

Trennung eines racemischen Gemisches zweidimensionaler molekularer Cluster mit dem Rastertunnelmikroskop**

Matthias Böhringer, Karina Morgenstern,
Wolf-Dieter Schneider und Richard Berndt*

Ein grundlegendes Problem der Organischen Chemie ist die Trennung eines racemischen Gemisches chiraler Verbindungen in die enantiomerenreinen Bestandteile. Eine Lösung dieses Problems gelang erstmals Pasteur im Jahr 1848.^[1] Unter Verwendung einer Lupe und einer Pinzette unterschied und trennte Pasteur enantiomorphe Kristallite, die er aus einer Lösung von racemischem Natriumammoniumtartrat erhalten hatte. Bei diesem Salz führen stereospezifische molekulare Wechselwirkungen zur Bildung von ausreichend großen, enantiomerenreinen Kristalliten. Einhundertfünfzig Jahre nach Pasteurs bahnbrechendem Experiment ermöglichen Rastersondenmethoden die Abbildung molekularer Strukturen mit einer Auflösung im Ångström-Bereich. Chirale Aggregate achiraler Moleküle,^[2–6] racemischer Gemische^[7, 8] oder enantiomerenreiner Verbindungen^[8–11] sind damit auf molekularer Skala unterscheidbar. Der zweite Teil des Pasteurschen Experiments – die Trennung enantiomerer Moleküle oder enantiomorpher Molekülaggregate – wurde demgegenüber bislang noch nicht auf der Nanometerskala durchgeführt. Am Beispiel supramolekularer Aggregate mit zweidimensionaler Chiralität zeigen wir, wie Enantiomere eines racemischen Gemisches mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) unterschieden und getrennt werden können. Die vorliegende Arbeit stellt somit das Analogon zum Pasteurschen Experiment auf molekularer Skala dar.

Abbildung 1 gibt die Strukturformel von 1-Nitronaphthalin (NN) und ein RTM-Bild der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche wieder. Diese Oberfläche besteht aus Domänen, in denen die Au-Atome alternierend kubisch-flächenzentrierte (face centred cubic, fcc) und hexagonal dichtest gepackte (hexagonal close packed, hcp) Plätze bezüglich des darunterliegenden Substrats einnehmen.^[12] Die Domänengrenzen, an denen die Oberflächenatome gegenüber den fcc- oder hcp-Plätzen verschoben sind, erscheinen in RTM-Bildern 0.1–0.2 Å höher (d.h. heller) als die Domänen. Auf großen Terrassen wechseln sich jeweils zwei um 120° gegeneinander verdrehte Domänenorientierungen ab, woraus sich ein „Fischgräten“-Muster ergibt.^[13]

In RTM-Bildern der NN-bedeckten Oberfläche unterhalb von etwa 70 K finden sich bei einer Bedeckung um 0.1

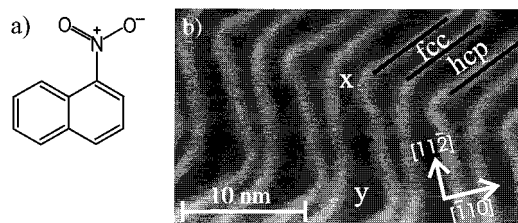


Abbildung 1. a) Strukturformel von 1-Nitronaphthalin (NN). b) RTM-Bild der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche. Breite/schmale dunkle Streifen entsprechen Domänen, in denen sich die Oberflächenatome in fcc/hcp-Positionen befinden. Zwei Domänenorientierungen, die um 120° gegeneinander rotiert sind, ergeben ein „Fischgräten“-Muster. Zwei unterschiedliche Typen von „Ellenbogen“ werden bei dieser Rekonstruktion beobachtet. Sie entsprechen größeren (y-Ellenbogen) und kleineren (x-Ellenbogen) Breiten der fcc-Domäne. Probenspannung $V = -820$ mV, Tunnelstrom $I = 10$ pA.

