

- [9] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4962.
- [10] R. Rathore, A. S. Kumar, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5847.
- [11] Das kristalline Hexachloroantimonat des stabilen Radikalkations von 1,1,4,4,7,7,10,10-Octamethyl-1,2,3,4,7,8,9,10-octahydronaphthacen ( $E_{\text{red}}^0 = 1.34$  V vs. SCE) wurde durch Umsetzen der neutralen Verbindung mit  $\text{NO}[\text{SbCl}_6]$  erhalten: R. Rathore, P. Le Magueres, J. K. Kochi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Stöchiometrie in Gleichung (2) wurde auch durch Coulometrie bei konstantem Potential (1.25 V vs. SCE) bei 0 °C in Dichlormethan bestätigt (0.2 M Tetra-*n*-butylammonium-hexafluorophosphat als Leitsalz).
- [13] Das freigesetzte NO-Gas wurde durch UV/Vis- und IR-Spektroskopie identifiziert; siehe Lit. [8, 9].
- [14] Photoangeregtes Chloranil ist ein starkes Einelektronen-Oxidationsmittel ( $E_{\text{red}}^0 = 2.15$  V vs. SCE) und oxidiert zahlreiche aromatische Verbindungen zu Radikalkationen: R. Rathore, S. M. Hubig, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11468.
- [15] Siehe: R. Rathore, J. K. Kochi, *Acta. Chem. Scand.* **1998**, *52*, 114.
- [16] Die Methoxygruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.
- [17] Die Bindungswinkel [°] um C11 und C31 in OMT<sup>2+</sup>: C12-C11-C31 105.2, C12-C11-C42 112.6, C16-C11-C12 114.7, C16-C11-C42 106.4, C16-C11-C31 116.8, C42-C11-C31 100.5, C32-C31-C11 105.1, C32-C31-C22 106.5, C36-C31-C32 114.1, C36-C31-C11 117.8, C36-C31-C22 110.7, C11-C31-C22 101.3.
- [18] Zur Definition von chinoidaler Verzerrung siehe: R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6931.
- [19] a) M. Horner, S. Hünig, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6122; b) R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8630.
- [20] D. K. Gosser, P. H. Rieger, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1159. Ein Fortran-Ausdruck oder die PC-Version (Turbo Pascal 5) des Programms sind bei D. K. Gosser, City College, City University of New York, erhältlich. Prof. Gosser hat uns dankenswerterweise eine Kopie der PC-Version überlassen.
- [21] Andere (oxidative) Synthesen von Biarylen laufen möglicherweise nach einem ähnlichen ECE-Mechanismus ab: A. Ronlan, O. Hammerich, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7132.
- [22] Das Auftreten distonischer Radikalkationen in Synthesen von Biarylen wurde schon häufig beschrieben: O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20*, 55, zit. Lit. Die Bildungsgeschwindigkeit des distonischen Radikalkations (siehe Schema 1) wurde auf  $k > 10^6$  s<sup>-1</sup> geschätzt. Grundlage hierfür waren zeitaufgelöste Absorptionsmessungen bei Elektronentransferlöschung von photoangeregtem Chloranil (siehe Lit. [14]). So zeigte das Transientspektrum, das 1 µs nach der Laseranregung (10 ns) von Chloranil (8 mm) in Gegenwart von OMT (10 mm) aufgenommen wurde, eine Absorptionsbande bei 450 nm mit einer Schulter bei 420 nm. Neben dieser für das Chloranil-Radikalanion charakteristischen Bande traten bei 370 nm und ungefähr 660 nm (schwach, breit) zwei weitere Banden auf, die unter Vorbehalt dem distonischen Radikalkation zugeordnet wurden, da die charakteristischen Absorptionen der Radikalkationen von Dimethoxybenzolen und methoxylierten Biphenylen fehlten (siehe: T. Shida, *Electronic Absorption Spectra*, Elsevier, New York, **1988**).
- [23] Radikale vom Cyclohexadienyl-Typ werden bekanntlich bei ungefähr 0 V (vs. SCE) oxidiert: O. Hammerich, V. D. Parker, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1984**, *20*, 55; siehe auch: R. C. Haddon, S. V. Chichester, S. M. Stein, J. H. Marshall, A. M. Muijsce, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 711.
- [24] H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 447.
- [25] M. Iyoda, S. M. Humayun, A. Vorasingha, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5393.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität von Göttingen, **1986**.

