $K_{i,c}$  ist proportional zur Steigung im  $\Delta f_{\text{Analyt}}$  gegen  $c_{\text{Analyt}}$ -Diagramm und damit, im Gültigkeitsbereich des Henry'schen Gesetzes, konzentrationsunabhängig.

Geht man zu höheren Konzentrationen über, so wird die Affinität der sensitiven Schicht mehr und mehr durch bereits angereicherte Analyte bestimmt (Abbildung 2.7).

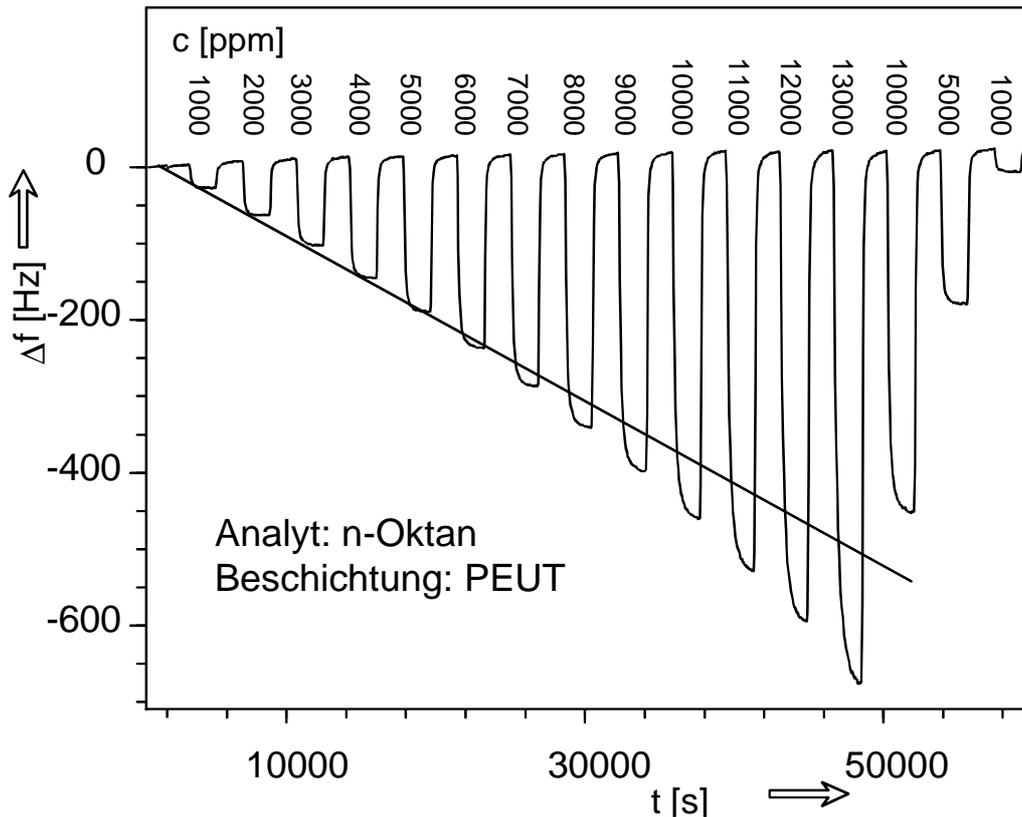
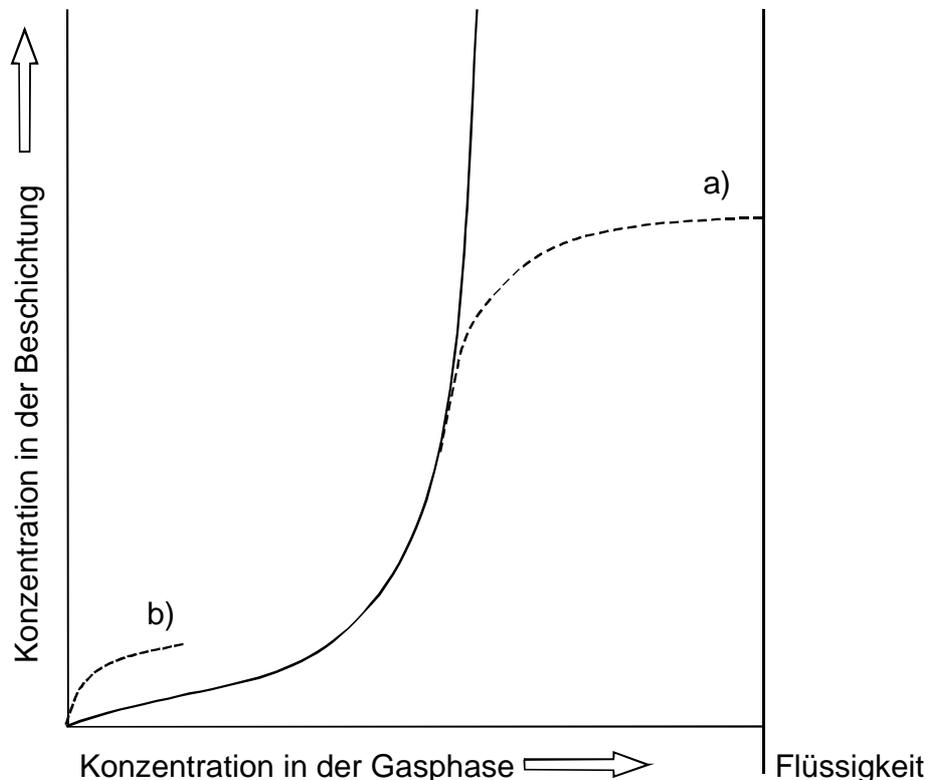


Abbildung 2.7: Abweichungen von der Linearität für hohe Analytkonzentrationen (bei niedrigeren Konzentrationen wird das Signal wieder reproduzierbar linear) [5].

Solche Abweichungen zu höheren Verteilungskoeffizienten sind für das Sorptionsverhalten gummiartiger Polymere charakteristisch [23] und wurden für verschiedene Polymer-/Analytpaare mit unterschiedlichen Transduktionsprinzipien (Waagen [23], RIfS [24] und kapazitive Bauelemente) beobachtet. Weder Waagen, kapazitive Sensoren noch die reflektometrische Interferenzspektroskopie arbeiten bei hohen Frequenzen, so dass es sich nicht um einen von der Frequenz verursachten Effekt der untersuchten Polymere, sondern um einen realen Sorptionszuwachs (zusätzliche Gitteraufweitung) handelt.

Die Affinität des Analyten zur sensitiven Schicht wird bei hohen Analytkonzentrationen zunehmend von dem gelösten Analyten bestimmt. Für die Anreicherung des Gases gibt es eine thermodynamische Beschränkung: Ab einer bestimmten Konzentration kann der Analyt nur noch in kondensierter Form vorliegen. Für  $\text{H}_2\text{O}$  kennt man diese Beschränkung aus dem Alltag: Der Feuchtegehalt der Luft kann nur so lange erhöht werden bis es regnet. Das Verhalten über den gesamten

Konzentrationsbereich wird mit dem Gesetz von Flory-Huggings beschrieben. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.8 als durchgezogene Kurve dargestellt.



*Abbildung 2.8: Allgemeiner Fall der Anreicherung eines gasförmigen Analyten in einer festen Phase: Bei niedrigen Konzentrationen lineare Änderungen, anschließend Quellung der Phase und schließlich Auflösung im flüssigen Analyten.*

*Sonderfall a): Bei vernetzten Strukturen erfolgt das Ausbilden von Interphasen, Sonderfall b): Verhalten spezifischer Sorption bei niedrigen Konzentrationen.*

Abweichend vom Verlauf der Flory-Huggings-Kurve gibt es zwei wichtige Sonderfälle. Von Interphasen spricht man, wenn sich eine hochmolekulare stationäre und eine niedermolekulare mobile Komponente innig auf molekularer Ebene durchdringen, ohne sich zu einer homogenen Phase zu vereinigen. Die niedermolekulare Komponente liegt dabei in einem quasi-Flüssigkeits- oder quasi-Gaszustand zwischen den polymerisierten molekularen Zentren vor (Kurvenabschnitt a in Abbildung 2.8). Derartige Systeme spielen beispielsweise in der Flüssigkeitschromatographie eine wichtige Rolle. Als Interphasen für metallorganische Modellreaktionen und Katalyse sind sie dann von Bedeutung, wenn die Quellung bei höheren Konzentrationen eingelagerter Teilchen nicht zu einer Auflösung der Molekülmatrix führt, wie dies

anhand der durchgezogenen Kurve in Abbildung 2.8 veranschaulicht ist. Letzteres lässt sich nur dadurch erreichen, dass die molekularen Strukturen oder Polymere untereinander vernetzt sind.

Die in der vorliegenden Arbeit ausgewählten Phthalocyanine sind untereinander nicht vernetzt, so dass sie sich bei höheren Konzentrationen im organischen Solvenz auflösen. Sie sind aber als extrem empfindliche Sensorbeschichtungen für den Nachweis der Solvenzmoleküle einsetzbar, wenn diese bei niedrigen Konzentrationen aus der Gasphase angeboten werden (Kurvenverlauf b in Abbildung 2.8). Dies ist der Fall nicht linearer Sorptionsisothermen. Solche Kurven entstehen, wenn eine spezifische Wechselwirkung zwischen Analyt und der Beschichtung vorliegt, der Analyt also über starke und lokalisierte Wechselwirkungskräfte gebunden wird. Die Besetzung lokalisierter und somit in ihrer Anzahl begrenzter Sorptionsplätze lässt sich nicht mehr über einen konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten beschreiben.

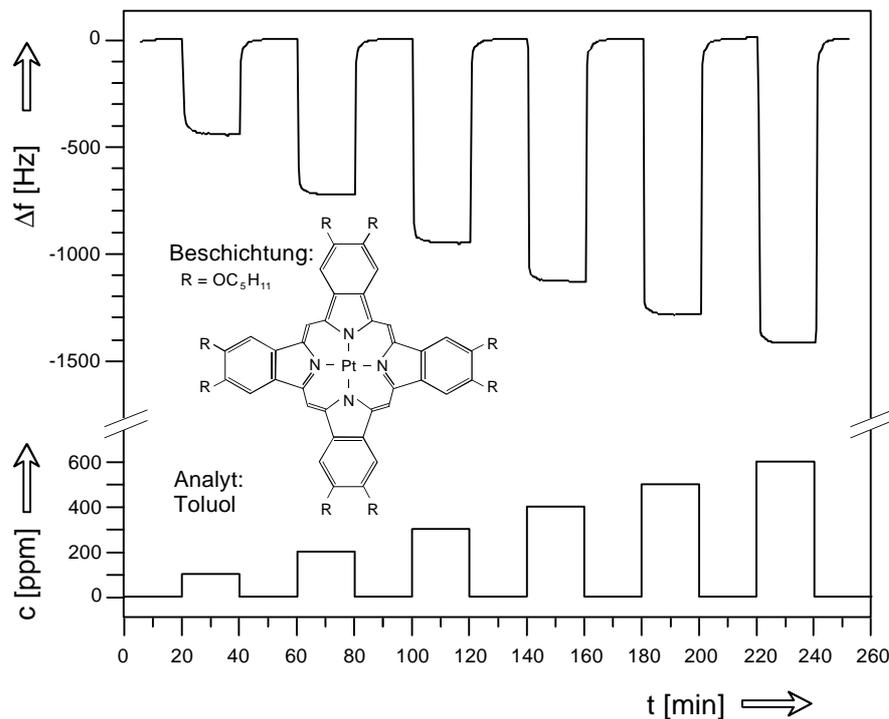


Abbildung 2.9: Nichtlinearität des Sensorsignals für Wechselwirkung zwischen Analyt (Toluol) und Phthalocyaninbeschichtung [25].

Im Folgenden werden die thermodynamische Zusammenhänge bei der Sorption niedrig konzentrierter Gase aufgezeigt.

### 2.2.5 Schichten mit Erkennungsplätzen: Überlagerung verschiedener Sorptionen

Modelle zur Beschreibung von Sorptionsmatrizen mit Erkennungsplätzen lassen sich analog zur Adsorption von Gasen auf Festkörpern ableiten. Zum einen können an Oberflächen verschiedene Adsorptionsvorgänge (Physi-/Chemisorption) stattfinden, zum anderen sind bei Adsorptionsvorgängen nur eine begrenzte Zahl spezifischer Wechselwirkungsplätze verfügbar. Da es sich bei den untersuchten Effekten nicht um Oberflächen- sondern um Volumeneffekte handelt wird anstelle von Adsorption im Folgenden der Begriff Absorption oder einfach nur Sorption gewählt.

Unter einem speziellen Erkennungsplatz in einer sensitiven Schicht versteht man eine lokale chemische Umgebung, die eine erhöhte Affinität zu einem Analytmolekül aufweist. Ursachen erhöhter Affinität sind z. B. Bindungen an ein Metallzentrum, Wasserstoffbrückenbindungen, Wirt/Gast-Wechselwirkung mit Kavitäten oder elektrostatische Wechselwirkung. Bereits in der Literatur beschriebene Systeme sind starke Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Zielgasen und sensitiver Schicht [7], koordinative Bindungen an das Metallatom von Metallcampheraten [26] oder Metallthiocyanaten [27] und Einlagerung in Käfigverbindungen wie Cyclodextrinen [28] oder Cyclophanen [29] sowie bei Porphyrinen [30].

Derart starke Wechselwirkungen erhöhen einerseits die Sensitivität und Selektivität der entsprechenden Sensoren für die jeweiligen Analyten, andererseits wird natürlich die Reversibilität der Sorption geringer und die Zeitkonstanten der Ab- und Desorption erhöhen sich oft beträchtlich. So stellen vollständige Reversibilität und hohe Selektivität zwei Extreme dar, zwischen denen je nach Anwendung ein Kompromiss gefunden werden muss.

Die Sorptionsisothermen lassen sich durch die unabhängige Überlagerung von spezifischer und unspezifischer Analyt/Polymer-Wechselwirkung beschreiben [28], [31]. Das mit Schwingquarzmessungen erhaltene Sensorsignal setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

$$Df_{ges} = Df_{Langmuir} + Df_{Henry} \quad (2.21)$$

$\Delta f_{\text{Langmuir}}$  stellt den Anteil an der Frequenzänderung dar, der durch die Besetzung der spezifischen Sorptionsplätze, z.B. im Innern eines Cyclodextrins hervorgerufen wird. In Analogie zur Langmuir'schen Adsorptionsisotherme spricht man von Langmuir-Sorptionsverhalten, wenn nur eine begrenzte Anzahl von Sorptionsplätzen zur Verfügung steht und die Sorptionsenthalpie unabhängig von der Belegung ist. Die Belegung ist von der Gaskonzentration  $c$  abhängig und wird über den Bedeckungsgrad  $\Theta$  angegeben ( $N$ : sorbierte Teilchenzahl,  $N_{\text{max}}$ : maximal sorbierte Teilchenzahl):

$$\Theta(c) = \frac{N_{ad}}{N_{ad,max}} = \frac{K_{\text{Langmuir}} \cdot c}{1 + K_{\text{Langmuir}} \cdot c} \quad (2.22)$$

$K_{\text{Langmuir}} = k_{ad}/k_{des}$  stellt das Verhältnis der zwei Geschwindigkeitskonstanten für den Absorptions-, bzw. Desorptionsprozeß dar und beschreibt die Krümmung der Sorptionsisothermen. Man erhält für  $\Delta f_{\text{Langmuir}}$  die folgende Konzentrationsabhängigkeit:

$$\Delta f_{\text{Langmuir}}(c) = A \cdot \Theta(c) = A \cdot \frac{K_{\text{Langmuir}} \cdot c}{1 + K_{\text{Langmuir}} \cdot c} \quad (2.23)$$

$A$  hat die Einheit Hz und entspricht dem maximal mit spezifischer Sorption erhältlichen Sensorsignal und ist damit proportional zur Zahl der aufgetragenen Phthalocyaninmoleküle.  $K_{\text{Langmuir}}$  entstammt der Krümmung der Sorptionsisotherme und entspricht somit einem Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Analyt und Phthalocyanin. Diese Wechselwirkungsstärke ist eine schichtdickenunabhängige und nur von der Analyt/Phthalocyaninkombination abhängige Konstante. Sie besitzt die Einheit 1/ppm und ist abhängig vom Dampfdruck der betrachteten Zielgase.

$\Delta f_{\text{Henry}}$  enthält alle unspezifischen Beiträge zur Wechselwirkung. Für diese besteht keine Beschränkung für die Zahl der Sorptionsplätze. Es wird daher eine lineare Abhängigkeit des Sensorsignals von der Konzentration angenommen: Das Sensorsignal  $\Delta f_{\text{Henry}}$  kann über die Henry-Sorptionsisotherme beschrieben werden und lautet:

$$\Delta f_{\text{Henry}}(c) = K_{\text{Henry}} \cdot c \quad (2.24)$$

wobei  $K_{\text{Henry}}$  der Steigung des unspezifischen Anteils der Sorptionsisothermen entspricht. Für hohe Konzentrationen (innerhalb des Henry'schen Bereichs) sind Steigung des unspezifischen Anteils und Steigung der Kalibrationskurve etwa gleich.

Das gesamte Sensorsignal lautet:

$$\Delta f_{\text{ges}}(c) = \Delta f_{\text{Langmuir}}(c) + \Delta f_{\text{Henry}}(c) = A \cdot \frac{K_{\text{Langmuir}} \cdot c}{1 + K_{\text{Langmuir}} \cdot c} + K_{\text{Henry}} \cdot c \quad (2.25)$$

In solchen Fällen lässt sich der Verteilungskoeffizient nur für eine bestimmte Konzentration angeben. In Abbildung 2.10 sind noch einmal die Beiträge der spezifischen und unspezifischen Sorption zum Gesamtsensorsignal illustriert.

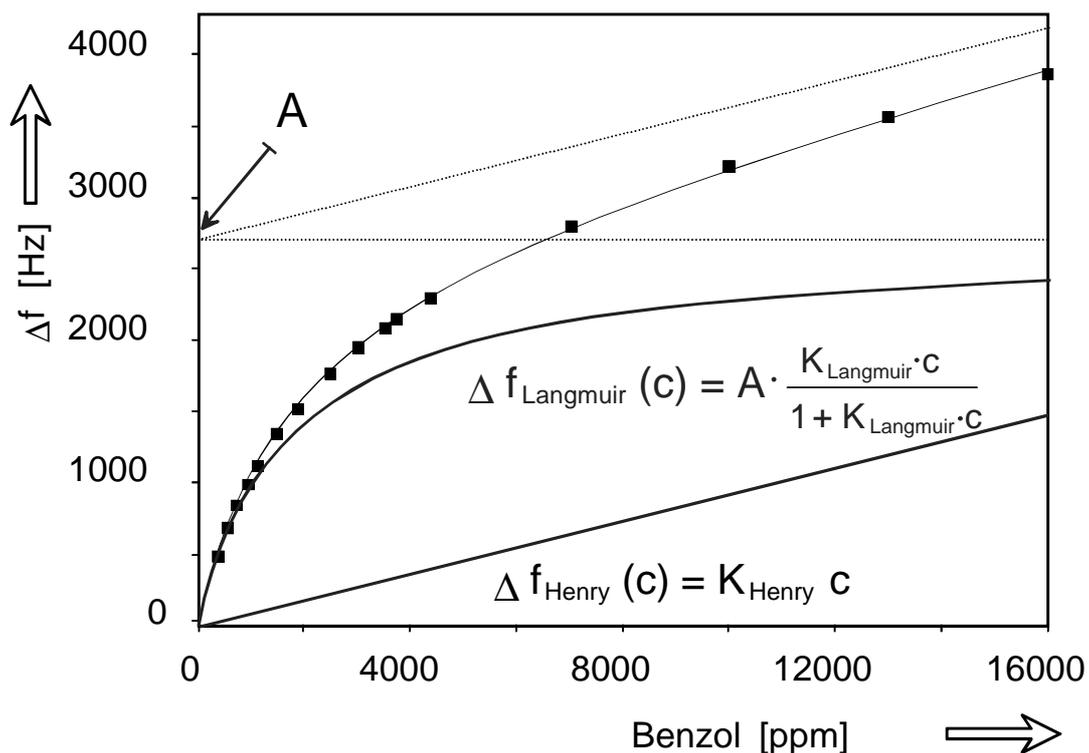


Abbildung 2.10: Konzentrationsabhängigkeit des Sensorsignals einer Beschichtung mit spezifischen Sorptionsplätzen. Gezeigt ist die Aufspaltung des Gesamtsignals in additive Anteile spezifischer und unspezifischer Wechselwirkung.

Die Anfangssteigung der Kurve hängt von allen drei diskutierten Konstanten  $A$ ,  $K_{\text{Langmuir}}$  und  $K_{\text{Henry}}$  ab und lässt sich nach Gleichung 2.27 berechnen.

$$\frac{d(\Delta f_{\text{Analyt}}(c))}{dc} = \Delta f'_{\text{Analyt}}(c) = \frac{A \cdot K_{\text{Langmuir}}}{(1 + K_{\text{Langmuir}} \cdot c)^2} + K_{\text{Henry}} \quad (2.26)$$

mit

$$\Delta f'_{\text{Analyt}}(0) = A \cdot K_{\text{Langmuir}} + K_{\text{Henry}} \quad (2.27)$$

Sie ist abhängig von der Schichtdicke ( $A$  und  $K_{\text{Henry}} \sim \Delta f_{\text{Schicht}}$ ), vom Sättigungsdampfdruck  $p_{i,0}$  der Analyte ( $K_{\text{Langmuir}}$  und  $K_{\text{Henry}} \sim 1/p_{i,0}$ ) und von der Molmasse der Analyte ( $A \sim M_{\text{Analyt}}$ ).

Anhand dieser Anfangssteigungen lässt sich mit Gleichung **2.10** der Verteilungskoeffizient für kleine Analytkonzentrationen (unendliche Verdünnung) bestimmen.

### 2.3 Phthalocyanine und Porphyrine in chemischen Sensoren

Phthalocyanine und Porphyrine sind strukturell sehr ähnliche Verbindungen. Sie bestehen aus ringförmig angeordneten kondensierten Aromaten. Der Porphyrinring ist formal aus vier Pyrrol-Einheiten, das Phthalocyanin aus vier Isoindol-Einheiten aufgebaut. Durch die ringförmige Anordnung sind sie in der Lage, ca. 70 weitere Elemente [32] in ihrem Zentrum einzulagern (Abbildung 2.11).

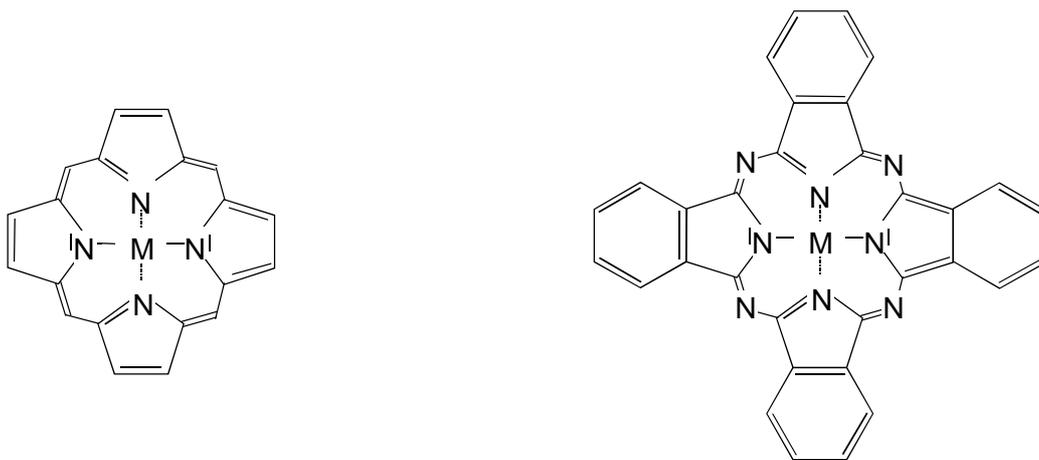


Abbildung 2.11: Strukturformel eines Porphyrins und eines Phthalocyanins. Das M steht für ein Element, meistens ein zweiwertiges Metall.

Porphyrinmetallkomplexe sind wichtige prosthetische Gruppen und Coenzyme. Sie arbeiten als Redox- und Koordinationssysteme (Cytochrom und Vitamin B12), als Photoreaktionszentren (Chlorophyll) und als Sauerstofftransporter (Hämoglobin).

Die Klasse der Phthalocyanine ist zwar in der Natur nicht bekannt, in wissenschaftlichen Arbeiten aber Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsarbeiten. Grund dafür ist die Möglichkeit der gezielten Variation der Verbindungen bei hoher chemischer Stabilität. Reines Kupfer-Phthalocyanin lässt sich bis 500 °C unzersetzt sublimieren. Es wird weder von siedender Salzsäure noch von geschmolzenen Alkalihydroxiden angegriffen [33]. Aufgrund der starken Absorption der Q-Bande im sichtbaren Teil des Spektrums erscheinen Phthalocyanine in verschiedenen blaugrünen Farbtönen. Außerdem zeigen sie interessante photophysikalische Eigenschaften, Redox-Eigenschaften und sowohl photoresistive wie dunkelresistive Eigenschaften. Mehrere Phthalocyaninverbindungen haben in technischen Anwendungen Bedeutung

erlangt [34], z. B. als wichtige Farbstoffpigmente für Grün- und Blautöne, als nicht leitende Ladungsträger in Fotokopierern, als Speicherschicht in beschreibbaren Compact Disks oder als photoresistives Material.

### 2.3.1 Schichtherstellung und Charakterisierung

Die Deposition des PcMs auf das Substrat des Messwandlers ist ein kritischer Schritt bei der Herstellung des chemischen Sensors. Die Dicke der Schicht, Gleichförmigkeit und die Morphologie sind wichtige Parameter für die Reproduzierbarkeit der Schichten und damit der Sensoreigenschaft.

Die Technik der Schichtherstellung wird dabei von den Eigenschaften des eingesetzten PcMs oder Porphyrins bestimmt. Seitenkettenfreie PcMs sind in gängigen Lösemitteln unlöslich und werden daher mit physikalischen Methoden abgeschieden. Lösliche PcMs mit Seitenketten können mit industriell üblichen Methoden aus Lösung abgeschieden werden (siehe Kapitel 2.3.1.2).

#### 2.3.1.1 Seitenkettenfreie PcMs

Unsubstituierte Phthalocyanine zeigen aufgrund ihrer sehr starken  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen Makrozyklen in allen organischen Lösemitteln eine sehr geringe Löslichkeit. Bei Anwendung drastischer Mittel wie heißer Schwefelsäure lassen sich einige dieser Phthalocyanine lösen. Aufgrund von ausgeprägten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen bilden sie Stapelstrukturen entlang einer Raumrichtung aus, wobei die Moleküle gleichzeitig gegen die Stapelachse gekippt sind (vgl. Abbildung 2.12). Werden sie sublimiert, so erhält man zwei verschiedene Modifikationen: Bei niedrigen Temperaturen findet man die sogenannte  $\alpha$ -Modifikation. Sublimation bei höheren Temperaturen führt zur  $\beta$ -Modifikation. Da die  $\beta$ -Modifikation die thermodynamisch stabilere ist, findet beim Erwärmen eine Umwandlung statt. Die Metalle sind dabei oktaedrisch von Stickstoffatomen umgeben. Die Morphologie solcher Schichten wird von den Sublimationsbedingung, dem Substrat und den Nachbehandlungen (z.B. Heilung oder künstliche Alterung) bestimmt.

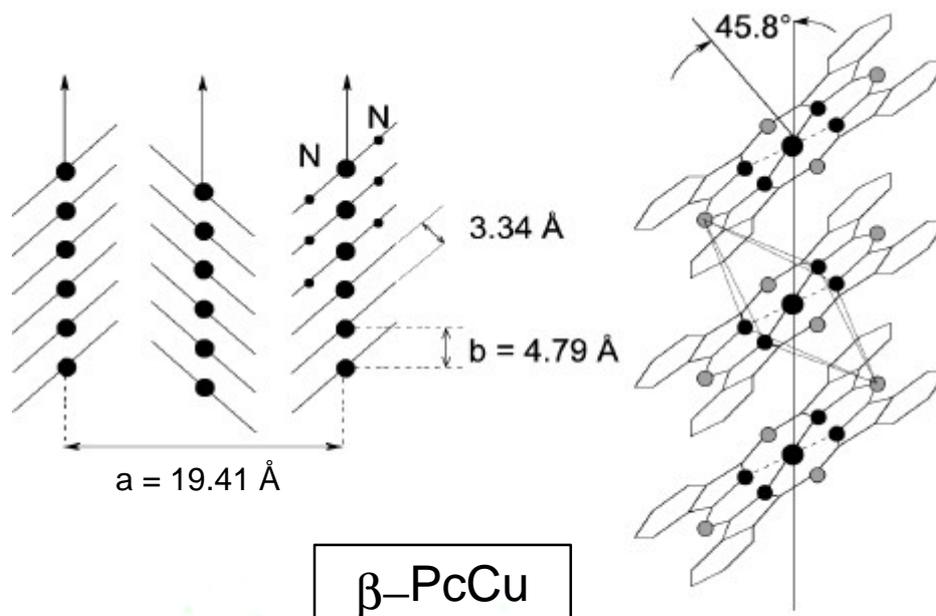


Abbildung 2.12: Typische Fischgrätenstruktur unsubstituierter PcMs am Beispiel von  $\beta$ -PcCu [35].

Aufgrund der hohen Gitterbildungsenergie kann keine Einlagerung in die Stapel stattfinden. Für die chemischen Sensorik flüchtiger organischer Verbindungen sind sie daher nicht geeignet.

### 2.3.1.2 Lösliche PcMs

Eine Möglichkeit zur Steigerung der Löslichkeit besteht in der Einführung von Substituenten. Eine Einteilung der substituierten PcMs kann anhand des Substitutionsmusters vorgenommen werden. Prinzipiell unterscheidet man zwischen peripher und nicht peripher substituierten Verbindungen (vgl. Abbildung 2.13).

Allgemein werden die substituierten Phthalocyanine aus den entsprechend modifizierten Phthalsäurederivaten synthetisiert [36], [37].

Die einfachste Möglichkeit der Abscheidung löslicher PcMs ist die Aufbringung per Tropfen (engl. drip-coating). Zwar lässt sich die abgeschiedene Menge des gelösten Stoffes genau bestimmen, jedoch führt die Methode zu ungleichförmigen Schichten, da am Rande des Tropfens immer mehr Lösemittel verdunstet als in der Mitte. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

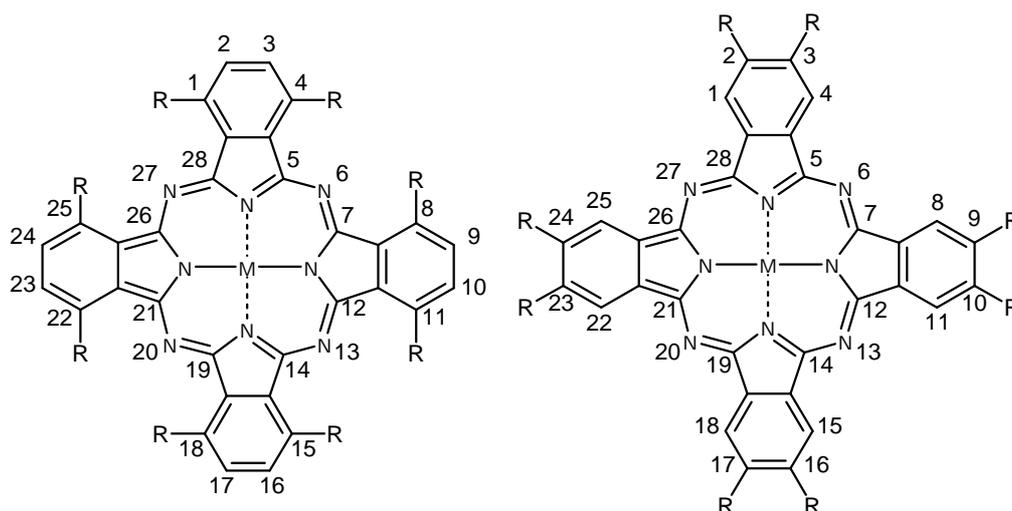


Abbildung 2.13: Nicht peripher substituiertes Phthalocyanin (1,4,8,11,15,18,22,25-) und peripher substituiertes Phthalocyanin (2,3,9,10,16,17,23,24-).

Eine weitere etablierte Methode zur Aufbringung von PcMs (insbesondere für PcMs mit amphiphilen Substitutionsmuster) ist die Abscheidung als Langmuir-Blodgett Schicht. Die erhaltenen Mono- oder Multilagen eignen sich nicht besonders für Detektion von Massenzunahmen. Es sei aber auf zusammenfassende Artikel von Leznoff et al. [35] und Zhou et al. [38] verwiesen. Die Anordnung der PcM-Stapel kann dabei senkrecht, horizontal oder schief zur Substratebene erfolgen.

Durch die Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln lassen sich die substituierten PcMs auch mittels Lackschleudern (engl. spin-coater) oder Sprüh-pistolen (engl. airbrush-pistol) aufbringen.

Informationen über die relative Anordnung der PcMs lassen sich aus UV-Messungen lackgeschleuderter Filme erhalten [39]. Je nach Anordnung der Moleküle zeigt das UV-Spektrum charakteristische Eigenheiten. Entspricht das UV-Spektrum der PcM-Schicht dem von PcMs in verdünnter Lösung, so liegen die Moleküle isoliert vor. Eine Rot-Verschiebung der Q-Bande ist charakteristisch für kantenverbundene PcMs, eine Blau-Verschiebung für eine columnare Anordnung. Die für die unsubstituierten PcMs typische Fischgrätenstruktur zeigt sich in einer Davydov-Aufspaltung der Q-Bande. Die möglichen Anordnungen sind schematisch in Abbildung 2.14 dargestellt.

