

**DISSERTATION**

**Über die Abbildung von Solvat-Solvens-  
Wechselwirkungen zwischen funktionalisierten  
organischen Molekülen und Wasser  
auf molekularer Ebene**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
**KARSTEN LUCHT**

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Fakultät für Chemie und Biochemie

Bochum, Juli 2018



„Wo kämen wir hin, wenn jeder sagte, wo kämen wir hin  
und keiner ginge, um zu sehen, wohin wir kämen, wenn wir gingen.“

- Kurt Marti



# Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und verschiedenen organischen Molekülen mittels Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie.

Es werden ein funktionalisiertes Azobenzol und zwei Diazocarbenvorstufen zunächst wasserfrei auf Au(111) und Ag(111) adsorbiert und charakterisiert. Die gefundenen Strukturen reichen von einzelnen Molekülen und Dimeren bis hin zu supramolekulare Ketten. Im nächsten Schritt wird Wasser koadsorbiert, wobei sich hydrophile und hydrophobe Teilstrukturen der organischen Moleküle bis auf die molekulare Ebene verfolgen lassen. Durch Variation des Wassergehalts wird im Falle des Azobenzols die Ausbildung einer zweidimensionalen Hydrathülle beobachtet.

Anhand der Koadsorption von Wasser zu den supramolekularen Ketten und anschließendem Ausheilen wird das Auflösen eines eindimensionalen Feststoffs auf molekularer Ebene abgebildet. Die UV-Beleuchtung der Carbenvorstufen führt zu deren Dissoziation und erzeugt ein oberflächengebundenes Carben. Durch Koordination der Vorstufenmoleküle an Wassereinseln, wird diese Reaktion deutlich in ihrer Ausbeute beeinträchtigt, was den Einfluss des Lösemittels auf chemische Reaktionen verdeutlicht.



# Abstract

This thesis is focussed on imaging the interactions between water molecules and organic molecules via low-temperature scanning tunneling microscopy.

The investigated organic molecules are a functionalized azobenzene and two diazo carbene precursors. These are deposited and characterized either on Au(111) or Ag(111). The formed structures range from single molecules and dimers to supermolecular chains. After completing the characterization water is co-adsorbed which enables the identification of hydrophilic and hydrophobic portions of the organic molecules on the molecular level. In case of the azobenzene derivative a variation of water content results in the development of a two-dimensional hydration shell.

Co-adsorption of water to the supermolecular chains and subsequent annealing of the sample leads to a complete loss of the chain structure which is interpreted as the dissolution of a solid on the molecular scale. UV illumination of the carbene precursors leads to their dissociation and creates a surface-bound carbene species. Coordination of the precursors to water islands inhibits this reaction and clearly shows the impact solvents have on chemical reactions.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>1 Einleitung und Motivation</b>	<b>11</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1 Rastertunnelmikroskopie . . . . .	17
2.2 Metallsubstrate . . . . .	19
2.3 Untersuchte Moleküle . . . . .	21
2.3.1 Wasser . . . . .	21
2.3.2 5-(4-Nitrophenylazo)Salicylsäure . . . . .	22
2.3.3 9-Diazofluoren und 3-Methoxy-9-diazofluoren . . . . .	23
<b>3 Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 TT-RTM und Ultrahochvakuumssystem . . . . .	25
3.2 Probenpräparation . . . . .	26
3.2.1 Reinigung der Metallsubstrate . . . . .	26
3.2.2 Adsorption von organischen Molekülen . . . . .	26
3.2.3 Aufbringen von Wasser . . . . .	28
3.3 Beleuchtung der Probenoberfläche . . . . .	29
3.4 Manipulation von Adsorbaten durch das RTM . . . . .	32
3.5 Simulation . . . . .	33
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1 Mikrosolvatation von NPAS auf Au(111) . . . . .	35
4.1.1 Zusammenfassung . . . . .	40
4.2 Strukturbildung der Carbenorstufen auf Ag(111) . . . . .	42
4.2.1 DAF-Dimere . . . . .	42

4.2.2	Reversible Spaltung des DAF-Dimers . . . . .	44
4.2.3	Das rotierende DAF-Monomer . . . . .	45
4.2.4	Ungeordnete MDAF-Inseln . . . . .	46
4.2.5	MDAF-Kettenstrukturen . . . . .	48
4.2.6	MDAF-Tetramere . . . . .	52
4.2.7	Zusammenfassung . . . . .	54
4.3	Interaktion der Carbenvorstufen mit Wasser . . . . .	56
4.3.1	Koadsorption von Wasser zu DAF-Dimeren . . . . .	56
4.3.2	Koadsorption von Wasser zu MDAF-Ketten . . . . .	58
4.3.3	Zusammenfassung . . . . .	62
4.4	Erzeugung eines oberflächengebundenen Carbens auf Ag(111) . . . . .	63
4.4.1	Erzeugung der Carben-Spezies am Beispiel von DAF . . . . .	63
4.4.2	Untersuchung der Reaktivität des MDAF-Carbens . . . . .	66
4.4.3	RTM-Manipulation des DAF-Moleküls . . . . .	68
4.4.4	DFT-Rechnungen zur Carben-Spezies . . . . .	70
4.4.5	Mögliche partielle Dimerisierung von DAF zum 9,9'-Bifluorenradikal . . . . .	75
4.4.6	Hemmung der photolytischen DAF-Spaltung durch Wasserinseln . . . . .	77
4.4.7	Zusammenfassung . . . . .	80
4.5	RTM-Messungen unter Laserbeleuchtung . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>85</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>
A.1	Syntheserouten der verwendeten organischen Moleküle . . . . .	100
A.1.1	Synthese von NPAS . . . . .	100
A.1.2	Synthese von DAF . . . . .	101
A.1.3	Synthese von MDAF . . . . .	102
A.2	Dunkelexperiment zur Carbenvorstufenspaltung . . . . .	104

# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

Die Wechselwirkungen zwischen Lösemitteln und den Stoffen die es löst, spielen in Chemie, Biologie und Industrie eine enorm wichtige Rolle. Lösemittel besitzt einen großen Einfluss auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Die nukleophile Substitution ist dafür ein Lehrbuchbeispiel. Dabei greift ein Nukleophil ein elektrophiles Kohlenstoffatom an und veranlasst eine Abgangsgruppe das Molekül zu verlassen. Wird ein polares Lösemittel verwendet, verläuft diese Reaktion über ionische Zwischenstufen, da diese durch die polaren Lösemittelmoleküle gut stabilisiert werden ( $S_N1$ -Reaktion). Wird dagegen ein weniger polares Lösemittel verwendet, kann diese Stabilisierung nicht stattfinden und Eintritt des Nukleophils und Austritt der Abgangsgruppe verlaufen konzertiert ( $S_N2$ -Reaktion) [1, 2]. Die Produkte die aus diesen beiden Reaktionspfaden entstehen, sind meist nicht identisch. Mit der umfassenden Kontrolle der Wechselwirkungen zwischen Lösemittel- und gelösten Molekülen rückt deshalb die Entwicklung maßgeschneiderter Reaktionen in greifbare Nähe. Diese würden chemische Prozesse nicht nur effizienter, sondern auch umweltfreundlicher machen, da weniger unerwünschte Nebenprodukte entstehen, was in einfacherer Aufreinigung der Produkte und damit geringerem Energieverbrauch mündet.

Die Untersuchung von Solvat-Solvens-Wechselwirkungen hat sich deshalb in den letzten Jahren zu einem eigenem Forschungsgebiet entwickelt [3]. Das mit Abstand häufigste Lösemittel auf unserem Planeten ist Wasser. Daher ist die Untersuchung des Zusammenspiels von Wasser und darin gelöster Stoffe von großer Relevanz für viele wissenschaftliche Fragestellungen, aber auch wirtschaftliche Anwendungen. Im etablierten Bild der Solvation koordinieren Wassermolekülen an ein Molekül oder Ion und bilden eine Solvathülle, die das Molekül/Ion in Lösung hält [4–6]. Diese Hydrathülle auf molekularer Ebene bei Umgebungsbedingungen abzubilden, ist mit den momentan vorhandenen experimentellen Methoden nicht möglich. Die Rastersondenmikroskopie liefert zwar die nötige räumliche Auflösung, ist aber davon abhängig das Untersuchungsobjekt auf einer Oberfläche zu fixieren. Wichtige

Werkzeuge für die Untersuchung der Mikrosolvatation kleiner organischer Moleküle und Ionen stellen Spektroskopie und ab-initio-Berechnungen dar. Heliumnanotröpfchen können exakt kontrolliert mit Solvatmolekülen und einer gewünschten Anzahl Solvensmolekülen beladen werden. Da sie in einem breiten Spektralbereich transparent sind, können die sich formenden Solvat-Solvens-Komplexe spektroskopisch untersucht werden [7, 8]. Die exakte geometrische Anordnung der Hydrathülle, etwa für das Chloridion, kann mit dieser Methode jedoch nicht abgebildet werden, weshalb immer theoretische Methoden unterstützend eingesetzt werden müssen [9–11]. Die Hydratation organischer Moleküle, die größer sind als das in [8] genannte Allylradikal, ist noch komplexer, da sie eine größere räumliche Ausdehnung besitzen und durch funktionelle Gruppen stark variierende Ladungsdichten aufweisen. Daraus folgt, dass sie mehr potentielle Bindungsmöglichkeiten für Wassermoleküle besitzen, die zudem noch unterschiedliche Affinitäten zu Wasser aufweisen können. Diese Umstände verkomplizieren die Interpretation spektroskopischer Daten und Strukturberechnungen erheblich.

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (RKM) ist es möglich Hydratationsstrukturen an polaren Oberflächen abzubilden [12–14]. Diese Methode erreicht atomare Auflösung in flüssiger Phase und zeigt die Verteilung von Wassermolekülen an der fest/flüssig-Phasengrenze. Für anorganische Oberflächen wie  $\text{CaF}_2$  [15] oder Mica [16] und organische Oberflächen wie Phospholipidbilagen [17, 18] können so dreidimensionale Karten der Wasserverteilung mit subnanometer Auflösung angefertigt werden. Durch die starke Wechselwirkung der RKM-Spitze mit den umliegenden Wassermolekülen während des 3D-Abbildungsvorgangs und der intrinsischen Mobilität einzelner organischer Moleküle niedriger Masse in flüssiger Phase, erscheint es jedoch unwahrscheinlich, dass diese Methode für die Abbildung der Hydrathülle einzelner organischer Moleküle geeignet ist.

Die Untersuchung von Hydrathüllen geht meist von bereits in Lösung befindlichen Molekülen aus. Ein nicht zu unterschätzender Teilaspekt der Solvatationsforschung ist jedoch auch, wie das Molekül überhaupt in die Lösung kommt. Folglich müssen für ein vollständiges Verständnis der Hydratation auch Prozesse, wie das Lösen eines Gases (z.B. HCl in Wasser) oder das Auflösen eines Feststoffs (z.B. NaCl in Wasser) beleuchtet werden. Da dies sehr dynamische Prozesse sind, die auf ultrakurzen Zeitskalen ablaufen, werden sie zur Zeit hauptsächlich von Theoretikern bearbeitet [19, 20].

In Flüssigphase betriebene Rasterkraftmikroskopie ist dazu in der Lage das Auflösen von Feststoffen auf der Nanometerskala abzubilden [21–24]. Da diese Experimente bei Umgebungsbedingungen durchgeführt werden, verhindert wiederum die intrinsische thermische Bewegung der Moleküle eine punktgenaue Lokalisierung der relevantesten Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Molekülen/Ionen, die noch im Feststoff gebunden sind.