## Direkte Beobachtung eines chiralen Phasenüberganges in einer zweidimensionalen Molekülschicht\*\*

Matthias Böhringer,\* Wolf-Dieter Schneider und Richard Berndt

Stereospezifische Wechselwirkungen zwischen den Enantiomeren eines chiralen Moleküls können zur spontanen Trennung einer racemischen Mischung in die enantiomerenreinen Bestandteile führen.<sup>[1]</sup> In dreidimensionalen Systemen ist die Bildung solcher Konglomerate eher die Ausnahme als die Regel. In den meisten Fällen kristallisiert eine racemische Mischung entweder als Racemat mit einer Einheitszelle, die aus der gleichen Anzahl an Molekülen entgegengesetzter Händigkeit besteht, oder als Festkörper mit statistischer Verteilung der Enantiomere auf die Gitterplätze. Es wurde erstmalig von Stewart und Arnett postuliert, dass eine Einschränkung der Moleküle auf zwei Dimensionen (2D) die chiralen Wechselwirkungen zwischen Enantiomeren verstärken kann.<sup>[2]</sup> Die überwiegende Zahl von 2D-Systemen, die bislang experimentell im Hinblick auf eine spontane Brechung der chiralen Symmetrie untersucht wurden, sind Langmuir-Filme amphiphiler Moleküle mit einem oder mehreren asymmetrischen C-Atomen.<sup>[2–7]</sup> Eckhardt et al. beobachteten mit dem Rasterkraftmikroskop die Bildung enantiomorpher molekularer Strukturen aus der racemischen Mischung eines chiralen Amphiphils und schlossen daraus auf chirale Segregation.<sup>[4]</sup> Jedoch kann bereits die chirale Stapelung achiraler Moleküle zu enantiomorphen Strukturen führen.<sup>[8–12]</sup> Die Beobachtung händiger supramolekularer Strukturen allein ist daher nicht hinreichend, um auf chirale Phasentrennung zu schließen.

Ein unmittelbarer Beweis für chirale Segregation ist die direkte Bestimmung der molekularen Händigkeit an Einzelmolekülen. Das Rastertunnelmikroskop (RTM) wurde erfolgreich eingesetzt, um die Konformation und Chiralität von Molekülen zu bestimmen.<sup>[13, 14]</sup> Lopinski et al. konnten die absolute Konfiguration der Liganden an einem chiralen Zentrum bestimmen.<sup>[14]</sup> Mit derselben Methode gelang es De Feyter et al., die Positionen asymmetrischer C-Atome innerhalb homochiraler Domänen eines Terephthalsäurederivates zu lokalisieren.<sup>[15]</sup> Im Folgenden beschreiben wir erstmalig die direkte Beobachtung eines chiralen Phasenübergangs von einem Konglomerat bei niedrigen in ein Racemat bei hohen Molekülbedeckungen. Die Händigkeit

[\*] Dr. M. Böhringer,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. W.-D. Schneider  
Institut de Physique de la Matière Condensée  
Université de Lausanne  
1015 Lausanne (Schweiz)  
Prof. Dr. R. Berndt  
Christian-Albrechts-Universität Kiel  
Institut für Experimentelle und Angewandte Physik

[†] Neue Adresse:  
Robert Bosch GmbH, RtW1/FIWI4  
Postfach 1342, 72703 Reutlingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 7121-35-1593  
E-mail: Matthias.Boehringner@de.bosch.com

[\*\*] Die Autoren danken K. Morgenstern, F. Mauri, A. de Vita, und R. Car für hilfreiche Diskussionen.

der Moleküle wurde aus hochaufgelösten RTM-Bildern bestimmt, in denen sich die asymmetrische elektronische Struktur der Moleküle widerspiegelt. Aus den RTM-Daten werden Modelle für die verschiedenen chiralen und achiralen Phasen abgeleitet, die Aussagen erlauben über die treibende Kraft, die zur Brechung der chiralen Symmetrie führt.

Als Substrat haben wir die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche gewählt. Diese besteht aus einer Abfolge uniaxialer Domänen mit alternierender kubisch-flächenzentrierter (fcc) und hexagonal-dichtestgepackter (hcp) Stapelung der Oberflächenatome (Abbildung 1 a). Die Übergangsbereiche zwischen den Domänen (Domänenwände) bilden ein fischgrätenartiges Muster und sind in den RTM-Bildern als helle

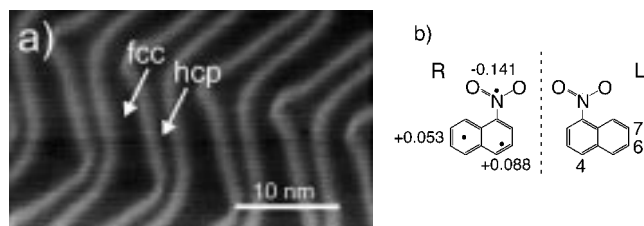


Abbildung 1. a) RTM-Bild der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche. Breite/schmale dunkle Streifen entsprechen Domänen mit Oberflächenatomen in fcc/hcp-Positionen. Die Übergangsbereiche (Domänenwände) sind als helle Streifen sichtbar. b) 1-Nitronaphthalin (NN) liegt auf Au(111) in planarer Adsorptionsgeometrie vor und ist daher 2D-chiral. Moleküle mit dem Substituenten am linken/rechten Kohlenstoffring werden im Folgenden als L/R-Enantiomere bezeichnet. Die Nitrogruppe trägt eine negative Partialladung, die beiden Kohlenstoffringe sind partiell positiv geladen.<sup>[17]</sup> Die entsprechenden Ladungsschwerpunkte sind durch Punkte gekennzeichnet.

