

**Chiralität****Bestimmung der absoluten Konfiguration adsorbierter Moleküle\*\***

Roman Fasel,\* Joachim Wider, Christoph Quitmann,  
Karl-Heinz Ernst\* und Thomas Greber

Pasteurs Trennung der Enantiomere von Natriumammoniumtartrat-tetrahydrat im Jahre 1848 und das von van't Hoff und le Bel vorgeschlagene Prinzip des asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatoms begründeten die heutige Stereochemie.<sup>[1]</sup> Obwohl die willkürliche Zuordnung der absoluten Konfiguration von (+)-D-Glycerinaldehyd, die Fischer-Rosanoff-Regel, allgemein anerkannt war,<sup>[2]</sup> gelang es nicht, die optische Aktivität zweifelsfrei mit der absoluten Konfiguration zu assoziieren. Erst als Bijvoet et al. 1951 die absolute Konfiguration von (+)-Natriumrubidiumtartrat durch anomale Röntgenbeugung ermittelten, war die D-L-Konvention bestätigt.<sup>[3]</sup> Immer leistungsfähigere Computer und Fortschritte bei der Formulierung quantenmechanischer Probleme ermöglichen zwar heute die Vorhersage der absoluten Konfiguration anhand von chiroptischen Eigenschaften,<sup>[4]</sup> doch sind diese Methoden noch auf kleine und vor allem starre Moleküle beschränkt. Benetzbarkeitsmessungen, enantioselektive Adsorption chiraler Moleküle auf Oberflächen polarer Kristalle<sup>[5]</sup> und die Messung der elektrischen Polarisation in ferroelektrischen Flüssigkristallen<sup>[6]</sup> sind ebenfalls zur Bestimmung der absoluten Konfiguration geeignet.

Die Konformation oberflächenadsorbierter chiraler Moleküle spielt besonders bei der Biomineralisierung<sup>[7]</sup> und bei der enantioselektiven heterogenen Katalyse eine wichtige Rolle.<sup>[8]</sup> Beispielsweise dient mit Weinsäure modifiziertes Nickel als Katalysator bei der enantioselektiven Hydrierung von  $\beta$ -Ketosäureestern.<sup>[9]</sup> Um einen tieferen Einblick in die Mechanismen der Oberflächenchemie und entsprechender

[\*] Dr. R. Fasel, Dr. K.-H. Ernst\*  
Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA)  
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-823-4034  
E-mail: roman.fasel@empa.ch  
karl-heinz.ernst@empa.ch

Dr. J. Wider, Dr. T. Greber  
Physik-Institut der Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)  
Dr. J. Wider, Dr. C. Quitmann  
Swiss Light Source  
Paul Scherrer Institut  
5232 Villigen (Schweiz)

[†] Derzeitige Adresse:  
University of Washington  
Department of Bioengineering  
Seattle, WA 98195 (USA)

[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem ETH-Rat für die Unterstützung. Die Experimente wurden an der Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Villigen, durchgeführt.

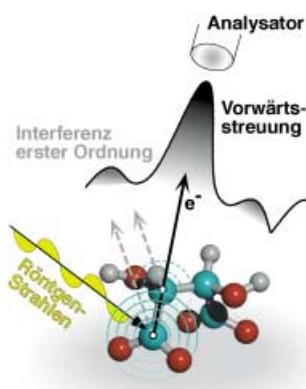
Prozesse bei der Biomineralisierung zu gewinnen, ist es daher notwendig, die lokale Struktur des Adsorbats zu kennen.<sup>[10]</sup>

Im Prinzip kann die Konfiguration adsorbiert Moleküle durch Rastertunnelmikroskopie (STM) bestimmt werden.<sup>[11]</sup> Bei molekularen Adsorbaten ist es in den meisten Fällen jedoch schwierig, die gemessene Elektronendichteverteilung mit den Atompositionen zu korrelieren. Die Modellierung von STM-Aufnahmen ist theoretisch anspruchsvoll und rechenintensiv.<sup>[12]</sup> Anhand von Weinsäure auf einer Cu(110)-Oberfläche zeigen wir hier, dass die absolute Konfiguration adsorbiert chiraler Moleküle auf direktem Weg durch winkelgerasterte Photoelektronenbeugung (X-ray Photoelectron Diffraction, XPD) ermittelt werden kann.<sup>[13]</sup> Das Weinsäure/Cu(110)-System wurde bereits von Ortega Lorenzo et al. gründlich untersucht.<sup>[14]</sup> Bei niedrigem Bedeckungsgrad und nach Aktivierung bei 405 K wird Weinsäure zweifach deprotoniert, und die resultierende Tartratspezies bildet ferngeordnete chirale Strukturen auf der Oberfläche.<sup>[15]</sup> Basierend auf IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde für den Tartratkomplex eine lokale  $C_2$ -Symmetrie vorgeschlagen.<sup>[14]</sup>