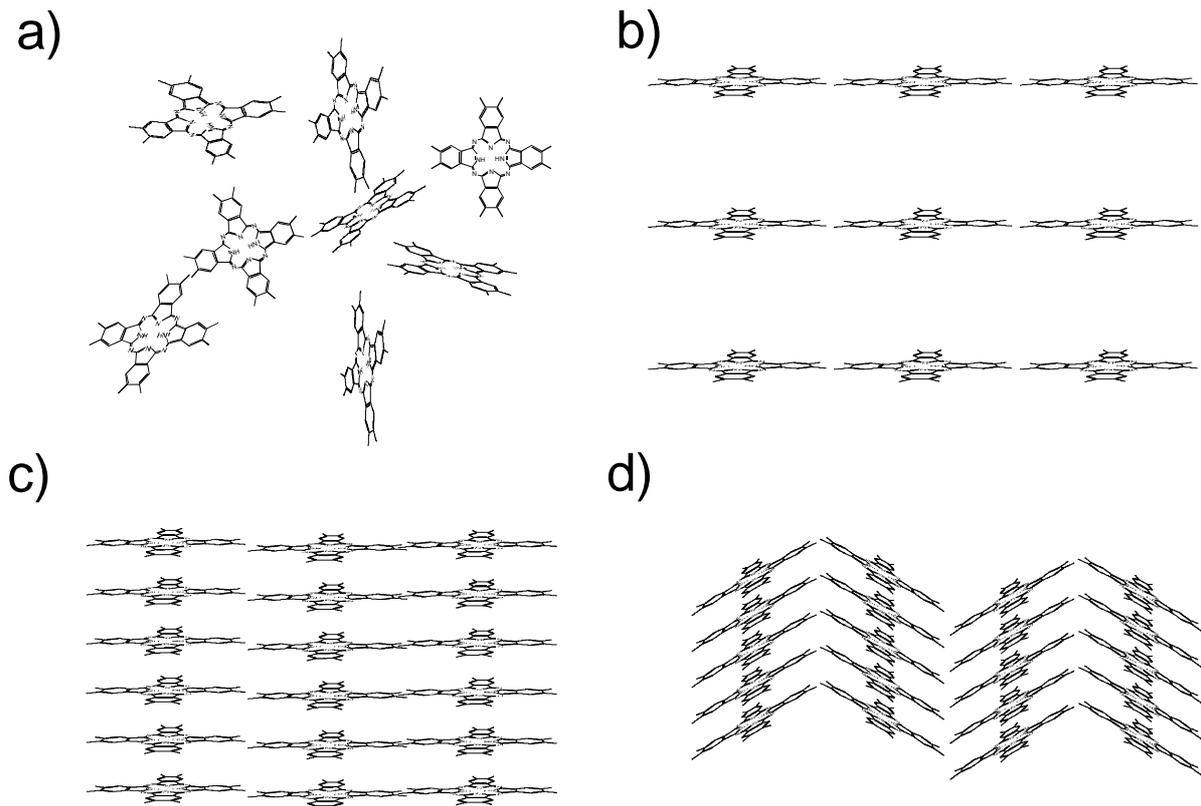


Abbildung 2.14: Mögliche Anordnungen substituierter PcMs in lackgeschleuderten Schichten: a) Isoliert b) *edge-to-edge* c) *columnar* d) *fischgrätenartig* [39].

Für den Substituenteneinfluss auf die Struktur gibt es deutliche Trends. Demnach liegen hexadeka-substituierte PcMs isoliert vor, nicht peripher substituierte PcMs zeigen überwiegend starke Kanten-Wechselwirkung (*edge-to-edge*) und peripher substituierte Phthalocyanine ordnen sich vorwiegend in columnaren oder auch in fischgrätenartigen Strukturen an.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung werden in Einzelfällen und bei tiefer Temperatur Kristallstrukturen löslicher PcMs bestimmt [40]. Meistens stehen jedoch die Seitenketten einer ausreichenden Fernordnung und damit der Bestimmung intramolekularer Abstände entgegen. Die Bestimmung columnarer Abstände ist mit Röntgenbeugung möglich. Die so ermittelten Abstände variieren je nach Länge der Seitenketten von 20 bis 40 Å [41].

Für PcMs, deren Metallatom einen großen Wirkungsquerschnitt für Elektronen aufweisen, lassen sich mit Hilfe der Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) Abbildungen der Sprühfilme erhalten. In Abbildung 2.15 ist eine airbrush generierte

Schicht aus achtfach pentyloxy-substituiertem PcPt dargestellt [42]. Die Länge der Stapel wurde anhand dieser Bilder zu ca. 200 Å bestimmt. Die Abstände zwischen den Stapeln wurden dabei den Reflexen des zugehörigen Elektronen Beugungsbildes entnommen und betragen 20,2 Å von Stapel zu Stapel. Aufgrund dieser Beobachtungen werden die verwendeten Airbrush-Schichten auch als polykristallin bezeichnet.

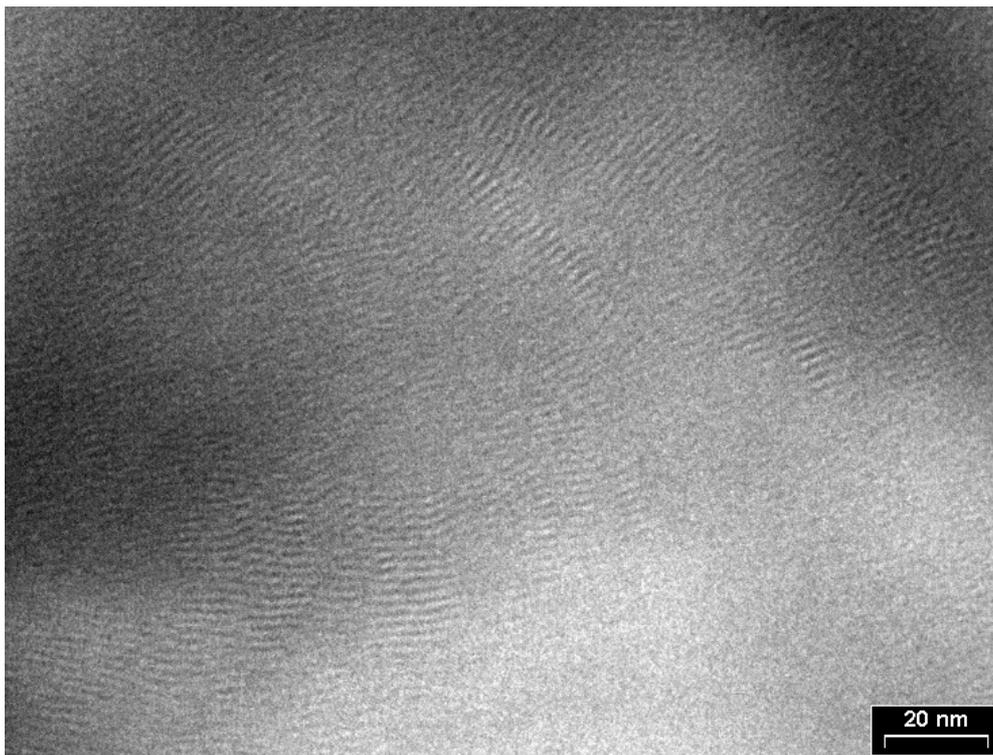


Abbildung 2.15: Transmissionselektronen Abbildung einer airbrush generierten Schicht peripher substituierter PcPt. Die feinen Linien zeigen die für Phthalocyanine typischen „Tellerstapel“.

Eine weitere Möglichkeit zur Strukturaufklärung substituierter PcMs bieten EXAFS-Messungen (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Besitzen die Verbindungen ein Metallatom als Streuer für emittierte Elektronen, so lassen sich intra- und intermolekulare Atomabstände bestimmen. Für eine Serie tetrasubstituierter PcNi und PcZn Verbindungen konnte eine stapelförmige Anordnung nachgewiesen werden [43]. Die Metall-Metallabstände betragen 3,97 Å für PcZn und 3,90 Å für PcNi. Die Verkippung relativ zur M-M-Achse ist dabei stark von der Länge der Substituenten abhängig. Für eine Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoffeinheiten wurde ein Verkippungswinkel von ca. 30° festgestellt und somit eine fischgrätenartige

Anordnung vor. Ab einer Seitenkettenlänge von zehn Kohlenstoffatomen liegt hingegen kaum noch Verkippung und damit eine columnare Anordnung vor.

### 2.3.2 Messung der Widerstandsänderung

Phthalocyanine und Porphyrine werden schon seit den siebziger Jahren als sensitive Schichten für Gassensoren eingesetzt. Eine Vielzahl verschiedener Schichten sind in Review-Artikeln zusammenfassend dargestellt [35], [38], [44], [45]. Bei der zur Sensormessung eingesetzten Eigenschaft der Phthalocyanine handelt es sich um die Änderung des elektrischen Widerstands bei Exposition gegenüber reduzierenden oder oxidierenden Gasen. Treten solche Gase in Wechselwirkung mit den Schichten, so können Ladungsträger in den Schichten induziert werden. Die Wechselwirkung zwischen Analyt und Phthalocyanin kann als ChargeTransfer-Wechselwirkung charakterisiert werden. Die im Phthalocyanin erzeugte Ladung wird über das  $\pi$ -Elektronensystem delokalisiert und bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Die Konzentration des Analyten wird mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen ermittelt. Die Detektionsgrenzen liegen dabei im unteren ppb-Bereich. Die Schichten wurden sowohl zum Nachweis der oxidierenden Gase NO, NO<sub>2</sub> oder Cl<sub>2</sub>, als auch zum Nachweis reduzierender Gase wie H<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> eingesetzt [46]. Für diese Anwendungen werden oft sehr dünne Schichten (Mono- oder Multilag Langmuir-Blodgett Filme, Dicke ca. 10-20 Å) verwendet.

Für den Nachweis flüchtiger Kohlenwasserstoffe sind Resistoren ungeeignet, da die VOCs kaum Ladungen induzieren oder Charge-Transfer-Komplexe eingehen und damit keine starke Änderung der Leitfähigkeit bewirken. Zum Nachweis der relativ schweren VOCs bietet sich der Einsatz massensensitiver Sensoren an.

### 2.3.3 Messung der Massenaufnahme

#### 2.3.3.1 Phthalocyanine

Erste Sensormessungen mit löslichen PcMs wurden von Battenberg et al. mit tBu-substituierten PcMs, PcM(tBu)<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Cu, H<sub>2</sub>), durchgeführt, die sie durch Auftropfen einer Phthalocyanin-Lösung auf die Elektroden eines Schwingquarzes

herstellten [47]. Zur VOC-Detektion wurden Toluol, Propanol, Ethanol und Chloroform gewählt.

Alkylthiosubstituierte PcMs der Form  $\text{PcM}(\text{SR})_4$  sowie deren Pd(II)- und Ag(I)-Komplexe sind ebenfalls in organischen Lösemitteln löslich und wurden von Öztürk et al. unter Verwendung von Schwingquarzen zur Detektion von VOCs eingesetzt [48]. Von Schierbaum et al. wurden weitere Gruppen seitenkettenmodifizierter Phthalocyanine unter Variation des Metallatoms als sensitive Schichten für VOCs mit Quarzmikrowaagen untersucht:  $\text{PcM}(\text{tBu})_4$ ,  $\text{PcM}(\text{PPO})_4$ ,  $1,4\text{-PcM}(\text{R})_8$ . Tabelle 2.1 gibt eine Zusammenfassung der als sensitiven Schwingquarzbeschichtungen eingesetzten Phthalocyanine.

Tabelle 2.1: Schwingquarzmessungen mit PcM-Beschichtungen zur Detektion von VOCs.

Phthalocyanin	Löslich in org. LM	Detektierte Zielgase	Isotherme	Nachweisgrenze	Literatur
$\text{PcM}$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Pt, H <sub>2</sub> )	Nein	VOC	Keine Angaben	ca. 60 ppm für Toluol	[47]
$[\text{PcM}]_n$ (M = Cu, Fe, Mn, Co, Pb, V, H <sub>2</sub> )	Nein	VOC	linear	ca. 130 ppm für Benzol ca. 30 ppm für Toluol	[51]
$\text{PcM}(\text{tBu})_4$ , (M = Fe, Co, Cu, H <sub>2</sub> )	Ja	VOC	Keine Angaben	Keine Angaben	[47]
$\text{PcM}(\text{tBu})_4$ , (M = Ni, Co, H <sub>2</sub> )	CHCl <sub>3</sub>	VOC	Für PER auf $\text{PcNi}(\text{tBu})_4$ : nicht linear	ca. 5 ppm für C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	[49].
$\text{PcM}(\text{PPO})_4$ , (M = H <sub>2</sub> , Fe, Co, Ni, Cu)	CHCl <sub>3</sub>	VOC	Keine Angaben	Keine Angaben	[49]
$1,4\text{-PcM}(\text{R})_8$ (M = Ni, Co, H <sub>2</sub> )	CHCl <sub>3</sub>	VOC	Keine Angaben	Keine Angaben	[49]
$\text{PcM}(\text{SR})_4$ und (M = Pt, Ag)	CHCl <sub>3</sub>	Toluol, n-Oktan, C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Nicht linear	„values of 3-5 ppm“	[48]
daPcM, (M = Co, Cu)	DMF	CHCl <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Nicht linear	50 ppm für C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	[50]

Die untersuchten Verbindungen eigneten sich zum Nachweis von VOCs und viele Phthalocyaninschichten zeigten reversible Wechselwirkungen und hohe Sensitivitäten. Besonders hohe Empfindlichkeiten wurden für Perchlorethylen festgestellt. Für koordinative Bindungen als dominierende Wechselwirkung zwischen Analyt und Metallatom konnten keine Hinweise gefunden werden [49]. Ein systematischer Einfluss der verschiedenen Zentralmetalle auf den Verteilungskoeffizienten lässt sich aus den bereits publizierten Messungen nicht erkennen. Zusammenhänge zwischen Kristallstruktur und Sensitivität sind nicht Gegenstand der zitierten Literatur.

Eine grundsätzlich anderer Ansatz zur Herstellung chemisch sensitiver PcM Schichten wurde von Kurosawa et al. gewählt [51]. Durch Plasmapolymersation seitenkettenfreier Phthalocyanine löste er das Problem der Aufbringung der schwer löslichen Substanzen und verhinderte gleichzeitig die starke Bindung zwischen den PcMs durch teilweises „Cracken“. Der Nachteil dieser Präparationstechnik besteht in der undefinierten Zusammensetzung der Schicht und wahrscheinlich in einer schlechten Reproduzierbarkeit. Die realisierten Schichten bestanden aus  $[\text{PcM}]_n$  ( $M = \text{Cu, Fe, Mn, Co, Pb, V}$ ). Als Analyte wurden u.a. Benzol, Toluol, Propanol, Chloroform und Ethanol eingesetzt. Die Autoren publizierten lineare Sorptionsisothermen ( $\Delta f_{\text{Analyt}} \sim c$ ). Die Steigung dieser Geraden wurde als Sensitivität zum Vergleich unterschiedlicher Analyte verwendet. Bei einer apparativen Signalauflösung von 10 Hz und einer Empfindlichkeit von 0,3 Hz/ppm ergaben sich für Toluol ca. 30 ppm als Detektionslimit. Ein Sensitivitätsvergleich zwischen der metallfreien Verbindung  $\text{PcH}_2$  und den metallhaltigen Phthalocyaninen zeigte, dass die metallhaltigen Schichten eine größere Sensitivität besitzen als die metallfreien. Eine genaue Bestimmung des Einflusses der Metallatome auf die Sensitivität der Verbindung konnte aber nicht gegeben werden, vielmehr variierte das Sensitivitätsmuster der verschiedenen Zielgase unregelmäßig.

### 2.3.3.2 Schichtdickenabhängige Messungen

Für eine dominierende Sorption im Volumen der Schicht wird eine direkte Proportionalität von Schichtdicken zur Höhe der Sensorsignale, nach dem Prinzip „doppelte Schichtdicke entspricht einem doppeltem Signal“ beobachtet [25].

Auch bei der Verwendung von PcM-Schichten mit präferenzzieller Erkennung lässt sich eine Volumensorption nachweisen [52]. Unter Anwendung des Modells der dualen Sorption (Kapitel 2.2.5) lässt sich sowohl der Anteil der selektiven Wechselwirkung als auch der Anteil unselektiver Wechselwirkung getrennt betrachten. Für die unspezifische Wechselwirkung bestimmt  $K_{\text{Henry}}$  die Höhe des Sensorsignals. In Abbildung 2.16 c ist die lineare Abhängigkeit dieses Parameters für die Sorption von Benzol und Toluol dargestellt.

Die selektive Anreicherung wird mit zwei Parametern beschrieben:  $A$  als Maximalwert für die selektive Anlagerung und  $K_{\text{Langmuir}}$  als stoffspezifische Konstante. Anhand von Abbildung 2.16 a und b zeigt sich, dass  $A$  proportional zur Schichtdicke ist. Für die  $K_{\text{Langmuir}}$ -Werte treten bei sehr niedrigen Schichtdicken Abweichungen zu kleineren Werten auf. Insgesamt bleibt der Kurvenparameter  $K_{\text{Langmuir}}$  in dem untersuchten Bereich aber konstant.

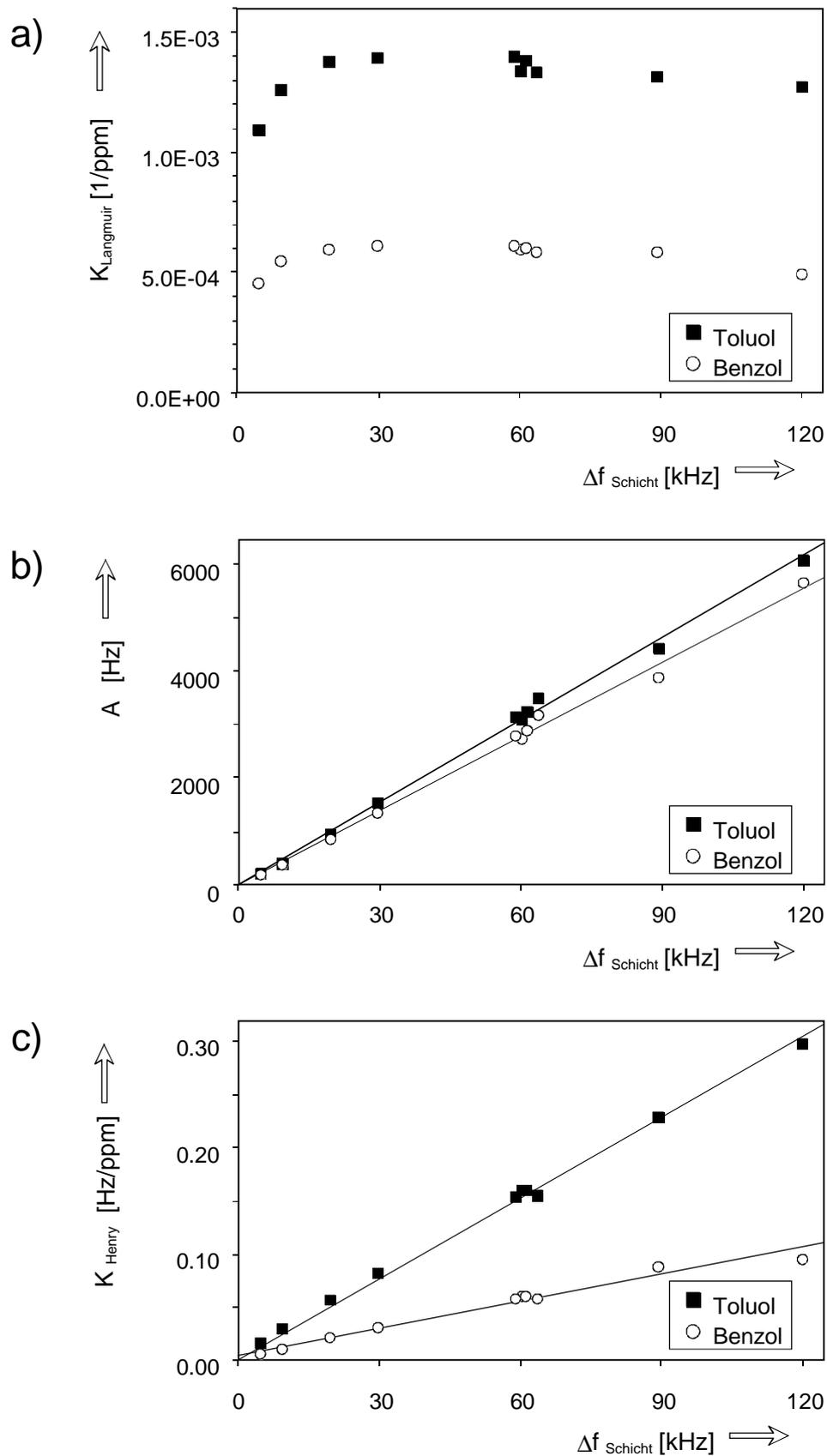


Abbildung 2.16: Abhängigkeit der Kurvenparameter a)  $K_{\text{Langmuir}}$ , b)  $A$  und c)  $K_{\text{Henry}}$  von der  $\text{PcPt}(\text{OR})_8$ -Schichtdicke. Die eingezeichneten Geraden sind die berechneten Ausgleichsgeraden zu den experimentellen Daten [52].

### 2.3.3.3 Porphyrine

Porphyrine als sensitive Beschichtung für chemische Sensoren werden vor allem von D'Amico et al. eingesetzt. Auf Basis von Metalloporphyrinen wird von dieser Gruppe ein kommerzielles Sensorarray zur Bestimmung von Gerüchen angeboten [53], [54].

Der Einfluss des Metallatoms auf die Anreicherung von VOCs wurde dabei mehrfach empirisch beschrieben [55].

Speziell für Alkohole, Amine und Sulfide wurden besonders starke Wechselwirkungen festgestellt. Für eine systematischen Erklärung der Wechselwirkung wurde in [30] das Modell der Hard and Soft Acids and Bases (HSAB-Modell) (vgl. Kapitel 2.3.4) angewandt. Für Porphyrine mit Chrom als Zentralatom werden stärkere Wechselwirkungen zu sauerstoffhaltigen Gasen wie z. B. Alkoholen oder Aldehyden beschrieben.

### 2.3.4 Beitrag der Metallkoordination zur Wirt-Gast-Wechselwirkung

Im Allgemeinen erfolgt die Koordination an ein Metallatom über die Bindung eines elektronenreichen Liganden an ein meist positives Zentralatom und kann somit unter Verwendung der Säure-Base-Reaktion nach G. N. Lewis beschrieben werden:



Dabei wird A als Lewis-Säure oder Elektronenakzeptor und B als Lewis Base oder Elektronendonator bezeichnet. Die Größe der Bindungsenthalpie  $\Delta H^0$  wird dominiert von der Ladung und der Größe von A und B, den Elektronegativitäten der Donor- und Akzeptor-Atome, der Überlappung der Orbitale sowie von sterischen Abstoßungen.

Werden Reihen vergleichbarer Systeme betrachtet, z. B. die Reihe der Metalloxide aber auch metallorganische Komplexe, so lassen sich mit dem Konzept der Hard and Soft Acids and Bases (HASB) von R. G. Pearson qualitative Vorhersagen treffen [56]. Das Konzept beruht auf einer empirischen Einteilung der Säuren und Basen in harte und weiche Spezies. Die Einteilung in „hart“ und „weich“ erfolge aus zwei Gründen: Zum einen eignen sich die Adjektive für eine vergleichende Beschreibung (Säure X ist *härter* als Säure Y). Zum anderen beschreiben sie bis zu einem gewissen Grad die

Eigenschaften der Teilchen: Harte Säuren zeichnen sich durch hohe Ladungen und kleinen Atomradien – also geringe Polarisierbarkeit - aus. Weiche Säuren sind aufgrund geringer positiver Ladung und große Atomradien leicht polarisierbar.

Für weich-weiche und hart-harte Kombinationen aus Lewis-Säuren und Lewis-Basen wird eine besonders starke Bindung beobachtet.

In den Tabelle 2.2 und Tabelle 2.3 sind eine Auswahl verwendeter Gase und Metalle und ihre Klassifizierung in hart und weich aufgezeigt.

*Tabelle 2.2: Klassifizierung von Lewis Basen [56]*

<b>Hart</b>	<b>Weich</b>
H <sub>2</sub> O, ROH, R <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub>	RSH, RNC, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , (RO <sub>3</sub> )P

*Tabelle 2.3: Klassifizierung von Lewis Säuren [56]*

<b>Hart</b>	<b>Weich</b>
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup>	Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , M <sup>0</sup> (Metallatome)
Grenzbereich (Wasserstoff-bindende Moleküle)	
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	

## 2.4 Molecular Modeling

Mit den Methoden des Molecular Modelings lassen sich Moleküleigenschaften wie Gleichgewichtsgeometrien, Strukturen von Übergangszuständen, Konformationen, Reaktivitäten, Aktivierungs- und Gesamtenergien oder Schwingungsfrequenzen ermitteln. Mit ihren Aussagen unterstützen sie experimentelle Ergebnisse, insbesondere können sie bei der Interpretation mehrdeutiger experimenteller Werte helfen. Im Idealfall treffen sie derartige Voraussagen, dass der Aufwand an experimentellen Arbeiten reduziert werden kann.

Die Berechnungen folgen direkt aus der Konstruktion einer Energiehyperfläche. Unter einer Energiehyperfläche versteht man die Auftragung der potenziellen Energie gegen eine Reaktionskoordinate (vgl. Abbildung 2.17).

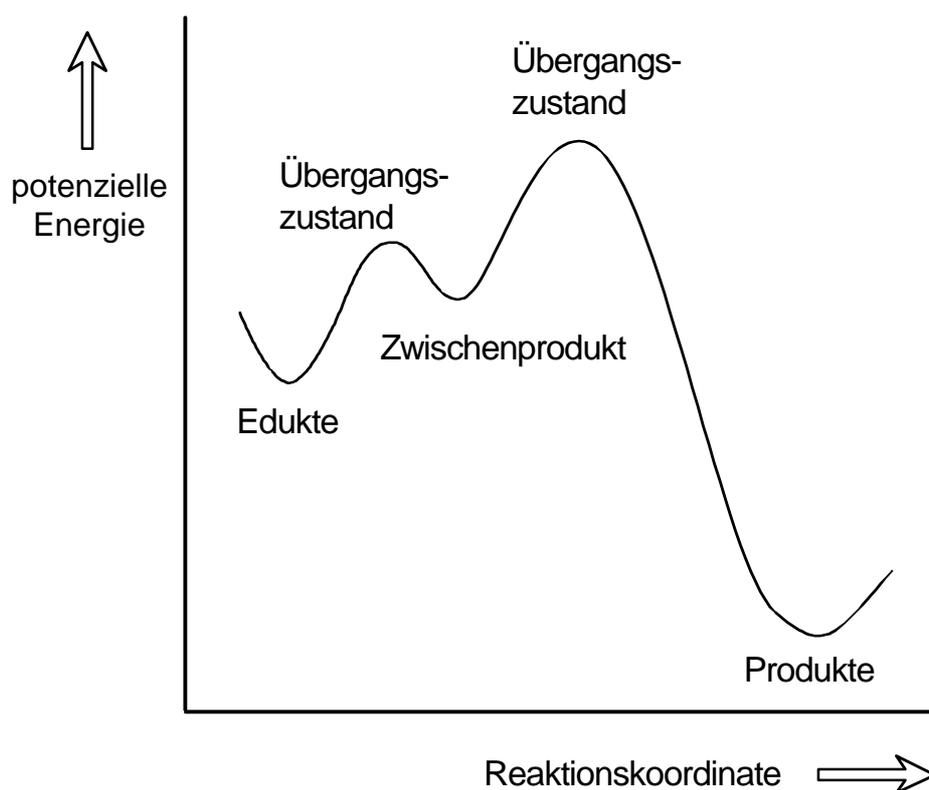


Abbildung 2.17: Potenzialkurve für ein chemisches System.

Energieminima und Energiemaxima sind Punkte auf dieser Hyperfläche. Allgemein entsprechen Energieminima stabilen Molekülen (Edukten oder Produkten), in vielen Fällen auch verschiedenen Konformationen. Das niedrigste Energieminimum wird als

globales Energieminimum bezeichnet. Den Energieminima von Molekülen lassen sich die Gleichgewichtsgeometrien zuordnen. Ihre relativen Energien entsprechen ihren relativen thermodynamischen Stabilitäten. Rechnet man die Energien aus Abbildung 2.17 in Reaktionsenthalpien um, so würde die Reaktion exotherm verlaufen, da die Produkte kleinere Enthalpien als die Edukte besitzen.

Im Folgenden werden die Grundlagen zu den gebräuchlichsten Berechnungsmethoden erläutert: Kraftfeld-Methoden und quantenmechanische Verfahren.

### 2.4.1 Kraftfeld-Methoden: Klassische Mechanik auf molekularer Ebene

Bei Kraftfeldberechnungen werden Moleküle unter der Annahme verbundener Atome beschrieben. Die Molekülenergie wird nun aus den Abweichungen der Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel von idealen Strukturparametern berechnet. Zusätzlich werden Terme für van der Waals-Wechselwirkung (vdW-Wechselwirkung) und für Coulombkräfte eingeführt. Durch Bestimmung der Energieminima erhält man die Gleichgewichtsgeometrien.

Hintergrund dieser Methode ist vor allem, dass sich einmal ermittelte Parameter wie Bindungslängen und verschiedene Kraftkonstanten zwischen unterschiedlichen Molekülen austauschen lassen. Außerdem können charakteristische geometrische Änderungen in der Molekülstruktur in der Praxis einfach durch Änderungen der Hybridisierung beschrieben werden [57].

Parameter für die Abweichung von der idealen Geometrie sind Änderungen der Bindungslänge (“Streckanteile”), des Bindungswinkels (“Winkeldeformation”) und der dihedralen Anteile der Bindung (“Rotationsbeitrag”). Zusammen mit dem nicht kovalenten Beitrag ergibt sich für die Gesamtenergie eines Moleküls:

$$E_{\text{gesamt}} = \sum_i^{\text{Bindungen}} E_{\text{Streckung}} + \sum_i^{\text{Bindungswinkel}} E_{\text{Deformation}} + \sum_i^{\text{Diederwinkel}} E_{\text{Torsion}} + \sum_i \sum_j^{\text{nicht kovalente Atome}} E_{\text{nicht kovalent}} \quad (2.29)$$

Die Streckungs- und Deformationsterme können mit dem quadratischen Hook’schen Gesetz beschrieben werden:

$$E_{\text{Streckung}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} k_{\text{Streckung}} (r - r_{eq})^2 \quad (2.30)$$

$$E_{\text{Deformation}}(\mathbf{a}) = \frac{1}{2} k_{\text{Deformation}} (\mathbf{a} - \mathbf{a}_{eq})^2 \quad (2.31)$$

Die vollständige Beschreibung der dihedralen Anteile erfolgt unter Berücksichtigung der inhärenten Periodizität. Für die Drehung um eine Kohlenstoffeinfachbindung ist, im Falle von CH<sub>3</sub>- oder CF<sub>3</sub>-Gruppen die Dreifachsymmetrie {C<sub>3v</sub>} zu berücksichtigen:

$$E_{\text{Torsion}}(\mathbf{w}) = k_{\text{Torsion}3} [1 - \cos 3(\mathbf{w} - \mathbf{w}_{eq})] \quad (2.32)$$

Die Beiträge zu  $E_{\text{nicht kovalent}}$  bestehen im Wesentlichen aus vdW- und Coulomb-Wechselwirkungen.

$$E_{\text{nicht kovalent}}(\mathbf{r}) = E_{\text{vdW}}(\mathbf{r}) + E_{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Der Beitrag der vdW-Energie wird meist über ein 12/6-Potential angegeben:

$$E_{\text{vdW}}(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{r^0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r^0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.34)$$

Dabei ist  $r$  der Abstand zwischen nicht bindenden Atomen,  $\epsilon$  ein Parameter für die Potenzieltiefe und  $r^0$  der Abstand im Minimum.

Der zweite Beitrag zu  $E_{\text{nicht kovalent}}$ , der Coulomb-Term, berücksichtigt die Wechselwirkung der Ladungen  $q$  bzw.  $q'$  in Abhängigkeit ihres Abstands  $r$ :

$$E_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{q q'}{r} \quad (2.35)$$

Die Ladungen  $q$  werden oft aus quantenchemischen Berechnungen erhalten. Die Gesamtladungen der Atome summieren sich zur Gesamtladung des Moleküls, bei neutralen Molekülen also zu 0.

Insgesamt ist der Rechenaufwand bei Kraftfeld-Methoden überschaubar und die Genauigkeit für viele Anwendungen ausreichend. Eines der Haupteinsatzgebiete liegt daher bei Geometrie- und Konformationsberechnungen größerer Moleküle.

Nachteile der Methode ist, dass für viele Fälle eine oft umständliche Parametrisierung erfolgen muss. keine Bindungsbrüche simuliert werden können. Außerdem .

## 2.4.2 Quantenchemie

Quantenmechanische Methoden beschreiben die Moleküle in Abhängigkeit der Wechselwirkung von Kern und Elektronen. Alle quantenchemischen Verfahren beruhen letztendlich auf der Schrödinger-Gleichung :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (2.36)$$

In der eckigen Klammer (Hamiltonoperator) wird die kinetische und die potenzielle Energie eines Elektrons der Masse  $m$  im Abstand  $r$  von einer Kernladung  $Z$  angegeben.  $\hbar$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum,  $e$  die Elektronenladung und  $E$  die Energie des Elektrons.  $\Psi$  ist eine Wellenfunktion, die zunächst von den Kern- und Atomkoordinaten abhängt. Die Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms sind die s, p, d ... Atomorbitale. In einem hinreichend kleinen Volumenelement gibt das Quadrat der Wellenfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons in dem Volumen wieder, d.h.  $|\Psi^* \Psi|$  stellt die Elektronendichte dar. Die Elektronendichte kann mittels Röntgenbeugung quantitativ bestimmt werden.

Im speziellen Fall des Wasserstoffatoms kann die Schrödinger-Gleichung exakt gelöst werden. Für Mehrelektronen- bzw. Mehrkernsysteme kann jedoch keine genaue Lösung gefunden werden. Für praktische Anwendungen müssen deshalb Näherungen eingeführt werden.

### 2.4.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Eine Näherung der Schrödinger-Gleichung bei Molekülen beruht auf der Annahme, dass sich die Atomkerne nicht bewegen. Diese Annahme wird Born-

Oppenheimer-Näherung genannt. Die Schrödinger-Gleichung wird damit zu einer rein „elektronischen“ Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2.37)$$

Selbst mit dieser Näherung lässt sich für Mehrelektronen-Systeme die Schrödinger-Gleichung nicht exakt lösen [58].

#### 2.4.2.2 Hartree-Fock-Näherung

Eine weitere Näherung umgeht die Berechnung einer Mehrelektronen-Wellenfunktion durch Aufteilung in ein Produkt aus Einelektron-Wellenfunktionen. Die einfachst denkbare Lösung besteht in der Verwendung der Spinorbital-Funktionen als Einelektron-Wellenfunktionen. Als Spinorbital versteht man dabei das Produkt aus Ortsfunktion  $\psi$  und Spin  $\alpha$  oder  $\beta$ . Nur zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin dürfen ein Orbital besetzen (Pauli-Prinzip).

Die Hartree-Fock-Näherung führt zu einem Satz gekoppelter Differenzial-Gleichungen. Diese können nur für Atome numerisch gelöst werden, daher sind zusätzliche Näherungen notwendig.

LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals): Der Grundgedanke dieser Näherung ist die Annahme, dass die (Einelektron-)Lösungen von Molekülen denen des Wasserstoffatoms ähnlich sein werden. In der Praxis werden diese Molekülorbitale als Linearkombinationen einer beschränkten Anzahl (Basis-Satz) fertig beschriebener Funktionen (Basis-Funktionen)  $\phi$  beschrieben.

$$\mathbf{y}_i = \sum_m^{\text{Basis-Funktionen}} c_{mi} \mathbf{f}_m \quad (2.38)$$

$c_{\mu i}$  sind dabei die Koeffizienten der Molekül-Orbitale. Da die Basis-Funktionen normalerweise den Atomkern als Zentrum haben, bezeichnet man sie auch als Atomorbitale und obige Gleichung als LCAO-Näherung.

Für die Hartree-Fock-Modelle gibt es jedoch Einschränkungen, die den routinemäßigen Einsatz begrenzen. Aufgrund des großen Rechenaufwandes ist die Methode zur Zeit wenig praktikabel für Moleküle mit mehr als 200 Atomen. Des Weiteren führen Hartree-Fock-Berechnungen bei organometallischen Verbindungen und Verbindungen mit Übergangsmetallen zu sehr schlechten Ergebnissen. Schließlich lässt sich die Energetik von Bindungsknüpfungen und Bindungsbrüchen nur unzuverlässig beschreiben.

