

# Selbstorganisation und spontane 2D-Racematspaltung eines Dicyano[7]helicens auf Cu(111)\*

Meike Stöhr,\* Serpil Boz, Michael Schär, Manh-Thuong Nguyen, Carlo A. Pignedoli, Daniele Passerone,\* W. Bernd Schweizer, Carlo Thilgen, Thomas A. Jung\* und François Diederich\*

In memoriam Emanuel Vogel

Die wirksame Steuerung der Chiralität in supramolekularen Systemen ist eine große Herausforderung z. B. bei der (heterogenen) asymmetrischen Katalyse<sup>[1]</sup> oder beim Arbeiten mit Flüssigkristallen.<sup>[2]</sup> Die spontane Trennung der Enantiomere einer racemischen Verbindung unter Bildung eines Konglomerats enantiomerer Kristalle beruht auf bevorzugten supramolekularen Wechselwirkungen zwischen Molekülen gleichen Chiralitätssinns.<sup>[3]</sup> Obwohl bei der Vorhersage von Kristallstrukturen große Fortschritte erzielt wurden,<sup>[4]</sup> bleibt die verlässliche Vorhersage einer spontanen Racematspaltung bei der Bildung von 3D-Kristallen schwierig. Die rastertunnelmikroskopische Untersuchung der Bildung von 2D-Konglomeraten aus oberflächengebundenen racemischen Molekülgemischen kann deshalb wertvolle Einblicke in das Phänomen der spontanen Racematspaltung<sup>[3,5]</sup> und die zugrundeliegenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen liefern.

Helicität ist ein grundlegendes Element molekularer Chiralität,<sup>[6]</sup> und supramolekulare Wechselwirkungen zwischen Helices sind in der Molekularbiologie von herausra-

gender Bedeutung.<sup>[7]</sup> Carbo[n]helicene<sup>[8]</sup> – polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit  $n \geq 5$  angular (*ortho*)-anellierte Benzolringen – sind ein typisches Beispiel für zylindrische Helices. Insbesondere die Adsorption von [7]Helicen an Cu(111) wurde dazu genutzt, die Prinzipien der Selbstorganisation dieser chiralen Kohlenwasserstoffe zu ergründen.<sup>[9]</sup> Dabei wurde gezeigt, dass racemisches Hepta-helicen Zickzackreihen aus alternierenden *P*- und *M*-konfigurierten Molekülen bildet.<sup>[9d]</sup> Diese Reihen lagern sich unter dem Einfluss ungerichteter zwischenmolekularer Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu zweidimensionalen racematartigen chiralen Domänen zusammen. Bisher wurde bei oberflächenadsorbierten racemischen Helicenen keine spontane Enantiomerentrennung beobachtet. Dies steht im Gegensatz zum 3D-Kristallisierungsverhalten vieler unsubstituierten Helicene, die Konglomerate aus (Mikro)kristallen bilden, die oft mikroverzwilligt oder lamellar verzwilligt sind.<sup>[8a–c]</sup> Die Titelverbindung 6,13-Dicyano[7]helicen (**1**, Schema 1 und Abbildung 1 a) hingegen kristallisierte als lösungsmittelfreies Racemat aus einer Lösung von  $(\pm)$ -**1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und als Solvat  $(+)$ -(*P*)-**1**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus einer Lösung von reinem  $(+)$ -(*P*)-**1** (siehe die Hintergrundinformationen).

In der hier vorgestellten Arbeit haben wir die Adsorption des Dicyano[7]helicens **1** an Cu(111) mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht. Wir zeigen, dass sich enantiomerenreine Domänen bilden, in denen homochirale Moleküle entweder als „Dimere“ oder als „Tetramere“ auftreten. Atomistische Simulationen erhellen dabei die Rolle supramolekularer Wechselwirkungen bei der diastereoselektiven Selbstorganisation auf der Kupferoberfläche. Sowohl experimentelle als auch theoretische Befunde deuten darauf hin, dass supramolekulare Synthone, die auf CN···HC(Ar)-Wasserstoffbrücken und dipolaren CN···CN-Wechselwirkungen beruhen und die von 3D-Kristallen<sup>[10]</sup> und 2D-Oberflächenarchitekturen<sup>[11]</sup> her wohlbekannt sind, auch bei der konglomeratartigen 2D-Selbstorganisation von Cyanohelicen eine Rolle spielen.