Die Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (TT-RTM) ist dazu in der Lage die thermische

Bewegung von Molekülen auszufrieren und besitzt die nötige räumliche Auflösung, um die oben genannten Prozesse auf molekularer Ebene abzubilden. Auch wenn dessen Bedingungen weit von Umgebungsbedingungen entfernt liegen, ermöglichen sie doch die Untersuchung von Solvat-Solvens-Wechselwirkungen. Durch den Einsatz schwach wechselwirkender Oberflächen, werden intermolekulare Wechselwirkungen nur wenig beeinflusst [25–27], was die Messergebnisse hoch relevant für die Solvatationsforschung macht.

Sowohl organische Moleküle [28] als auch einzelne Wassermoleküle [29] und größere Wasserstrukturen [30] wurden bereits getrennt voneinander mittels TT-RTM mit (sub-)molekularer Auflösung abgebildet. Eine umfassende Studie über Strukturen, die sich aus der Kombination von organischen und Wassermolekülen bilden, wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Als ersten Schritt in dieser Richtung kann die Arbeit von Jörg Henzl et al. angesehen werden, in der 4,4'-Dihydroxyazobenzol mit einer geringen Wassermenge auf Au(111) koadsorbiert wurde [31]. Es zeigte sich, dass Wassermoleküle ausschließlich an die Hydroxylgruppen binden. Diese kann als Donor und Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren und ist somit in der Lage zwei Wassermoleküle direkt zu binden. Weitere Wassermoleküle steht es damit frei etwa an die Diazobrücke oder die Phenylringe zu binden, sobald diese primären Bindungsstellen gesättigt sind. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Stattdessen binden zusätzliche Wassermoleküle an die bereits vorhanden Wassermoleküle und erweitern damit die Solvatationshülle der ersten vier Wassermoleküle. Dieses Verhalten deutet bereits auf eine mögliche Beobachtbarkeit hydrophiler und hydrophober Wechselwirkungen auf molekularer Ebene hin. Was diese Studie jedoch nicht ermöglicht ist die Bewertung relativer Hydrophilie verschiedenartiger funktioneller Gruppen, da das Molekül mit zwei identischen Hydroxylgruppen substituiert ist.

Der erste Teil dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von Wassermolekülen mit organischen Molekülen untersuchen. Dazu werden zunächst organische Moleküle auf Ag(111) und Au(111) adsorbiert und charakterisiert, bevor Wasser koadsorbiert und die sich bildenden Solvat-Solvens-Komplexe abgebildet werden. Darüber hinaus wird die Reaktion dieser Komplexe auf Stimuli wie Ausheilen oder die Beleuchtung mit UV-Licht untersucht. An Hand dieser Versuche werden verschiedene Lösemitteleffekt, wie etwa Hydrophilie/Hydrophobie, die Bildung von Hydrathüllen, das Auflösen eines Feststoffs und der Einfluss eines Lösemittels auf chemische Reaktionen bis auf molekulare Ebene im Realraum verfolgt.

Die C-C-Verknüpfung stellt in der organischen Chemie eine wichtige Reaktionsart dar. Viele dieser Reaktionen verlaufen über metallorganische Reaktanden wie Alkyllithium- oder Grignardreagenzien. Durch ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind sie für großtechnische Anwendungen jedoch nicht optimal geeignet, weswegen homogen oder

heterogen katalysierte Reaktionen bevorzugt werden. Zum Beispiel ist die heterogen katalysierte Alkenmetathese ein industriell eingesetztes Verfahren, das auf die Beobachtung zurück geht, dass ein Molybdänkatalysator dazu in der Lage ist Propen zu Ethen und 2-Buten umzuwandeln [32]. Dieser Prozess wurde in den letzten 50 Jahren enorm weiter entwickelt und entsprechend komplex sind die inzwischen möglichen Produkte [33]. Es wird vermutet, dass in diesem Prozess eine oberflächengebundene Carbenspezies auftritt [34–38].

Carbene stellen eine äußerst interessante Substanzklasse dar, da sie Kohlenstoffatom enthalten, welches elektronisch und koordinativ ungesättigt ist. Das einfachste denkbare Carben ist Methylen ( $\text{CH}_2$ ). Es besteht aus einem Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatomen. Im Grundzustand besitzt Methylen zwei ungepaarte Elektronen. Man kann es daher auch als Diradikal auffassen. Die Multiplizität  $M$  berechnet nach  $M = 2S + 1$  mit  $S =$  Gesamtspin des Moleküls, ergibt  $M = 3$  und damit einen Triplettzustand. Durch Anregung des Moleküls können die Elektronen gepaart werden, sodass sich beide in einem Hybridorbital befinden. Da der Gesamtspin des Moleküls dann null ist, ergibt sich ein Singulettzustand.

Beide Zustände sind hochreaktiv und deshalb werden sämtliche präparativen Arbeiten, bei denen Carbene als Zwischenstufe auftreten unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Singulett- und Triplettzustand weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf. So reagieren Triplettcarbene bereitwillig mit Sauerstoff zu Dioxiran [39–41], während Singulettcarbene nur langsam oder gar nicht reagieren. Letztere reagieren dagegen bereitwillig mit Alkenen unter Bildung von Cyclopropan [42,43]. Aus dieser Tatsache erwächst für den präparativen Chemiker natürlich der Wunsch den Spinzustand des Carbens zu kontrollieren und damit auch seine Reaktivität gegenüber anderen Reaktanden. Dies kann durch geeignete Wahl von Substituenten am Carbenkohlenstoffatom erfolgen, die dessen elektronische Struktur modellieren und zum Beispiel einen lichtinduzierten Übergang zwischen Triplett- und Singulettzustand (*intersystem crossing*, ISC) ermöglichen [44].

In Anbetracht des Umfangs mit dem die C-C-Verknüpfung eingesetzt wird, ist es erstaunlich, dass kaum RTM-Studien über oberflächengebundene Carbene existieren. RTM-basierte Untersuchungen von Carbenen auf Oberflächen beschränken sich momentan fast ausschließlich auf N-heterozyklische Carbene (NHC) [45–47]. NHCs werden durch die dem Carbenkohlenstoff benachbarten Stickstoffatome elektronisch stabilisiert und sind deutlich weniger reaktiv, als ihre stickstofffreien Pendanten, was sich zum Beispiel darin äußert, dass sie nicht zum Alken dimerisieren [48]. Da sie starke  $\sigma$ -Donoren darstellen, werden sie häufig als Ligand für Metallzentren wie etwa dem Grubbskatalysator der zweiten Generation eingesetzt [49,50], welche wiederum ein mächtiges Werkzeug in der homogen katalysierten Alkenmetathese sind [51–53].

Die Abbildung oberflächengebundener Carbene mit dem RTM ist hoch interessant, da es dadurch möglich wird die Spaltung der Vorstufenmoleküle, die Carbene selbst und die

entstehenden Produkte Schritt für Schritt zu verfolgen. Es ist kürzlich gelungen auf einer Cu(111)-Oberfläche eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu erzeugen, bei der ein oberflächengebundenes Carben als Intermediat identifiziert werden konnte [54]. Dieses wurde durch homolytische Spaltung der C-Cl-Bindungen einer Trichloromethyl-Gruppe erzeugt. Durch ausheilen der Probe wurde in der Folge die C-C-Verknüpfung erreicht.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich deshalb mit der Untersuchung oberflächengebundener Carbene und soll eine Brücke zwischen spektroskopischen Matrixisolationsexperimenten und der Rastertunnelmikroskopie schlagen. Die Carbene werden durch RTM-Manipulation und UV-Beleuchtung aus Diazovorstufen erzeugt und nachfolgend durch RTM-Messungen und unterstützende dichtefunktionaltheoretische Rechnungen charakterisiert. Darüber hinaus werden ihre Reaktivität und Wechselwirkungen mit Wasser untersucht. Mit diesen Experimenten soll ein molekulares Bild der Reaktivität von Carbenen auf Oberflächen gewonnen werden, was zweifelsohne für die oberflächenbasierte C-C-Verknüpfung sehr wertvoll ist.



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (RTM) durch Binnig und Rohrer erlaubte es erstmals elektrisch leitende Oberflächen auf atomarer Ebene im Realraum abzubilden [55–57]. Das Rastertunnelmikroskop macht sich den quantenmechanischen Tunneleffekt zu nutzen. Dieser beruht darauf, dass die Wellenfunktion ( $\Psi$ ) eines quantenmechanischen Teilchens (z.B. eines Elektrons) (Abb. 2.1aI) an einer Barriere (L) nicht schlagartig auf null abfällt, sondern in der Barriere exponentiell abklingt (Abb. 2.1aII). Ist die Barriere dünn genug, besitzt das Teilchen auch hinter der Barriere eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die von null verschieden ist (Abb. 2.1aIII).

In der Rastertunnelmikroskopie entsprechen die Bereiche I und III aus einer leitfähigen Probenoberfläche und einer Metallspitze. Die Barriere ist im einfachsten Fall ein Vakuum, kann aber auch Luft oder eine Flüssigkeit sein. Wird die Spitze nah genug an die Oberfläche geführt, überlappen die Wellenfunktionen aus Oberfläche und Spitze und durch das Anlegen einer Spannung zwischen beiden, entsteht eine gerichtete Bewegung der Elektronen; der Tunnelstrom. Dieser ist, wie weiter unten ausgeführt, exponentiell vom Abstand zwischen Oberfläche und Spitze abhängig, was eine sehr empfindliche Messung der Änderungen dieses Abstands erlaubt.

Wird die Spitze in einer rasternden Bewegung über die Metalloberfläche geführt, entsteht daraus in erster Näherung ein topografisches Bild der Oberfläche. Die Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche erfolgt durch Piezokeramiken, welche mittels des inversen Piezoeffekts, durch Anlegen einer Spannung zur Verformung angeregt werden. Die Verformung erfolgt linear mit der angelegten Spannung und erlaubt die kontrollierte Steuerung der Spitze bis in den niedrigen Pikometerbereich.