#### 2.4.2.3 Methoden mit Elektronenkorrelation

Die Schwächen der Hartree-Fock-Modelle bei der Beschreibung von Reaktionen mit Bindungsbruch und -bildung sowie bei der Geometrieberechnung von Übergangsmetallkomplexen kann auf die unvollständige Beschreibung der Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Durch die unabhängige Beschreibung einzelner Elektronen nähern sich diese viel stärker, als sie eigentlich sollten. Dadurch wird der Elektronenabstoßungsterm überbewertet und die Gesamtenergie des Systems erscheint als zu hoch. Eine Berücksichtigung des „Aus-dem-Weg-Gehens“ der Elektronen findet bei der Elektronenkorrelation statt. Die Größe der Elektronen-Korrelations-Energie ist die Differenz aus Hartree-Fock-Energie und der experimentellen Energie.

Es existiert eine Vielzahl an Methoden, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Die bekanntesten davon sind auf ab initio Seite die Konfigurationswechselwirkungen (CI, *configuration interactions*) sowie der störungstheoretische MP2-Ansatz nach Møller und Plesset und andererseits Dichtefunktionalmethoden [58].

Die Dichtefunktionalmethoden folgen dem Hohenberg-Kohn-Theorem. Nach diesem Theorem sind alle Eigenschaften eines Systems festgelegt, wenn die elektronische Dichte für den Grundzustand bekannt ist. Ein Minimalwert für die Energie ergibt sich für die exakte Dichte (Variationsprinzip) [58].

#### 2.4.2.4 Semiempirische quantenchemische Methoden

Die semiempirischen Methoden leiten sich direkt von der Hartree-Fock-Methode ab [59], [60]. Zum einen wird auch hier die Größe des Problems durch eine ausschließli-

che Betrachtung der Valenzschalenelektronen reduziert. Die Elektronen der inneren Schalen werden als Teils des statischen Kerns behandelt. Zum anderen ist der Basissatz auf eine Minimalbasis reduziert.

Zur Reduzierung der Rechenzeit wird als eine zentrale Annahme eingeführt, dass sich die Atomorbitale verschiedener Kerne nicht überlappen.

$$\int \mathbf{f}_m \mathbf{f}_u dt = 0 \quad \mathbf{f}_m \text{ und } \mathbf{f}_u \text{ an verschiedenen Atomen (2.39)}$$

Diese Näherung wird als Neglect of Diatomic Differential Overlap Approximation (NDDO) bezeichnet. Sie reduziert die Anzahl der Elektron-Elektron-Wechselwirkungs-Integrale beträchtlich.

Zusätzliche Näherungen werden dadurch gemacht, dass verschiedene experimentelle Werte wie Gleichgewichtsabstände, Bildungsenthalpien, Dipolmomente oder Ionisierungspotenziale als Parameter bei den Berechnungen verwendet werden. Die PM3-Methode wurde inzwischen auch für Übergangsmetallverbindungen parametrisiert, wobei aber nur Gleichgewichtsgeometrien reproduziert werden [58]. Des Weiteren gibt es Parametersätze, die explizit Lösemittel berücksichtigen, z. B. das SM5.4 Modell von Cramer und Truhlar für wässrige Lösungen [61].

Semiempirische quantenchemische Methoden führen u.a. zu guten Ergebnissen bei der Berechnung von Gleichgewichtsgeometrien. Schwächen zeigen diese Methoden bei der Ermittlung kinetischer Werte, relativen Energien unterschiedlicher Konformere oder von Rotationsbarrieren.

### **2.4.3 Einsatz rechnergestützter Simulationen für die chemische Gassensorik**

Bei der molekularen Erkennung in der Sensorik spielen reversible, schwache intermolekulare Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Bei diesen Kräften handelt es sich in erster Linie um Wasserstoff-Brückenbindungen sowie um vdW- bzw. Dispersions-Wechselwirkungen. Berechnungen dieser schwachen Interaktionen für supramolekulare Systeme mit Methoden der numerischen Quantenchemie sowie

insbesondere mit klassischen Kraftfeld- und Molekulardynamik-Verfahren stellen eine äußerst komplexe Herausforderung für die moderne Computerchemie dar [62].

In der Regel sind für eine exakte Beschreibung von schwachen zwischenmolekularen Kräften post-Hartree-Fock ab initio Rechnungen (z.B. CI-Methoden oder störungstheoretische Ansätze (MP) [63]) erforderlich. Solche Ansätze können aber bei den Erkennungsstrukturen, die in der chemischen Sensorik eingesetzt werden, aufgrund des enormen Rechenaufwandes infolge der Größe der molekularen Systeme nur selten zur Anwendung kommen. Es ist bekannt, dass lokale Dichtefunktional(DFT)-Ansätze kovalente Bindungsenergien sowie die Stärke von Wasserstoff-Brücken deutlich überschätzen, wohingegen gradienten-korrigierte DFT-Methoden sich sehr gut zur Beschreibung solcher molekularer Eigenschaften eignen [63]. Dies konnte speziell im Falle von Wasserstoff-Brückenbindungen kürzlich gezeigt werden [64]. Es muss sich aber noch erweisen, inwieweit die heute verfügbaren nicht lokalen Funktionale in der Lage sind, auch korrekte Voraussagen für schwache van der Waals Kräfte zu liefern.

Für Komplexe von Calixarenen mit organischen Molekülen konnten mit Kraftfeld-Methoden experimentell ermittelte Wechselwirkungsenergien sehr gut reproduziert werden [65]. Geeignete Kraftfelder für anorganische Moleküle, eigens für Übergangsmetall-Verbindungen sowie für organometallische Systeme wurden erst in jüngster Zeit entwickelt, da die Parametrisierung erheblich komplexer ist als für rein organische Moleküle [66]. Kraftfelder, welche die vdW-Wechselwirkung zwischen Metallzentren und Analytmolekülen, wie z.B. Aromaten, geeignet beschreiben können, sind bisher nicht oder kaum verfügbar.



## 3 Experimentelles

### 3.1 Messaufbau

Die Schwingquarzmessungen wurden an Messplätzen des Institut durchgeführt. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die wichtigsten Komponenten sind die Gasmischanlage, die temperierte Messkammer, die Sensoren mit der zugehörigen Elektronik, ein Frequenzzähler sowie ein Computer. Letzterer sorgt einerseits für die automatische Steuerung der Gasmischanlage und andererseits für das Auslesen und Speichern der Messdaten.

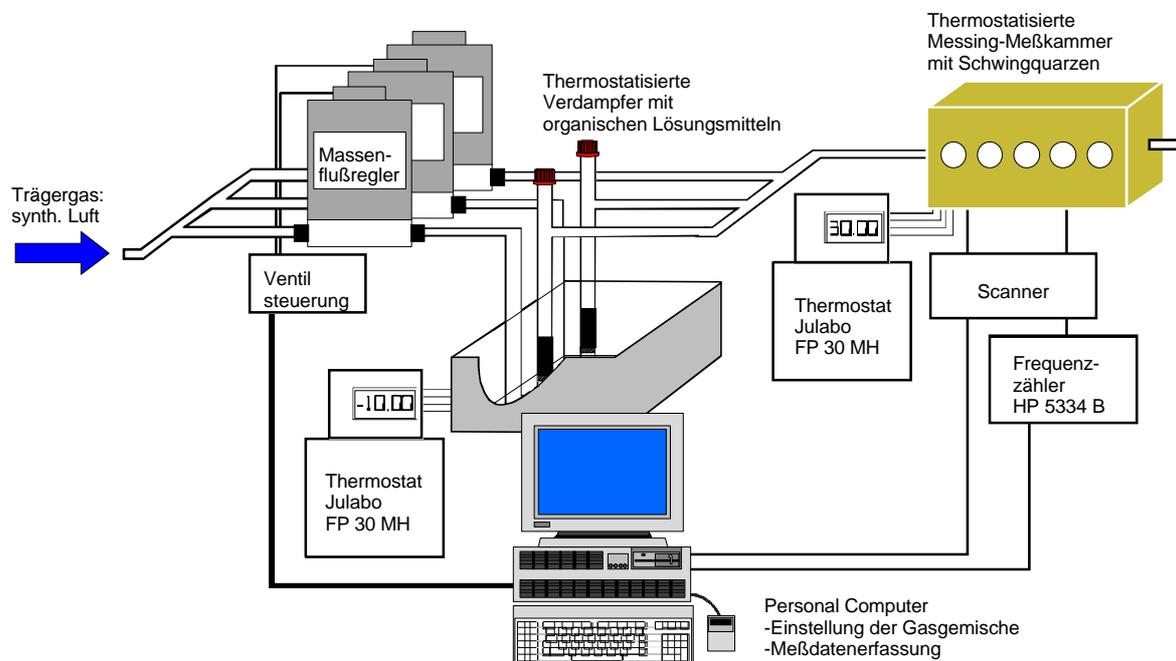


Abbildung 3.1: Aufbau des Messplatzes mit Gasmischanlage, Messkammer, Frequenzzähler und Computeransteuerung.

#### 3.1.1 Gasmischanlage

An den verwendeten Gasmischanlagen (siehe schematische Zeichnung in Abbildung 3.2) ist es möglich, Schwingquarzmessungen mit bis zu sechs verschiedenen Lösemitteln bei beliebiger Luftfeuchtigkeit durchzuführen. Der zu untersuchende Analyt wird als Flüssigkeit in temperaturstabilisierten (253 K-298 K) Verdampfern

vorgelegt. Nach der Formel von Antoine (3.1) stellt sich über der Flüssigkeit ein temperaturabhängiger Sättigungsdampfdruck ein.

$$\log p = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.1)$$

Hierbei ist T die Temperatur des Thermostaten in °C (meist -10°C); A, B und C sind tabellierte Konstanten [67]. Durch Abmischen des Trägergases und der Testgase werden die Konzentrationswerte bei konstantem Gasfluss eingestellt [68]. Zur Generierung der Testgase wurden Chemikalien der Qualität „Analytical Grade“ der Firmen Aldrich Chemicals Steinheim, Deutschland, und Fluka Chemikals, Deutschland, verwendet. Die synthetische Luft wurde aus Druckgasflaschen der Firma Messer Griessheim bezogen.

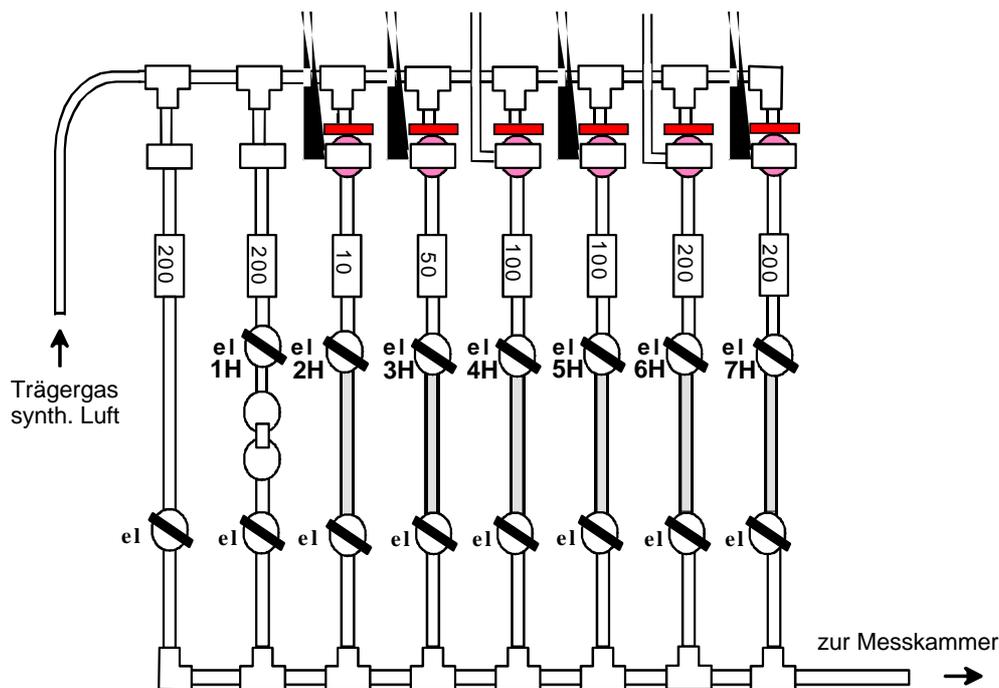


Abbildung 3.2: Schematische Anordnung der sieben Verdampfer Kanäle.

Der Gasstrom (typischerweise 200 ml/min gegen den Normaldruck) wurde vor dem Eintritt in die Messkammer thermostatisiert. Die experimentell bestimmte Zeit bis zu dem Zeitpunkt, an dem 90% des Sensorsignals erreicht werden ( $t_{90}$ ), liegt bei dieser Versuchsanordnung bei ca. 90 s. Diese Zeitkonstante ist durch das Volumen der Zuleitungen und das Kammervolumen von ca. 20 ml vorgegeben und hängt vom

Gesamtgasdurchsatz ab. Bei hochsiedenden Analyten wird diese Zeit durch Wandadsorptionen in den Zuleitungen zusätzlich verlängert. In typischen Gastestmessungen werden die Sensoren alternierend dem reinen Trägergas und dem mit Analyt angereicherten Trägergas ausgesetzt. Um Kondensationen zu vermeiden lagen die Konzentration der verwendeten Analyte immer unterhalb von 20% des jeweiligen Sättigungsdampfdrucks (bzgl. Messkammertemperatur). Für Messungen in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen, typischerweise unter 10 ppm, wurden Testgase der Firmen Linde und Messer Griesheim verwendet.

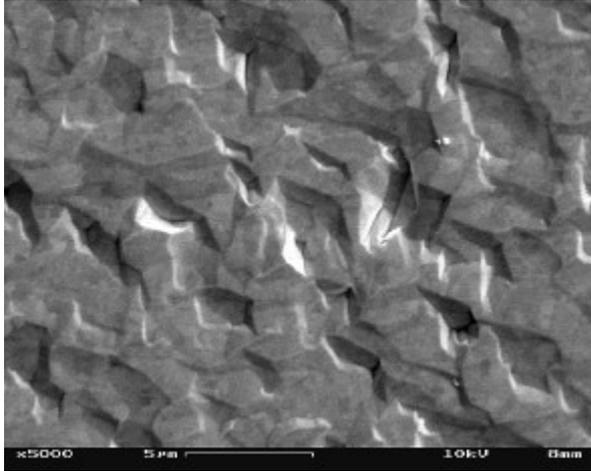
Die externe Messingmesskammer hat die Abmessungen 135 x 60 x 60 mm. Durch Bohrungen längs der Messkammer ist es möglich, das Testgasgemisch zu thermostatisieren, bevor es in die Messkammer gelangt. Die Thermostatisierung wird durch eine weitere Umwälz-Kältemaschine vom Typ Julabo FH 30 MP erreicht. Die Schwankungen der Kammertemperatur lassen sich mit einem Temperaturmessquarz innerhalb der Messkammer (33,9 MHz, 90 ppm/K, KVG, Neckarbischofsheim) verfolgen und mit einer Auflösung von 0,0005 K kontrollieren. Es besteht die Möglichkeit der Hintereinanderschaltung mehrerer dieser Messkammern.

### 3.1.2 Messumsetzer und Messgeräte

Die in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Messumsetzer (Transducer) bestehen aus einzelnen Quarzen (AT-Schnitt) mit Goldelektroden und einer Grundfrequenz von 30 MHz, d.h. die Dicke des Quarzplättchens beträgt 56  $\mu\text{m}$ . Der Elektrodenradius von 1,5 mm führt zu einer aktiven Quarzfläche von  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ . Damit ergibt sich bei einer Frequenz-Nachweisgrenze von 1 Hz die kleinste nachzuweisende Massenänderung zu  $6,73 \cdot 10^{-11} \text{ g}$  also etwa 0,1 ng. Diese Quarze wurden von der Firma KVG, Quartz Crystal Technology GmbH, Deutschland, bezogen.

Ein Vergleich verschiedener Sensor-Baugrößen mit Durchmessern von 6 und 9 mm ergab keine Unterschiede bezüglich der Frequenzstabilität: In beiden Fällen war kein Peak-zu-Peak-Rauschen auflösbar. Vielmehr besteht die Basislinie aus dem digitalen Rauschen der maximalen Auflösung des Frequenzzählers (0,1 Hz).

Die Morphologie der Oberfläche des Quarzes wird vom Poliergrad und nicht von dem aufgedampften Gold bestimmt. In Abbildung 3.3 ist ein Ausschnitt der Elektrodenfläche eines unbeschichteten Quarzes gezeigt.



*Abbildung 3.3: REM Bild eines Ausschnittes der Elektrodenfläche der verwendeten Quarze. Die Rauigkeit der Oberfläche wird vom Quarzsubstrat und nicht vom aufgedampften Gold bestimmt.*

Die Oszillatorschaltungen für diese Quarze wurden auf der Basis eines Colpitts-Oszillators im Hause entwickelt. Um gleichzeitige Messungen mehrerer Sensoren zu ermöglichen, wurde ein Messstellenumschalter (Scanner) verwendet, der es erlaubt, 8 bzw. 16 Frequenzsignale sowohl rechnergesteuert als auch manuell nacheinander auf den Eingang des Frequenzzählers zu legen. Weitere Details zu der Messanlage finden sich in [25]. Dieser Messstellenumschalter wird von der Rechnerseite aus über eine PCL 726 Einsteckkarte (Labtech, Wilmington, USA) angesteuert, der Frequenzzähler stammt von Hewlett Packard, Typ 5334B. Die Frequenzwerte werden mit einem IEEE 488 Bussystem zum Rechner übertragen. Der erste von jedem Quarz einlaufende Messwert wird gleich Null gesetzt und anschließend werden nur die Frequenzdifferenzen bezüglich dieses ersten Messwertes aufgezeichnet. Die Sensorantworten sind die Differenz der Quarzfrequenzen bei Gasexposition und beim Spülen. Die Frequenzwerte werden alle 30 Sekunden mit einer Auflösung von 0,1 Hz bei einer Gatezeit von 1 s ausgelesen. Das Rechnerprogramm Poseidon zur Datenaufnahme und Steuerung der Gasmischanlage wurde in PASCAL mit Subroutinen für verschiedene Messmethoden und die notwendigen Messgeräte geschrieben [69].

## 3.2 Herstellung der Sprühfilme

Zuerst wird der Schwingquarz durch Tauchen in Dichlormethan, Isopropanol und nochmals Dichlormethan gründlich gereinigt. Dann wird eine Lösung des Beschichtungsmaterials in Dichlormethan (Konzentration ca. 1 mg/ml) im „Airbrushverfahren“ aus ungefähr 10 cm Entfernung auf den Schwingquarz aufgebracht. Für die von Aldrich Chemicals erworbenen PcCu und PcZn (vgl Tabelle 3.2) wurde wegen der besseren Löslichkeit Chloroform als Lösemittel verwendet.

Die Abbildung 3.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau zum Beschichten der Quarze. Die Airbrushpistole wird mit Stickstoff als Trägergas unter einem Druck von ca. 1,5 bar betrieben. Der Schwingquarz ist an den Frequenzzähler und ein Oszilloskop angeschlossen, so dass eine on-line Beschichtungskontrolle möglich ist. Das Oszilloskop dient dabei zur Beobachtung der Amplitude während des Beschichtungsvorgangs, um einer zu starken Dämpfung vorzubeugen. Der Frequenzzähler registriert die Frequenzverstimmung.

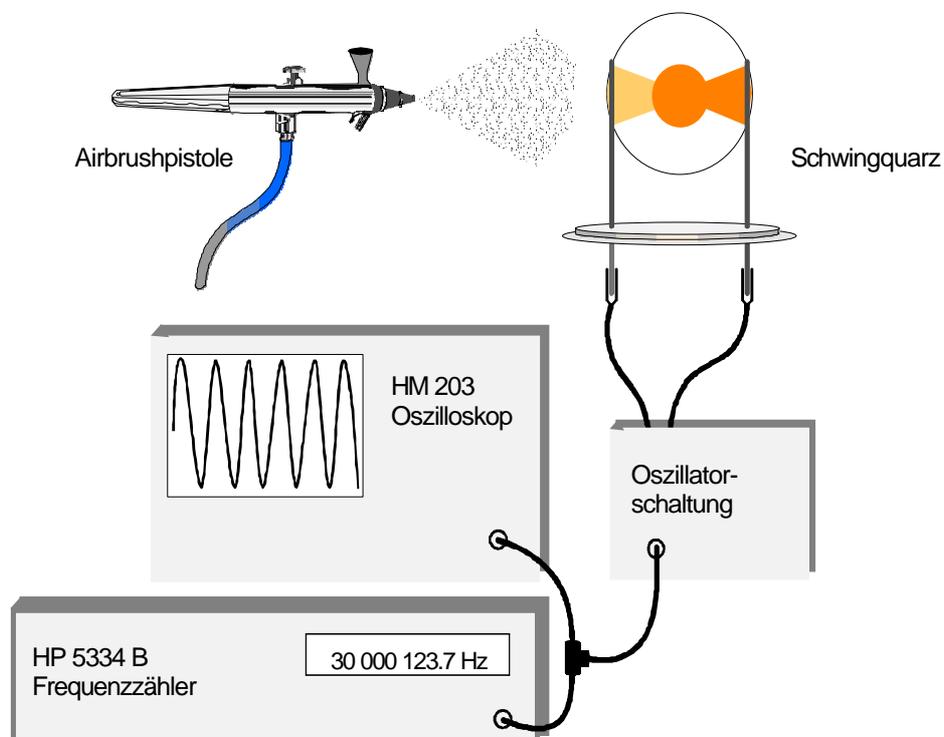


Abbildung 3.4: Aufbau zum Beschichten eines Schwingquarzes mit on-line Kontrolle der Frequenzverstimmung und der Signalgüte.

Beschichtet wurden die 30 MHz-Quarze, bis die Amplitude im Vergleich zum unbelegten Quarz auf die Hälfte abgenommen hat. Die optimale Belegung des Quarzes ist stark von der aufgetragenen Schicht abhängig. Je höher die Viskosität der Schicht, desto geringer ist die erzielbare Frequenzverstimmung (Dämpfung). Für SE 30 betrug die Beschichtung 60 kHz, für PEUT 70 kHz. Die PcMs wurden standardmäßig mit 80 kHz beschichtet. Entscheidend für die Güte der Filme ist die Zahl der Zyklen, in der die Sensorbeschichtung aufgebracht wird. Zur Entfernung von Lösemittelresten hat sich die Temperierung bei 60°C über Nacht im Trockenschrank bewährt.

In Abbildung 3.6 ist die beschichtete Elektrodenfläche eines Quarzes abgebildet. Auf der Oberfläche hat sich ein poröser Film gebildet.

Das Volumen und damit die Dicke des Filmes lässt sich über die aufgetragene Masse der Beschichtung abschätzen. Diese beträgt bei dem PcM-Schichten etwa 5,4 µg (ca.120 nm).

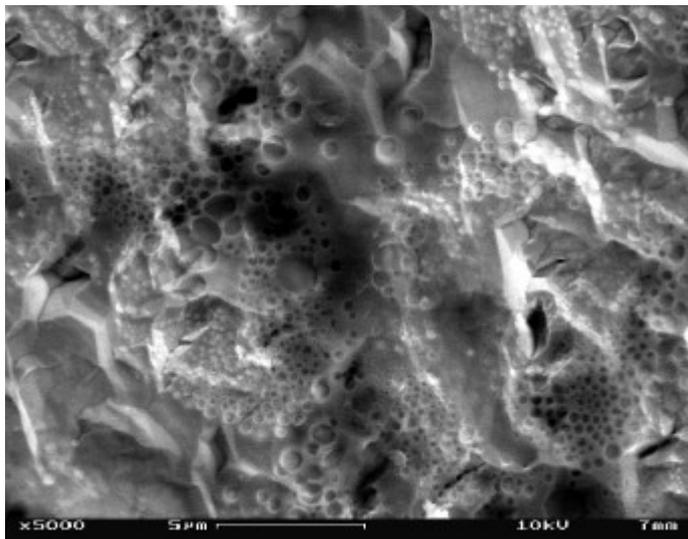


Abbildung 3.5: REM Bild einer beschichteten Quarz-Elektrodenfläche (oktasubstituiertes Pentyloxy-PcPt).

### 3.3 Eingesetzte Beschichtungsmaterialien

Die verwendeten Beschichtungsmaterialien lassen sich nach ihrem Aufbau in zwei Gruppen einteilen: Polymere und metallorganische Verbindung (Phthalocyanine und Porphyrine).

#### 3.3.1 Polymere

Die in dieser Arbeit eingesetzten Polymere werden als Referenzsubstanzen verwendet. Sie geben bei der Detektion der meisten VOCs schnelle reversible Signale und gehen keine starken spezifischen Wechselwirkungen mit den Analyten ein [5]. Allgemein haben Polysiloxane eine hohe Kettenbeweglichkeit und weisen sehr niedrige Glas-temperaturen von ungefähr 150 K auf. Dadurch verhält sich das Polymer auch im Bereich hoher Quarzfrequenzen gummiartig, d.h. Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sind hoch, Moduluseffekte gering. Die sehr beweglichen Polysiloxanketten liegen im Allgemeinen in Gestalt einer Helix vor, bei der die Seitengruppen nach außen weisen. Das Sorptionsverhalten dieser Polymergruppe wird von den Seitenketten bestimmt [5].

Bei Polydimethylsiloxan in Abbildung 3.6 handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Standardpolymer das in der Gaschromatographie als Stationärphase verwendet wird. Das verwendete Siloxan mit dem Handelsnamen SE 30 (Wacker-Chemie, Burghausen) zeichnet sich durch eine hochgeradig Vernetzung aus. Als Dichte werden vom Hersteller  $0,98 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Da dieses Polymer keine speziellen funktionellen Gruppen enthält, treten bei Analytsorption hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen auf.

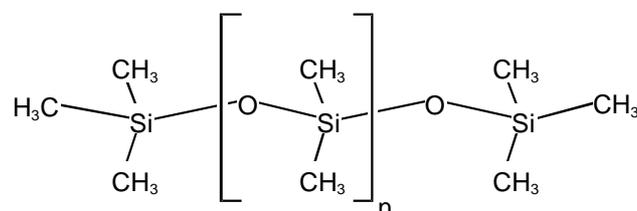


Abbildung 3.6: Polydimethylsiloxan (PDMS, Handelsname: SE 30).

Durch Copolymerisation von Phenylsiloxanen lässt sich die Polarität gezielt verändern. Ein weiteres eingesetztes Polymer ist SE52, ein Polyphenylmethyl-Siloxan mit 5 % Phenyl-Seitenketten (Wacker-Chemie, Burghausen).

Bei Polyetherurethan (PEUT) (Abbildung 3.7) handelt es sich um ein polares Polymer. Es sind vor allem Dipol-/Dipol- und Dipol-/induzierte Dipol-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen durch die Peptidbindung zu erwarten. Dieses leicht in Dichlormethan lösliche Polymer (Dichte 1,13 g/cm<sup>3</sup>) wurde über Thermedics, Woburn MA, USA, bezogen.

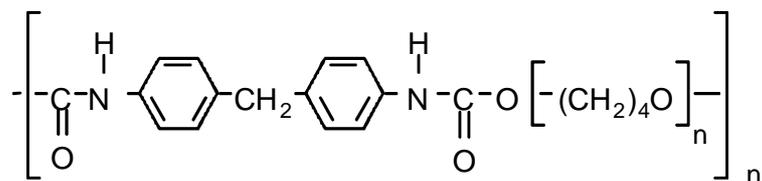


Abbildung 3.7: Polyetherurethan (PEUT).

### 3.3.2 Phthalocyanine

2,3,7,8,12,13,17,18-oktakisoctyloxy-Phthalocyaninato-Zink und 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakisoctyloxy-Phthalocyaninato-Kupfer wurden von Aldrich Chemicals, Steinheim, Deutschland erworben. Alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine entstammen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. M. Hanack und wurden von den Dres. Michael Hees und Bernd Görlach synthetisiert.

Für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde als Dichte für alle PcMs ein Wert von 1,20 g/cm<sup>3</sup> verwendet [70].

Eine Einteilung der eingesetzten PcMs kann anhand des Substitutionsmusters vorgenommen werden (vgl. Kapitel 2.3.1.2, Abbildung 2.13).

#### 3.3.2.1 Peripher substituierte PcMs

Die peripher substituierten PcMs bestehen aus vierfach und aus achtfach substituierten Verbindungen und sind in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt. Während das achtfach substituierte PcM isomerenrein vorliegt, handelt es sich bei den eingesetzten tetrasubstituierten Verbindungen um Isomerengemische, denn bei dem Synthese-

schritt, der zur Ringbildung führt, kann der Alkylrest entweder in 2- oder in 3-Position angeordnet werden.

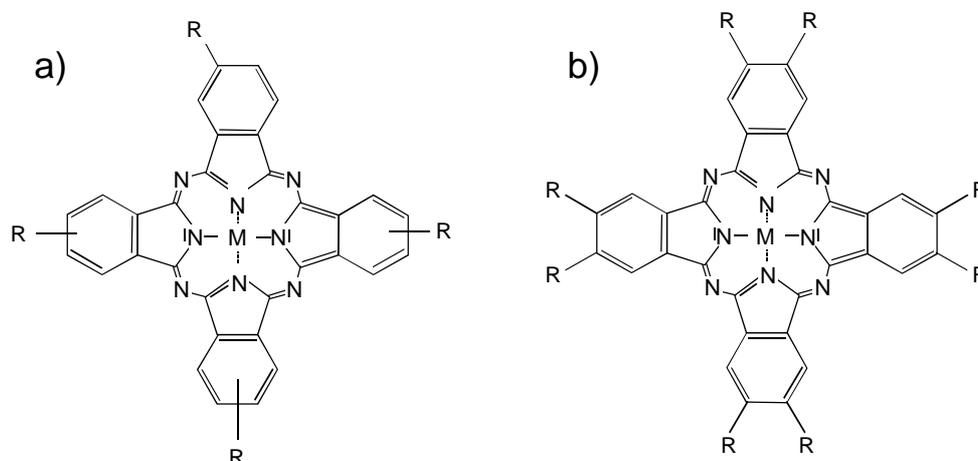


Abbildung 3.8: Peripher substituierte lösliche PcMs ( $M$  steht für ein zweiwertiges Metall):  
 a) tetraalkyloxy substituierter Phthalocyaninatokomplex. (Isomerenmischung)  
 b) 2,3,7,8,12,13,17,18-oktakisalkyloxy Phthalocyaninatokomplex.

Eine Zusammenstellung der verwendeten Substanzen dieser Gruppe ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Eingesetzte Phthalocyaninato-Komplexe mit vier Akyl-Substituenten.

	<b>PcMR<sub>4</sub></b>	<b>Literatur</b>
2H	R = tBu	[72],[73]
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHCH <sub>2</sub>	[43]
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHCH <sub>2</sub>	
	R = OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	
Ni	R = tBu	[72], [73]
	R = OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	[43]
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHCH <sub>2</sub>	
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHCH <sub>2</sub>	
Zn	R = OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	[43]
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHCH <sub>2</sub>	
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHCH <sub>2</sub>	
InCl	R = OCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	[43]
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CHCH <sub>2</sub>	
	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CHCH <sub>2</sub>	

Eine Zusammenstellung der untersuchten Komplexe mit achtfacher Substitution in 2,3-Position wird in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Eingesetzte PcMs mit acht Alkyl-Substituenten.

	<b>PcMR<sub>8</sub></b>	<b>Literatur</b>
2H	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	[74], [75], [76]
Ni	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
Pd	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
Pt	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	
Cu	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Aldrich Chemicals, Steinheim
Zn	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	

Teilweise besitzen die tetrasubstituierten PcMs eine endständige Doppelbindung. Diese Doppelbindung wurde nicht im Hinblick auf sensorische Eigenschaften eingeführt, sondern dient zur späteren Darstellung stationärer Phasen mittels eines Sol/Gel-Prozesses [43], [78].

Mit Ausnahme des PcPt erwiesen sich alle Beschichtungen als chemisch stabil gegenüber den Zielgasen sowie Licht und Temperatur. PcPt zeigt besonders im gelösten Zustand eine hohe Licht- und Sauerstoffempfindlichkeit und erfordert bei der Synthese und Sensorherstellung große Sorgfalt.

### 3.3.2.2 Nicht peripher substituierte PcMs

In 1,4 Position substituierten Komplexe sind in Abbildung 3.9 dargestellt.

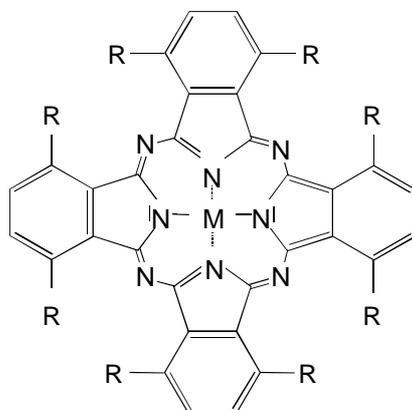


Abbildung 3.9: Nicht peripher substituierte lösliche PcMs.

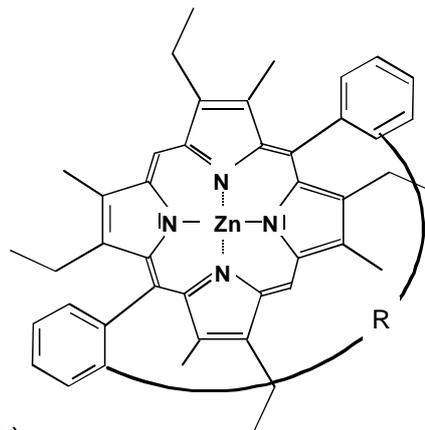
Von den nicht peripher substituierten PcMs wurden 1,4,6,9,11,14,16,19 substituierte Verbindungen eingesetzt (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Eingesetzte nicht peripher substituierte PcMs.

	PcMR <sub>4</sub>	Axialer Ligand L	Literatur
RuL <sub>2</sub>	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	3-Chlor Pyridin	[77]
Ni	R = O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	-	[79]

### 3.3.3 Porphyrine

Bei den eingesetzten Verbindungen handelt es sich um Ansa-Porphyrine. Bei diesen Verbindungen wird durch das Anbringen einer aliphatischen Kette ein Hohlraum geschaffen. Das Metallatom des Makromoleküls befindet sich dabei im Zentrum dieses Hohlraums.



R1: -(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-

R2: -OCH<sub>2</sub>-(2-Pyridin-5)-CH<sub>2</sub>O-

R3: -OCH<sub>2</sub>-(2-Thiophen-5)-CH<sub>2</sub>O-

Abbildung 3.10: Untersuchte Ansa-Porphyrine.

Die in Abbildung 3.10 gezeigten verschiedenen Ansa-Porphyrine wurden im Arbeitskreis von Prof. Breitmaier, Bonn hergestellt. Sie wurden als air-brush generierte Schichten auf Schwingquarzen untersucht.

### 3.4 Thermodesorptionsspektrometrie

Zur Untersuchung der Adsorption von n-Butylamin im Vergleich zum unpolaren n-Oktan an Zink-Phthalocyanin (n=4) wurde auch die Thermodesorptionsspektroskopie eingesetzt. Dafür wurden Substrate (20 mm x 20 mm) aus Edelstahlfolie verwendet. Diese wurden zur Vorbereitung zweimal mit Aceton im Ultraschallbad gespült und anschließend im Plasmaverascher behandelt, um ihre Oberfläche von Resten organischer Verbindungen zu reinigen. Auf diese Substrate wurde das PcZn im Airbrushverfahren aufgebracht (vgl. Abschnitt 3.2). Um das Verhalten des leeren Substrats zu charakterisieren, wurde vor der Messung der beschichteten Folie zuerst eine unbeschichtete Metallfolie untersucht.

