

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2018 (15.03.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/046037 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 33/00 (2006.01) *G08B 21/14* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/000292

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. September 2017 (11.09.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 116 960.9
09. September 2016 (09.09.2016) DE
10 2017 114 107.3
26. Juni 2017 (26.06.2017) DE

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT [DE/DE]; Karolinenplatz 5, 64289 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: PLENIO, Herbert; Erich-Kästner-Weg 3, 64625 Bensheim (DE). EGART, Meike; Bahnhofstr. 11, 97859 Wiesthal (DE).

(74) Anwalt: FUCHS PATENTANWÄLTE PARTNERSCHAFT MBB; Westhafenplatz 1, 60327 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: OLFACTORIC DETECTION OF CARBON MONOXIDE

(54) Bezeichnung: OLFAKTORISCHE DETEKTION VON KOHLENSTOFFMONOXID

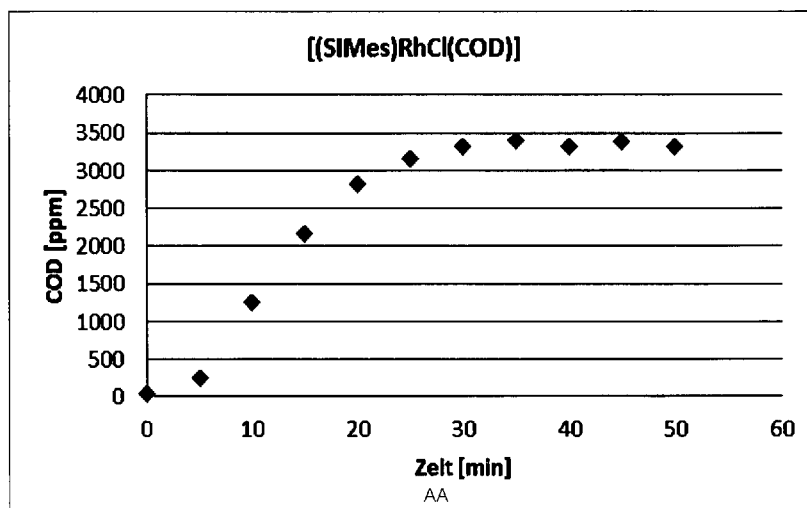


FIG.1

AA Time [min]

(57) Abstract: The present invention relates to a detector for carbon monoxide (CO), a system for the detection of CO, a method for producing the detector, the use of a complex of a transition metal and of at least one ligand with a low olfactory threshold in the sub ppm range and a method for the detection of CO.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Detektor für Kohlenmonoxid (CO), ein System zur Detektion von CO, ein Verfahren zur Herstellung des Detektors, Verwendung eines Komplexes aus einem Übergangsmetall und mindestens einem Liganden mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich und ein Verfahren zur Detektion von CO.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Olfaktorische Detektion von Kohlenstoffmonoxid

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Detektor für Kohlenstoffmonoxid (CO), ein System zur Detektion von CO und ein Verfahren zur Herstellung des Detektors. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit mindestens einem Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich und ein Verfahren zur Detektion von CO.

CO-Vergiftungen zählen weltweit zu den Hauptursachen tödlicher Vergiftungen. Allein in Deutschland führen diese zu mehreren hundert Todesfällen und zahlreichen Verletzten im Jahr mit hoher Dunkelziffer und steigender Tendenz. CO entsteht bei unvollständigen Verbrennungsvorgängen von kohlenstoffhaltigen Materialien unter hoher Temperatur und unzureichender Sauerstoff-(O₂)-Zufuhr, die beispielsweise bei Bränden, in defekten Gasthermen oder in Kaminen ablaufen können.

CO ist ein farb-, geschmacks- und geruchsloses Gas und für den Menschen somit nicht unmittelbar wahrnehmbar. Im menschlichen Körper bindet CO an Häm-haltige Enzyme und Hämoglobin. Es kann so einen tödlichen Sauerstoffmangel verursachen.

In vielen Ländern sind CO-Detektoren in privaten Häusern und Wohnungen bereits weit verbreitet. Derzeit gibt es verschiedene kommerziell erhältliche Detektoren für CO. Im Wesentlichen unterscheidet man drei Klassen von CO-Detektoren: elektrochemische Sensoren, Festkörpersensoren und Thermoelemente. Elektrochemische Sensoren sind weitverbreitet und werden in den meisten CO-Detektoren für private Haushalte eingebaut. In elektrochemischen Sensoren ist üblicherweise eine Dreielektrodenanordnung durch eine semipermeable Membran geschützt. CO kann diese Membran durchdringen und wird anodisch zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) oxidiert bzw. O₂ kathodisch zu Wasser (H₂O) reduziert. Mit diesen Sensoren kann man hohe Messgenauigkeiten und eine gute Detektionsbreite erzielen. Allerdings bedürfen diese Geräte häufiger Wartung. Sie sind in der Regel batteriegetrieben und temperatur- und druckempfindlich. Weiterhin besteht aufgrund geringer Detektionsselektivität die Gefahr, falsch positive Ergebnisse zu erhalten.

Gängige Festkörpersensoren enthalten in der Regel Metalloxide, wie Zink- oder Zinnoxide, die sich durch hohe chemische Stabilität und Elektronenmobilität auszeichnen. Allerdings bedürfen derartige Sensoren recht hoher Betriebstemperaturen, die den praktischen Einsatz limitieren. Thermoelemente zur CO-Detektion sind vergleichsweise teuer.

Die genannten bekannten CO-Sensoren und -Detektoren erfordern relativ komplexe Aufbauten oder Anordnungen und umfassen empfindliche z.T. elektrische oder batteriebetriebene

Module oder Anzeigeeinheiten zur Darstellung der gemessenen CO-Konzentration. Solche Geräte sind daher oft relativ kompliziert zu bedienen, vergleichsweise aufwendig herzustellen, wartungsintensiv und somit teuer. Oftmals benötigen sie eine zusätzliche Stromquelle.

Es sind auch olfaktorische Warnsysteme aus Gasmasken und ähnlichen Atemschutzgeräten bekannt. US 3,140,156 und DE 1 125 283 beschreiben jeweils ein olfaktorisches feuchtigkeitsaktiviertes Warnsystem für Gasmasken mit CO-Filtern. Der CO-Filter enthält eine katalytische Schicht, die die Oxidation von CO zu Kohlendioxid (CO_2) katalysiert. Diese wird durch Kontakt mit Wasser inaktiviert. Das Warnsystem detektiert Wasser bzw. Wasserdampf mittels einer mit einer wasserlöslichen Beschichtung versehenen, geruchsbildenden Substanz. Bei Feuchtigkeit oder Wasserkontakt löst sich die Beschichtung auf und die geruchsbildende Substanz setzt ein Geruchssignal frei, das den Gasmaskenträger vor der Inaktivierung des CO-Filters warnt. Als geruchsbildende Substanz wird beispielsweise Kalziumcarbid oder Magnesiumnitrid verwendet. Es erfolgt somit keine Detektion von CO, sondern lediglich eine indirekte olfaktorische Detektion von Wasser.

Eine direkte Detektion von CO in Atemschutzgeräten wird in GB 163,102 offenbart. Diese wird mittels einer Reaktion von CO mit einer Mischung aus Diiodpentoxid und rauchender Schwefelsäure bewerkstelligt. Dabei wird das vorhandene CO zu CO_2 oxidiert und Jod freigesetzt, was eine augen- und schleimhautreizende Wirkung auf den Träger des Atemschutzgeräts hat und diesen so warnt. Die beschriebene olfaktorische Warnung basiert zwar auf der Detektion von CO, jedoch beruht die Warnung auf einer Reizung der Augen und Schleimhäute, was eine gravierende Gesundheitsbeeinträchtigung für den Träger des Atemschutzgeräts darstellt.

Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, einen sehr einfachen und somit kostengünstigen CO-Detektor bereitzustellen, der ohne Anzeigemodul oder ähnlich komplexe Aufbauten auskommt und eine möglichst geringe Größe hat. Der Detektor soll effizient arbeiten, d.h. auch CO-Konzentrationen im für den Menschen nicht toxischen Bereich in der Umgebungsluft sicher und zuverlässig indizieren, und einfach zu bedienen sein. Der Detektor soll umweltverträglich arbeiten und für den Menschen gesundheitsverträglich sein. Weiterhin stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein einfaches, direktes und zuverlässiges Verfahren zur Messung von CO in der Umgebungsluft bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch den erfindungsgemäßen Detektor, dessen Herstellung und Verwendung in einem Verfahren zur direkten Messung von CO gelöst. Der erfindungsgemäße Detektor für CO umfasst einen Komplex eines Übergangsmetalls mit mindestens einem Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich (v/v), gemessen über die

Triangle Odor Bag Methode, wobei der Ligand L eine geringere Affinität für das Übergangsmetall als CO besitzt und wobei der Komplex auf ein Trägermaterial aufgebracht ist. Der Komplex kann weitere Liganden umfassen.

Die Detektion erfolgt erfindungsgemäß über eine direkt erfassbare, vorzugsweise unangenehme Geruchswahrnehmung. Dadurch können selbst kleine Kinder das Vorhandensein von CO problemlos feststellen. Der CO-Detektor reagiert auf geringste für den Menschen im subtoxischen Bereich liegende CO-Konzentrationen in der Umgebungsluft und setzt einen deutlich wahrnehmbaren, insbesondere unangenehmen, Geruch frei. Vorzugsweise ermöglicht der erfindungsgemäße CO-Detektor die Detektion von CO in der Umgebungsluft in einer Konzentration von unter 100 ppm, mehr bevorzugt von unter 50 ppm, am meisten bevorzugt von 30 ppm oder darunter. Somit werden akut toxische Konzentrationen von CO, wie etwa 200 ppm oder 400 ppm sicher detektiert.

Die erfindungsgemäßen CO-Detektoren haben keine gesundheitsbeeinträchtigende Wirkung auf den Menschen, sondern geben lediglich ein olfaktorisches Warnsignal, das das Vorhandensein von CO in der Umgebung anzeigt.

Unter „CO-Detektor“ wird gemäß der vorliegenden Erfindung jede Art von Mechanismus verstanden, die das Vorhandensein von CO in der Umgebungsluft zuverlässig anzeigt. „Zuverlässig“ bedeutet hierbei reproduzierbar und bereits bei Konzentrationen von CO in der Umgebungsluft, die für den Menschen noch unterhalb des akut toxischen Bereichs liegen, spätestens aber bei Konzentrationen, die für den Menschen akut toxisch sein können (z.B. >200 ppm oder >400 ppm). Bei den CO-Detektoren gemäß der vorliegenden Erfindung handelt es sich um chemische Detektoren, also solche, die über eine chemische Reaktion das Vorhandensein von CO anzeigen. Weiterhin zeigen die CO-Detektoren der vorliegenden Erfindung über ein sehr einfach wahrnehmbares Signal das Vorhandensein von CO an. Dieses Signal kann ohne besondere Vorbildung, z.B. auch von kleinen Kindern und Haustieren, wie beispielsweise Hunden oder Katzen, verstanden werden. Bei den erfindungsgemäßen CO-Detektoren wird ein Geruchssignal/olfaktorisches Signal erzeugt, bevorzugt ein für den Menschen unangenehmer Geruch.

