

# Selektiver Nachweis von Ethylengas aus Früchten mit Kohlenstoffnanoröhren-Sensoren\*\*

Mengning Ding und Alexander Star\*

Ethylen · Kohlenstoffnanoröhren ·  
Molekulare Erkennung · Sensoren

Seit langem besteht ein Bedarf an der Entwicklung von tragbaren, kostengünstigen und echtzeitfähigen Analyseinstrumenten, die dort angewendet werden können, wo klassische Labortechniken nicht einsetzbar sind.<sup>[1]</sup> Ein zunehmendes öffentliches Bewusstsein für die gesundheitlichen Folgen von Chemikalien sowie strengere staatliche Verordnungen verlangen eine häufigere Spurenanalyse von Chemikalien am Arbeitsplatz und im häuslichen Umfeld. Auch ist die Entwicklung des modernen Gesundheitswesens an einem Punkt angelangt, wo viele Patienten tragbare Analyseinstrumente für die Eigendiagnose wünschen. Insgesamt haben die Fortschritte in der Sensortechnologie das Potenzial, verschiedenste Bereiche der Industrie und Medizin zu revolutionieren.

Während die grundlegenden Prinzipien chemischer Sensoren bereits im 20. Jahrhundert etabliert wurden,<sup>[2]</sup> sind die zusätzlichen Fortschritte der letzten zehn Jahre in erster Linie dem Aufkommen der Nanotechnologie zu verdanken. Unter den verschiedenen Arten von Nanomaterialien, die in chemischen Sensoren eingesetzt wurden, stellen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), und insbesondere einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs), ein ideales System dar.<sup>[3]</sup> Ihr konjugiertes Gitter aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen ermöglicht einen hoch effizienten (nahezu ballistischen) Elektronentransport entlang der SWNT-Achse. Weil SWNTs zudem ausschließlich aus Oberflächenatomen aufgebaut sind, ist ihre elektrische Leitfähigkeit stark von der Umgebung abhängig. Das hohe Aspektverhältnis (Länge zu Durchmesser) dieser Nanoröhren erzeugt eine ideale Sensorarchitektur, die jedwede Ladungen in ihrer chemischen Umgebung in elektrische Signale übertragen kann. Die ultrahohe Empfindlichkeit SWNT-basierter Funktionseinheiten in Verbindung mit ihrer niedrigen Leistungsaufnahme eröffnet etliche vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten für SWNT-Sensoren.

Zahlreiche Studien wurden an SWNT-basierte Sensoren mit dem Ziel durchgeführt, ihre Empfindlichkeit und Selektivität für spezifische chemische Analyte zu verbessern.<sup>[3–5]</sup>

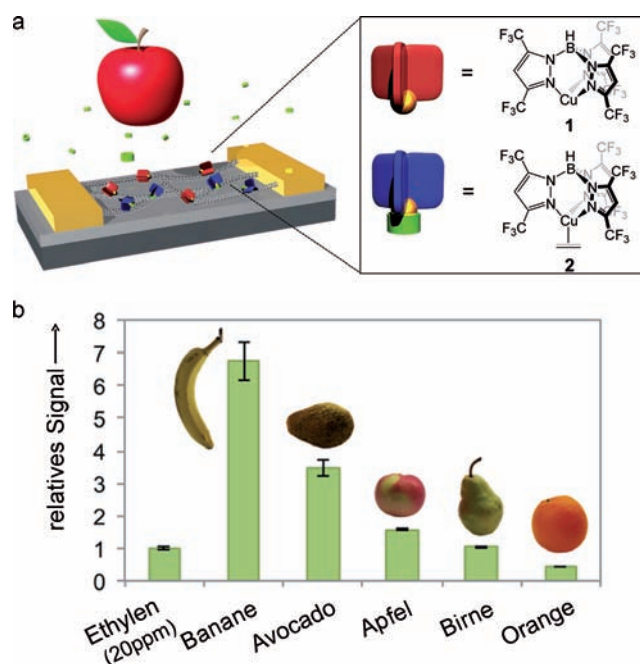
Die häufigste Strategie besteht in der chemischen Modifizierung von SWNTs mit funktionellen Gruppen, die zur molekularen Erkennung befähigt sind. Beispiele für Funktionalisierungen sind das Abscheiden von Metall-Nanostrukturen<sup>[4a]</sup> und diverse Schemata für die Seitenwandfunktionalisierung mit kleinen organischen funktionellen Gruppen<sup>[4b,c]</sup> und Makromolekülen.<sup>[4d–j]</sup> Während ultrahohe Empfindlichkeiten für zahlreiche Analyte beschrieben wurden,<sup>[3]</sup> konnte chemische Selektivität nur in seltenen Fällen demonstriert werden, und dann vor allem durch die Nutzung spezifischer Affinitäten wie Au-S-Wechselwirkungen.<sup>[4a,5]</sup> Das grundsätzliche Problem in Bezug auf die Selektivität SWNT-basierter Sensoren ist das beschränkte Repertoire molekularer Wechselwirkungen zur Erkennung spezifischer Analyte, insbesondere von Molekülen, die unpolar und chemisch inert sind und schwache Adsorptionsenergien aufweisen.

