

25 °C, Angaben für das im Unterschuß gebildete Diastereomer kursiv, *: Zuordnung kann vertauscht werden): $\delta = 0.93$ (d, $J = 5.7$ Hz, 3H; Me); 1.73–2.41 (m, 4H; H6, H8, H9*, H9), 2.57–2.69 (m, 2H; H8*, OH), 2.75, 2.94 (2 × dd; $J = 5.7$ Hz, $J' = 14.0$ Hz, 1H, Verhältnis 20:J; H6), 3.63 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J' = 11.3$ Hz, 1H; H2), 3.98 (m, 2H; H2, H3), 4.42 (br.s, 1H; H7), 7.37 (s, 5H; Benzoyl); GC-MS: m/z (%): 261 (2) [M^+].

3: Benzylierung von **5** unter Standardbedingungen^[14] und Entfernung der A/S-Gruppe lieferte **3** als sirupöses Öl. Ausbeute (über zwei Stufen): 52%, 84% ee; $[\alpha]_{D}^{20} = -43.0$ ($c = 1.0$ in CH_2Cl_2); NMR-Daten in Übereinstimmung mit Literaturangaben.^[15]

Eingegangen am 30. Dezember 1998,
veränderte Fassung am 3. Mai 1999 [Z12851]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2763–2766

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Bioorganische Chemie • Enzymkatalyse • Hydroxylierungen • Synthesemethoden

- [1] a) *Biotechnology: Biotransformations I, Vol. 8a* (Hrsg.: D. Kelly), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1997**; c) *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Drauz, H. Waldmann), VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] G. S. Fonken, R. A. Johnson, *Chemical Oxidations with Microorganisms*, Marcel Dekker, New York, **1972**.
- [3] R. Furstoss, A. Archelas, J. D. Fourneron, B. Vigne in *Organic Synthesis: an interdisciplinary challenge, IUPAC* (Hrsg.: J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill), Blackwell, Oxford, **1985**, S. 215–226.
- [4] A. Kergomard, M. F. Renard, H. Veschambre, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 792–798.
- [5] Die Aufzucht von *B. bassiana* ATTC 7159 wurde entsprechend Lit. [7c] durchgeführt.
- [6] H. L. Holland, *Organic Synthesis with Oxidative Enzymes*, VCH, New York, **1992**, S. 72–76.
- [7] Neuere Beispiele der Anwendung von Benzamiden für die Biohydroxylierung: a) R. A. Johnson, M. E. Herr, H. C. Murray, C. G. Chidester, F. Han, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7209–7212; b) C. R. Davis, R. A. Johnson, J. I. Cialdella, W. F. Liggett, S. A. Mitzsak, F. Han, V. P. Marshall, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2252–2254; c) H. F. Olivo, M. S. Hemenway, M. H. Gezginci, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1309–1312.
- [8] R. A. Johnson, M. E. Herr, H. C. Murray, G. S. Fonken, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3217–3221.
- [9] R. Furstoss, A. Archelas, J. D. Fourneron, B. Vigne in *Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis* (Hrsg.: M. P. Schneider), D. Reidel, **1986**, S. 361–370.
- [10] S. Peitz, D. Wolker, G. Haufe, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17067–17078.
- [11] A. de Raadt, H. Griengl, M. Petsch, P. Plachota, N. Schoo, H. Weber, G. Brauneck, I. Kopper, M. Kreiner, A. Zeiser, K. Kieslich, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 467–496.
- [12] Die Aufzucht von *M. alpina* ATCC 8979 wurde wie für *C. blakesleeana* DSM 1906 beschrieben^[11] durchgeführt.
- [13] J. E. Saavedra, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2379–2380.
- [14] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**.
- [15] T. H. Eberlein, F. G. West, R. W. Tester, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3479–3482.

