

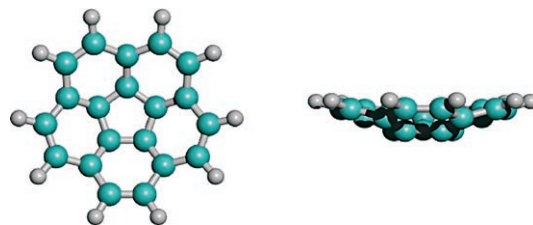
# Korbförmige Kohlenwasserstoffe auf Metalloberflächen: Symmetrie-unverträglichkeit und Enantiomorphie von Corannulenen auf Cu(110)\*\*

Manfred Parschau, Roman Fasel,\* Karl-Heinz Ernst,\* Oliver Gröning, Louis Brandenberger, Richard Schillinger, Thomas Greber, Ari P. Seitsonen, Yao-Ting Wu und Jay S. Siegel

Professor Karl-Heinz Rieder zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Funktionalisierung von Oberflächen mit aromatischen Molekülen ist ein erfolversprechender Weg zu neuen Materialien für die Photovoltaik und molekulare Elektronik (z.B. OLEDs und OFETs).<sup>[1]</sup> Die Struktur in der ersten Schicht an der Grenzfläche hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften.<sup>[2]</sup> Regelmäßige zweidimensionale (2D) supramolekulare Grenzflächen können nur bestimmte Translationssymmetrien annehmen, womit bestimmte Punktgruppensymmetrien von Molekülen nicht auf das 2D-Translationsgitter übertragen werden können. Das Studium der Selbstorganisation unter spezieller Berücksichtigung des Wechselspiels zwischen Molekül- und Gittersymmetrie könnte daher wertvolle Einsichten in Prozesse wie molekulare Erkennung und Chiralitäts-erkennung liefern.<sup>[3]</sup> Es gibt zwar bekanntlich keine fünfzählige symmetrischen Kristallgitter,<sup>[4]</sup> doch haben Fullerene wie C<sub>60</sub> und Fragmente dieses Moleküls fünfzählige Symmetrieelemente. Während C<sub>60</sub> zudem noch zwei- und dreizählige Rotationssymmetrieachsen aufweist, bieten C<sub>5v</sub>-symmetrische Fullerenfragmente eine gute Gelegenheit, die Auswirkungen der Symmetriefehlanspassung bei der Adsorption auf Einkristalloberflächen zu untersuchen.

Die metallorganische Chemie der gekrümmten aromatischen Kohlenwasserstoffe<sup>[5]</sup> lässt erwarten, dass stabile Monoschichten auf Metalloberflächen gebildet werden. Während C<sub>60</sub>-Metall-Komplexe in der Regel zu einer Bindung zwischen zwei C<sub>6</sub>-Ringen  $\eta^2$ -koordiniert sind,<sup>[6]</sup> kennt man von Fullerenfragmenten auch  $\eta^1$ -,  $\eta^2$ - und  $\eta^6$ -gebundene Komplexe.<sup>[5]</sup> Wir berichten hier über die Konsequenzen der Symmetriefehlanspassung bei der Selbstorganisation des C<sub>5v</sub>-symmetrischen korbförmigen Corannulens (**1**, Abbildung 1)



**Abbildung 1.** Strukturmodell von Corannulen (**1**; Auf- und Seitenansicht).

auf einer C<sub>2v</sub>-symmetrischen Cu(110)-Oberfläche. Neben der zweizähligen Symmetrie bietet diese Oberfläche kleinen aromatischen Molekülen auch eine hinreichende Mobilität, um bei Raumtemperatur oder darunter eine weitreichende 2D-Ordnung zu etablieren. Die elektronischen und geometrischen Strukturen – einschließlich der lokalen Anordnung des Adsorbatkomplexes – wurden im Ultrahochvakuum mit Rastertunnelmikroskopie (STM), Elektronenbeugung (LEED), winkelgerasterter Photoelektronenbeugung (XPD), Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) und Dichtefunktionalrechnungen (DFT) studiert.

