

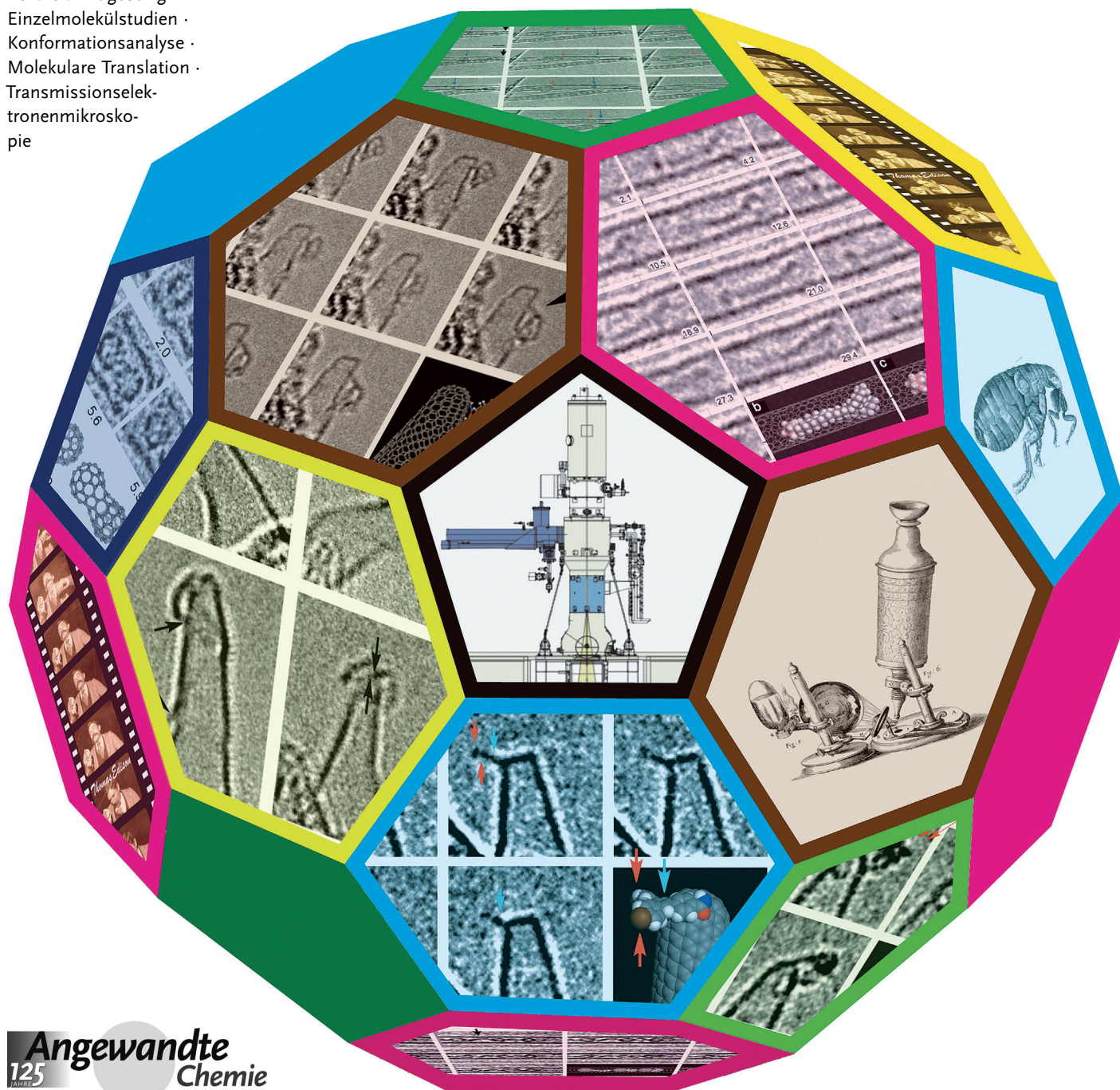


Filme molekularer Bewegungen und Reaktionen: Einzelmolekültransmissionselektronenmikroskopie in Echtzeit

Eiichi Nakamura*

Stichwörter:

Echtzeit-Bildgebung ·
Einzelmolekülstudien ·
Konformationsanalyse ·
Molekulare Translation ·
Transmissionselektronenmikroskopie



„*The truth is, the Science of Nature has been already too long made only a work of the Brain and the Fancy: It is now high time that it should return to the plainness and soundness of Observations on material and obvious things,*“ das erklärte der stolze Robert Hooke in seinem Bildband von Mikroskop- und Teleskopbildern „*Micrographia*“ im Jahre 1665. In der Chemie ist Hookes Äußerung heute noch gültig, wo ein erheblicher Arbeitsanteil notwendigerweise im Gehirn und durch Einbildungskraft stattfindet. Die Einzelmolekül-Echtzeit-Transmissionselektronenmikroskopie (SMRT-TEM) als bildgebendes Verfahren mit atomarer Auflösung ermöglicht es uns jetzt, durch einfaches Zusehen mehr über Moleküle zu lernen. Wie bei jedem Traum, der wahr wurde, erforderte die Etablierung der neuen Analysemethoden das Überdenken allgemein akzeptierter Meinungen in der Wissenschaft, und bietet nun neue Forschungsmöglichkeiten, die mit konventionellen Methoden nicht verfügbar sind. Mit ihrem Leistungsvermögen, die Bewegungen und Reaktionen einzelner Moleküle und Molekülcluster zu visualisieren, wird sich die SMRT-TEM zum unverzichtbaren Werkzeug in den Molekularwissenschaften, der Entwicklung von natürlichen und synthetischen Stoffen sowie der wissenschaftlichen Ausbildung entwickeln.

1. Einleitung

1888 – was war das für eine Zeit, als die *Angewandte Chemie* vor 125 Jahren zum ersten Mal herausgegeben wurde? Es war die Zeit, als Sachse den Vorschlag Baeyers eines flachen Cyclohexans kritisierte^[1] und Edison über die Entwicklung eines Bewegungsschreibers sinnierte, dem Kinetographen. „Sehen ist glauben“. Hätte nicht auch Sachse davon geträumt, einen molekularen Film zu drehen, um Baeyers These zu widerlegen? Rund 125 Jahre später sind molekulare Filme, mit denen Konformationsbewegungen organischer Moleküle visuell dargestellt werden können, als neues Werkzeug in der Chemie im Kommen.^[2,3] Die Bewegungen und Reaktionen eines einzelnen organischen Moleküls in der Vakuumröhre eines atomar auflösenden Transmissionselektronenmikroskops (TEM) können dabei direkt mit einem CCD aufgenommen werden. Damit eröffnet die Einzelmolekül-Echtzeit-TEM (single-molecule, real time; SMRT) völlig neue Horizonte in der Chemie. Die Technik besteht daraus, zuerst ein kleines Molekül lose an eine Kohlenstoffnanoröhre zu binden, was entweder über eine chemische Bindung oder über schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen geschieht, um danach dessen Bewegungen und Reaktionen mit atomar auflösender TEM zu beobachten. SMRT-TEM findet Anwendung in der Analyse einzelner Moleküle und Molekülcluster, die mit konventionellen Methoden nur schwierig zu untersuchen wären.

Seit der Entdeckung, von der wir zuerst am 22. Februar 2007 in *Science Express* berichteten,^[4] haben wir Filme von mehreren Molekülen publiziert, z.B. den in Schema 1 gezeigten. Ähnlich einem gewöhnlichen Film im Kino, ist der molekulare Film aber oft nicht das geeignetste Medium, um

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	249
2. Der erste Film: Konformationsänderungen von Alkylketten in Bewegung	250
3. Translationsbewegung einer Alkylkette durch das Loch einer CNT-Wand	252
4. Sehr langsame C-C-Bindungsrotation im Vakuum	254
5. Konformationsänderung komplexerer Moleküle	256
6. Ein Stoffgemisch mobiler Van-der-Waals-Molekülcluster	258
7. Molekulare Translationsbewegung in einer CNT	259
8. Abbildung uni- und bimolekularer chemischer Reaktionen mit atomarer Präzision	262
9. Zusammenfassung und Ausblick	264

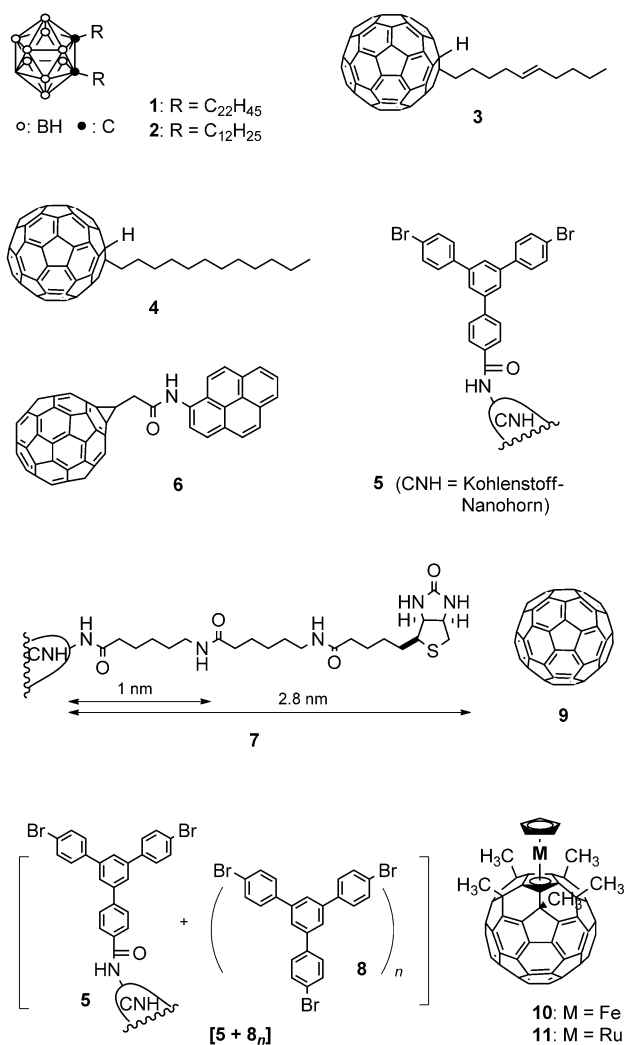
die Details der aufgezeichneten Ereignisse zu analysieren. Daher wird in diesem Aufsatz jedes Einzelbild der Filme gezeigt, was es uns ermöglicht, die ganze Schönheit der molekularen Abläufe in atomarer Präzision zu genießen.

Im Sommer des Jahres 2004 sinnierte ich über Möglichkeiten, ein kleines organisches Molekül mit dem TEM zu beobachten, und startete schließlich mit finanzieller Unterstützung der Japan Agency for Science and Technology das „Nakamura Functional Carbon Cluster ERATO Project“. Die übereinstimmende Meinung der TEM-Fachwelt zu jener Zeit war jedoch, dass organische und biologische Moleküle zu empfindlich für hochauflösende TEM-Untersuchungen seien.^[5,6] Darüber hinaus schien das Interesse an TEM-Untersuchungen zeitabhängiger Phänomene eher gering. Das Projekt wäre deswegen ohne einen Spezialisten der Elektronenmikroskopie von Weltrang, Dr. Kazu Suenaga, als Gruppenleiter des Projekts und ohne Unterstützung des Synthe-

[*] Prof. E. Nakamura
Department of Chemistry, The University of Tokyo
Tokyo 113-0033 (Japan)
E-Mail: nakamura@chem.s.u-tokyo.ac.jp

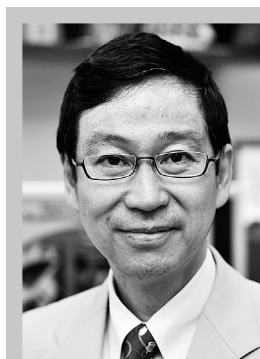


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205693> zu finden.



Schema 1. Strukturen der Moleküle und Molekülcluster, die mittels SMRT-TEM untersucht wurden.

seteams unter der Leitung von Dr. Hiroyuki Isobe nicht durchführbar gewesen.



Eiichi Nakamura promovierte in Chemie an der Tokyo Tech und wurde 1995 Professor für Chemistry an der University of Tokyo. Er fungiert derzeit als Program Director (Chair) der Japan Agency for Science and Technology (JST) und ist Gastprofessor am Institute of Chemistry der Chinese Academy of Sciences in Peking. Zu seinen Auszeichnungen gehören der The Chemical Society of Japan Award (2003), der Humboldt-Forschungspreis (2006), die Medaille am Purpurnen Band (2009), der A. C. Cope Scholar Award (2010) und die Einstein-Professur der Chinese Academy of Sciences. Seine Forschungen gelten der Synthese, der physikalischen organischen Chemie, den Nanowissenschaften und organischen Solarzellen.

2. Der erste Film: Konformationsänderungen von Alkylketten in Bewegung

Ein sehr naiver Ansatz zur Erforschung von Bindungsrotationen und chemischen Reaktionen organischer Moleküle wäre es, über einen gewissen Zeitraum hinweg alle Informationen der dreidimensionalen Strukturveränderungen vieler individueller Moleküle zu sammeln. Informationen von solcher multidimensionaler Qualität können jedoch nicht mithilfe spektroskopischer oder kristallographischer Methoden erlangt werden. Zwar sind mikroskopische Methoden prinzipiell dazu in der Lage, in der Praxis versagen sie jedoch oft. Mit der Rastersondenmikroskopie dagegen können 2D-Bilder in sub-nm-Auflösung dargestellt werden, es fehlt hier jedoch die zeitliche Auflösung. Der hochauflösenden optischen Mikroskopie dagegen fehlt von Natur aus die räumliche Auflösung, die notwendig wäre, um Bindungsrotationen und chemische Reaktionen zu beobachten. Das Leistungsvermögen der TEM auf diesem Gebiet wurde lange Zeit verkannt, da die Instabilität organischer Moleküle unter Bestrahlung überschätzt wurde. Wie wir in diesem Aufsatz sehen werden, liefert die SMRT-TEM für organische Moleküle Strukturinformationen von fünfdimensionaler Qualität, die sowohl für Chemiker, als auch Biologen und Materialwissenschaftler von Interesse sind. Die Methode bewährte sich besonders in der Erforschung von Abläufen auf molekularer Ebene an Festkörper/Flüssigkeit- und Festkörper/Gas-Grenzflächen – ein Fachgebiet, dem grundsätzlich nur sehr schwer experimentell beizukommen ist.

2.1. Konformationsänderung von Dialkylcarboranen in einer Kohlenstoffnanoröhre

Der erste atomar aufgelöste Film eines sich bewegenden organischen Moleküls wurde für das Didocosanylcarboran **1** aufgezeichnet, das hierfür in eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre (CNT) eingeschlossen und dann auf dem Probenhalter eines TEM bei 293 K platziert wurde. Die vierzehn Bilder in Abbildung 1 zeigen die Konformationsänderungen des Moleküls **1** und wurden dem 35.7 s langen Film entnommen.^[2] Es sei angemerkt, dass es sich hierbei um die originalen CCD-Bilder ohne jegliche computerbasierte Nachbearbeitung handelt, abgesehen von der Positionsnormalisierung der CNT, die auf einer Zeitskala von Sekunden fortwährend um mehrere Å nach oben und unten vibrierte.