In einer jüngsten Veröffentlichung beschrieben nun Swager und Mitarbeiter<sup>[6]</sup> die Entwicklung eines neuartigen Ethylensensors basierend auf der nichtkovalenten Funktionalisierung eines SWNT-Netzwerks mit einem Kupfer(I)-Komplex (Abbildung 1 a). Ethylen ist das kleinste Pflanzenhormon. Es löst die Fruchtreifung aus und beeinflusst weitere Wachstumsprozesse.<sup>[7a]</sup> Ethylen ist ein typisches Beispiel für einen wenig polaren Analyten von niedriger chemischer Aktivität, was erklärt, warum die Entwicklung eines SWNT-basierten Ethylensensors trotz eines erheblichen Interesses seitens der Agrarindustrie an der Überwachung von Ethylenkonzentrationen zur Vermeidung von Fruchttüberreife bisher erfolglos war.

Es war bekannt, dass Ethylen den Reifeprozess mittels seiner starken Bindung an den Rezeptor ETR1 (aus *Arabidopsis*) reguliert, und  $Cu^I$  wurde als ein kritischer Cofaktor der Rezeptorproteine identifiziert.<sup>[7b]</sup> In Anlehnung an diese effiziente natürliche  $Cu^I$ -Ethylen-Erkennung synthetisierten Swager und Mitarbeiter den  $Cu^I$ -Komplex **1** mit einem fluorierten Tris(pyrazolyl)borat-Liganden (Abbildung 1 a). Der Komplex **1** bindet selektiv Ethylenmoleküle mit hoher Affinität und bildet den stabileren  $Cu^I$ -Ethylen-Komplex **2**. Dieser  $Cu^I$ -Komplex und seine Koordinationschemie mit Ethylen waren zuvor von der gleichen Gruppe untersucht worden, und diese Arbeit führte zur erfolgreichen Entwicklung eines Fluoreszenzensors, der Ethylengas in Konzentrationen von 1000 ppm zu detektieren vermochte.<sup>[8]</sup> Um nun die hohe Ethylen-Empfindlichkeit zu erreichen, wie sie für die Über-

[\*] M. Ding, Prof. A. Star  
National Energy Technology Laboratory, U.S. Department of Energy  
Pittsburgh, PA 15236 (USA)  
und  
Department of Chemistry, University of Pittsburgh  
Pittsburgh, PA 15260 (USA)  
E-Mail: astar@pitt.edu

[\*\*] Wir danken dem National Energy Technology Laboratory (NETL) für finanzielle Unterstützung (DE-FE0004000).



**Abbildung 1.** a) Aufbau und Funktionsweise eines Ethylensensors aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) und dem Kupfer-Komplex **1**. Bei Einwirkung von Ethylengas bindet **1** ein Ethylenmolekül und bildet den Cu-Ethylen-Komplex **2**, was zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes des SWNT-Netzwerks führt. b) Relatives elektrisches Ansprechverhalten von 1-SWNT-Sensoren gegenüber Ethylengas, das von verschiedenen Früchten (je 100 g) emittiert wurde.<sup>[6]</sup>

wachung der Fruchtreifung erforderlich ist (Größenordnung 1 ppm), wurden in der aktuellen Studien SWNTs eingesetzt. Der Cu<sup>I</sup>-Komplex **1** wurde durch Ultraschallbehandlung mit SWNTs vermengt, und die entstandenen Cu<sup>I</sup>-SWNT-Komplexe wurden durch Tropfengießen der Suspension auf ein Substrat mit vorgefertigten Goldelektroden in ein Sensorinstrument integriert (Abbildung 1a). In Gegenwart von Ethylengas unterbricht die starke Bindung zwischen **1** und den Ethylenmolekülen die im ursprünglichen Netzwerk vorliegenden Wechselwirkungen zwischen **1** und den SWNTs, wodurch die Leitfähigkeit der SWNTs beeinflusst wird. Eine ultrahohe Ethylen-Empfindlichkeit wurde mit diesem Sensor erreicht, und der Nachweis von Ethylengas bei Konzentrationen unter 1 ppm (0.5 ppm) wurde demonstriert.