STM (Abbildung 2a) und LEED (siehe die Hintergrundinformationen) zeigen quasi-hexagonale Überstrukturen, die aus Spiegeldomänen aufgebaut sind. Diese sind relativ zur [001]-Richtung des Metallgitters entweder im oder gegen den Uhrzeigersinn verkippt. Somit werden bei der Adsorption durch spontane Symmetriebrechung enantiomorphe Gitter gebildet. Auch wenn die Tendenz zu dicht gepackten Gittern sowohl bei 2D- als auch bei 3D-Kristallen zu beobachten ist, nehmen achirale Moleküle weit häufiger eine chirale Anordnung in 2D-Gittern ein, da Oberflächen keine Inversionssymmetrie zulassen. Die Transformationsmatrizen zwischen Adsorbat- und Substratgitter lauten (3 2, –4 1) für die  $\lambda$ -Domäne und (4 1, –3 2) für die  $\rho$ -Domäne.<sup>[7]</sup>

[\*] Dr. M. Parschau, Dr. R. Fasel, Dr. K.-H. Ernst, Dr. O. Gröning  
Empa, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt  
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf (Schweiz)  
Fax: (+41) 44-823-3034  
E-Mail: roman.fasel@empa.ch  
karl-heinz.ernst@empa.ch  
Homepage: <http://www.empa.ch/mss>

L. Brandenberger, Dr. R. Schillinger, Dr. T. Greber  
Physik-Institut, Universität Zürich (Schweiz)

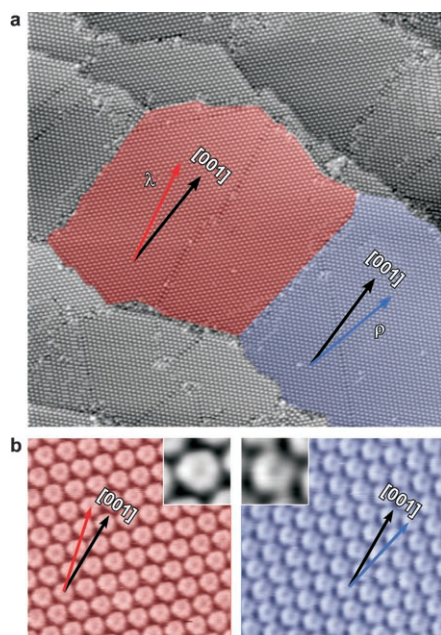
Dr. A. P. Seitsonen  
IMPMC-CNRS und Université Pierre et Marie Curie  
Paris (Frankreich)

Prof. Dr. Y.-T. Wu,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. J. S. Siegel  
Organisch-chemisches Institut, Universität Zürich (Schweiz)

[†] Aktuelle Adresse:  
Department of Chemistry, National Cheng-Kung University  
Tainan (Taiwan)

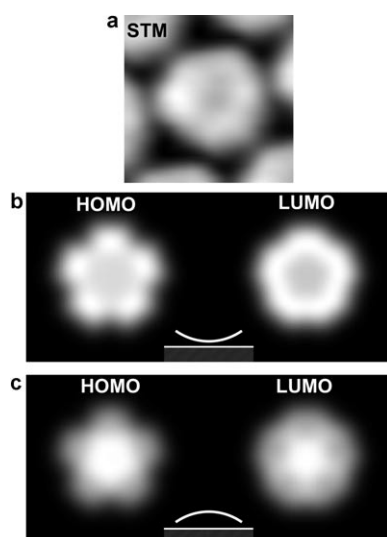
[\*\*] Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Unterstützung. Die XPD-Experimente wurden an der Swiss Light Source (SLS) am Paul-Scherrer-Institut, Villigen (Schweiz), durchgeführt.

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



**Abbildung 2.** a) STM-Aufnahmen von **1** zeigen enantiomorphe  $\lambda$ - (rot) und  $\rho$ -Domänen (blau); RT,  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $U = -1.6 \text{ V}$ ;  $I = 37 \text{ pA}$ . b) Bei entsprechender Vergrößerung werden die Moleküle als Fünfecke abgebildet; 50 K,  $9.6 \times 9.6 \text{ nm}^2$ ;  $U = -0.35 \text{ V}$ ;  $I = 66 \text{ pA}$ . Einschübe:  $1.45 \times 1.45 \text{ nm}^2$ ;  $U = -0.51 \text{ V}$ ;  $I = 56 \text{ pA}$ .