Monolagen durch Selbstanordnung gebildete molekulare Aggregate wohldefinierter Größe und Geometrie (eine Monolage entspricht einer dicht gepackten molekularen Struktur mit neun Oberflächenatomen pro NN-Molekül). Abgesehen von isolierten Molekülen bestehen ungefähr 85 % dieser Aggregate aus jeweils zehn Molekülen, die in einer windradartigen Struktur angeordnet sind (Abbildung 2a). Ähnlich der Nucleation von Metallen auf Au(111)^[14] beginnt

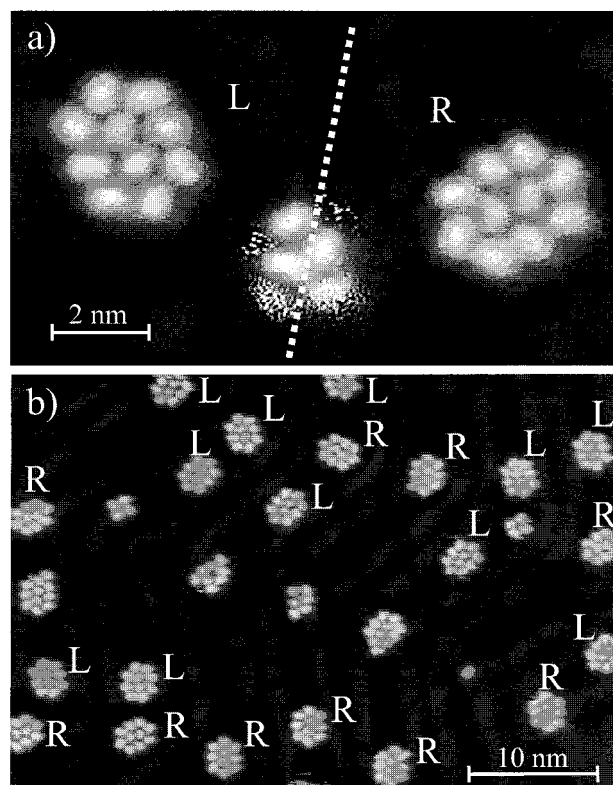


Abbildung 2. a) Zweidimensional-chirale Decamere (bezeichnet mit L und R) aus NN-Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche (Abbildungsbedingungen: 50 K, -510 mV, 10 pA). b) Bei 50 K und Bedeckungen um 0.1 Monolagen sind ca. 85 % der molekularen Aggregate Decamere. Des weiteren finden sich auf der Oberfläche ca. 5 % Undecamere, 5 % Tetramere und 5 % überwiegend ungeordnete Strukturen. Die Decamere bilden sich innerhalb der fcc-Domänen und dort bevorzugt nahe den y-Ellenbogen. Man findet eine gleiche Zahl von (L)- und (R)-Decameren, die somit ein racemisches Gemisch bilden (50 K, -330 mV, 10 pA).

[*] Prof. Dr. R. Berndt
2. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-52056 Aachen
Fax: (+49) 241-8888306
E-mail: rbe@physik.rwth-aachen.de

Dr. M. Böhringer, Dr. K. Morgenstern, Prof. Dr. W.-D. Schneider
Institut de Physique Expérimentale
Université de Lausanne (Schweiz)

[**] Wir danken F. Mauri, A. de Vita, R. Car und K.-H. Ernst für Diskussionen. M.B. dankt für die Unterstützung durch die Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (EMPA). Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