Moleküle **1** und CNTs (die oxidiert wurden, um vor dem Experiment die Endkappen zu entfernen) wurden zusammen im Vakuum erhitzt und anschließend mit Lösungsmittel gewaschen, um die überschüssigen Moleküle auf der CNT-Außenwand zu entfernen. Das so erhaltene schwarze CNT-Pulver wurde dann auf einem Probenhalter eines TEM Typ JEOL JEM-2100F platziert, das bei 4×10^{-6} Pa und 120 kV Beschleunigungsspannung eine räumliche Auflösung von 2.3 Å erreicht (Abbildung 2). Nach Bedarf wurde die Temperatur auf 793 K und die Beschleunigungsspannung auf 80 kV angepasst. Mit solch einem Mindestdosis-System war es möglich, bei einer Elektronenbestrahlung von lediglich 4.0×10^4 Elektronen nm^{-2} (0.6 Ccm^{-2}) gute Bilder zu erhalten. Für

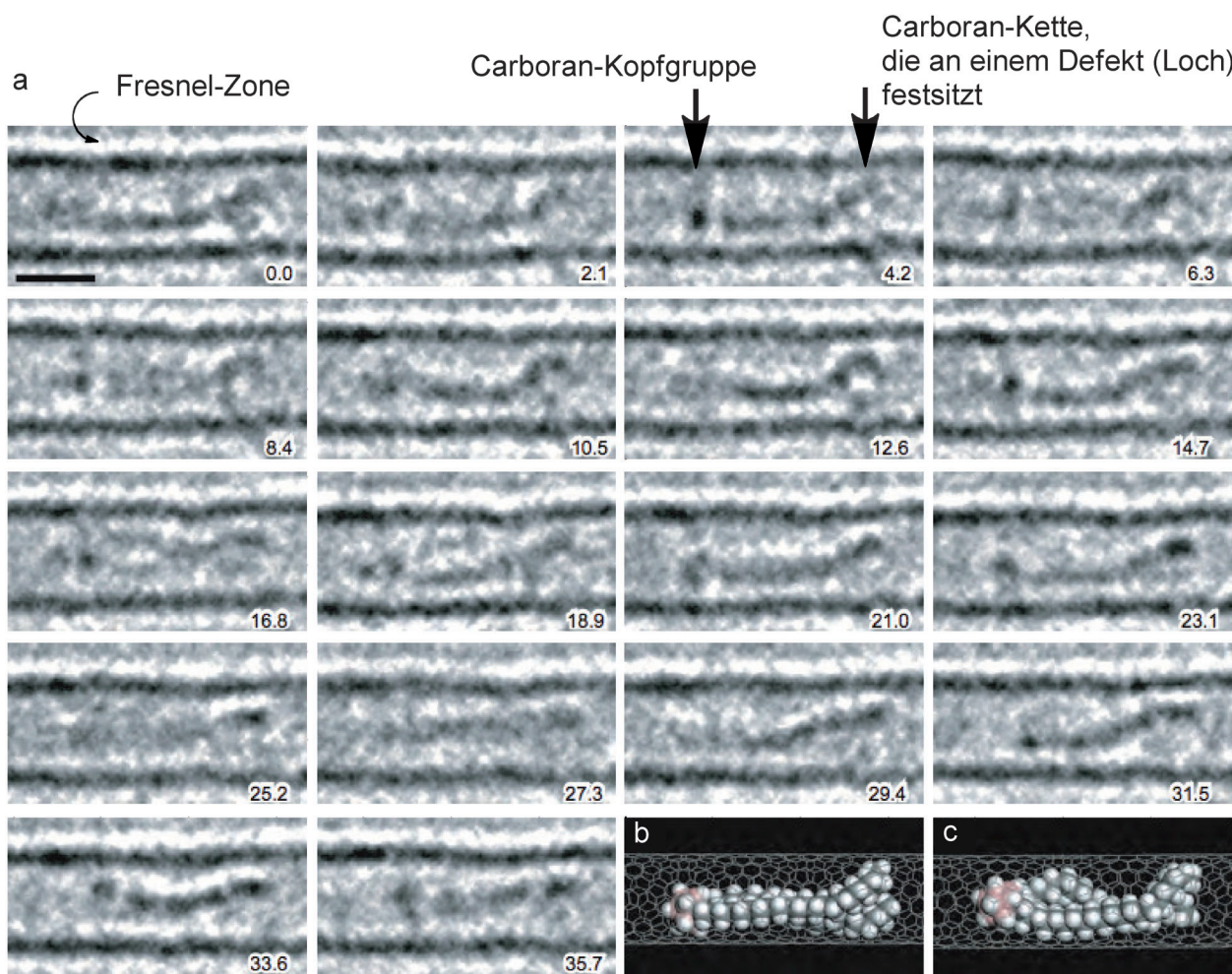


Abbildung 1. Zeitablauf der Konformationsänderung eines einzelnen Carboran-Moleküls, funktionalisiert mit zwei Docosanylketten ($C_{22}H_{45}$) (1), platziert in einer CNT mit 1.2 nm Durchmesser auf einem Probenhalter im Vakuum bei 293 K. Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Die Zahlen am unteren Ende jedes Bildes geben die Beobachtungszeit in Sekunden seit Beginn der Elektronenbestrahlung des Probenkörpers an. In dieser und den anderen Abbildungen sind die Einzelbilder gemäß ihrer zeitlichen Abfolge von links nach rechts und von oben nach unten geordnet. a) Die Bilder wurden in Intervallen von 2.1 s erhalten, die sich aus 0.5 s Elektronenbestrahlung gefolgt von 1.6 s Datenauslesezeit zusammensetzen, während der die Elektronenbestrahlung ausgesetzt wurde. Dies sind die Standard-TEM-Bedingungen, wie sie in der vorliegenden Studie angewendet wurden. Die Beschleunigungsspannung (E) betrug 120 kV und die Gesamtelektronendosis von Beginn der Aufnahme (0 s) bis zum Ende (35.7 s) lag bei 6.8×10^5 Elektronen nm^{-2} . b, c) Molekülmodelle entsprechend den Bildern der Aufnahmezeiten bei 4.2 s (b) bzw. 6.3 s (c). H weiß, B rosa, C grau. Der komplette Film ist in den Hintergrundinformationen unter Film S1 zu sehen, vergrößerte Bilder in Abbildung S1. (Entnommen aus Lit. [4].)

die Aufnahmen bei 4 K benutzten wir ein JEM-2100FC-Instrument, das mit einer Objektivlinse mit Aberrationskorrektur und einem Heliumtemperatur-Probenhalter ausgestattet war.

Die Carborangruppe war für uns nicht nur wegen dessen einzigartiger Molekülform als Probe interessant, sie ermöglichte zudem eine Molekülbestimmung mithilfe von EELS (Elektronenenergieverlustspektroskopie), wobei es sich um eine einzigartige Fähigkeit des TEM handelt, mit der sich die Elementarzusammensetzung der Probenkörper bei räumlicher Auflösung im nm-Bereich ermitteln lässt.^[7] Es sei jedoch angemerkt, dass die Probenmoleküle durch das EELS-Experiment zerstört werden können, da die hierfür notwendigen Informationen aus inelastischen Stößen zwischen dem Elektronenstrahl und den Probenkörpern gewonnen werden. Dagegen stammen die SMRT-TEM-Bilder aus elastischen

Stößen, die einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt aufweisen (mit leichten Atomen), was die SMRT-TEM-Methode praktisch zerstörungsfrei macht. Der Gitterkontrast der CNT im Hintergrund kann mathematisch eliminiert werden, um den Kontrast der Moleküle im Inneren zu erhöhen. Alternativ lässt er sich komplett vermeiden, indem man die Moleküle ins Vakuum an die Außenseite der CNT platziert (siehe Abschnitte 4.2, 5.2 und 6). Die weißen Bänder, welche sowohl die beiden Seitenwände der CNT als auch die Moleküle umgeben, sind Fresnel-Zonen – Interferenzmuster, die durch den Phasenwechsel des Elektronenstrahls verursacht werden, induziert durch die Wechselwirkung mit den Kohlenstoffatomen. Wie wir im Laufe dieses Aufsatzes sehen werden, ist dieses Phänomen dienlich, den Kontrast der Moleküle in geeigneter Weise zu verstärken.



Abbildung 2. JEM-2100F, ein TEM-Apparat, der für den Film in Abbildung 1 eingesetzt wurde und in vielen Institutionen weltweit verfügbar ist. Wenn nötig wurde ein JEM-2100FC-Gerät verwendet, das mit einem Aberrationskorrektor für die Objektivlinse und einem Heliumtemperatur-Probenhalter ausgestattet war.

Aus dem Film des einzelnen Moleküls **1** lässt sich eine Fülle von Strukturinformationen gewinnen. Zuerst fällt die Kopfgruppe des Moleküls sowie die zwei Kohlenwasserstoffketten von ähnlicher Länge ins Auge, die in Abbildungen der Aufnahmezeiten bei 6.3 und 16.8 s zu sehen sind. Zweitens lässt sich die Länge der Moleküle auf ungefähr 3 nm festlegen (die genaue Länge ist abhängig vom Winkel zwischen Probenkörper und Elektronenstrahl). Sollten wir in diesem Fall bereits vorher darüber informiert sein, dass es sich bei dem Molekül um ein Alkylcarboran handelt, könnten wir das Didocosanylcarboran als Molekül erraten. Drittens stellt sich heraus, dass dem Molekül nur eine begrenzte Anzahl an Konformationen zur Verfügung steht, deren Veränderungen stochastisch und gleich einer Ratsche vor sich gehen. Dies wird für C-C-Bindungsrotationen allgemein erwartet. Bewegte sich das Molekül während der 0.5 s Bestrahlungszeit sehr schnell, war das Bild verschwommen, so wie wir es in vielen Einzelbildern vorfanden. Erhielten wir dagegen scharfe Bilder, wie bei 4.2 s, blieb das Molekül während der 0.5 s auf einer Position. Bemerkenswert jedoch ist, dass sich die Bewegungen, die wir in Abbildung 1 und in allen anderen Filmen sehen, vor allem während der 1.6 s Datenabrufzeit, d. h. bei pausierender Elektronenbestrahlung, ereigneten.

Im Prinzip verhält sich unser TEM wie eine langsame Digitalkamera mit einer sehr langen Belichtungszeit von 0.5 s und einer digitalen Datenabfragezeit von 1.6 s. Wenn man bedenkt, dass sich die Bewegungen von Kohlenwasserstoffen im Vakuum natürlich auf einer Zeitskala von Pikosekunden abspielen, grenzt die erfolgreiche Ablichtung der Bewegung eines Moleküls daher fast an ein Wunder. Andererseits spielten sich die Konformationsänderungen, die wir beobachteten auf einer Zeitskala von Sekunden ab und waren daher sehr langsam. Aufgrund der Ergebnisse, die in Abschnitt 3 beschrieben werden, wissen wir jedoch, dass eine der beiden Docosanylketten in einem Strukturdefekt der CNT

(z. B. einem Loch) festsaß. Dies ermöglicht es uns, den ganzen Film über das Bild dieser Kette durchgängig sehr klar im rechten Teil jedes Einzelbildes zu sehen.

2.2. Drei Alkenylketten rotieren parallel

Im Gegensatz zum Alkylcarboran **1**, das nur schwach mit der π -Oberfläche der CNT wechselwirken kann und deshalb eine hohe translative Bewegung innerhalb der Röhre aufweist, hielt der Fullerenteil der Alkyl- und Alkenylfullerene **3** und **4** die Moleküle auf einer Position. Dies erlaubte eine genauere Untersuchung der Konformationsänderungen und Translationsbewegungen der Kohlenwasserstoffgruppen.^[8] Über Visualisierungen von Fullerenen und endohedralen Metallofullerenderivaten ist bis dahin bereits häufiger berichtet worden, da die Entdeckung der „Peapod“-Einkapselung (Fullerene, die wie Erbsen in einer CNT-„Schote“ aufgereiht sind) allgemein bekannt war, um Untersuchung an Fullerenen in CNTs durchzuführen.^[9–12] Deshalb diffundierten die Dec-5-enylfullerene **3** in Toluol wie erwartet spontan in die oxidierten CNTs und blieben dort nahezu bewegungslos, mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffketten, die sich während der Beobachtung ständig bewegten.

In Abbildung 3 sind drei Dec-5-enylfullerene **3** in drei verschiedenen Konformationen – oder drei verschiedene Konformere von **3** – zu sehen (vgl. Molekülmodelle), anhand derer wir beobachten konnten, wie drei Konformere gleichzeitig und unabhängig voneinander ihre Struktur verändern. Zuerst fällt auf, dass die Decenylkette im linken Molekül (markiert durch einen Pfeil) eine bestimmte Konformation zu Beginn einnimmt, die sich im zweiten Einzelbild bereits ändert hat. Das Bild der Alkenylkette (blauer Pfeil) ähnelt einer Überlagerung zweier Konformere. Dies weist auf zwei Konformationen hin, die das Molekül während der 0.5 s Aufnahmezeit einnahm. Der genaue Grund für das Auftreten von lediglich zwei Konformationen ist nicht bekannt. Die Seitenketten der zwei anderen Moleküle, markiert mit roten Pfeilen, waren in der engen Röhre kompakt gefaltet und bewegten sich während der Beobachtung weitaus weniger.

3. Translationsbewegung einer Alkylkette durch das Loch einer CNT-Wand

3.1. Teilweiser Austritt einer Alkylkette aus einem Loch

Gasspeicherung in CNTs und Molekülpermeation durch Graphenschichten haben in letzter Zeit beträchtliche Aufmerksamkeit erregt.^[13] Mit der SMRT-TEM-Technik konnten wir das Eintreten und Verlassen eines Kohlenwasserstoffmoleküls in eine CNT beobachten. Somit konnten wir ein Bild davon erhalten, wie ein Molekül ein kleines Loch passiert, das in ein dünnes Material hineingestanzte wurde – ein Bild, das mit anderen experimentellen Methoden nicht einmal vorstellbar gewesen wäre.

