

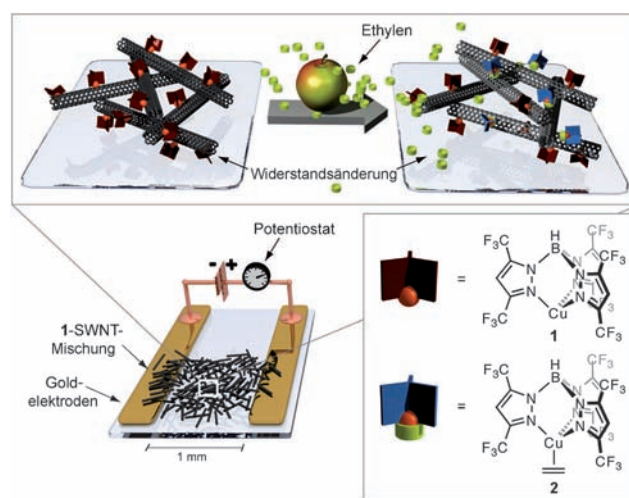
# Selektiver Nachweis von Ethylengas mit Kohlenstoffnanoröhren als Hilfsmittel in der Fruchtreifebestimmung\*\*

Birgit Esser, Jan M. Schnorr und Timothy M. Swager\*

Ethylen als kleinstes Pflanzenhormon ist an vielen Entwicklungsprozessen beteiligt. Als Beispiele sind die Fruchtreifung zu nennen, die durch Ethylen initiiert wird, der Saataufgang und die Blüte sowie das Verwelken von Blättern und Blumen.<sup>[1]</sup> Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Biosyntheseweg von Ethylen, der von Yang et al. untersucht wurde, wird durch die 1-Aminocyclopropan-1-carbonsäure-(ACC)-Synthase katalysiert.<sup>[2]</sup> In mehreren Entwicklungsphasen einer Pflanze wird Ethylen produziert, und auch externe Faktoren können die Produktion anregen. Der Reifeprozess wird dadurch eingeleitet, dass Ethylen an den Rezeptor ETR1 bindet, was zur Translation von Reifungsgenen und zur Produktion von Enzymen führt, die schließlich die sichtbaren Reifungseffekte bewirken. In der Landwirtschaft ist es daher von großer Bedeutung, die Ethylenkonzentration zu überwachen. Im Inneren einer Frucht kann diese als Indikator zur Bestimmung der Erntezeit dienen, während die Überwachung des Ethylengehalts der Luft in Lagerräumen und während des Transports wichtig ist, um Überreife zu vermeiden.

Hier stellen wir einen reversiblen, chemoresistiven Sensor vor, der Ethylenkonzentrationen im Sub-ppm-Bereich (ppm = parts per million) detektieren kann. Das Detektionsschema ist hochselektiv für Ethylen, und der Sensor kann in wenigen Schritten ausgehend von käuflich erwerblichen Materialien hergestellt werden. Der Detektionsmechanismus basiert auf der hohen Empfindlichkeit von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) gegenüber ihrer elektronischen Umgebung. Diese Eigenschaft wurde bereits im Design zahlreicher Sensoren genutzt.<sup>[3]</sup> Mit Blick darauf, dass Cu<sup>I</sup> ein essenzieller Cofaktor des Rezeptors ETR1 im biologischen System ist, verwenden wir einen Kupfer(I)-Komplex zur selektiven Erkennung von Ethylen.<sup>[4]</sup> Die kleine Größe und fehlende Polarität von Ethylen erschweren im Allgemeinen dessen Detektion. Herkömmliche Methoden sind die Gaschromatographie<sup>[5a]</sup> oder laserakustische Spektroskopie,<sup>[5b]</sup> beide benötigen jedoch kostspielige

Instrumente und sind ungeeignet für praktische Anwendungen. Darüber hinaus wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen, die auf amperometrischen<sup>[5c]</sup> oder elektrochemischen<sup>[5d]</sup> Techniken beruhen oder auf Änderungen in den Lumineszenzeigenschaften.<sup>[5e,6]</sup> Zusätzlich stehen Gas-Teströhrchen zur Verfügung, denen eine kolorimetrische Reaktion zugrunde liegt.<sup>[1]</sup> Schema 1 zeigt die Funktionsweise des auf Kohlenstoffnanoröhren basierenden Detektionskonzepts, das wir entwickelt haben.