Zur Synthese der reinen Enantiomere von 6,13-Dicyano[7]helicen ((*P*)-**1** und (*M*)-**1**, Schema 1) wurde eine vielseitig einsetzbare Methode entwickelt. Schlüsselschritte sind dabei eine Photocyclodehydrierung von stilbenartigen Vorstufen **2**,<sup>[12]</sup> die zum Helicengerüst führt, und eine chromatographische Trennung der Enantiomere des resultierenden Derivats **3**. Das Distilben **2** kann in drei Schritten aus Naphthalin-2,3-dimethanol<sup>[13]</sup> gewonnen werden (Schema 1 in den Hinter-

[\*] Prof. M. Stöhr  
Zernike Institute for Advanced Materials, Universität Groningen  
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen (Niederlande)  
E-Mail: m.a.stoehr@rug.nl

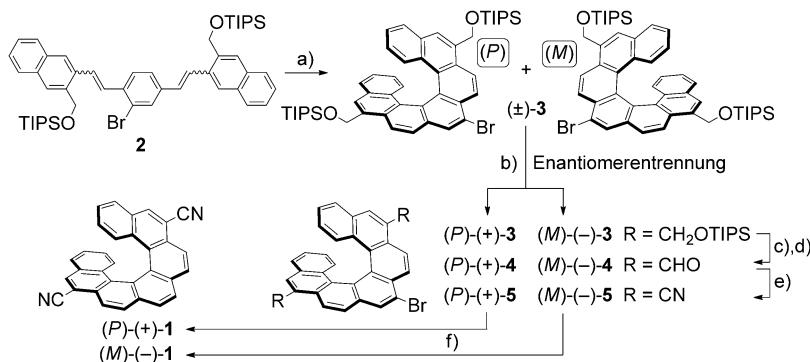
Dr. S. Boz, Prof. T. A. Jung  
Departement Physik, Universität Basel  
Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel (Schweiz)  
E-Mail: thomas.jung@psi.ch

Dr. M. Schär, Dr. W. B. Schweizer, Prof. C. Thilgen, Prof. F. Diederich  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich  
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)  
E-Mail: diederich@org.chem.ethz.ch

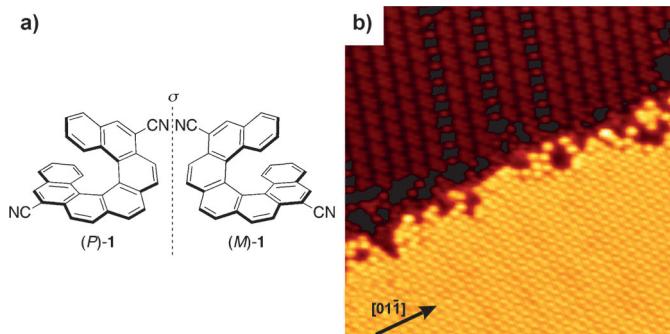
M.-T. Nguyen, Dr. C. A. Pignedoli, Dr. D. Passerone  
Empa, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology,  
nanotech@surfaces laboratory  
Überlandstrasse 129, 8600 Dübendorf (Schweiz)  
E-Mail: Daniele.Passerone@empa.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Marie-Curie-Research-Training-Network PRAIRIES der Europäischen Union (Kontrakt MRTN-CT-2006-035810), den Schweizerischen Nationalfonds, das NCCR „Nanoscale Science“ und die Wolfermann-Nägeli-Stiftung gefördert. Dem Swiss National Supercomputing Centre (CSCS) danken wir für Rechenzeit und S. Schnell für Unterstützung bei Aufbau und Unterhalt der experimentellen Infrastruktur.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102627> zu finden.



**Schema 1.** a)  $h\nu$  (Ga-dotierte Quecksilberhochdruckdampflampe),  $I_2$ , ( $\pm$ )-Propylenoxid, PhMe, RT, 19 h, 73% ( $\pm$ )-3; b) (*S,S*)-Whelk-O1 CSP (Regis Technologies); c)  $nBu_4NF$ , THF, RT, 1 h; d) PCC,  $CH_2Cl_2$ , Molekularsieb 3 Å, RT, 1 h, 85% (*P*)-(+)-4 (zwei Stufen); e) 1.  $H_2NOH\cdot HCl$ , Pyridin,  $H_2O$ , 1.5 h, RT; 2. DCC,  $Et_3N$ ,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $CH_2Cl_2$ , 50°C, 20 h, 89% (*P*)-(+)-5; f)  $[Pd(PPh_3)_4]$ ,  $K_2CO_3$ ,  $nBuOH$ , PhMe, 60°C, 16 h, 98% (*P*)-(+)-1. CSP = chirale stationäre Phase, PCC = Pyridiniumchlorochromat, DCC = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, TIPS = Triisopropylsilyl.