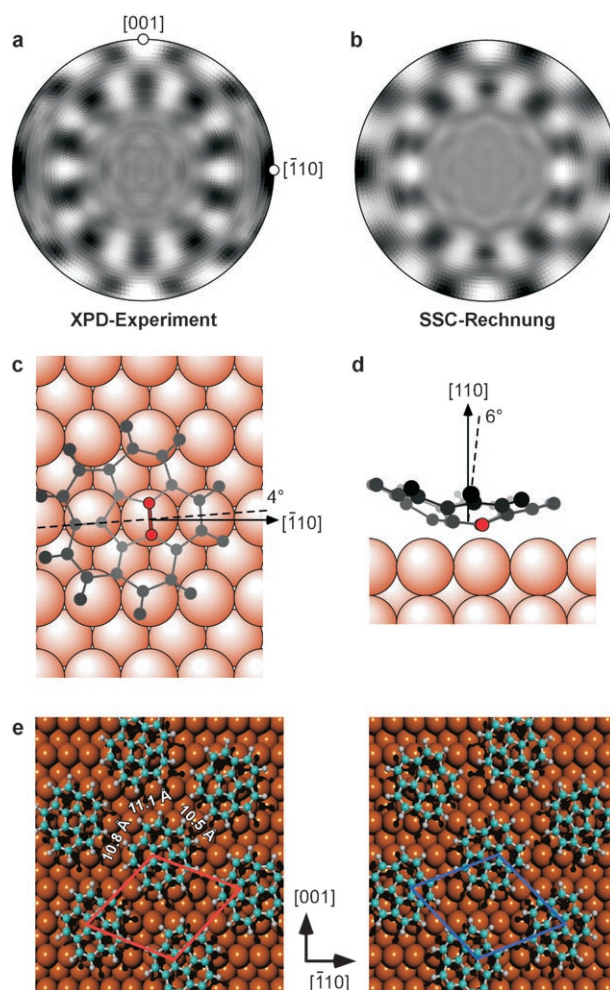
**1** wird bei höherer STM-Auflösung als Fünfeck abgebildet (Abbildung 2b). Um herauszufinden, wie das Molekül auf der Oberfläche orientiert ist, haben wir die je nach Orientierung erwarteten STM-Bilder durch semiempirische Hückel-Rechnungen simuliert.<sup>[8]</sup> Dabei wurde die Oberfläche ignoriert, da dieses Verfahren für nichtplanare Moleküle



**Abbildung 3.** Vergleich des hoch aufgelösten STM-Bildes ( $1.45 \times 1.45 \text{ nm}^2$ ;  $U = -0.51 \text{ V}$ ;  $I = 56 \text{ pA}$ ) eines Moleküls mit simulierten STM-Bildern, die auf erweiterter Hückel-Rechnung beruhen (siehe die Hintergrundinformationen). Experiment (a) und Simulation stimmen eher für eine Molekülanordnung überein, in der die Korböffnung nach oben zeigt (b). Ist die Öffnung zur Oberfläche hin gewandt (c), so ergibt sich eine deutliche Abweichung vom Experiment.

verlässliche Resultate liefert.<sup>[3c,9]</sup> Der Vergleich zwischen Experiment und Theorie ist in Abbildung 3 gezeigt. Eine gute Übereinstimmung wird für den Fall gefunden, dass die Öffnung des molekularen Korbs nach oben zeigt. Zeigt die Öffnung zur Oberfläche, so bleibt das charakteristische Intensitätsminimum im Zentrum aus.

Bei genauer Betrachtung der hoch aufgelösten STM-Bilder (Abbildung 2b und 3) erscheinen die Ecken des Fünfecks ungleichmäßig in der Intensität. Dies deutet auf eine Verkipfung des Moleküls hin, die sich aber mit STM nicht eindeutig ermitteln lässt. Ein solches Detail wird durch XPD bestens enthüllt.<sup>[10]</sup> In Abbildung 4 werden das Experiment und die beste Übereinstimmung der Einfachstreurechnung (SSC, single scattering cluster) miteinander verglichen.<sup>[11]</sup> Die Struktur des freien Moleküls wurde dabei durch AM1-Rechnungen bestimmt. Dieses Verfahren reproduziert



**Abbildung 4.** Adsorbatstruktur von **1** auf Cu(110). a) Experimentelles C1s-XPD-Beugungsmuster. b) Berechnetes XPD-Beugungsmuster mit bester Übereinstimmung. c,d) In der am besten mit dem XPD-Experiment übereinstimmenden Molekülorientierung ist die  $C_5$ -Symmetrieachse um  $6^\circ$  verkippt. Dadurch kommt eine C-C-Bindung zwischen Sechsen- und Fünfring (rot markiert) der Oberfläche am nächsten (Auf- und Seitenansicht mit willkürlich gewähltem Adsorptionsplatz). e) Strukturmodelle für die beiden enantiomorphen  $\lambda$ - und  $\rho$ -Domänen. Eine dichtere Packung wäre nur mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen denkbar.

