

Untersuchung chemischer Reaktionen von Einzelmolekülen auf der Ebene der atomaren Bindung

Jiong Lu und Kian Ping Loh*

Molekulare Bildgebung · Oberflächenchemie ·
Rasterkraftmikroskopie · Rastertunnelmikroskopie ·
Reaktionsmechanismus

Die Abbildung von atomaren Bindungen einzelner Moleküle war lange Zeit das ultimative Ziel der molekularen Bildgebung.^[1] Die Bindungen in einem Molekül bestimmen dessen chemische Reaktivität, und mit ihrer Visualisierung könnten Chemiker verstehen, wie Atome oder Moleküle auf elementarster Ebene binden. Selbst nach der Erfindung der Rastersondenmikroskopie 1981 blieb die Bildgebung chemischer Bindungen im Verlauf molekularer Reaktionen lange unrealisiert, bis Fischer, Crommie und Mitarbeiter vor kurzem nun einen Durchbruch erzielten: Mittels Rasterkraftmikroskopie im Nichtkontaktmodus (nc-AFM) gelang ihnen die Bildgebung der atomaren Bindungen in einem Einzelmolekül vor und nach dessen Cyclisierung.^[1d] Die Fähigkeit, bildlich darstellen zu können, wie Atome in chemischen Reaktionen auf molekularer Ebene binden, ist eine aufregende Entwicklung, die zu einem besseren Verständnis katalytischer Prozesse, einer präziseren Wirkstoffentwicklung und einem „Bottom-Up“-Aufbau von Molekülen in molekularen Schalttern führen könnte. Die Ergebnisse der Autoren kündigen eine neue Ära an, in der die atomare Bildgebung chemischer Bindungen eine neue Methode zur Untersuchung chemischer Strukturen und Reaktionsmechanismen darstellen wird.

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) ist seit ihrer Erfindung durch Binnig und Rohrer eine zentrale Methode in der Nanowissenschaft.^[2] Die Fähigkeit, mit STM ein Molekül abzubilden, beruht auf dem quantenmechanischen Tunnel-effekt sowie darauf, dass die im Molekül lokalisierten elektronischen Zustände zum Tunnelstrom beitragen. In den meisten Fällen erscheinen die abgebildeten Elektronendichten, die mit den Molekülorbitalen assoziiert sind, als verschachtelte Elektronenwolken, was die Beobachtung der eigentlichen Atome innerhalb der Moleküle schwierig macht.^[3] Neue Möglichkeiten zur direkten Bildgebung chemischer Bindungen auf isolierenden und leitfähigen Oberflächen ergaben sich kürzlich durch die Entwicklung einer als „quartz tuning fork-based nc-AFM“ (QPlus-nc-AFM) bezeichneten Technik.^[4] Während die Spitze in einer konstanten Höhe über die Oberfläche der Probe gefahren wird, unterliegt die Kraft

zwischen Spitze und Probe kleinen Veränderungen, die zu winzigen Frequenzverschiebungen im QPlus-Resonator führen und dann in einen mikroskopischen Kontrast im nc-AFM-Bild umgesetzt werden. Eine raffinierte Methode, um bei der Bildgebung eines Moleküls eine Auflösung im Subnanometerbereich zu erzielen, besteht in der Beschichtung des atomar scharfen Spitzenendes mit einem geschlossenschaligen Kohlenmonoxidmolekül (CO) (Abbildung 1 a).^[1c] Das

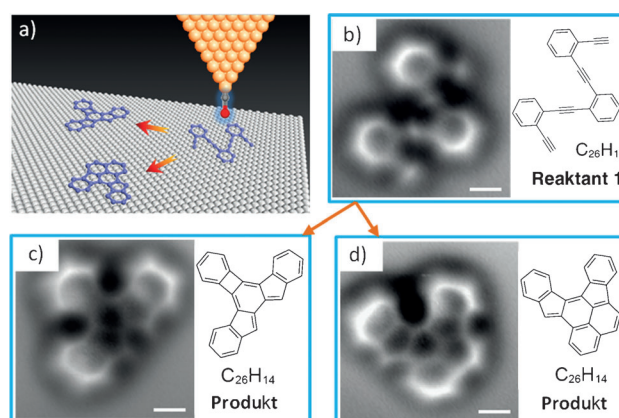


Abbildung 1. a) Funktionalisierung einer Mikroskopspitze mit einem CO-Molekül zur Bildgebung des Reaktanten und der Endprodukte auf einer Metalloberfläche. b) Rasterkraftmikroskopische Abbildung des Reaktanten 1,2-Bis[(2-ethinylphenyl)ethinyl]benzol. c, d) Zwei repräsentative Produkte, die nach Erhitzen der Probe auf 90 °C beobachtet wurden.^[1d] Maßstabsbalken: 0.3 nm.

