

Spontane Enantiomerentrennung: von dreidimensionalen Kristallen zu zweidimensionalen magischen Nanoclustern

Meir Lahav* und Leslie Leiserowitz*

Die Geschichte machende manuelle Trennung enantiomorpher Kristalle von Natriumammoniumtartrat-tetrahydrat durch Louis Pasteur im Jahre 1848 schuf die Grundlagen für die moderne Stereochemie.^[1a] Wissenschaftler faszinierte daran vor allem der Beweis, daß bestimmte Klassen von Molekülen selbst in Lösung Enantiomerie zeigen. Das Experiment bereitete auch den Weg für den zwei Jahrzehnte später unabhängig von van't Hoff und LeBel gemachten inspirierenden Vorschlag einer tetraedrischen Anordnung von Bindungen um das Kohlenstoffatom.^[1b,c]

Der Versuch von Pasteur umfaßte zwei Schritte. Der erste war die spontane Trennung der beiden Enantiomere des racemischen Gemischs in enantiomorphe Kristalle, der zweite die manuelle Trennung dieser Enantiomorphe, wobei die hemiedrische Morphologie der Kristalle genutzt wurde. Diese manifestiert sich in gegenüberliegenden Kristallflächen, die sich nicht in gleichem Maße entwickeln (Abbildung 1).

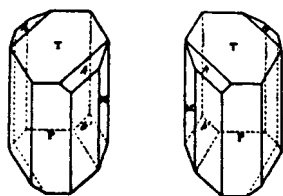


Abbildung 1. Pasteurs Darstellung enantiomorpher Kristalle von Natriumammoniumtartrat-tetrahydrat. Links: rechtsdrehender Kristall; rechts: linksdrehender Kristall.

Die Frage, ob sich auf einer Grenzfläche angeordnete Enantiomere in zweidimensionale Kristallite entgegengesetzter Händigkeit trennen, blieb lange unbeantwortet. Anders als bei dreidimensionalen Kristallen läßt sich bei zweidimensionalen eine spontane Enantiomerentrennung nicht ohne weiteres nachweisen. Erst in jüngster Zeit wurde es dank moderner Analysewerkzeuge wie der Rastersondenmikroskopie (SPM)^[2–4] und der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (GIXD)^[5–7] möglich, die spontane Trennung von

Enantiomeren in enantiomorphe zweidimensionale Kristallite auf festen oder flüssigen Oberflächen eindeutig nachzuweisen.

Vor kurzem berichteten die Gruppen von R. Berndt aus Aachen und W.-D. Schneider aus Lausanne über ein zweidimensionales Analogon des Versuchs von Pasteur. Die Abscheidung von 1-Nitronaphthalin aus der Gasphase auf einer Goldoberfläche ergab Cluster, die eine Schicht dick waren. 85 % der Cluster waren Decamere, die chirale Formen entgegengesetzter Händigkeit (d. h. Enantiomorphie) in zwei Dimensionen zeigten. Darüber hinaus konnten diese kleinen Cluster erstaunlicherweise auf der Goldoberfläche physikalisch bewegt werden, ohne daß sie sich zersetzten, und anschließend in Enantiomorphe getrennt werden (Abbildung 2 a, b).^[8, 9]

Obwohl seit dem Versuch von Pasteur 150 Jahre vergangen sind, ist dieses Verfahren in mehrerlei Hinsicht immer noch interessant. Beispielsweise reicht trotz der beträchtlichen Datenmenge, die über Kristallstrukturen gesammelt wurde, unser momentanes Wissen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen nicht aus, um vorherzusagen, ob ein Racemat als Konglomerat kristallisiert oder racemische Kristalle bildet. Dieses Problem ist Teil des allgemeinen Problems, Kristallstrukturen vorherzusagen. Die zentrale Frage ist hierbei, wie sich Moleküle anordnen, damit periodische Strukturen resultieren. Eine voraussetzungsfreie Vorhersage möglicher Arten der Molekülpackung, die schließlich zu den beobachteten Kristallstrukturen führen, ist immer noch voller Schwierigkeiten, obwohl bei der Entwicklung von Rechenverfahren kolossale Fortschritte gemacht wurden.^[10] Ein Hauptdefizit liegt in der Bestimmung präziser Parameter für Atom-Atom-Potentiale, die die Konformation und Packung der Moleküle in Kristallen maßgeblich bestimmen.