die Bildung dieser Aggregate zunächst an den „Ellenbogen“ der fcc-Domänen. Bemerkenswerterweise gibt es zwei verwandte Sorten von Decameren (*L*, *R*), die sich zueinander wie ein Objekt und sein Spiegelbild verhalten. Durch Drehungen oder Verschiebungen in der Oberflächenebene können sie nicht ineinander überführt werden. Die Adsorption der NN-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche führt somit zur Bildung planarer molekularer Aggregate mit zweidimensionaler Chiralität. Bereits die einzelnen NN-Moleküle selbst weisen aufgrund ihrer planaren Adsorptionsgeometrie diese zweidimensionale Chiralität auf. Man kann voraussetzen, daß gleichviele der enantiomeren NN-Moleküle – hier mit *l* und *r* bezeichnet – auf der Oberfläche zu finden sind. Über einen weiten Bereich von Tunnelparametern erscheinen die beiden Enantiomere in den RTM-Bildern als symmetrische Ellipsoide und können deshalb in der Regel nicht unterschieden werden. Hochaufgelöste Bilder besetzter Molekülzustände können demgegenüber submolekularen Kontrast aufweisen, der eine Unterscheidung der enantiomeren NN-Moleküle ermöglicht.^[15] Aus der Inversionssymmetrie des Decamers folgt, daß es eine gerade Zahl von (*l*)- und (*r*)-Molekülen enthält. In hochaufgelösten RTM-Bildern finden wir ein Verhältnis von 8:2 (2:8 für die entgegengesetzte Chiralität).^[15] Die Bildung stabiler NN-Decamere auf der Au(111)-Oberfläche kann als Synthese zweidimensional-chiraler Supramoleküle aus einer achiralen Vorstufe – dem NN in der Gasphase – aufgefaßt werden. Da kein chiraler Katalysator an der Reaktion beteiligt ist, muß auf der Oberfläche ein racemisches Gemisch der Aggregate vorliegen. In der Tat findet man eine gleiche Zahl der enantiomorphen (*L*)- und (*R*)-Decamere auf der Oberfläche (Abbildung 2b).

Die Möglichkeit, mit dem RTM einzelne Moleküle und Molekülaggregate gezielt zu manipulieren, nutzen wir in den in Abbildung 3 gezeigten Experimenten, um die enantiomorphen Decamere zu trennen. Dazu wurde zunächst im Abbildungsmodus des RTM, d.h. bei vernachlässigbarer Wechsel-

wirkung zwischen RTM-Spitze und Molekülaggregaten, die Abbildung 3a aufgenommen (Probenspannung –600 mV, Tunnelstrom 10 pA). Anschließend wurde die Tunnelspitze über einem der Decamere positioniert und der Tunnelwiderstand um drei Größenordnungen verringert (–5 mV, 200 pA), wodurch die Wechselwirkung zwischen der RTM-Spitze und dem ausgewählten Decamer vergrößert wird. Unter Beibehaltung des erniedrigten Tunnelwiderstands wurde nun die Spitze langsam, d.h. innerhalb einiger Sekunden, auf dem mit einem Pfeil markierten Weg in eine benachbarte fcc-Domäne bewegt. Dort wurde die Molekül-Tunnelspitzen-Wechselwirkung durch Erhöhen des Tunnelwiderstands wieder verkleinert.

Nach Wiederholung dieser Prozedur für alle in Abbildung 3a markierten Decamere wurde das Resultat unter Abbildungsbedingungen überprüft. Wie Abbildung 3b zeigt, wurden die Decamere bei erniedrigtem Tunnelwiderstand tatsächlich von der RTM-Spitze mitgeführt. Dabei blieb ihre interne molekulare Anordnung unverändert. Insbesondere änderte sich die Chiralität der Decamere nicht. Aus diesen Experimenten schließen wir, daß die Decamere Supramoleküle darstellen, deren Stabilität, Struktur und Chiralität von starken intermolekularen Kräften bestimmt werden.^[15] Eine Enantiomerenumwandlung eines (*L*)-Decamers in ein (*R*)-Decamer (oder umgekehrt) würde im übrigen erfordern, daß sich während des Manipulationsvorganges das Verhältnis von (*l*)- zu (*r*)-NN-Molekülen von 8:2 zu 2:8 ändert.

Die oben beschriebene Manipulationssequenz setzten wir fort, bis alle (*R*)-Decamere innerhalb einer fcc-Domäne im oberen rechten Teil des dargestellten Oberflächenausschnittes angeordnet waren. Die (*L*)-Decamere wurden in derselben Domäne im unteren Bildteil angesammelt. Insgesamt wurde somit die racemische Mischung vollständig in die reinen Komponenten getrennt (Abbildung 3c). Bezogen auf die zweidimensional-chiralen NN-Moleküle entspricht dies einem Enantiomerenüberschuß von 60 %.

