Zeitschrift: Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles = Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg

Herausgeber: Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

Band: 94 (2005)

Artikel: Empfindliche Moleküle : effiziente Sensoren

Autor: Albrecht, Martin

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-308859

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Empfindliche Moleküle — Effiziente Sensoren

MARTIN ALBRECHT
Departement für Chemie, Universität Fribourg, 1700 Fribourg
Ch. du musée 9, CH–1700 Fribourg
E-mail: martin.albrecht@unifr.ch

Natürliche Sensoren

Der selektive und spezifische Erkennung einer Substanz bildet ein fundamentales Prinzip zur Erzeugung einer Reaktion. Nebst der zu detektierenden Substanz interessiert den Chemiker insbesondere der Rezeptor und die Art, mit der das Substrat mit diesem in Wechselwirkung tritt. Die Natur bietet verschiedene makroskopische und mikroskopische, meist äusserst raffinierte Systeme zur Erkennung von bestimmten Substanzen. So sind zum Beispiel Kanarienvögel in Mienenwerken als zuverlässige Biosensoren für Sauerstoff (O_2) verwendet worden, da deren kritische O_2-Konzentration deutlich höher liegt als diejenige des Menschen. Ganz offensichtlich haben diese Sauerstoffdetektoren den Nachteil, dass sie irreversibel funktionieren und nicht mehrfach verwendet werden können. Natürliche Sensoren bestechen oft durch ihre ausgesprochene Spezifität, sind leider jedoch an Komplexität kaum zu übertreffen und deshalb nur partiell imitierbar. Ein eindrückliches Beispiel eines solchen hoch spezialisierten und ausgeprägt effizienten natürlichen Sensorsystems stellt die Nase dar. Die Wahrnehmung von Gerüchen geschieht über eine Vielzahl von verketteten Wechselwirkungen: flüchtige Substanzen oder Substanzgemische werden zuerst auf molekularer Ebene gebunden und erkannt, worauf dieser Vorgang in einen Ionengradienten und damit in ein elektrisches Potential umgewandelt wird. Dieser elektronischen Reiz wird dann ins Gehirn geleitet wo er als bewusste Wahrnehmung erfasst und ausgewertet wird. Dank moderner Analysemethoden konnten in den letzten Jahren immer mehr Details der Funktionsweise des olfaktorischen Systems entschlüsselt werden, was unter anderem mit der Verleihung des Nobelpreises 2004 für Physiologie oder Medizin anerkannt wurde.[1]

Die molekulare Erkennung von Duftstoffen durch Rezeptorzellen in der Nasenhöhle ist ein besonders interessanter Prozess. Obwohl viele Facetten dieses Vorgangs auf molekularer Ebene auch heute noch unbekannt sind— zum Beispiel die Art der molekularen Wechselwirkungen, die Spezifität der

einzelnen Sensorzellen, allfällige allosterische Effekte—liegen einige bemerkenswerte Erkenntnisse vor. So scheint die molekulare Erkennung äusserst effizient zu sein, Gerüche werden augenblicklich und ungesteuert wahrgenommen und gespeichert.[1] Zudem erlauben die ca. 1000 verschiedenen Geruchszellen die Erkennung von bis zu 10 000 unterschiedlichen Duftnoten. Diese Unterdefinition zeigt deutlich, dass die meisten Duftnoten, die wir erkennen, aus Kombinationen von einzelnen Duftstoffen bestehen.

In verschiedener Hinsicht weicht die Nase allerdings von einem idealen Sensor ab: So können Gerüche nur qualitativ wahrgenommen werden, dagegen ist eine Quantifizierung nicht möglich, da die Intensität eines Geruchs intrinsisch vom Duftstoff und nicht zwingend von der Konzentration der geruchsaktiven Moleküle abhängt. Zudem gewöhnt sich die Nase relativ schnell an die Präsenz von Duftstoffen (Adaption), da ein bestimmter Geruch nach einer gewissen Angewöhnungszeit nicht mehr bewusst wahrgenommen wird. Unser Riechsystem erkennt demnach *Konzentrationsveränderungen* und nicht die Geruchsintensität im eigentlichen Sinne.