**Schema 1.** Funktionsweise des chemoresistiven Sensors zur Ethylen-detektion: Eine Mischung aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) und dem Kupfer-Komplex **1** zwischen zwei Goldelektroden reagiert empfindlich auf Ethylen. Der Kupfer-Komplex bindet das Ethylen, wodurch sich der elektrische Widerstand im Nanoröhren-Netzwerk ändert.

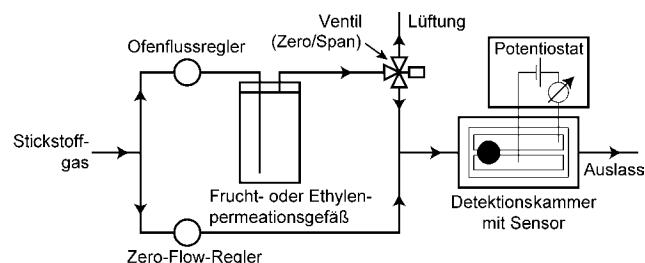
Das Ethylen-sensible Material besteht aus einer Mischung aus SWNTs und dem Kupfer-Komplex **1**, der einen fluorierten Tris(pyrazolyl)borat-Liganden trägt. Dieser kann mit der Oberfläche von Kohlenstoffnanoröhren wechselwirken und damit deren Leitfähigkeit beeinflussen. Wenn der Sensor mit Ethylen in Berührung gelangt, wird dieses durch den Komplex **1** gebunden. Der dabei gebildete Komplex **2** zeigt eine verminderte Wechselwirkung mit der SWNT-Oberfläche. Als Ergebnis wird ein erhöhter Widerstand innerhalb des SWNT-Netzwerks gemessen. Den Kupfer-Komplex **1** haben wir gewählt, da **2** einer der stabilsten bekannten Kupfer-Ethylen-Komplexe ist.<sup>[7]</sup> Der Komplex ist vergleichsweise stabil gegen Oxidation und verliert gebundenes Ethylen auch im Vakuum nicht, was auf eine starke Bindung hindeutet. Verbindung **1** wurde bereits in einem auf Fluoreszenzänderungen beruhenden, Polymer-basierten Sensor zur Detektion von Ethylen verwendet.<sup>[6]</sup>

[\*] Dr. B. Esser, J. M. Schnorr, Prof. Dr. T. M. Swager  
Department of Chemistry and Institute for Soldier Nanotechnologies, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)  
E-Mail: tswager@mit.edu

[\*\*] Dieses Projekt wurde vom U.S. Army Research Office unterstützt (W911NF-07-D-0004). B.E. dankt der Deutschen Akademie der Wissenschaften Leopoldina für ein Postdoc-Stipendium (LPDS 2009-8). Wir danken S. L. Buchwald für die Benutzung des Rechenclusters, J. J. Walsh für die Herstellung der Sensorkammer und J. G. Weis für die SEM-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201042> zu finden.

Zur Vorbereitung des Sensors wird eine Mischung aus **1** und SWNTs in einem Gemisch aus *o*-Dichlorbenzol und Toluol (2:3) mittels Ultraschall dispergiert. Die Sensoren werden durch Drop-Casting der resultierenden Dispersion auf Objektträger hergestellt, die mit zwei Goldelektroden ausgestattet sind (siehe Schema 1). Der experimentelle Aufbau der Detektionsmessungen ist in Schema 2 gezeigt.