Der zweite Aspekt betrifft das Auftreten oder Fehlen hemiedrischer Flächen in chiralen Kristallen und die Frage, wie beobachtete Hemiedrie mit der Molekülchiralität korreliert werden kann, was untrennbar vom Problem der Vorhersage der Kristallmorphologie ist. Ob ein chiraler Kristall hemiedrische Flächen entwickelt, hängt vom Unterschied der Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen gegenüberliegender Kristallflächen (h, k, l) und $(-h, -k, -l)$ und ihrer Umgebung ab. Die theoretische Wachstumsform eines Kristalls, die der im Vakuum resultierenden entspricht, läßt sich aus den berechneten Energien zwischen den Schichten und

[*] Prof. M. Lahav, Prof. L. Leiserowitz
Department of Materials and Interfaces
The Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+ 972) 8-934-4138
E-mail: csmeir@weizmann.weizmann.ac.il

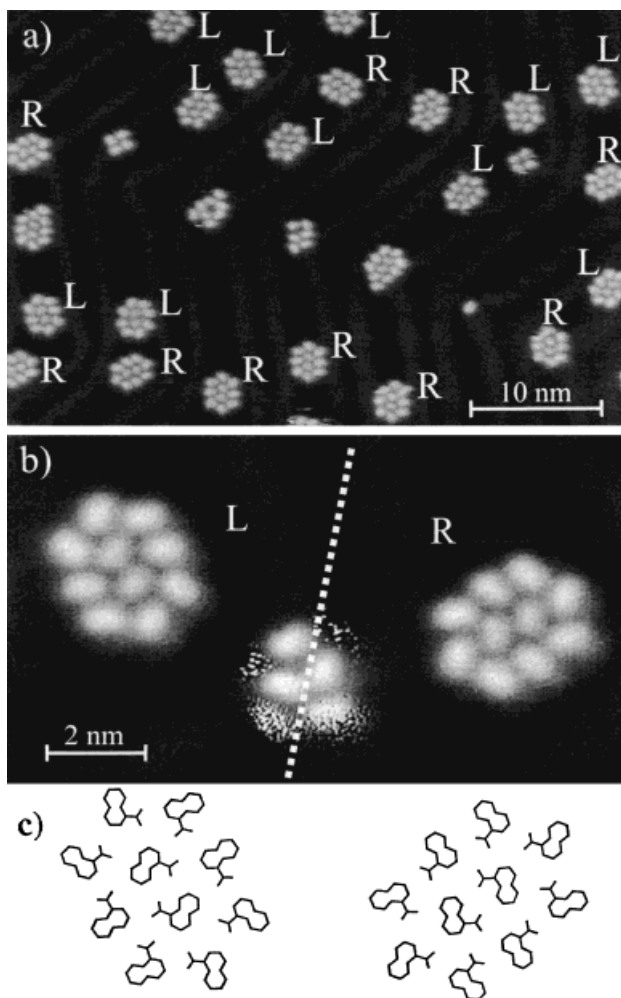


Abbildung 2. a) Zweidimensionale, aus 1-Nitronaphthalinmolekülen auf der Au(111)-Oberfläche gebildete chirale Cluster (L und R). Etwa 85 % der Molekülaggregate sind Decamere. b) Manuelle Trennung der (L)- und (R)-Decamere auf der Goldoberfläche analog zum Versuch von Pasteur. c) Durch Moleküldynamiksimulation bestimmte Molekülanordnung innerhalb der Decamere.

innerhalb der Schichten des Kristalls nach den Grundregeln zur quantitativen Bestimmung der Kristallmorphologie, die von Hartman und Perdok aufgestellt wurden,^[11] bestimmen. Ein in Lösung gezüchteter Kristall erfordert jedoch eine Berechnung der Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Kristallflächen. Eine Kristallhemiedrie kann induziert werden, indem man die Morphologie von einem der Enantiomorphe durch Zugabe maßgeschneiderter Zusatzstoffe, die enantioselektiv mit den Flächen des zu beeinflussenden Enantiomorphs wechselwirken, verändert.^[12]