Streifen zu erkennen. 1-Nitronaphthalin (NN, Abbildung 1 b) adsorbiert auf Au(111) mit dem Naphthalingerüst parallel zur Oberfläche.<sup>[16]</sup> Die planare Adsorptionsgeometrie hat eine Händigkeit des in der Gasphase achiralen Moleküls zur Folge. Ein NN-Molekül und sein Spiegelbild können nicht durch Translation und Rotation auf der Oberfläche miteinander zur Deckung gebracht werden (Abbildung 1 b). Auf der Au(111)-Oberfläche liegt eine gleiche Anzahl rechts- (R) wie links-händiger (L) Moleküle vor; diese bilden somit ein racemisches Gemisch.

Unterhalb einer Temperatur von 100 K bilden sich verschiedene molekulare Überstrukturen, deren Dimensionalität von der jeweiligen Bedeckung abhängt. Bei 50 K und Bedeckungen unterhalb 0.25 Monolagen (ML) beobachten wir quasi-nulldimensionale molekulare Aggregate mit charakteristischer Größenverteilung.<sup>[17, 18]</sup> Bei mittleren Bedeckungen überwiegen eindimensionale (1D-) Strukturen. Lineare molekulare Doppelketten bilden sich zunächst in den fcc-Domänen (Abbildung 2 a, 0.3 ML). Dasselbe Struktur findet sich bei 0.4 ML in den hcp-Domänen, während in den fcc-Domänen nun eine Zickzack-Anordnung der Moleküle vorliegt (Abbildung 2 b). Bei Monolagenbedeckung schließlich koexistieren 1D- und 2D-periodische Strukturen auf der Oberfläche (Abbildungen 2 c und d).

Obwohl die Nitrogruppe eine starke Asymmetrie in der elektronischen Struktur von NN induziert, wird das Molekül über einen weiten Bereich der Tunnelparameter als nahezu

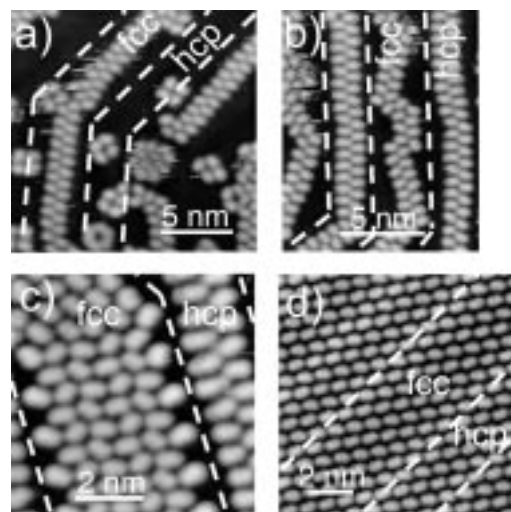


Abbildung 2. In den RTM-Bildern mit niedriger Auflösung sind die Moleküle als Ellipsoide sichtbar (lange Achse ca. 1 nm). a) Bei einer 0.3-ML-Bedeckung bilden sich gerade molekulare Doppelketten entlang der fcc-Domänen, während in den hcp-Domänen lediglich einige kleinere Aggregate zu erkennen sind. Die Domänenwände sind durch gestrichelte Linien angedeutet. b) Bei einer 0.4-ML-Bedeckung werden gerade Doppelketten auch in den hcp-Domänen beobachtet. In den fcc-Domänen bilden die Doppelketten eine Zickzack-Struktur. Die Domänenwände sind weiterhin weitgehend frei von Molekülen. c), d) Bei Monolagenbedeckung koexistieren 1D-Strukturen in den fcc- und hcp-Domänen (c) mit einer 2D-periodischen Phase (d).

symmetrisches Ellipsoid abgebildet. Eine Unterscheidung der beiden enantiomeren Molekülformen ist dann nicht möglich (Abbildungen 2 und 3 a). Werden jedoch besetzte Probenzustände bei einer Tunnelspannung  $V = -2.3$  V abgebildet, so ist eine intramolekulare Struktur zu erkennen, in der sich die Asymmetrie der Moleküle widerspiegelt und die eine Unterscheidung der Enantiomere erlaubt. In Abbildung 3 b ist jedes Molekül als drei helle und ein viertes, sehr schwaches Maximum abgebildet. Zwei der intensiven Maxima befinden sich an der Außenseite der Doppelketten, während das dritte helle und das schwache Maximum nach innen weisen. Dieses intramolekulare Kontrastmuster zeigt die erwartete Händigkeit.