Abbildung 4 zeigt eine TEM-Ansicht des teilweisen Austritts einer Dec-5-enylkette des Moleküls **3** durch einen Lochdefekt der CNT ins Vakuum.^[8] Die rotierende Alke-

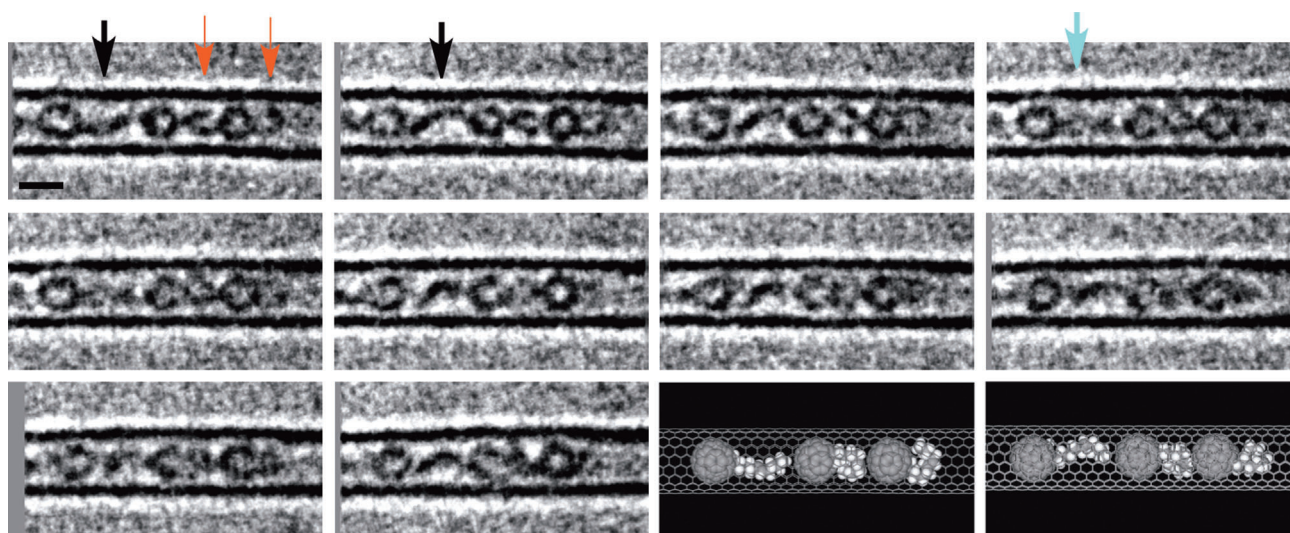


Abbildung 3. Dec-5-enyl[60]fulleren **3** in einer CNT bei 293 K, über 0.5 s bei Zeitintervallen von 6.3 s beobachtet ($E=120$ kV). Die TEM-Bilder stammen aus einem Film von insgesamt 62 s Länge. Die Molekülmodelle entsprechen unterschiedlichen Konformeren. Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung betrug 1.1×10^6 Elektronen nm^{-2} ; der angegebene Balken entspricht 1 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S2 bzw. Abbildung S2. (Aus Lit. [8].)

Lochdefekt

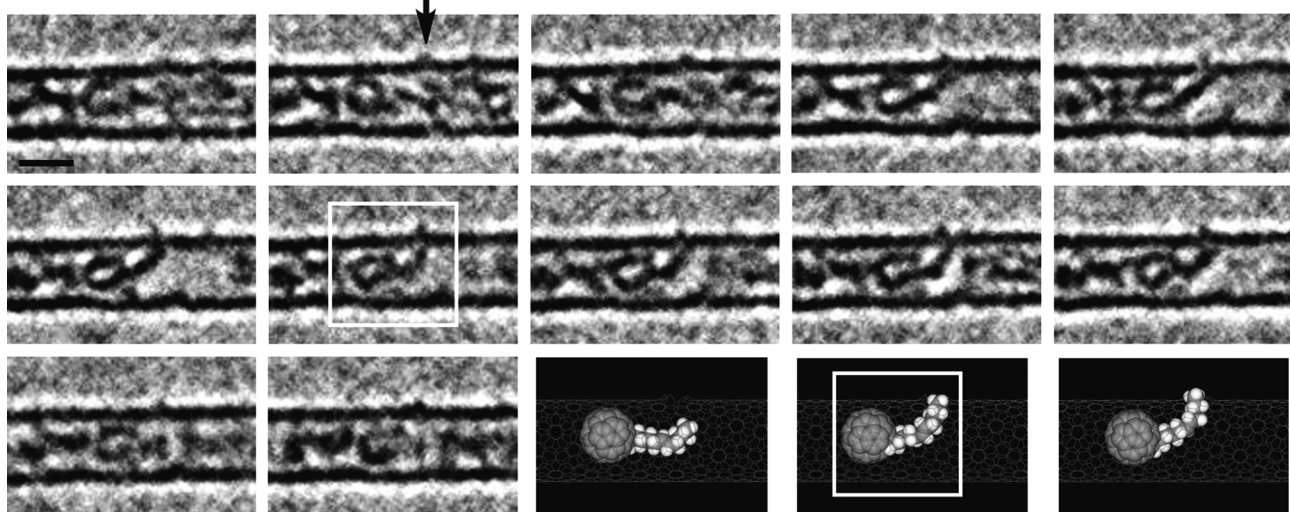


Abbildung 4. Dec-5-enyl[60]fulleren **3** in einer Kohlenstoffnanoröhre, beobachtet bei Zeitintervallen von 2.1 s ($E=120$ kV). Fortlaufende TEM-Bilder von Alkenylfullerenen, aufgenommen über einen Zeitraum von 25.4 s auf einem Probenhalter bei 293 K, sowie die dazugehörigen Molekülmodelle. Die Gesamtelektronendosis während der Beobachtung betrug 4.8×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S3 bzw. Abbildung S3. (Aus Lit. [8].)

nylkette verließ das Loch zum Teil und verblieb in einer Konformation (weiße Kästen) in der Mitte für etwa 15 s, bevor sie wieder in die Röhre zurückkehrte. Gab es eine spezifische Wechselwirkung zwischen der olefinischen Bindung und dem Loch? Eine interessante Frage von ungewöhnlichem Format, die sich aber mit theoretischen Methoden beantwortet ließe.

3.2. Austritt ins Vakuum bei 4 K

In Abbildung 5 sind drei Moleküle des Dodecyl[60]fullerens **4** bei 4 K zu sehen (vgl. Molekülmodelle).^[8] Durch den Defekt in der Röhrenwand, der im Bild durch den Pfeil hervorgehoben ist, wurde die Alkylgruppe in einer Zeitspanne von 10 s herausgepresst, um anschließend wieder in die Röhre zurückgedrückt zu werden, was sich in der zweiten Reihe der Bilder erkennen lässt. Zwei Dinge fallen vor allem auf: Erstens ereignete sich die Translation der Alkylkette entlang der Molekülachse, wobei die Kette ihre lineare Konformation

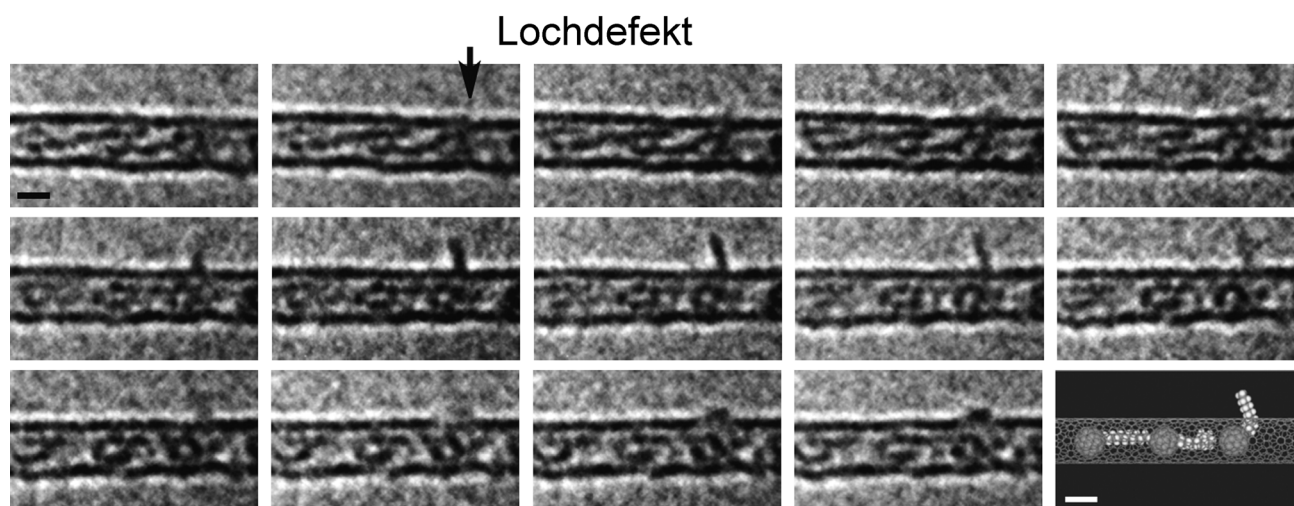


Abbildung 5. Dodecyl[60]fullerene **4** in einer CNT auf einem Probenhalter bei 4 K, beobachtet in Zeitintervallen von 4.2 s ($E=120$ kV; Auflösung von 2.6 Å). Fortlaufende TEM-Bilder der Alkylfullerene, die über einen Zeitraum von 58.8 s aufgenommen wurden, sowie die zugehörigen Molekülmodelle. Die Nanoröhren haben einen Durchmesser von 1.4 nm; der angegebene Balken entspricht 1 nm. Die TEM-Bilder wurden mit einem JEOL-JEM-2100FC-TEM mit Aberrationskorrektur und Heliumtemperatur-Probenhalter aufgenommen. Die Gesamtelektronendosis während der Beobachtung betrug 4.1×10^6 Elektronen nm^{-2} . Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S4 bzw. Abbildung S4. (Aus Lit. [8].)

während des Aus- und Eintretens beibehält. Zweitens ähnelt die beobachtete Geschwindigkeit der Molekülbewegungen auf dem 4 K kalten Probenhalter qualitativ den beobachteten Bewegungen der Probenkörper bei 293 K, die in Abschnitt 3.1 beschrieben wurden.

Wie wir im Laufe dieses Aufsatzes sehen werden, wurden die Molekülbewegungen durch die Temperatur des Probenhalters nur gering beeinflusst: Weder froren die Bewegungen bei 4 K ein, noch wurden sie bei 793 K zu schnell, sodass sich die Bewegungen einzelner Moleküle, die lose an einer CNT im Vakuum gebunden waren, nicht gemäß der Arrhenius-Gleichung verhielten. Die Arrhenius-Gleichung wurde empirisch bestimmt und beschreibt das Verhalten molekularer Ensembles unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen und kann offensichtlich nicht auf ein einzelnes Molekül in oder auf einer CNT im Hochvakuum angewendet werden.

4. Sehr langsame C-C-Bindungsrotation im Vakuum

4.1. Van-der-Waals-Wechselwirkungen im Vakuum

Die Dodecylkette des Moleküls **4** in Abbildung 5 änderte ihre lineare Konformation auf dem 4 K kalten Probenhalter über einen Zeitraum von 9 s nicht. Wie schnell bewegt sich aber eine Alkylkette im Vakuum bei 293 K? Abbildung 6 zeigt die Alkylkette von **4** vollkommen im Vakuum, wie sie die Außenwand der CNT berührt.^[8] Während der einminütigen Beobachtungszeit bewegte sich die Dodecylkette sehr langsam und hielt den Van-der-Waals-Kontakt mit der CNT Oberfläche aufrecht. Da der Energiegewinn durch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Größenordnung von einigen kcal mol^{-1} ist, schlussfolgern wir, dass die Alkylketten einen sehr geringfügigen Energiebetrag für Vibrations-

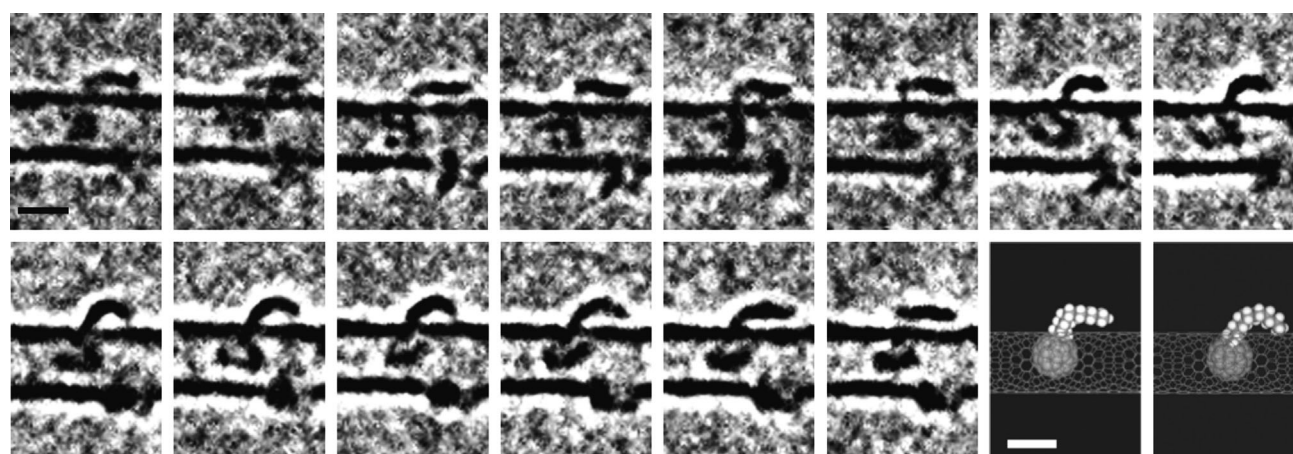


Abbildung 6. Langsame Bewegung einer Dodecylgruppe des Fullerenmoleküls **4** auf einem Probenhalter bei 293 K, beobachtet mit Zeitintervallen von 2.1 s ($E=120$ kV). Abgebildet sind TEM-Bilder sowie die Molekülmodelle. Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung betrug 5.6×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S5 bzw. Abbildung S5. (Aus Lit. [8].)