Abbildung 1 veranschaulicht das Prinzip des XPD-Experiments mit dem adsorbierten Tartrat. Bei Bestrahlung des Moleküls mit Röntgen-Strahlung werden Photoelektronen

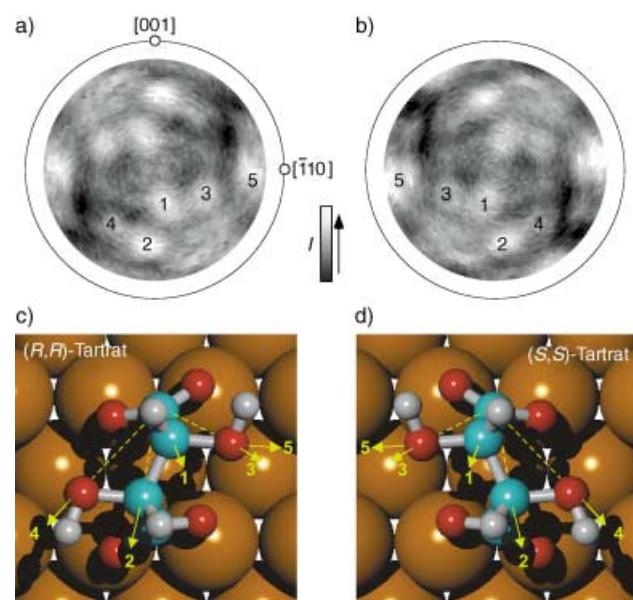
Photoelektronen kann also in erster Näherung als ein projiziertes Bild der Molekülstruktur betrachtet werden, die den Photoemitter umgibt. Die chemische Empfindlichkeit der Methode ermöglicht es, durch Auswahl der Emissionslinie (und damit der emittierenden Atomspezies) das XPD-Bild mit der lokalen geometrischen Umgebung des ausgewählten Atomtyps, z.B. der Kohlenstoffatome, in Verbindung zu bringen. Der Emittor der gebrochenen, strukturinformationstragenden Elektronenwelle liegt im Molekül selbst; für XPD-Experimente ist daher keine Fernordnung notwendig. Diese Tatsache und die chemische Selektivität machen XPD zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen.<sup>[16]</sup> Bisher wurden jedoch nur wenige größere Moleküle, wie Heptahelicen ( $C_{30}H_{18}$ )<sup>[17]</sup> sowie die Fullerene  $C_{60}$  und  $C_{70}$ ,<sup>[18]</sup> untersucht. Insbesondere sind bei Submonolagen die niedrigen Ausbeuten an Photoelektronen aus den inneren Schalen der leichten Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome sowie das geringe Beugungsvermögen dieser Atome bei XPD-Untersuchungen problematisch. Selbst nach langen Messzeiten wurden mit einer Standard-Labroröntgenquelle für das Submonolagen-Tartrat/Cu(110)-System keine C-1s-XPD-Bilder mit ausreichend hohem Signal/Rausch-Verhältnis erhalten. Diese Einschränkung wurde hier mit einer XPD-Messstation an einer Synchrotron-Strahlungsquelle<sup>[19]</sup> umgangen, die einen hohen Fluss an monochromatischen und polarisierten Photonen in einem für die Vorwärtsstreuung günstigen Energiebereich bietet.

Abbildung 2 zeigt die experimentellen C-1s-XPD-Bilder von (*R,R*)- und (*S,S*)-Tartrat auf einer Cu(110)-Oberfläche. Das Zentrum des Beugungsbilds und der äußere Kreis entsprechen der Emission senkrecht zur Oberfläche bzw.



**Abbildung 1.** Illustration des winkelgerasterten XPD-Experiments. Die Intensitäten der winkelaufgelösten Photoelektronen einer ausgewählten Emissionslinie (z. B. C-1s) werden über die gesamte Hemisphäre der Probenoberfläche aufgenommen. Bei ausreichend hoher kinetischer Energie ist die Beugung der Elektronenwelle an den benachbarten Atomrumpfen stark anisotrop. Der Hauptteil der Photoelektronen wird in Vorwärtsrichtung gestreut und erzeugt so ausgeprägte Intensitätsmaxima. Da diese Maxima in Richtungen benachbarter Atome erscheinen, ermöglichen sie eine direkte Bestimmung der Molekülstruktur.