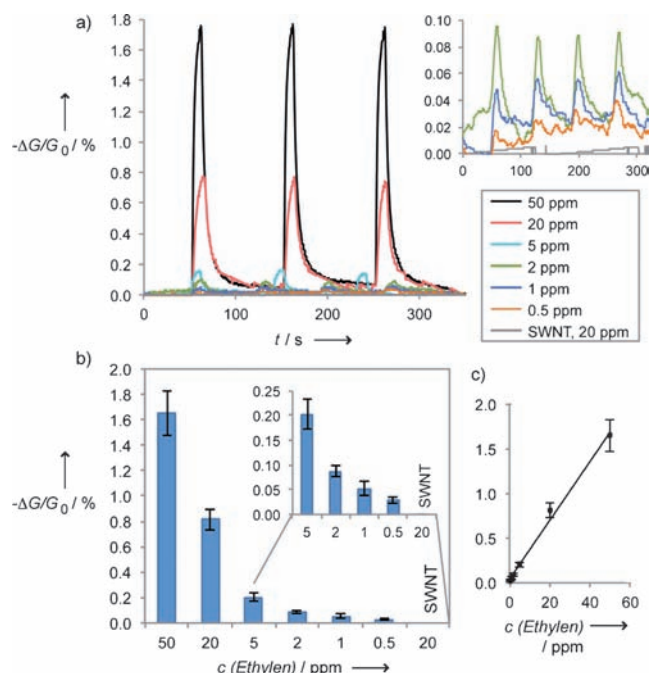


**Schema 2.** Experimenteller Aufbau der Detektionsmessungen: Ein kontinuierlicher Gasstrom wird durch die Sensorkammer geleitet. Dem Stickstoffgasstrom (Zero-Modus) kann Analyt-Gasstrom zugemischt werden (Span-Modus), der durch den Fluss von Stickstoff durch einen den Analyt (Ethylen) oder ein Stück Obst enthaltenden Behälter erzeugt wird.

Der Sensor befindet sich in einer Kammer, durch die ein kontinuierlicher Gasstrom geleitet wird. Dieser wird von einem Gaserzeuger generiert, in dem ein Stickstoffstrom in zwei Teile geteilt wird. Einer davon wird durch einen Behälter geleitet, in dem sich eine Ethylen-Permeationsröhre oder ein Stück Obst befindet. Der andere, aus reinem Stickstoff bestehende Teil wird während der Messung kontinuierlich über den Sensor geleitet, und der Analyt-Gasstrom wird nach Bedarf zugemischt. Die auftretenden elektrischen Widerstandsänderungen werden mithilfe eines Potentiostats gemessen, der mit den zwei Goldelektroden verbunden ist.

Die Ergebnisse der Detektionsmessungen niedriger Ethylenkonzentrationen mit **1**-SWNT-Sensoren sind in Abbildung 1 gezeigt. Es gelang, Ethylenkonzentrationen unter 1 ppm zu detektieren, wobei Messungen im Bereich von 0.5–50 ppm durchgeführt wurden. 1 ppm entspricht dabei der Konzentration, bei der die Fruchtreifung in vielen Obstsorten bei maximaler Geschwindigkeit abläuft.<sup>[1]</sup> Innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereichs wurde eine lineare Abhängigkeit beobachtet (Abbildung 1c).

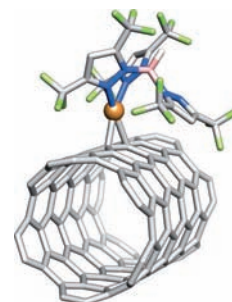
Sensoren aus reinen SWNTs sprechen nicht auf die untersuchten Ethylenkonzentrationen an (Abbildung 1). Weitere Kontrollexperimente, in denen  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  oder der entsprechende Natrium-Komplex von **1** verwendet wurden, waren ebenfalls negativ (siehe Hintergrundinformationen). Die Verwendung des Ethylen-Komplexes **2** ergab einen Sensor, der 20 ppm Ethylen mit ca. 25% der Empfindlichkeit von **1**-SWNT-Sensoren detektierte (siehe Hintergrundinformationen). Die höchste Empfindlichkeit wurde mit Sensoren erhalten, die einen großen Überschuss an **1** aufwiesen, entsprechend einem Verhältnis **1**/SWNT-Kohlenstoffatome von 1:6. Von den verschiedenen käuflich erwerbbaren SWNTs, die im Sensor getestet wurden, wurden die besten Ergebnisse mit Nanoröhren mit geringem Durch-



**Abbildung 1.** a) Signale von **1**-SWNT-Sensoren auf 0.5, 1, 2, 5, 20 und 50 ppm Stickstoff-verdünntes Ethylen und von reinen SWNTs auf 20 ppm Ethylen (Einschub:<sup>[8]</sup> Signale von **1**-SWNT-Sensoren auf 0.5, 1 und 2 ppm und von reinen SWNTs auf 20 ppm). b) Signalstärken, gemittelt aus Messungen mit je drei Sensorsystemen. c) Abhängigkeit der Signalstärke von der Ethylenkonzentration.

messer erzielt, die zu > 50 % aus SWNTs mit (6,5)-Chiralität bestanden. Wir vermuten, dass die stark gekrümmte Oberfläche der Nanoröhren eine stärkere Wechselwirkung mit dem Komplex **1** ermöglicht.

