

Koordination an Oberflächen

Die Quadratur der Grenzfläche: „Oberflächen-gestützte“ Koordinationschemie

Mario Ruben*

Stichwörter:

Gitterkomplexe · Koordinationschemie · Raster-sondenverfahren · Selbstorganisation

Zunehmend wird auf die Möglichkeit hingewiesen, mehrkernige Metallkomplexe in neuartigen Funktionseinheiten für alternative Konzepte zur Informationsverarbeitung, eventuell basierend auf Molekülen, zu verwenden.^[1] Unter den in Frage kommenden molekularen Kandidaten wecken momentan zweidimensionale (2D) Gitterkomplexe mit schaltbaren Metall-Ionen an den Kreuzungspunkten besonderes Interesse.^[2,3]

Der Aufbau dieser Gitterkomplexe und ihre Untersuchung und Ansteuerung im Nanometerbereich erfolgen bisher in einem wissenschaftlichen Dreier-Schritt: Zunächst werden die organischen Liganden synthetisiert; danach folgt die Selbstorganisation zu den supramolekularen Einheiten durch die Koordination geeigneter Metall-Ionen (meist in Lösung); und schließlich werden die Übermoleküle auf oder an der Oberfläche gesteuert abgeschieden oder angebunden (Abbildung 1, linker Weg). Dort können dann die Gitterkomplexe mit den neuesten AFM- und STM-Techniken, teilweise als Einzelmoleküle, mit Nanometerpräzision adressiert werden.^[4] Allerdings wird diese Sequenz aus Synthese, Selbstorganisation und Abscheidung nicht ausschließlich von wissenschaftlicher Notwendigkeit diktiert, sondern ist zumindest teilweise die historische Komponente einer interdisziplinären Zusammenarbeit von che-

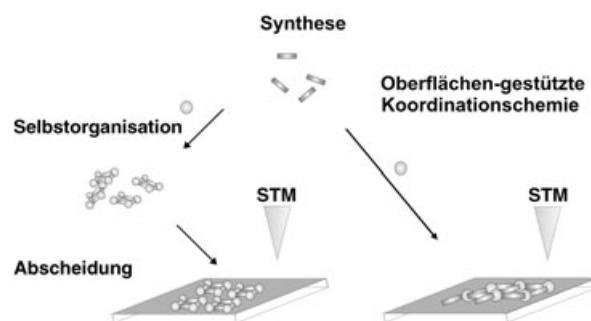


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Sequenz aus Synthese, Selbstorganisation und Abscheidung (links) und der Oberflächen-gestützten Koordinationschemie (rechts) zum Aufbau molekularer Strukturen auf Oberflächen.

misch und physikalisch orientierten Forschungsgruppen.

Ein neuartiger und zugleich wesentlich kürzerer Weg zu Oberflächen-organisierten Gitterkomplexen wurde kürzlich vorgestellt (Abbildung 1, rechter Weg). Er stützt sich im Wesentlichen auf Ordnungsprozesse, die bei der Komplexierung von relativ einfachen organischen Liganden im direkten Kontakt zu einer metallischen Substratoberfläche mit Metall-Ionen auftreten.^[5,7] Mit dieser Herangehensweise konnten die Arbeitsgruppen um K. Kern, J. V. Barth und N. Lin am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und an der École Polytechnique Fédérale in Lausanne eine Vielzahl hochgeordneter Koordinationspolymere unterschiedlicher Struktur durch Variation der Abscheidungsparameter für organische Bis(säurederivate) wie Terephthalsäure und Eisen(0)-Atome auf Kupfer(100)-Oberflächen im Ultrahochvakuum erzeugen.^[5]

Der organische Ligand wurde dabei molekülstrahlepitaktisch auf der Cu(100)-Oberfläche abgeschieden. An-

schließend wurden die Metall-Ionen durch Elektronenstrahlverdampfen auf die mehr oder minder vollständig ausgebildete organische Monoschicht aufgebracht. Nach einer kurzen Temperperiode von 5 min bei $T = 450\text{ K}$ können molekulare Strukturen von hohem Ordnungsgrad und in Domänengrößen bis 50 nm mit STM-Techniken sichtbar gemacht werden (Abbildung 2).