CO-Molekül richtet sich so aus, dass es mit dem Kohlenstoffatom an die Metallspitze bindet und mit dem Sauerstoffatom zur Oberfläche zeigt. Der Ursprung des atomaren Kontrasts ist die kurzreichweitige Pauli-Abstoßung (< 1 nm) zwischen dem CO-Molekül an der Spitze und dem abzubildenden Molekül auf der Oberfläche.^[1a] Das CO-Molekül ist aufgrund der chemischen Inertheit und des winzigen p-Orbitals des Sauerstoffatoms besonders geeignet, um die Bereiche mit der höchsten Elektronendichte abzutasten ($\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen; Abbildung 1 b). Die langreichweitigen Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräfte erzeugen lediglich einen diffusen Hintergrund (zu erkennen an einem dunklen Schleier entlang der Peripherie des Moleküls). Wie

[*] Dr. J. Lu, Prof. Dr. K. P. Loh
Department of Chemistry, Graphene Research Centre
National University of Singapore
3 Science Drive 3, Singapore 117543 (Singapur)
E-Mail: chmlloh@nus.edu.sg

in Abbildung 1 gezeigt ist, gibt die abgebildete Struktur praktisch exakt das Molekülgerüst wieder und erlaubt die Unterscheidung chemischer Bindungen und der Bindungsanordnungen.^[1b]

Mit dem nc-AFM-Verfahren konnte die chemische Umwandlung eines einzelnen Moleküls auf der Ebene von atomaren Bindungen verfolgt werden. M-förmiges Oligo(1,2-diethinylbenzol) (Abbildung 1b) wurde auf einer Ag(100)-Oberfläche aufgebracht und dann erwärmt, um eine Cyclisierung auszulösen. Die Bildgebung des Moleküls mittels nc-AFM erfolgte unmittelbar vor und nach der Reaktion bei sehr niedriger Temperatur (ca. 4 K). Die erhaltene nc-AFM-Abbildung (Abbildung 1c,d) zeigt eindeutig die chemische Struktur der drei Endprodukte. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktanten eine Reihe von Bindungsumlagerungen eingehen, bevor sie schließlich zu polycyclischen aromatischen Verbindungen umgewandelt werden. In Kombination mit DFT-Rechnungen bietet dieses Verfahren demzufolge beispiellose Einblicke in die komplexen Cyclisierungskaskaden von Endiinen auf einer Ag(100)-Oberfläche.

In den hier beschriebenen Experimenten wurden erstmalig Abbildungen von Einzelmolekülen mit einer Auflösung separater Bindungen vor und nach einer komplexen organischen Reaktion erhalten. Die Fähigkeit zur Visualisierung intramolekularer Änderungen der Struktur auf der Ebene von atomaren Bindungen erlaubt ein detailliertes Verständnis der Mechanismen chemischer Reaktionen. Reaktionsintermediate können bei tiefkalten Temperaturen auf einer Oberfläche eingefangen werden; das neue Verfahren erlaubt dadurch die Visualisierung der chemischen Strukturen dieser Nichtgleichgewichtsprodukte und bietet exzellente Möglichkeiten zur Bestimmung der kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Daraus gewonnene Informationen können sich als nützlich für die Entwicklung bindungsspezifischer Reaktionen für maßgeschneiderte Produkte erweisen. Natürlich ist die von Crommie, Fischer und Mitarbeitern beschriebene Oberflächencyclisierung nur ein Anfang. Heck-Kupplungen und C-H-Bindungsaktivierungen auf Oberflächen sollten ebenfalls möglich sein.^[5] Die Fähigkeit zur direkten Visualisierung chemischer Strukturen wird die eindeutige Identifizierung unbekannter oder nur teilweise erforschter Naturstoffmoleküle erlauben, da die resultierenden Abbildungen Strukturformeln wie aus dem Lehrbuch gleichen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Möglichkeiten des neuen nc-AFM-Verfahrens über thermisch induzierte Reaktionen hinausgehen und auch photochemische oder elektrochemische Transformationen untersucht werden können. Beispielsweise können auch Einblicke in photoinduzierte Konformationsänderungen molekularer Schalter^[6] und lichtgetriggerte katalytische Prozesse wie die Wasserspaltung gewonnen werden. Das Verfahren könnte somit weitreichende Folgen für die Synthesechemie nach sich ziehen.

Einblicke in Defektbildungen auf atomarer Ebene sind die entscheidende Voraussetzung für ein gezieltes „Defekt-Engineering“ in den Materialwissenschaften. Die Bildgebung mittels Transmissionselektronenmikroskopie erfordert jedoch eine aufwendige Probenvorbereitung. Eine dynamische Bildgebung der Defektbildung ist in den meisten Fällen ebenfalls eine Herausforderung. Gleichzeitig werden STM-

Abbildungen von Defekten von verschachtelten elektronischen Effekten dominiert, die oftmals die atomare Struktur verdecken. Das nc-AFM-Verfahren besitzt nun die Fähigkeit, chemische Bindungen in Defekten abzubilden, wie z. B. die vier-, fünf- und siebengliedrigen Ringe in einem wabenförmigen Gitter, was voraussichtlich neue Einblicke und Strategien für das Defekt-Engineering und die zweidimensionale Kristallbildung zur Folge haben wird.^[7]