Die Nachweisgrenze des Cu<sup>I</sup>-SWNT-Sensors im Sub-ppm-Bereich ermöglicht eine Überwachung der Ethylenemission von Früchten. Die Funktionsfähigkeit des Sensors konnte an einer Reihe von Früchten (Banane, Apfel, Orange) gezeigt werden (Abbildung 1b). Darüber hinaus konnte die Emission von Ethylengas von gelagerten Früchten über mehrere Wochen überwacht werden, und es gelang den Forschern, einfach anhand des Maximums der Ethylenemission zu bestimmen, wann die Früchte ihren Reifezustand erreicht hatten.

Mit der Entwicklung dieses neuartigen Nachweissystems für Ethylen nahmen die Autoren gleich zwei Herausforderungen im Zusammenhang mit SWNT-Sensoren in Angriff: 1) die beschränkte Empfindlichkeit von SWNTs gegenüber unpolaren und chemisch inerten Chemikalien und, wichtiger noch, 2) den selektiven Nachweis von spezifischen Analyten in komplexen und dynamischen chemischen Umgebungen.

Beide Aspekte sind auch für andere wichtige Sensoranwendungen von Bedeutung, z. B. beim Nachweis von Explosivstoffen im öffentlichen Raum<sup>[4c]</sup> und von Krankheitsmarkern im Atem.<sup>[4c,d,5a]</sup> Davon abgesehen sollte die hier angewendete, von der Natur inspirierte Strategie der molekularen Erkennung als Vorbild für die zukünftige Entwicklung anderer SWNT-basierter Sensoren dienen können. Tragbare und preiswerte SWNT-Sensoren auf der Basis biomimetischer molekularer Wechselwirkungen könnten beträchtliche kommerzielle Anwendungen in der Industrie, der Landwirtschaft und der Medizin finden. Ein weiterer Aspekt ist die Möglichkeit zur Entwicklung chemischer Sensorfelder,<sup>[4a,9]</sup> in denen Sensoren basierend auf demselben SWNT-System, aber mit unterschiedlichen Funktionalitäten für die molekulare Erkennung, unterschiedliche Analyte parallel nachweisen können. Das ultimative Ziel wäre ein künstliches olfaktorisches System („elektronische Nase“), die nicht nur das biologische olfaktorische System nachahmt, sondern über dessen Grenzen hinausgeht.

Eingegangen am 2. Mai 2012

Online veröffentlicht am 18. Juni 2012

- [1] Eine Serie von Übersichtsartikeln über chemische Sensorik: *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 327–884.
- [2] a) J. Janata, M. Josowicz, P. Vanysek, D. M. DeVaney, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 179R–208R; b) J. Janata, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 150A–153A.
- [3] a) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622–625; b) E. S. Snow, F. K. Perkins, J. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 790–798; c) T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, M. A. Deshusses, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 332001; d) D. R. Kauffman, A. Star, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6652–6673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6550–6570.
- [4] a) A. Star, V. Joshi, S. Skarupo, D. Thomas, J. P. Gabriel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21014–21020; b) F. Wang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11181–11193; c) G. Peng, U. Tisch, H. Haick, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1362–1368; d) O. Kuzmych, B. L. Allen, A. Star, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 375502; e) F. Wang, H. Gu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5392–5393; f) M. Ding, Y. Tang, P. Gou, M. J. Reber, A. Star, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 536–540; g) Y. Liao, C. Zhang, Y. Zhang, V. Strong, J. Tang, X. Li, K. Kalantar-zadeh, E. M. V. Hoek, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 954–959; h) D. R. Kauffman, C. M. Shade, H. Uh, S. Petoud, A. Star, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 500–506; i) S. M. Khamis, R. A. Jones, A. T. C. Johnson, G. Preti, J. Kwak, A. Gelperin, *AIP Adv.* **2012**, *2*, 022110.
- [5] a) M. Ding, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey, A. Star, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3472–3479; b) S. A. Mubeen, T. Zhang, N. Chartuprayoon, Y. Rheem, A. Mulchandani, N. V. Myung, M. A. Deshusses, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 250–257.
- [6] B. Esser, J. M. Schnorr, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5752–5756.
- [7] a) S. P. Burg, E. A. Burg, *Science* **1965**, *148*, 1190–1196; b) F. I. Rodriguez, J. J. Esch, A. E. Hall, B. M. Binder, G. E. Schaller, A. B. Blecker, *Science* **1999**, *283*, 996–998.
- [8] B. Esser, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9056–9059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8872–8875.
- [9] a) K. J. Albert, N. S. Lewis, C. L. Schauer, G. A. Sotzing, S. E. Stitzel, T. P. Vaid, D. R. Walt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2595–2626; b) B. Raman, J. L. Hertz, K. D. Benkstein, S. Semancik, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8364–8371.