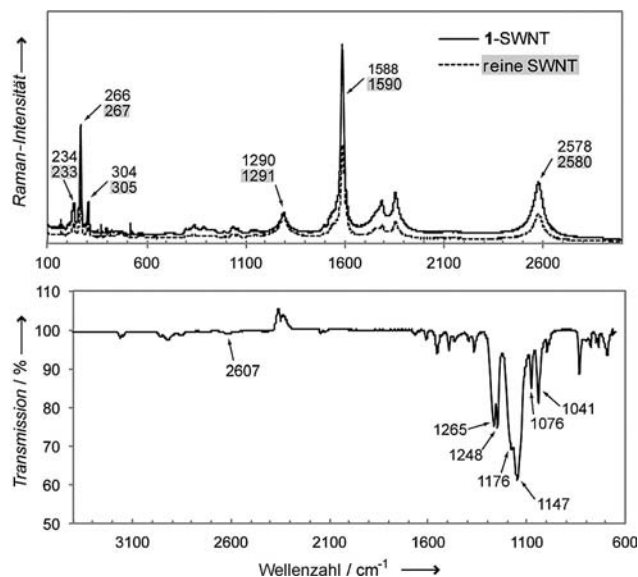
Kommt der Sensor mit Ethylen in Kontakt, wird eine reversible Erhöhung des Widerstands beobachtet. Wir führen dies auf einen Mechanismus zurück wie in Schema 1 gezeigt, bei dem die Wechselwirkung von **1** mit der SWNT-Oberfläche einen Ladungstransfer (Dotierung) zu den Nanoröhren bewirkt. Sobald die Komplexe **1** Ethylen binden, ist dieser Dotierungs-Effekt vermindert, und entsprechend wird eine Steigerung der Leitfähigkeit beobachtet. Um die Wechselwirkung zwischen **1** und der SWNT-Oberfläche besser zu verstehen, haben wir Modellrechnungen durchgeführt unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie. Wir optimierten die Struktur der Verbindung **3**, in der der Kupfer-Komplex **1** an die Oberfläche eines Segments einer (6,5)-SWNT gebunden ist. Dazu wurde das B3LYP-Funktional mit dem 6-31G\*-Basissatz für Hauptgruppenelemente und LanL2DZ für Cu verwendet.<sup>[9]</sup> Die optimierte Struktur von **3** ist in Abbildung 2 gezeigt. Sterische



**Abbildung 2.** Optimierte Struktur von **3**, worin **1** koordinativ an ein (6,5)-SWNT-Fragment bindet (B3LYP/6-31G\*, LanL2DZ für Cu; Wasserstoffatome an den Enden der SWNT und an den Pyrazolringen wurden der Klarheit halber weggelassen).

Wechselwirkungen führen dazu, dass einer der Pyrazolringe des Liganden vom Kupferzentrum weggedreht ist, sodass eine trigonal-planare Koordination am Cu resultiert. Mithilfe einer isodesmischen Gleichung haben wir die Bindungsstärke von **1** an das (6,5)-SWNT-Fragment (**3**) mit der Bindungsstärke in **2** verglichen. Die Berechnungen deuten darauf hin, dass die Bindung in **2** deutlich stärker ist als in **3** (70–80 kcal mol<sup>-1</sup> Unterschied).<sup>[10]</sup> Da wir jedoch ein reversibles Detektionsverhalten beobachtet haben, nehmen wir an, dass die Komplexe **1** nicht vollständig von den SWNTs dissoziieren, sondern Ethylen in assoziativer Weise binden.