Für die Arbeit wurde ein bestehender Aufbau verwendet [70]. Während der Messung wurde die Probe mit einer Heizrate von 1 K/s erwärmt, wobei mit dem Massenspektrometer immer die Massen 104 u und 84 u für n-Oktan und die Masse 72 u für das Amin protokolliert wurden. Die Scanzeiten lagen pro Masse bei 0,5 Sekunden, woraus eine Rate von ca. 40 Messpunkten pro Minute resultiert (1 Messpunkt pro 1,5 K).

Die Abbildung 3.11 zeigt den gesamten Verlauf eines typischen TDS-Experimentes inklusive der Belegungsphase.

Da bei den Experimenten mit der PcM-beschichteten Folie aufgrund der unbekanntenen Temperaturstabilität der Aufbau nicht ausgeheizt werden konnte und somit der Basisdruck zu hoch lag, wurde zur Auskondensation der höhersiedenden Komponenten (vor allem Wasser) und damit zur Verbesserung des Vakuums eine stickstoffgekühlte Kühlfalle eingesetzt. Hier zeigte sich, dass die Lage des Druckmesskopfs im Bereich der Kühlfalle ungünstig war und er auf Druckänderungen im Probenraum nicht mehr reagierte.

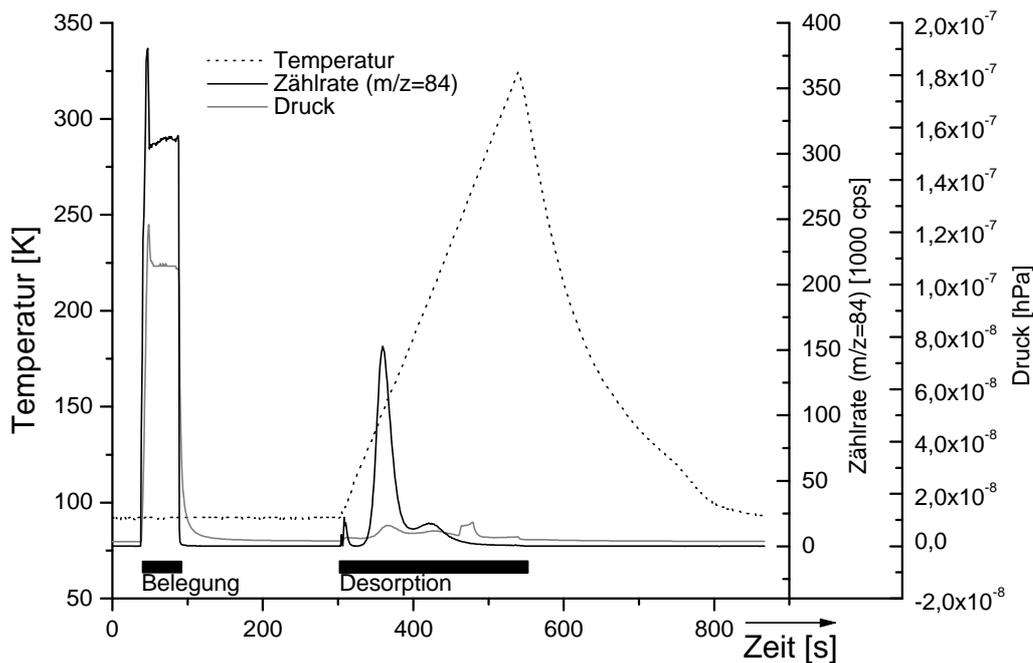


Abbildung 3.11: Verlauf eines TDS-Experiments. Man erkennt am Druck- und Zählratenanstieg die Belegung der Probe mit dem Analyten und die darauf folgende Desorption bei Beheizung der Probe.

Zur Bestimmung der Belegung ist aber eine Information über die angebotene Teilchenmenge, die normalerweise aus dem Druck gewonnen wird, unbedingt nötig. Um trotzdem die Belegung quantifizieren zu können, wurde hierzu die Zählrate des Massenspektrometers bei einer charakteristischen Masse des jeweiligen Analyten (s.o.) verwendet. Als Referenzdaten wurden die Messungen an der unbeschichteten Metallfolie verwendet, bei denen sowohl die Druckdaten als auch die Zählraten aufgenommen werden konnten. Der Vergleich der aus der Zählrate berechneten und bei den Experimenten an der Metallfolie gemessenen Drücke zeigte beim Analyten Butylamin Abweichungen kleiner als 15%, bei n-Oktan Abweichungen kleiner als 10%.

Bei einer Wiederholung der Messungen mit dem Analyten n-Oktan war nach einiger Zeit der Druck in der Kammer so weit gesunken, dass auf die Verwendung der Kühlfalle verzichtet werden konnte.

### 3.5 EXAFS-Transmissionsmessungen

Die Untersuchungen wurden im Synchrotronstrahlungslabor von Hamburg (HASYLAB) am DESY an der Strahlungsline (*beamline*) X1.1 durchgeführt.

Die Messungen erfolgten bei 20°C an der Zn-K-Kante (9659eV) mit einem Si(311) Doppelkristall Monochromator unter Standardbedingungen (5,46 GeV, beam current 94 mA). Die Daten wurden im Transmissionsmodus mit Ionenkammern aufgenommen. Eine Kalibration der Photonenenergie erfolgte mit 20µm dicker Zinkfolie. Alle Messungen fanden in einer inerten Gas Atmosphäre statt. Die Präparation der Proben erfolgte als Tablettenpressling aus Polyethylen und tetrasubstituiertem PcZn (Undecenyloxy-Seitenketten).

Die Auswertung der Daten wurde mit einem auf amorphe Proben optimiertem Programmpaket [80] durchgeführt. Das Programm AUTOBK [81] der Universität Washington wurde zur Hintergrundsubtraktion, das Programm EXCURV92 [82] für die Auswertung der XAFS-Funktion verwendet.

### 3.6 Rechnergestützte Simulationen

Die ab initio Rechnungen (LMP2/LACVP\*) wurden mit dem Programm Jaguar [83] durchgeführt. Für die semiempirischen quantenchemischen Rechnungen (PM3) wurde das Programm Titan [84] verwendet. Alle Rechnungen mit diesen Programmen wurden auf PCs (Pentium 3, 128 MB, 550 MHz) durchgeführt. Die Kraftfeld-Rechnungen (MM+ - Kraftfeld) erfolgten mit dem Programm HyperChem [85] (SGI Workstation O2, 64 MB, R10000).

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluss von Substituenten

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist eine Substitution der Phthalocyanine wegen der Erreichbarkeit der Stapelzwischenräume für die Verwendung in massensensitiven Sensoren unumgänglich. Experimentell sind eine Vielzahl verschiedener Substituenten zugänglich. Im Folgenden soll geklärt werden, welche Substituenten zu einer schnellen Ab- und Desorption beitragen. Es werden daher verschiedene Seitenketten unpolaren Charakters untersucht. Insbesondere wird der Einfluss der Anzahl (Kapitel 4.1.1), der Länge (Kapitel 4.1.2) und der Position der Seitenketten (Kapitel 4.1.3) auf die Ab- und Desorption untersucht.

#### 4.1.1 Peripher substituierte Seitenketten

Als Grundkörper wurde sowohl metallfreies Phthalocyanin als auch ein Phthalocyaninato-Nickel-Grundkörper gewählt. Im Falle der tetrasubstituierten Verbindungen standen t-Bu und lineare aliphatische Substituenten zur Verfügung. Für die oktasubstituierten Verbindungen wurden Pentyloxy-Seitenketten eingesetzt. Zur besseren Übersicht sind die Verbindungen nochmals in Abbildung 4.1 dargestellt.

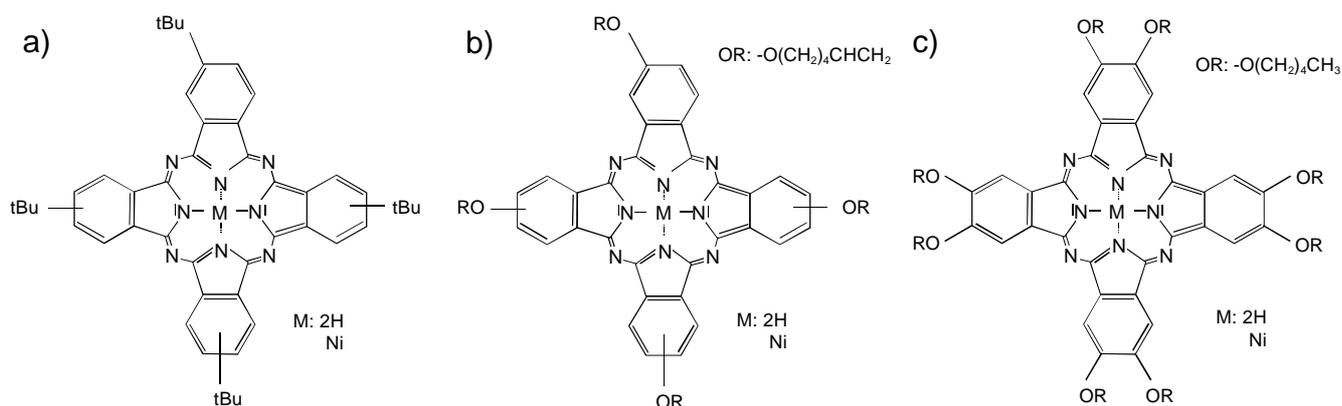


Abbildung 4.1: Variierte Seitenketten des metallfreien und nickelhaltigen Grundkörpers.

Es wurden Schwingquarzmessungen mit verschiedenen VOCs durchgeführt. Die Auswahl erfolgte hinsichtlich unterschiedlicher chemischer Eigenschaften: Acetonitril als VOC mit stark polarer Cyano-Gruppe, n-Oktan als unpolare und Toluol als stark polarisierbare Verbindung. Außerdem wurde das Verhalten gegenüber Feuchte untersucht. Die Konzentrationen für die organischen Verbindungen betragen 500 ppm (n-Oktan), 3000 ppm (Acetonitril), 1000 ppm (Toluol) und entsprachen damit jeweils 2 % vom Sättigungsdampfdruck bei Messtemperatur (30°C). Die Konzentration der Feuchte entsprach ca. 30 % vom Sättigungsdampfdruck. Alle Sensoren wurden gleichzeitig vermessen.

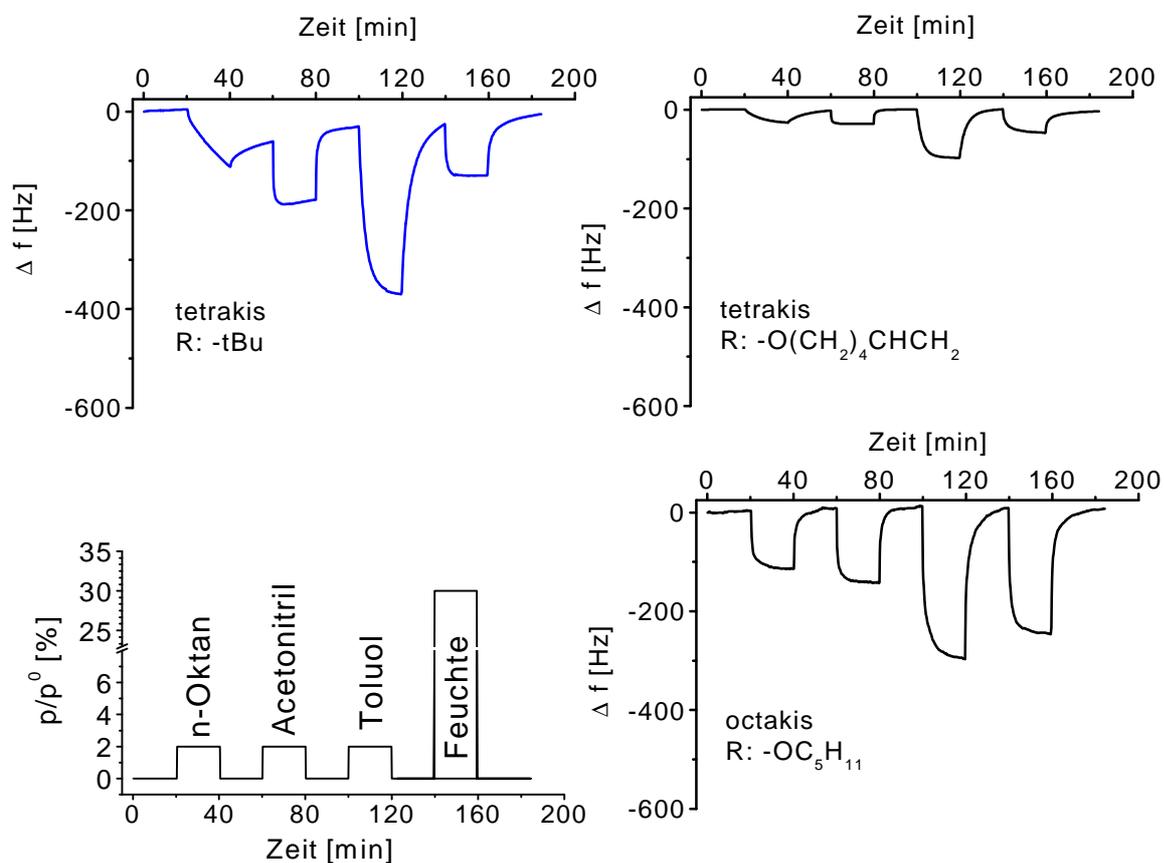


Abbildung 4.2: Antworten verschieden substituierter metallfreier Phthalocyanin-Sensoren auf vier ausgewählte Testgase.

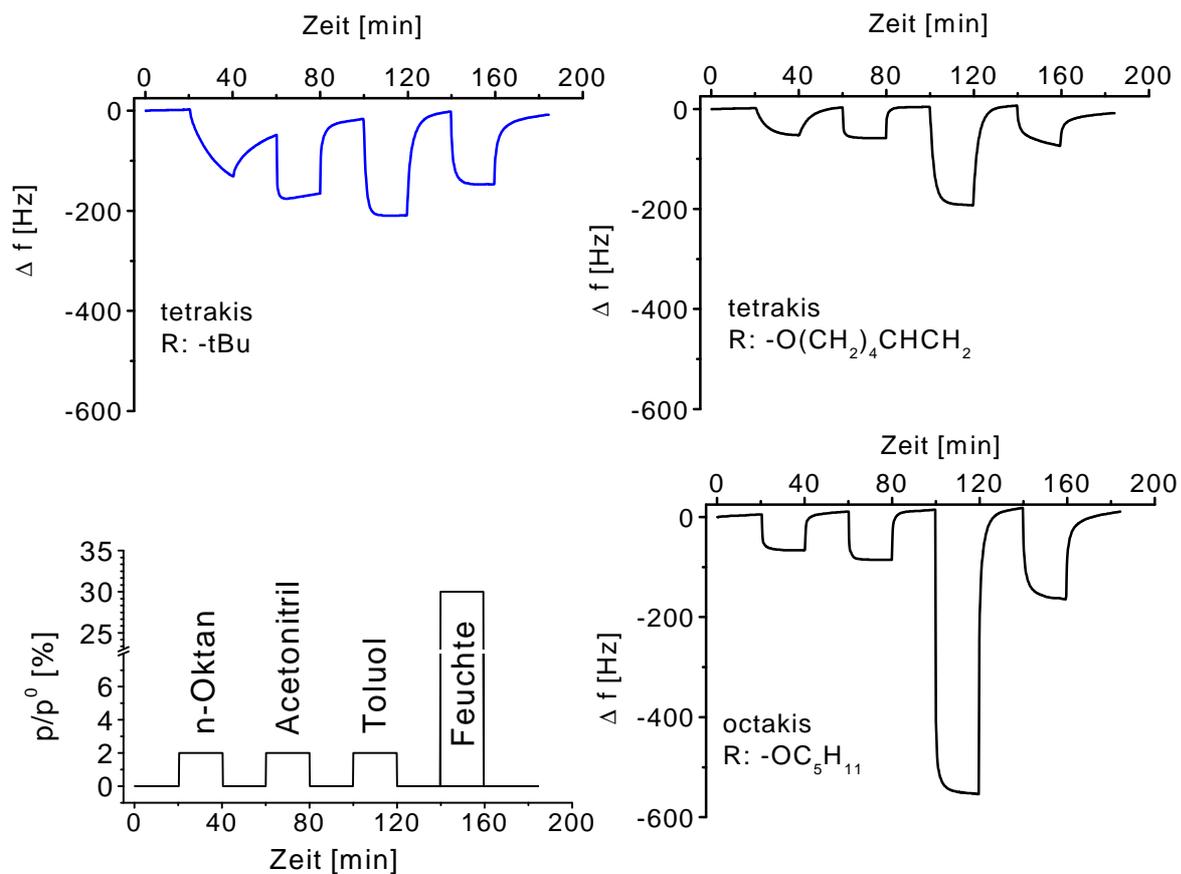


Abbildung 4.3: Antworten verschieden substituierter PcNi-Sensoren auf vier ausgewählte Testgase.

Bei einem Vergleich entsprechender metallhaltigen und der metallfreien Phthalocyanine ist kein Unterschied im Ab- und Desorptionsverhalten der Testgase zu erkennen. Die Sensorsignale werden eher von der Art und Anzahl der Seitenketten bestimmt.

Besonders deutlich wird dies bei Betrachtung der Begasung mit n-Oktan (jeweils erstes Signal in den Grafiken aus Abbildung 4.2 und 4.3). Bei der Verwendung von tBu-Seitenketten findet innerhalb der 20 minütigen Begasung keine Gleichgewichtseinstellung statt. Die Rückkehr des Signals zur Basislinie dauert über eine Stunde. Beim Übergang zu den linearen Ketten verbesserte sich insbesondere die Rückkehr zur Basislinie. Das Ansprechverhalten der Sensoren verbessert sich noch einmal deutlich bei Verwendung der achtfach substituierten Phthalocyanine.

Auffallend ist das außergewöhnlich hohe Signal von Toluol auf dem achtfach substituierten PcNi-Sensor in Abbildung 4.3. Dieses Signal deutet auf eine präferenziellen Sorption von Toluol hin, die im Kapitel 4.4 genauer beschrieben wird. Für diese Sorption scheint eine achtfache Substitution nötig zu sein.

Eine Erklärung für das schlechte Ab- und Desorptions-Verhalten der tBu-substituierten Verbindung ist sicherlich die im Vergleich zu den linearen Alkoxy-Seitenketten größere Unbeweglichkeit der tBu-Gruppe. Die Beweglichkeit der Testgase, insbesondere des linearen n-Oktans, innerhalb der Schicht wäre daher stark eingeschränkt.

Für die schnellere An- und Abreicherung der achtfach substituierten PcMs ist, wie auch in Kapitel 4.1.2 beschrieben, der größere Anteil beweglicher Seitenketten an der Struktur verantwortlich. Eine weitere beeinflussende Größe sind induktive Effekte der Substituenten. Wie von Hassan et al. in [39] beschrieben, bewirken Alkoxy-Substituenten (noch mehr als Alkyl-Substituenten) eine Schwächung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung und damit eine Aufweitung der columnaren Abstände. Diese achtfache Schwächung könnte die Voraussetzung für eine Einlagerung aromatischer Verbindungen in die Stapel sein.

#### 4.1.2 Seitenkettenlänge

Für Untersuchungen zum Einfluss der Seitenkettenlänge standen tetrasubstituierte PcMs mit jeweils gleichem Grundkörper, aber mit drei verschiedenen Seitenketten-Längen zur Verfügung. Die Messungen wurden mit metallfreiem Phthalocyanin sowie mit den Nickel- und Zink-Phthalocyaninato-Komplexen durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse für den Zink-Phthalocyaninato-Komplex detaillierter vorgestellt. Für die anderen Grundkörper wurde ein gleiches qualitative Verhalten in Abhängigkeit der Seitenketten gefunden.

Um einen Überblick über die Kinetik in Abhängigkeit der Kettenlänge zu gewinnen, wurden die Sensorantworten auf eine zehnminütige Begasung mit den in Kapitel 4.1.1 eingeführten Testgasen bei einer Konzentration von 3% ( $p/p_0$ ) verglichen. Von jeder Substanz wurden drei Sensoren hergestellt, deren Ansprechverhalten jeweils identisch war. Die jeweils simultan gemessenen Sensorsignale sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

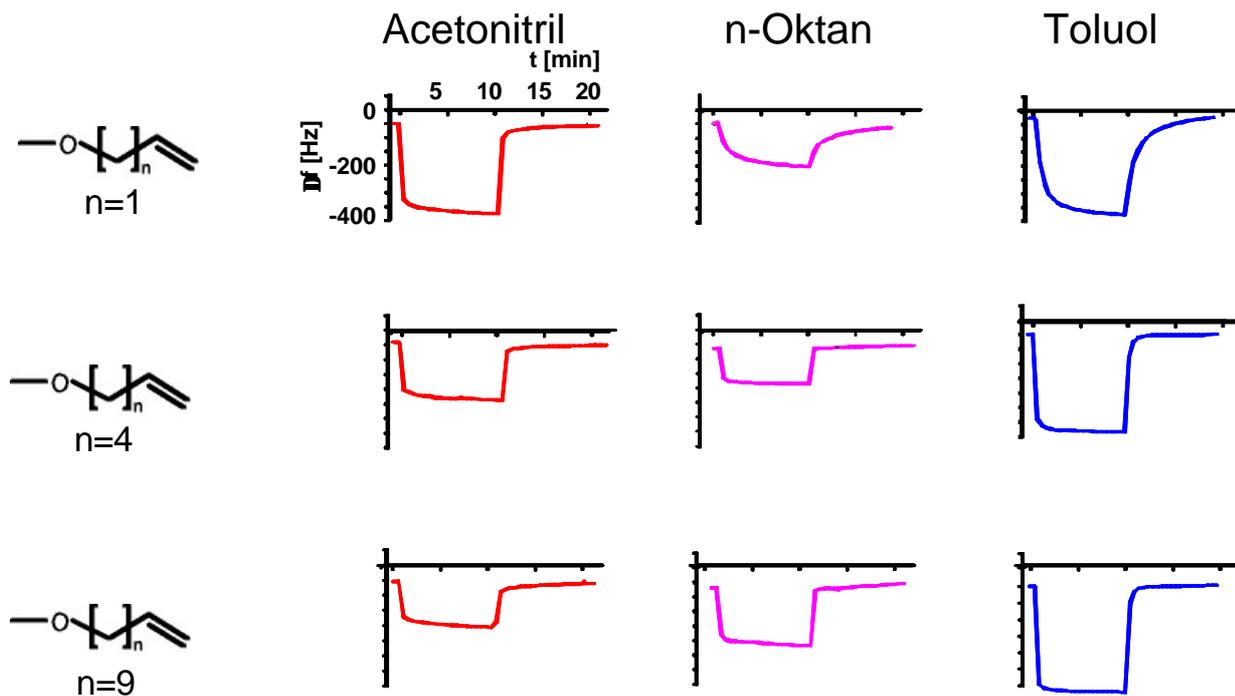


Abbildung 4.4: Zehnminütiges Sensorsignal ausgewählter Testgase auf PcZn-Komplexen mit verschiedenen langen Seitenketten. Die Konzentrationen sind sättigungsdampfdruckkorrigiert (Hier:  $p/p_0 = 3,3\%$ ).

Unter dem Aspekt einer möglichst schnellen Ab- und Desorption zeigt sich besonders für die Propenyloxy-Substituenten ein Unterschied zu den Hexenyloxy- und Undecenyloxy-PcMs. So ist für n-Oktan und Toluol die Gleichgewichtseinstellung bei dem Propenyloxy-Substituenten sehr unzureichend. Bei PcMs mit längeren Seitenketten findet wieder eine schnelle Ab- und Desorption statt. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei den Acetonitril-Signalen ist hingegen unabhängig von der gewählten Kettenlänge der Substituenten.

Wie schon aus der Höhe der Rohsignale ersichtlich hat die unterschiedliche Seitenkettenlänge einen Einfluss auf die chemische Affinität zu den Zielgasen. Besonders deutlich zeigt sich dieser Einfluss bei einem Vergleich der Verteilungskoeffizienten in Tabelle 4.1. Für die unpolaren Verbindungen n-Oktan und  $C_2Cl_4$  findet sich eine starke Zunahme des Verteilungskoeffizienten hin zu längeren Seitenketten. Für den polaren Analyt Acetonitril zeigt sich jedoch eine Abnahme von 240 auf 100.

Tabelle 4.1: Verteilungskoeffizienten  $K_c$  in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge tetrasubstituierter PcZns.

$K_c$ (30°C)	Propenyloxy	Hexenyloxy	Undecenyloxy
<b>1-Propanol</b>	1970	1420	1760
<b>2-Propanol</b>	720	370	470
<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub></b>	4620	4640	5640
<b>Acetonitril</b>	240	120	100
<b>n-Oktan</b>	640	980	1520
<b>Toluol</b>	-	1710	1530

Die Länge der verwendeten Seitenketten hat somit einen deutlichen Einfluss auf die chemische Affinität zu den Zielgasen. Je länger dabei die Seitenketten sind, desto unpolarer wird der Charakter der PcM-Schicht und desto größer der Verteilungskoeffizient unpolarer Stoffe.

Bei n-Butylamin handelt es sich um ein Zielgas mit besonders hoher Affinität. Die Betrachtung der Sensorsignale erfolgt bei 40°C Messkammertemperatur (siehe auch Kapitel 4.3). Für eine Abfolge von zehnmütigen Analyt-Pulsen sind in Abbildung 4.5 die Sensorantworten der verschiedenen Sensoren dargestellt.

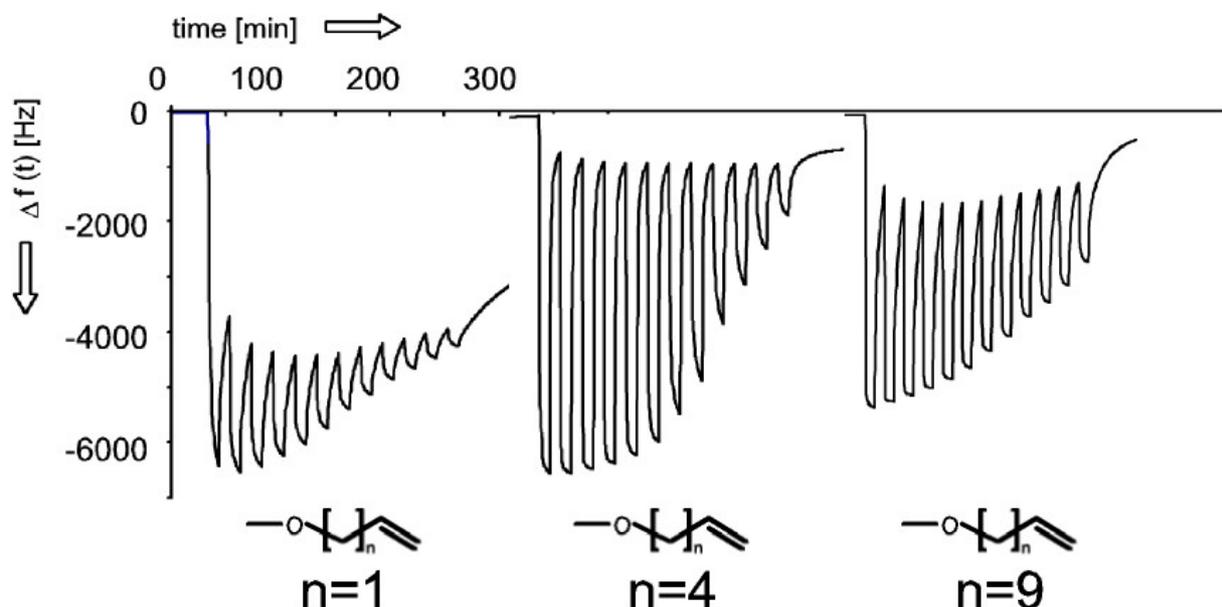


Abbildung 4.5: Zehnmütige Sensorsignale von 5000 bis 500 ppm n-Butylamin auf PcZn mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen (Messkammertemperatur 40°C).

Wie schon bei den anderen VOCs zeigt das PcZn mit den Propenyloxygruppen das schlechteste Reversibilitätsverhalten. Die Signale der PcZn-Sensoren mit längeren Seitenketten kehren während der 10 minütigen Spülpause fast zur Basislinie zurück. Das PcZn mit Undecenylgruppen hat aber bei gleicher Beschichtungsmenge jedoch weniger aktive Metallzentren, so dass eine geringere Signalhöhe resultiert.

### 4.1.3 Nicht peripher substituierte Seitenketten

Die bislang synthetisierten achtfach pentyloxysubstituierten PcMs lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Nicht peripher (1,4-) und peripher (2,3-) substituierte Verbindungen. In Abbildung 4.6 sind die untersuchten PcMs aufgeführt, die sich nur im Substitutionsmuster unterscheiden und somit Rückschlüsse von Substitution auf das Sensorsignal zulassen.

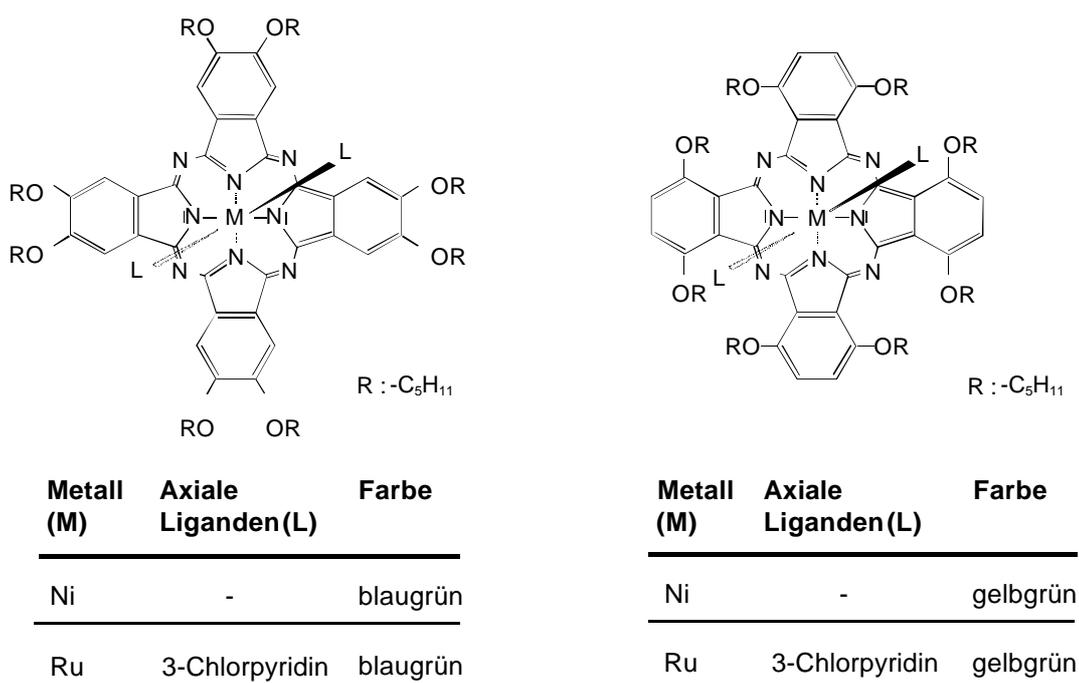


Abbildung 4.6: 2,3-substituierte und 1,4-substituierte Verbindungen.

Die Sensoren beider Verbindungen zeigen eine vergleichbare Sensorkinetik. Ein direkter Vergleich der Sorptionsisothermen eines Aromaten mit den PcNi(OR)<sub>8</sub>-Schichten zeigt deutliche Unterschiede in der Signalhöhe (vgl. Abbildung 4.7).

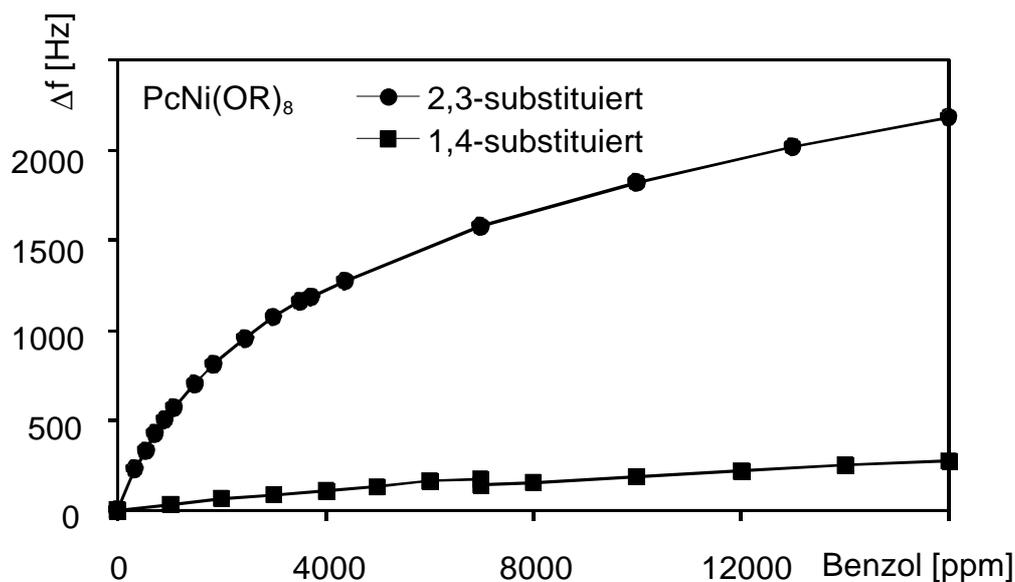


Abbildung 4.7: Sorptionsisothermen von Benzol auf achtfach substituierten PcNi-Komplexen. Durch Substitution in 1,4-Position verschwindet die präferenzielle Anreicherung.

Während die 2,3-substituierten Nickelverbindung im Isothermenverlauf nicht den steilen Anstieg zeigt ist die Isotherme auf der 1,4-substituierten Verbindung nahezu linear. Auch die Endsteigung des nicht peripher substituierten PcMs ist deutlich kleiner. Die präferenziellen Erkennungsplätze sind nicht mehr vorhanden. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte eine geringere Wechselwirkungsenergie der Aromaten mit dem nicht peripher substituierten Makromolekül sein.

Mit Hilfe von MM+ -Kraftfeldrechnungen [85] wurde die Konformation der Grundkörper der Phthalocyanine in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters berechnet. Für das nicht peripher substituierte PcM erhält man wegen der sterischen Hinderung gegenüberliegender Alkylreste und, in Übereinstimmung mit Kristallstrukturen [86], [87] ein verdrilltes Phthalocyanin-Grundgerüst (vgl. Abbildung 4.8). Für die 2,3-substituierte Verbindung ergibt sich die in Abbildung 4.9 dargestellte planare Bauweise.