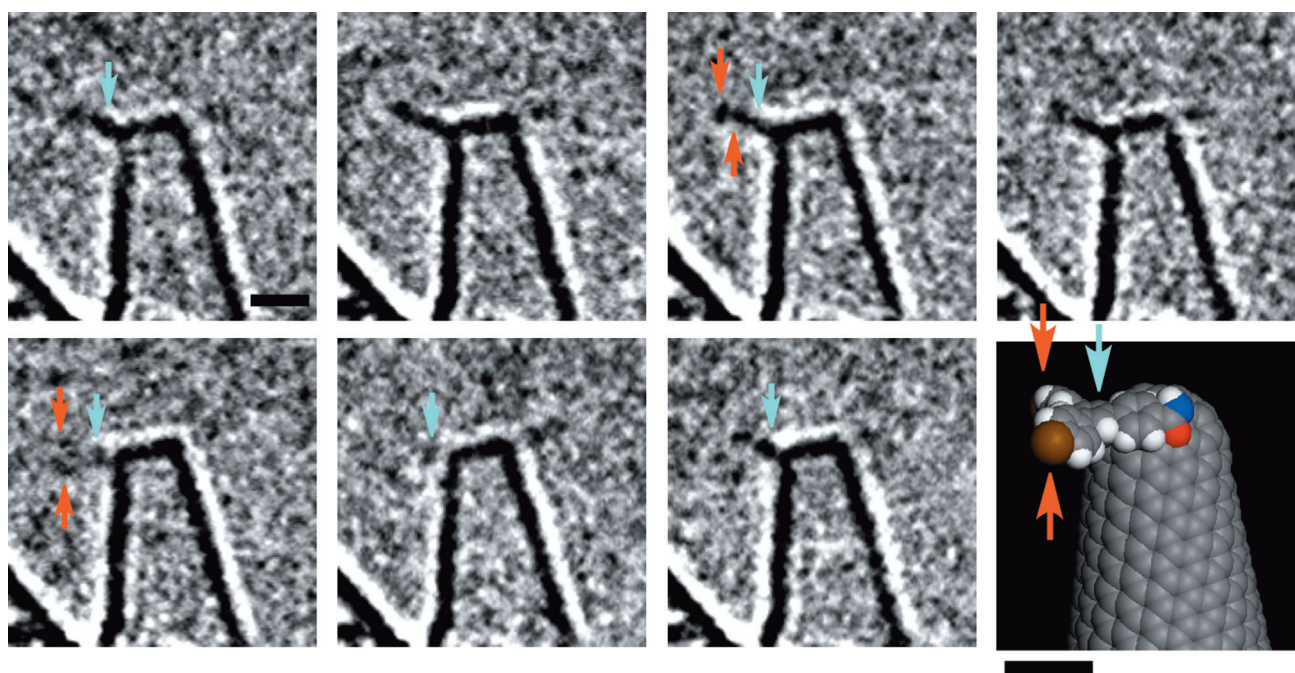


Abbildung 7. Dibromphenylbenzamid auf einem Kohlenstoffnanohorn (5), beobachtet bei Zeitintervallen von 2.1 s ($E=120$ kV). Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung betrug 2.5×10^5 Elektronen nm^{-2} . Die roten bzw. hellblauen Pfeile zeigen die Lage der Bromphenyl- und zentralen Benzolgruppen. Die angegebenen Balken entsprechen 1 nm. Br orange, O rot, N blau. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S6 und Abbildung S6. (Aus Lit. [14].)

schwingungen, entweder vom Elektronenstrahl oder von der Umgebung des TEM, erhielten.

4.2. Langsame Rotation eines Biphenylamids im Vakuum

Um die Geschwindigkeit der Bindungsrotationen frei von störenden Einflüssen der CNT zu untersuchen, konstruierten wir ein System, bei dem das Molekül aufrecht auf der CNT ins Vakuum ragt.^[14] Da wir uns der Rigidität der Benzolamidbindung bewusst waren, synthetisierten wir ein Dibromben-

zolamid auf einem Kohlenstoffnanohorn (CNH, 5),^[15] der konischen Variante einer einwandigen CNT (Abbildung 7). Die charakteristische Y-Form des Moleküls sowie die Bromatome halfen bei der Strukturerkennung der Konformere. Nebenbei konnten wir für Moleküle auf der Außenfläche der Röhre einen besseren Bildkontrast erzielen als mit Molekülen, die sich im Inneren der CNT befanden.

Wie in den bei 293 K aufgenommenen Bildern in Abbildung 7 erkennbar, verhardt die untere Hälfte der Moleküle (bis zum blauen Pfeil) starr und ist daher während der ganzen Beobachtungszeit sichtbar. Dagegen sind die rotierenden

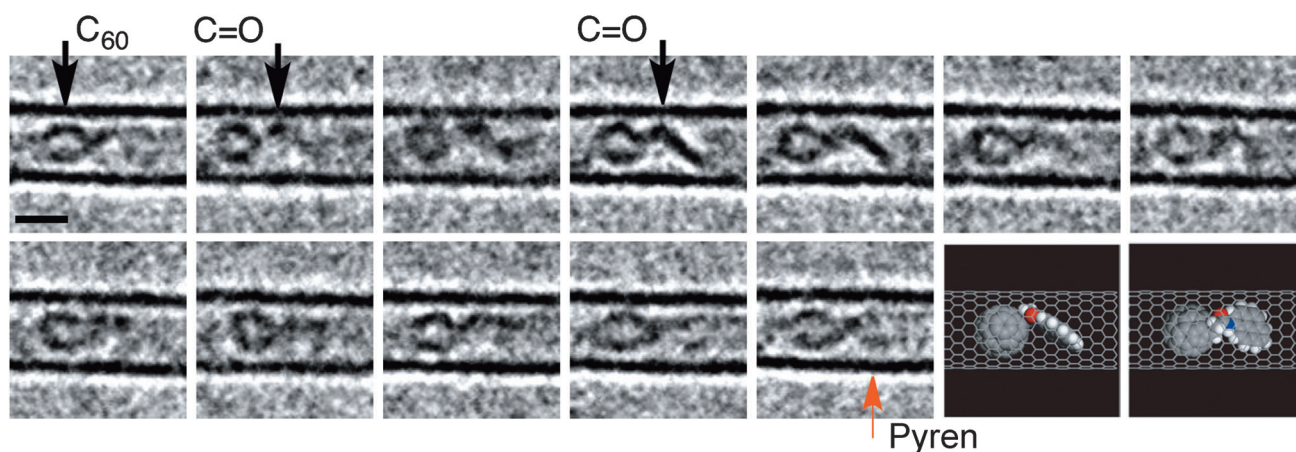


Abbildung 8. N-Pyrenylfullerenamid 6 in einer CNT mit 1.4 nm Durchmesser, die bei Zeitintervallen von 4.2 s beobachtet wurde ($E=120$ kV). Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung betrug 9.2×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S7 und Abbildung S7. (Aus Lit. [17].)

Bromphenylgruppen (rote Pfeile) die meiste Zeit verschwommen oder nicht sichtbar, mit Ausnahme zweier Einzelbilder, wo sie identifizierbar sind. Dieser und weitere Filme, die sowohl bei 4 K als auch bei 293 K aufgenommen wurden, geben Hinweise darauf, dass die C-C-Bindungsrotation größtenteils unempfindlich gegenüber Temperatur ist und selbst bei 4 K nicht aufhört. Das Molekül verharrte in einer bis wenigen stabilen Konformationen mindestens vier- bis zehnmal pro Minute. Wir erwarten, dass eine in Bezug auf Zeitauflösung^[16] weiterentwickelte TEM-Technik zu drastischen Verbesserungen im Bereich der Bildauflösung solcher schnell drehender Moleküle führen wird, was die Verwendungsmöglichkeiten der SMRT-TEM stark erweitern würde.

5. Konformationsänderung komplexerer Moleküle

Es war faszinierend, die Bewegung von Kohlenwasserstoffen zu sehen. Aber wie verhält es sich mit der Abbildung komplexerer funktioneller Gruppen wie z. B. Amidgruppen, einer wichtigen allgegenwärtigen Gruppe in Proteinen? Wie in Abbildung 8 gezeigt, waren wir nicht nur in der Lage, die C=O-Gruppe einer Amidgruppe zu sehen, sondern konnten auch zum ersten Mal deren Verhalten bezüglich Konformationsänderungen erforschen.^[17] Im Bild lässt sich zudem der aromatische Ring bis zur Größe eines Pyrenrings sehr klar erkennen. In der Tat wurde jüngst über die bewegungslose Seitenansicht eines Coronenrings berichtet und so der Nutzen der SMRT-TEM-Technik für die Strukturaufklärung aromatischer Verbindungen verdeutlicht.^[18]

5.1. Planare Konformation der 6-Pyrenamid-Bindung

Abbildung 8 zeigt N-Pyrenylfullerenamid **6**, ein Molekül von leicht erhöhter Komplexität.^[17] Das Molekül weist eine Fullerengruppe auf, welche das Molekül stabil in der CNT verankert, sowie eine konformativ starre Pyrenamidgruppe, die über eine mobile Methylengruppe mit dem Fulleren verbunden ist. Der Fullerenkörper erscheint manchmal ellipsenförmig, was wahrscheinlich an der Vibration entlang der Röhrenachse liegt. Der schwarze Punkt neben dem Fullerenkreis konnte durch Vergleiche mit einer TEM-Simulation basierend auf den Molekülmodellen unten rechts der C=O Gruppe zugeordnet werden, die parallel zum Elektronenstrahl liegt. In der Mitte der ersten Bilderreihe, in denen der Pyrenring von der Seite und die C=O-Gruppe entlang der C-O-Achse zu sehen sind, ist das Bild des Moleküls am deutlichsten erkennbar und erlaubt somit eine visuelle Strukturbestimmung. In der Struktur befinden sich die Amidgruppe und der Pyrenring in einer Symmetrieebene, was für solch ein Pyrenamid das Konformer mit der höchsten Stabilität darstellt. Zur Hälfte der Beobachtungszeit fing das Molekül an, seine Konformation zu ändern. Dies lag höchstwahrscheinlich an der Rotation der Methylengruppe und exponierte so die Oberseite der Pyrengruppe zum Betrachter hin (roter Pfeil).

5.2. Abtasten lokaler Konformationsminima

Als nächstes testeten wir das Leistungsvermögen der SMRT-TEM-Technik bei der Analyse komplexerer Substrate, wie dem eines Biotinyltriamids **7**,^[19] das ähnlich der Y-Moleküle auf dem CNH **5** über eine Amidbindung mit dem CNH verknüpft wurde. Wie auf den sechs Bildern in Abbildung 9

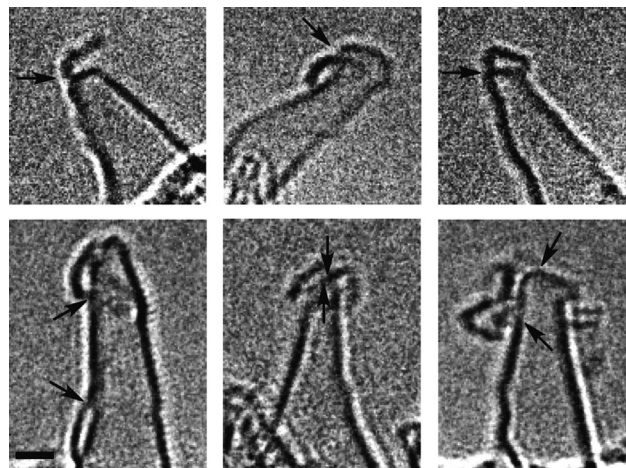


Abbildung 9. Eine Zusammensetzung verschiedener Konformere des Biotinyltriamids **7** auf CNHs ($E = 120$ kV). Die Pfeile zeigen die Lage der mit dem CNH verbundenen Amidbindung auf der CNH-Oberfläche. Die Bestimmung dieser Positionen konnte leichter im Film als auf den Bildern durchgeführt werden. Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [19]. Copyright 2008 American Chemical Society.

zu sehen, konnten wir einige Triamidmoleküle auf dem CNH ausfindig machen, die vor allem an die gekrümmten Flächen gebunden sind. Diese Bilder lieferten demnach die ersten direkten experimentellen Hinweise für die weitverbreitete Ansicht, dass stärker gekrümmte Regionen einer CNT und eines CNH höhere Reaktivität aufweisen als die Seitenwände.^[20] Jedes Konformer befindet sich in einem kinetisch abgeschotteten lokalen Minimum, wobei die meisten nur sehr kleine Änderungen in ihrer Konformation innerhalb des Potentialtopfs durchliefen. Das kann als zusätzlicher Beweis dafür gelten, dass den Molekülen unter SMRT-TEM-Bedingungen nur sehr geringe Vibrationsenergie zugeführt wird. Die mit dem CNH verbundene Amidgruppe, erkennbar am schwarzen Pfeil, erfuhr keine Positionsänderung. Dagegen führte der restliche Teil des Moleküls eine langsame Bewegung aus (Abschnitte 5.3 und 5.4).

5.3. Dehnbewegung der Biotintriamidkette

In Abbildung 10a ist die Bewegung des Biotintriamids **7** in sechs Einzelbildern beispielhaft dargestellt, die aus einer zweiminütigen Aufnahme eines bogenförmigen Konformers entnommen wurden.^[19] Daraus lassen sich drei Informationen gewinnen: Zum ersten ist das Molekül an die Kappe des CNH gebunden und streckt sich in Kontakt mit der CNH-Oberfläche nach rechts (vgl. Molekülmodell, Abbildung 10b).

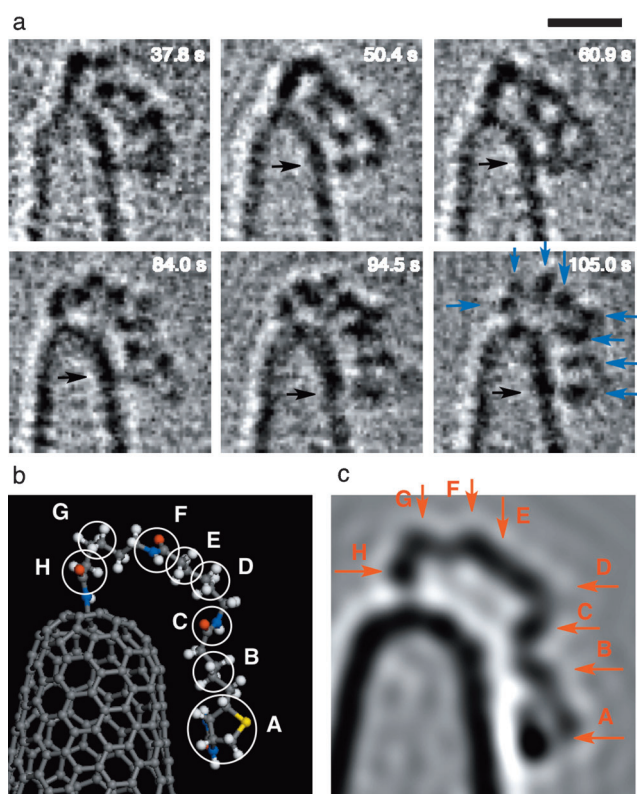


Abbildung 10. Strukturänderung des Biotintriamids **7** über eine Abfolge von gebogenen Konformationen. a) SMRT-TEM-Bilder ($E=120$ kV). Die Bildlegenden beziehen sich auf die Zeit in Sekunden nach Beobachtungsbeginn, gleichbedeutend mit dem Start der Elektronenbestrahlung. b, c) Molekülstruktur von **7** und das simulierte Bild bei 105 s. Die gesamte Elektronendosis von Beginn (0 s) bis 105 s betrug 1.6×10^6 Elektronen nm^{-2} . Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S8 und Abbildung S8. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [19]. Copyright 2008 American Chemical Society.

Zweitens vollzieht sich die Strukturänderung zwischen zwei Konformeren flüssig und in kleinen Schritten, was man an den sich ähnelnden aufeinanderfolgenden Bildern erkennt. Und drittens zeigt sich eine im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen in der CNT (Abbildung 1) langsamere Konformationsänderung, was gut mit der Starrheit der Amidbindungen übereinstimmt. Eine quantitative Schlussfolgerung in Bezug auf die Geschwindigkeit der Molekülbewegung ist basierend auf Filmen einzelner Moleküle jedoch nur schwer möglich.

