

Adsorption

Template zweiter Ordnung: geordnete Schichten aus supramolekularen Quadraten auf einer Chlorid-bedeckten Cu(100)-Oberfläche**

Caroline Safarowsky, Leo Merz, Alexander Rang,
Peter Broekmann,* B. A. Hermann* und
Christoph A. Schalley*

Die Rastertunnelmikroskopie (STM) hat sich als wertvolle Methode etabliert, um Makrocyclen und supramolekulare Spezies^[1] auf Oberflächen sichtbar zu machen^[2] und zu

[*] Dipl.-Chem. C. Safarowsky, Dr. P. Broekmann
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Wegelerstraße 12, 53115 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-732551
E-mail: broekman@thch.uni-bonn.de

Dipl.-Chem. L. Merz, Prof. Dr. B. A. Hermann*
Institut für Physik
Universität Basel
Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel (Schweiz)
E-mail: b.hermann@cens.de

Dipl.-Chem. A. Rang, Dr. C. A. Schalley
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+49) 228-735662
E-mail: c.schalley@uni-bonn.de

[*] Aktuelle Adresse:
Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften und
Fakultät für Physik/Center for Nano Science (CeNS)
der LMU München
Walther-Meissner-Straße 8, 85748 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-14206

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch den SFB 624 der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den NFP 47 des Schweizerischen Nationalfonds. C.A.S. und B.A.H. danken dem Fonds der Chemischen Industrie und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung.

manipulieren.^[3] Hierzu zählen netzartige Verbindungen und andere Metallkomplexe^[4] wie auch mechanisch verknüpfte Moleküle.^[5] Innerhalb einer adsorbierten Schicht führen selbstordnende Effekte häufig zu langreichweitig geordneten Strukturen, deren genaue Anordnung empfindlich von der Art der jeweiligen Oberfläche abhängt oder sogar von ihr kontrolliert wird. Beispielsweise beschreiben Stoddart et al.^[6] kationische Cyclophane, die senkrecht auf einer hochgeordneten Graphitoberfläche (HOPG) adsorbieren und sich – abweichend von ihrer Kristallstruktur – zu Nanoröhren anordnen. Um jedoch eingeschlossene Gastmoleküle^[7] in supramolekularen Wirten, z. B. in den Cavitäten der Cyclophan-analogen supramolekularen Quadrate **1** (Abbildung 1), direkt zu beobachten, müssen die Makrocyclen parallel zur Oberfläche orientiert sein.

Eine Strategie, die diese besondere Anordnung der supramolekularen Quadrate gewährleisten soll, beruht auf einer verstärkten Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Makrocyclen, wobei ionische Adsorbate als Templat für die Schicht der Wirtmoleküle wirken können (Abbildung 2a).^[8] Es muss betont werden, dass hierbei häufig intermolekulare Wechselwirkungen strukturbestimmend für die metallo-organische Schicht sind und die für einen Templateffekt maßgeblichen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen übertreffen. Dieser Fall tritt vor allem dann auf, wenn z. B. die metallo-organischen Quadrate **1–6** zusammen mit ihren Gegenionen auf ungeladenen Substraten (wie HOPG, siehe unten) adsorbiert werden. Deswegen muss die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat genau abgestimmt werden, um eine reine Selbstorganisation als Folge von Wechselwirkungen der Adsorbat-Ionen untereinander zu vermeiden.