Alle RTM-Messungen dieser Arbeit werden im Konstant-Strom-Modus durchgeführt. Dabei

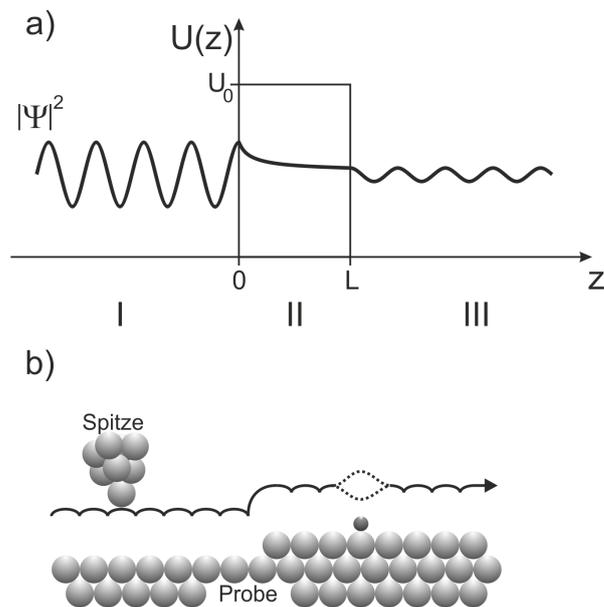


Abbildung 2.1: Quantenmechanischer Tunneleffekt und Funktionsweise eines RTM. a) (I) Quadrat der Wellenfunktion eines Teilchens vor einer Barriere. (II) Exponentieller Abfall der Amplitude der Wellenfunktion in Barriere der Dicke  $L$ . (III) Endliche Amplitude der Wellenfunktion hinter der Barriere. b) Schematische Darstellung der Bewegung der Tunnelspitze über eine Probenoberfläche. Die schwarze Linie deutet an, wie die Spitze der Oberflächentopografie folgt. Gestrichelte Linien deuten an, dass ein Adsorbat (dunkelgraue Kugel) als Erhöhung oder Vertiefung abgebildet werden kann.

wird über eine Regelschleife, der fließende Tunnelstrom konstant gehalten, was einem festen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche entspricht. Fährt die Spitze während der Messung über eine Unebenheit, hat dies den plötzlichen Anstieg oder Abfall des Tunnelstroms zur Folge, was die Regelschleife so schnell wie möglich auszugleichen versucht, indem sie die Spitze von der Oberfläche wegzieht oder an sie heran führt. Aus dieser Auf- und Abbewegung der Spitze wird schließlich das Bild der Probenoberfläche erzeugt. Auf diese Weise kann ein lateral und axial, atomar aufgelöstes Bild erzeugt werden (Abb. 2.1b), aus dem die Längen- und Höheneichung des Mikroskops gewonnen wird.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese Eichung insbesondere im Fall der Höheneichung strenggenommen nur für die pure Metalloberfläche korrekt ist. Sobald sich Adsorbate im Tunnelkontakt befinden, darf nur noch von einer scheinbaren Höhe gesprochen werden. Der Grund dafür ist, dass das RTM die lokale, elektronische Zustandsdichte abbildet. Diese wird durch Adsorbate jedoch nicht in solchem Maß verändert, dass diese mit ihrer realen geometrischen Höhe abgebildet würden. Des Weiteren kann es sogar sein, dass die Adsorption eines Moleküls, wie etwa des CO-Moleküls, die lokale Zustandsdichte so verändert, dass eine geometrische Erhöhung im RTM-Bild als Vertiefung erscheint [58]. Aus diesem Grund muss das erhaltene Bild immer vorsichtig interpretiert werden.

Einen wichtigen Beitrag zum quantitativen Verständnis der gewonnenen RTM-Bilder leisteten Tersoff und Hamann [59,60]. Sie entwickelten eine mathematische Beschreibung für den Tunnelstrom  $I_T$  zwischen Substrat und Spitze bei kleinen Tunnelspannungen  $U_T$ , welche als sehr gute Näherung betrachtet werden kann (Gleichung 2.1).

$$I_T = k_1 \cdot U_T \cdot e^{-k_2 \cdot \sqrt{\Phi} \cdot L} \quad (2.1)$$

Mit  $k_{1/2}$  als Konstanten,  $\Phi$  der Austrittsarbeit der Metalle und  $d$  dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche. Demnach ist der Tunnelstrom exponentiell abhängig vom Abstand zwischen Probe und Spitze. Dadurch führen schon kleine Abstandsänderungen zu einer großen Änderung des Tunnelstroms.

## 2.2 Metallsubstrate

Da die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle durch die Gegenwart der Oberfläche möglichst wenig gestört werden sollen, wird auf Ag(111) und Au(111) gearbeitet. Diese zeichnen sich durch eine sehr schwache Wechselwirkung mit Adsorbaten aus, was sicherstellt, dass Moleküle physisorbiert und nicht chemisorbiert werden. Damit wird die Gasphasenstruktur der Moleküle bei Adsorption nur in geringem Maß verändert. Beide Edelmetalle stehen in der

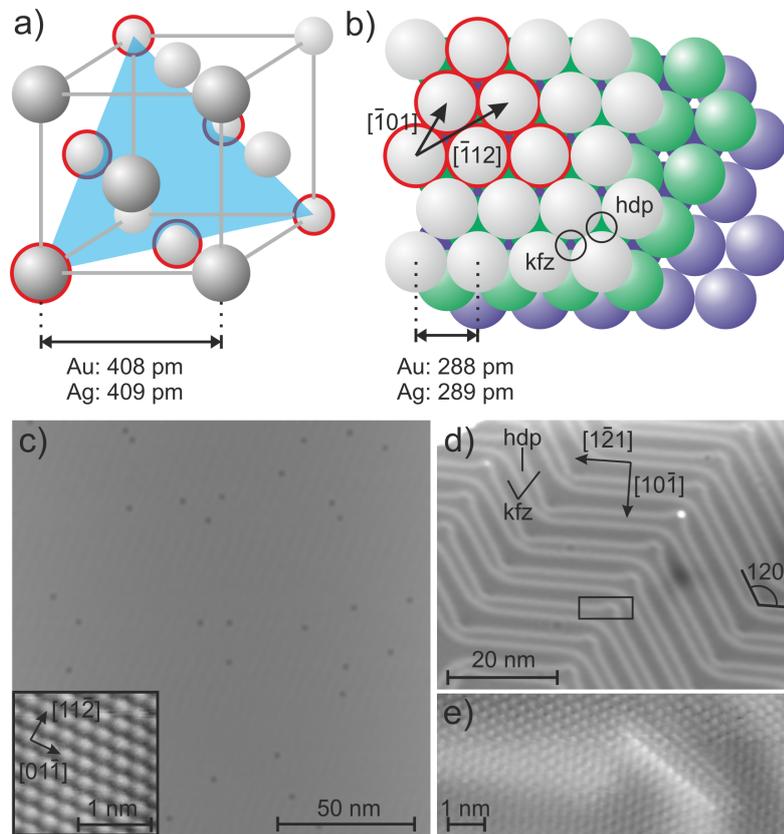


Abbildung 2.2: Modelle und RTM-Aufnahmen der Ag(111) und Au(111) Oberflächen. a) Modell des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters von Silber und Gold mit Gitterkonstanten der jeweiligen Einheitszelle. Die halbtransparente blaue Fläche stellt einen Schnitt entlang der (111)-Ebene dar. b) Modell der (111)-Oberfläche (graue Kugeln). Grüne und violette Kugeln stellen darunterliegende Atome der ABCABC-Schichtfolge dar. Die angegebenen Vektoren zeigen in die für diese Arbeit wichtigsten Symmetrierichtungen. Die rot umrandeten Kugeln entsprechen denen aus a). Schwarz umrandet sind die hdp- und kfz-Muldenplätze. c) RTM-Übersichtsbild der Ag(111)-Oberfläche. Dunkle Punkte sind Verunreinigungen der Oberfläche. Einschubbild: Atomare Auflösung mit Vektoren der wichtigsten Symmetrierichtungen. d) RTM-Übersichtsbild der Au(111)-Oberfläche. Die hellen Linien im Bild sind die Solitonenwände, die hdp- und kfz-Domänen voneinander trennen. e) Atomare Auflösung eines Ellbogens der Fischgräten-Rekonstruktion (schwarzes Rechteck in d)).

ersten Nebengruppe des Periodensystems. Sie kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Gitter und weisen nahezu identische Gitterkonstante von 409 pm (Ag) und 408 pm (Au) [61] auf (Abb. 2.2a). Um die korrekte Orientierung der Kristalloberfläche zu erhalten wird der Kristall entlang der (111)-Ebene geschnitten. Diese ist durch die blauen Linien und rot umrandete Atome in Abb. 2.2a und b angedeutet. In der (111)-Ebene sind die Atome in einer dichtesten Packung angeordnet, was in einer ABCABC-Schichtfolge entlang der Oberflächennormalen resultiert. Für Ag(111) ergibt sich daraus eine sehr geringe Korrugation der Oberfläche (Abb. 2.2c). Auf diesen Oberflächen beträgt der Abstand benachbarter Oberflächenatome von 289 pm für Silber und 288 pm für Gold. Die Au(111)-Oberfläche behält diese Anordnung nicht bei und bildet die sogenannte Fischgräten-Rekonstruktion aus. Bei dieser kommen 23 Oberflächenatome auf nur 22 Atome in der Atomlage darunter, was Spannung in der Oberfläche erzeugt, welche durch das Aufwerfen der paarweise auftretenden Solitonenwände abgebaut wird [62]. Diese teilen die Oberfläche in kfz- und hdp-Domänen auf und verlaufen entlang der  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen. In festen Intervallen ändern die Solitonenwände ihre Verlaufsrichtung um  $120^\circ$  (Abb. 2.2d,e).

## 2.3 Untersuchte Moleküle

Dieser Abschnitt stellt die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle vor. Es handelt sich dabei um Wasser, ein Azobenzolderivat und zwei Diazocarbenvorstufen. Die konkreten Synthesedaten der organischen Moleküle befinden sich in Anhang A.1.

### 2.3.1 Wasser

Wasser ist dafür bekannt auf Metalloberflächen Wasserstoffbrückennetzwerke unterschiedlicher Komplexität auszubilden [30]. Die Strukturbildung von Wasser auf Au(111) und Ag(111) wurde mit dem RTM bereits sehr ausführlich untersucht. Abhängig von der Adsorptionstemperatur und der Menge an adsorbierten Molekülen finden sich einzelne Moleküle [29], Hexamere [63, 64], fraktale Inseln [65] und amorphe bis kristalline Strukturen [66, 67]. Die Wechselwirkungen von Wasser mit Gold und Silber sind sehr schwach, was sich an geringen Adsorptionsenergien von 130 meV (3,00 kcal/mol), respektive 180 meV (4,15 kcal/mol) zeigt [68]. Da es auf Ag(111) bereits bei 17 K zu kleineren Inseln agglomeriert [64] ist es bei niedrigen Temperaturen mobil und eignet sich daher gut, um hydrophile Positionen an adsorbierten, organischen Molekülen aufzuspüren.

Für alle Experimente wird schweres Wasser ( $D_2O$ ) statt  $H_2O$  verwendet, da sich  $D_2O$  eindeutig vom Wasser im Restgas der UHV-Kammer unterscheiden lässt. Chemisch sind beide

## 2. Grundlagen

---

Moleküle genügend ähnlich, um alle Beobachtungen auf  $\text{H}_2\text{O}$  verallgemeinern zu können. Im Rahmen dieser Arbeit ist deshalb mit Wasser immer  $\text{D}_2\text{O}$  gemeint.

### 2.3.2 5-(4-Nitrophenylazo)Salicylsäure

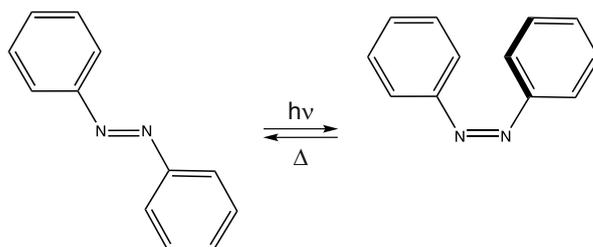


Abbildung 2.3: trans-cis-Isomerie des Azobenzolmoleküls.

