

Kovalente Kupplung auf Oberflächen im Ultrahochvakuum

André Gourdon*

Carbene · C-C-Kupplungen · Oberflächenchemie ·
Radikalreaktionen · Rastersondenverfahren

Die Bildung zweidimensionaler Nanostrukturen auf Oberflächen durch Selbstorganisation ist eine vielversprechende Strategie zur Herstellung nanoskaliger Funktionseinheiten nach dem „Bottom-Up“-Prinzip.^[1] Unter Reinstbedingungen, und zwar im Ultrahochvakuum (UHV), wurden komplexe molekulare Strukturen erhalten, deren Zusammenhalt auf schwachen, reversiblen Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und Metallkomplexierung beruht.^[2] Solche Strukturen sind aber zerbrechlich und ihre intermolekularen Wechselwirkungen schwach, was negative Folgen für ihre mechanische Stabilität und den intermolekularen Ladungstransport hat. Ein möglicher Ausweg besteht im kontrollierten Verknüpfen von Molekülen über stabile und irreversible kovalente Bindungen direkt auf einer Oberfläche. Solche Oberflächenreaktionen unter Reinstbedingungen bieten mehrere Vorteile gegenüber der Lösungssynthese:

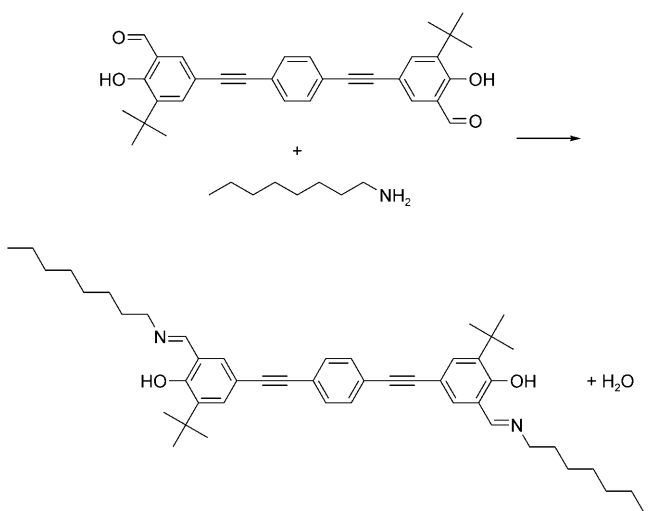
- a) Oberflächen- und UHV-Experimente ermöglichen Reaktionen in einem viel breiteren Temperaturbereich: Die Temperatur der Sublimationszelle oder des Substrats lässt sich leicht, ohne die Gefahr von Luftoxidation oder Lösungsmittelzersetzung, von 4 bis 600 K steuern.
- b) Die räumliche Beschränkung durch die zweidimensionale Geometrie könnte über Entropie- oder kinetische Effekte oder die Wechselwirkung mit dem Substrat einige Reaktionen oder supramolekulare Aggregate begünstigen, die unter normalen Umständen nicht beobachtet würden.
- c) Ausgehend von geeigneten kleinen Vorstufen könnte die Herstellung ausgedehnter ein- oder zweidimensionaler Anordnungen aus starren Oligomeren oder Polymeren möglich sein, deren Lösungssynthese aufgrund geringer Löslichkeit nicht gelingt.
- d) Im Anschluss an die Oberflächenreaktionen können Untersuchungen mit Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) im Ultrahochvakuum erfolgen. Diese leistungsstarke Technik ermöglicht nicht nur die Abbildung auf der submolekularen Ebene, sondern

auch sehr lokale spektroskopische Messungen, spitzeninduzierte Reaktionen und molekulare Manipulationen.

Die Zahl solcher Studien war allerdings bis vor kurzem überraschend gering. Einige spitzeninduzierte Reaktionen, wie die Ullmann-Kupplung^[3] oder die Polymerisation von Diinen,^[4] wurden entwickelt, aber diese Technik lässt sich nicht für die Bildung ausgedehnter Molekülanordnungen anwenden und erfordert sehr spezifische selbstorganisierte molekulare Strukturen.^[5]

Bemerkenswert ist, dass gerade in den letzten sechs Monaten fünf Beispiele für die kovalente Aggregation molekularer Baublöcke auf einer Oberfläche im UHV veröffentlicht wurden. Dieses Highlight fasst einige Aspekte dieser wichtigen Arbeiten zusammen, die neue Wege zur Erzeugung stabiler funktionalisierter molekularer Oberflächen und Anordnungen für molekulare Funktionseinheiten und Maschinen eröffnen.