Die gewünschten geladenen Oberflächen lassen sich beispielsweise durch Beschichtung mit Chloridionen (z. B. aus 10 mM HCl) herstellen,^[9] die auf einer positiv polarisierten Cu(100)-Elektrode spezifisch adsorbieren. In der resultierenden $c(2 \times 2)$ -Cl-Struktur (Bedeckungsgrad $\theta = 0.5$ ML)^[10] besetzen die Chloridionen Vierfachmuldenplätze der Kupferoberfläche. Schon hier ist der große Einfluss des Kupfersubstrats auf die strukturellen Eigenschaften der Anionenschicht erkennbar (Abbildung 2b, c). Dass dies nicht selbstverständlich ist, zeigt die hexagonale Anordnung von Chloridionen auf einer ebenfalls quadratischen Au(100)-Oberfläche;^[11] im Fall von Kupfer spiegelt die Chloridschicht jedoch die Symmetrie des Substrats wider (Templateffekt erster Ordnung, Abbildung 2a). Ein strukturprägender Einfluss des Chlorids auf das Kupfersubstrat äußert sich in der Morphologie der Kupferoberfläche, denn die Stufenkanten orientieren sich nach der Chloridadsorption bevorzugt entlang der dichtgepackten Chloridreihen, die um 45° gegenüber den Hauptsymmetrieachsen des Kupfers^[9] rotiert sind. Vorteilhaft ist auch, dass die Chloridionen nach der Adsorption praktisch ihre volle Ladung beibehalten.^[12] Im Unterschied dazu gehen die schwereren Homologen Bromid und Iodid einen größeren Ladungstransfer zum Metall ein. Die Chloridschicht bildet somit ein ideales Substrat und Templat für die Adsorption kationischer Quadrate **1**.

Nachdem die negativ geladene Chloridschicht präpariert und durch STM charakterisiert wurde, kann der Grundelektrolyt (10 mM HCl, 5 mM KCl) gegen eine Lösung aus 10 mM

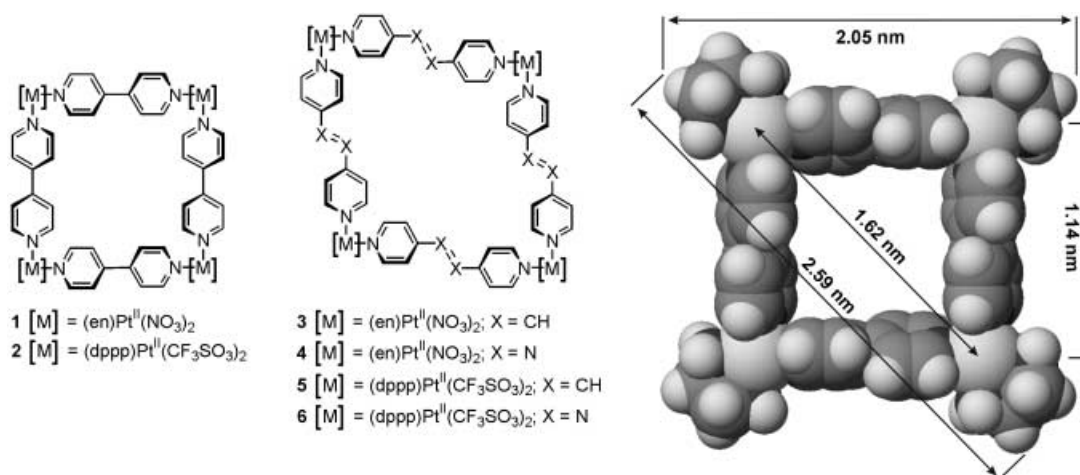


Abbildung 1. Strukturformeln der metallo-organischen Quadrate 1–6 (links) und ein MM2-minimiertes^[15] Kalottenmodell von Quadrat 1 (rechts). Die Längenangaben der Kanten und Diagonalen beziehen sich auf Metall-Metall-Abstände und die Gesamtlängen inklusive der Van-der-Waals-Radien.