**Abbildung 1.** a) Struktur der beiden Enantiomere von 6,13-Dicyano[7]helicen ((*P*)-1 und (*M*)-1). b) STM-Übersichtsbild ( $43 \times 43 \text{ nm}^2$ , 77 K) von (*P*)-1 mit einer dimeren (unten) und einer benachbarten tetrameren Phase (oben). Eine Cu-Stufenkante verläuft von links unten nach rechts oben.

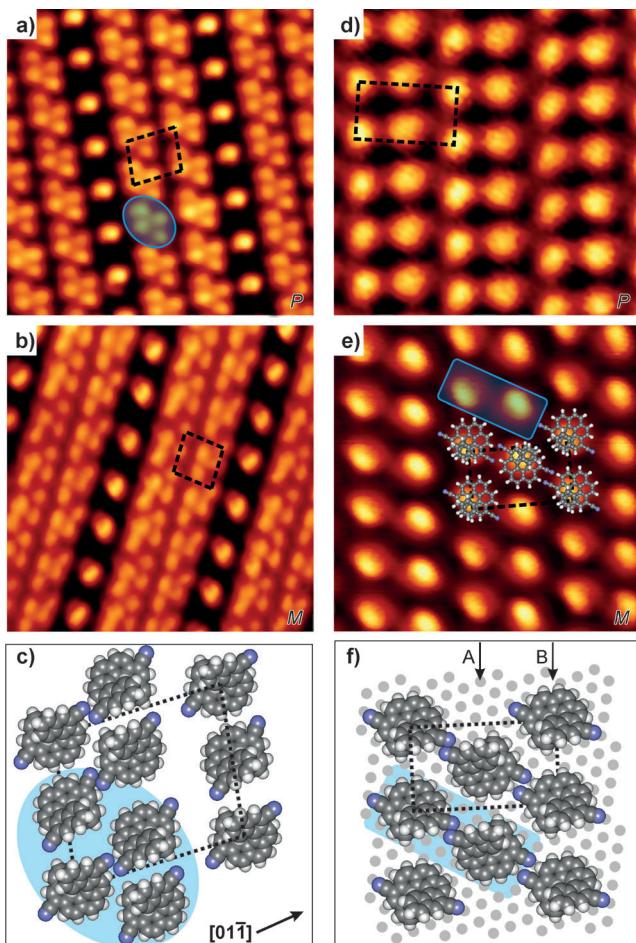
grundinformationen). Dank des dirigierenden Effekts des Bromsubstituenten („Br-Auxiliar-Strategie“)<sup>[14]</sup> wurde die Helicenvorstufe **2** durch Photocyclodehydrierung nach Katz et al. regioselektiv in das racemische [7]Helicen ( $\pm$ )-**3** umgewandelt.<sup>[14a]</sup> Die Enantiomere des gut löslichen TIPS-geschützten [7]Helicendimethanols ( $\pm$ )-**3** wurden durch HPLC auf der chiralen stationären Phase (*S,S*)-Whelk-O1 getrennt (Abbildung 8 in den Hintergrundinformationen). Desilylierung von (+)-**3** und Oxidation des resultierenden Diols lieferten den Dialdehyd (+)-**4**. Dieser wurde in einer milden Eintopfreaktion, bestehend aus Oximbildung und nachfolgender Dehydratisierung, ins Dinitril (+)-**5** überführt.<sup>[15]</sup> Die abschließende Debromierung zu (+)-**1** gelang nahezu quantitativ durch palladiumkatalysierte Protodehalogenierung.<sup>[16]</sup> Das andere Dicyanohelicenenantiomer ((−)-**1**) wurde analog aus (−)-**3** erhalten. Die absoluten Konfigurationen der Endprodukte konnten durch Vergleich ihrer ECD-Spektren (ECD = elektronischer Circular dichroismus; Abbildung 9 in den Hintergrundinformationen) mit experimentellen und berechneten ECD-Daten ähnlicher Helicene eindeutig als (+)-(*P*)-**1** und (−)-(*M*)-**1** bestimmt werden.<sup>[17]</sup>

Für die weitere Diskussion muss die genaue Adsorptionsgeometrie des einzelnen Dicyanohelicenmoleküls **1** auf der Cu(111)-Oberfläche bekannt sein. Neuere STM-Studien mit unsubstituiertem [7]Helicen offenbarten bei einer Oberflächenbedeckung von weniger als einer Monoschicht (ML) eine Fläche-auf-Fläche-Anordnung („flach liegendes Helicen“),<sup>[9,18]</sup> die aufgrund beträchtlicher Wechselwirkungen zwischen dem ausgedehnten  $\pi$ -System des polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffs und dem metallischen Substrat auch erwartet wird. Dagegen wurde für reines (*P*)-[7]Helicen auf Ni(100) bei einer Oberflächenbedeckung von 1 ML mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) eine um  $(43 \pm 5)^\circ$  gegen die Oberfläche geneigte („out-of-plane“) Anordnung gefunden.<sup>[19]</sup> Und jüngst wurde von einer Kante-auf-Fläche-Anordnung eines an Calcit adsorbierten Carboxyhelicens berichtet („aufrecht stehendes Helicen“).<sup>[20]</sup>