RTM-Bilder einzelner Porphyrinmoleküle auf Cu(100)- und Cu(111)-Oberflächen**

Nick Bampas, Charles N. Woodburn,
Mark E. Welland* und Jeremy K. M. Sanders*

Die Pionierarbeit von Binnig und Rohrer bei der Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (RTM)^[1] führte zu einer neuen Möglichkeit, Moleküle auf atomarer Ebene zu „beachten“. Viele der in den letzten Jahren durchgeföhrten Arbeiten konzentrierten sich auf die Fernordnung oder den Aufbau von Metallooberflächen und Untersuchungen der Eigenschaften der leitenden Oberfläche selbst.^[2] Einige dieser Bilder sind durch geringe Auflösung beeinträchtigt, bedingt durch thermisch induzierte Bewegung, schwache Haftung des Substrats an der Oberfläche, unzureichende Geräteausstattung oder schlechte Spitzenpräparation. Obwohl viele dieser Probleme durch bessere Oberflächenpräparation und Molekülabscheidung oder durch eine verbesserte Geräteausstattung gelöst wurden, ist die Probenpräparation nach wie vor nicht unproblematisch. Bei organischen Molekülen treten weitere Probleme auf, da die Wechselwirkungen mit der Oberfläche häufig zu schwach sind, um eine Molekülbewegung zu hemmen. RTM-Bilder von organischen Systemen sind zwar notorisch schwierig zu interpretieren,^[3, 4] doch sind Untersuchungen einzelner Moleküle bekannt.^[5] In einem richtungsweisenden Bericht über ein hochsymmetrisches Kupferphthalocyaninmoleköl auf Cu(100) gelang eine Bildinterpretation, indem Elastic-Scattering-Quantum-Chemistry (ESQC)-Rechnungen genutzt wurden, um das RTM-Bild erfolgreich zu simulieren.^[6] Diese Simulationsverfahren sind zwar sehr geeignet, zeichnen sich aber durch hohen Rechenaufwand aus, was ihre Anwendung begrenzt. Wir zeigen hier jedoch, daß kompliziertere Moleküle für wirkliche chemische Anwendungen wertvolle weitere Informationen liefern können, die genutzt werden können, um den Mechanismus, der für den Bildkontrast verantwortlich ist, zu verstehen.

Zwar wurden in letzter Zeit Fortschritte gemacht, bei denen hervorragende Bilder von Molekülen erzeugt wurden, die auf Oberflächen physikalisch adsorbiert waren, doch führt Chemisorption im allgemeinen zu besseren Bildern (speziell bei Raumtemperatur), da die Moleküle immobilisiert sind und keiner thermischen Verschiebung unterliegen. Beispielsweise erwiesen sich Alkanthiole auf Goldoberflächen als günstig, da sie eine kovalente S-Au-Bindung ergeben, die das Moleköl an die Oberfläche heftet und damit zu dichten, stark geordneten Aufschichten führt, in denen die Moleküle senk-

[*] Dr. M. E. Welland, Dr. C. N. Woodburn
Nanoscale Group, Department of Engineering
Trumpington Street, Cambridge CB2 1PZ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-339263
E-mail: mew10@eng.cam.ac.uk
Prof. J. K. M. Sanders, Dr. N. Bampas
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336017
E-mail: jkms@cam.ac.uk

[**] Wir danken dem EPSRC (J.K.M.S. und N.B.) und ESPRIT (Project NANOWIRES; M.E.W. und C.N.W.) für finanzielle Unterstützung.

recht zur Oberfläche stehen.^[7] Im allgemeinen wurden gute Bilder in Luft und in Lösung beobachtet, wobei die Bilder mit der höchsten Auflösung unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen erhalten wurden. RTM unter UHV-Bedingungen wurde zur Abbildung organischer Moleküle verwendet, z.B. von gemeinsam adsorbiertem Benzol und CO auf Rh(111),^[8] Benzol^[9] und Naphthalin^[10] auf Pt(111) und Kupferphthalocyanin auf Cu(100).^[11] Die jüngsten Untersuchungen bezüglich der Abbildung und Manipulation symmetrischer Porphyrinmonomere, die vorwiegend flach auf der Oberfläche adsorbiert werden, sind für unsere Arbeit jedoch relevanter.^[12, 13]

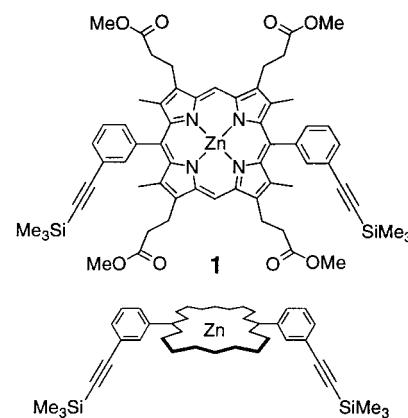
Zwar kann der Bildkontrast auf atomarer Ebene auf idealen Oberflächen durch RTM eingestellt werden, doch ergibt sich der Bildkontrast für Moleküle aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Spitze, Molekül und Oberfläche. Dieser Kontrast hängt von der Symmetrie und dem Mischen der Wellenfunktionen der Molekülorbitale mit denen des Substrats ab.^[14] Dieses Mischen kann die Elektronenstruktur des Moleküls gegenüber der im isolierten Zustand stören. Ferner kann der Kontrast auch von der Richtung des Tunnelns und der Größe der Tunnelspannung abhängen. Im Falle eines gut untersuchten Kupferphthalocyaninmoleküls^[11a] ist die Feinstruktur des Bildes mit dem berechneten HOMO des freien Moleküls im Einklang. Hochaufgelöste Bilder wurden von Jung et al.^[13] erhalten, die ein tetrasubstituiertes Kupferporphyrin auf Cu(100)-, Au(110)- und Ag(110)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen verwendeten. Bei dieser Untersuchung wird a) Cu zur Verstärkung einer Chemisorption an der Metallooberfläche verwendet, b) ein hochsymmetrisches Porphyrin eingesetzt und dadurch die Bildinterpretation vereinfacht und c) ein relativ starres Porphyrin ausgewählt, dessen große *tert*-Butyl-„Füße“ auf der Oberfläche ruhen. Die in diesen Bildern beobachteten (vier) Lappen wurden innerhalb der Gerätegenauigkeit den (vier) *meso*-Di-*tert*-butylphenyl-substituenten zugeordnet. Bilder eines tetrasubstituierten Porphyrinmonomers auf mit Iod modifiziertem Au(111) in Lösung wurden auch zur Konformationsanalyse und zur Bestimmung der Orientierung einzelner Moleküle verwendet.^[13a]