Die gezeigten rechtwinkligen molekularen Architekturen wurden auf Kupfer(100)-Oberflächen und bei einem Fe-Ligand-Verhältnis von ungefähr 0.5:1 erhalten. Sie bestehen aus Fe_2 -Knoten, die durch orthogonal angeordnete organische Liganden zu einem unendlichen Netzwerk verbunden sind. Dabei verdienen die Fe_2 -Dimere aufgrund ihrer Koordinationschemie besonderes Interesse: Die beiden Fe-Zentren werden durch zwei Sätze unterschiedlich koordinierender Carbonsäuregruppen eng zusammengehalten, wobei zwei in einem einzähnigen μ^2 -Brückenmodus und zwei in einem zweizähnigen Chelatmodus vorzuliegen scheinen (Abbildung 2b und Abbildung 3, MOCN-II).

[*] Dr. M. Ruben

Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640
76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 724-782-6434
E-mail: mario.ruben@int.fzk.de

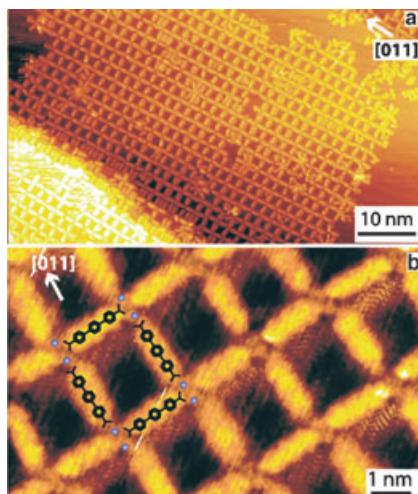


Abbildung 2. a) STM-Abbildung der 2D-Topographie eines ausgedehnten Fe-Ligand-Netzwerks; b) eine hochauflöste Abbildung desselben Netzwerks mit eingeschriebenen Positionen der organischen Liganden (die Fe-Atome der Fe_2 -Dimere an den Kreuzungspunkten sind als blaue Kugeln dargestellt).^[5]

Insgesamt kann die Koordinationsgeometrie an jedem Fe-Zentrum im Dimer als quadratisch-planar beschrieben werden. Da jedoch die Auflösung der gegenwärtig vorliegenden STM-Daten eine klare Unterscheidung zwischen ein- und zweizähniger Koordination nicht immer zulässt, ist eine exakte Bestimmung der Koordinationsgeometrie nicht in allen untersuchten Fällen gewährleistet.

Die aus den STM-Daten abgeschätzten Fe-O-Abstände sind in Einklang mit den aus Festkörperuntersuchungen bekannten ($d(\text{Fe}-\text{O}) = 1.9\text{--}2.3 \text{ \AA}$)^[6], und der Metall-Metall-Abstand in den Dimeren beträgt ungefähr $d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 5 \text{ \AA}$. Jedoch weist das gelegentliche Auftreten größerer Fe-O-Abstände auf die besondere Nähe der organischen Liganden wie auch der Metall-Ionen zur darunter liegenden Cu(100)-Oberfläche hin, welche hier offenbar als Templat fungiert. Auf diese Weise beeinflusst das Kristallgitter mit seinem Leitungsband sowohl strukturell als auch elektronisch die endgültige Position der Metallzentren relativ zu ihren Liganden.