Der Nachweis einer spontanen Enantiomerentrennung in zwei Dimensionen an einer Grenzfläche mußte warten, bis moderne Methoden der Oberflächenanalyse, wie sie bereits angesprochen wurden, entwickelt waren. Die Unterscheidung von Molekülen in Lösung und in zweidimensionalen Langmuir-Filmen nach ihrer Chiralität wurde theoretisch von Andelmann und de Gennes untersucht,^[13] die nur Wechselwirkungen innerhalb eines Molekülpaares betrachteten. Ihre Schlußfolgerung, daß heterochirale Paare im allgemeinen begünstigt sind, gilt für verdünnte fluide Phasen, doch kaum

für kristalline Systeme, in denen vielfache Molekülwechselwirkungen und die Kristallsymmetrie eine dominierende Rolle spielen.

Aus Symmetriegründen sollte die spontane Enantiomerentrennung in zwei Dimensionen an einer Grenzfläche, insbesondere bei auf der Wasseroberfläche aufgereihten amphiphilen Molekülen, ein einfacherer Prozeß sein als die in drei Dimensionen, denn bei solchen Monoschichtsystemen sind das Inversionszentrum, die Gleitung, deren Ebene parallel zur Oberfläche liegt, und die zweizählige Schraubenachse parallel zur Wasseroberfläche als Symmetrieelemente ausgeschlossen. Eine zweizählige Symmetrieachse senkrecht zur Grenzflächenebene kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sie im allgemeinen nicht zu einer dichten Molekülpackung führt. Deshalb können in ebenen Gruppen als kristallographische Symmetrieelemente nur die Translation und die Gleitung, deren Ebene senkrecht zur Grenzfläche ist, auftreten. Um eine Trennung chiraler Bereiche zu induzieren, müssen die Gleitsymmetrie und die Bildung von Mischkristallen aus den beiden Enantiomeren verhindert werden.

Wir wollen uns nicht mit der dreidimensionalen Kristallisation achiraler Moleküle in chiralen Raumgruppen, einem nicht unüblichen Prozeß, aufhalten. Die Wechselwirkung achiraler Moleküle mit planaren Oberflächen führt zu einer Verringerung der Symmetrie und daher zu einer Beschränkung der Symmetrieelemente, die erforderlich sind, um eine zweidimensionale Anordnung zu erzeugen. Darauf wurde bereits oben für amphiphile Moleküle in Kontakt mit der Wasseroberfläche hingewiesen. Ferner nimmt das oberflächengebundene achirale Molekül vermutlich eine chirale Konformation ein, wie dies für Nitronaphthalin auf Gold gefunden wurde.

Es wurde bereits über mehrere spontane Trennungen racemischer Gemische in zweidimensionale Kristalle auf planaren Oberflächen berichtet, wobei SPM-Methoden angewendet wurden. Eckart et al. beobachteten mittels SPM eine Auftrennung auf einer Glimmeroberfläche,^[3] Walba et al. beschrieben die Trennung von Enantiomeren auf einer Graphitoberfläche,^[2] und de Schryver, Müllen et al. berichteten über die Organisation achiraler amphiphiler Moleküle zu chiralen Bereichen, die durch Rastertunnelmikroskopie (STM) nachgewiesen wurden.^[4]

Weis und McConnell hatten durch Epifluoreszenzmessungen chirale Muster von Monoschichten amphiphiler Moleküle einer einzigen Händigkeit auf wässrigen Lösungen nachgewiesen.^[14] Rietz et al. berichteten bei Anwendung des gleichen Verfahrens über racemische Diole, die chirale Muster auf der Wasseroberfläche bilden.^[15] GIXD-Messungen am gleichen System ergaben jedoch aus einer rechtwinkligen Elementarzelle aufgebaute zweidimensionale Kristalle in Übereinstimmung mit der Bildung eines richtigen Racemats. Selinger und Selinger wiesen darauf hin, daß die Bildung spiraliger Defekte in zweidimensionalen Aggregaten auf makroskopischer Ebene – sogar ohne jegliche mikroskopische chirale Ordnung – zu einem chiralen Symmetriebruch führte.^[16]