Mit einer Kombination aus experimentellen und theoretischen Methoden bestimmten wir zunächst die Adsorptionsgeometrie der Helicenmoleküle **1** auf Cu(111). Dies war wichtig für die Identifizierung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen bei den beobachteten Assoziaten. Mithilfe von DFT-Rechnungen beurteilten wir zwei mögliche Adsorptionsgeometrien (siehe die Hintergrundinformationen): Die Fläche-auf-Fläche-Ausrichtung erwies sich dabei als 0.7 eV stabiler als die Kante-auf-Fläche-Anordnung, und die simulierten STM-Bilder stimmen gut mit den gemessenen überein (Abbildung 15 in den Hintergrundinformationen), da die entsprechende Signatur in beiden auftritt.

Nach der Adsorption von (*P*)-**1** an Cu(111) wurden bei einer Oberflächenbedeckung  $\leq 1$  ML mittels STM im Ultrahochvakuum (UHV) wohlgeordnete supramolekulare Assoziate beobachtet. Bei Oberflächenbedeckungen  $< 0.8$  ML treten zwei verschiedene Anordnungen nebeneinander auf – eine dimere (Abbildung 1b, unten) und eine weniger kompakte tetramere Phase (Abbildung 1b, oben). Die entsprechenden Packungsdichten betragen 0.84 bzw. 0.73 Moleküle  $\text{nm}^{-2}$ . Je höher der Oberflächenbedeckungsgrad, umso stärker überwiegt die dichtere Struktur, und bei etwa 1 ML verschwindet die tetramere Anordnung vollständig zugunsten der dimeren Phase.

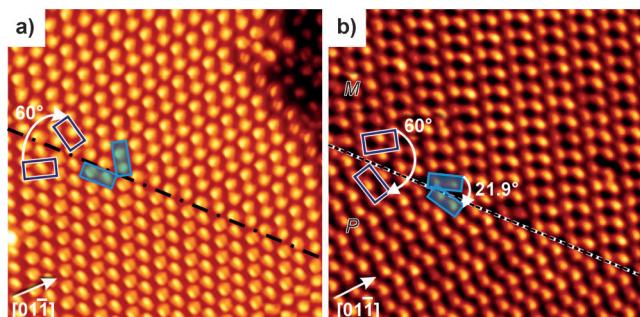
Bei der Adsorption des anderen Enantiomers ((*M*)-**1**) auf Cu(111) werden die gleichen vom Oberflächenbedeckungsgrad abhängigen Strukturen gebildet. Der Absolutwert des Winkels zwischen der Moleküllage und dem darunter liegenden Cu-Substrat ist bei beiden Enantiomeren gleich, der Rotationssinn dagegen unterscheidet sich. Dies zeigt sich auch daran, dass die von (*P*)-**1** und (*M*)-**1** gebildeten Strukturen spiegelbildlich sind (Abbildung 2). Die Dimerstruktur und das Cu-Substrat sind zueinander kommensurabel (siehe die Hintergrundinformationen). Folglich sind Rotationsdomänen zu finden, die im gleichen Winkel ( $60^\circ$ ) wie die Cu-



**Abbildung 2.** a), b) STM-Bilder ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ , 77 K) der tetrameren Phasen von enantiomerenreinem (P)-1 bzw. (M)-1. c) Vorläufiges atomistisches Modell für die Anordnung der Moleküle (P)-1. Eine tetramere Einheit ist in (a) und (c) mit einer blauen Ellipse hinterlegt. Der Pfeil in (c) gibt die Substratrichtung des darunter liegenden Cu-Substrats an. d), e) STM-Bilder ( $6 \times 6 \text{ nm}^2$ , 77 K) der dimeren Phasen von enantiomerenreinem (P)-1 bzw. (M)-1. f) Auf STM- und LEED-Daten (LEED = Beugung niedrigerenergetischer Elektronen) beruhendes atomistisches Modell für die Anordnung der Moleküle (M)-1, das alternierende AB-Reihen deutlich macht. Eine dimere Einheit ist in (e) und (f) mit einem blauen Rechteck hervorgehoben. Die Elementarzellen sind durch gestrichelte schwarze Vierecke gekennzeichnet. Sowohl die tetrameren (a und b) als auch die dimeren Phasen (d und e) von (P)-1 und (M)-1 sind jeweils spiegelbildlich.