Um den bei einer Abbildung von Molekülen durch RTM beobachteten Kontrast umfassend zu verstehen, ist es erforderlich, für die Wechselwirkung zwischen Spitze, Molekül und Oberfläche ein gutes Modell zu entwickeln. Trotzdem ist es häufig möglich, Kontrast qualitativ zuzuordnen, indem man die bekannte Molekülstruktur direkt mit den RTM-Bildern vergleicht. In diesem Fall ist es wichtig, den elektronischen Beitrag der Oberfläche zu minimieren, indem man flache Metallooberflächen mit kleiner Wellungsamplitude wählt. Hier beschreiben wir die Abbildung eines Porphyrinmonomers, eines linearen Porphyrindimers und cyclischer Oligomere, die nicht im Hinblick auf eine maximale Wechselwirkung mit der Oberfläche ausgewählt und entwickelt wurden.

Die in unseren Untersuchungen verwendeten Cu(111)- und Cu(100)-Oberflächen wurden durch abwechselndes Sputtern durch Beschuß mit Argon-Ionen und anschließendes Anlassen bei hoher Temperatur gereinigt,^[15] wobei von Fremdatomen freie, im atomaren Maßstab flache Bereiche gebildet wurden.^[16] Diese Vorgehensweise muß mehrmals wiederholt werden, um eine Arbeitsoberfläche zu erreichen, von der

dann vor einer Probenabscheidung ein RTM-Bild erzeugt werden kann.

Das Molekül mit der geringsten Masse, das (auf Cu(111)) abgeschieden wurde, war das *meta*-substituierte Zinkporphyrin **1** ($M_w = 1119$), das bereits als Baukomponente bei der



Herstellung cyclischer oligomerer Wirtmoleküle eingesetzt worden ist.^[17] In Lösung zeigt **1** dem ¹H-NMR-Spektrum nach zweizählige Symmetrie, da eine rasche Rotation um die Porphyrin-Phenyl-Bindung erfolgt. Im festen Zustand können die Trimethylsilylalkinyl-Arme auf die gleiche Seite oder die entgegengesetzten Seiten einer Symmetrieebene gerichtet sein.

Das Monomer **1** wurde 6 h nahe der Zersetzungstemperatur (300–330 °C) im Vakuum (5×10^{-8} mbar) abgeschieden. Die idealen Abscheidungsbedingungen waren ein Komromiß zwischen einer niedrigen Temperatur, bei der die Fragmentierung des Moleküls minimal ist, und höheren Temperaturen, die größere Abscheidungsgeschwindigkeiten, aber auch eine höhere Fragmentierungswahrscheinlichkeit zur Folge haben. In allen hier dargestellten Bildern war keine signifikante Fragmentierung zu beobachten. Die besten Tunnelbedingungen für eine Abbildung wurden mit hoher Lückenimpedanz erreicht. Um den Kontrast zu verbessern, waren Tunnelströme unter 0.2 nA mit etwa –3 V Probenvorspannung notwendig. Die hierbei erhaltenen Bilder zeigen, daß die Monomere vorzugsweise die Stufenkanten besetzen. Dies kann an der dreidimensionalen Natur der Monomere liegen, die eine maximale Wechselwirkung mit der Oberfläche an den Kanten ergeben sollte. In einem von der Stufenkante entfernten Bereich lassen sich zwei Zn-Monomere deutlich identifizieren (Abbildung 1). Der Abstand zwischen den beiden hellen Peaks im Bild wurde zu etwa 12 Å ermittelt, was dem Abstand zwischen den Phenylgruppen in den einzelnen Monomeren aus Molecular-Modeling-(Cerius²)^[18] und Einkristallröntgenbeugungs-Untersuchungen^[19] entspricht (zum Vergleich: Der kleinste Abstand zwischen Trimethylsilyl(TMS)-Gruppen beträgt etwa 19 Å). Diese Darstellung des Moleküls ist plausibel, wenn man annimmt, daß der dominierende Beitrag für das Bild von den *meso*-gebundenen Phenylgruppen stammt. Die Orientierung der beiden Einheiten legt die übliche allgemeine Aufnahme auf der Oberfläche nahe, obwohl insgesamt die Beweglichkeit bei Raumtemperatur möglicherweise zu einer deutlichen Ansammlung an den Stufenkanten führt.