Bei den schwarzen Punkten, die in Abbildung 10a durch Pfeile hervorgehoben werden, handelt es sich um überlagernde Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome, die uns der Positionsmarkierung dienen und so bei der Strukturbestimmung helfen. Wie an der Lage des Biotinterminus (schwarze Pfeile) erkennbar, änderte das Konformer seine Struktur nur wenig und verblieb während der Beobachtungszeit in einem lokalen Konformationsminimum. Die Übereinstimmung der dunklen Punkte A–H des TEM-Bildes (Abbildung 10a) mit dem simulierten Bild (c), welches auf Molekülmodell (b) basiert, ist ein Zeichen dafür, dass es sich bei der hier gezeigten Modellstruktur wahrscheinlich um das Konformer aus dem experimentellen TEM-Bild handelt. Mit

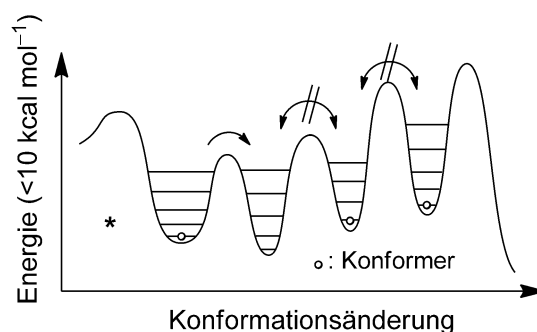
dieser Methode können wir aus den 10^8 möglichen Konformeren des Moleküls **7** eine vernünftige Schätzung bezüglich der Konformation erhalten.

5.4. Wasserstoffbrücken-Reorganisation des Biotintriamids

In Abbildung 11 sehen wir ein anderes Konformer des Moleküls **7**, das seine Struktur während der Beobachtungszeit von einigen wenigen Minuten wesentlich stärker änderte.^[19] Bei dem hier beschriebenen seltenen Beispiel wurden wir Zeuge der Konformationsänderung von einem zum nächsten lokalen Minimum. Das erste Bild zeigt eine große cyclische Form. Wie mit einem Molekülmodell (unten rechts) veranschaulicht, geht der große Ring wahrscheinlich auf die schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Biotinterminus und der mit dem CNH verbundenen Amidgruppe zurück. Die Struktur änderte sich über einen längeren Zeitraum (70 s) nur sehr wenig, geriet dann jedoch beträchtlich in Bewegung. Die drei Bilder in der Mitte der Abbildung 11 sind verschwommen und unterscheiden sich erheblich voneinander, was auf eine kontinuierliche Konformationsänderung über einen Zeitraum von 6 s schließen lässt. Die hier beobachtete Bewegung muss also zusammen mit einer signifikanten Änderung in den Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen einhergegangen sein. Bei der letzten Struktur besteht die Möglichkeit, dass ein zweites Molekül **7** am Geschehen beteiligt war, was mit dem derzeitigen räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögen jedoch nicht präziser untersucht werden konnte.

Nach der starken Konformationsänderung weist das Konformer einen 1.0 nm langen Schaft (Pfeil) auf, der das CNH mit der neu entstandenen zyklischen Struktur verbindet. Ein Vergleich mit der Molekülstruktur **7** lässt darauf schließen, dass es sich bei dem Schaft um den Aminocapronsäurerest des Moleküls und bei dem schwarzen „Knoten“ neben dem Schaft um die Carbonylgruppe der Amidbindung in der Molekülmitte handelt.

Die Einzelbilder in den Abbildungen 9–11 sowie die Filme eröffnen neue Möglichkeiten für die Strukturanalyse von Molekülen, weil die SMRT-TEM-Technik eine individuelle und gleichzeitige Untersuchung der Strukturänderung von Konformeren erlaubt, die sich in verschiedenen lokalen Minima befinden (Schema 2). Die Strukturinformationen, die uns das SMRT-TEM liefert, bestehen aus der Lage der Kerne einzelner Moleküle (Konformere) mit geringer Schwin-



Schema 2. Potentialfläche einer Konformationsänderung.

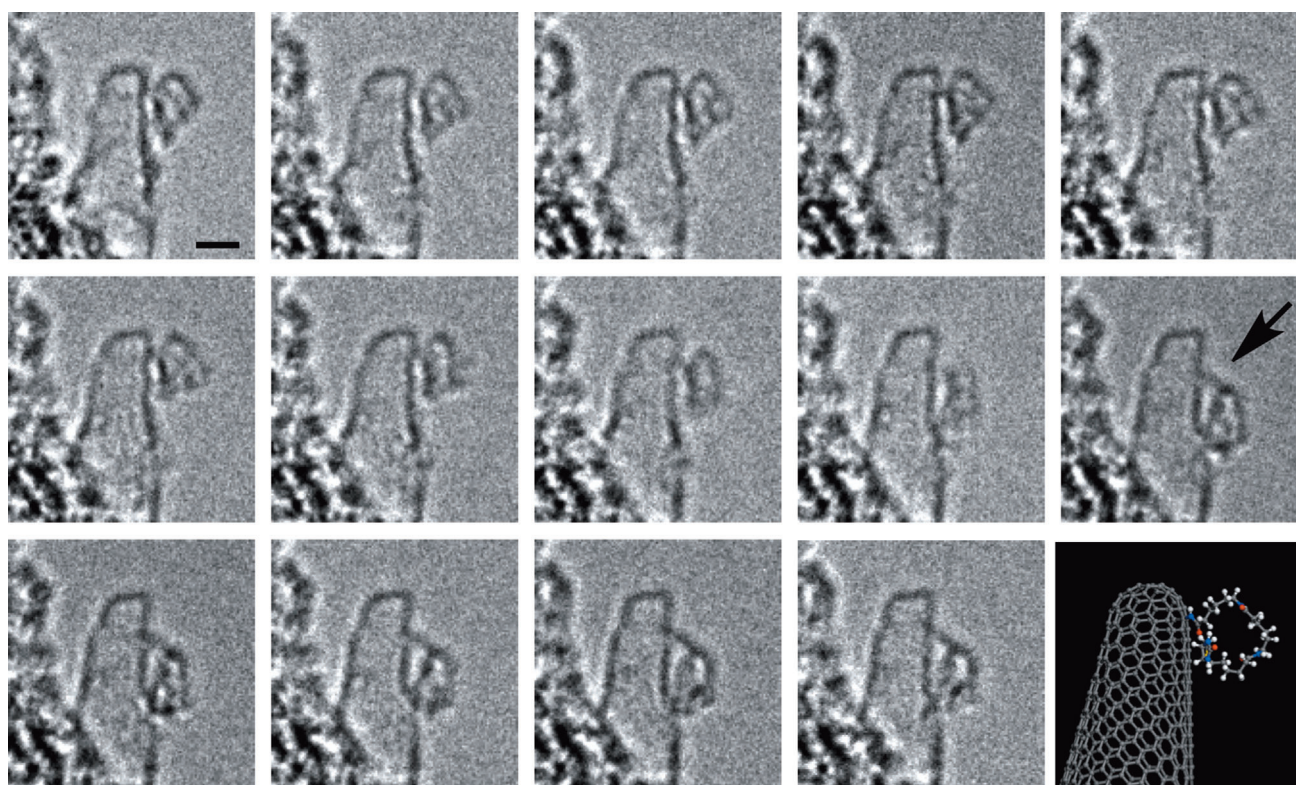


Abbildung 11. Biotintriimid **7** in cyclischer Konformation, beobachtet bei Zeitintervallen von 2.1 s ($E = 120$ kV). Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtungszeit betrug 2.9×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der Pfeil deutet auf die $\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}$ -Gruppe des Moleküls **7**. Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S9 und Abbildung S9. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [19]. Copyright 2008 American Chemical Society.

gungsstörung. Diese Informationsqualität unterscheidet sich von denen konventioneller Analysemethoden molekularer Ensembles oder einzelner Moleküle. So werden z. B. bei der NMR-Spektroskopie entweder die Mittelwerte im Gleichgewichtszustand in Lösungen oder die von Molekülen erstarrt in lokalen Minima im Feststoff gemessen. Durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall erhält man die Molekülstruktur als Mittel eines im Kristall erstarrten Ensembles an Molekülen. Rastersondenmikroskopie schließlich liefert das Bild der Elektronenstruktur einzelner Moleküle, die auf einer ebenen Oberfläche fixiert sind und nur von oben betrachtet werden können.

6. Ein Stoffgemisch mobiler Van-der-Waals-Molekülcluster

Ein ausgefallener Aspekt der SMRT-TEM-Technik ist die Tatsache, dass sich Mischungen von Substanzen unterschiedlicher Molekularzusammensetzung untersuchen lassen. Dieser Vorteil wird am besten durch die Strukturbestimmung an Van-der-Waals-Clustern verdeutlicht, die keine strukturelle Periodizität aufweisen und nur als Clustermischung unterschiedlicher molekularer Zusammensetzung erhalten werden können. Eine hochkomplexe Aufgabe, die durch strukturell bewegliche Cluster gar noch erschwert wird. Während unserer Studien über die Mechanismen heterogener Keimbildung organischer Kristalle waren wir mit genau sol-

chen Herausforderungen konfrontiert.^[14] In der erwähnten Studie benutzten wir das Dibromphenylbenzamid-Molekül auf einem CNH (**5**) als molekulares Templat für die Kristallisation des C_3 -symmetrischen Moleküls **8** in Ethanol. Nach Kristallisation in Ethanol gewannen wir das Templat aus der Kristallisationslösung zurück, analysierten es mit TEM und fanden viele Van-der-Waals-Cluster, zusammengesetzt aus zwei bis einem Dutzend Moleküle **8** haftend an **5** (bezeichnet mit $[\mathbf{5}+\mathbf{8}_n]$).

In Abbildung 12 sind verschiedene Einzelbilder aus einem Film eines solchen molekularen Clusters ($[\mathbf{5}+\mathbf{8}_2]$) abgebildet. Durch sorgfältige Analyse eines jeden Einzelbildes kombiniert mit theoretischen Modellstudien kamen wir zu dem Ergebnis, dass zwei Moleküle **8** zwischen der Benzolamidgruppe und der CNH-Oberfläche von **5** durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen eingeschlossen waren.

Abbildung 13 zeigt einen größeren Cluster aus **5** und **8** bestehend aus etwa 15 Molekülen ($[\mathbf{5}+\mathbf{8}_{14}]$), wovon ungefähr 10 Moleküle einen mobilen, ungeordneten Kern bilden, den die restlichen Moleküle in Form einer einmolekular dicken Schicht bedecken. Im Lauf der Aufnahmezeit schien es so, als gewänne der Kernteil an Periodizität. SMRT-TEM bietet daher eine seltene Gelegenheit, das Schicksal eines einzelnen kleinen Moleküls in einer Flüssigkeit sichtbar zu machen und zu betrachten, sowie die Leistungsfähigkeit atomar aufgelöster SMRT-TEM zu demonstrieren, die einen solch ungewöhnlichen Einblick in den Mechanismus der Keimbildung und Kristallisation bietet.



Abbildung 12. Termolekularer [5+8]-Cluster auf einem CNH bestehend aus einem Templat Y' und zwei Molekülen Y, sowie das Molekülmodell einer plausiblen Clusterstruktur. Die Bilder wurden in Zeitintervallen von 8.4 s ($E=120$ kV) aufgenommen. Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtungszeit betrug 9.0×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der Cluster bildete sich während der Umkristallisation von 8 über 5 und wurde durch Filtration für die TEM-Analyse wiedergewonnen. Der angegebene Balken entspricht 1 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S10 und Abbildung S10. (Aus Lit. [14].)

Kern aus ca. 10 Molekülen

einmolekulare Schicht

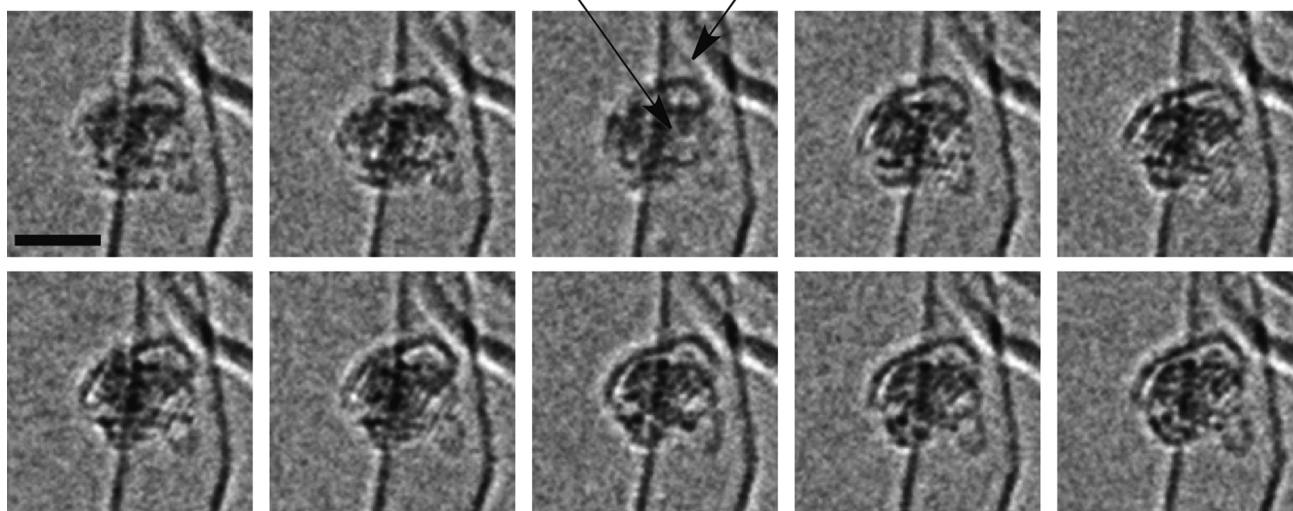


Abbildung 13. [5+8_{1,4}]-Cluster bestehend aus etwa 15 Molekülen, die bei Zeitintervallen von 2.1 s beobachtet wurden ($E=120$ kV). Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung betrug 3.6×10^5 Elektronen nm^{-2} . Der angegebene Balken entspricht 2 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S11 und Abbildung S11. (Aus Lit. [14].)