Die Raman- und IR-Spektren des **1**-SWNT-Systems sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Präsenz der Komplexe **1** im



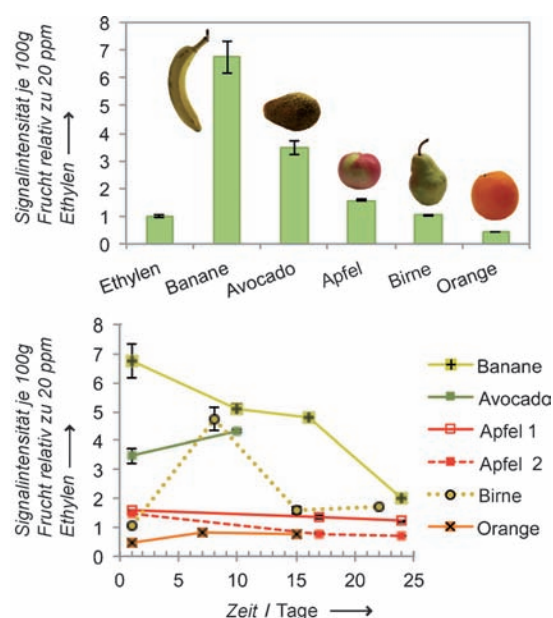
**Abbildung 3.** Oben: Raman-Spektrum von **1**-SWNT und reinen SWNT (gestrichelte Linie; Laser-Energie 785 nm). Unten: IR-Spektrum von **1**-SWNT.

SWNT-Netzwerk führt zu einer leichten Verschiebung der G- und G'-Bande zu geringeren Energien im Raman-Spektrum, was auf p-Dotierung hindeuten kann.<sup>[11]</sup> Das IR-Spektrum von **1**-SWNT ist von den C-F-Streckschwingungen dominiert, die zwischen 1080 und 1260 cm<sup>-1</sup> liegen. Die  $\nu_{\text{BH}}$ -Schwingung tritt bei 2607 cm<sup>-1</sup> auf. Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde das Verhältnis von **1** zu SWNTs im Sensor auf 1:22 bestimmt, bezogen auf das Verhältnis C<sub>SWNT</sub>:Cu (basierend auf dem Cu-2p-Signal, siehe Hintergrundinformationen). Was die Oxidationsstufe der Kupferzentren betrifft, wurde das charakteristische Muster für Kupfer(I) beobachtet, das durch Spin-Bahn-Kopplung in zwei Signale aufgespalten ist (932 und 952 eV), jedoch kein Kupfer(II), das durch Oxidation entstehen kann.

Zur weiteren Untersuchung des Detektionsmechanismus wurden Feldeffekttransistoren (FET) bestehend aus **1**-SWNTs und reinen SWNTs untersucht. Die Transistoren aus Si mit 300 nm SiO<sub>2</sub> sind mit verzahnten Goldelektroden mit 10  $\mu\text{m}$  Abstand bestückt. Das Source-Drain-Potential betrug konstant 0.1 V, während das Source-Gate-Potential im Bereich von +2 bis -20 V linear variiert wurde. Dabei beob-

achteten wir eine geringe lineare Erhöhung der Leitfähigkeit mit negativen Gate-Spannungen (siehe Hintergrundinformationen), jedoch keinen ausgeprägten Gate-Effekt. Die Tatsache, dass keine messbare Verschiebung der Turn-On-Spannung gefunden wurde, könnte auf einen nur sehr kleinen Effekt der Ladungsinjektion (Dotierung) zurückzuführen sein und/oder auf die geometrische Anordnung der Transistoren und die Struktur des Nanoröhren-Netzwerks. In den Fällen in der Literatur, in denen ausgeprägte Turn-On-Effekte in SWNT-FETs bei negativen Gate-Spannungen gemessen wurden, wurden gewöhnlich höher geordnete Nanoröhren-Netzwerke verwendet.<sup>[12]</sup>

Anschließend verwendeten wir den Sensor, um die Ethylenemission verschiedener Früchte zu messen (Banane, Avocado, Apfel, Birne und Orange). Im experimentellen Aufbau wurde die Frucht in eine Gasflusskammer eingeschlossen, wie in Schema 2 gezeigt. Dadurch konnten wir die Sensoren analog zu Ethylen den verschiedenen Frucht-Ausdünstungen aussetzen. Die Fruchtmessungen mit **1**-SWNT-Sensoren sind in Abbildung 4 (oben) gezeigt. Die Signal-