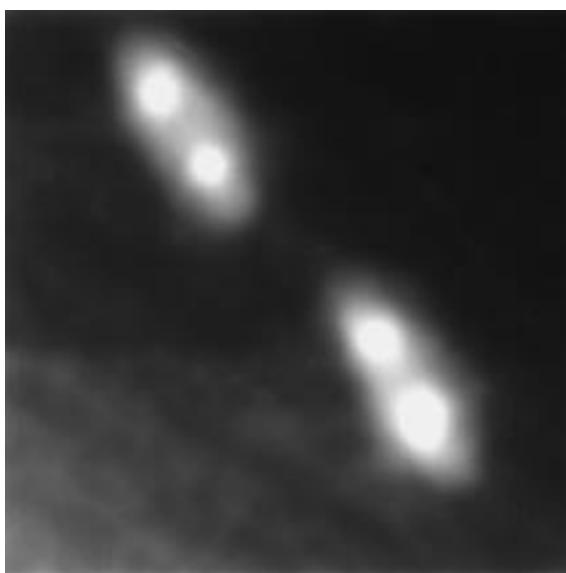
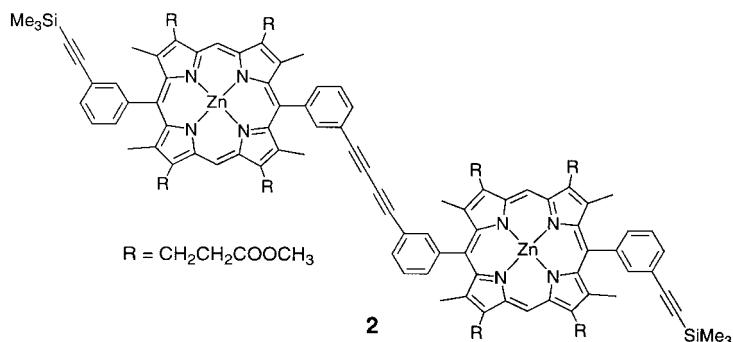


Abbildung 1. RTM-Bilder von zwei Molekülen des Zinkmonomers **1** mit üblicher Aufnahmeorientierung zur Oberfläche; Bildgröße: $65 \times 65 \text{ \AA}$; $V_s = -2711 \text{ mV}$, $I = 0.1 \text{ nA}$. Der Abstand zwischen den beiden hellen Bereichen pro Porphyrinmolekül entspricht ungefähr dem Abstand zwischen den beiden *meso*-substituierten Phenylgruppen. In diesem Bild wird die Porphyrinebene als senkrecht zur Oberfläche angenommen. Alle RTM-Bilder wurden mit einem Niedrigpaßfilter zur Entfernung von Hochfrequenzrauschen gefiltert; die Grauskala wurde kodiert, so daß ein topographisch hohes Gebilde weiß erscheint.

Das lineare Dimer **2** ($M_w = 2090$) gehört zu einer Reihe von Porphyrinoligomeren, die als Baueinheit für große Wirtmoleküle untersucht wurden.^[20] In Lösung zeigt das Molekül



aufgrund der Rotation um die Butadiin-Verknüpfungsgruppe Symmetrie ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Im Unterschied zu den übrigen in dieser Untersuchung abgebildeten Molekülen ist das lineare Dimer **2** ein langes Molekül mit einer festgelegten Form und der Möglichkeit zweier strukturell unterschiedlicher Konformationen, die die Bildinterpretation erleichtern sollten. Um eine Moleküldiffusion auf Cu(100) auszuschalten, wurde das RTM über einen Zeitraum von drei Tagen auf 98 K (flüssiger Stickstoff) gekühlt. Die Abscheidungsgeschwindigkeit war zwar sehr gering (0.3 \AA h^{-1} nach 24 h), doch zeigte das Abtasten der Oberfläche auf den Oberflächenterrassen isolierte Strukturen. Die Stabilität des Systems machte wiederholte Abtastvorgänge möglich, wobei die Spitze-Substrat-Vorspannungen variiert wurden. Durch das Abtasten bei

niedriger Temperatur ließ sich die Auflösung stark verbessern und eine Abbildung bei niedrigeren Spitze-Substrat-Vorspannungen erreichen. Der höchste Kontrast wurde mit einer Probenvorspannung von -1440 mV und einem Tunnelstrom von 0.08 nA erzielt. Wenn die Impedanz weiter reduziert wurde (d.h. der Abstand zwischen der Spitz und der leitenden Oberfläche verringert wurde), führte dies dazu, daß die Moleküle von der Spitz gezogen wurden.