Linderoth et al.^[6] gelang die Herstellung von Bisimin durch die Coadsorption eines Bis(hydroxybenzaldehyds) und Octylamin auf einer Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur (Schema 1). Nachgewiesen wurde die Kondensationsreaktion durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und den Vergleich der STM-Aufnahmen mit den Aufnahmen des auf die Oberfläche aufgetragenen Reaktionsproduktes



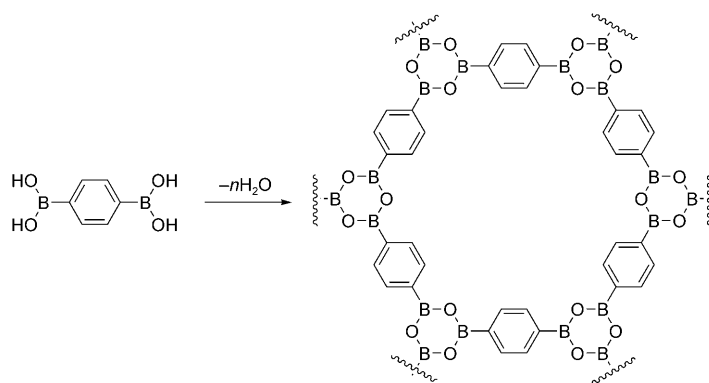
Schema 1. Bildung eines Imins auf der Oberfläche.

[*] Dr. A. Gourdon
NanoSciences Gruppe
CEMES-CNRS
BP 94347, 29, rue J. Marvig
31005 Toulouse Cedex 04 (Frankreich)
Fax: (+ 33) 5-6225-7999
E-Mail: gourdon@cemes.fr
Homepage: <http://www.cemes.fr/GNS>

aus der Lösung. Dass diese Reaktion auf der Oberfläche stattfinden kann, überrascht angesichts des komplexen Reaktionspfades: in Lösung umfasst die Reaktion die Bildung eines Hemiaminals und einen Säure-katalysierten Dehydrierungsschritt.

DFT-Rechnungen ergaben, dass die vicinale Phenolgruppe beim Fehlen eines Lösungsmittels die Reaktion durch Protonierung der Hydroxygruppe des Hemiaminals katalysiert. Diese Rechnung lässt eine mögliche Beeinflussung der Reaktionspfade durch das Substrat allerdings unberücksichtigt: Beim Fehlen eines sauren Katalysators könnte das Substrat auch die Reaktionsbarriere herabsetzen. Kürzlich wurde außerdem eine detaillierte Analyse der gleichen Reaktion mit einem „Drei-Speichen“-Trialddehyd fertiggestellt.^[7] Die Autoren zeigten, dass die Reaktion und die Selbstorganisationsprozesse ausgeprägte kinetische Effekte aufweisen, die einen starken Einfluss auf die endgültige Selbstorganisation der gebildeten Trisimin-Moleküle haben. Im ersten Schritt wurde das Trialddehyd bei Raumtemperatur auf das Au(111)-Substrat verdampft. Anschließend dosierte man Octylamin auf das Substrat, das entweder auf einer niedrigen Temperatur (170 K) – was zum Wachstum von Octylamin-Mehrfachschichten führte – oder auf Raumtemperatur gehalten wurde. Für die STM-Untersuchung wurden die Substrate nach kurzem Tempern bei 300–400 K auf 120–170 K abgekühlt. Die Oberflächenreaktion bei hohem Amin-Fluss und mit einem kalten Substrat ergab ein kompaktes zweidimensionales Aggregat, das an die von Trialddehyd allein gebildete Struktur erinnert und auf eine topochemische Reaktion hinweist. Dagegen erhielt man mit einem Substrat bei Raumtemperatur und geringem Amin-Fluss offene poröse Netzwerke. Die beiden erhaltenen Strukturen unterscheiden sich von den Strukturen, die durch die Abscheidung in Lösung hergestellter Trisimine entstehen. Diese Befunde bestätigen, dass Oberflächenreaktionen nicht nur zu neuen Molekülen, sondern auch zur Bildung selbstorganisierter Strukturen führen, die mit Standardmethoden der Ex-situ-Synthese/Abscheidung nicht zugänglich sind.