In Abbildung 3 c ist das Betragsquadrat der höchstbesetzten molekularen Wellenfunktion (HOMO) eines NN-Moleküls  $5 \text{ \AA}$  oberhalb der Molekülebene dargestellt.<sup>[17]</sup> Die berechnete Ladungsverteilung reproduziert in hohem Maße die beobachtete intramolekulare Struktur des Moleküls. Das schwächste Maximum kennzeichnet die Stelle des Naphthalinsystems, an der sich der Substituent befindet. Dies ist eine Folge der stark elektronenziehenden Wirkung der Nitrogruppe auf das  $\pi$ -Elektronensystem des Naphthalins. Aus dieser Übereinstimmung schließen wir, dass bei einer Tunnelspannung von  $-2.3$  V der intramolekulare Kontrast durch einen mit dem HOMO assoziierten Probenzustand bestimmt wird. Bei kleineren Tunnelspannungen bewirkt dagegen die Hybridisierung mit Metallzuständen ein nahezu symmetrisches Erscheinungsbild der Moleküle.<sup>[19]</sup> Hochaufgelöste RTM-Bilder wie Abbildung 3 b ermöglichen die direkte Bestimmung der Händigkeit der einzelnen NN-Moleküle. Das hieraus resultierende Modell der Doppelketten (Abbildung 3 d) wurde durch Moleküldynamik-Simulationen auf

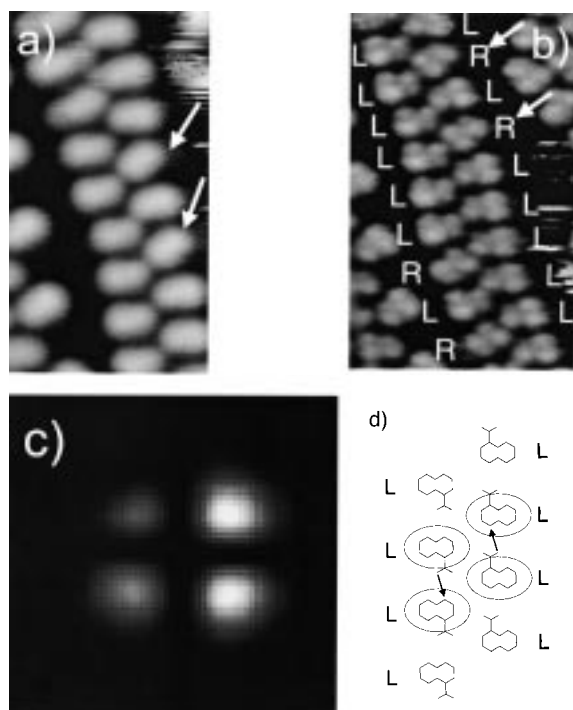


Abbildung 3. a) Abschnitt einer NN-Doppelreihe mit dem für niedrige Tunnelspannungen ( $-1.2\text{ V}$ ) typischen Erscheinungsbild der Moleküle. b) Bei stark negativer Tunnelspannung ( $-2.3\text{ V}$ ) wird jedes Molekül als drei helle und ein viertes, sehr schwaches Maximum abgebildet. Dieses intramolekulare Kontrastmuster spiegelt die Asymmetrie der NN-Moleküle wider und erlaubt eine Unterscheidung der Enantiomere. Defektfreie, gerade Abschnitte der Doppelketten sind enantiomerenrein. Moleküle mit entgegengesetzter Händigkeit erscheinen gedreht (Pfeile in a) und b)). c) Ladungsdichte des NN-HOMOs  $5\text{ \AA}$  oberhalb der Molekülebene eines L-Enantiomers (aus Lit. [17]). Das schwache Maximum kennzeichnet den Teil des Naphthalinsystems, an dem sich der Substituent befindet. Die Zuordnung der Händigkeit zu den Molekülen in b) erfolgte durch den Vergleich mit der berechneten Ladungsdichte. d) Modell der enantiomerenreinen Doppelkettenstruktur (nach Lit. [17]). Die Pfeile deuten die H-Brücken zwischen einem O-Atom der Nitrogruppe und dem H-Atom am Kohlenstoffatom C4 eines benachbarten Moleküls an.

der Basis langreichweitiger elektrostatischer und kurzreichweitiger van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestätigt.<sup>[17]</sup> Innerhalb der Einzelstränge sind die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem negativ geladenen O-Atom und dem positiv geladenen H-Atom am Kohlenstoffatom C4 des benachbarten Moleküls miteinander verbunden. Der zweite Einzelstrang ist um  $180^\circ$  gedreht und um eine halbe Periode verschoben, so dass ungleichnamige Ladungen auf den verschiedenen Strängen in enger Nachbarschaft zueinander angeordnet sind. Aus den hochaufgelösten RTM-Daten und den Modellrechnungen schließen wir übereinstimmend, dass gerade, defektfreie Abschnitte der Doppelketten ausschließlich ein NN-Enantiomer enthalten (L-Typ in Abbildung 3b). Die linearen Doppelketten stellen somit ein 1D-Konglomerat dar.