Lundquist schlug aufgrund einer vergleichenden Untersuchung der Molekülfläche-Oberflächendruck-Isothermen von Langmuir-Monoschichtfilmen enantiomerer und racemi-

scher Amphiphile vor, daß bestimmte Racemate sich spontan in die Enantiomere trennen.^[17] Diesem Ansatz folgend schlugen Arnett und Stewart vor, daß sich racemische Gemische von Myrithylalanin ($C_{17}H_{35}CONH(CHCH_3)COOH$) in Inseln entgegengesetzter Händigkeit trennen.^[18] Diese Auftrennung in chirale Bereiche wurde durch GIXD-Messungen von Rondelez et al. zweifelsfrei belegt.^[5] Bei Untersuchungen über den Ursprung der optischen Aktivität auf der Erde nutzten wir das GIXD-Verfahren, um nachzuweisen, daß sich die racemischen Gemische mehrerer α -Aminosäuren, wie Palmitoyllysin, spontan in chirale zweidimensionale Inseln trennen, während andere α -Aminosäuregemische racemische Verbindungen bilden.^[6] Dieses Verhalten illustrieren die GIXD-Diagramme von Monoschicht-Kristalliten aus racemischen und in die optischen Isomere getrennten Aminosäuren an der Luft-Lösung-Grenzfläche in Abbildung 3. Eine detaillierte Analyse der GIXD-Daten

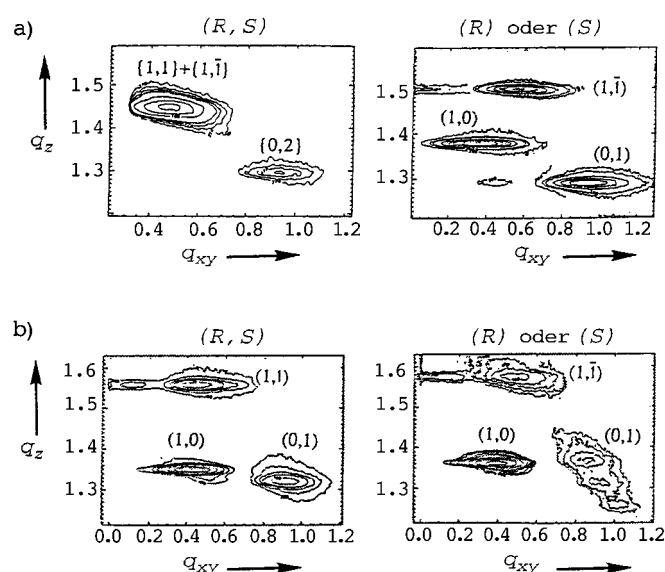


Abbildung 3. GIXD-Diagramme von α -Aminosäure-Amphiphilen auf Wasser als Funktion der horizontalen (q_{xy}) und vertikalen Komponenten (q_z) des Röntgenstreuvektors q (in \AA^{-1}). a) Die GIXD-Diagramme der racemischen, (R,S), und enantiomeren Monoschicht-Cluster von $C_{16}H_{33}CH(NH_3^+)COO^-$, (R) oder (S), sind unterschiedlich, in Übereinstimmung mit der zweidimensionalen Kristallisation einer racemischen Verbindung aus dem R,S -Gemisch, dessen R - und S -Moleküle durch Gleitsymmetrie miteinander verknüpft sind. b) Die GIXD-Diagramme der racemischen, (R,S), und enantiomeren Gemische von $C_{17}H_{35}CONHC_4H_8CH(NH_3^+)COO^-$, (R) oder (S), sind ähnlich, in Übereinstimmung mit einer Trennung von R - und S -Molekülen in zweidimensionale Kristalle entgegengesetzter Händigkeit.

mittels Röntgenstrukturfaktorberechnung ergab die Molekülstrukturen mit nahezu atomarer Auflösung. Das GIXD-Diagramm eines racemischen Monoschichtsystems kann eine allgemeine Trennung chiraler Bereiche nahelegen, es kann jedoch als solches das Auftreten einer partiellen gegenseitigen Löslichkeit der beiden Enantiomere nicht ausschließen, wie vor kurzem durch eine GIXD-Untersuchung von Gemischen aus langkettig substituierter Mandelsäure und Phenylethylamin gezeigt wurde.^[7]