Das Azobenzolmolekül besteht aus zwei Benzolringen, die über eine Diazobrücke verbunden sind. Es wurde 1834 zum ersten mal synthetisch hergestellt [69]. Die Azobrücke ermöglicht es dem Molekül in der gestreckten zweidimensionalen trans-Konformationen oder der geknickten dreidimensionalen cis-Konformation vorzuliegen (Abb. 2.3) [70]. Beide Konformationen lassen sich reversibel ineinander überführen, wobei der trans-cis-Übergang durch Absorption von UV-Strahlung von 313 nm ausgelöst wird [71], während der cis-trans-Übergang thermisch erfolgen kann. Azobenzol stellt somit einen molekularen Schalter dar, da es zwei (meta-)stabile, strukturell unterschiedliche Konformationen besitzt, die durch einen geeigneten Stimulus ineinander überführt werden können. Die thermodynamisch stabilere ist die trans-Konformation. Um in die cis-Konformation zu gelangen, muss eine Rotation oder Inversion um eines der Stickstoffatome der Diazobrücke stattfinden. Welcher der beiden Prozesse tatsächlich stattfindet, wurde lange diskutiert. Schlussendlich ergab sich, dass beide Prozesse und sogar ihre Kombinationen eine Rolle spielen [72].

Das verwendete Azobenzolderivat 5-(4-Nitrophenylazo)Salicylsäure (NPAS) ist mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Wasseraffinität substituiert, welche den koadsorbierten Wassermolekülen vielfältige Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bietet. Es ist bereits bekannt, dass die Diazobrücke im Vergleich mit der Hydroxylgruppe keine Affinität zu Wasser aufweist [31]. Im NPAS-Molekül sind jedoch zusätzlich eine Carboxy- und eine Nitrogruppe vorhanden. Diese Arbeit wird deshalb zeigen, wie groß die relative Affinität dieser Gruppen zu Wasser ist. Darüber hinaus wird sie zeigen welchen Einfluss funktionelle Gruppen auf die Bildung einer Hydrathülle haben.

Die Platzierung der Hydroxygruppe in ortho-Position zur Carboxygruppe resultiert in der Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung. Aus theoretischen Berechnungen

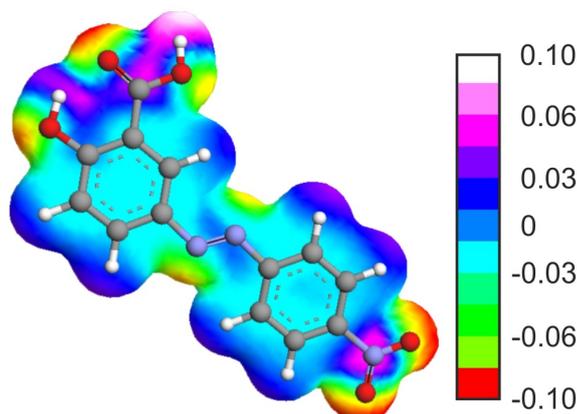


Abbildung 2.4: Kugel-Stab-Modell des trans-Isomers des NPAS-Moleküls unterlegt mit einer semiempirisch berechneten Karte des elektrostatischen Potentials bei einem Konturwert von  $0,005eB^{-3}$  [74]. Elektrische Ladung ist in Bruchteilen der Elementarladung angegeben.

ist bekannt, dass diese Bindung die Neigung der Hydroxygruppe als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindung zu Wasser zu agieren stark reduziert [73], was hier bestätigt wird. Da die Wechselwirkungen zwischen Solut und Solvent auf der kaum interagierenden Au(111)-Oberfläche vorherrschen, sind die folgenden Ergebnisse für das mikroskopische Verständnis von Solvation auch in anderen Lösungsumgebungen sehr relevant. Sowohl die Carboxyl- als auch die Nitrogruppe zeigen sich in der ESP-Karte als sehr polare Positionen (Abb. 2.4). Es ist daher zu erwarten, dass Wassermoleküle bevorzugt an diesen Orten binden. Die Position der Hydroxygruppe in ortho-Stellung zur Carboxygruppe ermöglicht es dieser eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung einzugehen. Es ist daher interessant zu sehen, ob die Hydroxygruppe ähnlich wie im Fall von 4,4'-Dihydroxyazobenzol Wasserstoffbrückenbindungen zu Wassermolekülen eingeht.

Die Substanz wurde von Dirk Loose (Lehrstuhl für Organische Chemie II, Prof. Gerald Dyker, Ruhr-Universität Bochum) synthetisiert und aufgereinigt.

### 2.3.3 9-Diazo fluoren und 3-Methoxy-9-diazo fluoren

Die Erzeugung oberflächengebundener Carbene durch Diazoverbindungen stellt einen schnellen und effizienten Zugang zu diesen Verbindungen dar, da die Abspaltung des Stickstoffmoleküls durch Bestrahlung mit UV-Licht sehr einfach zu erreichen ist und irreversibel verläuft. In dieser Arbeit werden zwei Carbovorstufen (9-Diazo fluoren (DAF), 3-Methoxy-9-diazo fluoren (MDAF)) untersucht (Abb. 2.5a,b). Das aus DAF entstehende Fluorenylid wurde bereits spektroskopisch untersucht [75]. Nach Abspaltung des Stickstoffmoleküls befindet es sich in Singulettzustand und relaxiert danach recht schnell zum Triplettgrundzustand. Ex-

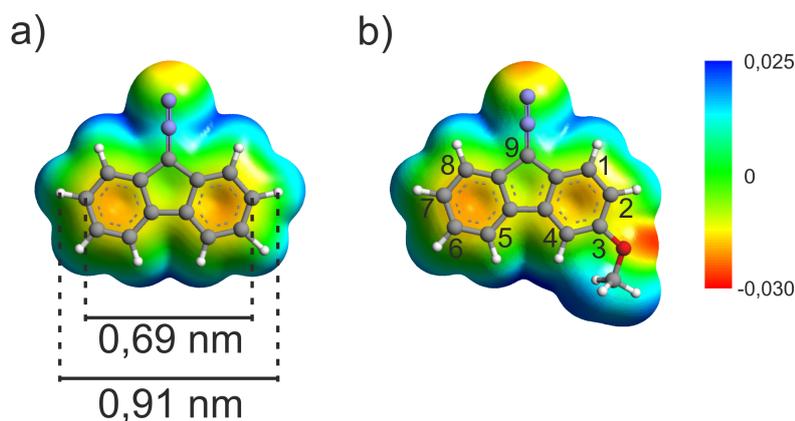


Abbildung 2.5: Kugel-Stab-Modelle und DFT-optimierte ESP-Karten der verwendeten Carbovorstufen. a) 9-Diazo-fluoren mit intramolekularen Abständen. b) 3-Methoxy-9-diazo-fluoren. Zahlen geben die Nummerierung der Kohlenstoffatome an. Farbskala zeigt Ladungsdichte in  $e/B^3$ .

perimente in Lösung und Edelgasmatrices haben gezeigt, dass die Geschwindigkeit mit der das ISC abläuft, direkt mit der unmittelbaren Umgebung des Carbens zusammenhängen. Halogenierte Lösemittel verlangsamen das ISC zum Triplettzustand erheblich, da die freien Elektronenpaare der Halogenatome an das leere p-Orbital des Singulettcarbens koordinieren [76]. Interessant ist ebenfalls, dass durch die Anwesenheit eines Wassermoleküls der Triplettzustand in einen Singulettzustand zurückkonvertiert, da dieser durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird [77].

MDAF fügt dem Fluorenylgrundgerüst eine Methoxygruppe hinzu, welche den Singulettzustand durch Resonanz stabilisiert. Die Energielücke zwischen Triplett und Singulett sinkt dadurch von 3,4 kcal/mol (DAF) auf 0,5 kcal/mol (MDAF) [78]. Da das Sauerstoffatom der Methoxygruppe negativ geladen ist, stellt sie einen Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen dar. Die aus MDAF gebildeten Strukturen werden sich daher deutlich von den DAF-Strukturen unterscheiden.

Zur Untersuchung im RTM werden DAF und MDAF bei unterschiedlichen Temperaturen auf Ag(111) aufgebracht und zunächst die Strukturbildung der intakten Vorstufenmoleküle betrachtet. Anschließend wird zu diesen Strukturen Wasser koadsorbiert, um sie zu hydratisieren. Durch Ausheilen relaxieren (M)DAF/Wasser-Strukturen zu ihrer thermodynamisch günstigsten Form. Auf diese Weise werden Solvationseffekte auf molekularer Ebene sichtbar gemacht. Die, durch die photolytische Spaltung der Vorstufen gebildete Oberflächenspezies wird untersucht und durch unterstützende DFT-Rechnungen charakterisiert.

Die Carbovorstufen wurden von Iris Trosien (Lehrstuhl für Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander, Ruhr-Universität Bochum) synthetisiert und aufgereinigt.

# Kapitel 3

## Methoden

Dieses Kapitel beschreibt das benutzte Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop, mit dem sämtliche bildgebenden Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Des Weiteren stellt es kurz das dazugehörige Ultrahochvakuumsystem vor und geht dann auf die Präparation der verschiedenen untersuchten Probensysteme, die Beleuchtung der Probe mit UV-Licht und die Manipulation von Adsorbaten mit dem RTM ein.

### 3.1 TT-RTM und Ultrahochvakuumsystem

Das RTM wird bei Temperaturen zwischen 7 K und 9 K betrieben und ist eine Abwandlung des Besocke-Typs [79]. Die Spitze ist an einer rotierenden Rampe befestigt, welche auf mit Saphirkugeln versehenen Piezokeramiken ruht. Durch diese Anordnung ist es möglich die Spitze in allen drei Raumrichtungen über die Probenoberfläche zu fahren.

Das RTM ist von zwei Kühlschilden umgeben. Der Äußere wird mit flüssigem Stickstoff auf etwa 77 K und der Innere mit flüssigem Helium auf etwa 5 K gekühlt, wodurch das RTM eine Temperatur unter 10 K erreicht. Über eine Klappe ist der Probentransfer in das RTM hinein oder aus ihm heraus möglich. Eine zusätzliche seitlich angebrachte Klappe erlaubt das Einkoppeln eines Laserstrahls auf die Probenoberfläche. Der zugehörige optische Aufbau wird in Abschnitt 3.3 beschrieben.

Das UHV-System setzt sich aus zwei Vor- und zwei Hauptkammern zusammen, die voneinander durch Ventile trennbar sind und separat gepumpt werden. Das UHV wird durch verschiedene Pumpentypen erzeugt. Das gesamte System wird über eine Kombination aus Membran- und Miniturbomolekularpumpen auf einen Vordruck von  $\sim 10^{-2}$  mbar gepumpt. Über zwei Turbomolekularpumpen, die an den beiden Vorkammern angebracht sind und Ausheizen des gesamten Systems wird ein Basisdruck von  $\sim 10^{-10}$  mbar erreicht. Dieser kann nun allein durch Ionenzerstäuberpumpen an den beiden Hauptkammern aufrechter-

halten werden.

Die Handhabung der Probe erfolgt über einen Manipulator, welcher in allen drei Raumrichtungen fahrbar und entlang seiner Längsachse drehbar ist. Der Manipulatorkopf verfügt über einen Durchflusskryostaten und lässt sich mit flüssigem Helium auf eine Minimaltemperatur von 15 K kühlen. Die Proben werden über den Manipulator elektrisch kontaktiert. Die Kontaktierung erlaubt das resistive Heizen der Probe, sowie das Auslesen der Proben­temperatur und des Ionenätzstroms (siehe unten). Eine detaillierte Beschreibung eines Baugleichen UHV-TT-RTMs kann in [80] gefunden werden.