Unter „Geruchsschwelle“ wird gemäß der vorliegenden Erfindung die Schwelle verstanden, an der ein Duftstoff oder Riechstoff vom menschlichen Organismus olfaktorisch wahrgenommen wird. Die Geruchsschwelle ist abhängig von der jeweiligen Substanz und kann im sub ppm-Bereich liegen. Sub ppm-Bereiche werden als niedrige Geruchsschwellen im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Übergangsmetalle sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au und Hg sowie Kombinationen davon. Weiterhin bevorzugt sind Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Ir, Rh, Pd, Ni, Co, Mo, Fe und W sowie Kombinationen davon; und stärker bevorzugt sind Ir und Rh sowie Kombinationen davon; am meisten bevorzugt ist Ir.

Erfindungsgemäß geeignete Liganden L haben eine niedrige Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, die erfindungsgemäß über die „Triangular (oder Triangle) Odor Bag“ Methode gemessen wird. Diese Methode zur Geruchsbestimmung wird in Japan und Taiwan vom Umweltministerium offiziell verwendet, um den Geruchsindex von Substanzen zu messen (Iwasaki, Y. and Ishiguro, T.: Measurement of odor by triangle odor bag method (I), Japan Society Atmospheric Environment, 1978, 13(6), pp.34-39; Nagata, Y. and Takeuchi, N.: Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center, 1990, 17, pp. 77-89; Japan Ministry of the Environment, Odor Index Regulation and Triangular Odor Bag Method, 2003, available online: <https://www.env.go.jp/en/air/odor/regulation/all.pdf> [accessed on August 26th 2016]; Taiwan EPA. Malodor olfactometry—Triangular Odor Bag Method NIEA A201.10A, 1994; Iwasaki, Y., 2003, Japan Ministry of the Environment, The History of Odor Measurement in Japan and Triangle Odor Bag Method, Odor Measurement Review, available online: https://www.env.go.jp/en/air/odor/measurement/02_1_1.pdf [accessed on August 26th, 2016]).

Dazu wird in einem Eignungstest mit fünf Standard-Geruchsstoffen eine Gruppe geeigneter Personen als Testgremium identifiziert. Die geeigneten Mitglieder dürfen keine Beeinträchtigung des Geruchssinns zeigen und müssen bei guter Gesundheit sein. Insbesondere dürfen keine Erkältungskrankheiten oder Infektionen ihren Geruchssinn beeinträchtigen. Mindestens sechs Mitgliedern des Testgremiums, bevorzugt mindestens 10, mehr bevorzugt mindestens 15 oder noch mehr bevorzugt mindestens 20 Mitgliedern des Testgremiums werden Geruchsproben in Beuteln vorgelegt. Jeweils drei Beutel werden vorgelegt. Zwei davon enthalten geruchsfreie Luft, der andere enthält die Probe. Die Probe soll durch die Mitglieder des Gremiums identifiziert werden. Wird die Probe zuverlässig erkannt, wird sie sukzessive verdünnt, bis keine eindeutige Identifizierung durch die Mitglieder des Gremiums mehr möglich ist.

Die Messung der Geruchsschwelle erfolgt dann über folgende Schritte:

- 1) Berechnung der Geruchsschwelle jedes Gremiumsmitglieds

$$X_i = (\log M_{1i} + \log M_{2i}) / 2$$

X_i : Geruchsschwelle des Gremiumsmitglieds (ausgedrückt durch den allgemeinen Logarithmus)

M_{1i} : Maximale Verdünnungsrate, bei der das Mitglied die Geruchsprobe korrekt identifiziert

M_{2i} : Minimale Verdünnungsrate, bei der das Mitglied die Geruchsprobe nicht korrekt oder nicht identifiziert.

- 2) Berechnung der mittleren Geruchsschwelle des Gremiums, welche den Mittelwert von X_i darstellt, wobei maximale und minimale Werte ausgeschlossen werden

$$X = (X_1 + X_2 + \dots + X_{n-2}) / (n-2)$$

X : mittlere Geruchsschwelle des Gremiums (ausgedrückt durch den dekadischen Logarithmus, Geruchsschwelle = 10^X)

n : Anzahl an Gremiumsmitgliedern

Eine Studie von Ueno *et al.* (Water Sci Technol. 2009, 59(7), pp.1339-42) zeigt, dass die Triangle Odor Bag Methode eine reproduzierbare Bestimmung der Geruchsschwelle ermöglicht.

Erfindungsgemäße Liganden L haben eine niedrige Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, also eine Geruchsschwelle von unter 1 ppm. Die Geruchsschwelle entspricht der Geruchsschwelle der Triangle Odor Bag Methode.

Besonders geeignete Liganden L gemäß der vorliegenden Erfindung haben eine Geruchsschwelle von unter 0,1 ppm. Noch geeignetere Liganden L haben eine Geruchsschwelle von unter 10 ppb oder sogar noch geeignetere unter 1 ppb. Äußerst geeignete Liganden L haben eine Geruchsschwelle von 0,84 ppb.

Erfindungsgemäße Liganden L besitzen außerdem eine geringere Affinität für das Übergangsmetall des erfindungsmäßigen Komplexes als CO. Die besonders hohe Affinität von CO zu den Übergangsmetallen ist dem Fachmann bekannt. Dadurch wird der Ligand L bei der Anwesenheit von CO durch CO verdrängt, also durch dieses im Komplex ersetzt und freigesetzt. Diese Ligandenaustauschreaktion läuft bevorzugt quantitativ ab. Der Fachmann weiß, dass „quantitativ“ in diesem Zusammenhang praktisch vollständig bedeutet. Dies bedeutet insbesondere, dass in einem bevorzugten Komplex die Umkehr des Ligandenaustauschs, also die Verdrängung von CO aus dem Komplex durch den erfindungsgemäßen Liganden L, selbst bei einem 1.000-fachen Überschuss des Liganden L nicht nachweisbar ist. Bevorzugt

ist die Verdrängung von CO aus dem Komplex selbst bei einem 10.000-fachen, mehr bevorzugt selbst bei einem 100.000-fachen, am bevorzugtesten selbst bei einem 1.000.000-fachen Überschuss des Liganden L nicht detektierbar.

Unter „Freisetzung“ wird gemäß der vorliegenden Erfindung das Freiwerden eines Moleküls, bevorzugt des Liganden L, aus dem Komplex verstanden. „Freiwerden“ bedeutet dabei, dass die zuvor vorhandenen koordinativen Bindungen des Moleküls zu Bestandteilen des Komplexes, bevorzugt zum Zentralatom des Komplexes, gelöst werden und das Molekül, bevorzugt der Ligand L, nicht mehr koordinativ an den Komplex gebunden ist und somit in die Gasphase übertreten kann.

Im Falle eines wie hier beschriebenen erfindungsgemäßen Liganden L ermöglicht die Freisetzung des Liganden L aus dem Komplex dessen olfaktorische Wahrnehmung. Erfindungsgemäße Liganden L haben im Komplex gebunden eine höhere Geruchsschwelle als in unkomplexiertem, also ungebundenem und freigesetztem Zustand.

Besonders geeignete Liganden L besitzen eine Affinität für das Übergangsmetall, die mindestens 50-fach geringer ist als die des CO zu dem Übergangsmetall. Noch geeignetere Liganden L haben eine Affinität die 100-fach geringer ist als die des CO zu dem Übergangsmetall, sogar noch geeignetere Liganden L haben eine 200-fach geringere Affinität als CO zu dem Übergangsmetall. Am besten geeignete Liganden L haben eine 500-fach oder sogar 1.000-fach oder sogar 10.000-fach geringere Affinität als CO zu dem Übergangsmetall.

Erfindungsgemäß bevorzugte Liganden L sind cyclische Olefine, insbesondere solche mit Ringspannung, oder Schwefel- oder Selen-Verbindungen, wie beispielsweise Thiole oder Selenide, oder jede andere Verbindungen mit den oben genannten Eigenschaften und niedriger Geruchsschwelle.

Geeignete erfindungsgemäß bevorzugte Liganden L umfassen beispielsweise Cyclooctadiene, Norbornadiene, Oxanorbornadiene, Skatol, 4-Ethyenyl-1-cyclohexan, Benzylmercaptan, Methylmercaptan, Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, sec. Butylmercaptan, tert. Butylmercaptan, n-Amylmercaptan, Isoamylmercaptan, n-Hexylmercaptan, tert-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert-Octylmercaptan, Tetrahydrothiophen, Thiophen, p-Diethylbenzol, n-Butylbenzol, Allylsulfid, Diethylsulfid, Diallylsulfid, Methylallylsulfid und Diallyldisulfid sowie Kombinationen davon; Cyclische Olefine mit Ringspannung, wie beispielsweise 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien oder Oxanorbornadien sind besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Liganden L bilden mit dem Übergangsmetall einen Komplex. Bevorzugt kann der Komplex mit folgender Formel 1 beschrieben werden:



[FORMEL 1]

wobei Me das Übergangsmetall ist; X ein Thiolat, Alkoholat, Amid, Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination daraus ist; L der zuvor beschriebene Ligand L ist; und L' für einen von L verschiedenen Liganden steht, der auch ein anderer Ligand L im Sinne der Erfindung sein kann;

wobei a und c unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 100, bevorzugt Werte zwischen 1 und 20, mehr bevorzugt Werte zwischen 1 und 10, am meisten bevorzugt Werte zwischen 1 und 4 annehmen können;

b und d unabhängig voneinander Werte zwischen 0 und 100, bevorzugt Werte zwischen 0 und 20, mehr bevorzugt Werte zwischen 0 und 10, am meisten bevorzugt Werte zwischen 0 und 4 annehmen können; und

e mindestens 1 beträgt, und bevorzugt einen Wert zwischen 1 und 100, mehr bevorzugt einen Wert zwischen 1 und 20, mehr bevorzugt einen Wert zwischen 1 und 10, und am meisten bevorzugt einen Wert zwischen 1 und 4 annehmen kann.

Besonders bevorzugt sind symmetrische Komplexe mit $a=1$, $b=1$, $c=1$, $d=0$ und $e=2$; oder asymmetrische Komplexe mit $a=1$, $b=1$, $c=1$, $d=1$ und $e=1$.

X ist bevorzugt ein Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination davon. Besonders bevorzugt ist X Chlorid oder Jodid.

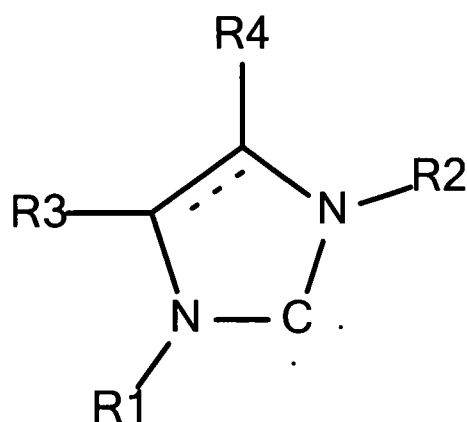
L' ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein N-heterocyclisches Carben (NHC). Besonders bevorzugt ist L' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene (SIMes), 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolium, 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene (IMes), SIPr, IPr, Bulky, CAAC, Valin, Triazol, Cl2 und IMes_nBu sowie Kombinationen davon. Die Strukturen der genannten Liganden L' können der Tabelle 1 entnommen werden.