Gelegentlich findet man in einem solchen Konglomerat Moleküle mit falscher Händigkeit (R-Enantiomere im L-Konglomerat der Abbildung 3b, durch Pfeile gekennzeichnet). Eine charakteristische Drehung dieser Moleküle um ca.  $25^\circ$  (Pfeile in Abbildung 3a) ermöglicht weiterhin die Bildung einer H-Brücke zum H-Atom an C4 des benachbarten

Moleküls (Abbildung 4a). Bei niedrigen Bedeckungen beobachten wir weniger als 2% solcher chiraler Defekte (Enantiomerenüberschuss  $>96\%$ ).

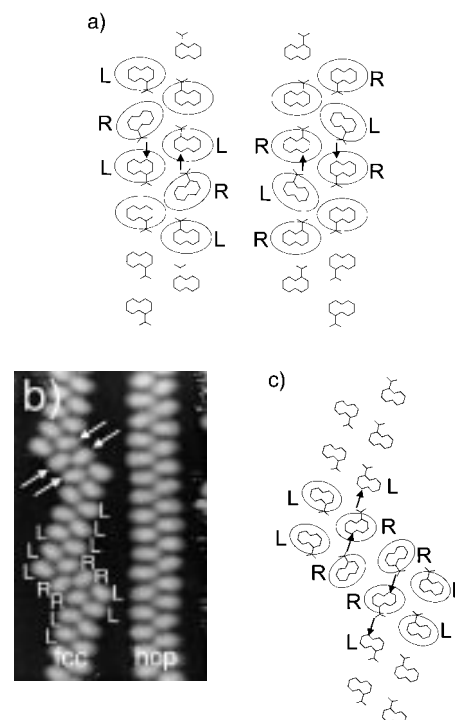


Abbildung 4. a) Modell einer Doppelkette aus L-Enantiomeren mit einigen isolierten Molekülen entgegengesetzter Händigkeit (chirale Defekte). b) Typische Zickzack-Struktur in den fcc-Domänen bei einer 0.4-ML-Bedeckung. Die Anordnung der Moleküle in der oberen und der unteren Bildhälfte ist identisch. Die Pfeile kennzeichnen gedrehte Moleküle am Ende gerader Abschnitte. c) Modell der Zickzack-Struktur. Kleine Abschnitte von Doppelketten entgegengesetzter Händigkeit (hier R-Typ) sind in die ansonsten enantiomerenreine Struktur (hier L-Typ) eingebaut. Die Zuordnung von L und R zu den Molekülen in b) entspricht dem Modell in c).

Der Einbau von Molekülen mit falscher Händigkeit führt zu Knicken in den ansonsten geraden Doppelketten. Die Zickzack-Struktur innerhalb der fcc-Domänen von Abbildung 2b deutet darauf hin, dass mit zunehmender Bedeckung immer mehr Moleküle mit entgegengesetzter Chiralität in die Ketten eingebaut werden. Dies entspricht einem allmählichen Übergang von einem Konglomerat in ein Racemat. In der typischen Zickzack-Struktur enden gerade Abschnitte mit zwei gedrehten Molekülen (Pfeile in Abbildung 4b). Diese experimentell gefundene Geometrie kann im Modell nachgebildet werden, indem man kleine Abschnitte von Doppelketten mit entgegengesetzter Händigkeit in die ansonsten enantiomerenreinen Ketten eingebaut (Abbildung 4c).

Werden weitere Moleküle auf fcc-Adsorptionsplätze gepackt, so erhält man die in Abbildung 2c dargestellte Struktur. Entlang der fcc-Domänen sind Reihen aus jeweils fünf Molekülen aufeinandergestapelt, wobei benachbarte Reihen enantiomorph zueinander sind. Bei hoher Auflösung (Abbildung 5a) erkennt man in der Tat, dass benachbarte Reihen aus unterschiedlichen Enantiomeren bestehen. Die Einheitszelle ist aus einer gleichen Anzahl von Molekülen entgegen-