Es sind dies die Bereiche, in denen synthetische Sensoren als wertvolle Ergänzung zu natürlichen Sensoren eine Anwendung finden können. Die Entwicklung des molekularen Rezeptors als Kernstück des Sensors stellt dabei die grösste Herausforderung dar. Der molekulare Rezeptor sollte robust sein und, wie in **Abb. 1** schematisch dargestellt, möglichst selektiv eine bestimmte Substanz binden. Idealerweise ist diese Bindung zwischen Rezeptor und Substrat stark genug, um ein Signal zu erzeugen, und gleichzeitig so schwach, dass sie schnell und ohne Veränderungen weder am Rezeptor noch an der Substanz wieder aufgebrochen werden kann. Vollständige Reversibilität der Detektion ermöglicht eine Regeneration des Rezeptors und damit mehrmalige Anwendung des Sensors. Das Signal, das durch die Bindung des Substrates an den Rezeptor erzeugt wird, sollte zudem eindeutig messbar sein, damit es erfasst und wahrgenommen werden kann.

---

[1] Zwei Konsequenzen dieser ungesteuerten Wahrnehmung sollen an dieser Stelle hervorgehoben werden: Zum einen werden Erinnerungen, die oft unbewusst an einen bestimmten Geruch gekoppelt sind (zB das Wohnzimmer der Grosseltern) mit dem selben Geruch wieder abgerufen. Zum andern können wir uns vor einem Duft nicht verschliessen, was für die Werbebranche interessante, für militärische Aktionen jedoch fatale Auswirkungen hat.

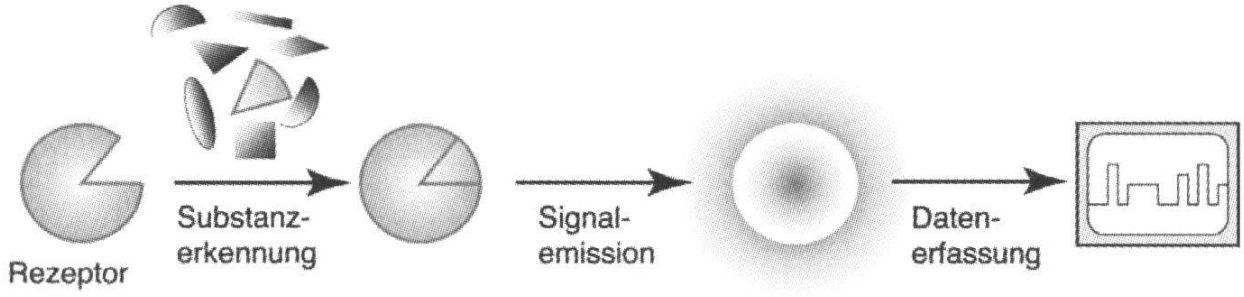

Abb. 1: Schematische Darstellung eines Sensors.

Übergangsmetalle als Rezeptoren für kleine Moleküle

Unser Ansatz zur Entwicklung von künstlichen Sensoren beruht auf der Verwendung von Übergangsmetallen, die dank ihren einzigartigen elektronischen Eigenschaften als *selektive* Rezeptoren Verwendung finden können. Diese elektronischen Eigenschaften können insbesondere angepasst werden, indem das Übergangsmetall in eine definierte und stabile organische Umgebung (Ligand) platziert wird. Die von uns bevorzugte organische Umgebung besteht aus einem dreizähnigen, so genannten Pinzetten Liganden, der mit drei verschiedenen Atomen an das Metall binden kann (siehe **1** in **Abb. 2**).[2] Diese Dreipunktbindung reduziert die Wahrscheinlichkeit, dass das Metall dissoziert und erhöht die Stabilität der Verbindung markant. Im Hinblick auf die angestrebte Anwendung ist dies von besonderer Wichtigkeit, da das Metall als eigentlicher Rezeptor die aktive Stelle des Sensors bildet und dessen Verlust automatisch die Funktion des Sensors zerstört. Nebst der erhöhten Robustheit, die diese Mehrzähnigkeit impliziert, erlauben Pinzetten-Liganden auch, die elektronischen Eigenschaften des Metalls über verschiedene kleinere Veränderungen am Liganden zu regulieren. Beispielsweise bewirkt die Substitution der Methylgruppen am Stickstoff durch sterisch anspruchsvollere Gruppen, dass das Metall abgeschirmter und damit weniger zugänglich ist. Damit kann die Affinität des Metalls für ein gewünschtes Substrat fein abgestimmt werden, was einen logischen, synthetisch jedoch nicht immer trivialen Weg zur Optimierung des Sensors vermittelt.