In einer besonders bevorzugten Weiterentwicklung der hierin beschriebenen Erfindung umfasst der Ligand L' eine Bindung zu einem Polymer oder einer polymerisierbaren Struktur, oder ist selbst Polymer oder polymerisierbare Struktur. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Ligand L' eine kovalente Bindung zu einem Polymer oder einer polymerisierbaren Struktur auf; diese Liganden werden erfindungsgemäß als L'_P bezeichnet. Der Bestandteil L' im Liganden L'_P ist insbesondere ausgewählt aus den oben genannten bevorzugten Liganden L'. Der Einsatz eines Polymers oder einer polymerisierbaren Struktur für den Liganden L' hat den Vorteil, dass der Komplex sich einfacher und vor allem stärker an das

Trägermaterial binden lässt. Dabei kann ein Komplex, der eine polymerisierbare Struktur umfasst, auf das Trägermaterial aufgebracht und dort die Polymerisation zur Bindung des Komplexes an das Trägermaterial ausgeführt werden. Alternativ kann die Polymerisation bereits zuvor ausgeführt werden und der Komplex dann auf das Trägermaterial aufgebracht werden, oder der Komplex kann kovalent an das Trägermaterial gebunden werden.

Die polymerisierbare Struktur ist insbesondere ausgewählt aus radikalisch, anionisch oder kationisch polymerisierbaren Gruppen und Verbindungen. Besonders bevorzugt ist die polymerisierbare Struktur eine ungesättigte Struktur, insbesondere eine über eine C-C-Doppelbindung polymerisierbare Struktur. Besonders bevorzugte polymerisierbare Strukturen sind Acrylat-, Methacrylat-, Styren-, Vinyl- und andere ethylenisch ungesättigte Gruppen, aber auch Ester, Alkohole, Amine, Isocyanate, Urethane, Aminosäuren, Kohlenhydrate, Acrylnitril, Siloxane und Kombinationen davon. In einer alternativen Ausführungsform wird ein Polymer chemisch an den Komplex gebunden. Geeignete Polymere sind vorzugsweise Polyethylenglykol, Polyethylen, Polyisobutylen, Polyester, Polyamide, Cellulose und Kombinationen davon. Es können aber auch andere Polymere zu diesem Zweck eingesetzt werden. Dem Fachmann sind entsprechende Möglichkeiten bekannt.

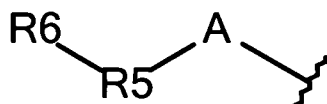
In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Ligand L' ein N-heterozyklisches Carben, insbesondere eines mit folgender allgemeiner Formel:



, wobei die gestrichelte Linie eine Einfach- oder Doppelbindung bedeutet, R1 und R2 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus substituiertem und unsubstituiertem Alkyl sowie substituiertem und unsubstituiertem Aryl. Ein Alkylrest an Position R1 und/oder R2 kann insbesondere verzweigt, unverzweigt oder zyklisch sein. Ein besonders bevorzugter Alkylrest ist Isopropyl oder Ethyl. Ein Arylrest an Position R1 und/oder R2 kann insbesondere eines oder mehrere Heteroatome enthalten. Ein bevorzugter Arylrest an Position R1 und/oder R2 kann insbesondere Alkylsubstituenten tragen, bevorzugt solche mit einem bis zehn, vorzugsweise einem bis vier Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Alkylsubstituenten sind in ortho- und/oder para-Position angeordnet. Besonders bevorzugte

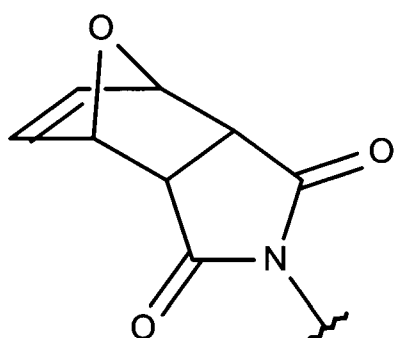
Reste R1 und/oder R2 sind 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,6-Diisopropylphenyl- und Phenylreste. R1 und R2 sind in bevorzugten Ausführungsformen gleich.

R3 und R4 sind unabhängig voneinander ausgewählt aus Wasserstoff, Halogenid und organischem Rest. Das Halogenid ist vorzugsweise ausgewählt aus Cl, Br und F, wobei Cl bevorzugt ist. Der organische Rest weist in einer Ausführungsform vorzugsweise folgende allgemeine Struktur auf:

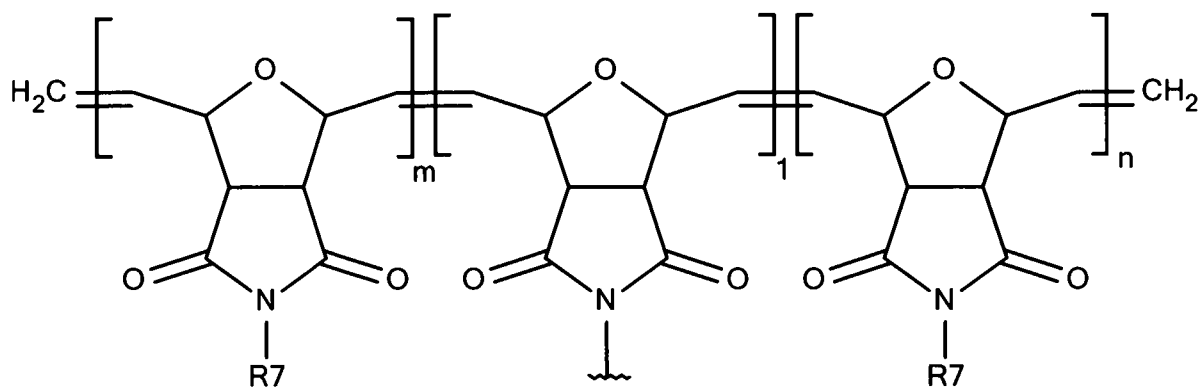


, wobei A ausgewählt ist aus CH₂, O, NH, S und Se. R5 ist insbesondere ausgewählt aus gesättigtem oder ungesättigtem, verzweigtem oder unverzweigtem, linearem oder zyklischem Alkyl, insbesondere C₁- bis C₁₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₃- bis C₅-Alkyl. Bevorzugt ist R5 lineares, unverzweigtes, gesättigtes C₁- bis C₆-Alkyl, insbesondere C₅-Alkyl.

R6 kann Wasserstoff sein, ist aber vorzugsweise ein Polymer oder eine polymerisierbare Gruppe, insbesondere eine ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Gruppe. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyethylenglykol, Polyethylen, Polyisobutylen, Polyester, Polyamide, Cellulose und Kombinationen davon. Es können aber auch andere Polymere zu diesem Zweck eingesetzt werden. Dem Fachmann sind entsprechende Möglichkeiten bekannt. Eine besonders bevorzugte Gruppe R6 hat nachfolgend gezeigte Struktur. Diese Struktur ist polymerisierbar.

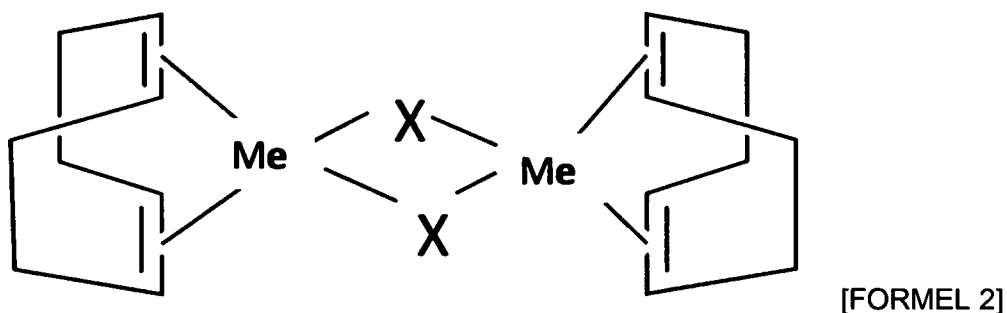


In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R6 ein Polymer der folgenden Struktur, insbesondere ein Polymer der zuvor gezeigten polymerisierbaren Struktur.



dabei sind m und n zusammen eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 100, insbesondere von 5 bis 20. R7 ist insbesondere ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist R7 ein Propylrest.

Zu den bevorzugten Komplexen gemäß der vorliegenden Erfindung gehören solche der untenstehenden Formel 2:

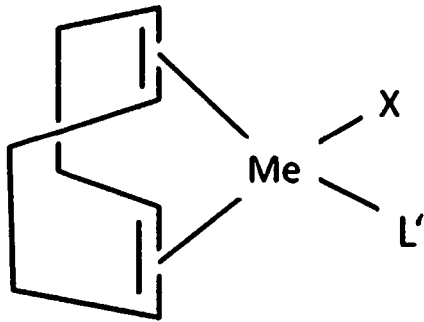


wobei Me aus der Gruppe der Übergangsmetalle ausgewählt ist.

Bevorzugt ist Me ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au und Hg sowie Kombinationen davon; stärker bevorzugt ist Me ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Rh, Pd, Ni, Co, Mo, Fe und W sowie Kombinationen daraus. Noch stärker bevorzugt ist Me ausgewählt aus Ir und Rh sowie Kombinationen daraus und am meisten bevorzugt entspricht Me Ir.

X ist vorzugsweise ein Thiolat, Alkoholat, Amid, Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination daraus. X ist besonders bevorzugt ein Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination davon. Besonders bevorzugt ist X Chlorid oder Jodid.

Außerdem gehören zu den bevorzugten Komplexen gemäß der vorliegenden Erfindung solche der untenstehenden Formel 3:



[FORMEL 3]

wobei Me aus der Gruppe der Übergangsmetalle ausgewählt ist.

Bevorzugt ist Me ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au und Hg sowie Kombinationen davon; stärker bevorzugt ist Me ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ir, Rh, Pd, Ni, Co, Mo, Fe und W sowie Kombinationen daraus. Noch stärker bevorzugt ist Me ausgewählt aus Ir und Rh sowie Kombinationen daraus und am meisten bevorzugt entspricht Me Ir.

X ist vorzugsweise ein Thiolat, Alkoholat, Amid, Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination daraus. X ist besonders bevorzugt ein Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination davon. Besonders bevorzugt ist X Chlorid oder Jodid.

L' ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein N-heterocyclisches Carben (NHC). Besonders bevorzugt ist L' ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene (SIMes), 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolium, 1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene (IMes), SIPr, IPr, Bulky, CAAC, Valin, Triazol, Cl2 und IMes_nBu sowie Kombinationen davon.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Komplexe sind weiterhin in nachfolgender Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1	
Strukturformel	Kurzbezeichnung
	[(SIMes)RhCl(COD)]

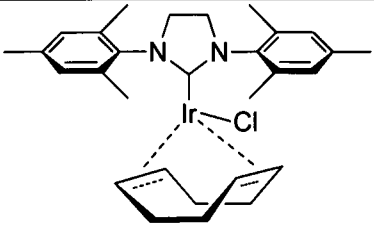
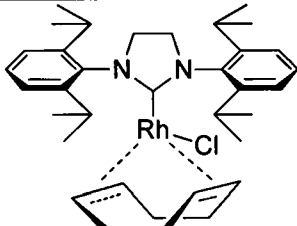
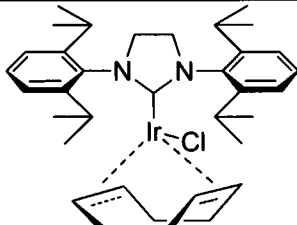
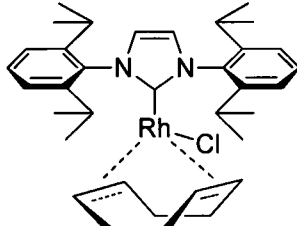
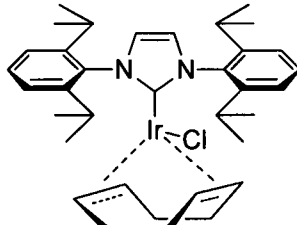
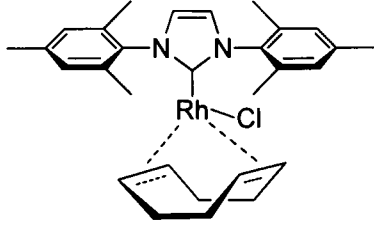
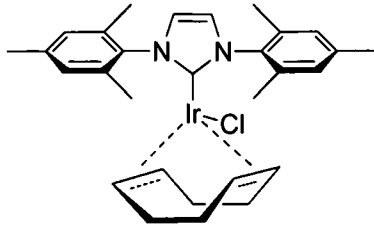
Tabelle 1	
Strukturformel	Kurzbezeichnung
 Chemical structure of [(SI-Mes)IrCl(COD)]: A square planar complex with an Ir center. The ligands are a 1,2-bis(4-methylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (SI-Mes) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(SI-Mes)IrCl(COD)]
 Chemical structure of [(S/Pr)RhCl(COD)]: A square planar complex with a Rh center. The ligands are a 1,2-bis(4-isopropylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (S/Pr) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(S/Pr)RhCl(COD)]
 Chemical structure of [(S/Pr)IrCl(COD)]: A square planar complex with an Ir center. The ligands are a 1,2-bis(4-isopropylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (S/Pr) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(S/Pr)IrCl(COD)]
 Chemical structure of [(/Pr)RhCl(COD)]: A square planar complex with a Rh center. The ligands are a 1,2-bis(4-isopropylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (/Pr) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(/Pr)RhCl(COD)]
 Chemical structure of [(/Pr)IrCl(COD)]: A square planar complex with an Ir center. The ligands are a 1,2-bis(4-isopropylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (/Pr) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(/Pr)IrCl(COD)]
 Chemical structure of [(IMes)RhCl(COD)]: A square planar complex with a Rh center. The ligands are a 1,2-bis(4-methylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (IMes) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(IMes)RhCl(COD)]
 Chemical structure of [(IMes)IrCl(COD)]: A square planar complex with an Ir center. The ligands are a 1,2-bis(4-methylphenyl)ethane-1,2-diyldiamine (IMes) ligand, a chloride (Cl) ligand, and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand.	[(IMes)IrCl(COD)]

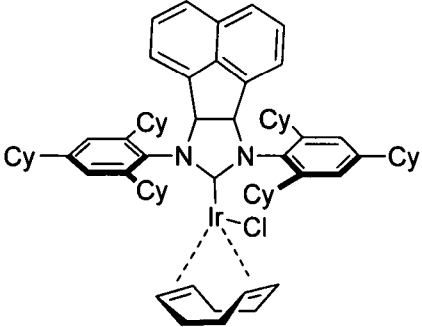
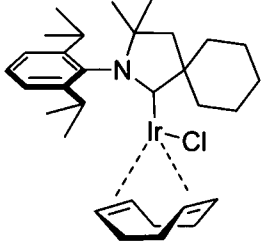
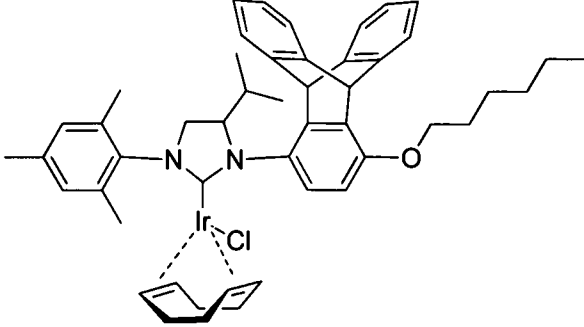
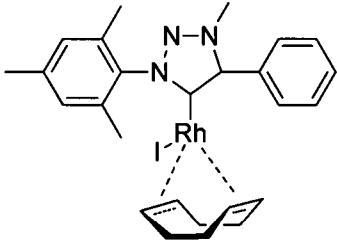
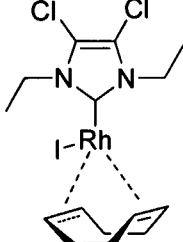
Tabelle 1	
Strukturformel	Kurzbezeichnung
 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a chloride (Cl) ligand and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand. The iridium is also coordinated to a bulky ligand consisting of a fluorenyl group and two 2-cyano-1-phenylethyl groups.	[(Bulky)IrCl(COD)]
 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a chloride (Cl) ligand and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand. The iridium is also coordinated to a bulky ligand consisting of a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexylidene group and a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexyl group.	[(CAAC)IrCl(COD)]
 The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to a chloride (Cl) ligand and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand. The iridium is also coordinated to a bulky ligand consisting of a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexylidene group, a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexyl group, and a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexyl group with a long alkyl chain.	[(Valin)IrCl(COD)]
 The structure shows a rhodium (Rh) center coordinated to an iodide (I) ligand and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand. The rhodium is also coordinated to a bulky ligand consisting of a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexylidene group and a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexyl group.	[(Triazol)RhI(COD)]
 The structure shows a rhodium (Rh) center coordinated to an iodide (I) ligand and a chiral 1,5-cyclooctadiene (COD) ligand. The rhodium is also coordinated to a bulky ligand consisting of a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexylidene group and a 1,2,3,4,5-pentamethyl-6-phenylcyclohexyl group.	[(2Cl)RhI(COD)]

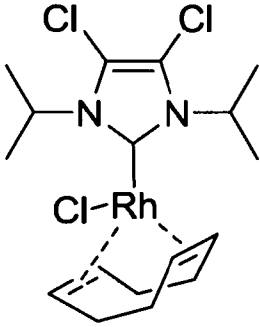
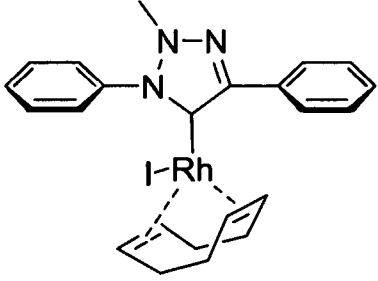
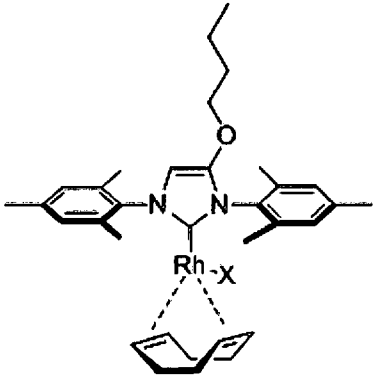
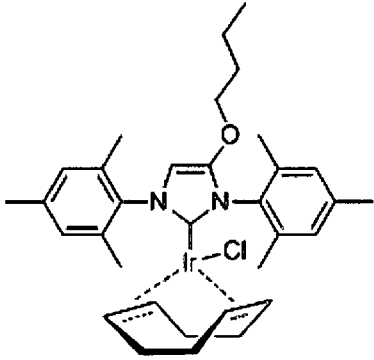
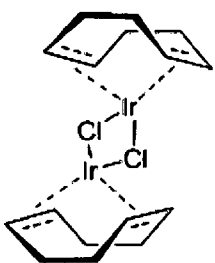
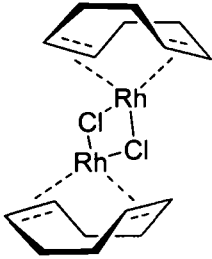
Tabelle 1	
Strukturformel	Kurzbezeichnung
	[(IMes)(Cl ₂)(iPr ₂)RhCl(cod)]
	[(Triazol-NHC)(Ph ₂)RhI(cod)]
	[(IMes)(butoxy)RhX(COD)]
	[(IMes)(butoxy)IrCl(COD)]
	[IrCl(COD) ₂]

Tabelle 1	
Strukturformel	Kurzbezeichnung
	[RhCl(COD) ₂]

Noch bevorzugter gemäß der vorliegenden Erfindung sind Komplexe, die aus der Gruppe bestehend aus: [IrCl(COD)₂], [(SImes)RhCl(COD)], [(SImes)IrCl(COD)], [(IPr)IrCl(COD)], [(CAAC)IrCl(COD)], [(Bulky)IrCl(COD)], [(IMes)RhCl(COD)], [(IMes)IrCl(COD)], [(IPr)RhCl(COD)], [(SIPr)RhCl(COD)], [(SIPr)IrCl(COD)] ausgewählt sind, wobei innerhalb dieser Gruppe die Ir-haltigen Komplexen am meisten bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Komplexe sind außerdem [(SIPr)IrCl(COD)], [(SImes)IrCl(COD)] und [(SIPr)RhCl(COD)].

Besonders geeignete erfindungsgemäße Komplexe vollziehen bei Kontakt mit CO einen sehr schnellen und quantitativen Ligandenaustausch, d.h. der Ligand L wird freigesetzt und CO wird an das Übergangsmetall gebunden.

Unter einem sehr schnellen und quantitativen Ligandenaustausch gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Austauschreaktion verstanden, bei der innerhalb von wenigstens 10 min ein deutlich wahrnehmbarer Geruch, messbar über die Triangle Odor Bag Methode, entsteht. Bevorzugt entsteht dieser Geruch innerhalb von wenigstens 5 min, mehr bevorzugt innerhalb von wenigstens 1 min, innerhalb von wenigen Sekunden, wobei wenige Sekunden alle ganzen Zahlenwerte unter 60 umfassen.

Diese Reaktion kann beispielhaft durch folgende Formelgleichung ausgedrückt werden:



Erfindungsgemäß bevorzugte Liganden L riechen bei ihrer Freisetzung aus dem Komplex unangenehm, sind aber in den freigesetzten Mengen nicht toxisch für den Menschen. Bevorzugt sind im Komplex gebundene Liganden L für den Menschen nicht olfaktorisch wahrnehmbar. Die olfaktorische Wahrnehmbarkeit kann mittels Triangle Odor Bag Methode ermittelt werden. Die untenstehenden Tabellen 2 und 3 (Beispiel 2) geben ein Beispiel für die olfaktorische Wahrnehmbarkeit erfindungsgemäßer gebundener bzw. freigesetzter Liganden L.