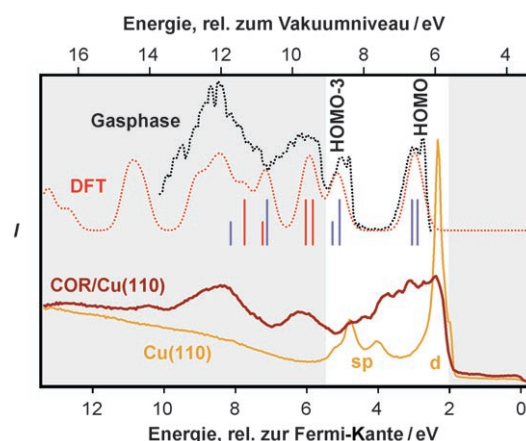
sehr gut die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse.<sup>[12]</sup> Die resultierende Struktur eines einzelnen Adsorbatkomplexes ist in Abbildung 4c und d illustriert. Die Struktur des freien Moleküls musste bei den SSC-Rechnungen beibehalten werden, da ansonsten keine gute Übereinstimmung erzielt wurde. Die Adsorbatstruktur für die beste Übereinstimmung enthält eine Verkipfung der  $C_{5v}$ -Symmetrieachse des Moleküls zur Oberflächennormalen um  $6^\circ$  entlang der  $[110]$ -Richtung. Diese Verkipfung bewirkt zum einen, dass – die Substratsymmetrie ignorierend – keine  $C_{5v}$ -Symmetrie im Adsorbatkomplex vorliegt, und zum anderen, dass eine zentrale C-C-Bindung zwischen dem Fünfring und einem Sechsring der Cu-Oberfläche am nächsten ist. Diese Anordnung begünstigt somit eine  $\eta^2$ -Bindung oder zwei  $\eta^1$ -Bindungen zur Oberfläche.<sup>[13]</sup> Weder XPD noch STM lassen in diesem Fall eine Bestimmung des exakten Adsorptionsplatzes zu. DFT oder Kraftfeldrechnungen (Amber) waren hier ebenso wenig erfolgreich. Entweder wurde ein fast planares Molekül (DFT) oder eine stark verkippte Konfiguration erhalten, doch beide Resultate müssen aufgrund der XPD-Ergebnisse ausgeschlossen werden. Für  $C_{60}$  und  $C_{70}$  auf Cu(110) wurden die gleichen Orientierungen gefunden (d.h., auch mit einer Bindung zwischen einem Fünf- und einem Sechsring am nächsten zur Oberfläche).<sup>[14]</sup>

Strukturmodelle für die beiden enantiomorphen Gitter sind in Abbildung 4e gezeigt. Jede Elementarzelle enthält ein Molekül mit Abständen von 10.5, 10.8 und 11.1 Å zu den nächsten Nachbarn. Das Gitter allein gehört zur  $p2$ -Gruppe von den 17 möglichen Flächengruppen, die eine Ebene auskleiden können,<sup>[15]</sup> d.h., es hat eine  $180^\circ$ -Rotationssymmetrieachse. Analog zur Inversionssymmetrie bei 3D-Kristallen begünstigt diese Rotationssymmetrie dichtere Packungen in der Ebene und kommt daher in 2D-Molekülschichten häufig vor.<sup>[16]</sup> Eine Gleitspiegelebene senkrecht zur Oberfläche wäre ebenso möglich,<sup>[17]</sup> doch führt diese selten zu dichtest gepackten Anordnungen.<sup>[16]</sup> Allerdings ist die Fünffach-Symmetrie von **1** nicht kompatibel mit einem zweifach symmetrischen Kristallgitter. Somit liegt lediglich die Translations-symmetrie vor, und dem  $C_{5v}$ -symmetrischen Molekül bleibt nur die  $p1$ -Flächengruppe. Des weiteren wird mit XPD auch eine geringe azimutale Rotation gefunden (Abbildung 4c). Damit wäre der einzelne Adsorbatkomplex – innerhalb des experimentellen Fehlers – bereits chiral. Die Chiralität kommt hier auf der supramolekularen Ebene zum Ausdruck,<sup>[3d]</sup> d.h. durch gegensätzliche Ausrichtung der Moleküle relativ zu den Adsorbatgittervektoren. Für diese organisationsbedingte Chiralität ist ein chirales Adsorbat nicht Bedingung.<sup>[3e]</sup>