Unter den angewandten UHV-Bedingungen ergab das Abtasten der Plateaus mit geringer Bedeckung viele qualitativ hochwertige Bilder von einzelnen Molekülen, wobei diese in zwei unterschiedlichen Orientierungen vorlagen. Die beste Wechselwirkung mit der Oberfläche wird erzielt, wenn sich das Moleköl seitlich abstützt, so daß die Esterketten und die TMS-Gruppen in Kontakt mit der Oberfläche kommen können. In dieser Konfiguration befindet sich die Porphyrinebene senkrecht zur Kupferoberfläche, und Moleküle auf der Oberfläche können in *cisoider* oder *transoider* Orientierung vorliegen; Beispiele für beides lassen sich in den Bildern deutlich unterscheiden (Abbildung 2).

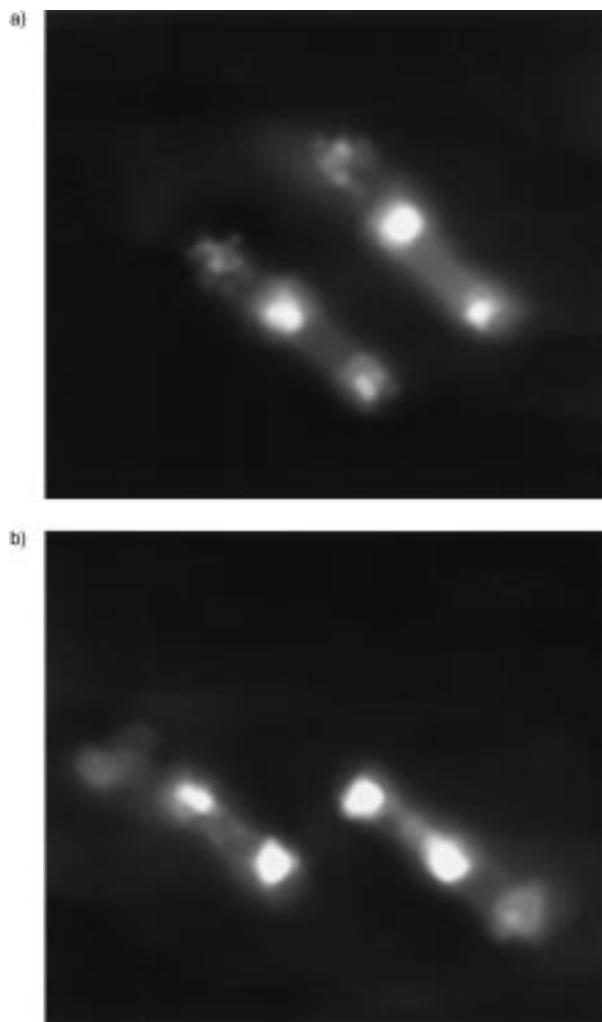
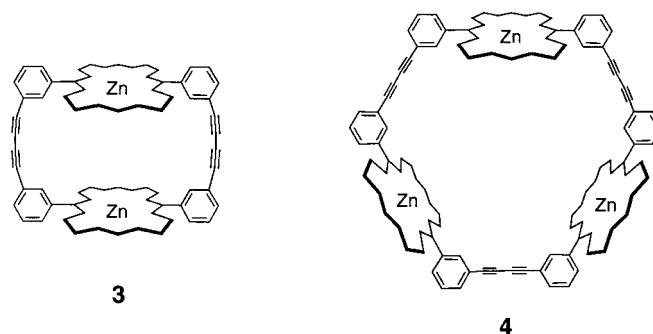


Abbildung 2. RTM-Bild des linearen Dimers **2** in der *cisoiden* (a) und *transoiden* Konformation (b) bei 98 K; Bildgröße: $60 \times 40 \text{ \AA}$; $V_s = -1440 \text{ mV}$, $I = 0.08 \text{ nA}$. Die Umwandlung eines Isomers in das andere wird durch Rotation um die Butadiin-Verknüpfungsgruppe vor der Abbildung bei niedriger Temperatur erreicht.