Später beschrieben Abel und Mitarbeiter Reaktionen auf Boronat-Basis, von denen bereits bekannt war, dass sie zu hoch geordneten kovalenten dreidimensionalen Netzwerken führen,^[8] auf einer Ag(111)-Oberfläche.^[9] Dabei zeigten die Autoren, dass ausgedehnte Boroxin-Anordnungen durch die intermolekulare Dehydrierung von 1,4-Benzoldiboronsäure (BDBA) entstehen (Schema 2). Bemerkenswerterweise sind diese porösen zweidimensionalen Netzwerke thermisch äußerst stabil und werden selbst durch fünfminütiges Tempern bei 750 K nicht geschädigt. Als zweite Reaktion beschrieben die Autoren die Veresterung von BDBA durch 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen (HHTP).^[9] Dabei wurden Polygon-Netzwerke erhalten, die vornehmlich aus Sechsecken mit einer Porengröße von etwa 29 Å bestehen (Schema 3). Da diese Reaktion selbst bei Raumtemperatur ablief, kann auf eine niedrigere Aktivierungsbarriere als die in Lösung beobachtete geschlossen werden. Zur Vermeidung der Homopolymerisation von BDBA wurde anfangs eine HHTP-Monoschicht erzeugt, woraufhin die gemeinsame Abscheidung der beiden Moleküle erfolgte. Überschüssiges HHTP und frei-



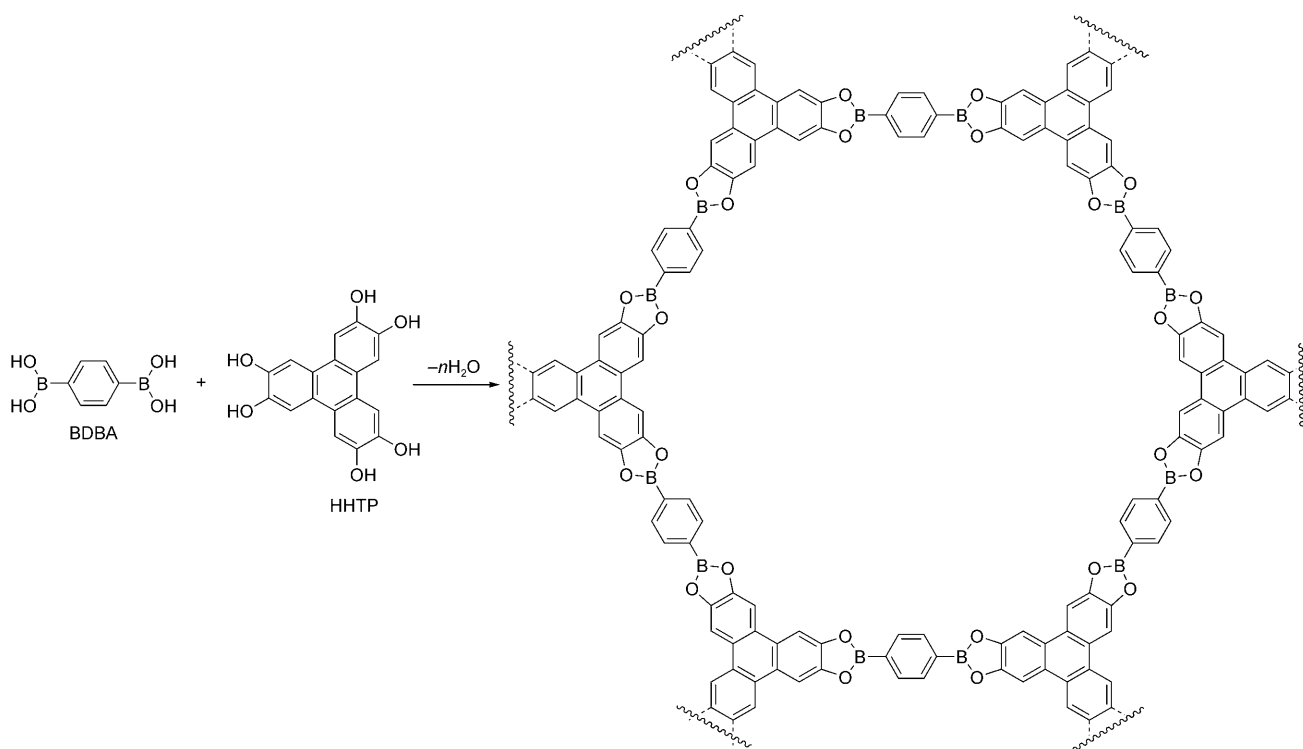
Schema 2. Polymerisation von BDBA durch Dehydrierung. Der Porendurchmesser beträgt etwa 15 Å.