Gemäß der vorliegenden Erfindung erzeugt das Vorhandensein an farb- und geruchslosem, aber toxischem CO ein für die menschliche Nase bereits in Spurenmengen wahrnehmbares

Geruchsignal des Liganden L. Unter „Spurenmenge“ wird gemäß der vorliegenden Erfindung eine Menge im sub ppm-Bereich verstanden, also im Bereich von unter 1 ppm bevorzugt eine Menge im Bereich von unter 10 ppb oder sogar noch bevorzugter unter 1 ppb. Somit wird eine einfache olfaktorische Detektion von CO mit dem Komplex verwirklicht.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach auch die Verwendung eines zuvor beschriebenen Komplexes eines Übergangsmetall mit mindestens einem Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm Bereich, gemessen über die Triangle Odor Bag Methode, wobei der Ligand L eine geringere Affinität für das Übergangsmetall als CO besitzt, zur Detektion von CO.

Die chemische Reaktion von CO mit dem Komplex übersetzt ein für den Menschen nicht-wahrnehmbares chemisches Signal (nämlich die Gegenwart von CO) in eine durch menschliche Sinnesorgane leicht erfassbare Geruchswahrnehmung. Es ist vorteilhaft, dass der Geruch des freigesetzten Liganden L als unangenehm wahrgenommen wird, es sich also um eine malodorogene Detektion handelt, da so selbst kleine Kinder und Haustiere, wie beispielsweise Hunde und Katzen, dazu gebracht werden können, CO-belastete Räume oder Umgebungen zu verlassen.

Als „malodorogen“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Substanz bezeichnet, die einen für den Menschen unangenehmen Geruch hat. „Unangenehm“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Mensch bei Wahrnehmung des Geruchs ein Anhalten dieser Wahrnehmung möglichst vermeiden will, also somit die Geruchsquelle meiden und den Ort der Geruchsentstehung verlassen will. Bevorzugt sind Substanzen, die für einen Großteil der Menschen, unabhängig von persönlichen oder kulturellen Präferenzen, einen unangenehmen Geruch haben. Darunter fallen Substanzen wie beispielsweise cyclische Olefine, insbesondere solche mit Ringspannung, Schwefel- und Selen-Verbindungen, insbesondere Selenide und Thiolverbindungen. Darunter fallen auch Substanzen wie Buttersäure, Capronsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Mercaptoethanol, aber auch 1,5-Cyclooctadien, Norbornadiene, Oxanorbornadiene, 4-Ethyenyl-1-cyclohexan, Benzylmercaptan, Methylmercaptan, Ethylmercaptan, n-Propylmercaptan, Isopropylmercaptan, n-Butylmercaptan, Isobutylmercaptan, sec. Butylmercaptan, tert. Butylmercaptan, n-Amylmercaptan, Isoamylmercaptan, n-Hexylmercaptan, tert-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert-Octylmercaptan, Tetrahydrothiophen, Thiophen, p-Diethylbenzol, n-Butylbenzol, Allylsulfid, Diethylsulfid, Diallylsulfid, Methylallylsulfid, Diallyldisulfid und Skatol.

Um den erfindungsgemäßen CO-Detektor herzustellen, wird der erfindungsgemäße Komplex auf ein Trägermaterial aufgebracht. Bevorzugtes Trägermaterial umfasst feste Trägermaterialien wie beispielsweise Kunststoff, Zellulose-haltige Materialien wie Papier, Karton und

Pappe oder Baumwollfasern, partikuläre oder poröse Trägermaterialien wie beispielsweise Aktivkohle, Bimsstein, Keramiken, Zeolithe oder Kombinationen daraus. Zu den geeigneten festen Trägermaterialien zählen auch Gele und Hydrogele.

Unter „Hydrogelen“ werden im Rahmen dieser Erfindung bekannte Gele auf Basis hydrophiler, aber wasserunlöslicher Polymere verstanden, die als dreidimensionale Netzwerke vorliegen. Durch den hydrophilen Charakter der dreidimensionalen Netzwerke sind Hydrogele in der Lage, Wasser aufzunehmen. Vorzugsweise enthalten die Hydrogele Wasser. Im Rahmen dieser Erfindung werden jedoch auch getrocknete Hydrogele, die kein oder nur Spuren von Wasser enthalten, als Hydrogel verstanden, sofern sie in der Lage sind, (zusätzliches) Wasser aufzunehmen.

Geeignete Kunststoff-Trägermaterialien können hierbei aus jedem, dem Fachmann für einsetzbar erachteten Material bestehen. Dies sind beispielsweise Polysulfon, Polyester, Polyarylethersulfon (PAES), Polyethersulfon (PES), Celluloseester (Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosenitrat), Ethylenvinylacetat (EVA), Nanocellulose, regenerierte Cellulose (RC), Silikon, Polyamid (Nylon), Polyamidimid, Polyamid-Harnstoff, Polycarbonat, Polyarylnitril (PAN), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyolefin, Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan, Polypiperarinamis, Polyethylenterephthalat (PET), Polycarbonat (PC), und deren Komposite und Mischungen.

Weiterhin als Trägermaterial geeignet sind Keramik, Titanoxid, Aluminiumoxid, Silizium und Zeolithe (Alumosilicate).

Bevorzugte Trägermaterialien der vorliegenden Erfindung sind Zellulose-haltige Materialien wie Papier, Karton und Pappe oder Baumwollfasern. Erfindungsgemäß geeignete Trägermaterialien aus Papier, Karton und Pappe können bekannte Basismaterialien wie Holzschliff, Zellstoff, Getreide-Stroh, Esparto-Gras, Bagasse, Linters, Hadern, Synthese- und Mineralfasern etc. sowie Altpapier umfassen. Zusätzliche Komponenten erfindungsgemäß geeigneter Papiere sind allgemein bekannte Füllstoffe wie Kaolin, Kreide und Titandioxid, Farbstoffe, Pigmente, Bindemittel zur Leimung wie Stärke, Casein und Kunststoff-Dispersionen, optische Aufheller, Retentionsmittel, Netzmittel, Entschäumer, Schleimbekämpfungsmittel, Konservierungsmittel, Antiblockmittel u.a..

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Papiere wie Linters-Papier. Linters-Papier ist ein Papier aus 100 Gew.-% Baumwolle bezogen auf das Gesamtgewicht des Papiers. Es zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus, da es keine Füllstoffe enthält. Ein erfindungsgemäßes Linters-Papier kann beschichtet oder unbeschichtet sein. Geeignete Beschichtungen umfassen die dem Fachmann bekannten üblichen Substanzen. Vorzugsweise hat das Papier

oder Linters-Papier eine Grammatur von mindestens 40 g/m², mehr bevorzugt eine Grammatur von mindestens 50 g/m², am meisten bevorzugt eine Grammatur von 55 g/m².

Außerdem besonders bevorzugte Papiere sind feinporige Papiere und Filterpapiere.

Bevorzugt beträgt die auf das Trägermaterial aufgebrachte Menge des Komplexes mindestens $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol/cm². Besonders bevorzugt sind Auftragungsmengen von mindestens $5,0 \cdot 10^{-8}$ mol/cm². Noch mehr bevorzugt sind Trägermaterialien mit einer Auftragungsmenge des Komplexes von mindestens $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol/cm². Sogar noch mehr bevorzugt sind Auftragungsmengen des Komplexes von mindestens $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/cm². Wird eine zu geringe Menge verwendet, kann sich kein wahrnehmbarer Geruch entwickeln. Ist die Menge zu groß, wird der Detektor zu teuer. Daher ist die Menge des Komplexes vorzugsweise auf höchstens $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/cm², insbesondere auf höchstens $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/cm², mehr bevorzugt auf höchstens $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/cm² und besonders bevorzugt auf höchstens $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/cm² begrenzt.

Der erfindungsgemäße CO-Detektor wird gemäß folgendem Verfahren hergestellt:

- a) Bereitstellen des Komplexes;
- b) Lösen des Komplexes in einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt in einem leicht flüchtigen, inerten, möglichst geruchsneutralen Lösungsmittel, wie beispielsweise Chloroform oder 1,2-Dichlorethan;
- c) Aufbringen des Komplexes auf das Trägermaterial, bevorzugt in einer Menge von mindestens $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²;

Geeignete Lösungsmittel für den Komplex umfassen bekannte Lösungsmittel wie Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Aceton, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Dimethylsulfoxid, Benzol, Alkane, Wasser und weitere. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist ein leicht flüchtiges, inertes, möglichst geruchsneutrales Lösungsmittel, wie beispielsweise Chloroform oder 1,2-Dichlorethan.

Der gelöste Komplex wird so auf das Trägermaterial aufgebracht, dass eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Komplexes über den Träger erfolgt. Als Auftragsmethode sind alle dem Fachmann bekannten geeigneten Verfahren und Prozesse möglich. Geeignete Auftragungsmöglichkeiten sind beispielweise Auftropfen, Aufsprühen, Spincoating oder Cogranulieren.

Optional kann das Verfahren zur Herstellung des Komplexes weiterhin die folgenden Schritte umfassen:

- d) Verdampfen des Lösungsmittels.
- e) Wiederholen der Schritte c) und d) um die Auftragsmenge zu erhöhen.

Das optionale Verdampfen des Lösungsmittels findet bevorzugt unter Vakuum statt. Es kann aber auch eine Trocknung bei atmosphärischem Druck stattfinden. Methoden der Trocknung sind dem Fachmann bekannt und werden gemäß dem gewünschten Restfeuchtegehalt des Trockenguts, den verwendeten Materialien und Inhaltsstoffen und weiteren bekannten Faktoren entsprechend angepasst. Eine geeignete Methode ist beispielsweise das Sprühtrocknen.

Der erfindungsgemäße CO-Detektor kann in einem Luftfilter, in einer Atemmaske, in einer Filtereinheit, beispielsweise für eine Atemmaske, in einem Aufkleber, in einem Anstecker, in einem Etikett, in Indikatorpapier oder auf Textilien zur Detektion von CO verwendet werden.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Detektion von CO umfassend die folgenden Schritte:

- i) Bereitstellen des erfindungsgemäßen CO-Detektors oder eines Systems umfassend den oben beschriebenen erfindungsgemäßen CO-Detektor;
- ii) Bindung von CO an den oben bereits beschriebenen Komplex;
- iii) Freisetzen des mindestens einen Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, gemessen über die Triangle Odor Bag Methode;
- iv) Detektion des Liganden L, bevorzugt als malodorogenes Signal des menschlichen Geruchssinns.

Liste der Abbildungen

- FIG.1** zeigt ein Schaubild der Freisetzung von COD aus $[(\text{SIMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$ unter 100.000 ppm CO-Gas gemessen mittels Massenspektrometrie.
- FIG.2** zeigt die Umsätze der verschiedenen Komplexe innerhalb von 4 Stunden bei 4800 ppm CO-Gas gemessen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie.
- FIG.3** zeigt NMR-Spektren, die den Austausch von 1,5-Cyclooctadien durch CO belegen.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen CO-Detektors

Ein erfindungsgemäßer Detektor auf Linters-Papier wurde wie folgt hergestellt:

- 1) Zurechtschneiden des Linters-Papiers auf 2x2 cm
- 2) Ansetzen einer Stammlösung des Komplex in Chloroform mit $c=0,288 \text{ mmol/l}$
- 3) Applikation von $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ Komplex auf Papier mittels Eppendorfpipette
- 4) Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck für mehrere Stunden.