Kantennahe Röntgenfeinstrukturuntersuchungen (NEXAFS) ergaben, dass sich die Phenylringe der organischen Liganden in geringem Abstand und zudem annähernd parallel zur Cu(100)-Ebene befinden.^[5] Dieser Metall-

Ligand-Kontakt erinnert sehr stark an die Donor-Acceptor-Wechselwirkung von neutralen Arenen mit elektronenreichen Metallzentren, ein klassisches Koordinationsmotiv in der Koordinationschemie.^[8]

Da eine noch weiter gehende Interaktion mit der Oberfläche, jedenfalls zum jetzigen Zeitpunkt, nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, muss eine Diskussion der elektronischen Eigenschaften (z.B. der Oxidations- und Spinzustände) der molekularen Komponenten des Koordinationsnetzwerks eine elektronische Kopplung der Zentralatome zum Substrat oder ein Ausbalancieren von statischen Ladungen durch inverse Spiegelladungen in den oberen Schichten der Metalloberfläche mit in Betracht ziehen. Erst mit weiteren experimentellen Daten dürfte es gelingen, die elektronische Situation weiter aufzuklären und alternative Interpretationen wie die von den Autoren aufgeführte Bildung neutraler Vorläuferkomplexe aus den Liganden und der Cu(100)-Oberfläche^[9] abschließend zu bewerten.

Angesichts der auffälligen M_2L_4 -Stöchiometrie der Fe_2 -Dimere scheint es berechtigt anzunehmen, dass das Prinzip der Elektroneutralität für Koordinationsverbindungen auch in der Nähe von Oberflächen gilt. Diese Annahme würde im Falle der Fe_2 -Dimere zur Definition von zwei Fe^{II} -Ionen umgeben von vier deprotonierten einfach negativ geladenen Carbonsäuregruppen führen. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung solcher elektroneutraler (4+/4-)Einheiten wird dabei stark vom Ablauf der reduktiven Deprotonierungsreaktion abhängen, während der vier Protonen zu zwei Wasserstoffmolekülen reduziert und zugleich die beiden Eisen-(0)-Zentren zu Eisen(II)-Zentren oxidiert werden. Der gebildete gasförmige Wasserstoff könnte leicht in die UHV-Umgebung diffundieren und so die Redoxreaktion zur Vollständigkeit treiben. Die lokale Elektroneutralität der Fe_2 -Dimere könnte zudem die hohe thermische Stabilität der molekularen 2D-Architekturen (bis 500 K) erklären, die allerdings sehr empfindlich auf Umweltgase reagieren. Offensichtlich kann den Ergebnissen der Untersuchungen zur elektronischen Natur der Zentralatome und Liganden mit großem Interesse entgegengesehen werden.^[5]

Wie die Variation der Sublimierungsparameter (z.B. des Ligand-Metall-Verhältnisses oder der Temperatur) die Bildung der verschiedenenartigen molekularen Strukturen beeinflusst, wurde von denselben Autoren in zwei weiteren Publikationen untersucht.^[7] So wurde gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Fe^0 -Konzentration dieselbe organische Ligand Terephthalsäure zu sehr verschiedenen Netzwerkstrukturen auf der Cu(100)-Oberfläche führt: von isolierten einkernigen „Kleeblattstrukturen“ bei niedriger Fe-Konzentration über unendliche „leiterförmige“ 2D-Koordinationspolymere bis zu den schon erwähnten gitterförmigen 2D-Koordinationspolymeren (Abbildung 3).^[7a]

Bei niedrigen Fe-Konzentrationen wird die Konnektivität des molekularen Netzwerks teilweise durch zusätzliche Wasserstoffbrücken zwischen den aromatischen Wasserstoffatomen und den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome der Carboxygruppen gewährleistet. Mit Zunahme der Fe-Konzentration dominiert allmählich die Bildung der auf Fe_2 -Dimeren beruhenden 2D-Gitterstrukturen. Generell zeigte sich, dass die Menge des einzusetzenden Eisens immer leicht über dem theoretischen Wert des sich bildenden Strukturmotivs liegen muss. Dies gilt bei höheren Temperaturen sogar noch verstärkt und wird letztlich mit dem Verlust von Eisenatomen/ionen durch zusätzliche Oberflächenprozesse wie Kantendekoration, Inselbildung und Fe-Cu-Legierungsbildung erklärt.