7. Molekulare Translationsbewegung in einer CNT

7.1. Translationsbewegung eines Alkylcarborans in einer CNT

Im Nachhinein betrachtet, hatten wir mit unserer ersten Aufnahme des Dialkylcarborans **1**, wie in Abbildung 1 ge-

zeigt, sehr viel Glück, weil es nur eines von zwei sich bewegenden Molekülen war, das wir eindeutig identifizieren konnten. Die große Mehrheit der Moleküle bewegte sich in der Röhre entweder viel zu schnell vor und zurück oder stapelte sich in der CNT sehr dicht, was eine Analyse sehr erschwerte. Abbildung 14 a illustriert das Beispiel eines Dido-

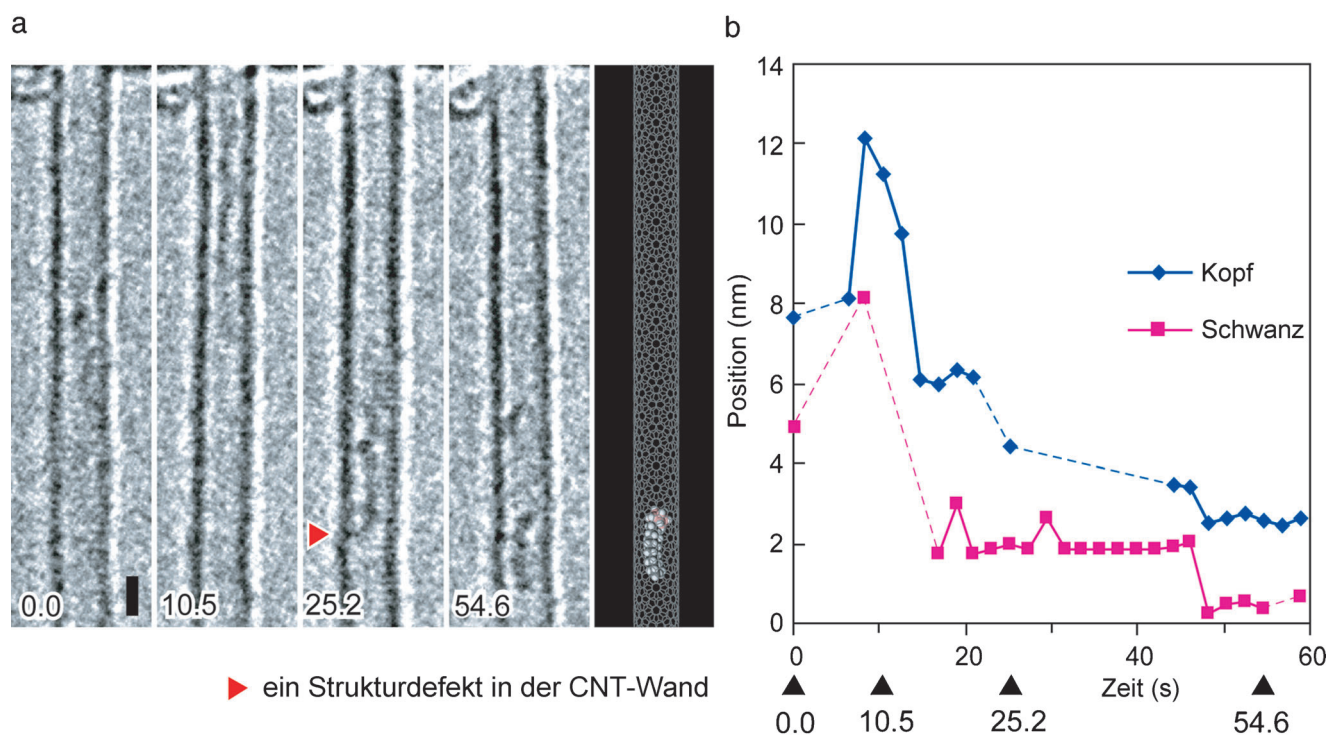


Abbildung 14. Translation des Didodecylcarborans **2** durch eine CNT mit einem Durchmesser von 1.2 nm ohne Änderung der Molekülorientierung ($E = 120$ kV; Elektronendosis = 4.0×10^4 Elektronen nm^{-2} Einzelbild $^{-1}$). Die gesamte Elektronendosis während der Beobachtung von Beginn der Bestrahlung (0 s) bis zu 54.6 s betrug 1.0×10^6 Elektronen nm^{-2} . Der angegebene Balken entspricht 1 nm. a) TEM-Bilder zu angegebenen Zeiten und Molekülmodell bei 54.6 s. b) Numerische Analyse der Translation des Moleküls **2** durch eine CNT mit 1.2 nm Durchmesser. Zeitabhängige Position des Moleküls. x-Achse: Zeit in Sekunden nach dem Aufnahmebeginn (0.5 s Aufnahme- und 1.6 s Auslesezeitintervalle). y-Achse: Position in nm. Die schwarzen Dreiecke markieren die Zeit der Bilder in (a). Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S12 und Abbildung S12. (Aus Lit. [4].)

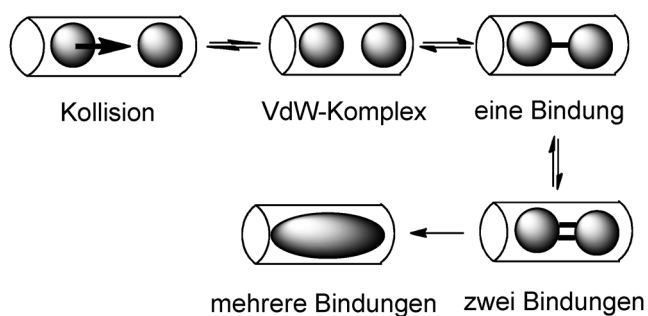
decylcarborans **2**, das sich schnell zuerst nach oben und dann nach unten bewegt (es sei angemerkt, dass sich die „oben/unten“-Notation lediglich auf die Bilderpräsentation bezieht, ohne jegliche physikalische Bedeutung). Aufgrund der schnellen Translationsbewegung während der Bestrahlungsperiode von 0.5 s sind die Molekülbilder nur verschwommen zu sehen. In Abbildung 14b sind deshalb die Positionen des Kopfes und Endes der Alkylkette gegen die Zeit in Intervallen von 2 s aufgetragen.

Es ist ziemlich amüsant zu sehen, wie sich das Molekül **2** in der Röhre bewegte. Bei 0 s war es im Zentrum, bei der Zeit von 10.5 s dann bewegte es sich schnell (verschwommenes Bild am oberen Ende der Röhre), und der Kopf erreichte eine Position von 12.5 nm. Bei 21 s befand sich der Kopf bei 6.1 nm und der Schwanz bei 2.0 nm. Aufgrund der schnellen Bewegung während der 0.5 s Bestrahlungsperiode erscheint die Moleküllänge als 4 nm. Zwischen den Zeiten 17 s und 46 s erreichte der Alkylschwanz nie eine Position über 2 nm hinaus, wo es einen Defekt in der Röhre gab (rotes Dreieck), den das Molekül bei der Zeit von 48 s überwand, um dann bis zum Ende der Beobachtung in Stillstand zu verharren. Die hier beobachtete Bewegung ging komplett stochastisch von statten und bot faszinierende Informationen über die „Rauheit“ des Inneren der CNT. Aus dieser Analyse schließen wir, dass unser Instrument Molekül **2** bei Translationsgeschwindigkeiten bis zu 5 nm s^{-1} noch abbilden kann.

7.2. Kollisionen bei 793 K mit nachfolgenden eindimensionalen bimolekularen Reaktionen

Kollisionen sind der erste essentielle Schritt in bimolekularen Reaktionen. Aber reagieren Moleküle sobald sie miteinander kollidieren, oder kollidieren sie viele Male bevor eine Reaktion zwischen ihnen eintritt? Eine in der Tat ungewöhnliche Frage, doch wie lässt sich das Problem experimentell untersuchen? [60]Fullerenmoleküle (**9**) in einer CNT bieten ein seltenes Anschauungsobjekt, an dem wir eindimensionale Kollisionen (dieser Abschnitt) und nachfolgende intermolekulare Reaktionen erforschen können (Abschnitt 8.1).^[21] Fullerenmoleküle in einer CNT können miteinander in verschiedenen molekularen Orientierungen kollidieren (es sei an die Fünf- und Sechsringe im Fulleren erinnert), um einen Van-der-Waals-Komplex zu bilden, der daraufhin ein, zwei oder mehrere Bindungen eingeht (Schema 3). Die Prozesse zwischen der ersten Kollision und den zwei Bindungsbildungen stellten sich als reversibel heraus. Jenseits dessen trat jedoch irreversible Mehrfachbindungsbildung ein (z. B. Fusion), was zu einem vollständigen C_{120} -Dimer führte.

Abbildung 15 zeigt einige [60]Fulleren (**9**) Moleküle, die sich in parallel zueinander liegenden CNTs auf einem Probenhalter von 793 K befinden.^[21] Es hat den Anschein, als bewegten sich die Moleküle in der oberen Röhre nach Belieben, sodass wir hier stochastische molekulare Bewegungen



Schema 3. Reversible Kollision, Bindung und irreversible Fusion zweier Moleküle.

und Kollisionen sowie nachfolgende Dimerisierungsreaktion in einer eindimensionalen Umgebung beobachten können.^[11] Die mit roten Pfeilen markierten Moleküle (erdnussförmiges Dimer) sind partiell verschmolzen. Das Trimer, offenbar aus einem Monomer und einem erdnussförmigen Dimer bestehend (grüner Pfeil), bewegte sich den ganzen Film über zusammen. Es ist möglich, dass das mit blauem Pfeil markierte

Monomer zu Beginn des Films durch einen Defekt in der Röhrenwand festgehalten wurde. In der dritten Reihe näherten sich das erdnussförmige Dimer (roter Pfeil) und Trimer dem Monomer schnell von der linken Seite (verschwommenes Bild), was schließlich zu einem Hexamer in der unteren Reihe führte. Danach sprang das Monomer zum äußeren rechten Rand, während sich das Dimer und Trimer zusammen nach links bewegten. Die Ursache des hier beobachteten kurzzeitigen Kontakts könnten entweder Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder reversible Bindungsbildungen sein. Dieser Film, der bei 793 K aufgenommen wurde, verdeutlicht den sehr kleinen Temperatureinfluss auf die Translationsbewegung der Moleküle, die zwar qualitativ schneller ist als bei 4 K (Abschnitt 3.2) und 293 K (Abschnitt 7.1), aber immer noch ungemein langsamer als sich aufgrund der Arrhenius-Gleichung vermuten ließe.

Wie sich auf den Bildern erkennen lässt, vibrierte die CNT um mehrere Å, was sich unter anderem an den durch die schwarzen Pfeile markierten Bereiche erkennen lässt. Die ziemlich scharfen Bilder, die in der 0,5 s Bestrahlungszeit erhalten wurden, deuten jedoch auf eine relativ langsame Vibration hin (zum Kontrast vergleiche man die unscharf zu sehenden Fullerene in der dritten Reihe).

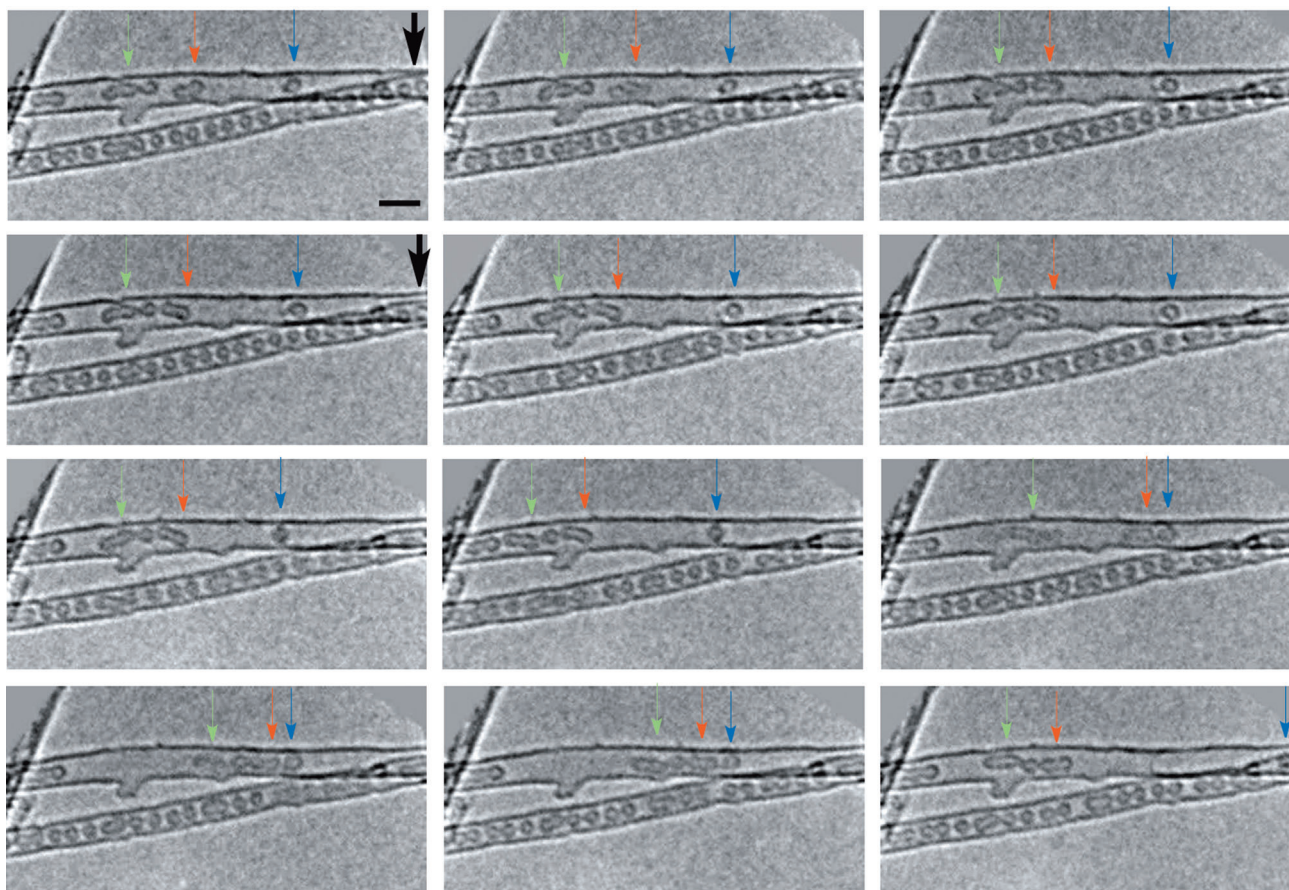


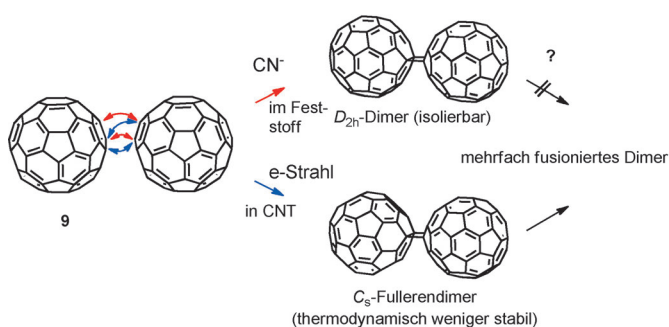
Abbildung 15. [60]Fullerenmoleküle (9) in einer CNT gebunden, die auf einem Probenhalter bei 793 K platziert wurde. Die gesamte Elektronendosis betrug $> 1 \times 10^6$ Elektronen nm^{-2} zum Ende der Bestrahlungszeit ($E = 120$ kV). Die Zeitintervalle zwischen den Einzelbildern betragen 6,3 s. Trotz der hohen Temperaturen und beträchtlichen Elektronendosis wurde keine offensichtliche Zerstörung der Moleküle und der CNTs beobachtet. Der angegebene Balken entspricht 2 nm. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S13 und Abbildung S13. (Aus Lit. [21].)