## 3.2 Probenpräparation

### 3.2.1 Reinigung der Metallsubstrate

Vor der Deposition von Molekülen werden die Metallsubstrate mittels Ionenätzen gereinigt, da eine reine Oberfläche für alle oberflächensensitiven Methoden essentiell ist. Um die verwendeten Metallsubstrate zu säubern, werden sie mit Neonionen ( $E_{\text{kin}} = 1,3 \text{ keV}$ ,  $p = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ , 45 min) beschossen, was nicht nur Adsorbate zerstört und entfernt, sondern auch viele Atomlagen des Metallsubstrats abträgt. Mit dieser Behandlung geht die Kristallinität der oberflächennahen Atomlagen verloren. Deshalb wird das Metallsubstrat auf zwei Drittel seiner Schmelztemperatur erhitzt (920 K, 45 min), wodurch die Oberfläche rekristallisiert und unter der Oberfläche gefangenes Neon ausgetrieben wird. Die gesäuberte Probe wird auf  $\sim 80 \text{ K}$  abgekühlt und in das RTM transferiert, wo die Reinheit der Oberfläche kontrolliert wird, bevor die zu untersuchenden Moleküle aufgebracht werden. Im Mittel ergeben sich  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  Verunreinigungen pro Oberflächenatom (siehe Abb. 2.2c,d).

### 3.2.2 Adsorption von organischen Molekülen

Die Grundvoraussetzung für das Aufbringen organischer Moleküle auf ein Metallsubstrat ist, dass das Molekül unzersetzt in die Gasphase übergeht. Unter UHV-Bedingungen besitzen vor allem leichte Moleküle wie Wasser einen hinreichend großen Dampfdruck und verdampfen bereits bei Raumtemperatur. Schwerere Moleküle, die außerdem mit polaren Gruppen funktionalisiert sind, müssen jedoch erwärmt werden. Dies geschieht durch einen Verdampfer, der an einer eigenen abtrennbaren UHV-Kammer angebracht ist (Abb. 3.1). Der Verdampfer besteht aus einem Kupferkörper, der resistiv geheizt und durch Wasser gegengekühlt wird. Die Temperaturkontrolle erfolgt über eine Thermo­element. Die Probensubstanz wird in einen chemisch inerten Quarztiegel gefüllt. Abhängig davon, wie sich thermische Stabilität und Verdampfbarkeit zueinander verhalten, werden die Probensubstanzen im UHV weiter aufgereinigt. Im Falle von NPAS wird die Substanz mehrere Tage auf 378 K gehalten.

ten, um adsorbierte Restgase (vor allem Kohlenstoffmonoxid und Wasser) zu entfernen. Für die Carbovorstufen ist dieses Vorgehen nicht möglich, da sie bereits bei Raumtemperatur einen recht hohen Dampfdruck besitzen. Eine extensive Aufreinigung kann deshalb nicht erfolgen und das Vorhandensein einiger Verunreinigungen neben den Carbovorstufen nicht vermieden werden. Da sich diese Arbeit jedoch vornehmlich mit der Untersuchung einzelner Moleküle befasst, wird dieser Nachteil nach Identifizierung des Zielmoleküls in Kauf genommen.

Das Aufbringen der Moleküle erfolgt immer nach dem gleichen Schema: Der Verdampfer wird auf seine Zieltemperatur gebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, um thermisches Gleichgewicht zu erhalten. Es stellt sich ein Druck in der Molekülkammer ( $p_{\text{MOL}}$ ) ein, der es eventuell erforderlich macht die Temperatur des Verdampfers leicht anzupassen. Dies hängt davon ab, wie groß die geplante Bedeckung ist. Parallel dazu wird der Manipulator mit flüssigem Stickstoff oder Helium gekühlt, um die maximale Proben temperatur der Deposition festzulegen.

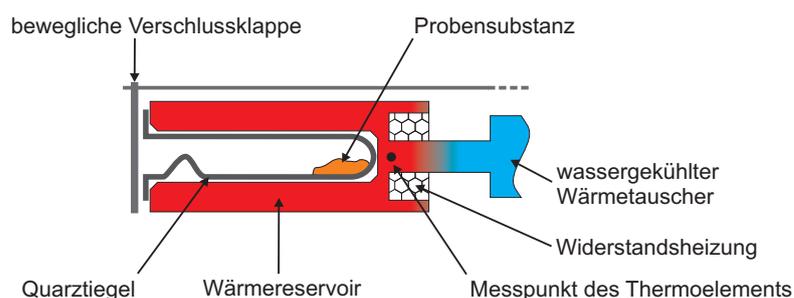


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Molekülverdampfers (UHV-Seite).

Für die Deposition wird die Probe vor das Ventil der Molekülkammer gefahren und von ihr weggedreht. Das Ventil zur Molekülkammer wird geöffnet und vom Ventil desorbierende Verunreinigungen werden von kaltem Probenhalter und Manipulator abgefangen. Die Probe wird nun in Richtung Molekülkammer gedreht und die Verschlussklappe des Verdampfers für eine exakte Zeit geöffnet und wieder geschlossen. Die Probe wird von der Molekülkammer weggefahren und das Ventil zur Molekülkammer wieder geschlossen. Nach dem Transfer zurück ins RTM wird gewartet, bis sich Probe und RTM wieder im thermischen Gleichgewicht ( $T = 8 \text{ K}$ ) befinden, bevor mit den Messungen begonnen wird. Die Parameter für das Aufbringen von NPAS, DAF und MDAF sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Mit diesen Parametern ergeben sich sehr geringe Bedeckungen von  $(0,080 \pm 0,004) \text{ Molekülen/nm}^2$  bis  $(0,180 \pm 0,005) \text{ Molekülen/nm}^2$ .

### 3. Methoden

---

Tabelle 3.1: Parameter für das Aufbringen organischer Moleküle auf Ag(111) und Au(111). Druck in Molekülkammer  $p_{\text{MOL}}$ , Proben temperatur T, Aufdampfzeit t

Molekül	Verdampfer temperatur (K)	$p_{\text{MOL}}$ (mbar)	T (K)	t (s)
NPAS	413	$5,0 \cdot 10^{-8}$	23 - 30	45
DAF	308	$3,2 \cdot 10^{-7}$	85	60
	288	$2,2 \cdot 10^{-7}$	71	60
MDAF	323	$6,0 \cdot 10^{-7}$	23	15
	320	$4,1 \cdot 10^{-7}$	74	30

#### 3.2.3 Aufbringen von Wasser

Die Prozedur für das Aufbringen von schwerem Wasser ( $\text{D}_2\text{O}^1$ ) verläuft prinzipiell sehr ähnlich zu der oben geschilderten und unterscheidet sich nur in Details, welche in [81] beschrieben sind. Die Aufreinigung des Wassers erfolgt durch Einfrieren und Abpumpen der Gasphase über dem Eis. Beim Einfrieren lösen sich Gase aus der Flüssigkeit, die dann abgepumpt werden. Dieser Prozess wird mehrmals wiederholt, bis sich im Massenspektrum des Wassers keine Änderungen mehr zeigen. Da Wasser einen genügend großen Dampfdruck besitzt, muss es für die Deposition nicht erwärmt werden. Alle Parameter der  $\text{D}_2\text{O}$ -Koadsorption sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Parameter für die Koadsorption von  $\text{D}_2\text{O}$  zu organischen Molekülen. Druck in Molekülkammer  $p_{\text{MOL}}$ , Proben temperatur T, Aufdampfzeit t

Koadsorption zu	$p_{\text{MOL}}$ (mbar)	T (K)	t (s)
NPAS	$10^{-8} - 10^{-7}$	23 - 30	10 - 20
DAF-Dimeren	$1,2 \cdot 10^{-7}$	84	11
	$1,7 \cdot 10^{-7}$	78	14
MDAF-Ketten	$1,3 \cdot 10^{-7}$	25	10
	$1,3 \cdot 10^{-7}$	26	10

---

<sup>1</sup> $\text{D}_2\text{O}$ : Sigma Aldrich Co. LLC, min. 99,96 atom% D

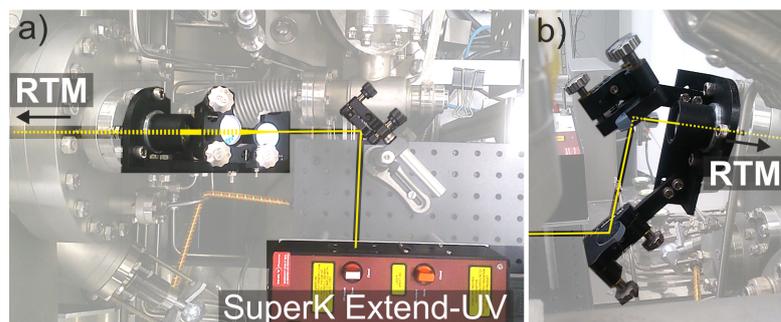


Abbildung 3.2: Fotografien der Periskopoptik in Draufsicht a) und Seitenansicht b). Der Strahlengang ist durch gelbe Linien markiert. Gestrichelte Linien zeigen an, wo der Strahlengang verdeckt ist.

### 3.3 Beleuchtung der Probenoberfläche

Die Kùhlschilde, die das RTM umschließen sind mit einem Verschluss ausgestattet, der die Beleuchtung der Probenoberfläche im RTM erlaubt. Auf diese Weise können Beleuchtungsexperimente bei tiefer Temperatur durchgeführt werden. Daraus ergibt sich die Möglichkeit Aufnahmen der exakt gleichen Position auf der Oberfläche vor und nach der Beleuchtung zu vergleichen. Das verwendete Lasersystem (NKT Photonics GmbH) besteht aus einem gepulsten Pumplaser SuperK EXTREME, der ein sehr breitbandiges, annähernd weißes Spektrum emittiert (400 nm - 2400 nm, Puls wiederholrate: 77,8 MHz). Über den gesamten Spektralbereich emittiert er eine Leistung von 1,50 W. Dieses Licht wird in weitere optische Komponenten eingekoppelt. Mit Hilfe der SuperK EXTEND-UV-Einheit wird das Licht des Pumplasers über einen nichtlinearen Prozess frequenzverdoppelt und so ultraviolettes Licht erzeugt (330 nm - 480 nm, Bandbreite: 5 nm, Pulslänge: 10 ps). Da dieser nichtlineare Prozess nur eine sehr geringe Ausbeute liefert, ist die Leistung der UV-Laserstrahlung auf einige Dutzend  $\mu\text{W}$  begrenzt.

Zum Einkoppeln des Laserlichts auf die Probenoberfläche wird ein Spiegelsystem verwendet. Da sich das optische Fenster (Saphir) der UHV-Kammer nicht in der Ebene des Laseraufbaus befindet und zudem in einem Winkel von  $79^\circ$  zur Oberflächennormalen orientiert ist, wurde eine Periskopoptik entworfen und gebaut, die den Strahlengang entsprechend umlenkt (Abb. 3.2a, b).