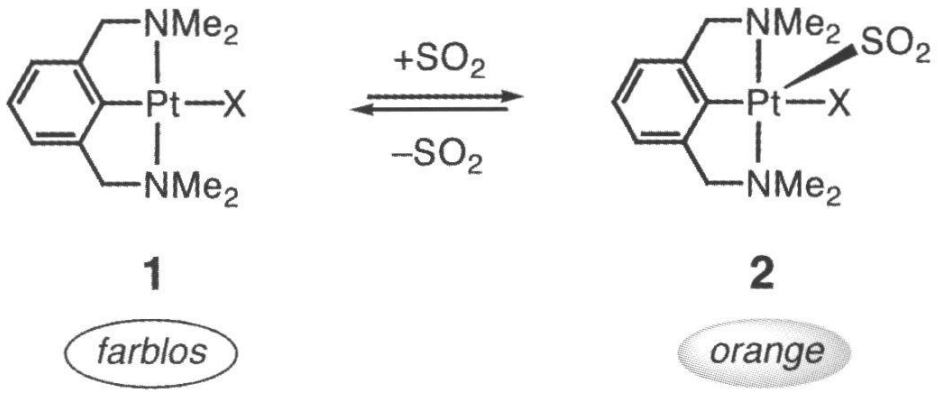

Abb. 2: Farblose Platin-Komplexe wie **1** bestehend aus Platin (Pt), einem dreizähnigen Pinzettenliganden und einem Halid (X) reagieren reversibel mit Schwefeldioxid (SO_2) unter Bildung des orangen Adduktes **2**. Diese Komplexe besitzen eine bemerkenswert stabile Metall-Kohlenstoff-Bindung

Grundlegend für unsere Arbeiten war die Beobachtung, dass sich der ursprünglich farblose Platin-Pinzetten-Komplex **1** in Anwesenheit von Schwefeldioxid (SO_2) orange verfärbt (Abb. 2).[3] Mittels spektroskopischer Analysen und Röntgenstrukturanalysen kann nachgewiesen werden, dass sich dabei das Addukt **2** bildet, in dem ein Molekül SO_2 am Platinzentrum gebunden ist. In Schwefeldioxid-armer Umgebung verflüchtigt sich die Farbe wieder und die Ausgangsverbindung **1** wird quantitativ wieder zurückgewonnen. Bemerkenswerterweise bilden sich keine ähnlichen Addukte mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen wie Sulfiden oder Sulfoxiden, ebenso wenig wie mit isolobalen gasförmigen Molekülen wie zum Beispiel Stickstoffoxid (NO). Das Gleichgewicht zwischen den beiden Komplexen **1** und **2** kann unter anderem mittels UV-vis Spektroskopie untersucht werden, da die orange Farbe von einer Absorption von sichtbarem Licht im Bereich von 420 nm (Absorptionsmaximum λ_{max} von **2**) herrührt.[4] Titration einer Lösung des Platinkomplexes **1** mit einer Standardlösung von Schwefeldioxid erzeugt eine Absorptionsintensität bei 420 nm, die proportional zur zugeführten Menge SO_2 ist. Dadurch lässt sich die Schwefeldioxidkonzentration eindeutig und direkt mit spektroskopisch einfachen Methoden quantifizieren. Wiederholte Zufuhr von alternierend SO_2 und Luft zeigt, dass die Bindung von Schwefeldioxid an **1** und die Bildung von **2** sowohl makroskopisch (visuelle Farbänderung) als auch mikroskopisch (Röntgenmessungen und Absorptionsspektroskopie) vollständig reversibel ist (**Abb. 3**). Aus der bei 420 nm gemessenen Absorptionskurve wird ersichtlich, dass das Maximum bei jedem Zyklus den selben Wert erreicht, was darauf hinweist, dass die Konzentration der Addukte **2** immer gleich hoch bleibt.