Molecular-Modeling-Studien ergaben, daß der Phenyl-Phenyl-Abstand über die Butadiin-Verknüpfungsgruppe 9 Å beträgt, über das Porphyrin dagegen 12 Å. Aus dem RTM-Bild wurde der Abstand zwischen den hellen Lappen zu 11(±1) Å ermittelt. In den Bildern in Abbildung 2 zeigen die Enden der linearen Moleküle Strukturen, die sich den großen TMS-Gruppen zuordnen lassen. Es ist jedoch bemerkenswert, daß trotz der Tatsache, daß der ermittelte Abstand der Gruppen innerhalb der Moleküle mit dem Molekülmodell konsistent ist, deren Positionen relativ zum übrigen Molekül etwas schräg verschoben sind. Dies ist wahrscheinlich auf eine Umorientierung des Moleküls infolge der Wechselwirkung mit der Oberfläche zurückzuführen. Die aufgenommenen hellen Gebilde können den Esterseitenketten, die von der Oberfläche hoch- und abstehen, zugeordnet werden, obwohl ihre Beweglichkeit und ihr Abstand von der leitenden Oberfläche dies sehr unwahrscheinlich machen. Wir vermuten, daß sich das Bild aus der Wechselwirkung der Spitze mit dem aromatischen π -Elektronensystem ergibt. Dies wird durch den Abstand zwischen den hellen Lappen gestützt. Alle bisher von uns untersuchten Moleküle sind an den Phenylgruppen *meta*-substituiert und infolgedessen nicht planar.

Das größere cyclische Dimer **3** ($M_w = 1944$, auf Cu(100)) und das cyclische Trimer **4** ($M_w = 2917$, auf Cu(111)) ergeben wegen ihrer C_n -Symmetrie relativ einfache ^1H -NMR-Spek-



tren.^[20] Im festen Zustand sollte die hohe Symmetrie dazu beitragen, diese großen Wirtmoleküle zu identifizieren. Unglücklicherweise erfolgte während der Abscheidung eine deutliche Zersetzung dieser Verbindungen, was zu äußerst geringen Abscheidungsgeschwindigkeiten führte. Auch wenn Bilder identifiziert wurden, machte die Moleküldiffusion eine Abbildung schwierig. Aus diesen Experimenten stammende Bilder waren nicht sehr ermutigend, da weder eine Fernordnung noch eine Feinstruktur registriert werden konnte. Diese Ergebnisse zeigen die Grenzen einer Probenabscheidung aus der Gasphase auf.

Obwohl diese Ergebnisse als solche nicht zu einer direkten Beschreibung des Mechanismus des Bildkontrasts führen, zeigen sie das Potential von RTM zur Abbildung einer Molekülstruktur und -konformation auf einer Oberfläche auf. Dieses Verfahren könnte als Alternative zur Einkristall-Röntgenbeugung zur Strukturbestimmung dienen, zumal Kristalle derartiger Verbindungen häufig nur schwer zu erhalten sind. Für eine wirklich quantitative Interpretation der Bilder ist jedoch ein detailliertes Modell der Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche erforderlich. Dar-

über hinaus kann die Natur des Bildkontrasts tiefgreifender untersucht werden, indem andere Moleküle verwendet werden, die sich in vorhersagbarer Weise voneinander unterscheiden.

Eingegangen am 4. Juni 1998,
veränderte Fassung am 8. April 1999 [Z11948]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2780–2783