Die UV-Laserstrahlung, die aus der SuperK Extend-UV-Einheit austritt, weist konstruktionsbedingt eine unterschiedliche Divergenz des Laserstrahls in x- und y-Ebene auf (Abb. 3.4a,b<sup>2</sup>). Dies hat zur Folge, dass die ohnehin schon geringe Leistung noch weiter aufgefächert wird. Um dem entgegen zu wirken, wurde das Periskop zusätzlich mit optischen Linsen ausgestattet. Eine Kombination aus bikonvexer Linse ( $f = 300 \text{ mm}$ ) und Zylinderlinse ( $f = 300 \text{ mm}$ )

<sup>2</sup>Persönliche Kommunikation mit Maxim Kasai, NKT Photonics GmbH, mka@nktphotonics.com

### 3. Methoden

verkleinert die Größe des Brennpunkts in der x-Ebene besonders zwischen 330 und 400 nm erheblich (Abb. 3.4). Daraus ergibt sich eine größere Flächenleistungsdichte (Abb. 3.3c), was die benötigten Beleuchtungszeiten verringert. Für die benutzte Wellenlänge von 365 nm ergibt sich eine Flächenleistungsdichte auf der Probe von  $57,0 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ , welche für alle Beleuchtungen genutzt wurde. Bei einer Beleuchtungszeit von zwei Stunden entspricht dies einer Photonendosis von  $7,5 \cdot 10^{17}$  Photonen/ $\text{mm}^2$  im Fokuspunkt des Lasers.

Da durch das Öffnen der Laserverschlussklappe eine zusätzliche Öffnung der Kühlschilde entsteht, durch die Wärmestrahlung bis zum RTM vordringen kann, tritt während des Beleuchtungsprozesses eine minimale Erwärmung auf. Die Beleuchtung mit UV-Licht hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Endtemperatur. So ergibt sich für ein Dunkelexperiment eine Endtemperatur von 10,0 K, während bei Beleuchtung bei 400 nm (hier besitzt die Extend-UV-Einheit ihre Maximalleistung) 10,6 K erreicht werden [82].

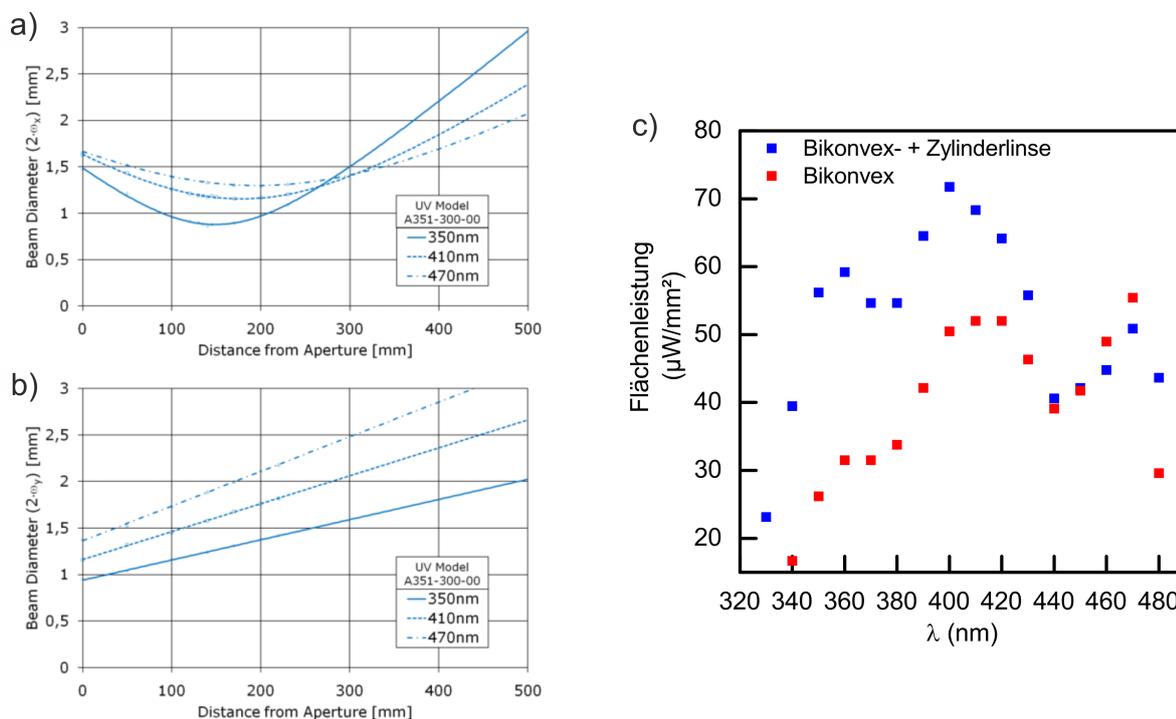


Abbildung 3.3: a),b) Strahldurchmesser in x- und y-Ebene in Abhängigkeit der zurückgelegten Wegstrecke des Laserstrahls für . c) Wellenlängenabhängigkeit der Flächenleistungsdichte vor und nach Einsetzen der Zylinderlinse in den Strahlengang.

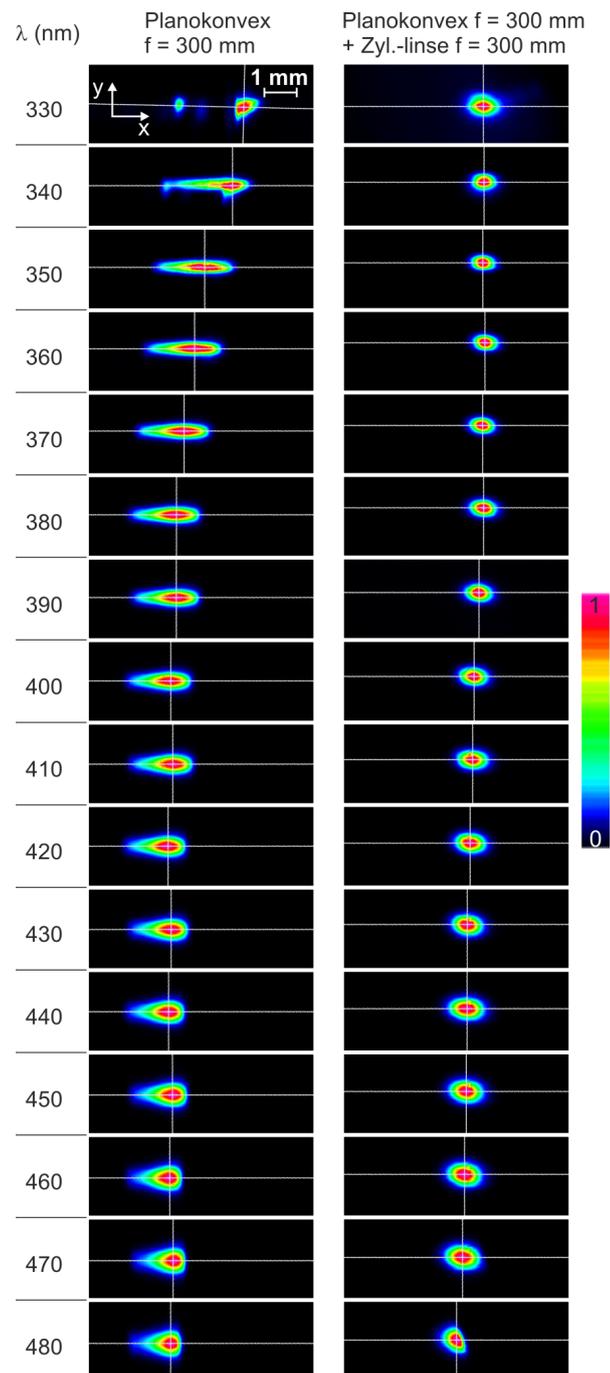


Abbildung 3.4: Laterale Intensitätsverteilungen der Laserpunkte bei verschiedenen Wellenlängen mit Bikonvexlinse und zusätzlicher Zylinderlinse. Das Fadenkreuz markiert das Intensitätsmaximum.

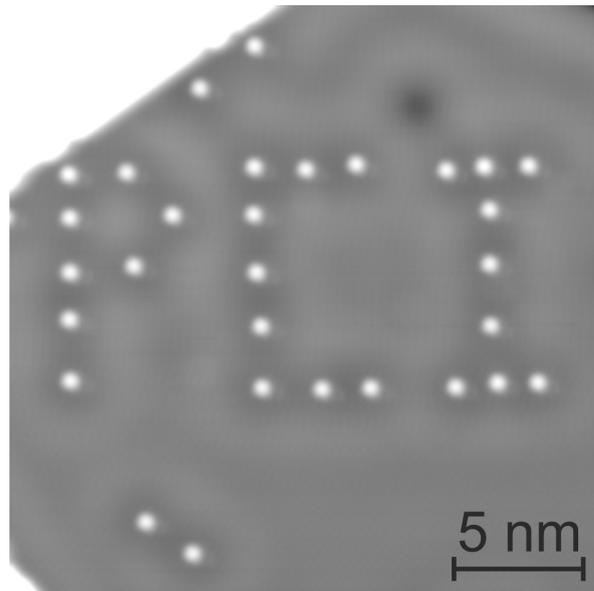


Abbildung 3.5: Durch laterale Manipulation von Silberatomen erzeugter PCI-Schriftzug. Tunnelparameter:  $U_T = 100 \text{ mV}$ ,  $I_T = 10 \text{ pA}$

#### 3.4 Manipulation von Adsorbaten durch das RTM

Während der RTM-Messungen kann es zu unerwünschten Wechselwirkungen der Spitze mit Adsorbaten kommen, welche eine Veränderung der Probe bewirken können und im Allgemeinen eine Verschlechterung der Abbildungsqualität bewirken. Abhängig von den gewählten Tunnelparametern können Diffusionsprozesse oder sogar die Dissoziation von Molekülbindungen induziert werden. Diese Manipulationen können allerdings auch gezielt eingesetzt werden, um mehr über ein Adsorbat zu erfahren [83]. Etwa indem einzelne Moleküle aus einer supramolekularen Struktur herausgezogen werden, um dessen kleinsten Baustein zu charakterisieren. Man unterscheidet zwischen lateraler und vertikaler Manipulation. Die laterale Manipulation macht sich attraktive/repulsive Wechselwirkungen der Spitze mit einem Adsorbat zu Nutze und zieht/schiebt es über die Oberfläche. Die Spitze wird dafür näher an die Oberfläche geführt, als dies beim bloßen Abbilden der Oberfläche der Fall ist. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adsorbat wird dadurch verstärkt und so können Atome aber auch Moleküle auf der Oberfläche versetzt werden. Zum Beispiel wurde auf diese Weise das Lehrstuhllogo erzeugt (Abb. 3.5). Es handelt sich dabei um einzelne Silberatome, die aus einer Stufenkante herausgezogen [84] und anschließend zu „P“, „C“ und „I“ angeordnet wurden.

Die vertikale Manipulation erfolgt über zwei unterschiedliche Mechanismen. Der erste beruht auf der Wechselwirkung der Adsorbate mit dem elektrischen Feld zwischen Spitze und

Oberfläche, während beim zweiten inelastisch-tunnelnde (IET) Elektronen für die Veränderungen verantwortlich sind. Bei diesem Prozess übertragen tunnelnde Elektronen einen Teil ihrer Energie in das Adsorbat, was Prozesse wie Konformationsänderungen oder sogar Bindungsbrüche induzieren kann.

Es ist ebenfalls möglich Adsorbate mit der Spitze aufzunehmen. Der s-Wellencharakter einer metallischen Spitze wandelt sich dabei zu einem p-Wellencharakter, was eine erhebliche Verbesserung der lateralen Auflösung mit sich bringt [85]. Alle genannten Manipulationsarten sind detailliert in [83] beschrieben.