gesetztes Wasser wurden durch Tempern von der Oberfläche entfernt. Die Herstellung solcher ausgedehnten Anordnungen mit großen und sehr stabilen Nanoporen ermöglicht eine weitere Funktionalisierung der Oberfläche sowie die Untersuchung der Reaktivität in abgeschlossenen Räumen.

Die drei oben vorgestellten Reaktionen – Iminbildung, Dehydrierung einer Boronsäure und Veresterung – sind Oberflächenversionen von Reaktionen, die in Lösung bereits gut bekannt waren; allerdings ermöglichen die Breite des nutzbaren Temperaturbereichs und die Gegenwart eines reinen, potenziell reaktiven Substrates auch Reaktionen, die in Lösung unbekannt sind.

Grill et al. berichteten jüngst von der ersten kovalenten Radikalkupplung von Tetraphenylporphyrinen (TPPs).^[10] Ihre Experimente beruhen auf der thermischen Dissoziation von Br-C(Phenyl)-Bindungen, bei der Radikalfragmente entstehen, die zur Dimerisierung neigen. Diese Aktivierung erfolgte entweder durch das Tempern eines Au(111)-Substrates, das teilweise mit bromierten TPP-Molekülen bedeckt war, oder während der Sublimation aus einer Knudsen-Zelle (oberhalb 470 K). Die erhaltenen Mono- oder Polyradikal-Spezies diffundierten selbst bei 150 K auf das Substrat. Sie reagierten anschließend miteinander und bildeten, je nach der Anzahl der Bromatome in den Vorstufenporphyrinen und ihren Positionen, ein- oder zweidimensionale Anordnungen aus gekuppelten Porphyrinen (Abbildung 1). Der Nachweis der kovalenten Bindung erfolgte mit Rastertunnelmikroskopie. Ein breiter Peak bei 3 eV bestätigte das Vorhandensein der neu gebildeten C-C-Bindung eindeutig. Mithilfe lateraler Manipulation durch STM wurde die Stärke der inter- und intramolekularen Bindung abgeschätzt. Das analoge Experiment mit unsubstituiertem TPP ergab im Unterschied dazu zerbrechliche Inseln aus Molekülen, deren Zusammenhalt nur auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruht. Dieses Experiment zeigt, dass selbst Polyradikale sublimieren und auf Au(111) hinreichend stabil sind, um diffundieren und reagieren zu können. Es weist auch einen Weg zur Topologiekontrolle der gebildeten Struktur, da diese die chemische Struktur der Baueinheiten widerspiegelt (Abbildung 1).

Dieser Befund steht im Gegensatz zu einer Untersuchung von Weiss und McCarty^[11] über die dissoziative Chemisorption von *para*-Diiodbenzol auf der reaktiveren Cu(111)-



Schema 3. Polymerisation durch Veresterung von BDBA mit HHTP.