8. Abbildung uni- und bimolekularer chemischer Reaktionen mit atomarer Präzision

8.1. Stereoselektivität bimolekularer Reaktionen untersucht mit atomarer Auflösung

In Abschnitt 7.2, Abbildung 15 wurde gezeigt, wie ein Monomer, ein erdnussförmiges Dimer und ein Trimer eines Fulleren gegeneinandergestoßen sind. Die Struktur des aus einem Monomer und Dimer bestehenden Trimers überstand die einminütige Beobachtungszeit unbeschadet. Andererseits zerfiel der in Abbildung 15 unten zu sehende Monomer-Dimer-Trimer-Komplex nach einigen Sekunden in zwei Teile. Wie entwickelt sich eine „Wechselwirkung“ zu einer „Bindung“? Die SMRT-TEM-Bilder geben uns die außergewöhnliche Chance, über diese wichtige Frage nachzudenken.

Nach Beobachtung vieler Fulleren-Molekülpaare fanden wir bei einigen eine sehr rasche Dimerisierung, aber langsamere Reaktionen anderer Paare, was auf eine Stereospezifität der Dimerisierungsreaktion deutet. In der Tat gibt es für [60]Fulleren (9) zwei Möglichkeiten zu dimerisieren (Schema 4): Verknüpfung der Doppelbindung zweier Hexagone eines jeden Moleküls (rot) führt zu einem D_{2h} -Dimer. Dies führt zum Produkt unter basischen Bedingungen im Feststoff, das unter Einelektronenoxidation bzw. mit langsamen Elektronen (z. B. Massenspektrometrie) wiederum zum



Schema 4. Zwei Reaktionswege der [60]Fullerendimerisierung.

[60]Fulleren zurückreagiert.^[22] Der zweite Reaktionsweg (blau) erzeugt ein C_s -Dimer von etwa 20 kcal mol^{-1} thermisch geringerer Stabilität (PM3 und B3LYP/6-31G*). Genau dieses Isomer wurde als das erkannt, welches zum erdnussförmigen Dimer weiterreagiert; es ist im Film in Abbildung 16 dargestellt.

Abbildung 16 verdeutlicht die Dimerisierung des [60]Fullerens nach mehrmaligem Aufeinandertreffen, wobei das erste Bild das C_s -Dimer zeigt, bis zu dem die Reaktion reversibel verläuft (siehe auch Molekülmodell in der letzten Reihe). Jenseits dieses Zwischenprodukts fand jedoch eine beträchtliche irreversible Bindungsreorganisation statt, die

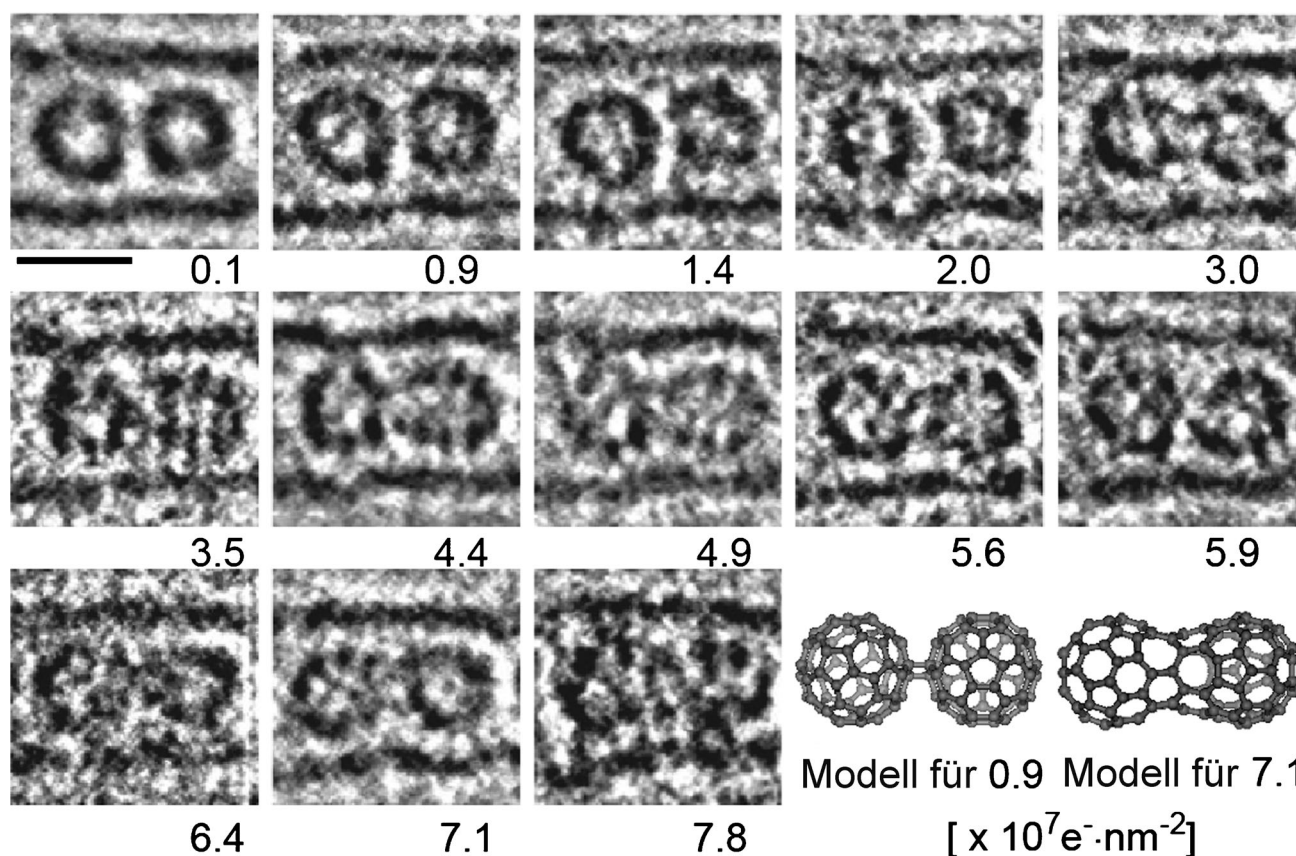
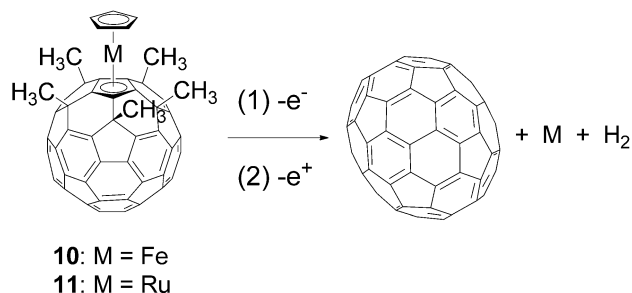


Abbildung 16. Ablauf der Dimerisierung der [60]Fullerene (9), die sich während 4 min unter TEM-Standardbedingungen ereignete. Beobachtet wurde die Dimerisierung mit Zeitintervallen von 9 s bis 30 s zwischen den Einzelbildern ($E = 120 \text{ kV}$). Die Gesamtelektronendosis ist unter jedem Einzelbild angegeben. Der Film, sowie die vergrößerten Bilder befinden sich in Film S14 und Abbildung S14 (aus Lit. [21]).

schließlich zum erdnussförmigen Dimer führte, das als Molekülmodell unten rechts zu sehen ist.

8.2. Eine neue Reaktion: einzelmetallkatalysierte C-C-Bindungsreorganisation

Mit der SMRT-TEM-Technik konnten wir die hypothetische Reaktion aus Schema 5 untersuchen, die durch ein einzelnes Eisenatom katalysiert wird. In Realität unterlief das



Schema 5. Eine hypothetische Reaktion: $C_{60}(CH_3)_5(C_5H_5)Fe \rightarrow C_{70} + 10H_2 + Fe$.

Buckyferrocen **10** eine schnelle und erhebliche Bindungsreorganisation (gezeigt in Abbildung 17),^[23] um schließlich als Produkt ein Molekül ähnlich dem eines [70]Fullerens komplexiert mit einem Eisenatom zu geben. Dabei handelt es sich um eine neue Reaktion, die unter TEM-Bedingungen entdeckt wurde. Parallele Beobachtungen an 23 Buckyferrocenmolekülen deuten darauf hin, dass neben der [70]Fullerenbildung noch zwei weitere Reaktionen mit ähnlich hoher Wahrscheinlichkeit auftreten: Zum einen eine eisenkatalysierte Dimerisierung, gleich der unkatalysierten Dimerisierung, die in Abschnitt 8.1 behandelt wurde, und zum anderen die Fusion mit der CNT-Wand, ähnlich wie sie durch Metallcluster katalysiert stattfindet. Die TEM-Abbildungstechnik ermöglicht es uns daher, die Selektivität dieser katalytischen Reaktion auf visuellem Weg zu untersuchen. In den entsprechenden Experimenten mit größerer Ausgangsmasse, wo die Moleküle eine Vielzahl an Nachbarn aufweisen, trat neben der C-C-Bindungsspaltung und -bildung zudem Polymerisation ein und führte zu isolierbaren Ferrocenderivaten.^[24]

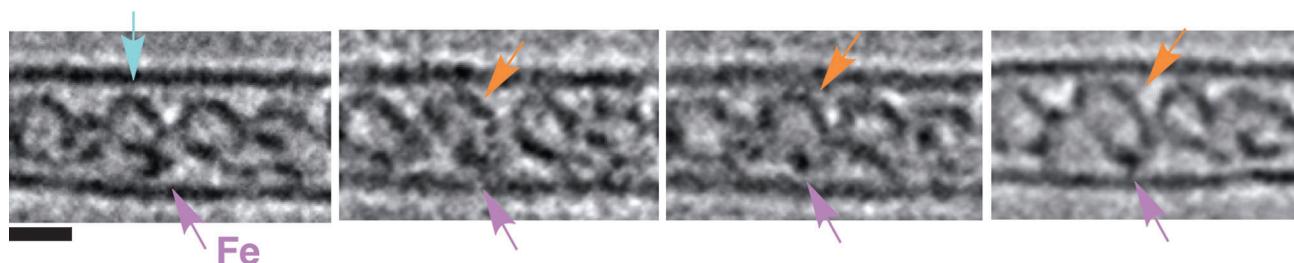


Abbildung 17. Umwandlung des Buckyferrocens **10** in ein dem [70]Fulleren ähnliches Molekül ($E = 120$ kV). Die Zeitintervalle zwischen den gezeigten Einzelbildern betragen 4.2 s und sind bis zur Zeit von 21.0 s gezeigt. Das vierte Einzelbild wurde mit einer Gesamtelektronendosis von 1.6×10^6 Elektronen nm^{-2} aufgenommen, nach Bestrahlung mit 3.7×10^4 Elektronen nm^{-2} für jedes Einzelbild. Der Film und vergrößerte Bilder befinden sich in Film S15 und Abbildung S15. Nachdruck mit Genehmigung von Lit. [23]. Copyright 2011 American Chemical Society.

Das rechts im ersten Einzelbild deutlich sichtbare Molekül **10** (blauer Pfeil) hat sich im nächsten Bildabschnitt bereits zersetzt. Die hier auffälligste Veränderung ist das Verschwinden der sphärischen [60]Fullerenform und das Auftreten einer ellipsoidalen Struktur (oranjer Pfeil), die auf der Seite des Eisenatoms an ein halbes [70]Fulleren erinnert und nach abgeschlossener Bildung stabil blieb. Die gleich einer Erbsenschote enge Packung verhindert eine Migration der Moleküle und Atome zwischen den Hohlräumen der Schotenabteile und gewährleistet so, dass die Struktur, katalysiert durch das Eisenatom, intramolekular lediglich aus einem [60]Fullerenkäfig sowie den CH_3 - und Cyclopentadienylgruppen gewachsen ist – ursprünglich alles Teile des Moleküls **10**. Aus diesem Grund sind wir der Meinung, dass es sich bei dem Produkt um ein dem [70]Fulleren strukturell ähnliches Molekül handelt.

Die katalytischen Effekte des Metallatoms wurden durch den Vergleich mit der Dimerisierung des [60]Fullerens deutlich, die eine Gesamtelektronendosis von 3.0×10^7 Elektronen nm^{-2} benötigte (vgl. Abschnitt 8.1). Demgegenüber benötigte die Reaktion des Buckyferrocens **10** und Ruthenocens **11** eine ungefähr 1000-mal geringere Elektronendosis. Das Ferrocen zeigte nach dem ersten Einzelbild mit 3.7×10^4 Elektronen nm^{-2} erste Anzeichen von Zersetzung, und das Buckyruthenocen (**11**) hatte sich bei dieser Elektronendosis bereits zersetzt. Solch eine hohe katalytische Aktivität dieser Metalle bezüglich C-C-Bindungsreorganisation wurde bereits bei der Untersuchung von Fischer-Tropsch-Dampfreformierungsreaktionen beobachtet.^[25] Die Entdeckung hier könnte bei der Mechanismusaufklärung eisenkatalysierter Synthesereaktionen hilfreich sein, die anderweitig nur schwer zu untersuchen sind.^[26]

8.3. Ionisationspotential und chemische Reaktivität

Die SMRT-TEM-Bilder organischer Moleküle, die in den vorangegangenen Abschnitten behandelt wurden, verdeutlichen unsere Fähigkeit, sowohl statische als auch dynamische Strukturveränderungen einzelner organischer Moleküle zu untersuchen. Die Bilder stabiler organischer Moleküle konnten über einen Zeitraum von mehreren Minuten bis zu einer Gesamtelektronendosis von $> 1 \times 10^6$ Elektronen nm^{-2} aufgenommen werden. Höhere Elektronendosen können jedoch zur Zersetzung des CNT-Gehäuse führen. Diese sta-

bilen Moleküle und Molekülgruppen besitzen ein hohes Ionisationspotential (IP) (d.h. ein tiefliegendes HOMO) und sind daher resistent gegen Elektronenbestrahlung; Beispiel für solche Moleküle sind Benzol (ca. 9 eV), Olefin (10 eV), Amid (10 eV), Kohlenwasserstoff (13 eV) und Perfluorkohlenstoff (18 eV). Demgegenüber zerfallen die Moleküle mit niedrigem IP (d.h. hochliegendem HOMO) viel schneller. Dazu gehören z.B. tertiäre Amine (8 eV),^[27] Fullerene (6.5 eV),^[21] CNTs (4.9 eV) und Ferrocen (4.74 eV),^[28] bei denen wir Strukturveränderungen unter TEM-Bedingungen finden konnten. Das IP der CNTs, welche die Moleküle immobilisieren, ist sehr gering. Zudem besitzen CNTs einen großen Wirkungsquerschnitt und sind deshalb selbst bei Stößen mit schnellen Elektronen hoch ionisationsempfindlich (wie bereits seit der Zeit J. J. Thomsons bekannt, besitzen schnellere Elektronen einen kleineren Wirkungsquerschnitt). Aus eben jenem Grund nehmen wir an, dass der Elektronenstrahl bevorzugt die CNT ionisiert, welche dann als Katalysator für Reaktionen nahegelegener Moleküle fungiert, die gemäß dem bereits bekannten Reaktionsweg der Radikalkation-Katalyse reagieren.^[29] Zusätzlich zu den oben erwähnten Beispielen sind in diesem Kontext einige weitere Reaktionen erwähnenswert: Die Reaktion eines tertiären Amins mit der Seitenwand einer CNT, die ein EELS-Spektrum erzeugt, das die Bildung eines quartären Ammoniums vermuten lässt,^[27] die wahrscheinliche *cis/trans*-Isomerisierung eines trisubstituierten Olefins^[30] und Reorganisation der CNT-Bindungen durch Mehrmetallcluster.^[31]