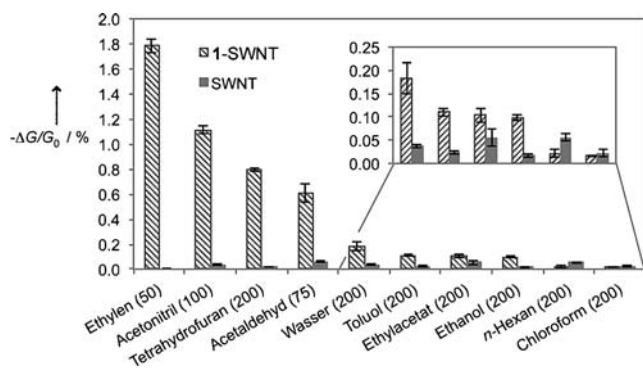
**Abbildung 4.** Oben: Signale von **1**-SWNT-Sensoren auf 100 g Früchte, relativ zu 20 ppm Ethylen. Unten: Signale auf Früchte, wiederholt gemessen über mehrere Wochen.

intensitäten sind relativ zum Signal von 20 ppm Ethylen angegeben und normalisiert auf 100 g Frucht. Die Banane ergab das stärkste Signal, gefolgt von Avocado, Apfel, Birne und Orange. Außer der Orange wiesen alle Früchte Ethylen-Konzentrationen über 20 ppm auf, was Emissionsraten von mehr als 9600 nL min<sup>-1</sup> entspricht. Anschließend verfolgten wir den Reifungsprozess und die Seneszenz der Früchte, wofür wir wiederholt über mehrere Wochen deren Ethylenemission maßen (Abbildung 4, unten). Obst kann in klimakterische und nicht-klimakterische Sorten eingeteilt werden abhängig von der Atmung (Bildung von CO<sub>2</sub>) und der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Produktion.<sup>[1]</sup> Banane, Avocado, Apfel und Birne gehören zur



klimakterischen Gruppe, die sich durch eine starke Zunahme der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Produktion während der Reifung auszeichnet, während nicht-klimakterische Früchte, wie z. B. die Orange, generell niedrige Emissionsraten dieser Gase aufweisen. Sobald der Höhepunkt der Reife erreicht ist, nehmen Atmung und  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Emission mit fortschreitender Seneszenz der Frucht ab. Im Fall der Birne und Avocado konnten wir den klimakterischen Anstieg während der Reifung beobachten; beide Früchte zeigten eine erhöhte Ethylenemission nach der ersten Woche. Bei allen anderen Früchten wurden die Messungen nahe dem Maximum der Reife begonnen. Die Daten für Banane, Apfel und Birne (ab Woche 2) spiegeln folglich die Seneszenz der Früchte mit abnehmender Ethylenproduktion wider. Als nicht-klimakterische Frucht zeigte die Orange eine generell niedrige Ethylenemissionsrate. Zusätzlich haben wir zwei Äpfel der gleichen Sorte und von ähnlichem Reifegrad verglichen, von denen einer im Kühlschrank (Apfel 1) und einer bei Raumtemperatur (Apfel 2) aufbewahrt wurde. Wie erwartet verlief die Seneszenz von Apfel 2 schneller bei Raumtemperatur, und dementsprechend nahm die Ethylenproduktion schneller ab als bei Apfel 1.

Als nächstes haben wir die Selektivität des Sensors getestet. Dafür wurde die Empfindlichkeit der 1-SWNT-Sensoren für verschiedene Lösungsmitteldämpfe bestimmt (Konzentrationen von 75–200 ppm). Diese Lösungsmittel wurden ausgewählt, da sie ein Spektrum typischer funktioneller Gruppen repräsentieren. Zusätzlich wurden Ethanol und Acetaldehyd als Metaboliten in Früchten ausgewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 im Vergleich zum Signal der 1-SWNT-Sensoren auf 50 ppm Ethylen und reiner SWNTs gezeigt.

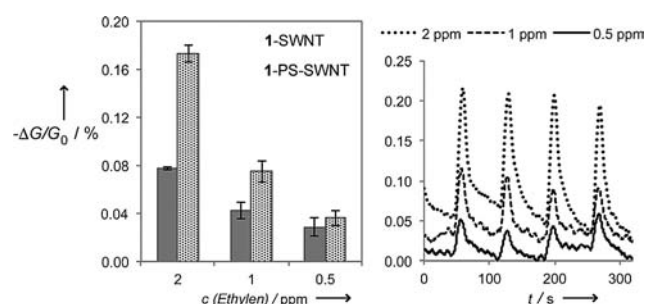


**Abbildung 5.** Relative Signale von 1-SWNT-Sensoren und reinen SWNTs auf 50 ppm Ethylen und verschiedene Stickstoff-verdünnte Lösungsmitteldämpfe (Konzentrationen in Klammern in ppm).