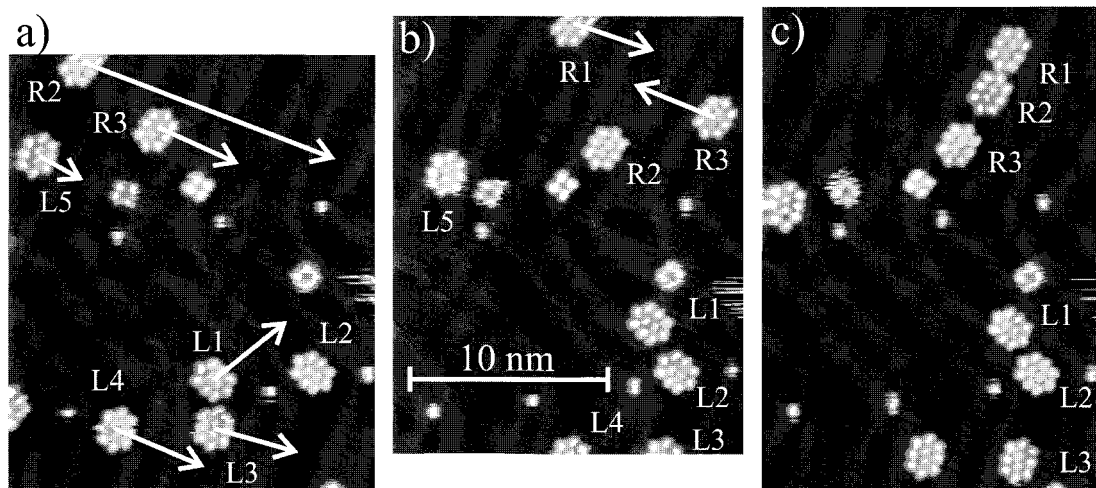


Abbildung 3. Pasteur-Experiment in zwei Dimensionen auf molekularer Skala. a) Referenz-Bild (–600 mV, 10 pA) der Decamerenanordnung vor dem Manipulationsexperiment. Anschließend werden Decamere mit der Tunnelspitze des RTM entlang der mit Pfeilen markierten Wege bewegt (Tunnelbedingungen bei den Manipulation: –5 mV, 200 pA, 50 K). b) Zwischenresultat. Die Struktur und zweidimensionale Chiralität der Decamere bleiben durch den Manipulationsprozeß unverändert. Das Decamer L5 wurde in die benachbarte hcp-Domäne transportiert; dieses Decamer wird aufgrund einer kleineren Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat in hcp-Domänen durch den Abbildungsprozeß beeinträchtigt und bleibt deshalb im folgenden unberücksichtigt. c) Anordnung der Decamere nach Ende der Manipulationssequenz. (*L*)-Decamere befinden sich im unteren, (*R*)-Decamere im oberen Teil einer fcc-Domäne.

Das vorliegende Experiment knüpft an vorhergehende Studien zur Manipulation auf atomarer Skala,^[16] zur selektiven Dissoziation,^[17–19] zur Konformationsanalyse^[20] und zur chiralen Erkennung^[2–11] mit Rastersondenmethoden an. Dem Instrumentarium einer sich entwickelnden Nanochemie mit Einzelmolekülen fügt es die wichtige Komponente der Trennung von Enantiomeren hinzu. Sowohl die chirale Erkennung als auch die enantioselektive Manipulation sind Schlüsseltechniken für zukünftige stereoselektive Reaktionen mit einzelnen Molekülen.

Experimentelles

Zur Präparation der NN-Cluster wurden bei 300 K im Ultrahochvakuum Submonolagen von gereinigtem NN über ein Feindosierventil auf eine saubere Au(111)-Oberfläche abgeschieden. Anschließend wurde die Probe innerhalb von 24 h auf 50 K gekühlt und bei dieser Temperatur mit dem RTM untersucht.