In all diesen Untersuchungen an festen und flüssigen Oberflächen trat das Element der manuellen Trennung

chiraler Kristallite entgegengesetzter Händigkeit nicht auf. Erst die Versuche der Arbeitsgruppen von Berndt und Schneider, bei denen es sich um die spontane Trennung von Nitronaphthalin in zweidimensionale chirale Cluster und die anschließende physikalische Sortierung der links- und rechts-händigen Cluster handelte, vervollständigten das Experiment vom Pasteur-Typ. Bei ihrem Versuch ist vor allem bemerkenswert, daß diese magischen Cluster aus nur zehn Molekülen bestehen. Die Anordnung der zehn Moleküle innerhalb der Cluster (Abbildung 2c), die durch Moleküldynamiksimulation bestimmt wurde, zeigt keine richtige Periodizität. Die acht den Rand des Clusters bildenden Moleküle haben die gleiche Chiralität, während die beiden Moleküle im Innern des Clusters von entgegengesetzter Chiralität sind. Die Moleküle liegen flach auf der Goldoberfläche auf; die Wechselwirkungen zwischen den Clustern und der Goldoberfläche sind schwach. Die Moleküle eines Clusters werden primär durch schwache $C-H \cdots O$ -Wechselwirkungen zusammengehalten. Dennoch sind die Cluster ausreichend stabil, um ohne Zerstörung ihres Zusammenhalts auf der Goldoberfläche bewegt werden zu können. Diese Manipulation läßt sich durchführen, indem man die Spitze über dem zu bewegenden Cluster positioniert und den Tunnelwiderstand um drei Größenordnungen verringert.

Ein Jahrhundert nach der Entdeckung von Pasteur wurde die Stereochemie durch Bijvoet et al.^[19] die mit Hilfe der anomalen Röntgenstreuung an enantiomorphen Kristallen die absolute Konfiguration der sie bildenden chiralen Moleküle ermittelten, auf eine absolute Grundlage gestellt. Ihr Verfahren ist bei Verbindungen mit Schweratomen ohne weiteres anwendbar; für nur leichte Atome, wie C, N und O, enthaltende Moleküle ist das Verfahren mit experimentellen Unsicherheiten behaftet, wenn es in der üblichen Weise eingesetzt wird. Diese Barriere läßt sich eventuell umgehen, indem in der Morphologie der chiralen oder zentrosymmetrischen Kristalle durch Wachsenlassen oder Auflösen in Gegenwart maßgeschneiderter chiraler Auxiliare eine Veränderung ausgelöst wird, die zu einer direkten Zuordnung des Chiralitätssinns der Auxiliarmoleküle und der chiralen Kristalle führt.^[12] Die Abbildung der Morphologie chiraler Molekülcluster mit nahezu atomarer Auflösung liefert zusammen mit modernen Rechenverfahren ein zusätzliches, unabhängiges analytisches Werkzeug zur direkten Zuordnung des absoluten Molekülchiralitätssinns.

Schließlich legen die für Nitronaphthalin beschriebenen Ergebnisse nahe, daß sich die Selbstorganisation achiraler Moleküle zu zweidimensionalen chiralen Clustern an Grenzflächen als ein häufiger Prozeß erweisen könnte. Solche Clusterarten könnten als Matrices für absolute asymmetrische Umwandlungen wie den in dreidimensionalen Kristallen beschriebenen dienen. Derartige chemische Reaktionen könnten beim Übergang von der „racemischen Chemie“ zur „chiralen Biologie“ in der präbiotischen Zeit eine zentrale Rolle gespielt haben.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2533–2536

Stichwörter: Enantiomerentrennung • Monoschichten • Nanostrukturen • Rastertunnelmikroskopie • Röntgenbeugung

- [1] a) L. Pasteur, *Ann. Phys.* **1848**, 24, 442; b) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes. Nat.* **1874**, 445; c) J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [2] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900.
- [3] C. J. Eckart, M. N. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Tackacs, M. A. Khan, X. Gong, J. H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614.
- [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; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1223.
- [5] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 195.
- [6] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933.
- [7] I. Kuzmenko, I. Weissbuch, E. Gurovich, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chirality* **1998**, 10, 415.
- [8] M. Böhrlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821.
- [9] M. Böhrlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [10] A. Gavezzotti in *Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State*, Wiley, **1996**, S. 237.
- [11] P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 49; P. Hartman, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 157; P. Hartman, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 166.
- [12] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* **1986**, 16, 1.
- [13] D. Andelmann, P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* **1988**, 307, 233.
- [14] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47.
- [15] R. Rietz, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 394.
- [16] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Phys. Rev. E* **1995**, 51:R, 860.
- [17] M. Lundquist, *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **1978**, 16, 101.
- [18] M. V. Stewart, E. M. Arnett, *Top. Stereochem.* **1982**, 13, 195.
- [19] J. M. Bijvoet, A. F. Pederman, J. A. Van Bommel, *Nature* **1951**, 168, 271.