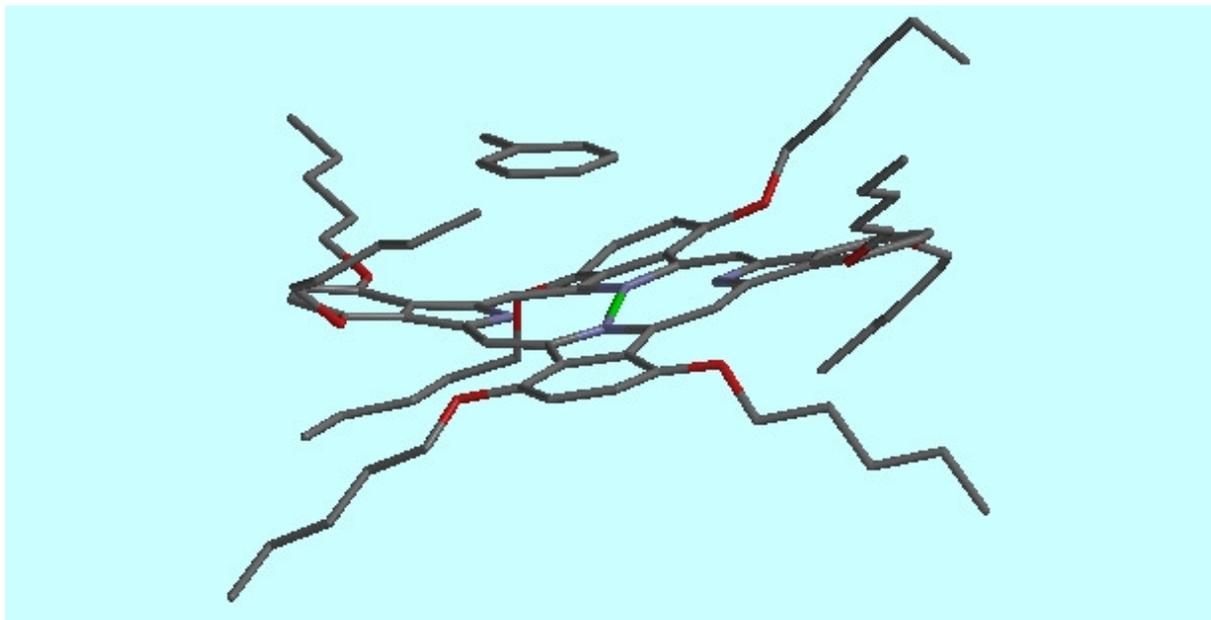


Abbildung 4.8: Anlagerung eines Toluol-Moleküls an ein geometrie-optimiertes 1,4-substituiertes PcNi.

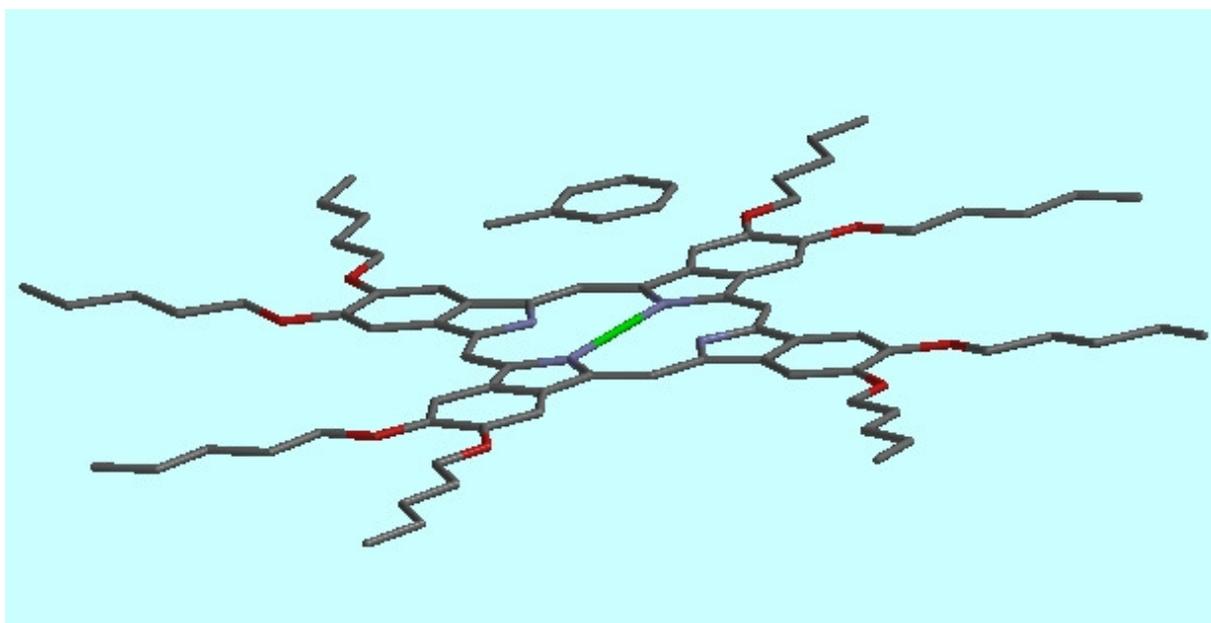


Abbildung 4.9: Anlagerung eines Toluol-Moleküls an geometrie-optimiertes 2,3-substituiertes PcNi

Um eine Abschätzung der unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien mit aromatischen Analyten vorzunehmen, wurden die Energien für die Komplexe mit Toluol mit Hilfe der erwähnten Kraftfeldmethode *in vacuo* berechnet. Dazu wurden die Gesamtenergie des Systems aus PcM und Analyt berechnet und von der Summe der Einzelenergien von Analyt und PcM abgezogen:

$$E_{\text{Wechselwirkung}} = E_{\text{PcM} + \text{Analyt}} - E_{\text{PcM}} - E_{\text{Analyt}} \quad (4.1)$$

Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die absoluten Beträge sind dabei nicht sehr aussagekräftig, obwohl sie relativ dicht an den aus temperaturabhängigen QCM-Messungen experimentell ermittelten  $\Delta H$ -Wert von 17,1 kcal/mol liegen [52].

Tabelle 4.2: Berechnete Wechselwirkungs-Energien von Toluol mit  $\text{PcNi}(\text{OR})_8$

Wechselwirkung [kcal/mol]	Peripher	Nicht peripher
	-14,6	-12,4

Für die verdrillte Struktur ergibt sich eine um ca. 2 kcal/mol schwächere Wechselwirkung. Diese Differenz ist jedoch zu gering, um die fehlende präferenzielle Sorption hinreichend erklären zu können.

Ein weiterer Unterschied zwischen den untersuchten PcMs besteht in der relativen Anordnung. Nach Hassan et al. [39] sind dünne Schichten 1,4-substituierter PcMs nicht mehr columnar angeordnet, sondern weisen eine edge-to-edge, teilweise sogar eine isolierte Anordnung auf (vgl. Kapitel 2.3.1.2). Für die präferenzielle Einlagerung von Toluol scheint daher der kooperative Effekt cofacial angeordneter Phthalocyanine erforderlich zu sein.

Für die PcRu-Verbindung findet aufgrund der axialen Liganden keine ausgeprägte Anlagerung von Benzol statt. Eine nicht periphere Substitution vermindert die Anlagerung zusätzlich.

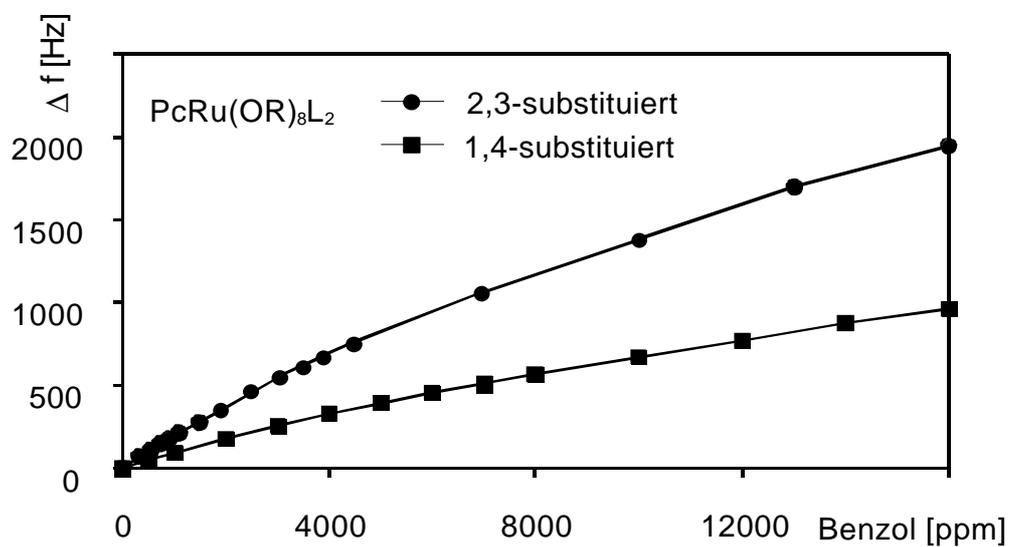


Abbildung 4.10: Sorptionsisothermen von Benzol auf achtfach substituierten PcRuL<sub>2</sub>-Komplexen.

## 4.2 Einfluss des zentralen Metallatoms

### 4.2.1 Systeme mit präferenzieller Wechselwirkung

In einem umfangreichen Vergleich wurden Sensoren verschiedener peripher substituierter Phthalocyanine auf präferenzielle Wechselwirkung hin untersucht. Kriterium für eine präferentielle Sorption waren - im Vergleich zu den Polymeren - um mindestens eine Größenordnung höhere Verteilungskoeffizienten und nicht lineare Sorptionsisothermen.

Eine Auswahl repräsentativer Zielgase und Beschichtungen ist in den Tabellen 4.3 und 4.4 dargestellt. Die oktasubstituierten PcCu und PcZn standen erst zum Ende der Arbeit zur Verfügung, so dass hier nur die wichtigsten  $K_c$ -Werte insbesondere für die Vergleiche in Kapitel 4.5.2.3 ermittelt wurden. Die Verteilungskoeffizienten wurden anhand Gleichung 2.10 unter Verwendung der Steigung der Sorptionsisotherme bestimmt.

In Falle linearer Sorptionsisothermen wurde eine lineare Regression über alle ermittelten Werte erstellt. Für schwach gekrümmte Isothermen, wie sie z.B. in Abbildung 4.10 dargestellt sind, wurde die Steigung über die fünf geringsten Messwerte bestimmt. Die so bestimmten Verteilungskoeffizienten sind mit einem „\*“ versehen.

Liegen stark gekrümmte Isothermen vor (vgl. Abbildung 4.25), so wurde unter Anwendung eines dualen Sorptionsmodells aus Langmuir- und Henry-Sorption eine Anpassung des Kurvenverlaufs vorgenommen und die Kurvenparameter ermittelt. Die Verteilungskoeffizienten wurden für die Anfangssteigungen, also für sehr kleine Konzentrationen, bestimmt. Für diesen Konzentrationsbereich ist die Steigung über Gleichung 2.26 gegeben. Die auf diese Weise ermittelten Verteilungskoeffizienten sind mit „\*\*“ gekennzeichnet. Erfolgte nach Begasung keine Rückkehr zu Basislinie wurden keine Verteilungskoeffizienten berechnet und ein „-“ vermerkt.

Da  $K_c$  nach Gleichung 2.13 von dem Dampfdruck der Zielgase abhängt wurden zusätzlich die Dampfdrücke der Analyte angegeben.

Tabelle 4.3: Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten  $K_c$  (30°C). Zur Erläuterung der Symbole \*, \*\* und – siehe Text.

	Polymere		Tetrasubstituierte PcM			Oktasubstituierte PcM			
	PEUT	SE 30	PcH2	PcZn	PcNi	PcH2	PcZn	PcNi	PcCu
	BA	HD	FI	GK	FR	V4	HZ	M4	HY
n-Oktan 24282	900	770	220	980	820	665	740	820	830
PER 31103	2250	1200	410	4640	1290	1320		1400 *	
n-Propanol 37229	1300	140	1170	1420	1310	1350		1240	
Acetonitril 152509	350	-	50	120	180	230	200	120	190
n-Butylamin 156869	621	150	-	-	910	-	-	-	-
Toluol 48316	1870	600	720	1710	2400	2130	1590 *	10380 **	2710
Benzol 161432	780	250		-		1070		4220 **	
m-Xylol 14567	5200	1600		-		4300		17650 **	

Tabelle 4.4: Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten  $K_c$  (40°C).

	Polymere		Tetrasubstituierte PcM			Oktasubstituierte PcM			
	PEUT	SE 30	PcH2	PcZn	PcNi	PcH2	PcZn	PcNi	PcCu
	BA	HD	FI	GK	FR	V4	HZ	M4	HY
n-Oktan 40885	540	410	410	740	310	340		430	
PER 51332	900	802	630	630	950	740		790 *	
Acetonitril 234771	480	-	80	100	100	110		70	
n-Butylamin 246615	470	100	470 *	11550 **	440 *	8860	35600 *	2250	25050
Toluol 77917	950	370	1170	1280	1190	950	850	4600	1920

Die typischen nicht linearen Isothermen wurden nur für ganz bestimmte Kombinationen beobachtet. Von den untersuchten Verbindungen wurde zum einen bei Aminen auf PcZn eine präferenzielle Anreicherung beobachtet. Zum anderen fand bei den Metallen Nickel, Palladium und Platin eine präferenzielle Anreicherung von planaren aromatischen Molekülen statt. Der Effekt der präferenziellen Sorption nimmt dabei von Nickel über Palladium hin zum Platin zu [52].

Eine tabellarische Übersicht über die Systeme mit präferenzieller Wechselwirkung gibt Tabelle 4.5

*Tabelle 4.5: Vorliegen von präferenzieller Sorption (spezifischer Wechselwirkung) für verschiedene PcM/Analyt-Kombinationen.*

	<b>Benzol, Toluol, m-Xylol</b>	<b>n-Butylamin</b>
PcZn(OR) <sub>4</sub>	Keine präferenzielle Anlagerung	Präferenzielle Anlagerung beobachtet
PcNi(OR) <sub>8</sub> PcPd(OR) <sub>8</sub> PcPt(OR) <sub>8</sub>	Präferenzielle Anlagerung beobachtet	Keine präferenzielle Anlagerung

Die hohe Affinität von Aminen zu Zink-haltigen Verbindungen wurde schon früher in der Literatur beschrieben. Auf Graphit abgeschiedenes PcZn zeigt eine reversible Wechselwirkung mit Aminen in der Gasphase und wird bei der Gaschromatographie eingesetzt [88]. Für die flüssige Phase ist bekannt, dass PcZn Derivate in hohem Masse an Tumorgewebe gebunden werden. Bei diesem Vorgang kann die hohe Affinität zu Aminen eine Rolle spielen. In der Gassensorik wurde bisher aber noch kein PcZn verwandt.

Die Verwendung zinkhaltiger Porphyrine in der Gassensorik zum optischen Nachweis von Aminen wurde vor kurzem von anderen Arbeitsgruppen berichtet [89].

Für eine präferenzielle Anlagerung aromatischer Verbindungen aus der Gasphase an PcMs wurden in der Literatur keine Hinweise gefunden.

Für die gefundene präferenzielle Sorption wird folgendes Modell zugrunde gelegt: Die schnelle on- und off-Kinetik kommt durch die Zugangskanäle aus ungeordneten Alkylketten zustande. Die eigentlich Erkennung findet jeweils innerhalb der Stapel in

dem Hohlraum zwischen zwei PcM-Molekülen statt. Dort haben die Metalle einen entscheidenden Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie. Eine schematische Darstellung des Erkennungsvorgangs ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

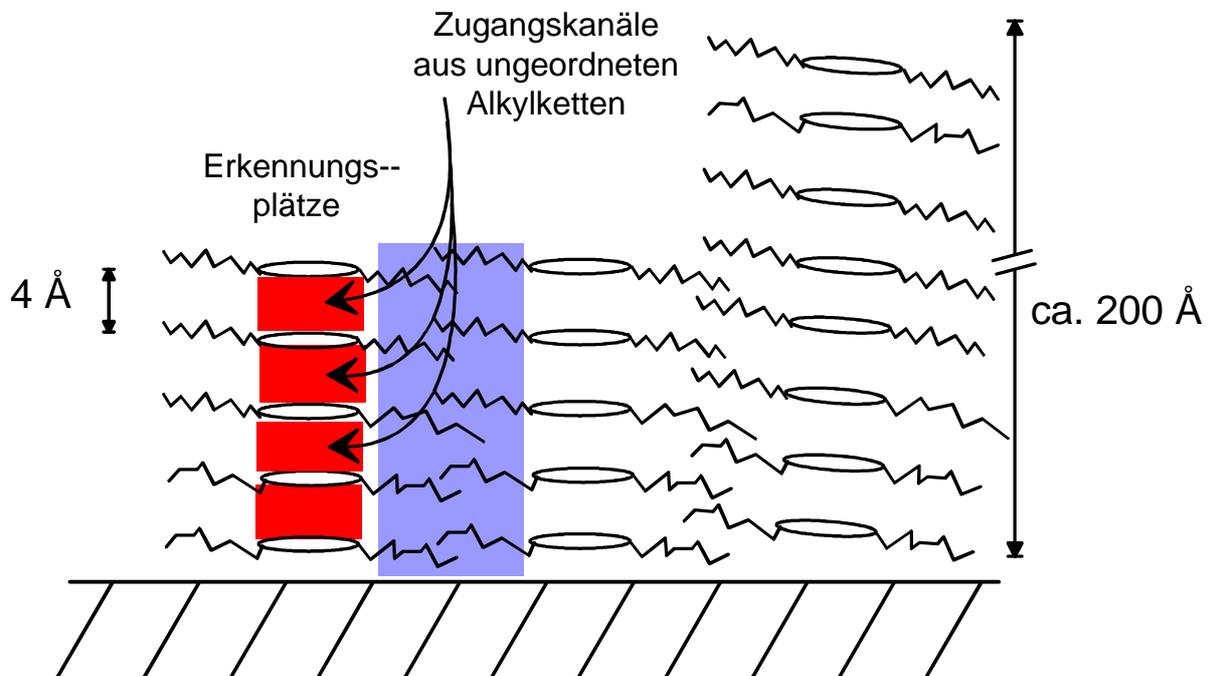


Abbildung 4.11: Modell der präferenziellen Sorption in aus PcM-Molekülen gebildeten Erkennungsplätzen. Die angegebenen Maße stammen aus [43], [52].

Im weiteren werden ausgewählte PcMs bezüglich dieser Eigenschaft untersucht.

#### 4.2.2 Auswirkung sehr starker Wechselwirkungen

Ab einer bestimmten Wechselwirkungsstärke wird zwar eine sehr schnelle Einlagerung stattfinden, aber stark gebundene Moleküle werden sehr langsam aus der sorptiven Schicht an den Gasstrom abgegeben. In Abbildung 4.12 ist dies für die Sorption von n-Butylamin auf tetrasubstituierten Hexenyloxy-PcZn-Sensoren gezeigt.

Während schwach gebundene Analyte wie n-Oktan vollständig desorbieren, zeigt n-Butylamin zwar eine schnelle Einlagerung, aber nur eine äußerst langsame Rückkehr zum Ausgangssignal. Dafür sind die Signale aber um ein Vielfaches höher.

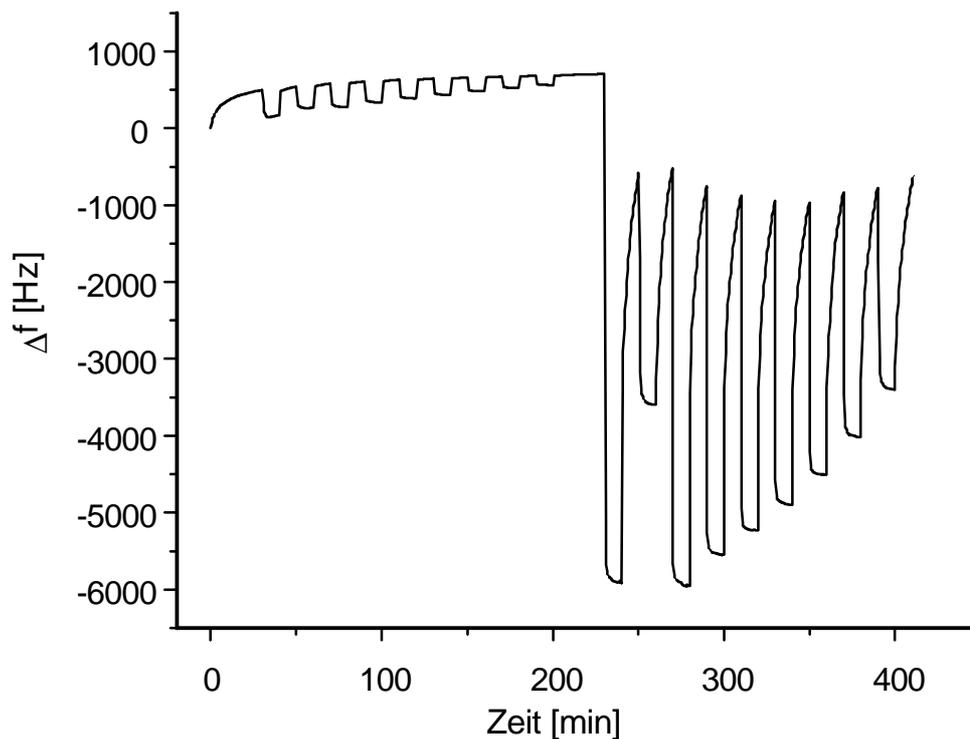


Abbildung 4.12: Zehnminütige Sensorsignale von *n*-Oktan(2400 - 800 ppm) und 1-Butylamin (7000, 1000, 7000-1000 ppm) auf PcZn. (30°C).

Um eine Abschätzung des Signalverhalten bei höheren Temperaturen zu erhalten wurde die Messkammertemperatur variiert. In Abbildung 4.13 sind die so erhaltenen Sensorsignale abgebildet. Bei einer Messkammertemperatur von 25°C findet innerhalb der 60 minütigen Spülphasen keine vollständige Rückkehr zur Basislinie statt. Messungen bei höherer Temperatur zeigen ein deutlich besseres Signalverhalten. Grund dafür ist der Ansteigende Dampfdruck des Zielgases und damit die höhere Flüchtigkeit.

Für eine sinnvolle Spülzeit von maximal 30 Minuten wurde für die Amine eine ausreichende Reversibilität bei 40 °C erreicht.

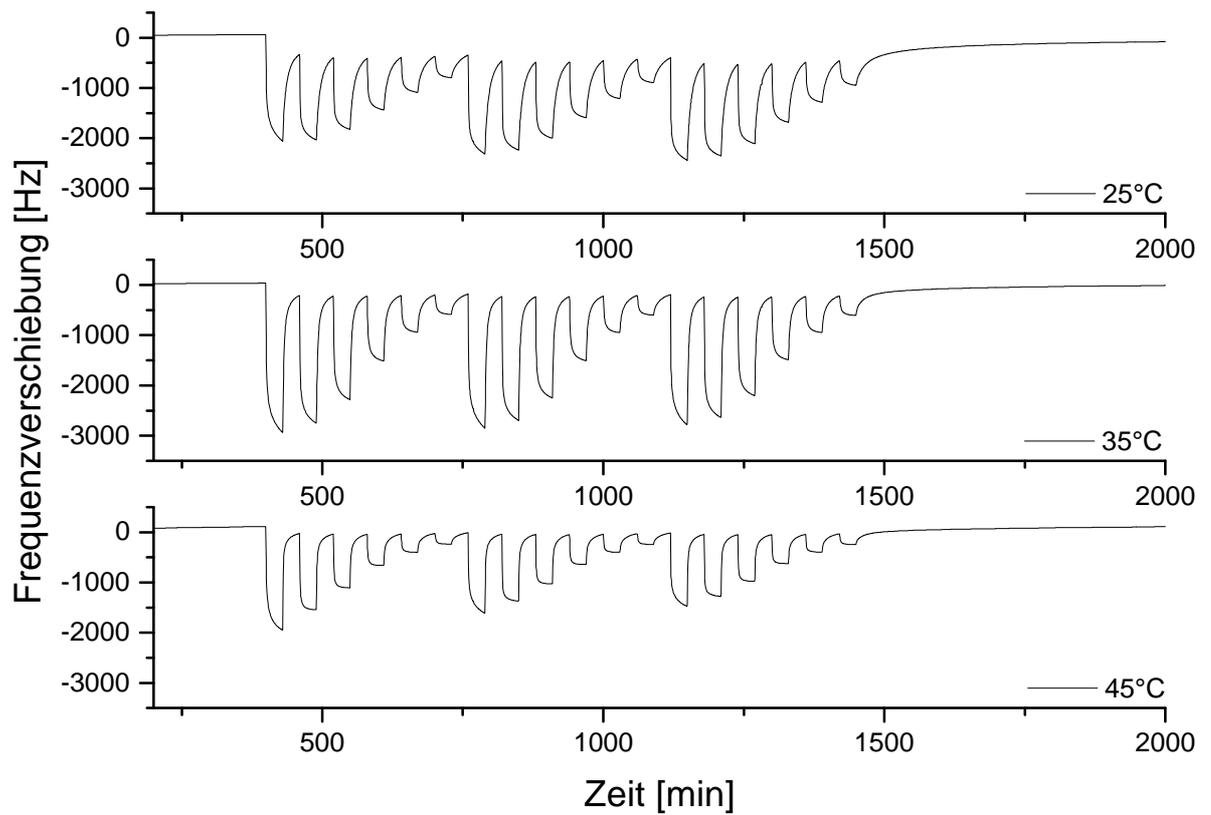


Abbildung 4.13: Messkurven mit 60 minütigen Sensorsignalen von *n*-Butylamin auf Zink-Phthalocyaninen bei unterschiedlichen Messkammertemperaturen.

### 4.3 Präferenzielle Anreicherung von Aminen

Für die Sensoren aus tetrasubstituierten PcZn wurden für eine Reihe von VOCs Sorptionsisothermen aufgenommen. Bei einer ersten qualitativen Gegenüberstellung der Isothermen (vgl. Abbildung 4.14 für PcZn mit Hexenyloxy-Seitenketten) lässt sich ein unterschiedliches Verhalten für verschiedene Analytklassen feststellen. Die Isothermen, die für den Analyten n-Butylamin erhalten werden, zeigen bei niedrigen Gas-Konzentrationen sehr hohe Signale. Bei hohen Analyt-Konzentrationen wird ein Abflachen der Kurve erhalten. Dies deutet auf einen ausgeprägten Anteil von Langmuir-Adsorption (vgl. Abschnitt 2.2.5) hin. Die Isotherme lässt sich, wie in Kapitel 2.2.5 hergeleitet, anhand der Parameter  $A$ ,  $K_{\text{Langmuir}}$  und  $K_{\text{Henry}}$  beschreiben.

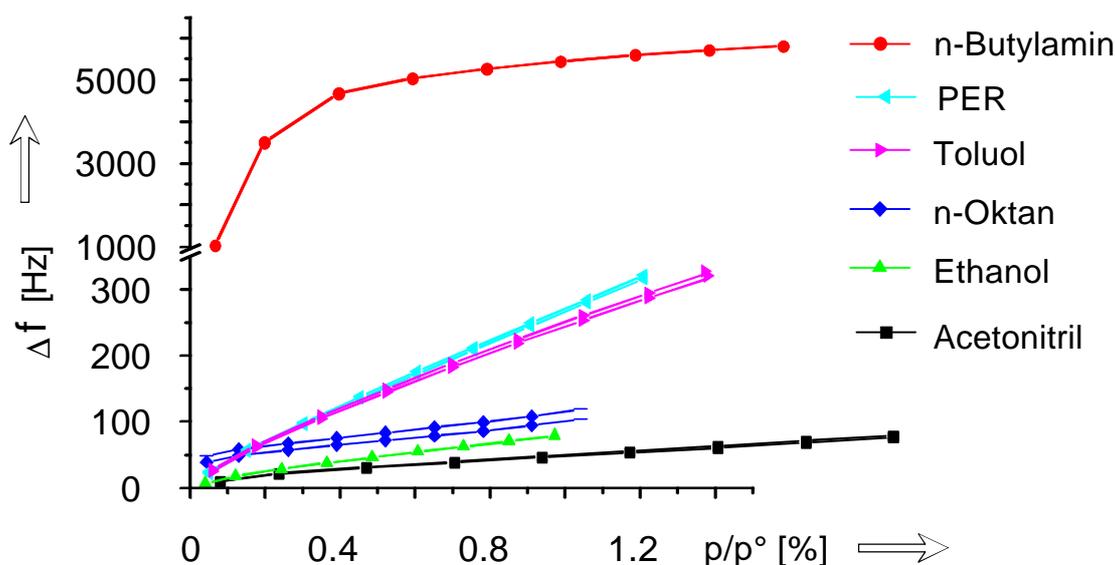


Abbildung 4.14: Sorptionsisothermen verschiedener VOCs auf tetrasubstituierten Hexenyloxy-PcZn.

Alle anderen vermessenen VOCs zeigen über den betrachteten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten. Für die Analyte PER und Toluol, zeigt sich im Vergleich zu den anderen Zielgasen mit linearer Isotherme ein größere Steigung. Dies könnte auf eine zusätzliche Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronensysteme dieser Gase mit dem Phthalocyanin hindeuten.

### 4.3.1 Stöchiometrie des Wirt-Gast-Komplexes

Da bei den Schwingquarzen sowohl die Molekülzahl der Sensorschicht  $n_{\text{PcM}}$  als auch diejenige der eingelagerten Analytmoleküle  $n_{\text{Analyt, max}}$  bestimmt werden kann, lässt sich das Verhältnis zwischen Molekülen in der Beschichtung und den vorhandenen Adsorptionsplätzen bestimmen.

Zur Bestimmung der maximalen Zahl der Adsorptionsplätze wurden die Asymptoten im Sättigungsbereich des Langmuirterms bestimmt. Diese werden durch Anpassen der Kurvenparameter für die unspezifische (Henry-Isotherme) und für die spezifische Sorption (Langmuir-Term) an die experimentellen Werte (vgl. Abbildung 4. 15) erhalten.

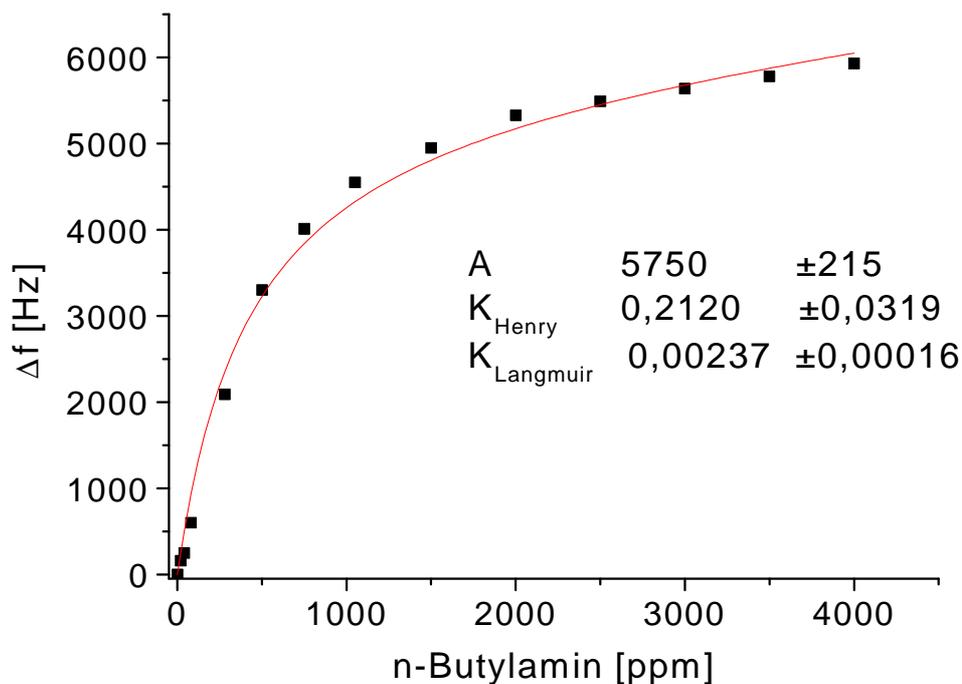


Abbildung 4. 15: Bestimmung der Kurvenparameter der Sorptionsisotherme von *n*-Butylamin auf tetrasubstituiertem PcZn (Hexenyloxy-Seitenketten).

Dieses Verhältnis lässt sich wie folgt herleiten:

Frequenzänderung bei der Beschichtung mit  $\text{PcZnR}_4$

(R:  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_2$ )

$$Df_{\text{PcZn}} = 80\,000 \quad \text{Hz}$$

Maximale Frequenzänderung präferenzielle Sorption

$$Df_A = 5\,750 \quad \text{Hz}$$

Verhältnis der Frequenzen = Verhältnis der Massen

(s. Gleichung 2.1)

Molmasse  $\text{PcZnR}_4$  (R:  $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CHCH}_2$ )

Molmasse n-Butylamin

$$\frac{\Delta f_A}{\Delta f_{\text{Pc}}} = 0,0718$$

$$M_{\text{PcZn}} = 969 \quad \text{g/mol}$$

$$M_{\text{BA}} = 73 \quad \text{g/mol}$$

Verhältnis Analytmoleküle zu PcM-Molekülen

$$\frac{\Delta f_A \cdot M_{\text{PcZn}}}{\Delta f_{\text{Pc}} \cdot M_{\text{BA}}} = 0,954$$

Man sieht, dass das Verhältnis zwischen den Phthalocyaninmolekülen in der Sensorbeschichtung und den adsorbierten Analytmolekülen sehr nahe an eins zu eins ist. Das heißt, dass jedes PcZn ein n-Butylamin anlagert, was ein weiterer starker Hinweis darauf ist, dass hier selektive Wechselwirkungen vorliegen.

### 4.3.2 Nachweis geringer Amin-Konzentrationen

Aufgrund der hohen Affinität führen geringe Konzentrationen der Amine zu hohen Verteilungen und damit zu gut messbaren Signalen auf den QCM-Sensoren. In Abbildung 4.16 sind Messungen von geringen Konzentrationen dargestellt. Die durchgezogene Linie entspricht dabei den berechneten Sensorantworten unter Anwendung der experimentell ermittelten Kurvenparameter.

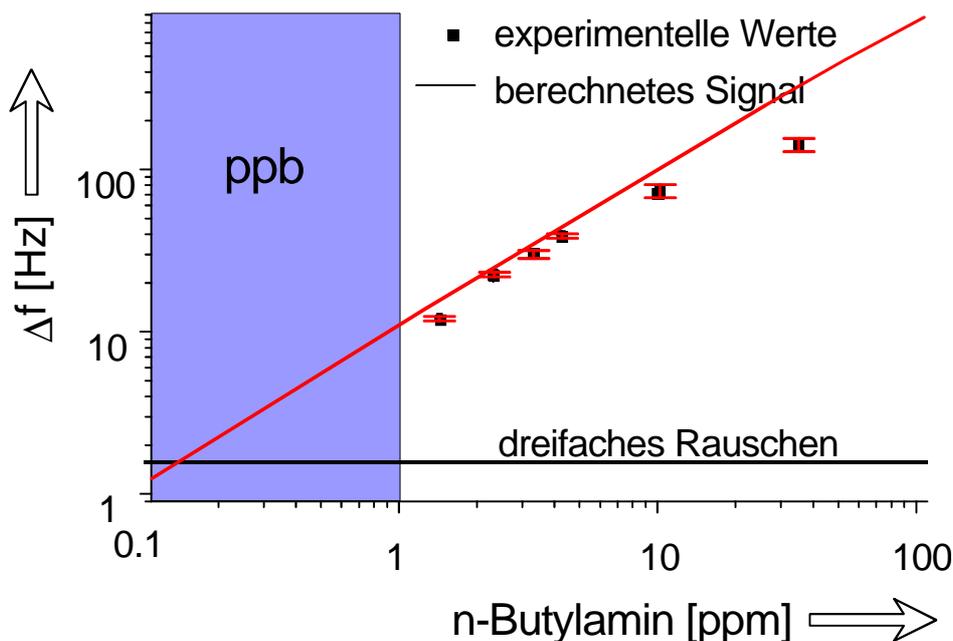


Abbildung 4.16: Sensorsignale eines PcZn-Sensors bei geringen Konzentrationen von n-Butylamin.