Die Aufklärung der essenziellen Koordinationscharakteristika (wie Koordinationszahl, Redox- und Spinzustand, Metall-Metall-Wechselwirkungen und Spiegelladungen) der sich in engem Kontakt mit der metallischen Oberfläche befindenden Zentralatome mag einen neuen Zweig „Oberflächen-gestützter“ Koordinationschemie hervorbringen (vielleicht in Erweiterung der mehr Festkörper- und Lösungs-gestützten „Werner“-Koordinationschemie^[10]). Zusammen mit anderen STM-gestützten Einzmolekülmanipulationen (z.B. C-C-Bindungsbildung^[11] oder Erzeugung von 2D-Chiralität^[12]) und neueren Entwicklungen hin zu einem Nanomagnetismus (z.B. spinpolarisiertes STM^[13]) könnte eine Oberflächen-ge-

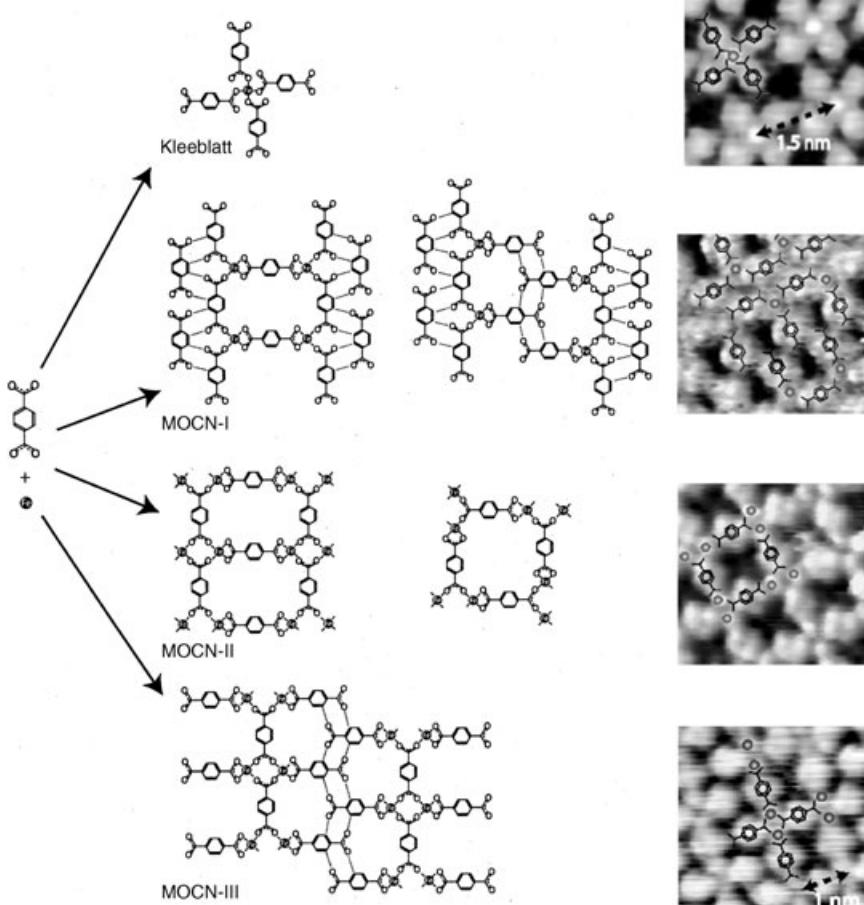


Abbildung 3. Die Netzwerksmotive (Kleeblatt, MOCN-I bis MOCN-III) auf Cu(100), die durch unterschiedliche Fe-Ligand-Verhältnisse und durch gezielte Variation der Temper-Temperaturen erhalten werden können, und ihre STM-Abbildungen.^[7a]

stützte Koordinationschemie Teil der Werkzeuge sein, die benötigt werden, um funktionelle Grenzflächen und funktionale Oberflächen in hoher Präzision aufzubauen und letztlich auch gezielt zu manipulieren.