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die hier gezeigte Serie atomar aufgelöster Einzelbilder und Filme über die Bewegungen und Reaktionen organischer Moleküle und Molekülcluster verdeutlicht das außergewöhnliche Potential der SMRT-TEM-Technik in den Molekularwissenschaften. Bei leichten Atomen wie Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind die TEM-Bedingungen mild genug, um Beobachtungen von Van-der-Waals-Clustern aromatischer Verbindungen, wie z.B. **8**, oder von Konformationsänderungen relativ komplexer Moleküle, wie Biotintriamid **7**, zu ermöglichen. Bei Molekülen mit hohem IP, wie Kohlenwasserstoffen oder Amiden, können wir die Strukturen und Bewegungen über einen Zeitraum von mehreren Minuten hinweg beobachten. Für Moleküle mit niedrigem IP, wie z.B. Fulleren oder Ferrocen, lassen sich dagegen die Reaktionswege der Moleküle untersuchen, die wahrscheinlich eine durch die ionisierte CNT vermittelte kationische Radikalkatalyse durchlaufen.

Die Filme halten die molekularen Bewegungen über die Zeit fest und bieten so reichere Strukturinformationen als unbewegte Bilder. Wie bei einem Film im Kino, kann uns auch der zweidimensionale Film dreidimensionale Informationen liefern, wenn die Moleküle spontan auf oder in der CNT rotieren. Diese dann vierdimensionalen Informationen können zusammen mit den EELS-Daten der Elementarzusammensetzung für viele Moleküle gleichzeitig erhalten werden. Daher unterscheidet sich die Qualität der „4D + 2“-Informationen der SMRT-TEM-Technik in signifikanter

Weise nicht nur von denjenigen, die bei der Analyse molekularer Ensembles eingesetzt werden, wie z.B. Diffraktion und Spektroskopie, sondern auch von den Einzelmolekül-Analysenmethoden wie Rastersondenmikroskopie und hochauflösende optische Mikroskopie. Für Mischungen von Molekülen und Clustern haben sich die Filme als sehr wirkungsvolle Methode bei der Untersuchung von Molekülen auf einer Feststoffoberfläche, wie z.B. dem Mechanismus der Kristallkeimbildung, bewährt.^[14] Mit fortschreitender Verbesserung der TEM-Technologie, vor allem im Bereich der zeitlichen und örtlichen Auflösung, wird sich die SMRT-TEM-Technik zu einer sehr mächtigen Analysenmethode auf der sub-nm-Skala entwickeln, die auf ein einzelnes Molekül angewendet werden kann.

Die Entwicklung der SMRT-TEM-Technik hing sehr entscheidend von einigen Rahmenbedingungen ab, denen vorher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Um die Moleküle im Vakuum beobachten zu können, wurden sie im Blickfeld des TEM an eine CNT gebunden. Zudem fanden wir, dass sich die Molekülbewegungen auf einer Zeitskala von Sekunden abspielen und unempfindlich gegenüber Temperaturschwankungen des Probenhalters sind – entscheidend für unsere Entdeckung. Bei qualitativer Betrachtung lässt sich das Verhalten eines Moleküls auf einer CNT irgendwo zwischen einem kompakt auf einem Substrat angebrachten Molekül für Rastersondenmikroskopie und dem bei spektroskopischen Untersuchungen im Vakuum einordnen, wo die Moleküle auf einer Zeitskala von Pikosekunden vibrieren. Die chemische Bindung der Probenmoleküle an die Außenwand der CNT ist die Methode der Wahl, um höhere Bildauflösungen zu erzielen, weil dadurch das Molekül im Vakuum fixiert wird und das Molekül zuverlässig auf der CNT befestigt bleibt. Eine Einkapselung in die CNT ist zwar einfacher, aber aufgrund der Voraussetzungen der Probenmoleküle, eine maximale Größe nicht zu überschreiten und gleichzeitig eine hohe Affinität zum Inneren der CNT aufzuweisen, ist dies nur für geringe Anwendungsbereiche möglich. Bis jetzt fungierten vor allem CNTs und CNHs als Substrate, was auf deren Robustheit als monoatomare Schicht sowie deren Leitfähigkeit zurückgeht, was eine elektrische Aufladung der Probenkörper verhindert. Aber auch Graphen könnte für diese Zwecke eingesetzt werden.

Die SMRT-TEM-Beobachtung kleiner organischer Moleküle im Vakuum hat die allgemein akzeptierte Auffassung der TEM-Community in Frage gestellt, organische Moleküle zerfielen bei Bestrahlungen mit so geringen Elektronendosen wie 10^3 Elektronen nm^{-2} schnell.^[6,32] Unsere Entdeckung lässt aber darauf schließen, dass dies nur dann stimmt, wenn es sich beim TEM-Probenkörper um einen Feststoff mit sehr großem Wirkungsquerschnitt handelt, der ein geringes IP aufweist, wie z.B. CNT, Fulleren oder Ferrocen. Die Energie des Elektronenstrahls wird dann sehr effektiv auf die Probe übertragen, was zur Ionisation der Moleküle und Zerstörung der Molekülordnung sowie zu schnellen Reaktionen mit Nachbarmolekülen führt. Demgegenüber besitzt ein einzelnes organisches Molekül im Vakuum einen nur sehr kleinen Wirkungsquerschnitt und ist bekanntermaßen nur schwer mit schnellen Elektronen zu ionisieren.^[33] Die im Vakuum ionisierten Moleküle können keine intermolekularen Reaktionen

eingehen, außer Elektronen aus den hochgelegenen HOMOs der CNT aufzunehmen, wodurch sie wieder in den Neutralzustand zurückkehren.

Zur Mitte des 17. Jahrhunderts illustrierte Robert Hooke in seiner *Micrographia* kleine Objekte wie Flöhe und „Zellen“ der Korkrinde (Abbildung 18).^[34] In diesem Buch

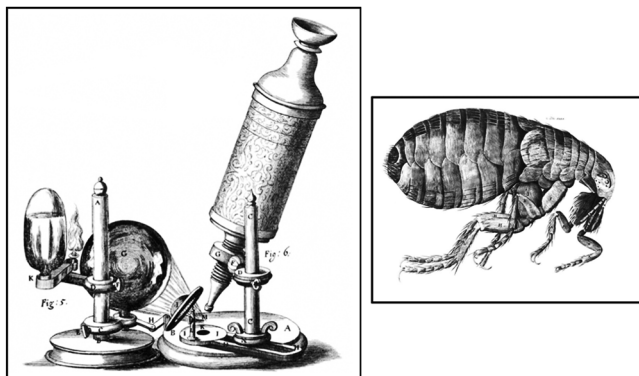


Abbildung 18. Das optische Mikroskop Robert Hookes und Floh, aus *Micrographia* (1665) (<http://www.gutenberg.org/files/15491/15491-h/15491-h.htm>).

zeigte er die neue Welt von Wissenschaft der Natur, die seiner Ansicht nach ein Werk des Gehirns und der Einbildungskraft war. Vor der Erfindung des Mikroskops war ein Floh lediglich ein sich bewegendes, schwarzes Objekt von unbekannter Natur, und die Entdeckung der „Zellen“ ebnete der modernen Biologie den Weg. Wird die SMRT-TEM-Technik eine wichtige Rolle in den Molekularwissenschaften spielen? Vielleicht wird sie das. Ein möglicher Anwendungsbereich wäre die Analyse von Molekülmischungen, für die es bisher nur wenig Hoffnung auf Strukturaufklärung gegeben hat. Die Kristallkeimbildung, welche in Abschnitt 6 diskutiert wurde, ist das erste Beispiel dieser Art. Mobile Proteinstrukturen wären ein weiteres herausforderndes Ziel, das dem Leser sofort in den Sinn kommen könnte.^[6] Durch die Entwicklung monochromatischer Lichtquellen und Aberrationskorrektoren wird die örtliche Auflösung immer weiter verbessert. Zudem macht uns eine anstehende Verbesserung in der zeitlichen Auflösung zuversichtlich, dass die meisten Probleme die Auflösung betreffend in naher Zukunft gelöst sein werden. Des Weiteren ist es nicht ganz unwahrscheinlich, dass uns die rasch entwickelnde umgebungsbezogene TEM-Technik eine In-situ-Untersuchung der Reaktionen zwischen Gasmolekülen und einem einzelnen Molekül erlaubt, das auf einer festen Oberfläche fixiert wurde. Die SMRT-TEM-Filme werden sich auch als effektives Lehrmittel im Chemieunterricht an Schulen beweisen. Chemie war in der Tat bereits viel zu lange nur eine Arbeit des Gehirns und der Einbildungskraft und deshalb zu abstrakt, um bei Schülern für große Begeisterung zu sorgen. Ein Schulbuch der Mittelstufe, das 2012 in Japan publiziert wurde, zeigt ein Einzelbild aus dem Film in Abbildung 1. Wird SMRT-TEM unter den jüngeren Generationen also mehr Enthusiasmus für Chemie hervorrufen?

Wir danken den im Text und den Literaturverweisen genannten Mitarbeitern für ihre experimentellen und intellektuellen Beiträge. Hervorgehoben seien vor allem die ERATO-TEM-Mitglieder Dr. K. Suenaga, Dr. M. Koshino und Y. Niimi für ihre TEM-Expertise. Wir danken auch Prof. K. Zamanochi für aufschlussreiche Diskussionen, Dr. K. Harano für seine Hilfe bei der Aufbereitung der Molekülabbildungen und Prof. J.-M. Lehn für die Anmerkungen zur Geschichte der Konformationsanalyse. Für finanzielle Unterstützung bedanken wir uns bei MEXT (KAKENHI, No. 22000008) und der Japan Agency for Science and Technology für das ERATO-Projekt (2004–2010). Die fortwährende Unterstützung durch JEOL Ltd. war für die erfolgreiche Durchführung des Projekts sehr dienlich.

Eingegangen am 17. Juli 2012

Übersetzt von Dr. Sebastian Lacher, Kammerstein

- [1] H. Sachse, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1363–1370.
- [2] E. Nakamura in *Gakumon no Tobira (A Door to Learning)* (Hrsg.: J. Hamada, T. Kadowaki, M. Gonokami, A. Matsui, T. Yoshimi), Kodansha, Tokyo, **2007**, S. 332–343.
- [3] E. Nakamura in *Chemistry of Nanocarbons* (Hrsg.: T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 405–412.
- [4] M. Koshino, T. Tanaka, N. Solin, K. Suenaga, H. Isobe, E. Nakamura, *Science* **2007**, *316*, 853–853.
- [5] T. Kobayashi, S. Isoda, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1–14.
- [6] W. H. Massover, *Micron* **2011**, *42*, 141–151.
- [7] A. Hashimoto, H. Yorimitsu, K. Ajima, K. Suenaga, H. Isobe, J. Miyawaki, M. Yudasaka, S. Iijima, E. Nakamura, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 8527–8530.
- [8] M. Koshino, N. Solin, T. Tanaka, H. Isobe, E. Nakamura, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 595–597.
- [9] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature* **1998**, *396*, 323–324.
- [10] Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, H. Kataura, S. Iijima, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 422–425.
- [11] J. H. Warner, Y. Ito, M. Zaka, L. Ge, T. Akachi, H. Okimoto, K. Porfyraakis, A. A. R. Watt, H. Shinohara, G. A. D. Briggs, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2328–2335.
- [12] T. W. Chamberlain, A. Camenisch, N. R. Champness, G. A. D. Briggs, S. C. Benjamin, A. Ardavan, A. N. Khlobystov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8609–8614.
- [13] O. O. Adisa, B. J. Cox, J. M. Hill, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3295–3307.
- [14] K. Harano, T. Homma, Y. Niimi, M. Koshino, K. Suenaga, L. Leibler, E. Nakamura, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 877–881.
- [15] H. Isobe, T. Tanaka, R. Maeda, E. Noiri, N. Solin, M. Yudasaka, S. Iijima, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6828–6832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6676–6680.
- [16] A. H. Zewail, *Science* **2010**, *328*, 187–193.
- [17] N. Solin, M. Koshino, T. Tanaka, S. Takenaga, H. Kataura, H. Isobe, E. Nakamura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1208–1209.
- [18] T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada, S. Iijima, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4955–4959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4853–4857.
- [19] E. Nakamura, M. Koshino, T. Tanaka, Y. Niimi, K. Harano, Y. Nakamura, H. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7808–7809.
- [20] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [21] M. Koshino, Y. Niimi, E. Nakamura, H. Kataura, T. Okazaki, K. Suenaga, S. Iijima, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 117–124.
- [22] G. W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature* **1997**, *387*, 583–586.
- [23] E. Nakamura, M. Koshino, T. Saito, Y. Niimi, K. Suenaga, Y. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14151–14153.

- [24] T. Nakae, Y. Matsuo, M. Takagi, Y. Sato, K. Suenaga, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 457–465.
- [25] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 65–139.
- [26] E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061–6067.
- [27] Z. Liu, M. Koshino, K. Suenaga, A. Mrzel, H. Kataura, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 088304.
- [28] L. Guan, Z. Shi, M. Li, Z. Gu, *Carbon* **2005**, *43*, 2780–2785.
- [29] N. L. Bauld, D. J. Bellville, B. Harirchian, K. T. Lorenz, R. A. Pabon Jr., D. W. Reynolds, D. D. Wirth, H. S. Chiou, B. K. Marsh, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 371–378.
- [30] Lit. [10].
- [31] T. W. Chamberlain, J. C. Meyer, J. Biskupek, J. Leschner, A. Santana, N. A. Besley, E. Bichoutskaia, U. Kaiser, A. N. Khlobystov, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 732–737.
- [32] Lit. [5].
- [33] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683–2686.
- [34] <http://www.gutenberg.org/ebooks/15491>.