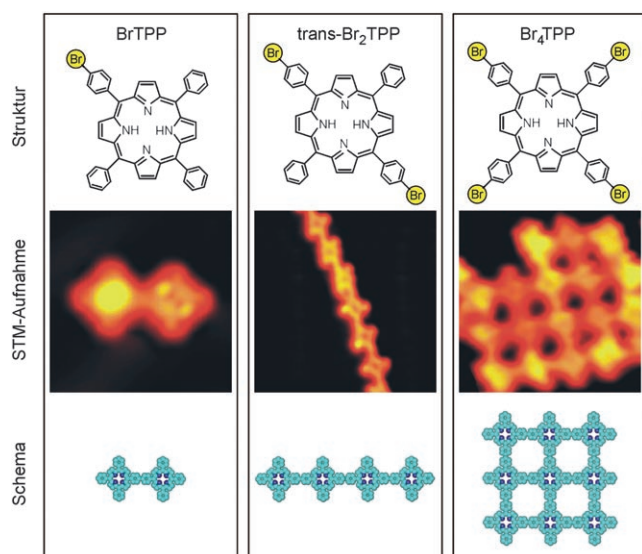


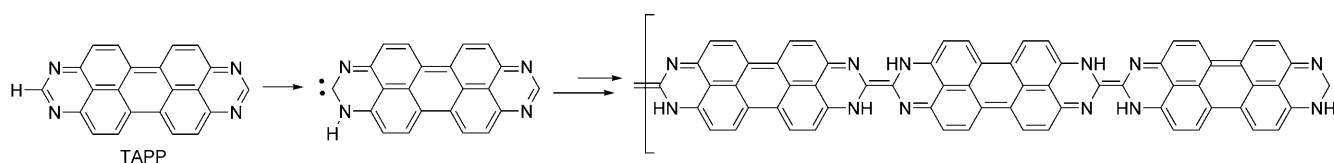
Abbildung 1. Ein- und zweidimensionale Anordnungen durch Oligomerisierung von Porphyrinradikalen. Wiedergabe mit Genehmigung von L. Grill.

Oberfläche. Diese Reaktion wird als der erste Schritt bei der Polymerisation von Diiodbenzol in der kupferkatalysierten Ullmann-Kupplung angesehen. Die thermische Zersetzung des Dihalogenids auf dem Substrat bei Raumtemperatur bildet die Grundlage für das Entstehen von Protopolymeren ohne intermolekulare Bindung. Im zitierten Artikel werden keine Versuche der Bildung von C-C-Bindungen durch Tempern bei höherer Temperatur oder der Verwendung

schwächer physisorbierter aromatischer Verbindungen erwähnt.

Kurz darauf publizierten Amabilino et al.^[12] eine oberflächenunterstützte Radikalkupplung von Tetra(mesityl)porphyrin auf einer Cu(110)-Fläche. Dabei wurde das Porphyrin bei 150°C auf ein bei Raumtemperatur gehaltenes Substrat sublimiert. Die STM-Aufnahmen zeigten, dass sich die Moleküle auf unterschiedlichen Stellen der Metalloberfläche befinden; den Molekül-Molekül-Abständen zufolge besteht kein Kontakt zwischen ihnen. Tempern bei 150 und 200°C führt zur Bildung einer neuen Anordnung und zur Entwicklung von Wasserstoff. Die meisten der Moleküle sind dann in Linien sowie in gewinkelten und Rasterstrukturen angeordnet, deren Zwischenabstände der kovalenten Bindung zwischen den Mesitylgruppen der Moleküle entsprechen. Die Autoren schlugen einen Mechanismus vor, nach dem die Reduktion der Methylgruppen durch die Kupferoberfläche CH₂-Radikale erzeugt, die anschließend an der Homokupplung der Radikale beteiligt sind. Man geht davon aus, dass diese Reaktion mit einem inerten Substrat wie Au(111) nicht stattfinden würde.

In einer noch aktuelleren Veröffentlichung demonstrierten Jung et al.^[13] die thermisch induzierte C-C-Kupplung von N-heterocyclischen Carbenen auf einer Cu(111)-Oberfläche. Der erste Schritt war hier die Sublimation einer Submonoschicht von 1,3,8,10-Tetraazaperopyren (TAPP) auf das bei 150°C gehaltene Substrat, was die Bildung eines porösen Netzwerkes zur Folge hatte. Die Autoren ordneten diese zweidimensionale Packung einem Koordinationspolymer zu, das auf der Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und Kupfer beruht. Diese



Schema 4. Tautomerisierung und Polymerisation von TAPP.