### 4.3.3 Thermodesorptionsspektrometrie

Zur Charakterisierung der Adsorption von n-Butylamin am tetrasubstituierten Hexenyloxy-PcZn wurden gemeinsam mit P. Schütz (siehe auch [90]) Thermodesorptionsspektren bei verschiedenen Belegungen und mit unterschiedlichen Heizraten aufgenommen. Zur Charakterisierung des Systems wurden zuerst unbeschichtete Edelstahlfolien mit den Analyten n-Butylamin und n-Oktan vermessen. Anschließend wurden die mit Phthalocyanin beschichteten Substrate untersucht.

Bei der Auftragung der Thermodesorptionsspektren verschiedener Belegungen in ein gemeinsames Schaubild (Abbildung 4.17) erkennt man, dass sich bei hohen Belegungen über 4 L die Lage des größten Peaks zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Dies spricht für eine Desorptionskinetik Nullter Ordnung.

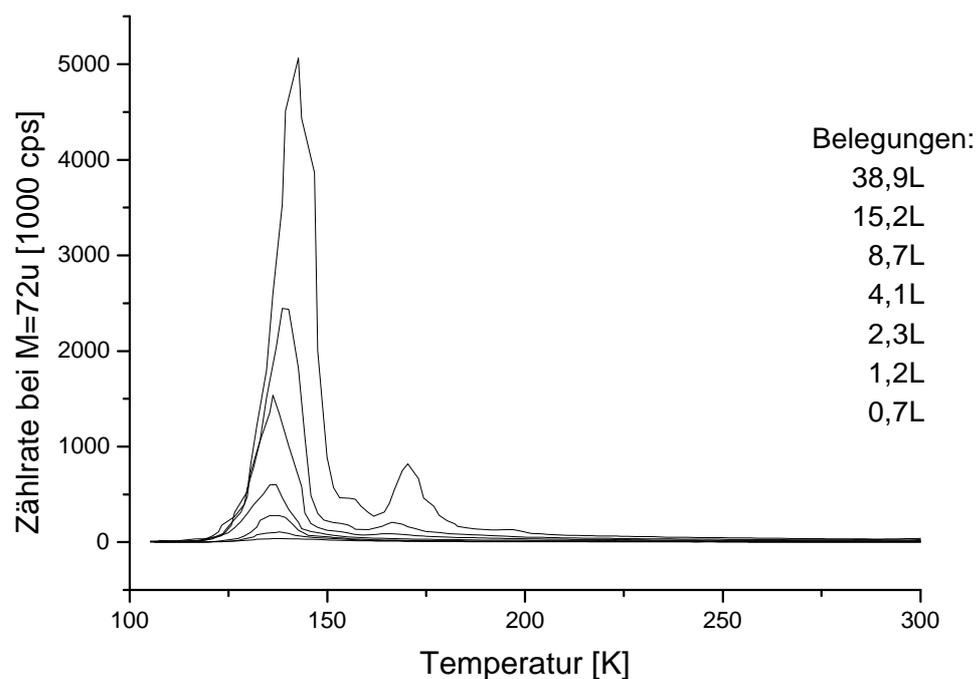


Abbildung 4.17: Desorptionskurven von n-Butylamin an Zink-Phthalocyanin mit variierender Belegungsdichte.

Bei Belegungen kleiner 4 L ist, wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht, die Lage der Desorptionsmaxima konstant.

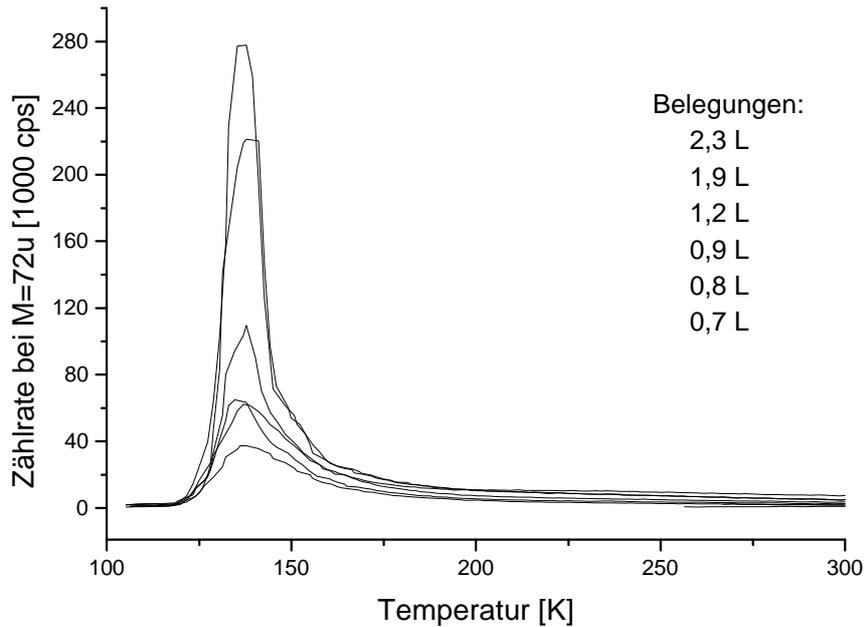


Abbildung 4.18: Desorptionskurven von *n*-Butylamin an PcZn mit variierender Belegungs- dichte im Bereich kleiner Belegungen.

Um das Verhalten der Desorption über einen weiten Bereich der Belegungen besser darstellen zu können, wurde der Temperaturwert des Maximums der Zählrate gegen die Belegung aufgetragen (Abbildung 4.19).

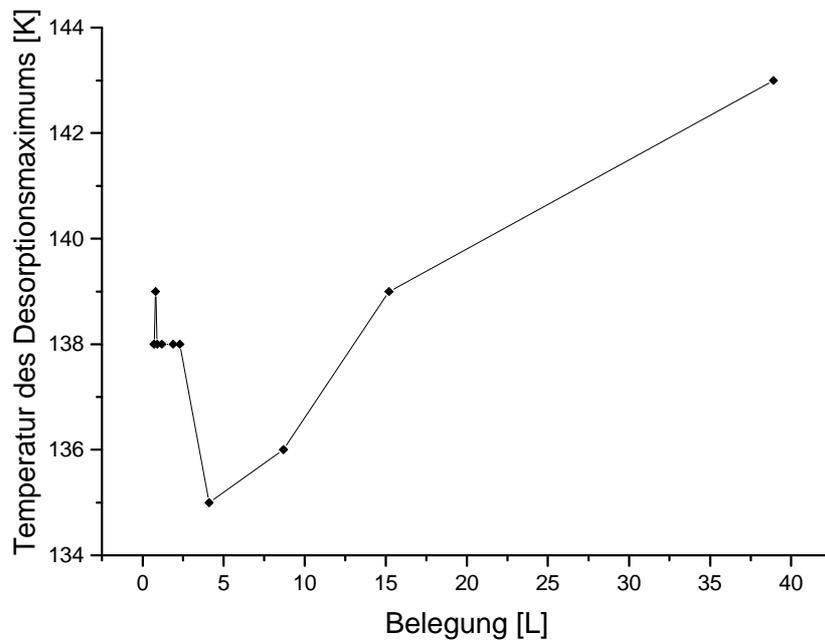


Abbildung 4.19: Abhängigkeit der Lage des Desorptionsmaximums von der Belegung beim Analyten *n*-Butylamin auf einer PcZn-Schicht. Für Belegungen kleiner 4 L ist das Desorp- tionsmaximum konstant, bei höheren Belegungen variiert die Temperatur.

In dieser Darstellung wird besonders deutlich, dass im Bereich von Belegungen über ca. 4 L eine lineare Verschiebung der Lage des Desorptionspeaks auftritt. Im Gegensatz dazu bleibt die Lage des Desorptionsmaximums bei kleineren Belegungen (um 2 L) konstant bei einem Wert von 138 K.

Dies kann mit einer Überlagerung von zwei verschiedenen Phänomenen erklärt werden: Bei niederen Belegungen tritt eine spezifische Sorption ein, die Desorptionsreaktion ist hier eine Reaktion erster Ordnung. Bei größeren Belegungen überwiegt unspezifische Sorption und Kondensation an der Oberfläche, deren große Desorptionspeaks die deutlich kleineren der spezifischen Sorption vollständig überdecken. Die Desorption ist hier, wie allgemein bei Kondensationen erwartet, eine Reaktion nullter Ordnung.

#### **4.3.4 EXAFS-Untersuchungen zur Einlagerung von n-Butylamin**

Für Strukturuntersuchungen zur Einlagerung von n-Butylamin in tertasubstituiertes Undecenyloxy-PcZn wurden von Dipl. Chem. M. Seiler aus dem Arbeitskreis von Prof. Bertagnolli, Universität Stuttgart, EXAFS-Transmissionsmessungen durchgeführt.

Die erhaltenen EXAFS-Funktionen sowie die fouriertransformierten Funktionen sind in Abbildung 4.20 für den PcZn-Komplex und in Abbildung 4.21 für den PcZn-Wirt-Gast-Komplex dargestellt. Schon aus einem visuellen Vergleich der fouriertransformierten Funktion zeigt sich für den Wirt-Gast-Komplex im Bereich zwischen 2,5 und 3 Å ein zusätzlicher Peak und damit eine andere Radialverteilung der in diesem Abstand lokalisierten Atome.

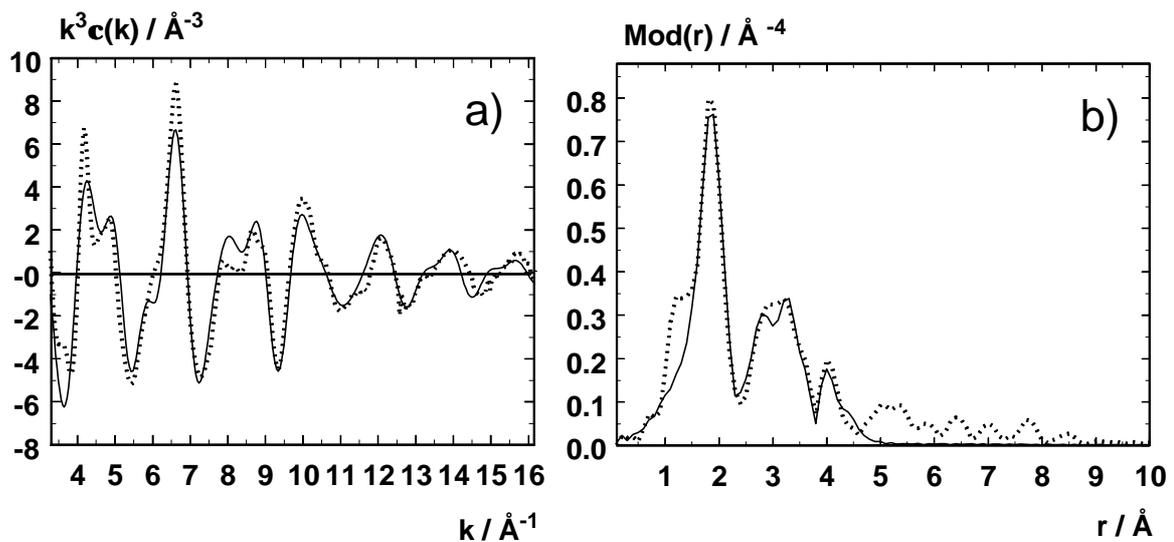


Abbildung 4.20: Experimentelle (gepunktete) und berechnete (durchgezogene) EXAFS-Funktion (a) sowie fouriertransformierte Funktion (b) des freien Zn-Komplexes.

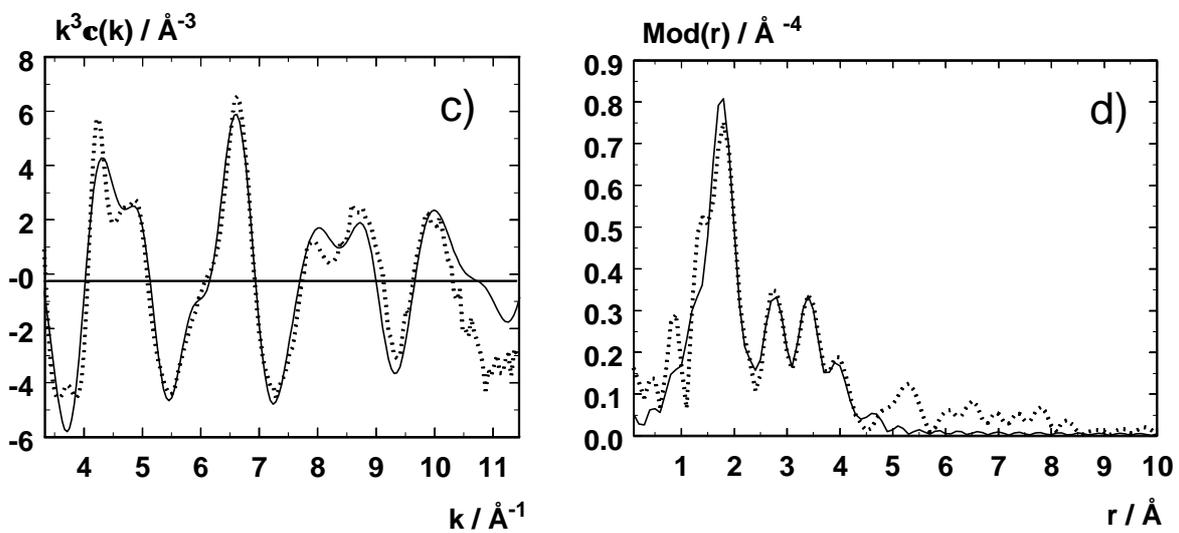


Abbildung 4.21: Experimentelle (gepunktete) und berechnete (durchgezogene) EXAFS-Funktion (c) sowie fouriertransformierte Funktion (d) des Wirt-Gast-Komplexes.

Die erhaltenen Strukturdaten für das freie PcZn und für den Wirt-Gast-Komplex sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Strukturdaten zu den untersuchten Komplexen.

	Anzahl N	Zn-Komplex (frei) $r$ [Å]	Zn-Komplex (mit Amin) $r$ [Å]
Zn-(N <sub>1</sub> )	4	1,99 ± 0,02	2,00 ± 0,02
Zn-(C <sub>2</sub> )	8	2,99 ± 0,03	2,98 ± 0,03
Zn-(N <sub>3</sub> )	4	3,32 ± 0,03	3,34 ± 0,03
Zn-(C <sub>4</sub> )	8	3,78 ± 0,04	3,74 ± 0,04
Zn-(Zn')	2	3,95 ± 0,04	3,90 ± 0,04
Zn-(N <sub>1</sub> ')	4	4,38 ± 0,04	4,40 ± 0,04
Zn-(N <sub>Amin</sub> )	2	---	2,57 ± 0,03
$\eta$ [°]		1,4 ± 0,5	0,6 ± 0,2

Es wurden für beide Komplexe jeweils zwei Zn-Rückstreuer beim gleichen Abstand gefunden. Aufgrund dessen sind die einzelnen PcMs stapelförmig übereinander angeordnet. Die ermittelten EXAFS-Strukturdaten entsprechen der in Kapitel 2.3.1.2 postulierten columnaren Anordnung.

Bezüglich einer Verkippung der einzelnen PcM-Molekülebenen relativ zur Molekülzentrenachse über den Verkippungswinkel  $\eta$  (vgl. Abbildung 4.22) ergeben trigonometrische Berechnungen eine schwache Verkippung mit  $\eta < 2^\circ$ .

Für das mit n-Butylamin versetzte PcZn wurde eine weitere lokalisierte Stickstoff-Species gefunden. Es handelt sich dabei um zwei zusätzliche Stickstoffrückstreuer im gleichen Abstand von 2,57(3) Å. Dies entspricht einer 1:1 Koordination des n-Butylamins zwischen zwei PnZn-Molekülebenen. Die Stöchiometrieberechnungen der Schwingquarzmessungen aus Kapitel 4.3.1 bestätigen, dass eine 1:1 Koordination zum Zn-Zentralatom möglich ist, und damit das n-Butylamin in den Erkennungsplatz zwischen zwei PcM-Molekülen eingelagert werden kann. Das Stickstoffatom ist dabei 1,67 Å von der Molekülzentrenachse entfernt (vgl. Abbildung 4.22).

Eigenen semiempirischen PM3-Berechnungen zufolge beträgt der N-Zn-Abstand von n-Butylamin zu dem Zinkatom eines einzelnen PcZns *in vacuo* 2,2 Å und ist damit deutlich kürzer als der mittels EXAFS bestimmte Abstand in den PcZn-Stapeln (2,57(3) Å).

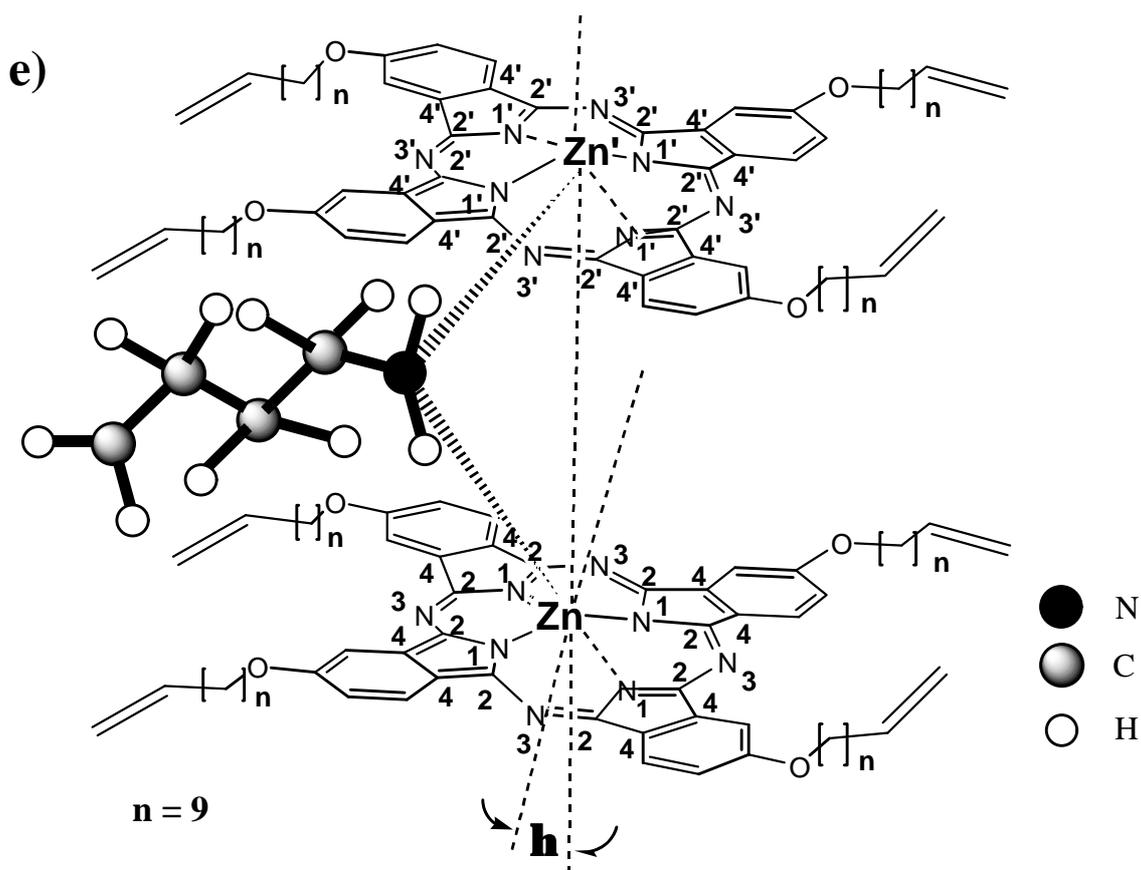


Abbildung 4.22: Strukturvorschlag für den PcZn Komplex mit sorbiertem *n*-Butylamin.

Weiterhin wurde durch die Einlagerung des Amins eine Abnahme des Verkippungswinkels  $\eta$  um  $0,8^\circ$  ermittelt und ein kürzerer Zn-(Zn') Abstand gefunden (Tabelle 4.6).

Das Zinkatom ist für beide Komplexe aus der Molekülebene herausgedrückt. Geht man von einem starren Phthalocyanin-Molekül aus, das nicht durch das Metallatom deformiert wird, so beträgt der kürzeste Stickstoffabstand in bekannten planaren Systemen maximal  $1,97 \text{ \AA}$  [91], [92], [93]. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen einen Zn-(N<sub>1</sub>) Abstand von  $1,99(2) \text{ \AA}$  für den freien Zn-Komplex und  $2,00(2) \text{ \AA}$  für den Wirt-Gast-Komplex. Damit ist das Zn-Atom außerhalb der Phthalocyanin-Molekülebene lokalisiert und zwar in einem Abstand von  $0,28 \text{ \AA}$  für den freien Zn-Komplex und  $0,35 \text{ \AA}$  für den Wirt-Gast-Komplex.

### 4.3.5 Einfluss sterischer Hinderung auf die Interkalation

Die präferenzielle Anlagerung innerhalb der Phthalocyanin-Stapel lässt einen Ausschluss sterisch anspruchsvoller Moleküle erwarten. Aussagen über das Ausmaß der Hinderung lassen sich z. B. mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen gewinnen.

Unter Verwendung der EXAFS-Strukturdaten (PcM-Ebenenabstand von  $3,90(4)$  Å, Zn-(N<sub>Amin</sub>)-Abstand von  $2,57(3)$  Å) wurde die Annäherung verschiedener Amine simuliert. Zur Vereinfachung wurden die Zinkatome in der Phthalocyanin-Ebene belassen. Eine Annäherung einzelner Atome wurde bis zum Kontakt der vdW-Radien der Molekül-Gerüst-Atome zugelassen. Ein einfacher Größenvergleich für die Einlagerung von n-Butylamin und tButylamin ist in Abbildung 4.23 gegeben.

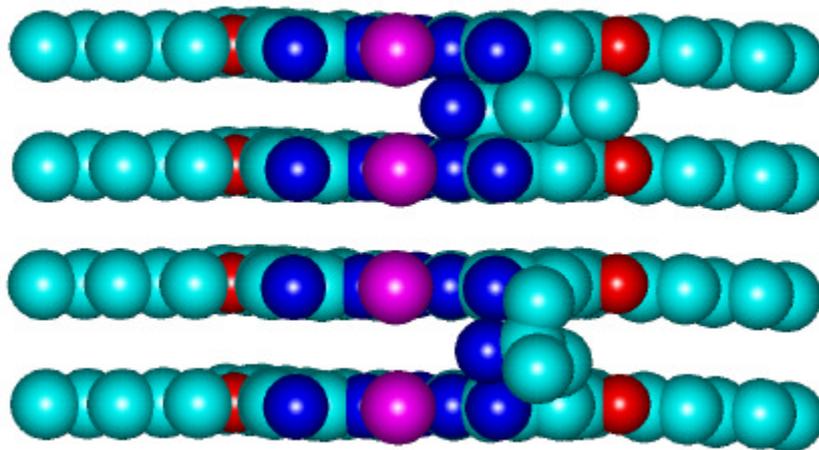


Abbildung 4.23: Einlagerung von n-Butylamin (oben) und tButylamin (unten) in den PcZn Stapel. Zur Vereinfachung wurden die Wasserstoffatome weggelassen, die Seitenketten bestehen nur aus fünf C-Atomen und der PcZn-Stapel wurde in der Mitte durchgeschnitten.

Aus der Veranschaulichung wird deutlich, dass eine Einlagerung linearer Moleküle in die Stapelzwischenräume möglich ist. Für das tButylamin ist eine Annäherung der Aminfunktion an das Zinkatom jedoch nur noch bis auf ca.  $4$  Å möglich. Bei weiterer Annäherung käme es zur Überlappung der vdW-Radien von den Methylgruppen des tButylamins mit dem PcM-Grundgerüst.

Ein experimenteller Zugang zur Einlagerung sterisch unterschiedlicher Amine ergibt sich aus dem Vergleich der Isothermen. Die für verschiedene Butylamine erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 4.24 für ein herkömmliches Polymer (PEUT) und das PcZn mit Hexenyloxy-Seitenketten dargestellt. Die angegebenen Konzentrationen sind hierbei sättigungsdampfdruckkorrigiert.

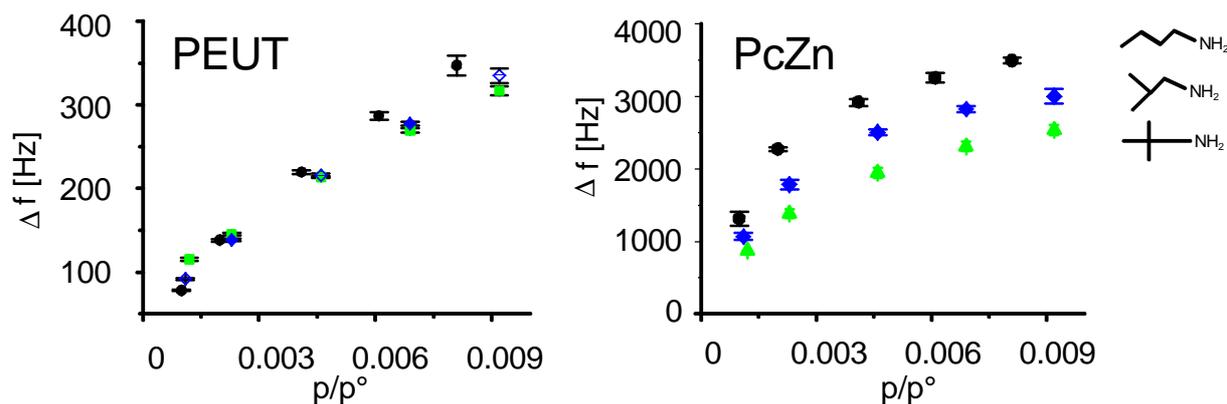


Abbildung 4.24: Anreicherung von Aminmolekülen verschiedenen sterischen Anspruchs in PEUT und PcZn mit Hexenyloxy-Seitenketten. Das sterische anspruchsvolle tert.-Butylamin wird im PcZn Sensor um ca. 40% weniger stark angereichert.

Die Anreicherung in der PEUT-Schicht ist um den Faktor zehn geringer und unterscheidet nicht zwischen den angebotenen Aminen. Die Sensoren mit Phthalocyaninen zeigen ein unterschiedliches Anreicherungsverhalten verschiedener Konstitutionsisomere. Das sterisch anspruchsvollere tert.-Butylamin wird im Vergleich zum linearen n-Butylamin um ca. 40% weniger stark angereichert. Ein vollständiger Ausschluss von tButylamin von den Erkennungsplätzen ist jedoch nicht gegeben. In diesem Fall müsste die Isotherme linear ansteigen und deutlich kleinere Werte aufweisen. Es ist daher anzunehmen, dass selbst tButylamin unter einer Änderung der PcZn-Stapelstruktur an die Zinkatome koordiniert.

#### 4.4 Präferenzielle Anreicherung von Aromaten

Betrachtet man die Anreicherung von verschiedenen VOCs an die oktasubstituierten PcMs der Nickelgruppe, so zeigt sich bei einer ersten qualitativen Gegenüberstellung der Isothermen eine besonders starke Anreicherung planarer aromatischer Moleküle (vgl. Abbildung 4.25 für die Anreicherung an PcPt sowie Tabelle 4.3). Alle anderen vermessenen VOCs zeigen über den betrachteten Konzentrationsbereich ein lineares Verhalten.

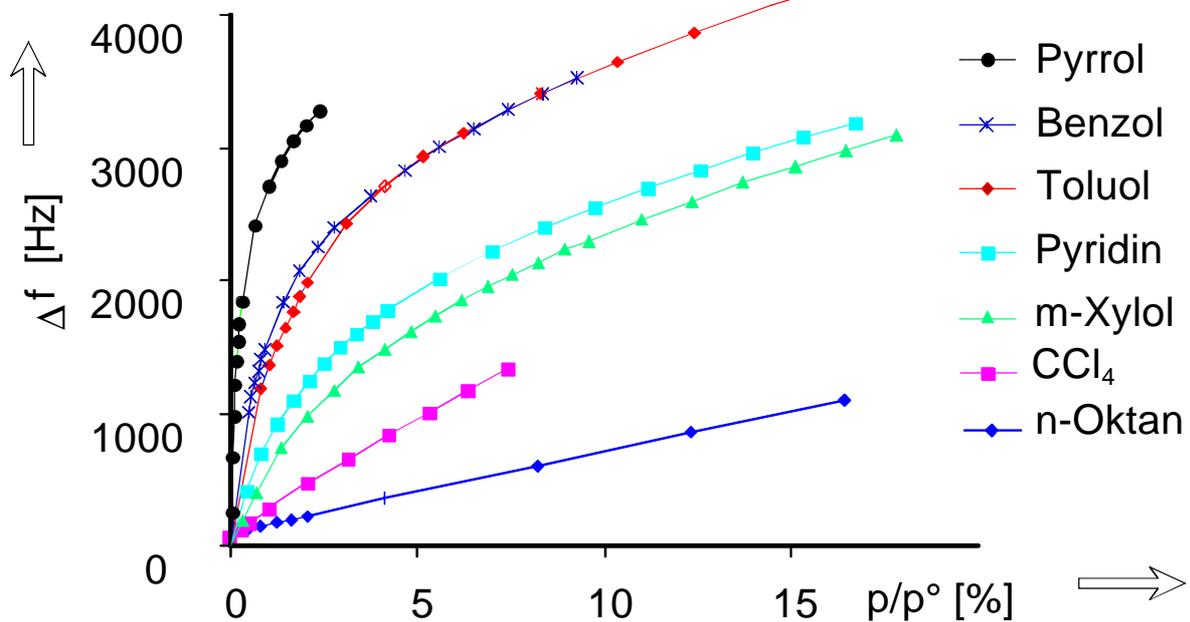


Abbildung 4.25: Sorptionsisothermen verschiedener VOCs auf achtfachsubstituiertem PcPt.

##### 4.4.1 Stöchiometrie der präferentiellen Sorption von Aromaten

die gekrümmten Isothermen lassen sich Der Kurvenparameter A gibt die maximal erhältliche Signalthöhe des Sensors an, die durch spezifische Sorption des Analyten hervorgerufen wird.

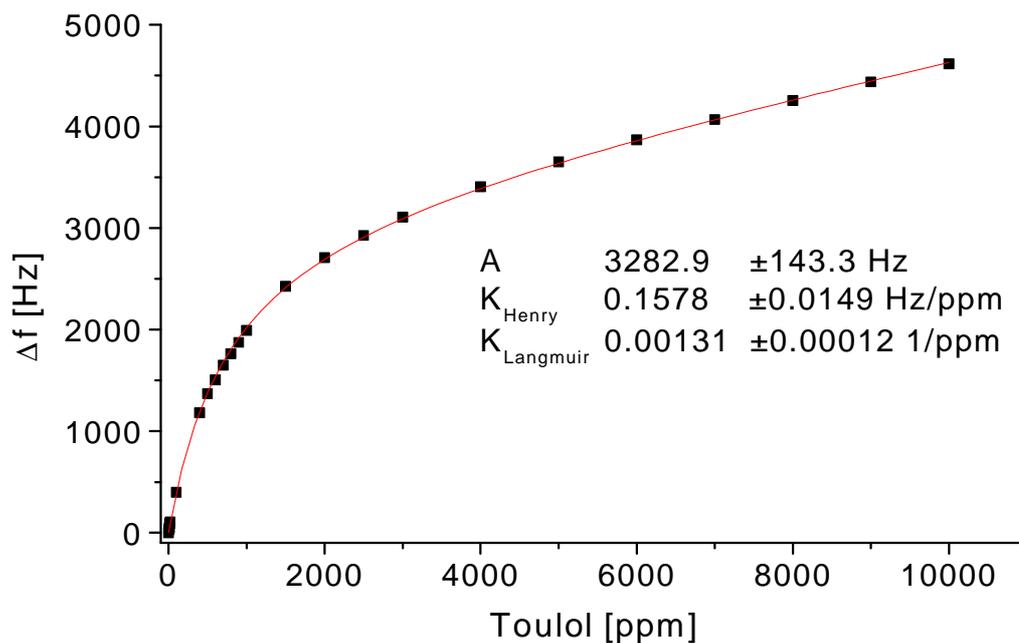


Abbildung 4. 26: Bestimmung der Kurvenparameter der Sorptionsisotherme von Toluol auf einer PcPt-Schicht

Von großem Interesse ist, wie sich diese maximale Menge spezifisch gebundener Analytmoleküle  $n_{\text{Analyt, max.}}$  zur aufgetragenen Phthalocyaninmenge  $n_{\text{PcM}}$  verhält. In Analogie zu Kapitel 4.3.1 lässt sich das Verhältnis  $n_{\text{Analyt, max.}}/n_{\text{PcM}}$  wie folgt herleiten:

Frequenzänderung bei der Beschichtung mit PcPtR<sub>8</sub>  
(mit R:-OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>4</sub>  $\Delta f_{\text{Pc}} = 80\,000 \text{ Hz}$

Asymptote Frequenzänderung präferenzielle Sorption  $\Delta f_{\text{A}} = 3280 \text{ Hz}$

Verhältnis der Frequenzen = Verhältnis der Massen  
(s. Gleichung 2.1)  $\frac{\Delta f_{\text{A}}}{\Delta f_{\text{Pc}}} = 0,0415$

Molekülmasse PcPtR<sub>8</sub> (mit R:-OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)  $M_{\text{Pc}} = 1397 \text{ g/mol}$

Molekülmasse Toluol  $M_{\text{A}} = 92,1 \text{ g/mol}$

Verhältnis Analytmoleküle zu PcM-Molekülen  $\frac{\Delta f_{\text{A}} \cdot M_{\text{Pc}}}{\Delta f_{\text{Pc}} \cdot M_{\text{A}}} = 0,63$

Führt man diese Rechnungen mit den anderen präferenziell sorbierten Aromaten durch, so wird deutlich, dass etwa nur halb soviel Analytmoleküle spezifisch gebunden werden, wie PcMs vorhanden sind. Dieses Verhältnis für die untersuchten

Analyt/PcM-Kombinationen variiert dabei zwischen 0,4 und 0,63 (vgl. Abbildung 4.27).