Substratrichtungen aufeinandertreffen (Abbildung 3a). Kurz, die Chiralität der molekularen Bausteine führt zu einem chiralen Muster (entweder Dimer- oder Tetramerstruktur) auf der Oberfläche.

Wird racemisches Dicyanohelicen ( $\pm$ )-1 auf Cu(111) aufgebracht, bilden sich wiederum tetramere und dimere Strukturen, aber es werden nur enantiomerenreine Domänen aus (P)-1 oder (M)-1 beobachtet. Da die getrennte Adsorption von Enantiomeren zu spiegelbildlichen Phasen führt (siehe oben), kann man folgern, dass die nach Adsorption von ( $\pm$ )-1 an Cu(111) beobachteten enantiomerenreinen Domänen das Ergebnis einer spontanen Racematspaltung sind (siehe dazu auch die LEED-Messungen in den Hinter-

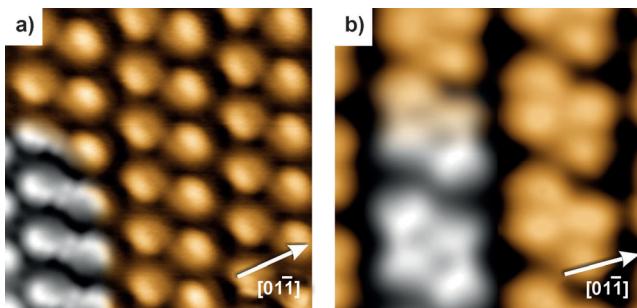


**Abbildung 3.** a) STM-Bild ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 77 K) der dimeren Anordnung von (M)-1. Zwei Rotationsdomänen treffen in einem Winkel von  $60^\circ$  aufeinander. b) STM-Bild ( $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 77 K) der aus der Adsorption von racemischem ( $\pm$ )-1 hervorgehenden dimeren Phase. Zwei spiegelbildliche, enantiomerenreine Domänen resultieren aus einer spontanen Racematspaltung; die obere Phase besteht aus (M)-1, die untere aus (P)-1. Die Domänengrenzen sind jeweils durch eine schwarze gestrichelte Linie gekennzeichnet, die Elementarzellen durch dunkelblau und weiß umrandete Rechtecke, die relative Anordnung von zu verschiedenen Domänen gehörenden Dimeren durch himmelblaue Rechtecke und der Rotationswinkel zwischen den Elementarzellen benachbarter Domänen durch einen gekrümmten weißen Pfeil. Bei (b) ist der Rotationswinkel zwischen Dimeren benachbarter Domänen ebenfalls durch einen gekrümmten weißen Pfeil markiert. Die Ausdehnung der verschiedenen Domänen entspricht in der Regel der der Cu(111)-Terrassen, und die Anzahl nebeneinander vorkommender Domänen pro Terrasse nimmt mit zunehmendem Oberflächenbedeckungsgrad ab.<sup>[21]</sup>

grundinformationen). Die obere Domäne in Abbildung 3b besteht aus reinem (M)-1 und ist durch eine Spiegeldomänen Grenze von der unteren aus reinem (P)-1 bestehenden Domäne getrennt. Der Winkel zwischen dimeren Einheiten der (P)-1- und der (M)-1-Domäne beträgt rund  $21.9^\circ$  (siehe himmelblaue Rechtecke in Abbildung 3b), ein Wert, der sich vom Winkel zwischen dimeren Einheiten verschiedener Rotationsdomänen ( $60^\circ$ ) unterscheidet (Abbildung 3a). Zudem beträgt der Winkel zwischen den Kupfersubstratrichtungen und dem kürzeren Vektor der molekularen Elementarzelle  $10.9^\circ$  (siehe die Hintergrundinformationen), was der Hälfte von  $21.9^\circ$  entspricht. Daraus kann geschlossen werden, dass die beiden Domänen in Abbildung 3b aus unterschiedlichen Enantiomeren bestehen und das Ergebnis einer spontanen Racematspaltung von ( $\pm$ )-1 sind und dass die Selbstorganisation des chiralen Dicyanohelicens diastereoselektiv ist. Die Gruppierung homochiraler Moleküle zu Dimeren, Tetrameren und ganzen enantiomerenreinen Domänen muss also gegenüber der Assoziation heterochiraler Spezies energetisch bevorzugt sein.