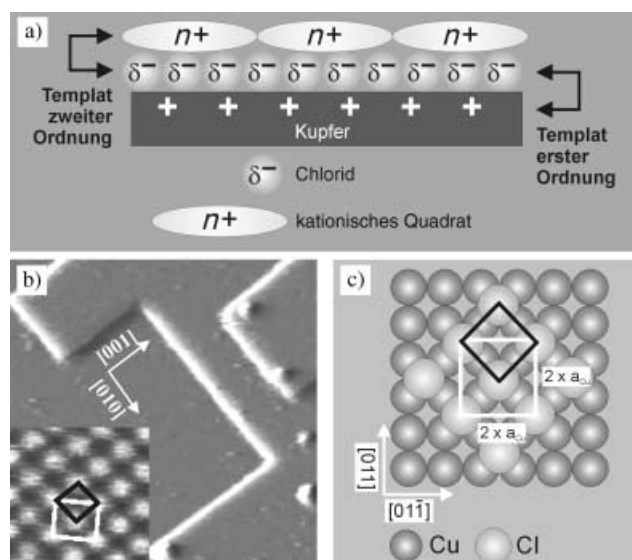


Abbildung 2. a) Das Prinzip des Templateffekts zweiter Ordnung: Zuerst adsorbiert Chlorid auf der Cu(100)-Oberfläche. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Chloridschicht und den kationischen Quadraten zwingen die Quadrate, sich flach auf die Chloridschicht zu legen. b) STM-Bild der chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche und Ausrichtung der Stufenkanten, $45 \text{ nm} \times 45 \text{ nm}$, $U_b = 45 \text{ mV}$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $E = -400 \text{ mV}$ (Ag/AgCl). Der Ausschnitt zeigt dieselbe Oberfläche mit atomarer Auflösung sowie die quadratische Elementarzelle, $1.7 \text{ nm} \times 1.7 \text{ nm}$; die Stufenkanten orientieren sich entlang dichtgepackter Anionen. c) Schematische Darstellung der Chloridschicht auf dem Kupfersubstrat.

HCl, 5 mM KCl und 0.1 mM des wasserlöslichen metallosupramolekularen Quadrats **1**^[13] unter Potentialkontrolle ausgetauscht werden. Die attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen zwingen die Quadrate, auf der negativ geladenen Chloridschicht zu adsorbieren (Templateffekt zweiter Ordnung, Abbildung 2a).^[14] Gut erkennbar ist die lokale Ordnung der Quadrate in Abbildung 3: Hier sind deutlich die Hohlräume in der Mitte eines jeden Komplexes zu erkennen, was auf eine