Es wurden verschiedene NHC-Rhodium-COD oder NHC-Iridium-COD Komplexe verschiedenen Anteilen an CO in der Umgebungsluft ausgesetzt. Die Feststellung des Cyclooctadiengeruchs zeigt die Reaktion an. Es wurde hier zunächst die Umsetzung als Feststoff überprüft. Dies ist nötig, da eine Umsetzung in lediglich gelöster Form zur praktikablen Anwendung als Gassensor vermutlich eher ungeeignet wäre. Werden die Komplexe als Feststoff in einer CO-Atmosphäre über Nacht leicht gerührt, ist ein nahezu quantitativer Umsatz zum CO-Komplex zu erkennen. Das heißt, eine Umsetzung als Feststoff ist möglich, was die Anwendbarkeit des Systems vereinfacht. Um diese Reaktion als transportablen Sensor für CO-Gas zu nutzen, ist ein Trägermaterial nötig. Dies sollte möglichst ungiftig, schnell verfügbar, bruchstabil und günstig sein. Papier als Grundlage bietet sich daher an. Es wurden zunächst kommerziell erhältliches Filterpapier und anschließend Linters-Papiere in verschiedenen Stärken verwendet. Diese wurden in Quadrate 2x2 cm geschnitten, und der in Chloroform gelöste Komplex wurde als konzentrierte Lösung mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette (25 μl) aufgetragen.

Beispiel 2: Untersuchung über den Geruchssinn

Die Komplexe wurden zunächst in Chloroform gelöst und auf Filter- bzw. Linters-Papier abgeschieden, getrocknet im Vakuum und anschließend verschiedenen CO-Konzentrationen ausgesetzt. Die Dauer bis zur Geruchswahrnehmung wurde variiert, ebenso die Expositionsdauer und die CO-Konzentration. Es stellte sich heraus, dass verschiedene Komplexe verschiedene Intensitäten in verschiedenen Zeiträumen hervorriefen. Beispielsweise scheint das $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]$ sehr viel länger zur Freisetzung des 1,5-Cyclooctadiens zu benötigen als vergleichbare NHC-Komplexe.

Um dieses System jedoch als zuverlässigen CO-Sensor nutzen zu können, ist eine Nullprobe notwendig. In diesem Fall bedeutet das die Reaktion der abgeschiedenen Komplexe

mit der normalen Umgebungsluft. Diese beinhaltet eine geringe Menge CO und könnte zur Verfälschung des Versuchs beitragen. Ausgewählte Komplexe werden hierfür in einer Konzentration von $9,058 \cdot 10^{-7}$ mol auf 2×2 cm abgeschieden und nach verschiedenen Zeiten geruchstechnisch untersucht. Nachfolgende Tabelle 2 soll diese Blindprobe verdeutlichen. Die jeweiligen Ergebnisse wurden über 5 bis 8 Mitglieder des Testgremiums gemittelt.

Tabelle 2: Ausgewählte Komplexe zur Blindprobe bei Raumluft.

Tabelle 2				
Komplex	Beladung auf 2×2 cm [mol]	Expositions- dauer Raumluft	Papierstärke [g/m²] (Linters)	Geruch
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	15 min	55	negativ
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	30 min	55	negativ
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	60 min	55	negativ
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	90 min	55	negativ
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	120 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	15 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	30 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	60 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	90 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	120 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	Über Nacht	55	negativ
$[IrCl(COD)]_2$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(SiMes)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(iPr)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(CAAC)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(Bulky)IrCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(IMes)RhCl(COD)]$	$1,132 \cdot 10^{-7}$	5 min	55	negativ
$[(IMes)RhCl(COD)]$	$4,529 \cdot 10^{-7}$	5 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	20 min	55	negativ
$[(iPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5 min	55	negativ
$[(SiPr)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10 min	55	negativ
$[(SiMes)RhCl(COD)]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5 min	55	negativ

Nachfolgende Tabelle 3 verdeutlicht die subjektiv wahrgenommenen COD-Geruchsspuren. Diese wurden über 5 bis 8 Mitglieder des Testgremiums gemittelt.

Tabelle 3: Ausgewählte Komplexe zum subjektiven Geruchsnachweis von COD

Tabelle 3				
Komplex	Beladung auf 2x2 cm [mol]	Expositions-dauer [min]	CO Konzentration [ppm]	Geruch
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	Minimal
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	15	1600	Sehr leicht
$[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$	$1,811 \cdot 10^{-6}$	15	1600	mittel
$[(\text{SiMes})\text{IrCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	deutlich
$[(i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	deutlich
$[(\text{CAAC})\text{IrCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
$[(\text{Bulky})\text{IrCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
$[(\text{IMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$4,529 \cdot 10^{-7}$	5	1600	stark
$[(\text{IMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$2,265 \cdot 10^{-7}$	5	1600	mittel
$[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	20	1600	stark
$[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	deutlich
$[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5	800	mittel
$[(\text{Si}i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	10	1600	stark
$[(\text{Si}i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5	800	deutlich
$[(\text{SiMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	$9,058 \cdot 10^{-7}$	5	1600	deutlich

Beispiel 3: Quantifizierung der Liganden-Freisetzung mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie

Da die Wahrnehmung über den Geruchssinn eine subjektive Empfindung ist, muss eine Möglichkeit zur Quantifizierung gefunden werden.

Massenspektrometrie

Die Umsetzung des COD-Komplexes zum CO-Komplex führt zur Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien. Diese Substanz ist schon in kleinsten Mengen, nämlich ab einer Konzentration von 0,84 ppb über den Geruchssinn wahrzunehmen, wie mittels Triangle Odor Bag Methode gezeigt wurde. Um für diese kleinsten Mengen eine Quantifizierung durchführen zu können, ist aufgrund der geringen Probemenge eine sehr empfindliche Messmethode nötig. Vom durch die Reaktion freigesetzten COD geht nur ein sehr geringer Anteil tatsächlich in die Raumluft über und steht damit in der Gasphase zur Detektion zur Verfügung. Die Massenspektrometrie bietet sich hier zur Analyse der Gasphase an. Diese sehr empfindliche Methode arbeitet außerdem ohne direkten Probenkontakt und verfälscht somit die Ergebnisse nicht.

Die Freisetzung des 1,5-Cyclooctadiens kann über die Zeit beobachtet werden. Für die analytische Methode werden jedoch die Komplexbeladung sowie die ppm an CO-Gas zur besseren Quantifizierung im Gegensatz zu den durchgeführten Riechexperimenten erhöht. Für die massenspektrometrische Untersuchung wird ein 2x2 cm Linters-Papier (55 g/m²) mit $7,2 \cdot 10^{-6}$ mol Komplex beschichtet, in einen 2-Halskolben (25 ml) gegeben und an das Massenspektrometer angeschlossen. Über ein Septum werden 0,5 ml CO-Gas zugegeben, so dass die Atmosphäre im Kolben 10.000 ppm an CO-Gas enthält. Nach bestimmten Zeitintervallen wird der Hahn zur Apparatur geöffnet und ein Massenspektrum aufgenommen.

Um eine Quantifizierung der COD-Freisetzung zu gewährleisten wird im Massenspektrum der Argonpeak (Luft) mit berücksichtigt und als Bezugswert herangezogen. In trockener Luft herrscht ein Argonanteil von 0,934%. Das entspricht 9.340 ppm. Vor jedem Messpunkt wird ein Hahn am Zweihalskolben geöffnet, sodass Umgebungsatmosphäre hergestellt wird. Somit werden auch bei mehreren Messungen die gleichen Bedingungen für jede Aufnahme gewährleistet, ohne dass sich mit der Zeit ein Unterdruck im Kolben bilden kann, der eventuell zu Verfälschungen des Ergebnisses führt. Die Freisetzung des Liganden in Abhängigkeit von der Zeit ist in FIG.1 und Tabelle 4 gezeigt. Die Aufnahme von CO und die Freisetzung (Verdampfung) von 1,5-Cyclooctadien kann durch Messung mittels Quarzmikrowaage (Beispiel 5) bestimmt werden.

Tabelle 4: Freisetzung von COD aus [(SImes)RhCl(COD)] – umgerechnet bezogen auf den Argonpeak der Umgebungsluft gemessen mittels Massenspektrometrie.

Tabelle 4	
[(SImes)RhCl(COD)]	5 Scans, 100.000ppm CO
Zeit [min]	ppm (COD)
0	45,766
5	252,180
10	1254,362
15	2169,682
20	2825,350
25	3164,392
30	3319,436
35	3398,826
40	3325,974
45	3387,618
50	3300

NMR-Spektroskopie

Eine weitere quantitative Möglichkeit der Umsatzverfolgung ist die NMR-Spektrometrie. Bei dieser Methode werden die COD-Komplex-Spektren mit den zugehörigen CO-Komplex-Spektren verglichen und zunächst signifikante Signale für Edukt und Produkt festgelegt, die ohne Überlappung auch bei nur teilweisem Umsatz integrierbar sind.

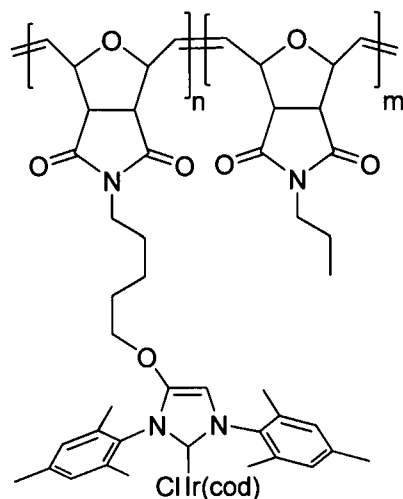
Die ^1H -NMR-Spektren für den COD-Komplex und CO-Komplex unterscheiden sich stark. Sehr deutlich tritt der Unterschied im Signal der vier Brückenprotonen auf. Im COD-Komplex ist hier ein Multiplett bei 3,85 ppm zu erkennen, im CO-Komplex ein Singulett bei 4,00 ppm. Diese beiden Signale können leicht für eine Umsatzbestimmung herangezogen werden. Auch im aromatischen Bereich ist eine Quantifizierung möglich. Im COD-Komplex erscheinen zwei Signale für die vier aromatischen Protonen zu je einem Integral von 2 bei 7,03 ppm und 6,97 ppm. Im CO-Komplex fallen die aromatischen Signale zusammen und es wird ein Singulett bei 6,88 ppm beobachtet. Auch diese Signale können durch einen Flächenvergleich der Umsatzbestimmung dienen. Diese Umsätze der verschiedenen Komplexe sind in FIG.2 und untenstehender Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Umsatz der Komplexe nach 4h bei 4800 ppm CO-Gas