Zur Untermauerung der experimentellen Ergebnisse führten wir DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen parallel zur Oberfläche durch. Das vorliegende System umfasst Wasserstoffbrückenbindungen und chemische Bindungen, die gut durch übliche gradientenkorrigierte Verfahren und Dispersionswechselwirkungen beschrieben werden. Van-der-Waals-Effekte berücksichtigten wir mit dem Korrekturverfahren von Grimme.<sup>[22]</sup> Trotz seiner Einfachheit hat es sich nicht nur im Fall reiner Physisorption, sondern auch bei chemischen Wechselwirkungen sehr gut bewährt und

zu einer guten Übereinstimmung der Adsorptionsenergien geführt.<sup>[23]</sup> Als Eingabe für die Berechnungen dienten die Daten aus den LEED-Messungen (Abbildungen 1 und 2 in den Hintergrundinformationen): Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle, hat rechteckige Symmetrie und eine Ausdehnung von  $20.29 \times 11.70 \text{ Å}^2$ , und die Gittervektoren spannen einen Winkel von  $90^\circ$  auf. Ausgehend von der experimentellen Beobachtung, dass die dimere Struktur aus alternierenden AB-Reihen besteht (in Abbildung 2f gezeigt), wurden mehrere Modelle für ein Übergitter aus zwei Molekülen erstellt (siehe die Hintergrundinformationen), und die Lagen der einzelnen Atome wurden im Vakuum optimiert. Nur das Modell aus Abbildung 2f (= Modell E in Abbildung 14 in den Hintergrundinformationen) reproduziert in den Berechnungen die experimentell beobachtete antiparallele Ausrichtung zweier ein Dimer bildender Moleküle. Im Rahmen der Tersoff-Hamann-Näherung berechneten wir STM-Bilder (unter Anwendung einer Gaußschen Verschmierung von  $2 \text{ Å}$ ) und verglichen sie mit den experimentell erhaltenen. Wie aus Abbildung 4a ersichtlich, ist die Übereinstimmung hervorragend (in den Hintergrundinformationen sind auch die Rohdaten der Simulation ohne Gaußsche Verschmierung gezeigt). Die Anordnung wird stabilisiert durch antiparallele Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Cyanogruppen benachbarter Moleküle, durch die Wechselwirkung zwischen den in ihnen induzierten Polarisationen und durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cyanogruppen und Wasserstoffatomen von Nachbarmolekülen. Die für das entsprechende racemische Gemisch berechneten STM-Bilder zeigen ein qualitativ anderes Muster (siehe die Hintergrundinformationen).



**Abbildung 4.** Vergleich zwischen gemessenen (farbig) und simulierten (Graustufen) STM-Bildern ( $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ). a) Dimere Phase von (M)-1 und b) tetramere Phase von (P)-1. Die simulierten STM-Bilder beruhen auf den Modellen der Abbildungen 2c und f.

In der tetrameren Phase wechselwirken die beiden mittleren Moleküle eines Tetramers (in Abbildung 2a und c durch ein blaues Oval hervorgehoben) in der gleichen Weise miteinander wie im Dimer (antiparallele Kopplung der Cyanodipole und CN···H(Ar)-Wasserstoffbrücken). Außerdem gibt es H-Brücken zwischen einer Cyanogruppe eines äußeren und einem Arylwasserstoffatom eines inneren Helicens. Die einzelnen Tetramere wechselwirken über antiparallele Dipolkopplung so miteinander, dass Reihen von Tetrameren gebildet werden. Auch in diesem Fall ist die Übereinstim-

mung zwischen den DFT-Ergebnissen und den experimentellen Daten sehr gut (Abbildung 4b).

Eine weitere Frage, die gegebenenfalls durch eine atomistische Simulation beantwortet werden kann, betrifft den Ursprung der beobachteten spontanen Racematspaltung (Abbildung 3b). Dazu eruierten wir die Möglichkeit, dass nichtenantiomerenreine dimere Strukturen gebildet werden: Besteht die Elementarzelle aus zwei Helicens mit entgegengesetztem Chiralitätssinn, dann ist die relative Anordnung der CN-Gruppen und der nächstgelegenen Wasserstoffatome von benachbarten Molekülen weniger günstig für die Bildung von H-Brücken als im homochiralen Modell (Abbildung 2f und Abbildung 15 in den Hintergrundinformationen), und die Stabilität der Struktur (im Vakuum) ist um  $0.1 \text{ eV}$  geringer.