Einer der Nachteile der Bildgebung von Molekülen auf einer metallischen Oberfläche ist, dass das Metallsubstrat im Allgemeinen die Reaktionskinetik verändert und sich infolgedessen der Reaktionsmechanismus vom Mechanismus in Lösung unterscheiden kann. Dennoch ist die Verwendung der Frequenz-modulierten AFM zur Visualisierung chemischer Reaktionen verlockend. Die Bildgebung molekularer Reaktionen auf diesen Oberflächen, wie etwa Quarz oder Natriumchlorid, auf der Ebene von Einzelmolekülen bietet eine Möglichkeit, die intrinsische molekulare Reaktivität sichtbar zu machen.

Obwohl die hier zusammengefassten Ergebnisse sehr spannend sind, befindet sich das nc-AFM-Verfahren noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Es funktioniert am besten mit einer geringen molekularen Bedeckung, und für eine hochaufgelöste Bildgebung müssen die Moleküle flach auf einer glatten Oberfläche liegen. Bislang wurden die meisten hochauflösenden nc-AFM-Bildgebungen nur auf kovalente Bindungen mit einer hohen lokalen Elektronendichte angewendet (wie C=C- und C≡C-Bindungen). Schwache intermolekulare Bindungen wie Wasserstoffbrücken oder weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen spielen eine entscheidende Rolle beim Aufbau biologischer Moleküle. Wegen der niedrigen lokalen Elektronendichte erfordert die direkte Visualisierung von schwachen Bindungen eine zusätzliche Ladungsanreicherung, um eine merkliche Abstoßungskraft zu erzeugen.^[8]

Das präsentierte nc-AFM-Verfahren besitzt ein STM-Gegenstück. Es wurde gezeigt, dass die Bildauflösung in bemerkenswertem Ausmaß erhöht werden kann, wenn man ein H₂-Molekül (oder D₂) zwischen der Messspitze und den Molekülen auf der Oberfläche einschiebt.^[9] Das H₂-Molekül ändert aufgrund der Pauli-Abstoßung seine Position, was eine Änderung des Tunnelstroms zur Folge hat.^[1c,9] Diese Technik, die Wasserstoff-Rastertunnelmikroskopie, ermöglichte die Abbildung interner wabenförmiger Strukturen von Perylen-tetracarbonsäuredianhydrid.^[9b]

Zusammengefasst scheint das Anbringen eines Sensor-moleküls an der Mikroskopspitze ein brauchbarer Weg zu sein, um die atomare Auflösung in der AFM sowie auch der STM zu erhöhen. Die Bildgebung schwacher, nichtkovalenter Wechselwirkungen in molekularen Netzwerken ist aber nach wie vor nicht möglich. Falls es gelingen sollte, spinpolarisierte Atome an der Spitze anzubringen, könnte dieses Verfahren sogar zur Abbildung der Spinelektronendichten in einem Molekül geeignet sein.

Eingegangen am 12. Juni 2013

Online veröffentlicht am 23. Oktober 2013

-
- [1] a) L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, 325, 1110; b) L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitian, D. Pena, A. Gourdon, G. Meyer, *Science* **2012**, 337, 1326; c) L. Gross, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 273; d) D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y. C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H. Z. Tsai, A. Rubio, M. F. Crommie, F. R. Fischer, *Science* **2013**, 340, 1434.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, *IBM J. Res. Dev.* **1986**, 30, 355.
- [3] a) G. Meyer, L. Gross, F. Mohn, J. Repp, *Chimia* **2012**, 66, 10; b) J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 026803.
- [4] F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, 75, 949.
- [5] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004; b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
- [6] a) W. R. Browne, B. L. Feringa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 60, 407; b) M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 386; c) T. Avellini, H. Li, A. Coskun, G. Barin, A. Trabolsi, A. N. Basuray, S. K. Dey, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1643; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1611; d) M. J. Comstock, D. A. Strubbe, L. Berbil-Bautista, N. Levy, J. Cho, D. Poulsen, J. M. J. Frechet, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 178301.
- [7] a) O. V. Yazyev, S. G. Louie, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 806; b) P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P. L. McEuen, D. A. Muller, *Nature* **2011**, 469, 389; c) J. Lu, P. S. E. Yeo, Y. Zheng, H. Xu, C. K. Gan, M. B. Sullivan, A. H. C. Neto, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2368.
- [8] J. Zhang, P. Chen, B. Yuan, W. Ji, Z. Cheng, X. Qiu, *Science* **2013**, DOI: 10.1126/science.1242603.
- [9] a) R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A. C. Lassise, F. S. Tautz, *New J. Phys.* **2008**, 10, 053012; b) C. Weiss, C. Wagner, R. Temirov, F. S. Tautz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11864.
-