Tabelle 5	
Komplex	Umsatz nach 4h [%]
$[(\text{CAAC})\text{IrCl}(\text{COD})]$	0
$[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$	0
$[(\text{SiMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	2
$[(\text{Triazol})\text{RhI}(\text{COD})]$	6,9
$[(i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	6,1
$[(\text{IMes})\text{RhCl}(\text{COD})]$	18,6
$[(i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$	35
$[(\text{Si}i\text{Pr})\text{RhCl}(\text{COD})]$	27,4
$[(\text{Bulky})\text{IrCl}(\text{COD})]$	40,3
$[(\text{Cl}2)\text{RhI}(\text{COD})]$	5,5
$[(\text{IMes})\text{IrCl}(\text{COD})]$	34
$[(\text{Valin})\text{IrCl}(\text{COD})]$	66,3
$[(\text{SiMes})\text{IrCl}(\text{COD})]$	5
$[(\text{Si}i\text{Pr})\text{IrCl}(\text{COD})]$	22,6
$[(\text{IMes})(\text{butoxy})\text{IrCl}(\text{COD})]$	41,2
$[(\text{IMes})(\text{butoxy})\text{RhCl}(\text{COD})]$	45,8

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Komplexes mit bevorzugtem Liganden L'

Die Monomere $[(\text{NHC-onbe})\text{IrCl}(\text{L})]$ (1 Äquivalent) und Propyl-onbe (2 Äquivalente) wurden in CH_2Cl_2 gelöst und Polymerisationsinitiator (Grubbs-Komplex) hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation durch Zugabe von Butylvinylether beendet und das Polymer durch Zugabe von Methanol ausgefällt, filtriert und getrocknet. Bei Verwendung von 1,5-Cyclooctadien als Ligand L wird folgender Komplex erhalten.



n und m kann verschiedene Werte zwischen 1 und 10 annehmen, bevorzugt ist $m = n$ oder $m > n$, beispielsweise $n, m = 1, 1$ oder $1, 2$ oder $1, 3$.

Beispiel 5: Quantifizierung des zeitlichen Verlauf des Ligandenaustauschs und der Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien mittels Quarzmikrowaage

Ein dünner Film des Polymers aus Beispiel 4 auf einem Quarzkristall wurde mittels Spin-Coating einer Polymerlösung erzeugt und einer definierten CO-Konzentration in Luft ausgesetzt. Die Änderungen der Schwingungsfrequenz des beschichteten Quarzkristalls bei Aufnahme von CO und bei der Freisetzung von 1,5-Cyclooctadien wurden in einer Quarzmikrowaage bestimmt. In dieser Weise konnte direkt der zeitliche Verlauf der Aufnahme von CO und der Verdampfung von 1,5-Cyclooctadien gemessen werden.

Der chemische Ablauf der Reaktion im Film wurde mittels NMR-Messungen verifiziert (Fig.3). Die charakteristischen Signale des gebundenen 1,5-Cyclooctadiens bei 3.04, 3.12 und 3.84 ppm verschwanden nach CO-Behandlung, die Signale des freien 1,5-Cyclooctadiens erschienen bei 2.37 und 5.59 ppm.

Beispiel 6: Geruchstest

Ein rundes Stück Papier (Durchmesser ca. 3 cm) wurde mit einer Lösung des Polymers aus Beispiel 4 in CH_2Cl_2 getränkt und durch Verdampfen des Lösungsmittels mit dem Polymerfilm beschichtet. Das präparierte Papier wurde in einem Gefäß während einer definierten Zeit einer definierten Atmosphäre von CO (100- 500 ppm) ausgesetzt. Danach wurde das Papier in ein Schnappdeckelgläschen überführt, 5 min gewartet und die Geruchstests durchgeführt. Mindestens acht Probanden wurden gebeten, an dem Gefäß zu riechen. Die Probanden sollten die Geruchsintensität in vier Kategorien (stark, mittel, schwach, kein Geruch) einteilen. Die Zuordnung der Geruchsintensität in eine der genannten Kategorien erfolgte durch Mehrheitsentscheidung. Die Ergebnisse können der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 6			
Nr.	Polymermenge / mg	Zeit in CO-At- mosphäre / min	Geruch
1	0,5	1	stark
2	0,5	3	stark
3	0,5	5	stark
4	0,5	10	stark
5	0,2	1	mittel
6	0,2	3	mittel
7	0,2	5	mittel
8	0,2	10	mittel

Ansprüche

1. Detektor für Kohlenstoffmonoxid (CO), umfassend:

einen Komplex eines Übergangsmetalls mit mindestens einem Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, gemessen über die Triangle Odor Bag Methode, wobei der Ligand L eine geringere Affinität für das Übergangsmetall besitzt als CO und wobei der Komplex auf ein Trägermaterial aufgebracht ist.

2. Detektor nach Anspruch 1, wobei der Komplex eine Struktur mit folgender Formel umfasst:



wobei Me das Übergangsmetall ist, X ein Thiolat, Alkoholat, Amid, Halogenid, Pseudohalogenid oder eine Kombination daraus ist; L der Ligand L ist; und L' für einen von L verschiedenen Liganden steht, der auch ein anderer Ligand L im Sinne der Erfindung sein kann;

wobei a und c unabhängig voneinander Werte zwischen 1 und 100 annehmen können; b und d unabhängig voneinander Werte zwischen 0 und 100 annehmen können; und e mindestens 1 beträgt.

3. Detektor nach Anspruch 1 oder 2, wobei L ausgewählt ist aus cyclischen Olefinen, Thiolen und Seleniden sowie Mischungen daraus.
4. Detektor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au und Hg sowie Kombinationen davon.
5. Detektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Trägermaterial feste Trägermaterialien wie beispielsweise Kunststoff, Zellulose-haltige Materialien wie Papier, Karton und Pappe oder Baumwollfasern, partikuläre oder poröse Trägermaterialien wie beispielsweise Aktivkohle, Bimsstein, Keramiken, Zeolithe, Hydrogele, Gele oder Kombinationen daraus umfasst.
6. Detektor nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Menge an Komplex auf dem Trägermaterial mindestens $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ beträgt.

7. Detektor nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Ir, Rh, Pd, Ni, Co, Mo, Fe und W sowie Kombinationen davon.
8. Detektor nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Ligand L eine Geruchsschwelle unter 10 ppb aufweist.
9. Detektor nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche 2 bis 8, wobei der Ligand L' eine Bindung zu einem Polymer oder einer polymerisierbaren Struktur umfasst oder selbst Polymer oder polymerisierbare Struktur ist.
10. System zur Detektion von CO, umfassend einen Detektor nach einem der Ansprüche 1 bis 9, in einem Luftfilter, in einer Atemmaske, in einer Filtereinheit, beispielsweise für eine Atemmaske oder einem Luftfilter, in einem Aufkleber, in einem Anstecker, in einem Etikett, in Indikatorpapier oder auf Textilien.
11. Verwendung eines Komplexes zur Detektion von CO, wobei der Komplex ein Übergangsmetall und mindestens einem Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, gemessen über die Triangle Odor Bag Methode, umfasst und wobei der Ligand eine geringere Affinität für das Übergangsmetall als CO besitzt.
12. Verfahren zur Herstellung des Detektors nach einem der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen des Komplexes;
 - b) Lösen des Komplexes in einem Lösungsmittel;
 - c) Aufbringen des Komplexes auf das Trägermaterial, bevorzugt in einer Menge von mindestens $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol/cm²;
 - d) optional Verdampfen des Lösungsmittels.
13. Verfahren zur Detektion von CO umfassend:
 - i) Bereitstellen des Detektors nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder des Systems nach Anspruch 10;
 - ii) Bindung von CO an den Komplex;
 - iii) Freisetzen mindestens eines Liganden L mit einer niedrigen Geruchsschwelle im sub ppm-Bereich, gemessen über die Triangle Odor Bag Methode;

- iv) Detektion des Liganden L.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die Detektion über den menschlichen Geruchssinn stattfindet.