Der Sensor sprach deutlich an auf Acetonitril, THF und Acetaldehyd, während alle anderen Lösungsmittel nur kleine Änderungen bewirkten. Wenn man jedoch die Konzentrationen dieser Verbindungen berücksichtigt, sind die Signale klein im Vergleich zu Ethylen (50 ppm Ethylen gegenüber 100 ppm Acetonitril, 200 ppm THF oder 75 ppm Acetaldehyd). Die Empfindlichkeit der 1-SWNT-Sensoren für diese Verbindungen ist nicht erstaunlich, da sie mit der Nitrilgruppe (Acetonitril) oder dem Sauerstoffatom (Acetaldehyd) mit

vergleichbarer Stärke wie Ethylen an das Kupferzentrum in **1** binden (siehe Hintergrundinformationen).

Die zur Reifung von Früchten erforderlichen Ethylenkonzentrationen liegen meist zwischen 0.1 und 1 ppm, und folglich sollte der Ethylengehalt der Luft in Lagerräumen unter diesen Werten gehalten werden. Der 1-SWNT-Sensor zeigt eine hohe Empfindlichkeit bis hinab zu Konzentrationen von 1 ppm Ethylen. Die Empfindlichkeit kann weiter verbessert werden, indem die Oberfläche und Porosität der SWNT-Netzwerkstruktur vergrößert wird. Dazu wurden 5 Gew.-% vernetzte Polystyrolpartikel mit Durchmessern von 0.4–0.6  $\mu\text{m}$  zum 1-SWNT-System zugegeben. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Aufnahmen der Sensoren zeigten, dass die Oberfläche des 1-PS-SWNT-Systems mehr Struktur aufweist als das 1-SWNT-System. Zusätzlich sind SWNT-Bündel auf der Oberfläche der Polystyrolpartikel in den 1-PS-SWNT-Sensoren sichtbar (siehe Hintergrundinformationen). Die Ergebnisse der Detektionsmessungen mit 1-PS-SWNT-Sensoren und die Empfindlichkeiten auf 0.5, 1 und 2 ppm Ethylen sind in Abbildung 6 gezeigt. Der 1-PS-SWNT-Sensor



**Abbildung 6.** Vergleich der Signale von 1-SWNT- und 1-PS-SWNT-Sensoren gegenüber 0.5, 1 und 2 ppm Ethylen.<sup>[8]</sup>

zeigt um 1.3- bis 2.2-fach stärkere Signale, was wir der vergrößerten Oberfläche des SWNT-Netzwerks und möglicherweise einer Erhöhung der lokalen Ethylenkonzentration im Sensor durch Absorption in die Polystyrolpartikel zuschreiben.

Zusammenfassend haben wir einen Sensor für Ethylengas entwickelt, der auf Kohlenstoffnanoröhren basiert, und in dem Kupfer(I)-Komplexe zur spezifischen Erkennung von Ethylen dienen. Das aktive Material ist einfach zu präparieren und ermöglicht die Detektion von Sub-ppm-Konzentrationen von Ethylen. Wir konnten weiterhin zeigen, dass die Empfindlichkeit durch Zugabe von Polystyrolpartikeln erhöht werden kann. Die Sensoren sind selektiv für Ethylen und wurden bereits angewendet, um den Reifungsprozess und die Seneszenz verschiedener Früchte zu verfolgen.

## Experimentelles

Herstellung von **1**: 8 mg (15.9  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cu}]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_6$  wurden in 3 mL wasserfreiem, entgastem Toluol gelöst. 17 mg (43.5  $\mu\text{mol}$ ) Natrium-hydrotris[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazol-1-yl]borat ( $\text{Na}[\text{HB}(\text{3,5}-(\text{CF}_3)_2\text{pz})_3]$ )<sup>[13]</sup> wurden zugegeben, und die Mischung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, wobei eine farblose Lösung von **1** mit einer Konzentration von rund 6  $\mu\text{mol mL}^{-1}$  (6 mM) (die exakte Konzentration wurde jeweils durch NMR-Spektroskopie bestimmt) resultierte.