Stichwörter: Porphyrinoide · Rastertunnelmikroskopie · Ultrahochvakuum

- [1] a) R. M. Feenstra, *Surf. Sci.* **1994**, *300*, 965; b) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [2] Siehe z.B.: a) J. Kuntze, J. Bomermann, T. Rauch, S. Speller, W. Heiland, *Surf. Sci.* **1997**, *394*, 150; b) S. Mizuno, H. Tochihara, Y. Matsumoto, K. Tanaka, *Surf. Sci.* **1997**, *393*, L69; c) T. Kawamura, S. Kojima, T. Kanzawa, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 6031; d) A. A. Baski, S. C. Erwin, L. J. Whitman, *Surf. Sci.* **1997**, *392*, 69; e) A. A. Saranin, T. Numata, O. Kubo, M. Katayama, K. Oura, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *121*, 183; f) H. E. Hostler, M. A. Kulakov, B. Bullemer, *Surf. Sci.* **1997**, *382*, L658; g) F. Besenbacher, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1732; h) M. A. Kulakov, G. Henn, B. Bullemer, *Surf. Sci.* **1996**, *396*, 49; i) M. Bode, R. Pascal, R. Wiesendanger, *Surf. Sci.* **1995**, *344*, 185; j) M. Hohage, T. Michely, G. Comsa, *Surf. Sci.* **1995**, *337*, 249; k) W. Arabczyk, S. Hinrich, H. J. Mussig, *Vacuum* **1995**, *46*, 473; l) X. S. Wang, W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **1994**, *314*, 71; m) H. Onishi, Y. Iwasawa, *Surf. Sci.* **1994**, *313*, L783; n) Y. Hasegawa, P. Avouris, *Science* **1992**, *258*, 1763; o) V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2696.
- [3] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy, Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, **1994**.
- [4] S. Chiang, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1083.
- [5] a) J. K. Gimzewski, E. Stoll, R. R. Schlittler, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 267; b) J. A. Venables, D. J. Smith, J. M. Cowley, *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 235.
- [6] a) P. Sautet, C. Joachim, *Surf. Sci.* **1992**, *271*, 387; b) P. Sautet, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1097.
- [7] a) C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222; b) S. J. Stranick, A. N. Parikh, Y. T. Tao, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7636; c) G. E. Poirier, M. J. Tarlov, *Langmuir* **1994**, *10*, 2853; d) M. Sprak, E. Dalamarche, B. Michel, U. Rothlisberger, M. L. Klein, H. Wolf, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1994**, *10*, 4116; e) W. B. Caldwell, D. J. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6071; f) G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science* **1996**, *272*, 1145.
- [8] H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C. M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2398.
- [9] P. S. Weiss, D. M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3139.
- [10] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. K. Brown, C. Woll, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 48.
- [11] a) P. H. Lippel, R. J. Wolson, M. D. Miller, C. Woll, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 171; b) T. Fritz, M. Hara, W. Knoll, H. Sasabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *253*, 269.
- [12] a) M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1997**, *13*, 1607; b) N. J. Tao, G. Cardenas, F. Cunha, Z. Shi, *Langmuir* **1995**, *11*, 4445; c) M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1997**, *13*, 1607.
- [13] a) T. A. Jung, R. R. Schlitter, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, *271*, 181; b) T. A. Jung, R. R. Schlitter, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, *386*, 696; c) J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlitter, V. Langlais, H. Tang, I. Johannsen, *Science* **1998**, *281*, 531.
- [14] a) G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930; b) M. M. D. Ramos, *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, *5*, 2843.
- [15] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, **1986**.
- [16] C. N. Woodburn, Dissertation, University of Cambridge, Großbritannien, **1996**.
- [17] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2223.

- [18] Cerius² Version 3, MSI Cambridge, Cambridge (Großbritannien) auf einem SGI-R4000-Computer.
- [19] N. Bampas, M. R. Prinsep, H. He, A. Vidal-Ferran, A. Bashall, M. McPartlin, H. Powell, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 715.
- [20] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2247.

Die innere ${}^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Emission zweikerniger Gold(I)-Komplexe mit zwei verbrückenden Diphosphan-Liganden liegt im nahen UV-Bereich, Emissionen im sichtbaren Bereich sind auf Exciplexe zurückzuführen**

Wen-Fu Fu, Kwok-Chu Chan, Vincent M. Miskowski und Chi-Ming Che*

Seit dem ersten Bericht^[1, 2] über die Photolumineszenz von $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan) haben lumineszente Gold(I)-Verbindungen, besonders die, bei denen Au-Au-Wechselwirkungen eine Rolle spielen, erhebliche Aufmerksamkeit gefunden.^[3] Mehrkernige Gold(I)-Phosphan-Komplexe zeigen im allgemeinen langlebige Emissionen im sichtbaren Bereich, und dies wurde gewöhnlich angeregten Zuständen mit einer Au-Au-Bindung zugeschrieben.^[1–11] Es ist zu erwarten, daß eine Au-Au-Wechselwirkung die Energie des $5\text{d}\sigma^* \rightarrow 6\text{p}\sigma$ -Überganges erniedrigt ($5\text{d}\sigma^*$ und $6\text{p}\sigma$ beziehen sich auf die antibindende Kombination der 5d_{z^2} -bzw. die bindende Kombination der $6\text{s}/6\text{p}_z$ -Orbitale, die Au-Au-Achse ist dabei als z -Achse definiert).

$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{ClO}_4)_2$ zeigt Lumineszenz mit λ_{\max} bei 575 nm in Acetonitril-Lösung.^[1, 2] Bedeutsamerweise ist diese Emission, die dem angeregten ${}^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand zugeschrieben wird, im Vergleich zu dem spin- und dipolerlaubten elektronischen ${}^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Übergang bei 290 nm merklich bathochrom verschoben. Dies ist eine außerordentlich große Stokes-Verschiebung ($17100 \text{ cm}^{-1} \approx 2.1 \text{ eV}$), besonders im Vergleich zu den Stokes-Verschiebungen von 6000 – 8000 cm^{-1} , über die im Fall der durch ${}^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Absorptioen hervorgerufenen Phosphoreszenz zweikerniger d^8 - d^8 -Verbindungen berichtet wurde.^[12] Der emittierende Zustand dieser letztgenannten Verbindungen ist als ${}^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ genau geklärt und sollte daher dem emittierenden Zustand der d^{10} - d^{10} -Au^I-Komplexe formal analog sein. Unsere kürzlich durch-

geführten Ab-initio-Rechnungen zu $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ sagen voraus, daß der angeregte ${}^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand bei beträchtlich höherer Energie ($\lambda_{\max} = 331 \text{ nm}$) als in der Literatur beschrieben emittiert, aber schnell mit Acetonitril einen Exciplex bildet, der bei Raumtemperatur bei 557 nm emittieren sollte.^[13] Hier beschreiben wir den experimentellen Beweis für einen inneren energiereichen ${}^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand und Emissionen im sichtbaren Bereich durch Lösungsmittel- oder Anion-Exciplexe zweikerniger Gold(I)-Phosphan-Komplexe.