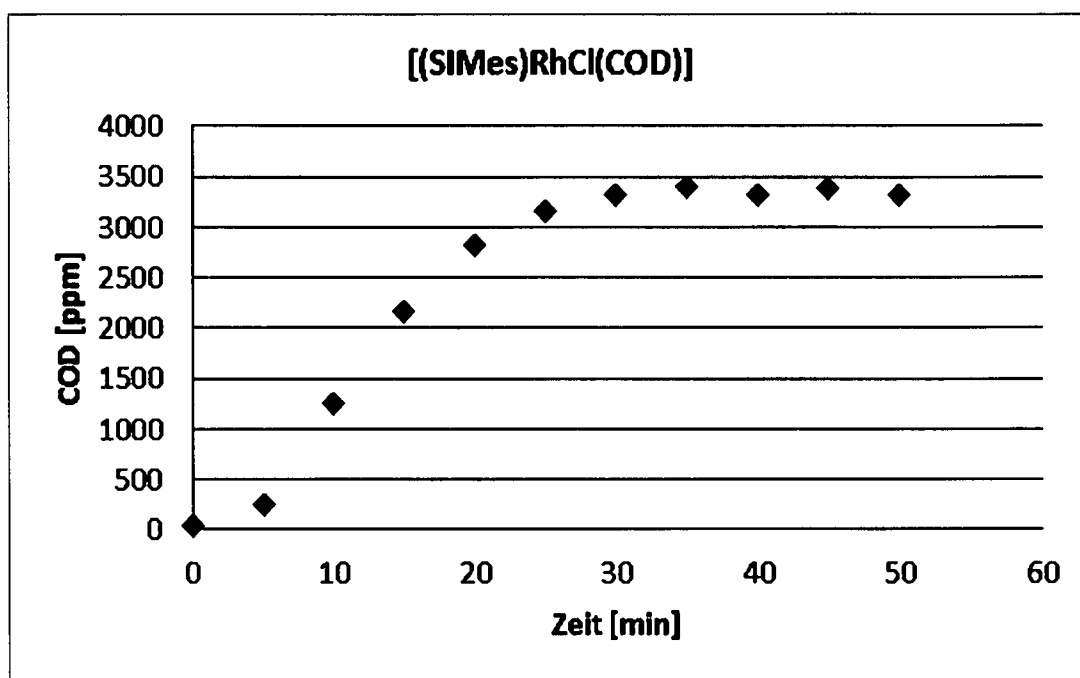


FIG.1

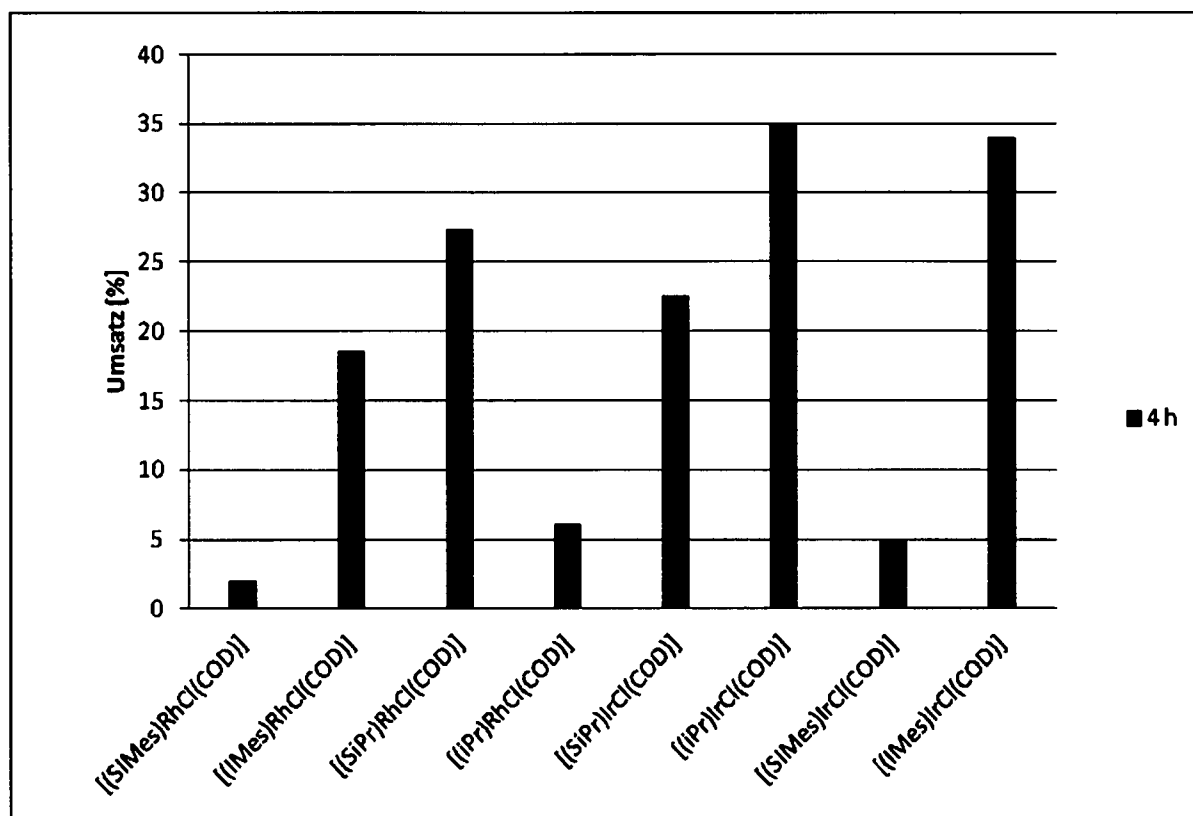
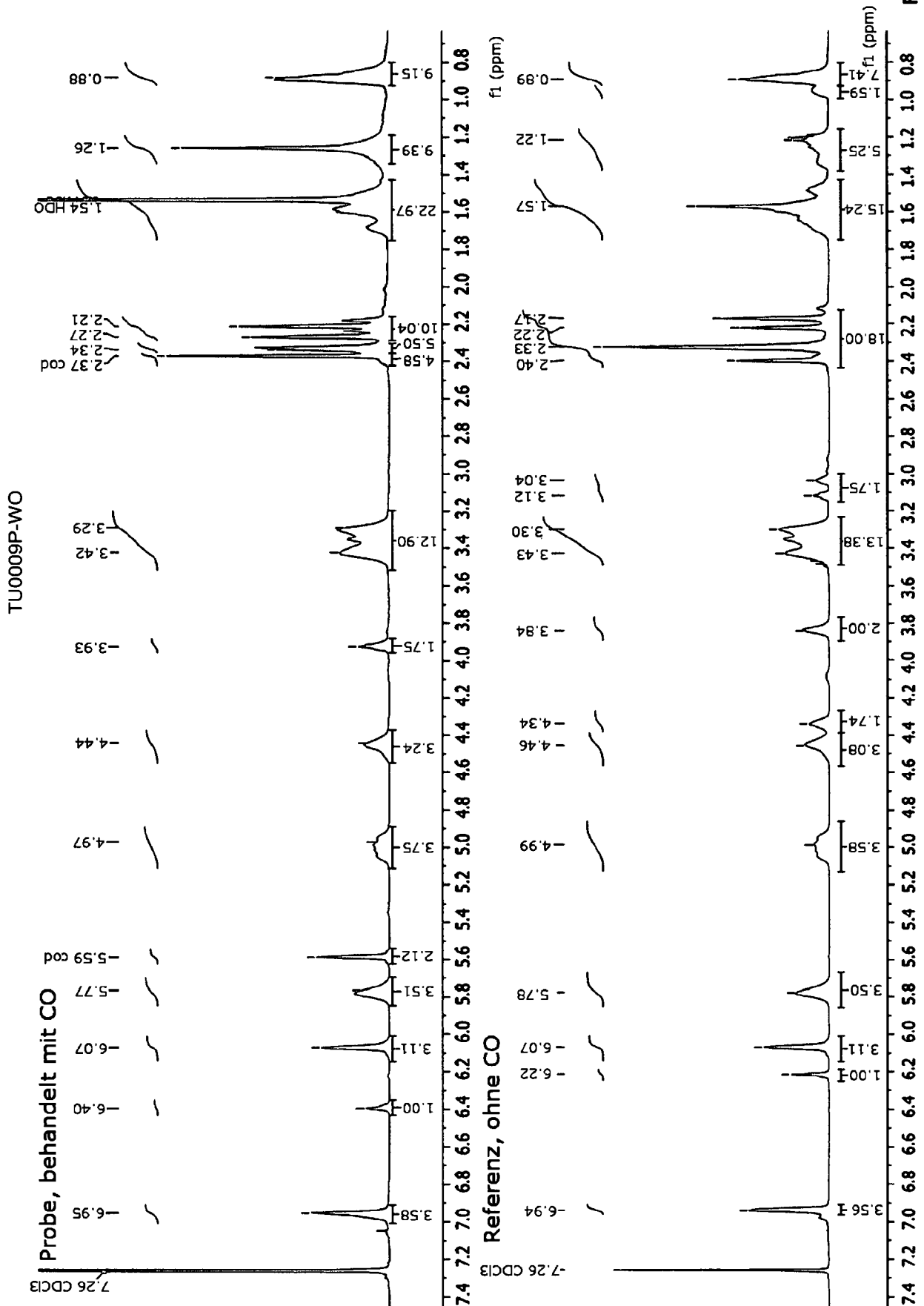


FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/000292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N33/00 G08B21/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N G08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/10481 A1 (DU PONT [US]) 20 April 1995 (1995-04-20) page 7 ----- -/--	1-8,12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 2018

Date of mailing of the international search report

16/01/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kraus, Leonie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2017/000292

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Midollini Mealli ET AL: "Transition-Metal Complexes with Sulfur Atom as Ligand. 2.' Synthesis, Properties, and Structural Characterization of Thio, Mercapto, and Methylthio Complexes of Cobalt(1) and Nickel(1) and -(II) with Poly(tertiary phosphines)", Inorganic Chemistry, 1 January 1978 (1978-01-01), pages 632-637, XP055135156, Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50181a023 [retrieved on 2014-08-18] page 632	1-14
A	EP 2 963 044 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 6 January 2016 (2016-01-06) claim 1	1-14
A	GB 163 102 A (LEONARD ANGELO LEVY; ROBERT HENRY DAVIS) 9 May 1921 (1921-05-09) cited in the application the whole document	1-14
A	H Ueno ET AL: "Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry", 3rd IWA International Conference on Odour and VOCs, 10 October 2008 (2008-10-10), XP055437794, Retrieved from the Internet: URL:http://orea.or.jp/en/PDF/IWA_Ueno.pdf [retrieved on 2018-01-02] the whole document	1-14
A	CHRISTINE BIBAL ET AL: "Exceptionally Facile CO Addition to a Saturated Ruthenium Complex", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 127, no. 25, 1 June 2005 (2005-06-01), pages 8944-8945, XP055437796, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja051296h the whole document	1-14
A	US 2003/006898 A1 (HERZBERG LOUIS P [US]) 9 January 2003 (2003-01-09) paragraphs [0036] - [0037]	1-14
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/000292

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ALLGEIER A M ET AL: "Electrochemical controlling ligand binding affinity for transition metals via RHLs: The importance of electrostatic effects", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 119, no. 3, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 550-559, XP002478840, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA963008A page 550, left-hand column -----	1-14
A	KR 2016 0019697 A (KMS [KR]) 22 February 2016 (2016-02-22) paragraphs [0115], [0116] -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2017/000292

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9510481	A1	20-04-1995	NONE
EP 2963044	A1	06-01-2016	EP 2963044 A1 06-01-2016 EP 3160974 A1 03-05-2017 WO 2016001064 A1 07-01-2016
GB 163102	A	09-05-1921	NONE
US 2003006898	A1	09-01-2003	NONE
KR 20160019697	A	22-02-2016	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. G01N33/00 G08B21/14
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 G01N G08B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/10481 A1 (DU PONT [US]) 20. April 1995 (1995-04-20) Seite 7 ----- -/-	1-8,12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/01/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kraus, Leonie

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	Midollini Mealli ET AL: "Transition-Metal Complexes with Sulfur Atom as Ligand. 2.' Synthesis, Properties, and Structural Characterization of Thio, Mercapto, and Methylthio Complexes of Cobalt(1) and Nickel(1) and -(II) with Poly(tertiary phosphines)", Inorganic Chemistry, 1. Januar 1978 (1978-01-01), Seiten 632-637, XP055135156, Gefunden im Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50181a023 [gefunden am 2014-08-18] Seite 632 -----	1-14
A	EP 2 963 044 A1 (CYNORA GMBH [DE]) 6. Januar 2016 (2016-01-06) Anspruch 1 -----	1-14
A	GB 163 102 A (LEONARD ANGELO LEVY; ROBERT HENRY DAVIS) 9. Mai 1921 (1921-05-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-14
A	H Ueno ET AL: "Difference in the odor concentrations measured by the triangle odor bag method and dynamic olfactometry", 3rd IWA International Conference on Odour and VOCs, 10. Oktober 2008 (2008-10-10), XP055437794, Gefunden im Internet: URL:http://orea.or.jp/en/PDF/IWA_Ueno.pdf [gefunden am 2018-01-02] das ganze Dokument -----	1-14
A	CHRISTINE BIBAL ET AL: "Exceptionally Facile CO Addition to a Saturated Ruthenium Complex", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 127, Nr. 25, 1. Juni 2005 (2005-06-01), Seiten 8944-8945, XP055437796, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja051296h das ganze Dokument -----	1-14
A	US 2003/006898 A1 (HERZBERG LOUIS P [US]) 9. Januar 2003 (2003-01-09) Absätze [0036] - [0037] ----- -/--	1-14

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ALLGEIER A M ET AL: "Electrochemical controlling ligand binding affinity for transition metals via RHLs: The importance of electrostatic effects", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 119, Nr. 3, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 550-559, XP002478840, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA963008A Seite 550, linke Spalte -----	1-14
A	KR 2016 0019697 A (KMS [KR]) 22. Februar 2016 (2016-02-22) Absätze [0115], [0116] -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2017/000292

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9510481	A1	20-04-1995	KEINE
EP 2963044	A1	06-01-2016	EP 2963044 A1 06-01-2016 EP 3160974 A1 03-05-2017 WO 2016001064 A1 07-01-2016
GB 163102	A	09-05-1921	KEINE
US 2003006898	A1	09-01-2003	KEINE
KR 20160019697	A	22-02-2016	KEINE