Dieser Unterschied allein vermag aber die beobachtete diastereoselektive Selbstorganisation homochiraler Dicyano-helicene nicht zu erklären. Wir fanden vielmehr, dass die spontane Racematspaltung möglicherweise durch die in den oberflächengebundenen Helicens induzierte Polarisation erklärt werden kann. In der Tat weist das Molekül in der Gasphase ein vernachlässigbares Dipolmoment auf, während es durch die Adsorption an die Kupferoberfläche eine geringe Ladungsmenge aufnimmt (etwa  $0.1 \text{ Elektron}$ ). Daraus resultiert eine substratinduzierte Polarisation, die beim isolierten Molekül zu einem Dipolmoment  $> 3 \text{ Debye}$  führt, das in der dimeren Phase auf  $4.3 \text{ Debye}$  anwächst.

Das Ergebnis solcher Polarisationsverteilungen in einer geordneten Monoschicht wie der dimeren Phase kann im racemischen und im enantiomerenreinen Fall sehr verschieden sein. Tatsächlich konnten wir nachweisen, dass eine enantiomerenreine dimere Phase eine völlig andere Verteilung der induzierten Ladung aufweist als eine racemische, was beispielsweise durch die Verteilung der induzierten Dipole innerhalb der Anordnung belegt wird (siehe die Hintergrundinformationen). Was die elektrostatische Energie angeht, so wäre ein umfassender Vergleich unter Berücksichtigung von Multipolen höherer Ordnung erforderlich. Deshalb haben wir die zwei Strukturen auf der Oberfläche vollständig optimiert (DFT) und fanden, dass die enantiomerenreine Phase selbst in Gegenwart des Substrats  $0.11 \text{ eV}/\text{Zelle}$  stabiler ist als die racemische. Interessanterweise würde die rein dipolare Wechselwirkungsenergie in die entgegengesetzte Richtung zeigen und die racemische Phase stabiler erscheinen lassen. Das berechnete Ab-initio-Ergebnis hingegen ergibt sich aus dem Wechselspiel von elektrostatischen Effekten höherer Ordnung, Substrat- und Quanteneffekten (z.B. dem nichtelektrostatischen Teil der Wasserstoffbrückenbindungen).

Wir haben hier die erste spontane 2D-Racematspaltung eines an Cu(111) adsorbierten racemischen Helicens unter Bildung langreichweitig geordneter, vollständig getrennter Domänen der reinen Enantiomere (2D-Konglomerat) beschrieben. Nach der Adsorption von 6,13-Dicyano[7]helicens an Cu(111) wurden mittels UHV-STM koexistierende Phasen aus dimeren (dichtere Struktur) und tetrameren Einheiten beobachtet. Wie DFT-Rechnungen bestätigten, beruht die Selbstorganisation der Helicens auf supramolekularen Synthonen, die durch CN···HC(Ar)-Wasserstoffbrücken und dipolare CN···CN-Wechselwirkungen charakterisiert sind. Die

Adsorption von enantiomeren Helicenen an der Kupferoberfläche ergibt Phasen mit spiegelbildlichen Mustern. Im Gegensatz dazu führt die Adsorption von racemischem Dicyanohelicen zu einem Konglomerat enantiomerenreiner Domänen. Dies bedeutet, dass die Assoziation homochiraler Moleküle gegenüber der von heterochiralen bevorzugt ist. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich Dicyano[7]helicen durch diese spontane Racematspaltung von unsubstituiertem [7]Helicen.<sup>[9d]</sup> Atomistisch betrachtet liegt eine mögliche Erklärung für die diastereoselektive 2D-Selbstorganisation in den günstigeren Wechselwirkungen zwischen den beträchtlichen, von einer substratinduzierten Polarisierung herrührenden molekularen Dipolen sowie einer größeren Zahl intermolekularer CN···HC(Ar)-Wasserstoffbrücken in den geordneten Strukturen homochiraler Dicyanohelicene.

## Experimentelles

Die Messungen erfolgten in einem UHV-System mit zwei Kammern (einer für die Probenvorbereitung und einer für die Charakterisierung; Basisdruck:  $1 \times 10^{-10}$  mbar) oder in einem selbstgebauten Raumtemperatur-UHV-System mit fünf Kammern. Die Tieftemperatur-STM-Messungen wurden bei 77 K durchgeführt. Typische Messparameter: ca. 1.3 V Probenspannung und ca. 20 pA Tunnelstrom. Ein Kupfereinkristall mit (111)-Ausrichtung wurde als Substrat für die Molekülfilme verwendet. Er wurde vor dem Gebrauch durch abwechselndes Ar<sup>+</sup>-Ionensputtern und Erhitzen auf 870 K gereinigt. Moleküle der Verbindung **1** wurden bei ca. 180°C durch thermische Sublimation mit einem kommerziellen Verdampfer auf dem Substrat aufgebracht (Kentax UHV Equipment). Die Aufdampfrate wurde mit einer Schwingquarzwaage gemessen.