Herstellung von **1**-SWNTs: 0.50 mg (41.6  $\mu\text{mol}$  Kohlenstoff) SWNTs (SWeNT SG65) wurden in 0.8 mL wasserfreiem *o*-Dichlorbenzol suspendiert, und 1.16 mL (6.9  $\mu\text{mol}$ ) einer 6 mM Lösung von **1** in Toluol wurden zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei 30 °C mit Ultraschall behandelt. Von der resultierenden schwarzen Dispersion von **1**-SWNTs wurden die Sensoren hergestellt.

Zur Herstellung des **1**-PS-SWNT-Systems wurden 2.4  $\mu\text{L}$  einer Suspension der vernetzten Polystyrolpartikel in Toluol (5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) vor der Ultraschallbehandlung zugegeben.

Eingegangen am 7. Februar 2012

Online veröffentlicht am 19. April 2012

**Stichwörter:** Ethylen · Hormone · Kupfer · Nanoröhren · Sensoren

- 
- [1] A. A. Kader, M. S. Reid, J. F. Thompson, *Postharvest Technology of Horticultural Crops* (Hrsg.: A. A. Kader), University of California, Agricultural and Natural Resources, Publication 3311, **2002**, S. 39 ff.
- [2] a) A. Theologis, *Cell* **1992**, 70, 181–184; b) H. Kende, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1993**, 44, 283–307.
- [3] a) D. R. Kauffman, A. Star, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6652–6673; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6550–6570; b) J. M. Schnorr, T. M. Swager, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 646–657.
- [4] a) F. I. Rodríguez, J. J. Esch, A. E. Hall, B. M. Binder, G. E. Schaller, A. B. Bleecker, *Science* **1999**, 283, 996–998; b) B. M. Binder, *Plant Sci.* **2008**, 175, 8–17.
- [5] a) H. Pham-Tuan, J. Vercammen, C. Devos, P. Sandra, *J. Chromatogr. A* **2000**, 868, 249–259; b) M. Scotoni, A. Rossi, D. Bassi, R. Buffa, S. Iannotta, A. Boschetti, *Appl. Phys. B* **2006**, 82, 495–500; c) L. R. Jordan, P. C. Hauser, G. A. Dawson, *Analyst* **1997**, 122, 811–814; d) M. A. G. Zevenbergen, D. Wouters, V.-A. T. Dam, S. H. Brongersma, M. Crego-Calama, *Anal. Chem.* **2011**, 83, 6300–6307; e) O. Green, N. A. Smith, A. B. Ellis, J. N. Burstyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5952–5953.
- [6] B. Esser, T. M. Swager, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9056–9059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8872–8875.
- [7] a) H. V. R. Dias, H.-L. Lu, H.-J. Kim, S. A. Polach, T. K. H. H. Goh, R. G. Browning, C. J. Lovely, *Organometallics* **2002**, 21, 1466–1473; b) Übersichtsartikel über Münzmetall-Ethylen-Komplexe: H. V. R. Dias, J. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 509–522.
- [8] Die Daten sind der fließende Durchschnitt von 5 s der Originalmesspunkte.
- [9] Rechnungen wurden mit Gaussian 03 (Gaussian 03 (Revision E.01), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**; siehe Hintergrundinformationen für vollständige Referenz) mit dem B3LYP-Funktional und dem Basissatz 6-31G\* für C, H, B, F, N sowie LanL2DZ für Cu durchgeführt. Die Minima wurden durch harmonische Schwingungsfrequenzrechnungen charakterisiert. Energien und Strukturen aller optimierten Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.
- [10] Durch Hardware-Begrenzungen konnte keine harmonische Schwingungsfrequenzrechnung von **3** durchgeführt werden. Die angegebene Energie wurde unter Verwendung der elektronischen Energien berechnet.
- [11] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. F. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 327 ff.
- [12] a) B. L. Allen, P. D. Kichambare, A. Star, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1439–1451; b) R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2447–2449; c) S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, O. Jost, J.-P. Bourgoin, *Nano Lett.* **2005**, 5, 451–455.
- [13] H. V. R. Dias, W. Jin, H.-J. Kim, H.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2317–2328.
-