Für die relativ gut definierten Nanoporen in diesen Netzwerken wurde bereits nachgewiesen, dass sie mit geeigneten Substraten (z. B. C₆₀) beladen werden können,^[5] was von Bedeutung für das Design vieler Oberflächen-dominierter chemischer Prozesse wie der heterogenen Katalyse, der selektiven Gasadsorption oder der gezielten Herstellung von optischen Metamaterialien sein könnte.^[14–16] Auch erinnert das Auftreten von Metalldimeren stark an die chemische Umgebung, die man in den katalytisch aktiven Zentren vieler Enzyme vorfindet.^[17]

Ein durch die Prinzipien der Oberflächen-gestützten Koordinationschemie ge-

leitetes Design aktiver Grenzflächen könnte in sich die Eröffnung neuer wissenschaftlicher Perspektiven und die Ästhetik der Echtzeitdarstellung molekular organisierter Grenzflächen vereinen.

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kapitel 9, S. 200; b) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400–2403; J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763–4768.
- [2] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662, zit. Lit.; L. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Magnetism: Molecules to Materials IV* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] C. S. Lent, B. Isaksen, M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1056–1063; M. Lieberman, S. Chellamma, B. Varughese, Y. Wang, C. S. Lent, G. H. Bern-
- stein, G. Snider, F. C. Peiris, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2002**, 960, 225–239; A. O. Orlov, I. Amlani, G. H. Bernstein, C. S. Lent, G. L. Snider, *Science* **1997**, 277, 928–930.
- [4] 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; L. Weeks, L. K. Thompson, J. G. Shapter, K. J. Pope, Z. Xu, *J. Microsc.* **2003**, 212, 102–106.
- [5] S. Stepanow, M. A. Lingenfelder, A. Dimitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 229–233.
- [6] Suche in der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); Minimum: C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyermann, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5306–5317; Maximum: D. Coucouvanis, R. A. Reynolds III, W. R. Dunham, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7570–7578.
- [7] a) M. A. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dimitriev, S. Stepanow, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1913–1919; b) A. Dimitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2774–2777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2670–2673.
- [8] C. Eschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [9] N. Lin, A. Dimitriev, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4973–4977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4779–4783; P. Messina, A. Dimitriev, N. Lin, H. Spillmann, M. Abel, J. V. Barth, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14000–14001.
- [10] G. B. Kaufman, *Inorganic Coordination Compounds*, Heyden, London, **1981**.
- [11] S. W. Hla, L. Barthels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777–2780; W. Ho, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11033–11061.
- [12] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 823–834; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821–823.
- [13] M. Bode, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, 66, 523–582; R. Wiesendanger, M. Bode, A. Kubetzka, O. Pietzsch, M. Morgenstern, A. Wachowiak, J. Wiebe, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 275, 2115–2120.
- [14] J. A. van Bokhoven, A. M. J. van der Eerden, D. C. Koningsberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7435–7442.
- [15] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2003**, 300, 1127–1129.
- [16] V. G. Veslago, *Sov. Phys. Uspekhi* **1968**, 509–515; D. R. Smith, J. B. Pendry, M. C. K. Wiltshire, *Science* **2004**, 305, 788–792.

[17] N. Strater, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.*

Engl. **1996**, *35*, 2024–2055; P. A. Karplus, M. A. Pearson, R. P. Hausinger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330–337; D.

Lee, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2704–2719.

Quality counts...

The best of chemistry every week



Wiley-VCH

P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany
Phone +49 (0) 6201 – 606-400
Fax +49 (0) 6201 – 606-184
e-mail: angewandte@wiley-vch.de

www.angewandte.org

12180404_gu

Angewandte Chemie International Edition is a journal of the GDCh,
the German Chemical Society



WILEY-VCH