Zudem sinkt die Absorption auch nach mehreren Zyklen wieder auf den Anfangswert und liefert damit ein deutliches Anzeichen für die vollständige Regeneration des Platinkomplexes **1**.

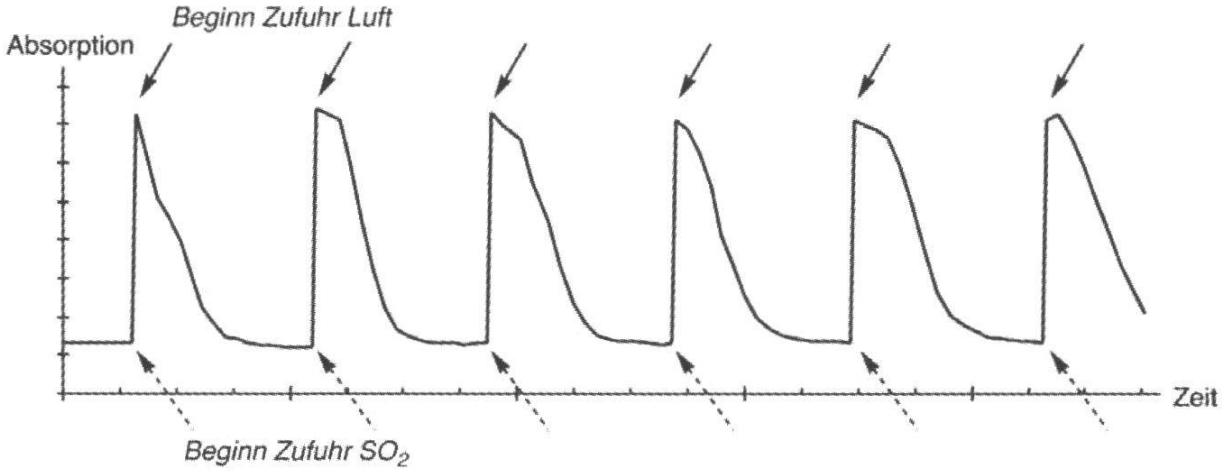

Abb. 3: Messung der Absorption bei λ_{max} = 420 nm in Funktion der Schwefeldioxid-Konzentration der Umgebung. Auch nach mehreren Messzyklen bleibt sowohl das Maximum als auch das Minimum unverändert, was auf die vollständige Reversibilität der Rezeptor-Substrat-Wechselwirkung hindeutet.

Einige wichtige und für die Entwicklung eines chemischen Sensors unabdingbare Schlüsselvoraussetzungen werden damit von diesen Platin-Pinzetten-Komplexen als SO_2-Rezeptoren erfüllt:

– visuell und spektroskopisch detektierbares, diagnostisches Signal in Anwesenheit von SO_2
– hohe Selektivität für dieses Substrat
– direkte Quantifizierung von SO_2 da die Farbintensität proportional zur Substrat-Konzentration ist
– vollständige Reversibilität der Bindung zwischen Substrat und Rezeptor