Eingegangen am 17. August 1998 [Z12290]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821–823

Stichwörter: Chiralität • Enantiomerentrennung • Nanostrukturen • Rastertunnelmikroskopie

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [3] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [4] S. de Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1281–1284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1223–1226.
- [5] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Ecol.* **1996**, 43, 419–424.
- [6] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2096–2099.
- [7] C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [8] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901.
- [9] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47–49.
- [10] R. McKendry, M.-E. Theoclitou, T. Rayment, C. Abell, *Nature* **1998**, 391, 566–568.
- [11] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **1998**, 392, 909–911.
- [12] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 2619–2623.
- [13] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 9307–9317.
- [14] D. D. Chambliss, R. J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1721–1724.
- [15] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. de Vita, R. Car, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, 344, 524–526.
- [17] G. Dujardin, R. E. Walkup, P. Avouris, *Science* **1992**, 255, 1232–1235.
- [18] R. Martel, P. Avouris, I.-W. Lyo, *Science* **1996**, 272, 385–388.
- [19] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 4410–4413.
- [20] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, 386, 696–698.

Monodisperse Poly(triacetylen)-Stäbe: Synthese eines 11.9 nm langen molekularen Drahtes und direkte Bestimmung der effektiven Konjugationslänge durch UV/Vis- und Raman-Spektroskopie**

Rainer E. Martin, Thomas Mäder und François Diederich*

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Das Studium von Oligomeren definierter Länge und Konstitution hat sich zu einem bedeutenden Hilfsmittel entwickelt, um spezifische Informationen über strukturelle, elektronische und optische Eigenschaften der entsprechenden polydispersen, langkettigen Polymere zu erhalten.^[1, 2] Die Perspektive, π -konjugierte, stabförmige Oligomere als molekulare Drähte in der molekularen Elektronik und für nanotechnologische molekulare Maschinen zu verwenden, ist ein weiterer Grund für das starke Interesse an diesen Verbindungen.^[3] Kürzlich haben wir die Synthese einer Reihe monodisperser, mit Me_3Si -Endgruppen versehener Poly(triacetylen)-Oligomere (PTA-Oligomere) beschrieben, die von einem 0.96 nm langen monomeren bis zu einem 4.61 nm langen hexameren Stab reichte.^[4] Durch Extrapolation der Daten für die linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften dritter Ordnung hatten wir für Poly(triacetylene) eine effektive Konjugationslänge (EKL) in der Größenordnung von 7 bis 10 monomeren Einheiten abgeleitet. Die EKL^[5, 6] definiert die Zahl der Wiederholungs- oder Monomereinheiten, die in einem π -konjugierten Polymer erforderlich sind, um längenunabhängige optische, Redox- oder andere Eigenschaften zu erhalten. Das Konzept der EKL hat sich für das theoretische und experimentelle Verständnis π -konjugierter Polymere als sehr nützlich erwiesen.

Um die EKL für Poly(triacetylene) direkt experimentell bestimmen zu können,^[5, 7] haben wir nun die Oligomerenserie durch die Herstellung eines 6.07 nm langen octameren (**1**), eines 8.99 nm langen dodecameren (**2**) und eines 11.9 nm langen hexadecameren PTA-Stabs (**3**) erweitert.^[8] Mit seinen linear konjugierten 16 Doppel- und 32 Dreifachbindungen zwischen den terminalen Si-Atomen ist das Hexadecamer **3** zur Zeit der längste linear π -konjugierte molekulare Draht, der keine aromatischen Wiederholungseinheiten aufweist.^[9] Wir zeigen hier, daß die direkte Bestimmung der EKL aus der mit zunehmender Oligomerenlänge erfolgenden Sättigung der linearen optischen Eigenschaften und der Raman-Frequenz^[10] der acetylenischen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingung gut mit den ursprünglichen Abschätzungen übereinstimmt.

Die Synthese der Oligomere **1–3** geht vom Dimer **4** aus, das in 97 % Ausbeute durch oxidative Hay-Kupplung von

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. R. E. Martin, T. Mäder
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

[**] Diese Arbeit wurde von der Forschungskommission der ETH Zürich und einem Varon Visiting Professorship (F.D.) vom Weizmann Institute of Science, Rehovot, unterstützt. Wir danken Frau Patrizia Fabrizioli für Ihre Hilfe bei der Raman-Spektroskopie.