Wir synthetisierten Komplexe des Typs $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]\text{Y}_2$ (dcpm = Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan, $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ (**1**), PF_6^- (**2**), CF_3SO_3^- (**3**), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**4**), Cl^- (**5**) und I^- (**6**); Abbildung 1). **1**, **4** und **6** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[14] Die Ligandenkonformationen und Au-Au-Abstände ($2.9263(9)$, $2.9876(5)$ und $3.0132(6) \text{ \AA}$ für **1**, **4** bzw. **6**) sind typisch für Bis(diphosphan)-verbrückte, zweikernige Au^I-Komplexe.^[15, 16] Die Struktur von **6** zeichnet sich durch kurze Au···I-Abstände ($3.069(1) \text{ \AA}$) aus, die zu einer T-förmigen Au_2I_2 -Geometrie um die Au-Atome führen. Dies ist ebenso charakteristisch; Mason et al.^[15] berichteten über eine Reihe von Strukturen der Salze von Halogeniden (Cl^- , Br^- , I^-) mit $[\text{Au}_2(\text{diphosphan})_2]^{2+}$ -Ionen [diphosphan = Bis(dimethylphosphanyl)methan (dmpm) oder Bis(dimethylphosphanyl)-ethan (dmpe)], die ähnliche Kation···Anion-Wechselwirkungen aufweisen. Für unsere augenblicklichen Betrachtungen ist wesentlich, daß die kleinsten Au···Anion-Abstände in **1** (Au··· OCIO_3 $3.36[2] \text{ \AA}$) und **4** (Au··· NCAuCN $3.33(1) \text{ \AA}$) merklich größer als die in **6** sind.

Die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei den Verbindungen mit schwach koordinierenden Gegenionen (ClO_4^- , PF_6^- und CF_3SO_3^-) weisen die Absorptionsspektren eine starke Absorptionsbande bei 277 nm ($\epsilon = 2.6$ – $2.9 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) und eine schwache Schulter bei etwa 315 nm ($\epsilon = 400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) auf (Abbildung 2), die den ${}^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ - und ${}^3(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Übergängen zugeschrieben werden. Diese Zuordnungen beruhen auf verschiedenen Studien an zweikernigen Gold(I)-Komplexen^[15] und werden durch jüngste Resonanz-Raman-Messungen nachdrücklich erhärtet. Sie zeigen eine bedeutende Vergrößerung der $\nu(\text{Au}_2)$ -Anregungsbande, die resonanzaktiv zur Bande bei 277 nm ist.^[17] Verbindung **6** ($6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Acetonitril) zeigt weitere Banden mit λ_{\max} bei 323 nm ($\epsilon = 6136 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) und 365 nm ($\epsilon = 1344 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, sh). Diese Merkmale sind vermutlich Grundzustand-Au···I-Wechselwirkungen zuzuordnen. **1**–**4** haben zwar ähnliche chemische Verschiebungen im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ($\delta \approx 54.1$), das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **6** ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) aber liegt bei $\delta = 48.5$ und zeigt damit eine deutliche Störung von $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]^{2+}$ durch Komplexierung von I^- an. Kürzlich wurde gezeigt, daß Halogenidaddukte von $[\text{Au}_2(\text{diphosphan})_2]^{2+}$ (diphosphan = dmpm oder dmpe; Halogenid = Cl^- , Br^- , I^-) ähnlich gestörte Elektronen-Ab-

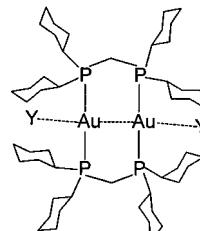


Abbildung 1. Die Struktur von $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]\text{Y}_2$. $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- , CF_3SO_3^- , $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, Cl^- , I^- .

[*] Prof. Dr. C.-M. Che, Dr. W.-F. Fu, K.-C. Chan, Dr. V. M. Miskowski
Department of Chemistry, The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (China)
Fax: (+852) 2857-1586
E-mail: cmche@hkucc.hku.hk

[**] Wir danken der Universität Hong Kong und dem Hong Kong Research Grants Council für die finanzielle Unterstützung, sowie für ein Postdoc-Stipendium für W.-F. F.