Informationen zur chemischen Bindung zwischen **1** und der Cu(110)-Oberfläche sind durch UPS erhältlich. Die Adsorption von **1** senkt die Austrittsarbeit um 1.1 eV, von 4.7 eV für reines Cu(110) auf 3.6 eV für die gesättigte Adsorbatschicht von **1**. Für den Fall, dass die Öffnung des molekularen Korbs von der Oberfläche weg zeigt, errechnet sich anhand der Helmholtz-Formel<sup>[18]</sup> mit dem Dipolmoment von **1** (2.1 Debye) und einer Oberflächenbedeckung von  $9.87 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$  lediglich eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 0.78 eV. Im umgekehrten Fall ist ein entsprechender Anstieg zu erwarten. Somit bestätigt das Vorzeichen der Austrittsar-

beitsänderung die durch STM gefundene Orientierung. Das Ausmaß ist aber deutlich höher und muss durch eine substanzielle Polarisation erklärt werden, wie sie bereits für  $C_{60}$  auf Kupfer beobachtet wurde.<sup>[19]</sup>

Abbildung 5 vergleicht experimentelle Valenzbandspektren der beteiligten Systeme<sup>[20,21]</sup> und ein berechnetes Spektrum (DFT) des freien Moleküls (siehe die Hintergrundinformationen). Energetisch tiefer liegende Mo-



**Abbildung 5.** UPS-Spektren für die Monoschicht von **1** (rot), reines Cu(110) (gelb), **1** in der Gasphase (schwarz gepunktet, aus Lit. [20]) und ein berechnetes Spektrum für das freie Molekül (rot gepunktet). Eine starke Hybridisierung der Cu 3d- und Cu 4sp-Zustände mit HOMO bis HOMO–3 von **1** ist im Bereich von 2 bis 5 eV unterhalb der Fermi-Kante erkennbar.

lekulärzustände sind auch im Spektrum der Adsorbatschicht gut zu identifizieren. Die Zustände HOMO bis HOMO–3 bilden zusammen mit dem Cu-Valenzband (2 bis 5 eV unterhalb der Fermi-Kante) ein breites Band, was auf eine Hybridisierung der Orbitale von **1** mit den Cu 3d- und Cu 4sp-Bändern hinweist. Die daraus resultierende starke Wechselwirkung spiegelt sich auch in der thermischen Stabilität wider. **1** kann nicht intakt desorbiert werden, sondern zersetzt sich oberhalb 500 K zu Wasserstoff und Kohlenstoff. Im Einklang mit der geringen Elektronenaffinität von **1** (0.5 eV)<sup>[22]</sup> zeigen die UPS-Spektren keinen signifikanten Ladungstransfer vom Metall zum Molekül.

Die inkompatiblen Symmetrien von Molekül und Oberfläche führen unweigerlich zur spontanen Bildung von enantiomorphen Strukturen bei der Adsorption. Das adsorbierte korbformige Molekül exponiert dabei seine Öffnung, sodass eine weitere nichtkovalente Funktionalisierung, z.B. mit  $C_{60}$ -Molekülen, möglich ist. Die Anbindung an die Oberfläche erfolgt über eine zentrale Bindung, was eine leichte Verkipfung des Moleküls bewirkt. Allerdings wäre es auch interessant, eine umgekehrte Orientierung herbeizuführen, um den Fünfring für gezielte Funktionalisierungen zu nutzen. Diese Konfiguration wäre zudem ein vielversprechendes Ausgangssystem, um parallel ausgerichtete Kohlenstoffnanoröhrchen durch eine vom Metall katalysierte Kohlenstoffaddition wachsen zu lassen.