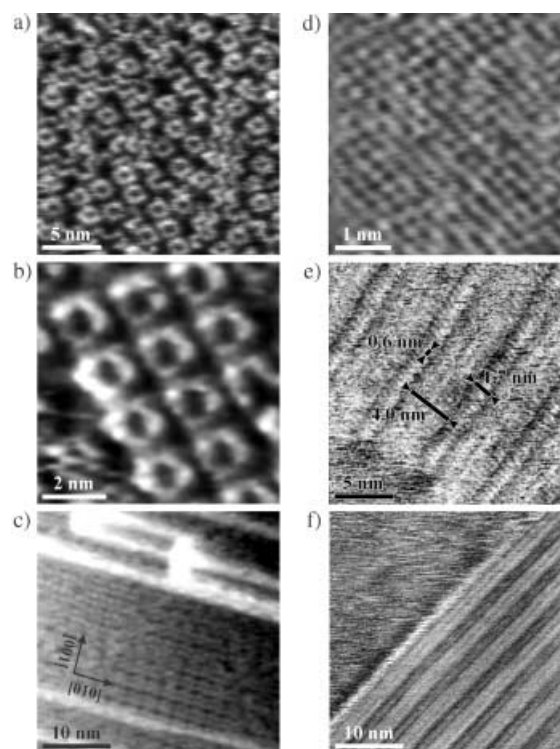


Abbildung 3. a) **1** adsorbiert auf der anionenbedeckten Oberfläche. Erkennbar sind einige oligomere Ketten, die bei Präparation im sauren Medium auftreten, $20.5 \text{ nm} \times 20.5 \text{ nm}$, $U_b = 280 \text{ mV}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $E = -550 \text{ mV}$ (Ag/AgCl). b) Laterale Ordnung von **1**, $7.6 \text{ nm} \times 7.6 \text{ nm}$, $U_b = 280 \text{ mV}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $E = -550 \text{ mV}$ (Ag/AgCl). c) Unter optimierten Bedingungen erhält man eine langreichweitige Ordnung von **1** (siehe Text), $35.6 \text{ nm} \times 35.6 \text{ nm}$, $U_b = -110 \text{ mV}$, $I_t = 0.7 \text{ nA}$, $E = -480 \text{ mV}$ (Ag/AgCl). d) Bild der Chloridschicht. e) **5** adsorbiert auf Graphit aus CH_2Cl_2 . Streifenmuster nach Verdampfen des Lösungsmittels. Die Pfeile markieren die Feinstruktur und weisen auf die Periodizitäten hin, $20.5 \text{ nm} \times 20.5 \text{ nm}$, $U_b = -700 \text{ mV}$, $I_t = -0.001 \text{ nA}$. f) Ein größerer Ausschnitt aus der Streifenstruktur von **5** auf Graphit, $35.6 \text{ nm} \times 35.6 \text{ nm}$, $U_b = -700 \text{ mV}$, $I_t = -0.001 \text{ nA}$. Die Ausschnitte a) und e) sowie c) und f) wurden gleich groß gewählt, um einen direkten Vergleich zu bieten.

flache Anordnung hindeutet. Zwei Quadrate sind dabei 1.9 nm voneinander entfernt (Abbildung 3b), was gut mit der berechneten^[15] Größe der Quadrate übereinstimmt (Abbildung 1).^[16] Die Adsorption der Quadrate auf dem Substrat ist auf anziehende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Chloridschicht und den Pt^{2+} -Ionen zurückzuführen. Verantwortlich für die laterale Ordnung sind Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Allerdings wird die laterale Anordnung durch kettenförmige Oligomere gestört, die ebenfalls auf der Oberfläche adsorbieren (Abbildung 3a). Dass es sich hierbei um Oligomere handelt, bestätigen ^1H -NMR-Experimente von **1** in 0.1 M $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}$ Lösung, die auf eine teilweise Öffnung der Quadrate schließen lassen. Dieser Öffnungsprozess ist keine spontane Zersetzung der Komplexe, sondern er tritt nach ca. 30 min auf. Um die Bildung von Oligomeren zu unterbinden, wurde die Probenpräparation optimiert. Die Kontaktzeit von **1** mit dem sauren Elektrolyten konnte minimiert werden, indem nur wenige Tropfen der frisch hergestellten wässrigen Lösung von **1** in die elektrochemische Zelle gegeben wurden. Bei dieser Präparationsvariante beobachtet man ausgedehnte, wohlgeordnete Domänen der Quadrate, während kaum Oligomere gebildet werden (Abbildung 3c). Auffallend ist eine Ausrichtung der Quadrate entlang der Stufenkanten und damit parallel zu den dichtgepackten Chloridreihen. Diese Beobachtung spricht für einen starken zweiten Templateffekt, den die Chloridschicht auf den metallo-organischen Film ausübt. Die erwähnten Stufenkanten erscheinen in Abbildung 3 als helle Streifen, die entlang der $\langle 001 \rangle$ -Richtungen des Kupfersubstrats verlaufen (Abbildung 2b).

Ob sich unter der metallo-organischen Schicht tatsächlich die Chloridschicht befindet, lässt sich durch eine systematische Variation der STM-Tunnelparameter prüfen. Eine stärkere Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, also ein hoher Tunnelstrom und eine niedrige Vorspannung, führen dazu, dass die metallo-organische Schicht beim Rastern der Tunnelspitze über die Probe entfernt^[17] und die oben beschriebene $c(2 \times 2)$ -Chloridschicht sichtbar wird (Abbildung 3d). Mit abnehmender Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe bildet sich die metallo-organische Schicht wieder zurück.