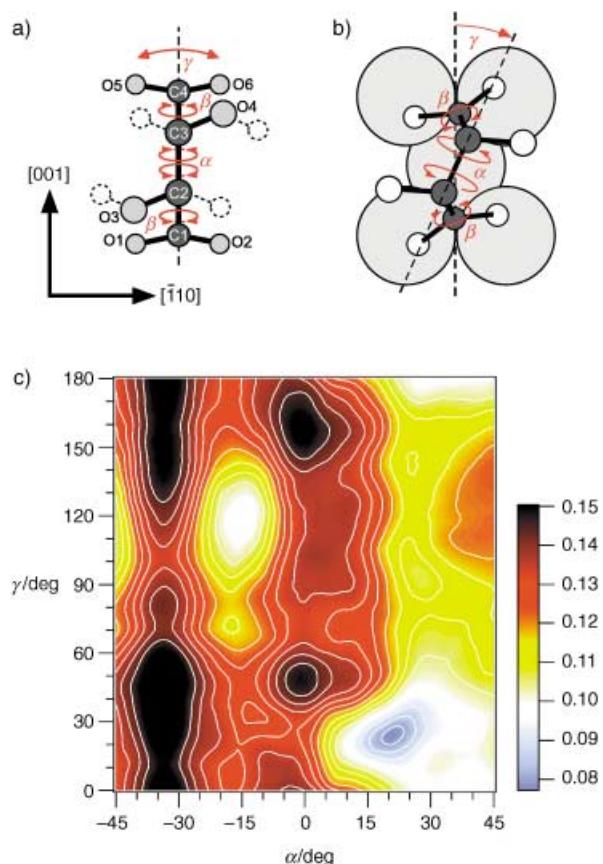
von den Atomen emittiert und an den umgebenden Atomrumpfen gestreut. Liegt die kinetische Energie der Elektronen über 500 eV, ist die Streuamplitude hauptsächlich vorwärts gerichtet, sodass ein verstärkter Elektronenfluss entlang der Emittor-Streuer-Achse resultiert. Diese so genannte Vorwärtsstreuung ermöglicht eine einfache geometrische Interpretation des Beugungsbilds. Intensitätsmaxima können den Richtungen zugeordnet werden, in denen sich benachbarte Atome befinden. Die Winkelverteilung der



**Abbildung 2.** a, b) Gemessene C-1s-XPD-Bilder von (*R,R*)- und (*S,S*)-Tartrat auf einer Cu(110)-Oberfläche. Die stereografisch projizierten Beugungsbildintensitäten  $I$  sind anhand einer linearen Grauskala wiedergegeben (weiß entspricht der höchsten Intensität). c), d) Tartratkonformationen, die durch rein geometrische Betrachtungen aus den fünf intensivsten Beugungsbereichen resultieren.

entlang der Oberfläche. Die Anisotropie in beiden Beugungsbildern, also die Differenz zwischen maximaler und minimaler Intensität, normiert auf die maximale Intensität, liegt in der Größenordnung von 30 %. Die Orientierung der Cu(110)-Substratoberfläche, die aus einem (hier nicht gezeigten) Beugungsbild des Substrats ermittelt wurde, ist ebenfalls angedeutet. In den Aufnahmen sind zehn herausragende Intensitätsmaxima zu erkennen, und es ist offensichtlich, dass sich beide Beugungsbilder wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Darüber hinaus ist die Konfiguration der Enantiomere direkt aus dem jeweiligen Beugungsbild erkennbar. Da die Intensitätsmaxima entlang der Emitter-Streuer-Achse auftreten und es sich bei den Emittoren um Kohlenstoffatome handelt, kann die Konformation des Moleküls leicht mit rein geometrischen Methoden aus dem Beugungsbild ermittelt werden (Abbildung 2c und d).<sup>[20]</sup> Durch Triangulierung der interatomaren Richtungen, die sich aus den Emissionswinkeln der intensivsten Vorwärtsstreusignale 1 bis 5 ergeben, erhält man direkt die Konformationen der (*R,R*)- und (*S,S*)-Enantiomere. Reflex 1 entspricht den vom Carboxylatkohlenstoffatom emittierten Elektronen, die entlang der C-C-Bindung vorwärts gestreut werden. Reflex 2 resultiert aus Elektronen vom gleichen Atom, die am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom gestreut werden. Die absolute Konfiguration des Moleküls lässt sich aus den Reflexen 3, 4 und 5 ableiten, da sie durch Streuung an den Hydroxysauerstoffatomen entstehen und deren Positionen relativ zum Kohlenstoffskelett wiedergeben.