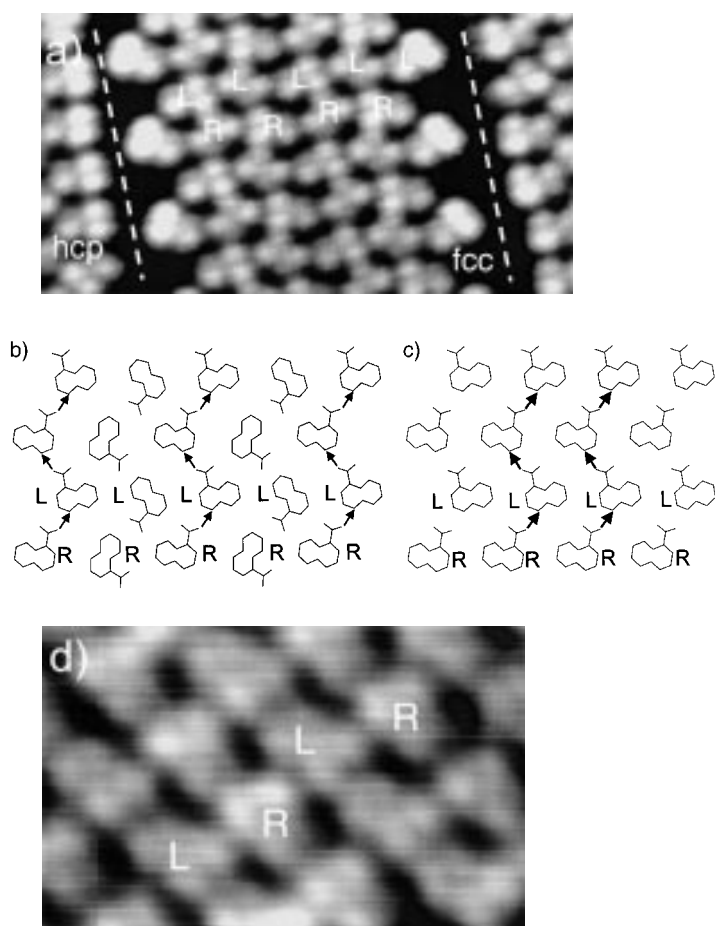


Abbildung 5. a) Hochaufgelöstes RTM-Bild der dichtgepackten Struktur in den fcc-Domänen der Abbildung 2c. Entlang der Domänen weisen Moleküle in benachbarten Reihen unterschiedliche Händigkeit auf. Die Struktur stellt somit ein 1D-Racemat dar. In den hcp-Domänen liegen weiterhin Doppelketten vor, allerdings mit einer erhöhten Dichte an chiralen Defekten. b) Modell der Struktur in den fcc-Domänen von a). Die Hälfte der Moleküle bilden H-Brücken in einer Anordnung ähnlich derjenigen in den Doppelketten. Im Unterschied zu diesen verbinden die H-Brücken nun jedoch Moleküle unterschiedlicher Händigkeit. c) Eine Drehung der zweiten Hälfte der Moleküle in b) um  $\pm 120^\circ$  hat eine racemische Struktur zur Folge, in der alle Moleküle in einer Vorder-an-Rückseite-Anordnung durch H-Brücken verbunden sind. d) Hochaufgelöstes Bild der 2D-Struktur in Abbildung 2d, das im Einklang mit dem in c) dargestellten Modell ist.

gesetzter Händigkeit zusammengesetzt, d. h., es handelt sich bei dieser Struktur um ein 1D-Racemat. Die Hälfte der Moleküle bildet H-Brücken in einer Anordnung, die der oben beschriebenen Vorder-an-Rückseite-Anordnung innerhalb der Doppelketten ähnelt (Abbildung 5b, die H-Brücken sind durch Pfeile gekennzeichnet). Allerdings verbinden die H-Brücken nun Moleküle unterschiedlicher Händigkeit. Bei den übrigen Molekülen sind die partiell negativ geladenen O-Atome in Richtung der partiell positiv geladenen H-Atome an den Kohlenstoffatomen C6 und C7 benachbarter NN-Moleküle gerichtet. Werden diese Moleküle im Modell um ca.  $\pm 120^\circ$  gedreht, so bilden alle Moleküle H-Brücken zu benachbarten Molekülen mit entgegengesetzter Chiralität in Vorder-an-Rückseite-Anordnung (Abbildung 5c). Diese Modellstruktur ist konsistent mit hochaufgelösten RTM-Bildern

(Abbildung 5d) der 2D-periodischen Anordnung der Moleküle in Abbildung 2d. Bei Monolagenbedeckung koexistiert dieses 2D-Racemat mit dem 1D-Racemat in den fcc- und mit dem 1D-Konglomerat in den hcp-Domänen (Abbildung 2c). Die mittleren Moleküldichten in Abbildung 2c und d sind identisch. In Abbildung 2c wird die niedrigere Dichte in den Doppelreihen und die Verarmung der Domänenwände an Molekülen kompensiert durch eine dichtere Packung in den fcc-Domänen.