Eingegangen am 15. April 2011,  
veränderte Fassung am 9. August 2011  
Online veröffentlicht am 12. September 2011

**Stichwörter:** Chiralität · Helicene · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation auf Oberflächen · Spontane Enantiomerentrennung

- [1] R. Raval in *Nanostructured Catalysts* (Hrsg.: S. L. Scott, C. M. Crudden, C. W. Jones), Springer, New York, **2003**, S. 179–193.
- [2] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3729–3745.
- [3] L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 342–356.
- [4] a) M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, *Angew. Chem. 2008*, *120*, 2461–2464; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2427–2430; b) S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937–946.
- [5] a) Q. Chen, N. V. Richardson, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2004**, *100*, 313–347; b) A. Kühnle, T. R. Linderoth, B. Hammer, F. Besenbacher, *Nature* **2002**, *415*, 891–893; c) M. Lingenfelder, G. Tomba, G. Costantini, L. C. Ciacchi, A. De Vita, K. Kern, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4576–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4492–4495; d) K.-H. Ernst, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 209–252; e) A. G. Mark, M. Forster, R. Raval, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 1125–1134; f) W. Mamdouh, H. Uji-i, A. Gesquière, S. De Feyter, D. B. Amabilino, M. M. S. Abdel-Mottaleb, J. Veciana, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2004**, *20*, 9628–9635.

- [6] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 385–415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 413–447.
- [7] R. M. Epand, *The Amphipathic Helix*, CRC Press, Boca Raton, **1993**.
- [8] a) W. H. Laarhoven, W. J. C. Prinsen, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *125*, 63–130; b) R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 727–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 649–660; c) R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 343–345; d) I. Starý, I. G. Stará in *Strained Hydrocarbons—Beyond the van't Hoff and Le Bel Hypothesis* (Hrsg.: H. Dodziuk), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 166–201.
- [9] a) K.-H. Ernst, Y. Kuster, R. Fasel, M. Müller, U. Ellerbeck, *Chirality* **2001**, *13*, 675–678; b) R. Fasel, A. Cossy, K.-H. Ernst, F. Baumberger, T. Greber, J. Osterwalder, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1020–1027; c) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5336–5339; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5178–5181; d) R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Nature* **2006**, *439*, 449–452.
- [10] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327; b) T. Michinobu, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, B. Frank, N. N. P. Moonen, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1889–1905.
- [11] a) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, *413*, 619–621; b) Y. Okuno, T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7218–7225; c) N. Wintjes, D. Bonifazi, F. Cheng, A. Kiebele, M. Stöhr, T. Jung, H. Spillmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4167–4170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4089–4092; d) N. Wintjes, J. Hornung, J. Lobo-Checa, T. Voigt, T. Samuely, C. Thilgen, M. Stöhr, F. Diederich, T. A. Jung, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5794–5802; e) L. A. Fendt, M. Stöhr, N. Wintjes, M. Enache, T. A. Jung, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11139–11150.
- [12] a) C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373–3377; b) M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 743–744; c) F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Org. React.* **1984**, *30*, 1–456.
- [13] R. G. Carlson, K. Srinivasachar, R. S. Givens, B. K. Matuszewski, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3978–3983.
- [14] a) L. B. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769–3775; b) M. Gingras, C. Collet, *Synlett* **2005**, 2337–2341; c) E. Murguly, R. McDonald, N. R. Branda, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3169–3172.
- [15] E. Vowinkel, J. Bartel, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1221–1227.
- [16] J. Chen, Y. Zhang, L. Yang, X. Zhang, J. Liu, L. Li, H. Zhang, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4266–4270.
- [17] a) S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491–1509; b) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1717–1724; c) T. Bürgi, A. Urakawa, B. Behzadi, K.-H. Ernst, A. Baiker, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 332–334.
- [18] M. Taniguchi, H. Nakagawa, A. Yamagishi, K. Yamada, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *199*, 65–71.
- [19] K. H. Ernst, M. Neuber, M. Grunze, U. Ellerbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 493–495.
- [20] P. Rahe, M. Nimmrich, A. Greuling, J. Schütte, I. G. Stará, J. Rybáček, G. Huerta-Angeles, I. Starý, M. Rohlfing, A. Kühnle, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1547–1552.
- [21] M. Parschau, R. Fasel, K.-H. Ernst, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1890–1896.
- [22] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [23] N. Atodiresei, V. Caciuc, J.-H. Franke, S. Blügel, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 045411.