## Experimentelles

Die Synthese von **1**<sup>[23]</sup> ist in den Hintergrundinformationen beschrieben. **1** wurde im Ultrahochvakuum aus einer Knudsen-Zelle bei 364 K verdampft, wobei die Cu-Oberfläche während der Adsorption bei 400 K gehalten wurde. Die Cu(110)-Kristalloberfläche (MaTecK, Jülich) wurde durch Beschuss mit Argonionen gereinigt und 10 min bei 800 K ausgeheilt. STM-Bilder der besetzten Zustände wurden mit konstanter Stromstärke bei RT oder 50 K aufgenommen. Die STM-Simulationen beruhten auf semiempirischen erweiterten Hückel-Rechnungen für das freie Molekül (siehe die Hintergrundinformationen). Für die Dichtefunktionalrechnungen (DFT) wurde die PBE0<sup>[24]</sup>-Austauschkorrelationsfunktion der Kohn-Sham-Gleichungen verwendet. Die Wellenfunktionen wurden im Gauß-Basisatz TZVP mit dem Turbomole-Code erweitert.<sup>[25]</sup> Alle ionischen Freiheitsgrade wurden relaxiert. XPD<sup>[10,11]</sup> wurde für die C1s-Emissionslinie bei einer Photonenenergie von 920 eV ausgeführt. Die XPD-Simulationen basierten auf modifizierten, kugelwellenkorrigierten Einfachstreurechnungen (SSC) nach Friedman und Fadley.<sup>[10,26]</sup>

Eingegangen am 9. Februar 2007,  
veränderte Fassung am 27. Juni 2007  
Online veröffentlicht am 21. September 2007

**Stichwörter:** Chiralität · Corannulen · Geodätische Polyarene · Rastersondenverfahren · Selbstorganisierte Schichten

- [1] a) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592; b) J. V. Barth, G. Constantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671; c) F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *71*, 95; d) F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- [2] J. H. Kang, X. Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3248.
- [3] a) S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139; b) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5178; ; c) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Nature* **2006**, *439*, 449; d) K.-H. Ernst, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 209; e) S. M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *50*, 201.
- [4] a) M. J. Buerger, *Elementary Crystallography: An introduction to the fundamental geometrical features of crystals*, Wiley, New York, **1956**; b) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951.
- [5] a) W.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843; b) M. A. Petrukhina, L. T. Scott, *Dalton Trans.* **2005**, 2969; c)  $\eta$  bezeichnet die Bindung zwischen einem  $\pi$ -Elektronenliganden und dem Zentralatom. Die hochgestellte Zahl spezifiziert die Zahl der Ligandatome, die an das Zentralatom binden.
- [6] a) A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160.
- [7] Den Regeln der International Tables of Crystallography Conventions zufolge, übertragen auf Oberflächengitter: „Physical Structure“: W. N. Unertl in *Surface Crystallography, Handbook of Surface Science, Vol. 1* (Hrsg.: S. Holloway, N. V. Richardson), Elsevier, Amsterdam, **1996**, Kap. 1.
- [8] a) V. M. Hallmark, S. Chiang, *Surf. Sci.* **1995**, *329*, 255.
- [9] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, A. Riemann, A. Schiffrin, O. Groening, R. Fasel, J. V. Barth, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194708.
- [10] C. S. Fadley in *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science, Vol. 1* (Hrsg.: R. Z. Bachrach), Plenum, New York, **1990**, S. 421.
- [11] Die XPD-SSC-Methode wurde bereits detailliert beschrieben: R. Fasel, J. Wider, C. Quitmann, K.-H. Ernst, T. Greber, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2853; .
- [12] M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5713.
- [13] Zwei  $\eta^6$ -Bindungen zu Cu-Atomen in benachbarten Reihen führten zu unrealistischen Bindungslängen zwischen den beteiligten Cu- und C-Atomen.
- [14] a) R. Fasel, P. Aebi, R. G. Agostino, D. Naumovic, J. Osterwalder, A. Santaniello, L. Schlapbach, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4733; b) R. Fasel, P. Aebi, *Chimia* **2002**, *56*, 566.
- [15] A. P. Cracknell, *Thin Solid Films* **1974**, *21*, 107.
- [16] K. A. Plass, A. L. Gresiak, A. J. Matzger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 287.
- [17] M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2533.
- [18] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer, Berlin, **1991**.
- [19] L.-L. Wang, H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045404.
- [20] T. J. Seiders, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4519.
- [21] Die Energieskalen des Gasphasen- und des DFT-Spektrums wurden angeglichen. Diese beziehen sich auf das Vakuumniveau, das 3.6 eV (Austrittsarbeit der 1/Cu(110)-Oberfläche) oberhalb der Fermi-Kante liegt.
- [22] G. Chen, R. G. Cooks, E. Corpuz, L. T. Scott, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, *7*, 619.
- [23] A. Sygula, G. Xu, Z. Marcinow, P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3637.
- [24] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; b) C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [25] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [26] D. J. Friedman, C. S. Fadley, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, *51*, 689.