Die oben beschriebenen strukturellen Umwandlungen entsprechen einem allmählichen Übergang von einem Konglomerat bei niedrigen in ein Racemat bei hohen Bedeckungen. Sie können auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. Zum einen ist die elektrostatische Wechselwirkungen am günstigsten zwischen Molekülen gleicher Händigkeit. Zum anderen ist die Molekül-Substrat-Wechselwirkung am stärksten in den fcc-Domänen, schwächer auf hcp-Adsorptionsplätzen und am kleinsten auf den Domänenwänden. Als unmittelbare Folge beider Einflussgrößen bilden sich bei niedrigen Bedeckungen lineare, enantiomerenreine Molekülketten in den fcc-Domänen (Abbildung 2a). Bei höheren Bedeckungen nimmt die Länge der Doppelketten in diesen Domänen zu (Abbildungen 2b und 4b). Dies geht allerdings auf Kosten der elektrostatischen Energie, da zur Bildung der entsprechenden Zickzack-Struktur Moleküle entgegengesetzter Händigkeit eingebaut werden müssen (Abbildung 4c). Gleichzeitig bilden sich gerade, homochirale Ketten in den hinsichtlich der Molekül-Substrat-Wechselwirkung weniger günstigen hcp-Domänen. Die Ketten in den hcp-Domänen bleiben auch bei höheren Bedeckungen gerade, da jeglicher Knick unweigerlich Moleküle auf ungünstige Adsorptionsplätze auf den Domänenwänden verschieben würde. Bei Monolagenbedeckung bildet sich ein von der Oberflächenrekonstruktion unabhängiges 2D-periodisches Racemat mit dominierender heterochiraler Wechselwirkung (Abbildung 2d). Diese Phase ist instabil und zerfällt in weiten Bereichen der Oberfläche in eine Mischung aus 1D-Racemat in den fcc- und 1D-Konglomerat in den hcp-Domänen (Abbildung 2c).

Unsere Befunde weisen Parallelen zu einem von Andelman und de Gennes entworfenen Szenario auf.<sup>[20]</sup> Die Autoren berechneten die stereospezifische Wechselwirkung zwischen chiralen Molekülen in einer Adsorptionsgeometrie, bei der drei der vier unterschiedlichen Substituententypen eines asymmetrischen C-Atoms in einer gemeinsamen Adsorptionsebene liegen. Spontane chirale Symmetriebrechung wird für den Fall vorausgesagt, dass eine starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Substituenten innerhalb der Adsorptionsebene besteht, während der dritte, coplanare Substituent gleich stark mit den beiden geladenen Gruppen wechselwirken soll. Der berechnete Grundzustand ist dann eine enantiomerenreine hexagonale 2D-Phase. In dem hier diskutierten Fall von NN auf Au(111) wird die enantiomerenreine Doppelreihenstruktur bei niedrigen Bedeckungen ebenfalls durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den partiell negativ geladenen O-Atomen und dem partiell positiv geladenen H-Atom an C4 eines benachbarten Moleküls bestimmt. Im Unterschied zu den in Lit. [20] diskutierten Modellmolekülen ist jedoch auch

der zweite Ring des Naphthalinsystems partiell positiv geladen (Abbildung 1b). Dies verhindert die Bildung einer homochiralen 2D-Struktur. Stattdessen wird bei genügend kleinen Bedeckungen eine 1D-Struktur realisiert, in welcher der partiell positiv geladene zweite Kohlenstoffring an die Peripherie von geraden Doppelketten gedrängt ist. Bei hohen NN-Bedeckungen führt die Konkurrenz der Wechselwirkungen zwischen allen drei geladenen Gruppen zu Frustrationseffekten.<sup>[20]</sup> Dann kann die Wechselwirkung mit dem Substrat strukturbestimmend werden und die 2D-heterochirale Monolagenstruktur wird zugunsten einer Mischung aus 1D-heterochiraler und 1D-homochiraler Phase destabilisiert.

Am Beispiel des 2D-chiralen Moleküls 1-Nitronaphthalin auf Au(111) haben wir die erste direkte Beobachtung eines chiralen Phasenübergangs von einem Konglomerat bei niedrigen in ein Racemat bei hohen molekularen Bedeckungen beschrieben. Aus hochaufgelösten RTM-Bildern, in denen die Händigkeit der Moleküle direkt ablesbar ist, wurden Modelle für die verschiedenen chiralen und achiralen Phasen abgeleitet. Die beobachtete spontane Brechung der chiralen Symmetrie bei niedrigen Molekülbedeckungen wurde innerhalb eines elektrostatischen Modells für die intermolekularen Wechselwirkungen interpretiert.