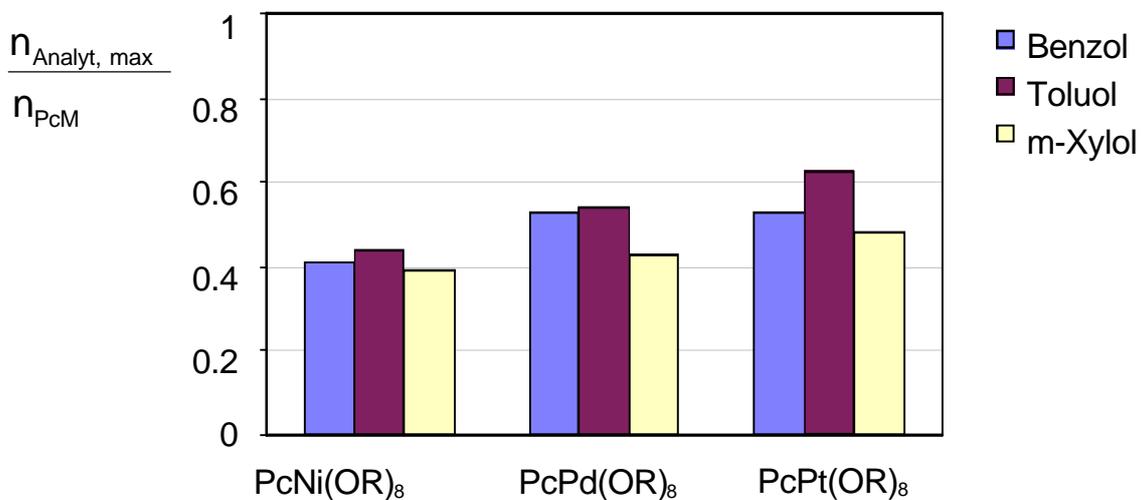


Abbildung 4.27: Selektive Sorption von Aromaten auf Phthalocyaninen: Verhältnis maximal gebundener Analytmoleküle zur Anzahl der vorhandenen Phthalocyaninmoleküle.

Eine Erklärung für das Analyt:PcM-Verhältnis von ca. 1:2 kann mit diesen Untersuchungen nicht gegeben werden. Eine naheliegende Vermutung ist, dass für die Einlagerung die PcM-Stapel aufgeweitet werden müssen und nur jede zweite Zwischenraum besetzt wird.

Von Hierlemann et al. durchgeführte IR-Spektroskopische Untersuchungen zur VOC-Einlagerung PcNi(OR)<sub>8</sub> zeigen bei Begasung mit Toluol zusätzliche Schwingungsbanden. Aussagen über die Struktur oder Stöchiometrie der Wirt-Gast-Verbindung konnten aber keine gemacht werden [94].

#### 4.4.2 Messungen mit niedrigen Konzentrationen

Aufgrund der hohen Affinität führen schon geringe Konzentrationen zu gut messbaren Signalen auf entsprechenden QCM-Sensoren. In Abbildung 4.28 ist ein Vergleich der Sensorsignale zweier Polymersensoren mit einem PcPt-Sensor gegeben. Die Generierung dieser geringen Konzentrationen durch die Verdünnung von definierten Toluolkonzentrationen (Kapitel 3.1.1) erfordert sehr geringe Flussraten. Die Signale aller Sensoren zeigen deshalb zu Beginn des Toluol-Pulses Unregelmäßigkeiten. Die Rechteckform des Pulses ist trotzdem gut zu erkennen.

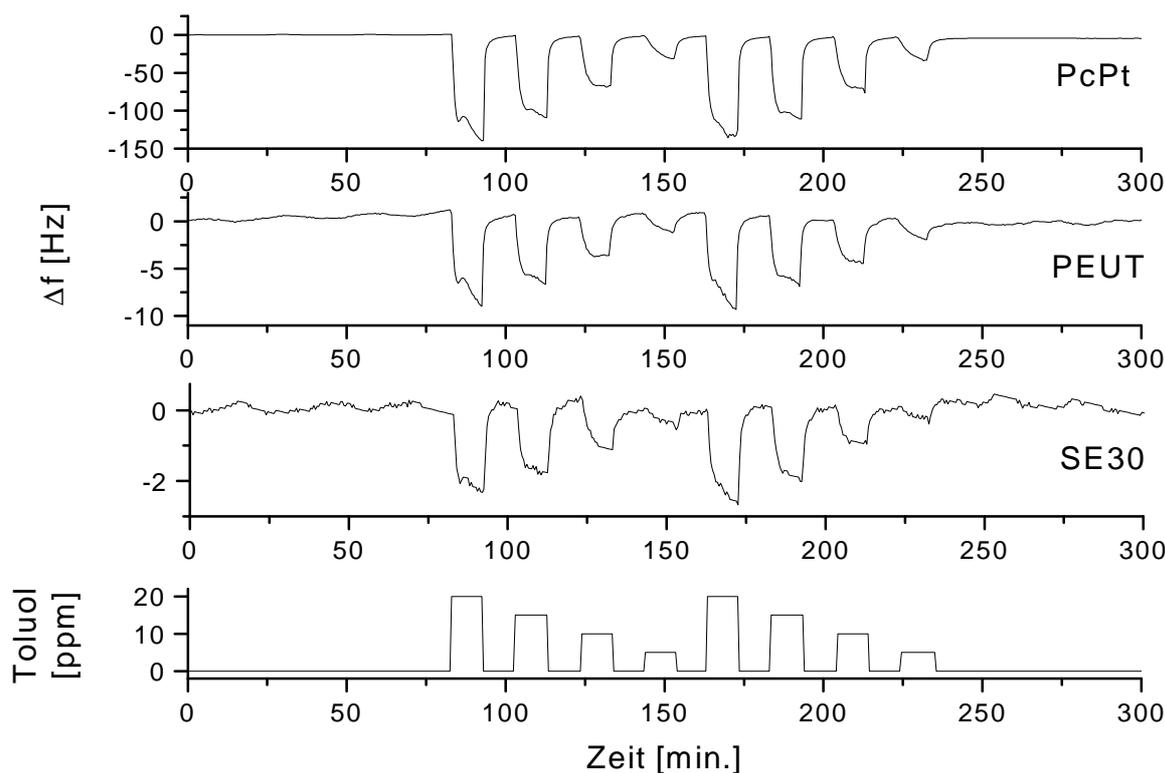


Abbildung 4.28: Sensorsignale bei Begasung mit niedrigen Toluolkonzentrationen. Vergleich zweier Polymersensoren mit einem PcPt-Sensor.

Insgesamt bleiben die Signale der Polymersensoren deutlich unter 10 Hz. Der SE30 Sensor kann die eingestellten 5 ppm Toluol nicht mehr von der reinen Luft unterscheiden, da das Signal im Rauschen verschwindet. Der PEUT Sensor kann alle Signale deutlich auflösen. Rauschen und das sinusförmige Nachregeln des Kryostaten ist bei diesem Sensor jedoch deutlich zu erkennen.

Der Sensor mit PcPt-Beschichtung hingegen zeigt etwa zehnfach höhere Signale und kann alle eingestellten Werte deutlich verfolgen. Die Kinetik der Ab- und Desorption entspricht den Polymersensoren.

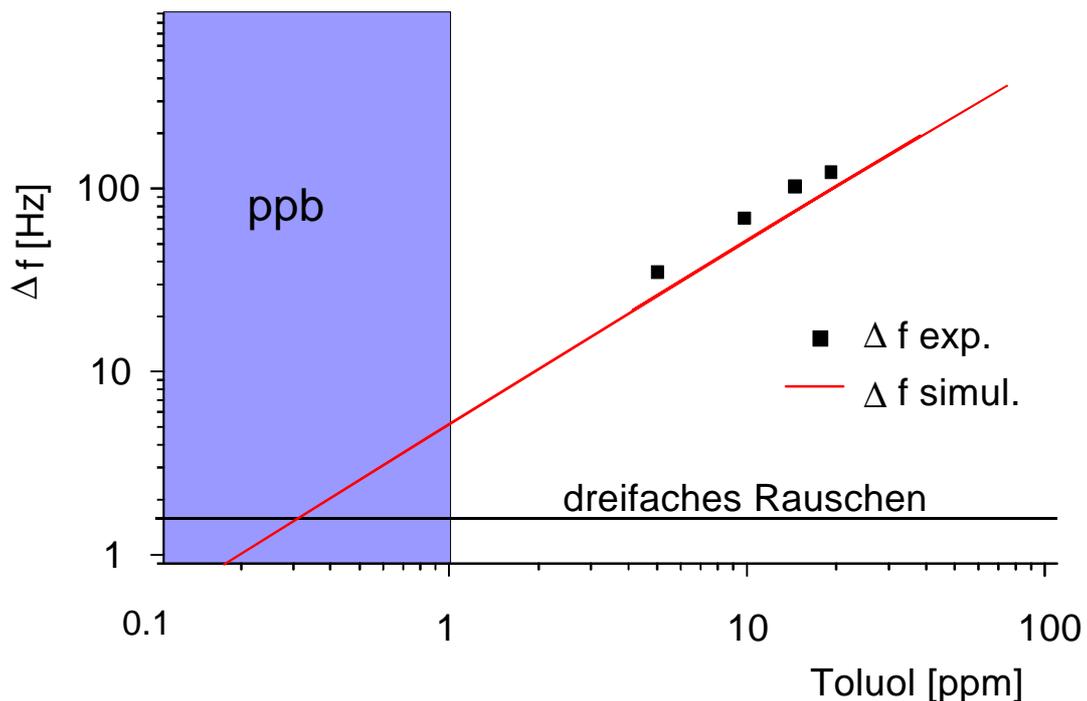


Abbildung 4.29: Sensorsignale bei geringen Konzentrationen von Toluol.

In Abbildung 4.29 sind die erhaltenen Signale gegen die eingestellte Konzentration aufgetragen.

Trägt man die experimentell ermittelten Werte unter Anwendung des experimentell ermittelten Kurvenparameter die berechneten Sensorantworten in das Diagramm ein, so zeigen sie eine sehr gute Übereinstimmung mit den .

Um eine Abschätzung der theoretisch erreichbaren Nachweisgrenze zu erhalten, wurde die Kurve anhand der Kurvenparameter weitergeführt. Die Nachweisgrenze, die als das dreifache Rauschen definiert ist, wird von dieser Kurve bei 20 ppb geschnitten.

## 4.5 Rechnergestützte Simulation der selektiven Wechselwirkung

Ziel der durchgeführten Rechnungen ist es, die experimentell Ergebnisse zur Selektivität mit rechnerischen Methoden zu beschreiben und zu verifizieren.

Die ab initio Rechnungen können aufgrund des erhöhten Rechenaufwandes nur für Modellverbindungen durchgeführt werden. Da die hier verwendete LMP2/LACVP\*-Methode jedoch als sehr zuverlässig gilt, dienen die Ergebnisse für die Modellverbindungen als Kontrolle für die semiempirischen quantenchemischen Resultate.

### 4.5.1 Ab initio Berechnungen zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergien von Modellkomplexen

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, steigt der Rechenaufwand bei ab initio Rechnungen mit zunehmender Molekülgröße enorm an. Berechnungen an den PcMs lassen sich daher nicht mit ab initio Methoden nicht durchführen. Die Ermittlung der Wechselwirkungsenergien für verschiedene Zielgase wurde daher an einfachen Metallkomplexen durchgeführt. Da die Metalle in den PcMs als zweiwertige Kationen vorliegen, wurden für die Rechnungen die freien Valenzen mit Chlorid-Ionen abgesättigt. Ein Vergleich mit hydriertem Phthalocyanin ist bei diesen Rechnungen nicht möglich. Die Auswahl der Modellsubstanzen ist in Tabelle 4.7 aufgeführt.

Tabelle 4.7: Untersuchte Metallchloride und zugehörige Nebengruppe.

VIIIb	I b	II b	
Cl-Ni-Cl	Cl-Cu-Cl	Cl-Zn-Cl	<del>Cl-H<sub>2</sub>-Cl</del>
Cl-Pd -Cl			
Cl-Pt -Cl			

Die Rechnungen zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergien zwischen  $MCl_2$  (M: Zn, Ni, Pd, Pt und Cu) wurde mit der schon erwähnten LMP2/LACVP\*-Methode durchgeführt und sind in Tabelle 4.8 zusammengestellt. Die Auswahl von verschiedenen Aminen und Aromaten als Zielgase erfolgte aufgrund des Kriteriums einer selektiven Anreicherung, das sich aus den Sensortestmessungen in Kapitel 4.2 ergeben hat.

Tabelle 4.8: *Ab initio* Berechnungen der Wechselwirkungsenergien von VOCs mit verschiedenen zweiwertigen Metallhalogeniden.

Wechselwirkungsenergie [kcal/mol]	Nickel	Palladium	Platin	Kupfer	Zink
Benzol	-11,1	-18,3	-40,4		0,0
Toluol	-8,4	-16,1	-40,4		0,0
Pyridin	-36,6	-37,1	-59,1		-9,0
n-Oktan	0,0	0,0	-1,6	0,0	0,0
Tetrachlorethylen	0,0			0,0	0,0
Ammoniak	-51,7	-51,0	-71,2		-15,3
Methylamin	-52,8	-53,1	-73,8		-3,4
Ethylamin	-51,1	-51,7	-72,6		-16,0

Bei einer Gegenüberstellung der ermittelten Werte in Abbildung 4.30 lassen sich die Zielgase anhand ihrer Funktionalität einteilen: n-Oktan zeigt praktisch keine bindende Wechselwirkung mit den untersuchten Metallhalogeniden. Die Aromaten Toluol und Benzol zeigen keine Wechselwirkung mit  $\text{ZnCl}_2$ , jedoch einen deutlichen Energiegewinn bei der Bindung an die Metallkomplexe der Nebengruppe VIIIb. Diese ausgeprägt Bindung nimmt innerhalb der Gruppe zum Platin hindeutlich zu. Die Zielgase mit Aminfunktion zeigen mit allen Komplexen eine deutliche Wechselwirkung. Die Anlagerung an die Übergangsmetallverbindungen ist dem Betrage nach fünf bis sieben mal größer als bei den Aromaten.

Innerhalb der untersuchten Analytgruppen sind nur relativ geringe Abweichungen der Energien festzustellen. So zeigt unter den Aminen nur das Methylamin eine etwas geringere Wechselwirkung mit Zinkchlorid. Ein Vergleich zwischen den Aromaten zeigt für den Nickel- und Palladiumkomplex eine um etwa 3 kcal/mol erhöhte Wechselwirkungs-Energie mit Benzol gegenüber Toluol.

Für eine qualitative Erklärung lässt sich Fähigkeit zur Ausbildung von Lewis Säure-Base-Komplexen heranziehen. n-Oktan besitzt nur bindende Elektronen, die eine geringe Lewis Basizität aufweisen, und geht deshalb keine signifikanten Bindungen zu den Komplexen ein. Die Aromaten und Amine besitzen Elektronen, die als Lewis-Basen dienen können und weisen durchgängig stärkere Wechselwirkungsenergien als n-Oktan auf.

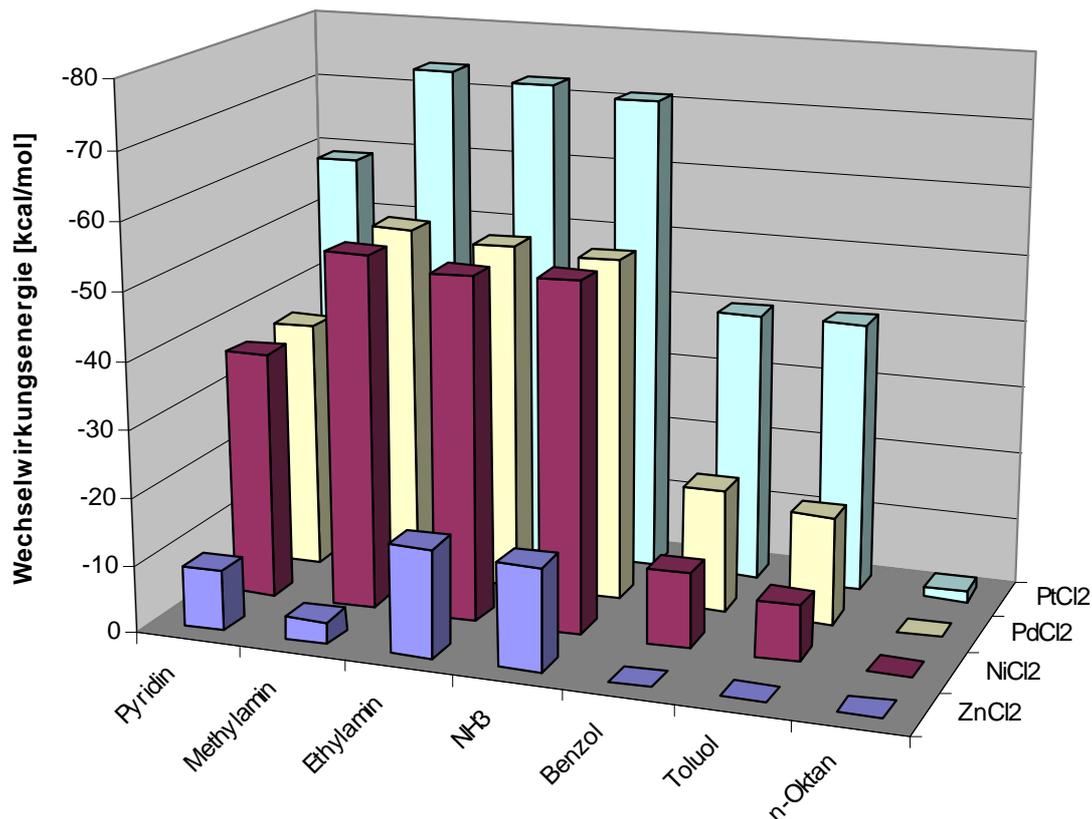


Abbildung 4.30: Wechselwirkungsenergien verschiedener Amine und Aromaten mit den Metallkomplexen  $MCl_2$  ( $M$ : Zn, Ni, Pd und Pt). Die Berechnungen erfolgten mit der LMP2/LACVP\*-Methode.

Der Grund für die stärkeren Bindungen der Übergangsmetallchloride im Unterschied zu dem Zinkchlorid liegt in der Verfügbarkeit freier d-Orbitale: Während die Orbitale bei Zink voll besetzt sind, stehen bei Ni, Pd Pt noch freie Orbitale zur Bindungsbildung zur Verfügung.

Trotzdem lässt sich für Zinkchlorid eine deutliche Bindungsenergie von etwa -15 kcal/mol zu den Aminen bzw. Ammoniak feststellen.

Allgemein lässt sich der über die Verteilungskoeffizienten in Kapitel 4.2.1 erhaltene experimentellen Trend an Hand der ab initio Rechnungen gut beschreiben. Ausnahme ist die starke Affinität der Amine mit den späten Übergangsmetallen, die von den Schwingquarzdaten (Verteilungskoeffizienten) nicht bestätigt werden kann.

## 4.5.2 Semiempirische quantenchemische Berechnungen

Mit dem Programm Titan [84] können entsprechende Berechnungen (PM3-Methode) für Moleküle mit bis zu 200 Atome durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den obigen ab initio Berechnungen ist hier ein Vergleich zum metallfreien Phthalocyanin möglich.

### 4.5.2.1 Strukturparameter

Für einen Vergleich der berechneten PcM-Strukturdaten mit experimentellen ermittelten Abständen standen EXAFS-Messungen [43] zu Verfügung. Sowohl bei den Rechnungen als auch aus dem Experiment wird eine planare Anordnung des Phthalocyanin-gerüsts erhalten.

Für die Position des Metallatoms in PcNi und PcZn ist eine Gegenüberstellung berechneter und experimentell ermittelter Abstände in Tabelle 4.9 gegeben.

Tabelle 4.9: Berechnete und experimentell ermittelte Abstände für substituierte PcMs.

M-N-Abstände	Berechnete Werte [Å]	EXAFS [Å]
Ni-(N <sub>1</sub> )	1,90	1,89 ±0,02
Zn-(N <sub>1</sub> )	2,08	1,99 ±0,02
M-Abstand zur Molekülebene		
Ni	0	0
Zn	0,35	0,28

Rechnungen wie Experiment lokalisieren das Nickelatom in der Phthalocyanin-Ebene. Das Zinkatom ragt jedoch aus der Ebene heraus. Dabei ist der aus den Rechnungen vorhergesagte Wert um etwa 0,1 Å größer als der experimentelle.

Die Strukturparameter werden von den Berechnungen qualitativ richtig vorausgesagt.

### 4.5.2.2 *in vacuo* Wechselwirkungsenergien mit VOCs

Die Berechnungen mit semiempirischen quantenchemischen Methoden haben im Vergleich zu Kraftfeldrechnungen den Vorteil, dass die erhaltenen Wechselwirkungsenergien nicht einer Kontaktflächennormierung bedürfen, da es sich um Gesamtenergien der betrachteten Systeme bzw. Moleküle handelt. Bei Kraftfeldrechnungen werden hingegen nur die attraktiven und repulsiven Kräfte über

die Kontaktflächen summiert. Großflächige Wechselwirkungen werden daher von Kraftfeldern überbewertet.

Für die Klasse der oktasubstituierten PcMs wurden unter Variation der Zentralatome mit den VOCs die Wechselwirkungsenergien der 1:1 Komplexe bestimmt. Die Bestimmung erfolgte unter Verwendung von Gleichung 4.1 *in vacuo* bei 0 K, thermische und entropische Effekte sind nicht berücksichtigt. Die berechneten Absolutbeträge lassen sich nicht direkt auf die tatsächlichen Einlagerungsenthalpien in die PcM-Stapel übertragen.

Für die Anlagerung der Aromaten Benzol, Toluol und m- Xylol wurde eine coplanere Anordnung, wie sie für eine Interkalation postuliert wird, beobachtet.

Um den Einfluss der Aromatizität auf die Interaktion besser zu verstehen, wurde ein Vergleich zwischen Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan durchgeführt. Die Anlagerung der cyclischen Aliphaten erfolgte jedoch nicht coplanar, so dass sich die Werte nicht miteinander vergleichen lassen.

Bei einer ersten Betrachtung der Werte (Tabelle 4.10) fällt auf, dass für einen beträchtlichen Teil der berechneten PcMs keine oder nur eine sehr geringe Wechselwirkung mit den Zielgasen gefunden wird. So zeigt das metallfreie Phthalocyanin nur mit n-Oktan eine nennenswerte Wechselwirkungsenergie von -9,3 kcal/mol.

PcCu zeigt mit keinem der VOCs einen Energiegewinn von über 5 kcal/mol, für Benzol, Toluol, m-Xylol und n-Oktan wird sogar eine Abstoßung (Wechselwirkungsenergie von 0,0 kcal/mol) beobachtet.

Auf der anderen Seite werden für die PcMs der Nickelgruppe durchgängig Wechselwirkungsenergien mit Beträgen größer 10 kcal/mol erhalten. Die Beträge für PcPt sind jedoch im Vergleich zu PcNi und PcPd oft dreifach so hoch und folgen keinem einheitlichen Trend bezüglich der Funktionalität der Zielgase. Hier ist aufgrund der außergewöhnlich hohen Ordnungszahl von Artefakten auszugehen. PcPt wird deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 4.10: Semiempirische quantenchemische Berechnungen (PM3-Methode) der Wechselwirkungsenergien von VOCs mit verschiedenen PcMs (R:  $-OC_5H_{11}$ ).

Wechselwirkungsenergie [kcal/mol]	PcH2 (OR) <sub>8</sub>	PcNi (OR) <sub>8</sub>	PcPd (OR) <sub>8</sub>	PcPt (OR) <sub>8</sub>	PcCu (OR) <sub>8</sub>	PcZn (OR) <sub>8</sub>	PcMg (OR) <sub>8</sub>
Benzol	-0,5	-15,7	-22,1	-44,3	0,0	-0,4	-10,9
Toluol	-0,2	-15,8	-22,8	-49,5	0,0	-0,8	
m-Xylol	0,0	-17,9	-23,0	-52,4	0,0	0,0	
Cyclo-Hexen	-0,5	-10,3	-20,1	-59,5	-0,3	0,0	-10,8
Cyclo-Hexan	-0,1	-12,2	-18,3	-64,4	-4,3	-0,4	-10,8
Tetrachlorethylen	-0,6	-10,4	-20,6	-45,6	-0,1	-8,4	-10,7
Tetrachlorkohlenstoff		-11,2	-23,0				10,7
n-Oktan	-9,3	-11,7	-16,3	-60,2	0,0	-0,6	-10,7
Ethylamin	-0,9	-13,0	-14,7	-44,5	-0,9	-18,3	-9,3
n-Butylamin	-0,9	-12,7	-13,1	-34,0	-0,9	-17,4	-22,3

Das PcZn nimmt eine Mittelrolle ein. Hier werden sowohl Anlagerungen mit als auch ohne Energiegewinn gefunden. So ergeben sich für die Interaktion mit Aminen Werte um -18 kcal/mol, für die untersuchten Aromaten und Aliphaten wird so gut wie kein Energiegewinn vorausgesagt.

Als Modell für die Erklärung stärkerer Interaktionen wurde das HSAB-Konzeptes (vgl. Kapitel 2.3.4) auf die Komplexe angewandt. Eine gute Übereinstimmung der HSAB-Voraussagen mit den berechneten Energien finden sich für PcMs mit sehr harten und sehr weichen Zentralatomen. Das sehr weiche PcPd geht deutlich stärkere Wechselwirkungen mit den weichen Aromaten als mit den harten Aminen ein. Das harte PcMg zeigt hingegen mit dem harten Butylamin die stärkste Wechselwirkung, die Interaktion mit den weichen Aromaten ist nur durchschnittlich.

Einschränkend auf die Anwendung des Modells wirkt sich aus, dass viele der Zentralatome sich nicht als hart oder weich klassifizieren lassen und dass im Einzelfall Abweichungen auftreten. Die Bindung von Ethylamin an PcMg ist mit -9,3 kcal/mol zum Beispiel sehr gering.

### 4.5.2.3 Vergleich mit experimentellen Verteilungskoeffizienten $K_c$

Vergleicht man die berechneten Wechselwirkungsenergien untereinander, so kann über die Variation des Metallatoms der Einfluss des Metalls abgeschätzt werden. Als experimentellen Größe für einen Vergleich bietet sich der Verteilungskoeffizient  $K_c$  an. Nach  $\ln K_c = -\frac{\Delta H_i^0}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S_i^0}{R}$  (2.20) ist der natürliche Logarithmus von  $K_c$  bei

konstanter Temperatur proportional zur Enthalpie und Entropie der Anlagerung. Da nach dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Modell der Einlagerung in die PcM-Tellerstapel die Struktur des Wirt-Gast-Komplexes für alle Verbindungen gleich ist, wird die Entropieänderung für alle untersuchten Verbindungen in grober Näherung als konstant angenommen. Unterschiede der verschiedenen Systeme bezüglich Änderungen des Verteilungskoeffizienten lassen sich somit direkt auf Änderungen der Enthalpie zurückführen.

Für die Begasung mit Toluol sind in Abbildung 4.31 die Beträge der Wechselwirkungsenergien und die Verteilungskoeffizienten graphisch dargestellt.

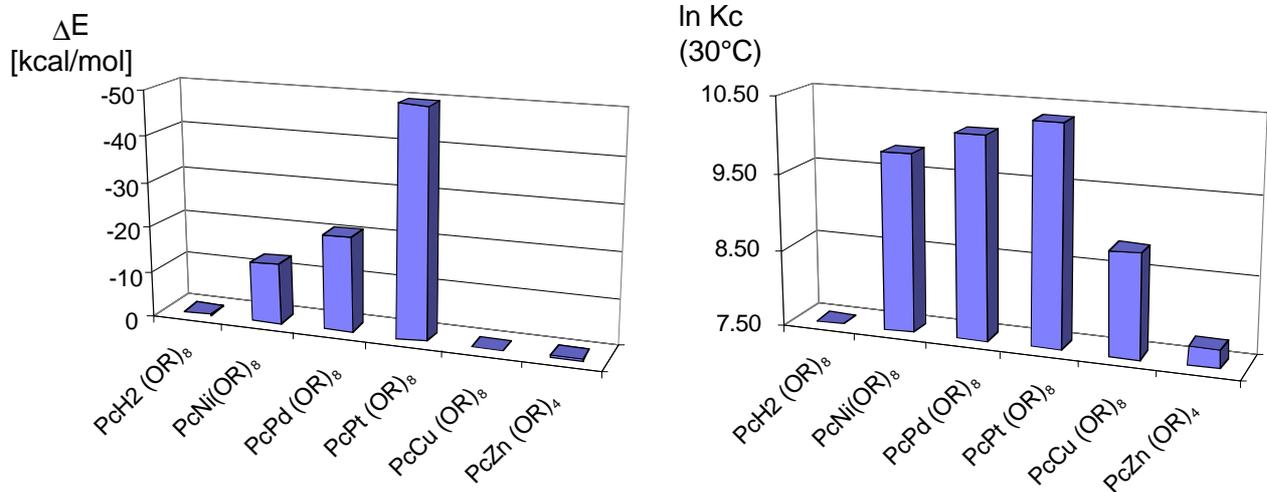


Abbildung 4.31: Vergleich berechneter Wechselwirkungsenergien mit den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Begasung mit Toluol.

Das qualitative Verhalten der Verteilung von Toluol auf die verschiedenen PcMs kann gut durch die Rechnungen wiedergegeben werden. Insbesondere bestätigen die Rechenwerte die hohe Affinität von PcNi, PcPd und PcPt zu Toluol sowie die Zunahme der Stärke der Wechselwirkung von Nickel zu Platin. Für das zinkhaltige und das

metallfreie Phthalocyanin werden nur Verteilungskoeffizienten im Größenordnungsbereich unspezifischer Polymere gefunden ( $\ln K_c < 8$ ). Die Wechselwirkung mit PcCu wird von den Rechnungen überschätzt, liegt aber noch deutlich unter der von PcNi.

Für die Begasung mit n-Butylamin lässt sich in einem Vergleich der Wechselwirkungsenergien mit den Verteilungskoeffizienten eine gute Übereinstimmung finden (Abbildung 4.32).

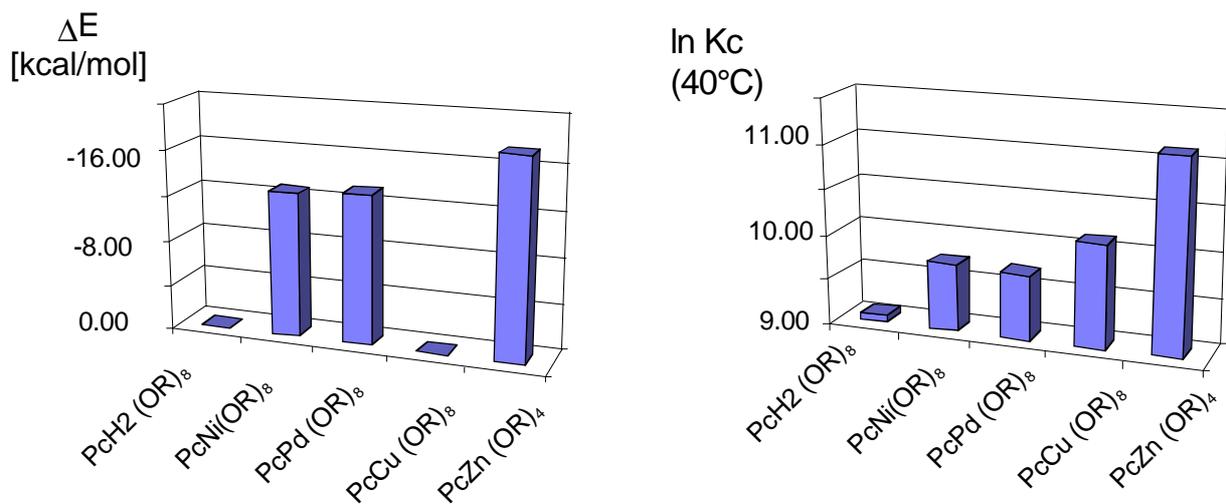


Abbildung 4.32: Vergleich der berechneten Wechselwirkungsenergien mit den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten für die Begasung mit n-Butylamin.

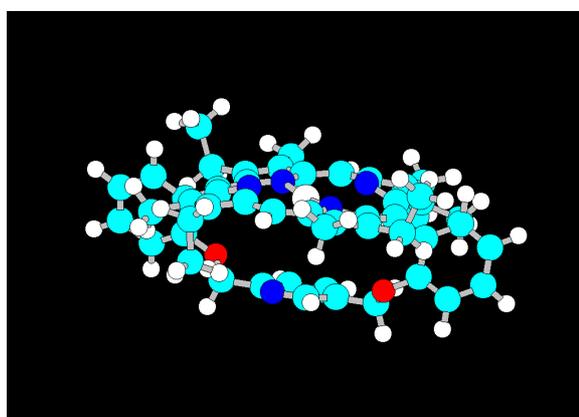
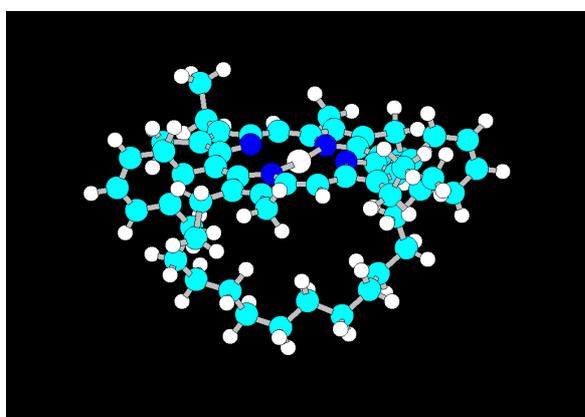
Auch für die Interaktion mit dem Amin wird die Wechselwirkungsenergie für PcCu als zu klein bewertet. Die jeweilige Unterschätzung der Interaktion mit PcCu kann in der nicht abgeschlossenen Elektronenschale (*open shell*) dieses Systems ihre Ursache haben. Diese Konstellation gilt in quantenchemischen Berechnungen als schwierig. Alle anderen Systeme besitzen hingegen geschlossenen Elektronenschalen (*closed shell* Systeme).

## 4.6 Modellbildende Messungen an Porphyrinen

### 4.6.1 Kraftfeldrechnungen

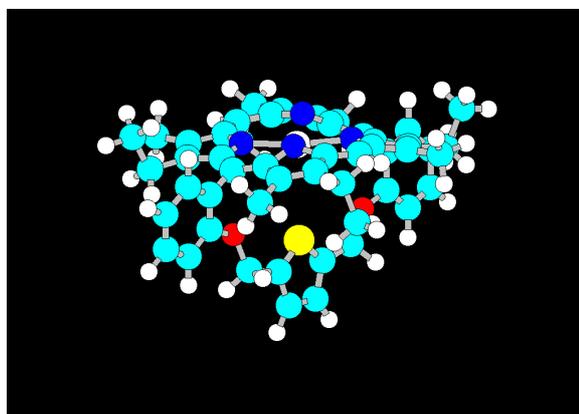
Mit Kraftfeld Berechnungen (MM+-Kraftfeld) wurde die räumliche Struktur der freien Moleküle bestimmt, um erste Aussagen zu möglichen Inklusionen machen zu können .

Anhand dieser Rechnungen zeigte sich, dass das Porphyrin mit der reinen Alkyl-Überbrückung R1 einen besonders großen Hohlraum ausbildet (vgl Abbildung 4.33).



*Abbildung 4.33: Unter Verwendung von Kraftfeldrechnungen bestimmte geometrische Strukturen freier Porphyrinmoleküle (Von links oben im Uhrzeigersinn: R1, R2, R3).*

*Den größten freien Hohlraum zeigt das Porphyrin mit Verbindungskette R1.*



Aussagen zur Wirt-Gast-Wechselwirkungen lassen sich jedoch keine treffen. Sollten sich Verbindungen mit besonders hoher Affinität zu diesen Porphyrinen finden, sind weiterführende Berechnungen für den Wirt/Gast-Komplex jederzeit möglich.