Anordnung war bis 190 °C stabil und wandelte sich oberhalb 250 °C in eindimensionale Ketten aus kovalent gekoppelten Molekülen um (Abbildung 2).

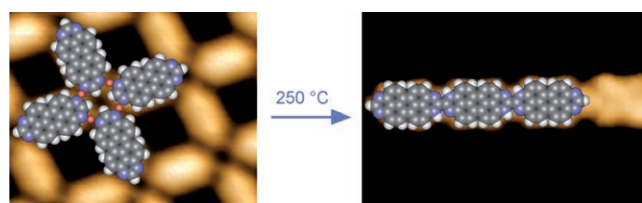


Abbildung 2. Von der Metallkoordination zu kovalenter Kupplung; rot Cu, blau N, grau C, weiß H. Wiedergabe mit Genehmigung von L. Gade und T. Jung.

Der Mechanismus der Oligomerisierung beruht auf der Tautomerisierung und Dimerisierung der Carbene von TAPP, ein Prozess, der durch den polycyclischen Charakter des Monomers begünstigt und nach erfolgter Trimerisierung exotherm wird (Schema 4). Die Polymerisation ergibt stabile Ketten mit delokalisierten Elektronen. Diese Ketten können schließlich miteinander wechselwirken, sodass sich ein Band mit einem Doppelstrang aus Oligomeren bildet, das von der Koordination an die Kupferatome zusammengehalten wird. Dieses Experiment ebnet den Weg zur Herstellung von Moleküldrähten mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, deren Lösungssynthese mit Standardreaktionen wegen der zu erwartenden hohen Reaktivität und geringen Löslichkeit nicht möglich wäre.

Die fünf Studien zu kovalenten Kupplungsreaktionen auf Oberflächen sind Meilensteine auf dem Weg zur Herstellung stabiler komplexer Nanostrukturen auf Oberflächen. Für solche Nanostrukturen gibt es viele Anwendungsmöglichkeiten in der molekularen Elektronik, für Sensoren, Oberflächennanomaschinen und in der Katalyse. Die Vielfalt der beschriebenen Reaktionen und die unterschiedlichen Typen von Aktivierungsmechanismen sollten hervorgehoben werden: die Bildung eines Imins, die Dehydrierung, die Veresterung sowie die Kupplung von Radikalen und Carbenen. Damit eröffnet sich ein neues Forschungsgebiet. Um weitere

Fortschritte zu erzielen, müssen sämtliche Kontrollparameter der Reaktionen einer detaillierten Analyse unterzogen werden: Abgangsgruppen, Substrateinfluss, Diffusion/Präorganisation der Reaktionspartner, Aktivierungsschritte, Reaktionsmechanismus und Kinetik. Die Verwendung multifunktionaler Vorstufen wird auf längere Sicht sequenzielle Reaktionen auf Oberflächen ermöglichen, die zu stabilen komplexen zweidimensionalen Anordnungen aus molekularen Untereinheiten führen werden.

Online veröffentlicht am 7. August 2008

- [1] S. L. Tait, *ACS Nano* **2008**, 2, 617–621.
- [2] 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.
- [3] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777–2780.
- [4] a) Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, 409, 683–684; b) O. Endo, H. Ootsubo, N. Toda, M. Suhara, H. Ozaki, Y. Mazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9894–9895.
- [5] P. S. Weiss, *ACS Nano* **2007**, 1, 379–383.
- [6] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlboom, B. Hammer, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9387–9390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9227–9230.
- [7] S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. K. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *ACS Nano* **2008**, 2, 651–660.
- [8] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, 316, 268–272.
- [9] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678–6679.
- [10] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687–691.
- [11] G. M. McCarty, P. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16772–16776.
- [12] M. In’t Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536–1538.
- [13] M. Matena, T. Riehm, M. Stöhr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2448–2451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2414–2417.