### 3.5 Simulation

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine ab-initio-Methode, die versucht die Schrödingergleichung für ein Vielelektronensystem näherungsweise zu lösen. Sie bestimmt über die Kohn-Sham-Funktionen die ortsabhängige Elektronendichte eines Moleküls im Grundzustand [86]. Ist diese bekannt ergibt sich daraus die geometrische Struktur eines Moleküls mit intramolekularen Bindungsabständen und -winkeln. Die Rechnungen laufen unter Beachtung der Born-Oppenheimer-Näherung, die die Position der Atomkerne des Moleküls als fix betrachtet, da deren Bewegung im Vergleich mit den Elektronen vernachlässigbar langsam ist. Da mit Elektronendichten gearbeitet wird, werden die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen nicht explizit betrachtet. Deshalb wird der Kohn-Sham-Funktion ein Austausch-Korrelationspotential angehängt, um diese Wechselwirkungen miteinzubeziehen.

Als gutes Hilfsmittel zur Interpretation von RTM-Bilder haben sich Karten des elektrostatischen Potentials (ESP) eines Moleküls erwiesen [87]. Stark negativ polarisierte Teile des Moleküls sorgen für eine erhöhte Zustandsdichte und damit für ein größeres Tunnelsignal an diesen Positionen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Moleküle verwendet, die ein starres und planares  $\pi$ -System aufweisen, und mit diesem koplanar zur Oberfläche adsorbieren. Die ESP-Karten lassen sich deshalb gut mit den RTM-Bildern in Einklang bringen.

Die DFT-optimierten ESP-Karten für DAF und MDAF wurden von Iris Trosien (Lehrstuhl für Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander, Ruhr-Universität Bochum) angefertigt (B3LYP Funktional [88, 89], def-2TZVP Basissatz [90]).

Um die oberflächengebundenen Carbene weiter zu charakterisieren, werden DFT-Rechnungen (M06-Funktional [91]/def2-TZVP-Basissatz) der Carbene an Silberatomclustern durchgeführt. Die Ergebnisse wurden von Dr. Joel Mieres Pérez (Computational Biochemistry - Group, Prof. Dr. Elsa Sánchez-García, Universität Duisburg-Essen) zur Verfügung gestellt. Zudem wird von der gleichen Gruppe eine Rechnung des Carbens auf einer Ag(111)-Oberfläche durchgeführt, die zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen ist.

### 3. Methoden

---

Eine weniger präzise aber schnellere Methode stellen semiempirische Rechnungen dar (Parameteric Method 3, MNDO Hamiltonian). Die auf diese Weise erhaltenen Gasphasenstrukturen von Molekülen sind deutlich präziser als die Pixelauflösung des RTMs von ca. 20 pm/Pixel und können deshalb für die Interpretation der RTM-Bilder eingesetzt werden. Diese Rechnungen werden mit ArgusLab [74] durchgeführt.

## Kapitel 4

# Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel teilt sich in fünf Abschnitte und befasst sich mit der Mikrosolvatation des Azobenzolderivats auf Au(111), der Strukturbildung der Carbenvorstufen auf Ag(111), der Wechselwirkung von Wasser mit den Carbenvorstufen, sowie der Erzeugung der Carbene. Zusätzlich wird die Machbarkeit von RTM-Messungen unter Laserbeleuchtung demonstriert.

### 4.1 Mikrosolvatation von NPAS auf Au(111)

Die Charakterisierung des wasserfreien NPAS-Moleküls erfolgt nach Adsorption auf der Au(111)-Oberfläche bei  $(30 \pm 3) \text{ K}$ . Bei dieser Temperatur sind die Moleküle mobil und agglomerieren an den Ellenbogen der Fischgrätenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche (Abb. 4.1a). Um sicherzustellen, dass intermolekulare Wechselwirkungen die Ergebnisse nicht verfälschen, werden nur einzelne Moleküle, die sich zwischen den Ellenbogen befinden berücksichtigt (in Abb. 4.1a durch Quadrat markiert). Die RTM-Abbildung eines einzelnen NPAS-Moleküls besteht aus zwei Erhebungen (durch 1 und 2 markiert) und einer Vertiefung (durch 3 markiert). Die Abstände zwischen diesen Merkmalen werden durch die Analyse von Höhenprofilen entlang der Molekülachse bestimmt (durchgezogene Linie in Abb. 4.1b), welche durch Gaußfunktionen angepasst werden (Abb. 4.1c). Der Abstand zwischen den Erhebungen 1 und 2 beträgt  $(0,80 \pm 0,03) \text{ nm}$ . Aus den RTM-Bildern geht hervor, dass Erhebung 1 eine ovale Form aufweist, welche gegen die Molekülachse verdreht ist. Um diese Erhebung einem Teil des Moleküls zuzuordnen, wird die RTM-Abbildung mit einer Karte des elektrostatischen Potentials (ESP) des Moleküls verglichen. Teile des Moleküls die eine hohe negative Ladungsdichte aufweisen entsprechen einer großen lokalen Zustandsdichte des RTM-Bilds [93]. Im NPAS-Molekül findet sich die größte negative Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen. Speziell die Carboxylgruppe sorgt für eine erhöhte negative Ladungsdichte und einer Erweiterung des  $\pi$ -Systems abseits der Molekülachse (Abb. 4.1d). Daraus folgt,

## 4. Ergebnisse und Diskussion

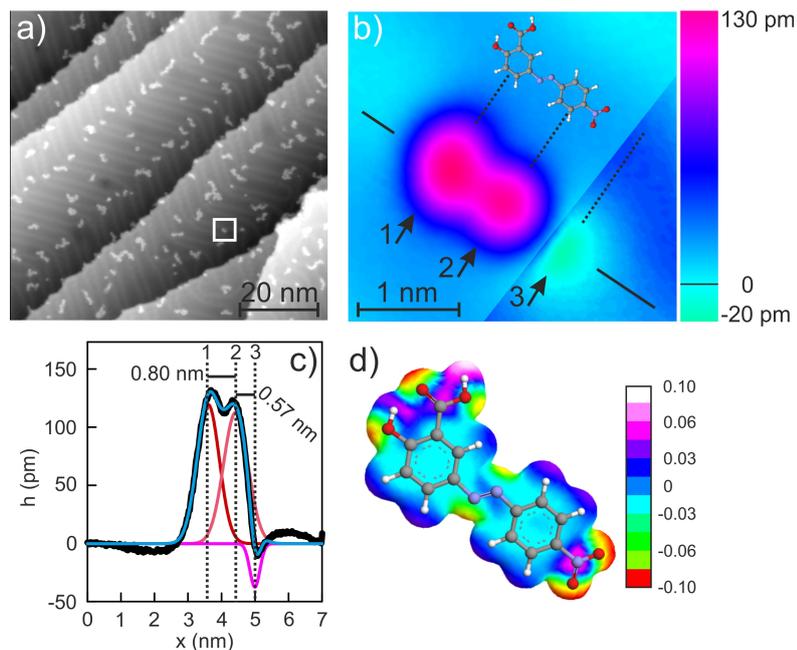


Abbildung 4.1: NPAS-Moleküle auf Au(111): a) RTM-Übersichtsbild; das Quadrat markiert den Bereich, der in (b) in höherer Auflösung abgebildet ist. b) RTM-Bild eines einzelnen NPAS-Moleküls in Falschfarbendarstellung. Die Au(111)-Oberfläche ist in hellblau dargestellt, das NPAS-Molekül in pink. In der unteren rechten Ecke wurde der Kontrast erhöht. Im gleichen Maßstab ist eine Gasphasenstruktur des NPAS-Moleküls dargestellt. Gepunktete Linien dienen zur Blickführung. c) Höhenprofil entlang der durchgezogenen Linie in (b). Rote Linien entsprechen Gaußanpassungen der Erhöhungen und Vertiefung. Die blaue Linie ist die Summe der drei Gaußkurven. Zahlen (1-3) im Graphen entsprechen den gleichen Zahlen in (b). Gepunktete Linien sind die Positionen der Maxima der Gaußkurven. d) Semiempirisch berechnete Karte des elektrostatischen Potentials des NPAS-Moleküls bei einem Konturwert von  $0,005eB^{-3}$ . Ladungsdichte ist in Bruchteilen der Elementarladung angegeben. Tunnelparameter in (a) und (b):  $U = 50 \text{ mV}$ ,  $I = 8 \text{ pA}$ . Abbildung entnommen aus [92].

dass die Salicylsäureuntereinheit die ovale Form von Erhebung 1 verursacht und weiter, dass die Vertiefung am anderen Ende des Moleküls von der Nitrogruppe verursacht wird. Ihre geringe Tiefe von nur 20 pm (bei 50 mV Tunnelspannung) in einer recht großen Entfernung von  $(0,60 \pm 0,06)$  nm zu Erhebung 2 suggeriert, dass das Molekül die lokale elektronische Struktur des Substrats verändert (siehe gepunktete Linien in Abb. 4.1b). Überraschenderweise wurde eine solche Vertiefung bei vorherigen Untersuchungen von nitrosubstituierten Azobenzolen oder Phenylringen [93] nicht beobachtet, was auf einen langreichweitigen Einfluss der anderen Endgruppen schließen lässt.

Nach erfolgter Identifikation des NPAS-Moleküls wird Wasser koadsorbiert, um dessen

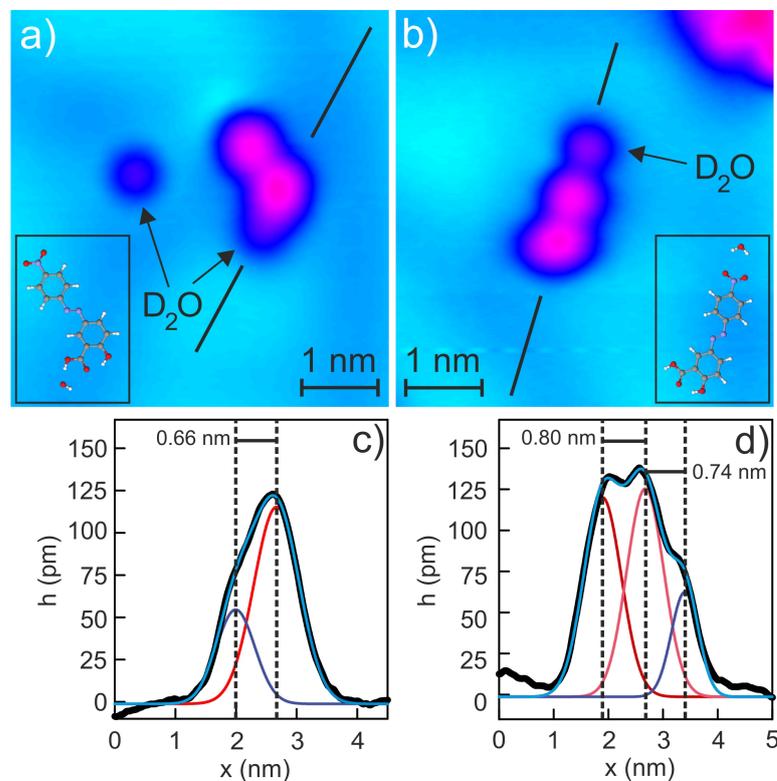


Abbildung 4.2: Einzelne Wassermoleküle gebunden an NPAS. a),b) RTM-Bilder und semiempirische Gasphasenstrukturen der NPAS/Wasser-Komplexe im gleichen Maßstab wie die RTM-Bilder. a) Einzelnes an die Carboxylgruppe gebundenes Wassermolekül neben einem einzelnen freien Wassermolekül. b) Einzelnes an die Nitrogruppe gebundenes Wassermolekül c),d) Höhenprofile entlang den durchgezogenen Linien in a) und b). Rote und dunkel blaue Linien sind Gaußkurven, die dem NPAS-Molekül respektive dem Wassermolekül zuzuordnen sind. Die hellblaue Linie entspricht der Summe aller Gaußkurven. Gestrichelte Linien markieren die Maxima der einzelnen Gaußkurven. Tunnelparameter in (a) und (b):  $U = 50$  mV,  $I = 8$  pA. Abbildung entnommen aus [92].