Homopolyatomare Stickstoffverbindungen**

Thomas M. Klapötke*

Aufgrund der außergewöhnlich hohen thermodynamischen Stabilität des N₂-Moleküls sind andere homopolyatomare Stickstoffverbindungen sehr rar. Distickstoff, N₂ (Abbildung 1), wurde erstmals 1772 von D. Rutherford und unabhängig davon auch von C. W. Scheele und H. Cavendish

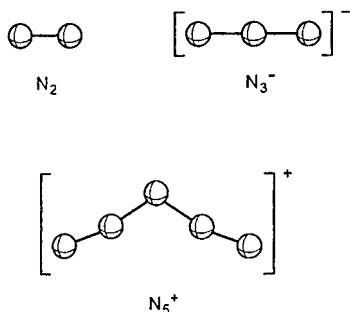
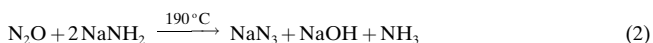
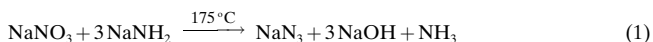


Abbildung 1. Strukturen der isolierten homopolyatomaren Stickstoffverbindungen N₂, N₃⁻ und N₅⁺.

isoliert.^[1] Über hundert Jahre später gelang T. Curtius die Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, HN₃, von der viele Metallsalze bekannt sind, die lineare, isolierte Azid-Ionen, N₃⁻ (Abbildung 1), enthalten.^[2] Natriumazid kann aus gepulvertem NaNO₃ und einer Schmelze von NaNH₂ oder durch

Einleiten von N₂O in eine solche Schmelze erhalten werden [Gl. (1) bzw. (2)].^[1]



In kovalent gebundenen Aziden verhält sich die Azidgruppe wie ein Pseudohalogen (siehe z. B. HN₃ und die Halogenazide FN₃, ClN₃, BrN₃ und IN₃).^[3] Trotzdem gelang es bisher nicht, die entsprechenden potentiellen Stickstoffallotrope N₃-N₃ (analog zu Cl₂) und N(N₃)₃ (analog zu NCl₃) zweifelsfrei zu identifizieren, allerdings – oder gerade deswegen – sind solche Verbindungen intensiv mit Hilfe quantenchemischer Methoden studiert worden (siehe unten). Die zu erwartende hohe Instabilität aller potentiellen homopolyatomaren Stickstoffverbindungen liegt in der besonders starken N-N-Dreifachbindung im N₂-Molekül begründet, deren Bindungsenergie mit 226 kcal mol⁻¹ deutlich höher ist als die von drei Einfachbindungen (3 × 37,8 kcal mol⁻¹), einer Einfach- und einer Doppelbindung (37,8 + 99,9 kcal mol⁻¹) oder eineinhalb Doppelbindungen (1,5 × 99,9 kcal mol⁻¹).^[4]

Unlängst haben nun K. Christe und Mitarbeiter über die überraschend einfache Synthese der ionischen Verbindung N₅⁺[AsF₆]⁻ in wasserfreiem HF [Gl. (3)] und ihre Charakte-



risierung berichtet. In diesem Salz liegt das neuartige N₅⁺-Kation vor (Abbildung 1), das erst das dritte stabile Mitglied der N_n-Familie ist.^[5] Diese überragende Leistung von Karl Christe und seinen Mitarbeitern verdient höchste Anerkennung! Die Synthese des N₅⁺-Kations kann als großer Durchbruch bei der Erforschung von homopolyatomaren Stick-

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München
Fax: (+49) 89-2180-7492
E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Ich danke Frau C. Nowak für die Erstellung der Abbildungen und Herrn Dr. R. D. Harcourt, Melbourne, für viele anregende Diskussionen.