Prototyp eines selektiven Gas-Sensors

Da die Platinkomplexe Schwefeldioxid sowohl in Lösung als auch im festen Zustand binden, kann auf einfache Art ein Festphasen-Sensor hergestellt werden. Taucht man zum Beispiel ein Filterpapier in eine Lösung des Platinkomplexes ein und lässt das Lösungsmittel verdampfen, verfärbt sich dieses beschichtete Filterpapier sofort, sobald die Atmosphäre SO_2

enthält. Die Intensität der Farbe variiert mit der Konzentration von Schwefeldioxid von intensiv orange bis zu schwach gelblich. Während dieser Sensor durch seine Einfachheit besticht, lässt sich sein Potential nur beschränkt ausschöpfen. So ist die visuelle Detektion der Farbveränderung ungeeignet, um quantitative Messungen auszuführen. Zudem ist das Auge mit seiner beschränkten Sensibilität nicht in der Lage, schwache Farbtönungen wahrzunehmen. Entsprechend liegt die Nachweisgrenze dieses eher primitiven Sensors bei einigen Promillen (ca. 3 mg SO_2 / g Luft), eine Konzentration, die von unserer Nase bereits als heftig stechend wahrgenommen wird.

Ein wesentlich leistungsfähigerer, wenn auch etwas komplizierterer Sensor konnte mittels einer Quarz-Mikrowaage konstruiert werden.[5] Quarz-Mikrowaagen bestehen aus einer Quarzplatte mit einer charakteristischen Eigenschwingung, deren Frequenz elektronisch messbar ist. Die Frequenz ist dabei abhängig vom Gewicht auf der Quarzplatte, was erlaubt, gravimetrische Veränderungen als Frequenzdifferenzen darzustellen. Wird eine Quarzplatte mit Platinkomplexen beschichtet, ergibt sich eine neue Eigenfrequenz. Wird nun SO_2-haltige Luft über diese Platte geblasen, bindet sich Schwefeldixoid an die Platinkomplexe und das Gewicht ändert sich mit der Anzahl gebundener SO_2-Moleküle, was eine Frequenzänderung ($\Delta\nu$) der Platte bewirkt. Eine typische Messreihe ist in **Abb. 4** dargestellt und zeigt deutlich, dass die Frequenz proportional zur Konzentration von SO_2 ändert. Entsprechend kann Schwefeldioxid mit einem solchen Sensor nicht nur qualitativ, sondern—innerhalb gewisser Bandbreiten—auch quantitativ nachgewiesen werden. Aus **Abb. 4** wird auch ersichtlich, dass die Regeneration des Sensors durch Spülung mit SO_2-freier Luft schnell und vollständig erfolgt. Abhängig von der Umgebungstemperatur kann die Detektionslimite eines so aufgebauten Sensors bis auf 2 ppm gesenkt werden, was die Empfindlichkeit der menschlichen Nase bereits übertrifft und für diverse industrielle Anwendungen interessant werden kann.