#### Experimentelles

Die Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV, Basisdruck  $<1 \times 10^{-10}$  mbar) mit einem eigengefertigten Tieftemperatur-RTM durchgeführt.<sup>[21]</sup> Saubere Au(111)-Oberflächen wurden durch wiederholtes Sputtern und Tempern erhalten. NN-Dampf wurde aus einer Gasleitung (Temperatur ca. 350 K) über eine Feindosierventil in die UHV-Kammer eingelassen; die Proben temperatur betrug dabei 295 K. Die auf der Au(111)-Oberfläche adsorbierte Menge an NN wurde über den Druckanstieg in der UHV-Kammer (bis  $2-5 \times 10^{-8}$  mbar) und die Expositionszeit (4–10 s) kontrolliert. Anschließend wurde die Probe auf 50 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden RTM-Bilder im Konstantstrom-Modus aufgenommen. Die Tunnelspannung war an die Probe angelegt. Die molekulare Bedeckung wurde aus den RTM-Bildern bei 50 K bestimmt. Zwischen Experimenten bei unterschiedlichen Bedeckungen wurde die Probe jeweils auf 295 K gebracht und die Oberfläche erneut gereinigt.

Eingegangen am 31. Mai 1999,  
veränderte Fassung am 9. August 1999 [Z13489]

- [1] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] M. V. Stewart, E. M. Arnett in *Topics in Stereochemistry* (Hrsg.: N. L. Allinger, E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1982**, S. 195–262.
- [3] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47–49.
- [4] 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.
- [5] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460.
- [6] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901.
- [7] 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.
- [8] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [9] J. V. Selinger, Z. G. Wang, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 1139–1142.
- [10] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [11] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419–424.

- [12] F. Charra, J. Cousty, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1682–1685.
- [13] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, 386, 696–698.
- [14] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **1998**, 392, 909–911.
- [15] S. de Feyter, A. Gesquière, P. C. M. Grim, F. C. de Schryver, S. Valiyaveetil, C. Meiners, M. Sieffert, K. Müllen, *Langmuir* **1999**, 15, 2817–2822.
- [16] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, M. Wühn, C. Wöll, R. Berndt, *Surf. Sci.*, im Druck.
- [17] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. de Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 324–327.
- [18] M. Böhrringer, K. Morgenstern, W. D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 832–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821–823.
- [19] A. J. Fisher, P. E. Blöchl, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3263–3266.
- [20] a) D. Andelman, P. G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci.* **1988**, 307, 233; b) D. Andelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6536–6544.
- [21] R. Gaisch, J. K. Gimzewski, B. Reihl, R. R. Schlittler, M. Tschudy, W. D. Schneider, *Ultramicroscopy* **1992**, 42–44, 6844.

### Ein stabiler, bemerkenswert aktiver, wasserlöslicher Pd-Katalysator zur alternierenden Copolymerisation von Ethen und CO in Wasser\*\*

Göran Verspui, Frank Schanssema und  
Roger A. Sheldon\*

Alternierende Copolymere aus Olefinen und CO sind relativ neue, kostengünstige Materialien mit interessanten physikalischen Eigenschaften.<sup>[1]</sup> Die Entdeckung von aktiven kationischen Palladiumkatalysatoren mit flexiblen *cis*-chelatisierenden Diphosphanen hat eine kommerzielle Herstellung solcher Polymere ermöglicht.<sup>[2]</sup> Insbesondere Katalysatorsysteme, die in situ mit einer Pd-Katalysatorvorstufe, einem sterisch anspruchsvollem Diphosphan wie 1,3-Bis[di(2-methoxyphenyl)phosphanyl]propan (D-*o*-APPr) und einem Überschuss einer geeigneten Brønsted-Säure hergestellt wurden, weisen bei der Copolymerisation von Ethen und CO in organischen Lösungsmitteln wie Methanol exzellente Katalysatorleistungen auf.<sup>[3]</sup>

Das gegenwärtig zunehmende Interesse an nachhaltigen Technologien hat die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Katalyse mit metallorganischen Verbindungen in wässriger Phase in den letzten Jahren intensiviert. Wasser ist ein umweltfreundliches, ökonomisch attraktives und sicheres

[\*] Prof. Dr. R. A. Sheldon, Drs. Ing. G. Verspui, Ir. F. Schanssema  
Delft University of Technology  
Laboratory for Organic Chemistry and Catalysis  
Julianalaan 136, 2628 BL Delft (Niederlande)  
Fax: (+31) 15-278-1415  
E-mail: r.a.sheldon@stm.tudelft.nl

[\*\*] Catalytic Conversions in Water, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Chemical Research (NWO-CW) gefördert. – 15. Mitteilung: siehe Lit. [4d].



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.