Um zu zeigen wie wichtig die Anionenschicht für die Anordnung der Quadrate ist, wurden vergleichende Experimente auf HOPG durchgeführt: Eine Serie von Quadraten, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln (**1** und **4** in H_2O ; **2**, **5** und **6** in CH_2Cl_2), wurde aus der entsprechenden Lösung auf HOPG abgeschieden. Bei allen Messungen zeigte sich ein Streifenmuster auf der Oberfläche, das entweder (selbst bei sehr sanften Tunnelparametern) durch eine unter dem Rasterprozess instabile molekulare Anordnung oder durch Stapelung der Quadrate, dominiert von intermolekularen Wechselwirkungen, hervorgerufen wird. Die besten Bilder erhielten wir mit dem Quadrat **5** (Abbildung 3e,f).^[18] Ein Vergleich von Abbildung 3e mit Abbildung 3a legt nahe, dass hier wohl eher ein komplexes Stapeln der Quadrate – wie im Fall der adsorbierten Cyclophane von Stoddart et al.^[6] – als eine Bildung kettenförmiger Oligomere die beobachteten Strukturen erzeugt. Auf einer Graphitoberfläche in trockener Umgebung^[19] zeigt sich, dass die intermolekularen Wechsel-

wirkungen gegenüber den Molekül-Substrat-Wechselwirkungen dominieren und somit eine flache Anordnung der adsorbierten Quadrate verhindern.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die resultierende Struktur der schwach gebundenen metallosupramolekularen Quadrate **1** stark von der Art der Oberfläche abhängt. Eine Elektrodenoberfläche aus Kupfer kann als Templat für die Adsorption von supramolekularen Aggregaten dienen, sofern sie entsprechend (z. B. durch Anionenadsorption) modifiziert wird. Aufgrund einer verstärkten attraktiven Wechselwirkung zwischen Quadrat **1** und einem anionenmodifizierten Substrat im Sinne eines Templateffekts zweiter Ordnung können die supramolekularen Quadrate auf der Oberfläche in eine flache Anordnung gezwungen werden. Der nächste Schritt besteht nun darin, Gäste in die Kavitäten der Quadrate einzulagern, um diese ebenfalls an der Fest/flüssig-Grenzfläche durch hochauflösende Rastersondenmethoden zu untersuchen.

Eingegangen am 29. September 2003 [Z52968]

Stichwörter: Adsorption · Monoschichten · Rastertunnelmikroskopie · Selbstorganisation

- [1] a) J. Kroner, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3628–3632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3481–3486; b) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 243–246.
- [2] Weitere Übersichtsartikel: a) S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520–531; b) J. Michl, T. F. Magnery, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4788–4792; c) E. Mena-Osteritz, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 609–616; d) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150.
- [3] Ausgewählte Beispiele: a) H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5411–5412; b) L. Shu, A. D. Schlüter, C. Ecker, N. Severin, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4802–4805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4666–4669; c) G. B. Pan, J. M. Liu, H. M. Zhang, L. J. Wan, Q. Y. Zheng, C. L. Bai, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2853–2857; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2747–2751; d) G. B. Pan, L. J. Wan, Q. Y. Zheng, C. L. Bai, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 711–716.
- [4] a) A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550; b) M. E. Williams, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8944–8950; c) U. Ziener, J.-M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 951–957; d) D. G. Kurth, N. Severin, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3833–3835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3681–3683; e) A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2774–2777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2670–2673; f) D. Wouters, S. Höppener, R. Lunkwitz, L. Chi, H. Fuchs, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 277–280.
- [5] a) P. Samori, F. Jäckel, Ö. Ünsal, A. Godt, J. P. Rabe, *Chem-PhysChem* **2001**, *2*, 461–464; b) Y. Liu, L. Li, H.-Y. Zhang, Y.-L. Zhao, X. Wu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9934–9938; c) Y. Liu, Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang, H.-B. Song, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3382–3385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3260–3263.