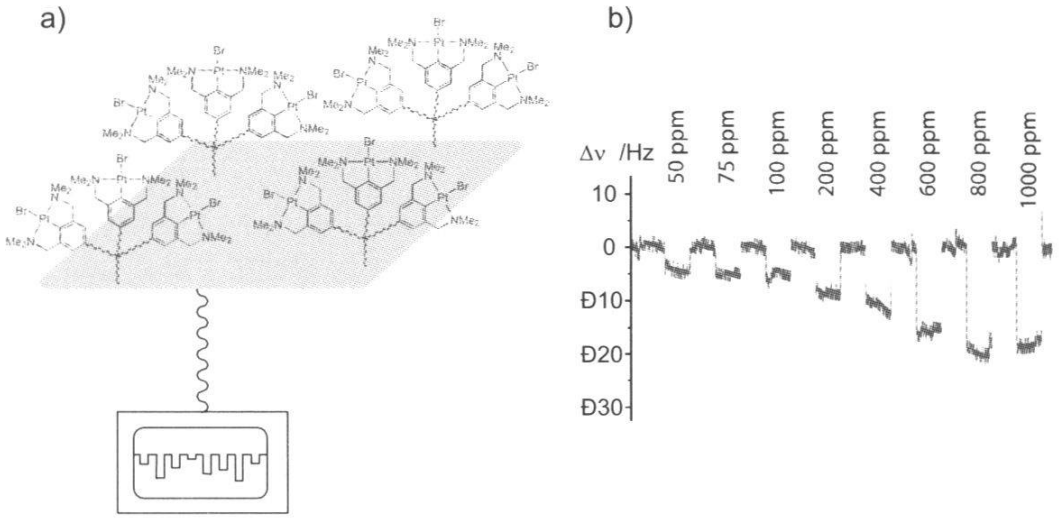

Abb. 4: Sensor für die Bestimmung von atmosphärischem Schwefeldioxid in der Gasphase: a) schematischer Aufbau des Sensors bestehend aus einer mit Platin-Komplexen beschichteter Quarzplatte, deren Eigenschwingung aufgezeichnet werden kann; b) Typische Messresultate mit einer beschichteten Quarzplatte und verschiedenen SO_2-Konzentrationen (Messreihe aufgenommen bei 50 °C). Der Sensor wurde zwischen zwei Messungen jeweils kurz mit Stickstoff (N_2) gespült.

Abb. 5a)

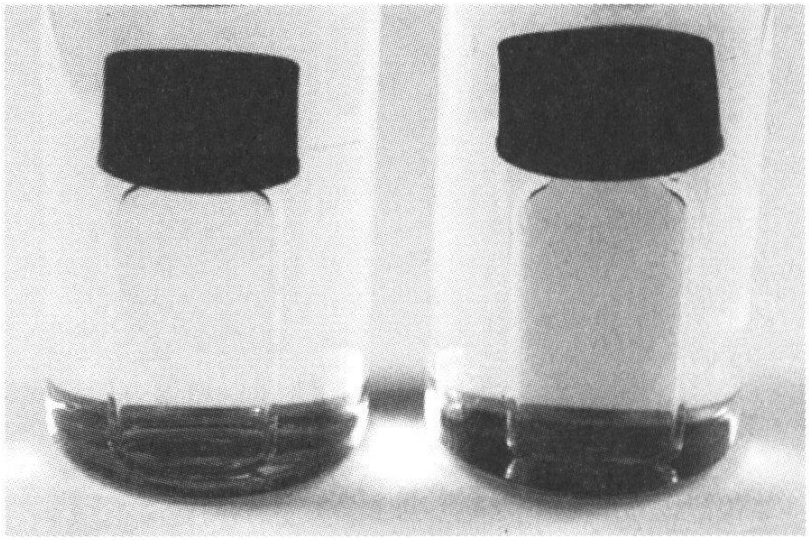

Abb. 5b)

Abb. 5: Prototyp eines Sensors zur Detektion von Schwefeldioxid in Probe-Lösungen: a) schematischer Aufbau der Messzelle; b) in SO_2-freier Lösung bleibt die Messzelle farblos (links), in SO_2-haltiger Lösung verfärbt sie sich rasch orange (rechts).

Detektion von Schwefeldioxid in Lösungen

Ein grundlegendes Dilemma von molekularen Sensoren in Lösung besteht darin, dass der sensorisch aktive Teil einerseits vollständig gelöst sein muss, damit ein für quantitative Messungen nötiges homogenes Milieu erreicht wird. dass andererseits aber der gelöste Rezeptor nicht zusammen mit der Messlösung ausgewaschen wird. Als möglicher Ansatz zur Lösung dieses Problems wurde unter anderem vorgeschlagen, den Rezeptor an einer Oberfläche wie beispielsweise Glas zu immobilisieren. Leider ist dadurch oft nur rückwirkend eine Quantifizierung der aktiven Stellen möglich, was eine Kalibrierung jedes einzelnen Sensors erfordert. Eine diesbezüglich effizientere Methode besteht darin, Makromoleküle mit einer genau definierten Anzahl Bindungsstellen wie zum Beispiel Dendrimere[6] mit den sensorisch aktiven Platinkomplexen zu funktionalisieren.[7] Werden Makromoleküle mit einem genügend grossen Volumen gewählt (2-4 nm), ist deren Diffusion durch hoch entwickelte Membranen mit Porengrössen von ca. 1-2 nm blockiert. Kleinere Moleküle wie Lösungsmittel oder ungebundenes SO_2 hingegen diffundieren frei durch die Membran. Die Farbveränderung auf derjenigen Seite der Membran, auf der sich die Platinkomplex-funktionalisierten Makromoleküle befinden, kann deshalb als Echtzeit-Signal für die vorhandene Schwefeldioxid-Konzentration genutzt werden. Ein bescheidener Prototyp eines solchen Sensorapparates ist in **Abb. 5a** schematisch dargestellt. Die Messzelle wird mit einer Lösung eines Platinkomplexes, der kovalent an ein Dendrimer als Trägermolekül gebunden wurde, geladen und mit einer Membran abgeschlossen. Ein solcher Sensor kann wie ein Teebeutel verwendet werden: wird er in eine Lösung getaucht, die kein Schwefeldioxid enthält, so bleibt die Messzelle farblos (**Abb. 5b**). In einer SO_2-haltigen Lösung verfärbt sich der Sensor jedoch innerhalb von Sekundenbruchteilen orange. Da die Diffusion von SO_2 durch die Membran sehr rasch ist, genügt es, den Sensor kurz in SO_2-freie Lösung einzutauchen, um ihn zu entfärben und so vollständig zu regenerieren.

Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf Platin als Übergangsmetall und einem äusserst stabilen Pinzetten-Liganden konnte ein neuartiger Typ eines Rezeptors identifiziert werden, der effizient und selektiv Schwefeldioxid detektiert. Diverse Modifikationen erlaubten es, diese Rezeptoren zu Sensoren weiter zu entwickeln, die in interessanten Konzentrationsbereichen sowohl qualitative

als auch quantitative Bestimmungen ermöglichen. Ähnliche Sensortypen mit Übergangsmetallen als aktivem Zentrum sollten mit einer adaptierten Methode in der Lage sein, andere Substanzen selektiv nachweisen zu können. Damit liesse sich ein attraktives multifunktionales Sensor-Set herstellen, das die natürlichen Sensoren insbesondere im Hinblick auf Quantifizierung und Kontinuität wertvoll ergänzen kann.

Verdankung

Ein grosser Teil der hier beschriebenen Untersuchungen wurden an der Universität Utrecht (Niederlande) durchgeführt. Grosser Dank gebührt Prof. Dr. GERARD VAN KOTEN für die stimulierenden Diskussionen und Anregungen, den zahlreichen Kollegen und Mitarbeitern für ihre Beiträge zu den hier beschriebenen Arbeiten, sowie der Universität Utrecht für die finanzielle Unterstützung. Der Autor dankt speziell der ALFRED WERNER Stiftung für die Verleihung einer ALFRED WERNER Professur.

Referenzen

[1] Siehe auch http://nobelprize.org/medicine/laureates/2004/

[2] M. ALBRECHT, G. VAN KOTEN, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 3750; M. E. VAN DER BOOM, D. MILSTEIN, Chem. Rev. 103 (2003) 1759.

[3] J. TERHEIJDEN, G. VAN KOTEN, P. MUL, D. J. STUFKENS, F. MULLER, C. H. STAM, Organometallics, 5 (1986) 519.

[4] M. ALBRECHT, M. LUTZ, A. L. SPEK, G. VAN KOTEN, Nature 406 (2000) 970; M. ALBRECHT, R. A. GOSSAGE, M. LUTZ, A. L. SPEK, G. VAN KOTEN, Chem. Eur. J. 6 (2000), 1431.

[5] M. ALBRECHT, M. SCHLUPP, J. BARGON, G. VAN KOTEN, Chem. Commun. (2001) 1874.

[6] G. R. NEWKOME, C. N. MOOREFIELD, F. VÖGTLE, Dendrimers and Dendrons (Wiley-VCH, Weinheim) 2001.

[7] M. ALBRECHT, R. A. GOSSAGE, A. L. SPEK, G. VAN KOTEN, Chem. Commun. (1998), 1003; M. ALBRECHT, N. J. HOVESTAD, J. BOERSMA, G. VAN KOTEN, Chem. Eur. J. 7 (2001) 1289.