Außer der absoluten Konfiguration können, durch Vergleich der experimentellen Daten mit modellierten Daten, auch detaillierte Strukturparameter abgeleitet werden. Die Strukturparameter werden dafür systematisch bis zur besten Übereinstimmung optimiert. Besonders für molekulare Adsorbatssysteme hat sich der einfache und effiziente SSC-Formalismus (SSC = Single Scattering Cluster) bewährt.<sup>[13,17,18]</sup> In Abbildung 3a sind die Strukturparameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  von (*R,R*)-Tartrat wiedergegeben, die in der SCC-Analyse variiert wurden. Die Bindungslängen und -winkel beim Start entsprachen denen von Tartrationen in Alkalimetallsalzen.<sup>[21]</sup> Die Strukturparameter wurden in kleinen Schritten variiert und die resultierenden SSC-Bilder mit dem experimentell aufgenommenen XPD-Bild des (*R,R*)-Enantiomers verglichen (Abbildung 2a). Der Grad der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde durch Minimierung des Gütefaktors  $R_{MP}$  quantifiziert.<sup>[22]</sup> Ein Konturdiagramm der resultierenden  $R$ -Faktoren und die Molekülstruktur der besten Übereinstimmung sind in Abbildung 3c bzw. b dargestellt. Der beste  $R$ -Faktor von 0.078 ergibt sich für den Torsionswinkel  $\alpha$  des Kohlenstoffgerüsts von  $(21 \pm 4)^\circ$  und den Azimutwinkel  $\gamma$  der C2-C3-Bindung relativ zur [001]-Substrarichtung von  $(24 \pm 4)^\circ$ . Die Abhängigkeit des  $R$ -Faktors vom Rotationswinkel  $\beta$  der Carboxylatgruppe erwies sich als zu schwach, um  $\beta$  zu bestimmen. Da die Sauerstoffatome O1, O2, O5 und O6 an die Cu-Oberfläche binden und somit unterhalb der Emitterkohlenstoffatome liegen, tragen sie nicht zum beobachteten Vorwärtsstreubild bei.<sup>[23]</sup> Vorangegangene IR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass sich alle vier Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen in gleichem Abstand zur Cu-Oberfläche

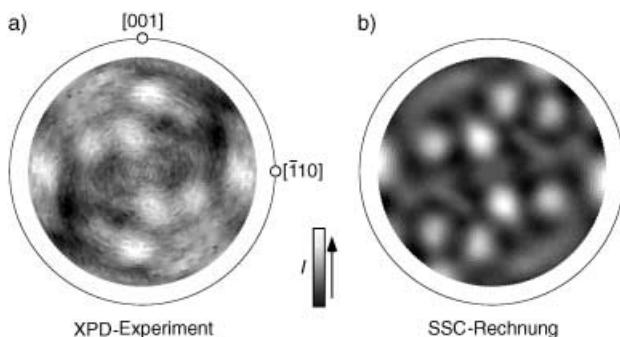


**Abbildung 3.** Aufklärung der detaillierten Struktur für das (*R,R*)-Enantiomer durch SSC-Rechnungen. a) Schematische Darstellung der Ausgangsgeometrie. Die Torsionswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  sowie die azimutale Orientierung  $\gamma$  der C2-C3-Bindung wurden systematisch variiert. Wasserstoffatome (gepunktete Kreise) tragen nicht zur Anisotropie bei und wurden bei der Rechnung nicht berücksichtigt. b) Molekülgeometrie mit der besten Übereinstimmung zwischen Experiment und SSC-Rechnung. c) Konturdiagramm der Abhängigkeit des  $R$ -Faktors vom Torsionswinkel  $\alpha$  und von der azimutalen Orientierung  $\gamma$ . Benachbarte Höhenlinien entsprechen einer Differenz des  $R$ -Faktors von 0.005. Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ( $R=0.078$ ) ergibt sich für  $\alpha=(21 \pm 4)^\circ$  und  $\gamma=(24 \pm 4)^\circ$ .

befinden.<sup>[14]</sup> Daraus errechnet sich für die in Abbildung 3b gezeigte Struktur  $\beta$  zu  $47.5^\circ$ .

Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung ist identisch mit dem aus rein geometrischen Überlegungen gewonnenen Strukturmodell (Abbildung 2c). Darüber hinaus verdeutlicht der visuelle Vergleich zwischen dem experimentell ermittelten Beugungsbild für (*R,R*)-Tartrat und dem berechneten Beugungsbild mit minimalem  $R$ -Faktor die hervorragende Übereinstimmung (Abbildung 4). Das berechnete Bild enthält nicht nur die intensiven Vorwärtsstreuemaxima, sondern auch die meisten der schwächeren Charakteristika der Intensitätsverteilung. Die verbleibenden Abweichungen sind auf die bekannten Einschränkungen des SSC-Ansatzes zurückzuführen.<sup>[24]</sup>

Dichtefunktionalrechnungen für Tartrat/Cu(110) ergaben eine Konformation ähnlich der hier bestimmten, allerdings mit deutlich kleineren Verzerrungswinkeln.<sup>[25]</sup> Beim Tartratmodell, das aus den bereits erwähnten IR-spektroskopischen



**Abbildung 4.** Der Vergleich zwischen dem experimentellen XPD-Bild für (*R,R*)-Tartrat (a) und dem berechneten Bild für die in Abbildung 3b gezeigte Konformation (b) verdeutlicht die sehr gute Übereinstimmung.

Untersuchungen resultiert, befinden sich alle vier Kohlenstoffatome in einer Ebene, senkrecht zur Cu-Oberfläche.<sup>[14]</sup> Für Tartrat auf einer Ni(110)-Oberfläche wurde hingegen ein stark verzerrter Adsorbatkomplex vorgeschlagen.<sup>[26]</sup> Interessanterweise bildet auch achirales Succinat enantiomorphe Domänen auf Cu(110).<sup>[27]</sup> Diese adsorptionsinduzierte Chiralität lässt sich nur durch eine dem Tartrat ähnliche Verzerrung des Molekülerüsts erklären. Solche Konformationsänderungen durch Adsorption werden von mehreren Faktoren angetrieben: der Bindung an eine bevorzugte Substratbindungsstelle, intermolekularen Wechselwirkungen und der Stabilität der Bindungen im Adsorbat. Untersuchungen zur Änderung der Molekülstruktur bei der Adsorption, wie die hier beschriebenen, geben detaillierte Einblicke in die Mechanismen molekularer Adsorption und dienen der Überprüfung von Ergebnissen aus Dichtefunktionalrechnungen. Die XPD-Methode hat hierbei zwei Nachteile: die Notwendigkeit eines einkristallinen Substrats mit einheitlich orientierten Molekülen und das für die Detektion von Photoelektronen unerlässliche Ultrahochvakuum.

Wir haben belegt, dass sich winkelgerasterte XPD-Untersuchungen gut eignen, um auf direktem Weg die absolute Konfiguration chiraler adsorbiert Moleküle zu ermitteln. Die C-1s-XPD-Bilder von Weinsäure auf Cu(110) enthalten ausgeprägte, auf intramolekularer Vorwärtsstreuung basierende Intensitätsmaxima und liefern ohne komplexe Berechnungen direkte Informationen über die Konformation. Durch Wechselwirkungen mit der Metallooberfläche induzierte Verzerrungen im Molekül wurden anhand von SSC-Rechnungen mit hoher Genauigkeit bestimmt. Mit zunehmender Brillanz und Stabilität neuer Synchrotron-Strahlungsquellen wird es möglich, chemisch noch empfindlichere XPD-Untersuchungen durchzuführen. Dies gelingt durch die Auswahl von Emissionslinien einzelner Elemente, die sich nur in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden. Dadurch lässt sich die lokale Struktur ausgewählter Stellen in adsorbierten Molekülen ermitteln.