- [6] P. Laitenberger, C. G. Claessens, L. Kuipers, F. M. Raymo, R. E. Palmer, J. F. Stoddart, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 279, 209–214.
- [7] a) S. Yoshimoto, K. Suto, K. Itaya, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2003**, 2174–2175; b) S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **2002**, 3, 25–31.
- [8] a) M. Kunitake, N. Batina, K. Itaya, *Langmuir* **1995**, 11, 2337–2340; b) G. B. Pan, L. J. Wan, Q. Y. Zheng, C. L. Bai, K. Haya, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 83–88.
- [9] a) D. W. Suggs, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 8349–8355; b) M. R. Vogt, A. Lachenwitzer, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1998**, 399, 49–69.
- [10] Der Bedeckungsgrad wird definiert durch das Chlorid/Kupfer-Verhältnis. Bei $\Theta = 0.5$ ist die maximale Bedeckung der Oberfläche mit Chlorid erreicht.
- [11] a) A. Cuesta, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **2000**, 465, 310–316; siehe auch: b) G.-Z. Yang, Q.-D. Zeng, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *Surf. Sci.* **2002**, 511, L298–L302; c) G. Janssens, F. Touhari, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, P. Callant, G. Deroover, D. Vandembroucke, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 344, 1–6.
- [12] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 450, 189–201.
- [13] Synthese und Charakterisierung der Quadrate: a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645–5647; b) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031; c) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273–6283; d) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3538–3551; siehe auch die Übersichten: e) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 975–982; f) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853–908; g) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2076–2098; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2022–2042; h) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusakawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518.
- [14] Die Nitrat-Gegenionen verbleiben in der wässrigen Lösung oberhalb der Oberfläche.
- [15] Für die Rechnungen wurde das erweiterte MM2-Kraftfeld des CACHE-5.0-Programmpakets für Windows verwendet (Fujitsu Ltd., Krakau, Polen, **2001**).
- [16] Der Wert 2.05 nm in Abbildung 1 bezieht sich auf den Van-der-Waals-Radius inklusive der peripheren Wasserstoffatome. Ein geringerer Wert von 1.9 nm ist plausibel, denn so können zwei benachbarte Quadrate ihre Van-der-Waals-Kontakte maximieren. Der durch Molecular Modeling erhaltene Pt-Pt-Abstand (1.14 nm) stimmt mit den Werten aus Röntgenkristallstrukturdaten für **1** (1.109 und 1.112 nm) gut überein (M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2603–2606).
- [17] C. Safarowsky, K. Wandelt, P. Broekmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] L. Merz, P. Linnartz, H. Mansikkamäki, C. A. Schalley, B. A. Hermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] Die STM-Messungen in trockener Umgebung wurden mit einem kommerziellen Rastertunnelmikroskop, ausgestattet mit einem Zusatz für tiefe Tunnelströme, mit PtIr-Spitzen durchgeführt. Für lineare, unverzweigte Moleküle beobachtet man häufig einen erhöhten Kontrast, wenn sie mit einer in die Lösung eingetauchten Spitze gemessen werden. Im Unterschied dazu ist die Auflösung für große, flexible und dreidimensionale Moleküle bei Messungen in Lösung verringert. Dies wird darauf zurückgeführt, dass einerseits der Halbraum in Richtung der Lösung offen steht und andererseits eine erhöhte Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen besteht, sodass eine dreidimensionale Anordnung bevorzugt wird. Diese Beobachtung stützt die durch den Templateffekt beschriebenen Ergebnisse (I. Widmer, U. Hubler, M. Stöhr, L. Merz, H.-J. Güntherodt, B. A. Hermann, P. Samorí, J. P. Rabe, P. B. Rheiner, G. Greiveldinger, P. Murer, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 4255–4263).