### 4.6.2 Sensormessungen

Die zur Verfügung stehenden Ansa-Porphyrine ließen sich leicht in Dichlormethan lösen und wurden als air-brush generierte Schichten auf Schwingquarze aufgebracht.

Eine Untersuchung der Sensoren mit den Analyten n-Okтан, Toluol, und Tetrachlorkohlenstoff zeigte jedoch bei den Porphyrinen Signale mit einer sehr schlechten Kinetik. Ein Signalvergleich zwischen den Porphyrin-Sensoren und einem Sensor mit Polysiloxan aus der Gaschromatographie als Referenzphase (SE52) ist in Abbildung 4.34 gegeben. Eine Abschätzung der Signalhöhen verschiedener Analyte zeigte keine Präferenz für einen bestimmten Analyten.

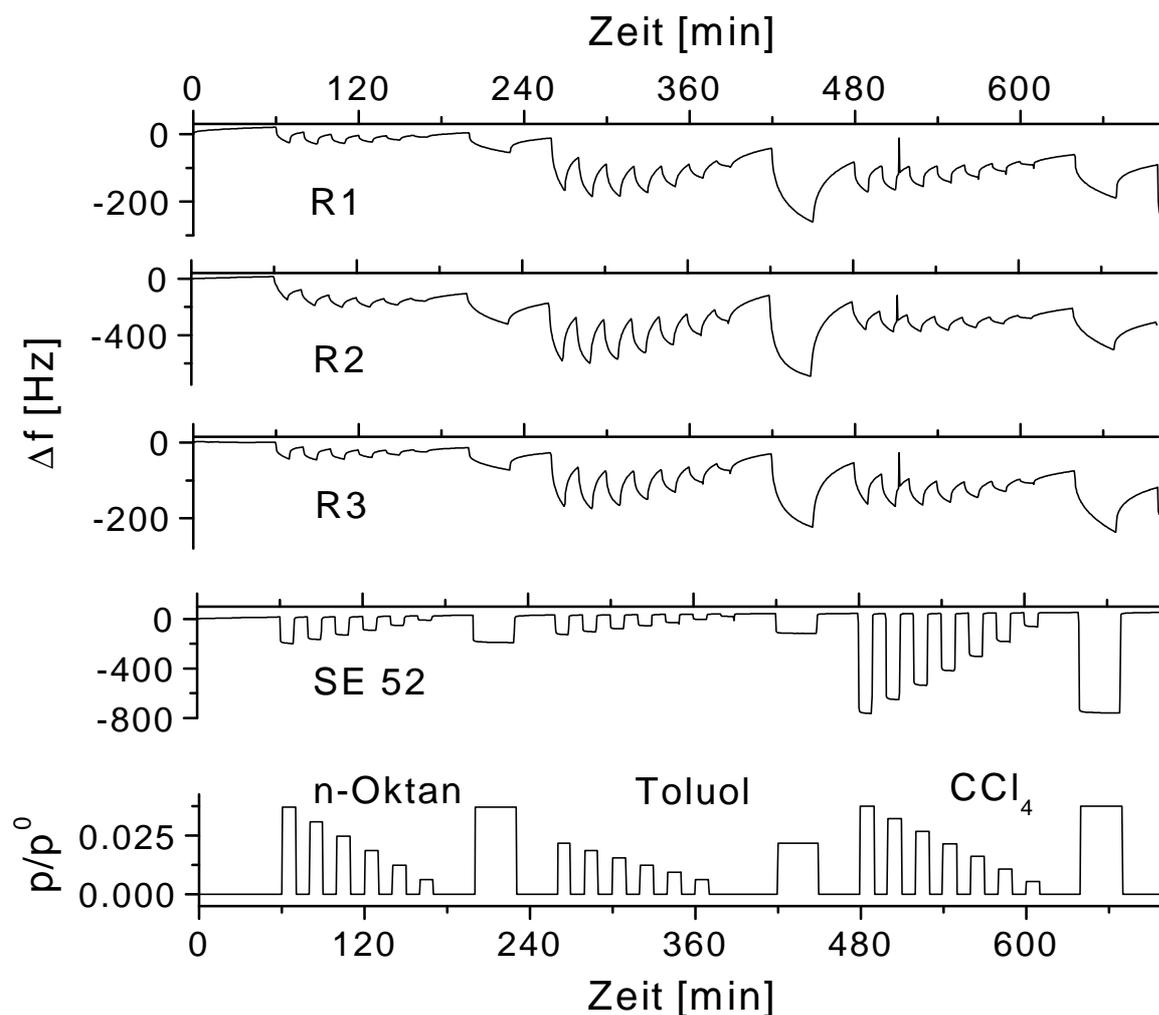


Abbildung 4.34: Signalverhalten von QCM-Sensoren mit GC-Phasen-Polymer SE52 und drei verschiedenen Porphyrin-Beschichtungen für die Analyte n-Okтан, Toluol und  $\text{CCl}_4$ .

Für die Porphyrin-Sensoren lässt sich im Vergleich zu dem SE52 Sensor eine deutlich langsamere Ab- und Desorption feststellen. Eine Einschätzung der Affinität der einzelnen Zielgase zu den Porphyrinen ist aufgrund fehlender Gleichgewichtssignale nicht möglich.

Der Grund für das schlechte Signalverhalten könnte im Vorliegen der kurzen Methyl und Ethyl Seitenketten liegen. Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 4.1 wäre dadurch eine schlechten Zugänglichkeit zu den aktiven Zentren gegeben.

Für das Porphyrin R2, die Verbindung mit den höchsten Signalen, wurde daher der Versuch unternommen, durch Lösen in einer Polymermatrix SE52 die Zugänglichkeit der Zielgase zu den Porphyrinmolekülen erhöhen. Die QCM-Untersuchungen zeigten jedoch keinen Unterschied zu reinen SE52 Sensoren. Eine REM-Aufnahme der Porphyrin/SE52-Schicht zeigt einen geschlossen Film, der jedoch körnerartige Erhöhungen aufweist die bei reinen SE52 Schichten nicht gefunden werden. Diese Körner werden als auskristallisierte Porphyrin-Kristalle interpretiert.

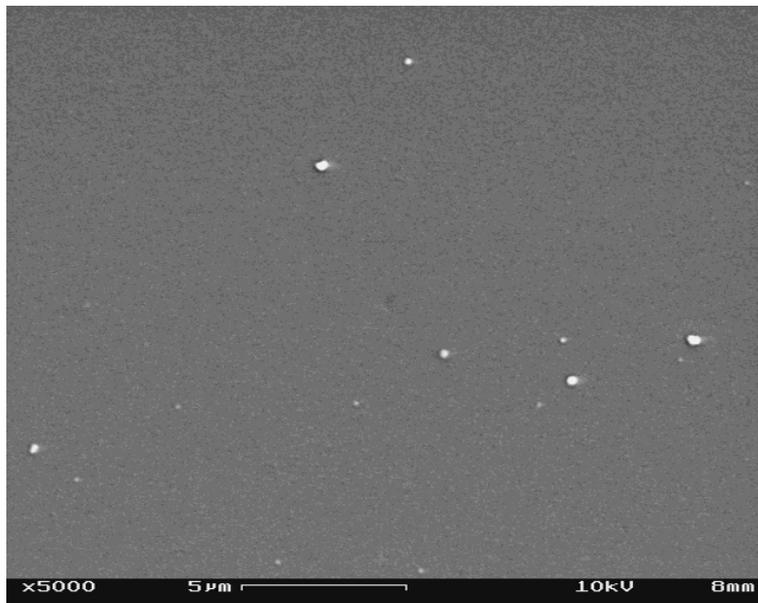


Abbildung 4.35: REM-Bild einer air-brush-Schicht aus einer Mischung von SE52 und Porphyrin (50:50). Der Film zeigt Körner von etwa 5 µm Größe, die als Porphyrin-Kristalle gedeutet werden.

Für weitere Untersuchungen zur Einlagerung von Gasen in Porphyrinen ist die Herstellung von Verbindungen mit langen Seitenketten eine vielversprechende Option.

## **5 Zusammenfassung und Ausblick**

Die Stoffklasse der Phthalocyanine hat sich für systematische Untersuchungen zur Anreicherung flüchtiger Verbindungen in sorptiven metallhaltigen Schichten als besonders geeignet erwiesen. Insbesondere ergab sich ein tieferes Verständnis für den Einfluss der verschiedenen Strukturparameter (Seitenkettenlänge, -anzahl und -position sowie Variation der Zentralatome) auf mögliche präferenzielle Sorptionen von VOCs.

### **5.1 Variation der PcM-Seitenketten**

Bei einer Variation der PcM-Seitenketten zeigte sich vor allem ein direkter Einfluss auf die Kinetik der Sorption. Die Verwendung kurzer Seitenketten mit nur drei Kohlenstoffeinheiten führt ebenso wie die Verwendung von tBu-Seitenketten zu unzureichend schneller Einlagerung in die PcM-Schichten. Werden sehr lange Seitenketten eingesetzt, so haben diese vor allem einen Einfluss auf die Polarität der Schicht. Die Sensoren bekommen einen unpolaren Charakter.

### **5.2 Untersuchung der präferenziellen Sorption**

Ein umfangreiches Auswahlverfahren zeigte insbesondere, dass durch Variation des Zentralatoms die Affinität zu verschiedenen Zielanalyten gesteuert werden konnte. Die bei allen Messreihen mitvermessenen metallfreien Phthalocyanine zeigten keine deutliche Bevorzugung zu gängigen flüchtigen Kohlewasserstoffen. Als Zentralatome kamen bei den Untersuchungen die zweiwertige Metalle der Übergangsmetalle in Frage. Dreiwertige Metalle benötigen immer einen zusätzlich gebundenen Liganden. In diesem Fall sind die Metallatome nicht mehr zugänglich und man erhält nur eine sehr geringe Anreicherung von Zielgasen.

#### **5.2.1 Präferenziellen Sorption aliphatischer Amine**

Für die Untersuchung der präferenziellen Sorption waren vor allem die Anlagerung aliphatischer Amine an die PcZn-Systeme hilfreich. Das Vorliegen einer präferenziellen Sorption war anhand der Analyse der Isothermen unter Anwendung

angepasster Sorptionsmodelle und durch TDS-Messungen deutlich zu erkennen. Neben der orientierten Anlagerung findet eine vom Betrag deutlich geringere unspezifische Anlagerung in den Bereichen der homogen verteilten Seitenketten statt.

Die aufgrund von quantitativen Schwingquarzmessungen erhaltene Voraussage eines Wirt-Gast-Komplexes mit der Stöchiometrie 1:1 konnte mittels EXAFS-Spektroskopie beeindruckend belegt werden. Für den Fall des n-Butylamins findet eine Interkalation in die Tellerstapel unter Beibehaltung der columnaren Anordnung der PcZn-Moleküle statt.

Wie einfache Größenvergleiche zeigten, können sterisch gehinderte Amine nur unter massiver Aufweitung der Stapelabstände in die Nähe der Metallatome gelangen. Die daraus gefolgerte Selektion der Zielanalyte in den Phthalocyaninschichten nach ihrer Größe konnte nur zum Teil bestätigt werden. Schwingquarzmessungen zeigten eine geringere Einlagerung der aliphatischen Amine mit steigendem sterischem Anspruch. Ein vollkommener Ausschluss für voluminösen Aminen, wie z.B. tButylamin, aus den Erkennungsplätzen findet jedoch nicht statt.

### 5.2.2 Präferenziellen Sorption von Aromaten

Für die mit Schwingquarzmessungen ermittelte präferenziellen Sorption von Aromaten in PcM-Schichten konnten keine experimentellen Strukturdaten für einen Wirt-Gast-Komplex ermittelt werden. Eine Interkalation in die PcM-Stapel ist jedoch äußerst wahrscheinlich: Während für das tellerstapelförmig angeordnete, peripher substituierte PcNi eine bevorzugte Anlagerung beobachtet wird findet bei dem isoliert vorliegenden, nicht peripher substituierten PcNi keine statt. Die mit Schwingquarzsensoren ermittelte Stöchiometrie des postulierten Wirt-Gast-Komplexes von Aromat:PcM beträgt 1:2.

Ein ebenfalls noch nicht geklärter Aspekt der bevorzugten Sorption von Aromaten ist die Notwendigkeit einer achtfachen Substitution (Kapitel 4.1.1.), die für die Einlagerung erforderlich ist. Zur Klärung diese Sachverhaltes könnte insbesondere mit weiteren Rechnungen der Einfluss mehrfacher Substitution auf die Wechselwirkungsenergie simuliert werden.

### 5.3 Voraussage von Wechselwirkungen mit computergestützten Berechnungen

Sowohl für die präferenzielle Sorption von Aromaten als auch von Aminen korrelieren die resultierenden großen Verteilungskoeffizienten der jeweiligen PcMs mit besonders starken Wechselwirkungsenergien aus den computergestützten Rechnungen.

Schwächen zeigten die Berechnungen im Falle der Metalle Platin und Kupfer. Dies kann auf die hohe Ordnungszahl des Platins, bzw. auf die offene Elektronenschale des PcCu-Systems zurückgeführt werden, die größere Unsicherheiten in die Rechnungen miteinbringen als bei den anderen verwendeten PcMs.

Für die Interaktion mit Aromaten legen die Ergebnisse der Rechnungen nahe, dass die Ursache für die präferenzielle Anlagerung eine starke Wechselwirkung mit dem zentralen Metallatom der PcMs ist. Ein Hinweis auf eine die Anlagerung dominierende  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung (*p-stacking*) konnte nicht gefunden werden.

Die Möglichkeiten computergestützter Rechnungen beschränken sich nicht allein auf die Voraussage von Wechselwirkungsenergien und damit von chemischen Affinitäten. Eine weitere Option ist z.B. die Berechnung von Orbitalenergien, die insbesondere für andere Transduktionsprinzipien, wie die Gas-FETs von Bedeutung sind. Hier ist im Rahmen eines Verbundprojektes eine Berechnung der Anlagerung von Stickoxiden an verschiedene PcMs geplant.

## 5.4 Ausblick: Integration in Sensorarrays

Als besonders interessante Metalle wurden Zn sowie die Metalle Ni, Pd und Pt eingesetzt. Für diese Metalle ließ sich eine selektive Anreicherung von eng eingegrenzten Stoffklassen erzielen, die mit herkömmlichen Polymeren nicht erreicht werden kann. Bei den zinkhaltigen Phthalocyaninen findet eine sehr starke Anreicherung von Verbindungen mit Aminfunktionen statt. Bei den Phthalocyaninen mit Ni, Pd und Pt konnte eine präferenzielle Sorption von planaren aromatischen Verbindungen nachgewiesen werden. Bei beiden Zielverbindungsklassen handelt es sich um wichtige Monitorsubstanzen in der Gasanalytik.

Anhand eines PcPt-Sensors wurden Vergleichsmessungen mit herkömmlichen polymerbeschichteten Sensoren durchgeführt, bei denen der PcPt-Sensor bei gleichem Signalverhalten eine um eine Größenordnung höhere Signale zeigte.

Die erfolgreiche Integration von Sensoren mit nicht linearen Sensorkennlinien in Sensorarrays herkömmlicher Polymere wurde kürzlich von Fietzek et al. [95] mit Hilfe von künstlichen neuronalen Netzen (ANN, *artificial neuronal networks*) gezeigt. Die Integration von PcM-Sensoren in Arrays herkömmlicher Polymersensoren ist gerade für den Nachweis geringer Konzentrationen an aromatischer Verbindungen (BTXE-Problem) eine neue und interessante Option.

## 6 Literatur

- [1] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel (eds), „Sensors, A Comprehensive Survey, Vol. 2 and 3 - Chemical and Biochemical Sensors“, Verlag Chemie VCH, Weinheim, (1991, 1992).
- [2] J. Mitrovics, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 307-315.
- [3] K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2595-2626.
- [4] J.W. Grate, *Chem. Rev.* **100** (2000) 2627-2648.
- [5] A. Hierlemann, „Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen“, Medienverlag Köhler, Tübingen (1997), ISBN-3-9805295-3-3.
- [6] R. Emele, „Messungen niedriger Gaskonzentrationen mit einem Sensorsystem“, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1998).
- [7] Abschlussbericht der DFG-Forschergruppe erhältlich über: <http://barolo.ipc.uni-tuebingen.de/projects/forschergruppe/index.html>.
- [8] W. Borchardt-Ott, „Kristallographie. Eine Einführung für Naturwissenschaftler“, Springer Verlag, 5. Aufl., Berlin (1997).
- [9] A. J. Ricco, S.J. Martin, T. E. Zipperian, *Sens. Actuators* **8** (1985) 319.
- [10] V. Ferrari, D. Marioli, A. Taroni, E. Ranucci, Proceedings of Eurosensors XIII, (1999) 489-490 ISBN 90 76699-01-1 .
- [11] J.W. Grate, S.J. Martin, R.M. White, *Anal. Chem.* **65** (1993) 940A und 987A.
- [12] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* **155** (1959) 206.
- [13] U. Pries, *Elektronik* **6** (1982) 49.
- [14] J. Rickert, A. Brecht, W. Göpel, *Anal. Chem.* **69** (1997) 1441.
- [15] M. Kaspar, „Chemische Sensorik mit neuen Beschichtungen für die Flüssigphase“, Dissertation, Universität Tübingen, (2000).
- [16] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, G. Nötzel, U. Weimar, W. Göpel, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2210-2218.

- [17] D. S. Ballantine , R.M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E.T. Zellers, G. C. Frye, H. Wohltjen, "Acoustic Wave Sensors: Theory, Design and Physico-Chemical Applications", (1997) Academic Press, San Diego.
- [18] M. Maute, S. Raible, F. E. Prins, D. P. Kern, H. Ulmer, U. Weimar, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **58** (1999) 505-511.
- [19] B.H. Kim, M. Maute, F. E. Prins, D. P. Kern, M. Croitoru, S. Raible, U. Weimar, W. Göpel, *Microelec Eng.* **53** (2000) 229-232.
- [20] A. Hierlemann, D. Lange, C. Hagleitner, N. Kerness, A. Knoll, O. Brand, H. Baltes, *Sens. Actuators B* **42** (1997) 185-194.
- [21] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, J. Seemann, G. Gauglitz, B. Chritian, B. Koppenhöfer, W. Göpel, *Anal. Chem.* **69** (1997) 3085-68.
- [22] S. Kurosawa, N. Kamo, D. Matsui, Y. Kobatake, *Anal. Chem.* **62** (1990) 353-359.
- [23] S. Doong, W. Winston Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 1351.
- [24] J. Seemann, F.-R. Rapp, A. Zell, G. Gauglitz, *Anal. Chem.* **66** (1994).
- [25] K. Bodenhöfer, „Chirale Erkennung mit Schwingquarzen“, Medien Verlag Köhler, Tübingen, ISBN-3-932694-15-5 (1997).
- [26] A. Hierlemann, K. Bodenhöfer, M. Fluck, V. Schurig, W. Göpel, *Anal. Chim. Act.* **346** (1997) 327-339.
- [27] H. O. Finklea, M. A. Philippi, E. Lompert, J. Grate, *Anal. Chem.* **70** (1998) 1268-76.
- [28] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, M. Juza, V. Schurig, W. Göpel, *Anal. Chem.* **69** (1997) 4017-4031.
- [29] F.L. Dickert, A. Haunschild, V. Kuschow, F. Reif, H. Stathopoulos, *Anal. Chem.* **68** (1996) 1058-1061.
- [30] J. A. J. Brunink, C. Di Natale, F. Bungaro, F. A. M. Davide, A. D'Amico, R. Paolesse, T. Boschi, M. Faccio, G. Ferri, *Analytica Chimica Acta* **325** (1996) 53-64.
- [31] T. Naylor, „Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Polymer Properties“, Pergamon Press, Oxford (1989) 648.

- [32] M. J. Cook, *Pure Appl. Chemistry* **71** (1999) 2145-2157.
- [33] H. R. Christen, F. Vögtle, „Grundlagen der Organischen Chemie“, Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt a. M. (1989) 800.
- [34] P. Gregory, *Journal of Porphyrine and Phthalocyanines* (1999) 468-476.
- [35] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (eds.), „Phthalocyanines – Properties and Applications“, VCH Publishers New York (1989) 341.
- [36] A. Beck, K. M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **124** (1991) 22315.
- [37] S. Baker G.G. Roberts, M.C. Petty, *Proc Inst. Elect. Eng. Part 1* 130 (1983) 160.
- [38] R. Zhou, F. Josse, W. Göpel, Z.Z. Öztürk, Ö. Bekaroglu, *Applied Organometallic Chemistry* **10** (1996) 557-577.
- [39] B.M. Hassan, H. Li, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **10** (2000) 39-45.
- [40] M. Helliwell, A. Deacon, K.J. Moon, A.K. Powell, A. J. Cook, *Acta Cryst.* **B53** (1997) 231-240.
- [41] J. Simon, P. Bassoul in [35] Vol. 2 Chapter 6.
- [42] C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **57** (1999) 88-98.
- [43] B. Görlach, „Neue Phthalocyanine und ihre Anwendung als Interphasen“ Dissertation, Universität Tübingen (2000).
- [44] W. Göpel and K.D. Schierbaum, "Molecular Recognition for Chemical Sensing: General Survey and the Specific Role of  $\pi$ -Conjugated Systems", in H. Nalwa (Ed.), "Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4: Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications", Wiley, Chichester (UK) (1997), ISBN 0471 968 137, 621-659.
- [45] C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Comm.* (1996) 2385-2392.
- [46] B. Schollhorn, J.P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson, J.P. Blanc, *Thin Solid Films* **326** (1998) 245-250.
- [47] A. Battenberg, V. F. Breidt, H. Vahrenkamp, *Sens. Actuators B* **30** (1996) 29-34.

- [48] Z. Z. Öztürk, R. Zhou, U. Weimar, V. Ahsen, Ö. Bekaroglu, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **26-27**, (1995) 208-212.
- [49] K. D. Schierbaum, R. Zhou, S. Knecht, R. Dieing, M. Hanack, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **24-25** (1995) 69-71.
- [50] R. Zhou, L. Tang, K. E. Geckeler, *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 2409-2421.
- [51] S. Kurosawa, N Kamo, D Matsui, Y. Kobatake, *Anal. Chem.* **62** (1990) 353-359.
- [52] C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, W. Göpel, *Sens. Actuators. B* **65** (2000) 85-87.
- [53] A. D'Amico, C. Di Natale, A. Macagnano, F. A. M. Davide, A. Mantini, R. Paolesse, T. Boschi, *Biosensors and Bioelectronics* **13** (1998) 711-721.
- [54] C. Di Natale, A. Macagnano, R. Paolesse, E. Tarizzo, A. Mantini, A. D'Amico, *Sens. Actuators B* **65** (2000) 216-219.
- [55] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, V.I. Triotsky, T. S. Berzina, A. D'Amico, *Analytica Chimica Acta* **384** (1999) 249-259.
- [56] R.G. Pearson, „Chemical Hardness”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Deutschland (1997).
- [57] U. Burkert und N.L. Allinger, „Review of molecular mechanics methods: Molecular Mechanics”, ACS monograph 177, American Chemical Society, Washington, D. C. (1982).
- [58] F. Jensen, “Introduction to Computational Chemistry”, Wiley & Sons, Chichester, England (1999).
- [59] T. Clark, “A Handbook of Computational Chemistry”, Wiley, New York (1989).
- [60] J. J. P. Stewart, *J. Computer Aided Molecular Design* **4** (1990) 1.
- [61] C. Chamber, G.D. Hawkins, C.J. Cramer and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **100** (1996) 16385.
- [62] s. z.B.: (a) D. Feller, E.R. Davidson, "Basis Sets for *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions", in K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd

- (Eds.), "Reviews in Computational Chemistry", VCH, New York, Vol. 1 (1990), S. 1; (b) U. Dinur, A.T. Hagler, "New Approaches to Empirical Force Fields", in K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), "Reviews in Computational Chemistry", VCH, New York, Vol. 2 (1991), S. 99; S. Scheiner, "Calculating the Properties of Hydrogen Bonds by ab initio Methods", in K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), "Reviews in Computational Chemistry", VCH, New York, Vol. 2 (1991), S. 165; (d) K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), "Reviews in Computational Chemistry", VCH, New York, Vol. 3 (1992), Vol. 7 (1996); (e) G. Wipf, *J. Coord. Chem.*, **27** (1992) 7; (f) K.B. Lipkowitz, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1829.
- [63] (a) J.K. Labanowski, J.W. Andzelm (Eds.), "Density Functional Methods in Chemistry", Springer, New York, (1991); (b) J.M. Seminario, P. Politzer (Eds.), "Modern Density Functional Theory. A Tool for Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1995).
- [64] M. Lozynski, D. Rusinska-Roszak, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 2899.
- [65] (a) K.D. Schierbaum, A. Gerlach, W. Göpel, W.M. Müller, F. Vögtle, A. Dominik, H.J. Roth, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **349** (1994) 372; (b) A. Dominik, H.J. Roth, K.D. Schierbaum, W. Göpel, *Supramolecular Sci.* **1** (1994) 11.
- [66] C.R. Landis, D.M. Root, T. Cleveland, "Molecular Mechanics Force Fields for Modeling Inorganic and Organometallic Compounds", in K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), "Reviews in Computational Chemistry", VCH, New York, Vol. 6 (1995).
- [67] J.A. Riddeck, W.B. Bunger, „Organic Solvents", 4th Edition, Wiley&Sons, New York (1986).
- [68] K. Bodenhöfer, A. Hierlemann, R. Schlunk, W. Göpel, *Sens. Actuators B* **45** (1997) 259-264.
- [69] S. Vaihinger, Handbuch für Poseidon, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Tübingen (1991).

- [70] M. Wandel, Diplomarbeit , Universität Tübingen, (1999).
- [71] S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Pliess, M. Hanack, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **4** (2000) 11-18.
- [72] S.A. Mikhalenko, S.V. Barakanova, O.L. Lebedev, E.A.Luk'yanets, *J. Gen. Chem. USSR* **41** (1971) 2770.
- [73] J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1065
- [74] P. Haisch, M. Hanack, *Synthesis* **19** (1995) 1251.
- [75] M. Hanack, A. Gül, A. Hirsch, B.K. Mandal, L.R. Subramanian, E. Witke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **187** (1990) 365.
- [76] T. Sauer, G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162b** (1988) 97.
- [77] Doktorarbeit M. Hees, Universität Tübingen (1997).
- [78] B. Görlach, M. Dachtler, T. Glaser, K. Albert, M. Hanack, "Synthesis and Separation of structural isomers of 2(3)-tetrasubstituted phthalocyanines", *Eur. J. Chem.* eingereicht.
- [79] M.J. Cook, A.J. Dunn, S.D. Howe, A.J.Thomson, K.J. Harrison, *J. Chem. Perkin.Trans. I* (1988), 2453.
- [80] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **46** (1992) 690.
- [81] M. Newville, P. Livins, Y. Yakobi, J. J. Rehr, E.A. Stern, *Phys. Rev. B* **47** (1997) 14126.
- [82] S. J. Gurman, N. Binsted, I. Ross, *J. Phys. C* **19** (1986) 1845.
- [83] Programm Jaguar 3.5, Schrödinger, Inc., Portland, OR, 1998.
- [84] Programm Titan 1.0.1, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 1999.
- [85] Programm HyperChem 4.5, Hypercube, Inc., 1997.
- [86] M. Helliwell, A. Deacon, K. J. Moon, A. K. Powell, M. J. Cook, *Acta Cryst* **B53** (1997) 231-240.
- [87] M. J. Cook, J. McMurdo, A. K. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1993) 9003-904.

- 
- [88] C. S. Giam, J. Itoh, J. E. Leonard, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **16** (1984) 285-293.
- [89] N.A. Rakow, K. S. Suslick, *Nature* **406** (2000) 710-713.
- [90] P. Schütz, „Charakterisierung von Zink-Phthalocyaninen als sensitive Schichten für Butylamin in der Gasphase“, Diplomarbeit, Universität Tübingen (2000).
- [91] L. H. Vogt Jr., A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1725.
- [92] J. S. Miller, C. Vazquez, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. Epstein, *J. Adv. Mater.* **6** (1994) 217.
- [93] D. Wöhrle, G. Mayer, *Kontakte* **3** (1985) 38.
- [94] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhöfer, W. Göpel, *Anal. Chem.* **71** (1999) 3022-3035.
- [95] C. Fietzek, T. Hermle, W. Rosenstiel, V. Schurig “Recognition of chiral flavoring agents using  $\beta$ -cyclodextrin-coated quartz-crystal-microbalances”, *Fresenius' J. Anal. Chem.* im Druck.



---

## Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht

### als reguläre Publikationen

C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, W. Göpel, "Soluble phthalocyanines as coatings for quartz-microbalances: specific and unspecific sorption of volatile organic compounds", *Sens. Actuators B*, **57** (1999) 88-98.

C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, W. Göpel, "Soluble phthalocyanines as suitable coatings for highly sensitive gas phase VOC-detection", *Sens. Actuators B*, **65** (2000) 85-97.

B. Görlach, C. Fietzek, M. Seiler, U. Weimar, H. Bertagnolli, M. Hanack, „Intercalation of aliphatic amines into stacks of phthalocyanins“, in Vorbereitung.

### als Posterbeiträge

C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, W. Göpel, „Soluble phthalocyanines as suitable coatings for highly sensitive gas phase VOC-detection“ *Proceedings of IMCS* (1998), Peking.

### als Vorträge

C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, W. Göpel, „Soluble phthalocyanines as coatings for quartz-microbalances: specific and unspecific sorption of volatile organic compounds“ *Proceedings of Eurosensors XII* (1998), Southampton.

P. Schütz, C. Fietzek, B. Görlach, M. Hanack, U. Weimar, "Amine monitoring by selective interaction of soluble phthalocyanines", *Proceedings of Eurosensors XIV*, ISBN 87-89935-51-9 (2000) 229-230.

---

## Weitere Publikationen (nicht relevant für diese Arbeit):

### Reguläre Publikationen

H.J.W. van den Haak, M. Schops, H.J.P. Adler, C. Fietzek, J. Montagut, „A study on the adhesion of anchoring groups to pigment surfaces”, *Macromolecular-Symposia* **126** (1998) 253-265.

C. Fietzek, T. Hermle, W. Rosenstiel, V. Schurig, „Recognition of chiral flavoring agents using  $\beta$ -cyclodextrin-coated quartz-crystal-microbalances” *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, im Druck.

B. Kieser, C. Fietzek, G. Belge, R. Schmidt, V. Schurig, U. Weimar, G. Gauglitz, „Simultaneous measurements using BAW-, SAW-, SPR- and RIfS-sensors for the chiral recognition of halogenated ethers”, in Vorbereitung.

R. Schlunk, C. Fietzek, T. Hermle, W. Rosenstiel, B. Koppenhöfer, „Quantifying quaternary mixtures of chiral gases using chiral sensor arrays“ in Vorbereitung.

### Tagungsbeiträge

C. Fietzek, T. Hermle, S. Reich, J. Pfeiffer, M. Roeder, H. Czesla, U. Weimar, W. Rosenstiel, V. Schurig, W. Göpel, „Recognition of chiral flavoring agents using  $\beta$ -cyclodextrine-coated quartz-crystal-microbalances (QCMs)”, Proceedings of ISOEN99, ISBN 3-00-004819-7 (1999) 164-165.

C. Fietzek, I. Biswas, M. Zimmer, I. Eisele, U. Weimar, „Work Function Changes of Functionalised Self Assembled Monolayers (SAMs) on Exposure to Volatile Organics” eingereicht zur *Transducers 2001*, München.

M. Fleischer, E. Simon, H. Ulmer, C. Fietzek, M. Harbeck, M. Wandel, U. Weimar, „Detection of Volatile Compounds Correlated to Human Diseases through Breath Analysis with Chemical Sensors“ eingereicht zur *Transducers 2001*, München.

---

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel†, G. Häfelinger, H. P. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, W. Koch, B. Koppenhöfer, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, U. Nagel, P. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, F. Pommer, A. Rieker, V. Schurig, E. Schweda, F. F. Seelig, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, M. Wolff, K.-P. Zeller, C. Ziegler

---

---

## Danksagung

Herzlich bedanken möchte mich bei:

Prof. Dr. h. c. mult. Wolfgang Göpel † für die Bereitstellung des interessanten Themas, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die Ermöglichung zur Teilnahme an internationalen Konferenzen sowie die ständige Vorbildfunktion in punkto Spaß und Fleiß.

Prof. Christiane Ziegler und Dr. Udo Weimar für die effektive, freundliche und sehr gute Betreuung, insbesondere nach dem unerwarteten Tod von Herrn Prof. Dr. h.c. mult. Göpel.

Priv. Doz. Dr. H.-G. Mack für die sehr gute Betreuung, die Hilfe bei den theoretischen Molekülberechnungen, das immer offene Ohr und die angenehme freundschaftliche Atmosphäre.

Prof. Dr. h.c. Michael Hanack, Dr. Bernd Görlach und Dr. Michael Hees für die Bereitstellung der Phthalocyanine und die gute Zusammenarbeit.

Prof. Breitmaier für die Bereitstellung der Ansaporphyrine.

Dipl.-Chem. Peter Schütz für das unerschrockene gemeinsame Messen und die Durchführung der Thermodesorptionsspektrometrie Messungen.

Prof. Bertagnolli und Michael Seiler für die Durchführung der EXAFS Messungen und die gute Zusammenarbeit.

Elke Nadler für die Durchführung der REM Messungen.

Der Werkstatt unter Leitung von Herrn Schaupp für die Anfertigung der mechanischen Teile.

Den Computerfachmännern Michael Kuch, Michael Wandel, Mika Harbeck und Wolf Schmid für die hervorragende Arbeit in allen Computerdingen.

Allen Mitarbeitern der AG Weimar, besonders bei meinem Zimmerkollegen Michael Frank, für die klasse Atmosphäre und den tollen Teamgeist, der dazu beitrug, dass ich jeden morgen gerne zur Uni gekommen bin.

Meiner Familie und Christina Veiel für die starke Unterstützung.

---

---

## Lebenslauf

Name Christopher Heinrich Paul Fietzek

Geburtstag/ort 02.10.1969 in Ruit auf den Fildern

### Schulbildung

1976 - 1980 Grundschule Wolfschlugen

1980 - 1989 Hölderlin Gymnasium Nürtingen

1989 Abitur

### Zivildienst

09.1989 - 03.1991 Dr. Vöhringer-Heim, Nürtingen-Oberensingen  
(diakonisches Alten- und Altenpflegeheim)

### Studium

3/1991 Immatrikulation an der Universität Tübingen für Chemie im Fach  
Chemie (Diplom)

08/1993 Diplomvorprüfungen

06/1997 Diplomhauptprüfungen

07/1997 – 12/1997 Diplomarbeit am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie unter der Anleitung von Prof. Dr. h.c. mult. W. Göpel † mit dem Titel „*Substituierte Phthalocyanine als Schwingquarzbeschichtungen: Spezifische und unspezifische Sorption flüchtiger Kohlenwasserstoffe*“.

01/1998 – 04/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.

DFG-Graduiertenkolleg „*Quantitative Analyse und Charakterisierung pharmazeutisch und biochemisch relevanter Substanzen*“.

Anfertigung der Dissertation „*Präferenzielle Einlagerung flüchtiger organischer Verbindungen in polykristalline Phthalocyanin-Schichten: Mechanismus und Anwendung als chemischer Sensor*“

unter der Anleitung von Prof. Dr. h.c. mult. W. Göpel † und Prof. C. Ziegler.