## Experimentelles

(2*R,3R*)- und (2*S,3S*)-Weinsäure (Aldrich; 99%) wurden bei 120 °C aus einer Knudsen-Zelle im Ultrahochvakuum auf eine auf 405 K

geheizte Cu(110)-Oberfläche aufgedampft. Die Bildung der geordneten Tartratstruktur wurde mit niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) beobachtet. Die XPD-Experimente wurden mit linear polarisierter Synchrotronstrahlung mit einer Photonenenergie von 920 eV durchgeführt. Die C-1s-XPD-Bilder mit einer kinetischen Energie der Elektronen von 633 eV wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Eingegangen am 12. November 2003 [Z53311]

**Stichwörter:** Absolute Konfiguration · Adsorption · Chiralität · Oberflächenchemie · Röntgenbeugung

- [1] a) L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442; b) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* **1874**, 9, 445; c) J. A. le Bel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 2, 337.
- [2] a) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, 24, 2683; b) M. A. Rosanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1906**, 28, 114.
- [3] P. M. Bijvoet, A. F. Peerdman, A. J. van Bommel, *Nature* **1951**, 168, 271.
- [4] a) M. Carnell, S. D. Peyerimhoff, A. Breest, K. H. Gödderz, P. Ochmann, J. Hormes, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 477; b) F. J. Devlin, P. J. Stevens, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6327; c) J. Costante, L. Hecht, P. L. Polavarapu, A. Collet, L. D. Barron, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 885.
- [5] a) J.-L. Wang, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 696; b) L. Addadi, Z. Berkovics-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* **1986**, 16, 1.
- [6] D. M. Walba, H. A. Razavi, N. A. Clark, D. S. Parmar, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8686.
- [7] a) L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **2001**, 411, 753; b) N. Bouropoulos, L. Addadi, S. Weiner, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1881.
- [8] a) *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Jannes, V. Dubois), Plenum, New York, **1995**; b) H. U. Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 843; c) A. Baiker, H. U. Blaser in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), VCH, Weinheim, **1997**, S. 2422.
- [9] a) Y. Izumi, *Adv. Catal.* **1983**, 32, 215; b) G. Webb, P. B. Wells, *Catal. Today* **1992**, 12, 319.
- [10] R. Raval, *Nature* **2003**, 425, 463.
- [11] a) G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **1998**, 392, 909; b) H. Fang, L. C. Giancarlo, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7311.
- [12] W. Hofer, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, 71, 147.
- [13] C. S. Fadley in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*, Vol. 1 (Hrsg.: R. Z. Bachrach), Plenum, New York, **1990**, S. 421.
- [14] M. Ortega Lorenzo, S. Haq, T. Bertrams, P. Murray, R. Raval, C. J. Baddeley, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 10661.
- [15] M. Ortega Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, R. Raval, *Nature* **2000**, 404, 376.
- [16] Übersichtsartikel: a) J. Osterwalder, P. Aeby, R. Fasel, D. Naumovic, P. Schwaller, T. Kreutz, L. Schlapbach, T. Abukawa, S. Kono, *Surf. Sci.* **1995**, 331–333, 1002; b) C. S. Fadley, *Prog. Surf. Sci.* **1997**, 54, 341; c) C. Westphal, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 50, 1.
- [17] R. Fasel, A. Cossy, K.-H. Ernst, F. Baumberger, T. Greber, J. Osterwalder, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1020.
- [18] a) R. Fasel, P. Aeby, R. G. Agostino, D. Naumovic, J. Osterwalder, A. Santaniello, L. Schlapbach, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4733; b) R. Fasel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] J. Wider, M. Muntwiler, C. Quitmann, T. Greber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Wegen des geringen Beugungsvermögens der Wasserstoffatome können ihre Positionen nicht durch XPD-Messungen bestimmt

werden. Sie wurden jedoch für eine bessere Übersicht in den Abbildungen 2c und d eingezeichnet.

- [21] a) V. S. Yadava, V. M. Padmanabhan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 493; b) G. K. Ambady, G. Kartha, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1540; c) H. Hinazumi, T. Mitsui, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 3299.
- [22] R. Fasel, P. Aebi, J. Osterwalder, L. Schlapbach, R. G. Agostino, G. Chiarello, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 14516.
- [23] Durch eine auch Mehrfachstreuprozesse berücksichtigende Analyse der C-1s-XPD-Daten wäre es möglich, die Positionen

der Carboxylatsauerstoffatome zu bestimmen. Der damit verbundene Aufwand würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

- [24] R. D. Muino, D. Rolles, F. J. Garcia de Abajo, C. S. Fadley, M. A. Van Hove, *Surf. Rev. Lett.* **2002**, *9*, 1213.
- [25] L. A. M. M. Barbosa, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6639.
- [26] V. Humblot, S. Haq, C. Muryn, W. A. Hofer, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 503.
- [27] S. M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *50*, 201.