bevorzugten Bindungspositionen zu offenbaren. Das Aussehen des NPAS-Moleküls wird durch Binden einzelner Wassermoleküle nicht grundlegend verändert. In den RTM-Bildern

erscheint lediglich ein weiteres Merkmal abhängig vom Koordinationsplatz des Wassermoleküls (Abb. 4.2a,b). Wassermoleküle, die an die Carboxylgruppe binden verlängern die bereits ovale Erhebung noch weiter (Abb. 4.2a). Koordination an die Nitrogruppe fügt eine weitere Erhebung entlang der Molekülachse hinzu (Abb. 4.2b). Diese beiden Bindungsmotive machen 90% aller beobachteten NPAS/Wasser-Komplexe bei niedriger Wasser:NPAS-Verhältnissen aus ( $N_{ges} = 261$ ). Bindung an die Carboxylgruppe geschieht in 53% der beobachteten NPAS/Wasser-Komplexe, während Bindung an die Nitrogruppe 37% ausmachen. Die geringere Wasseraffinität der Nitrogruppe kann durch ihren eher hydroneutralen Charakter erklärt werden [94]. Die Verteilung der negativen Partialladung über die beiden Sauerstoffatome verhindert die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen. Allerdings ist die Nitrogruppe deutlich hydrophiler als die Phenylringe oder die Diazobrücke, welche wie schon im Falle von 4,4'-Dihydroxyazobenzol kein Wasser binden. Im Folgenden werden die beiden vorherrschenden Bindungsmotive geometrisch verglichen.

Verglichen mit Abbildung 4.1b ist die ovale Erscheinung der Carboxylgruppe deutlich ausgeprägter (Abb. 4.2a). Ein Höhenprofil entlang der langen Symmetrieachse des Ovals kann durch zwei Gaußkurven gefittet werden, welche  $(0,66 \pm 0,05)$  nm voneinander getrennt sind (Abb. 4.2c). Die kleinere Gaußkurve stimmt sehr gut mit der eines einzelnen freien Wassermoleküls überein. Dies unterstützt die Vermutung, dass es sich hier in der Tat um ein einzelnes Wassermolekül handelt. Interessanterweise wurde nicht ein NPAS/Wasser-Komplex beobachtet, in dem die Hydroxylgruppe vor der Carboxylgruppe von Wasser besetzt wurde. Dies kann im Hinblick auf eine jüngere DFT-Studie rationalisiert werden, in der Salicylsäure in wasserdotiertem superkritischem  $\text{CO}_2$  gelöst wurde [73]. Die Studie legt nahe, dass durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe die Neigung der Hydroxylgruppe eine Bindung zu Wassermolekülen einzugehen drastisch reduziert wird. Einzelne Wassermoleküle binden laut dieser Studie fast ausschließlich über das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe an das Salicylsäuremolekül. Damit liegen nun neben theoretischen Berechnungen auch experimentelle Daten vor, die dieses Verhalten bestätigen. Daraus folgt, dass die Bindung zwischen Wassermolekülen und Carboxylgruppe stärker ist, als zwischen Wassermolekülen und einer Hydroxylgruppe in ortho-Position zu dieser Carboxylgruppe. Eine mögliche Erklärung liefern die stärker ausgeprägten positiven und negativen Partialladungen der Carboxylgruppe, wie sie auch aus der ESP-Karte in Abb. 4.1d ersichtlich sind. Um einen aussagekräftigen Vergleich der Wasseraffinität zwischen diesen beiden Gruppen zu erhalten, müsste sich die Hydroxylgruppe in meta-Position zur Carboxylgruppe befinden, um die Ausbildung dieser intramolekularen Bindung zu verhindern.

Im zweiten Bindungsmotiv ist das Wassermolekül an die Nitrogruppe gebunden und befindet sich in einer Linie mit den Erhebungen 1 und 2 (Abb. 4.2b). Das Anpassen von Gaußfunk-

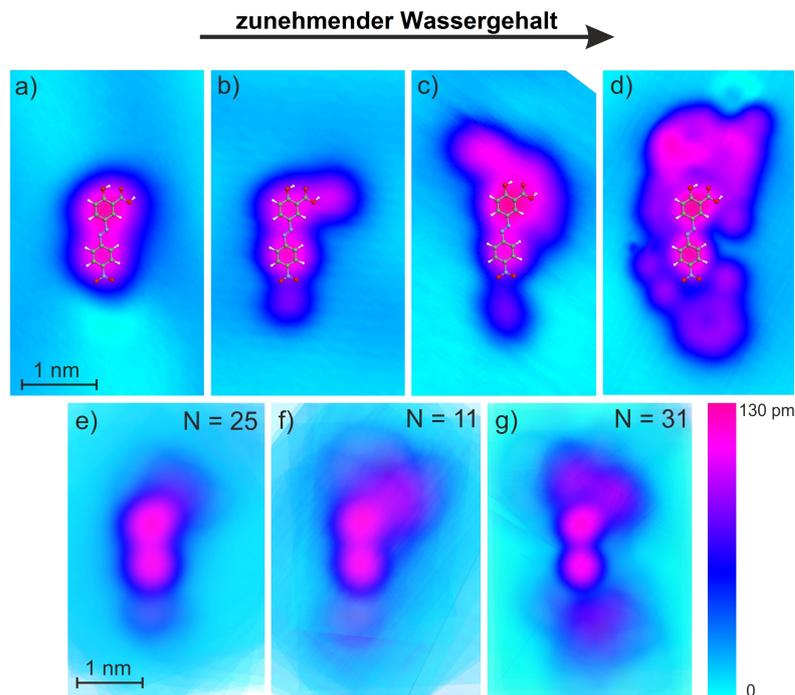


Abbildung 4.3: Hydratation des NPAS-Moleküls. a) RTM-Bild des freien NPAS-Moleküls überlagert mit semiempirischer Gasphasenstruktur. b)-d) RTM-Bilder von NPAS/Wasser-Komplexen mit Wasser/NPAS-Verhältnissen von a) 2:1, b) 18:1, c) 70:1 überlagert mit semiempirischer Gasphasenstruktur. Merkmale, die von (a) abweichen werden durch die Anwesenheit von Wasser verursacht. e)-g) Überlagerte semitransparente RTM-Bilder der drei Präparationen in (b-d). N ist die Anzahl der überlagerten Bilder. Diagonale Linien in den Bildern sind Artefakte, die durch die Überlagerung entstehen. Tunnelparameter in (a-d):  $U = 50$  mV,  $I = 8$  pA. Abbildung entnommen aus [92].

tionen an ein Höhenprofil entlang der Molekülachse liefert Abstände von  $(0,80 \pm 0,03)$  nm zwischen den Erhebungen 1 und 2, und  $(0,74 \pm 0,05)$  nm zwischen Erhebung 2 und der Erhebung die durch das Wassermolekül verursacht wird (Abb. 4.2d). Aus dem vorherrschenden Auftreten dieser beiden Motive kann geschlossen werden, dass Wassermoleküle bei einer Adsorptionstemperatur von 30 K mobil genug sind, um an bevorzugte Bindungspositionen am NPAS-Molekül zu gelangen. Daraus folgt, dass Carboxyl- und Nitrogruppe gegenüber Hydroxyl- und Diazogruppe energetisch bevorzugt sind.

Durch schrittweise Erhöhung des Wasser:NPAS-Verhältnisses kann die Bildung einer zweidimensionalen Hydrathülle um das NPAS-Molekül verfolgt werden. Die pinke Hantelform in allen Bildern in Abbildung 4.3 stellt das NPAS-Molekül dar (vgl. Abb. 4.3a und Abb. 4.1b). Alle Merkmale, die von dieser Form abweichen, entstehen durch Anlagerung von Wassermolekülen. Bei niedrigem Wasser:NPAS-Verhältnis ( $\sim 2:1$ ) koordinieren Wassermoleküle ausschließlich an Carboxyl- und Nitrogruppe. Die Hydroxylgruppe, Diazobrücke und Phenylrinne zeigen keine Neigung Wassermoleküle zu binden (Abb. 4.3b). Bei mittlerem Wasser:NPAS-

Verhältnis ( $\sim 18:1$ ) beginnt ein Netzwerk von Wassermolekülen um die primären Bindungspunkte zu wachsen. Wassermoleküle, die zur gesättigten Nitrogruppe hinzukommen, binden nicht etwa an den Phenylring, sondern bilden eine Hydrathülle, die das erstgebundene Wassermolekül umschließt. An der Salicylsäureuntereinheit erscheint die Situation komplexer. Auch hier erweitern zusätzliche Wassermoleküle das Netzwerk um die primäre Bindungsstelle, jedoch können zusätzliche Wassermoleküle nun auch an die Hydroxygruppe binden, sobald die Carboxygruppe gesättigt ist (Abb. 4.3c). Bei noch größeren Wasser:NPAS-Verhältnissen ( $\sim 70:1$ ) finden sich NPAS-Moleküle, die komplett von Wasser umschlossen sind. Mit fortschreitendem Hydratisierungsgrad verringert sich der Einfluss der funktionellen Gruppen und die am weitesten außen liegenden Wassermoleküle formen Strukturen, wie sie auch für pures Wasser, das bei 20 K auf Au(111) aufgebracht wurde, beobachtet werden (Abb. 4.3d) [66]. Da Netzwerke von Wassermolekülen eine große strukturelle Vielfalt aufweisen, sehen folglich auch alle NPAS/Wasser-Komplexe unterschiedlich aus. Um eine mittlere Struktur der Hydrathülle zu erhalten, werden semitransparente RTM-Bilder gleicher Wasser:NPAS-Verhältnisse auf die NPAS-Moleküle zentriert und überlagert. Dadurch entstehen Karten, die die häufigsten Aufenthaltsorte von Wassermolekülen bei den entsprechenden Wasser:NPAS-Verhältnissen zeigen. Diese Karten können als laterale Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthaltsort von Wassermolekülen um das NPAS-Molekül betrachtet werden. Wie schon oben gesehen, geht aus den Karten hervor, dass Carboxyl- und Nitrogruppe als Nukleationspunkt für die Hydrathülle fungieren (Abb. 4.3e). Darüber hinaus binden Wassermoleküle bevorzugt an die Carboxylgruppe. Diese Bevorzugung gegenüber der Nitrogruppe deutet auf eine stärkere Bindung der Wassermoleküle hin. Mit steigendem Wasser:NPAS-Verhältnis wächst die Hydrathülle. Phenylringe und Diazobrücke werden jedoch nicht solvatisiert (Abb. 4.3f). Bei diesem mittleren Wasser:NPAS-Verhältnis ist es damit gelungen hydrophile und hydrophobe Teile eines organischen Moleküls auf molekularer Ebene abzubilden. Eine weitere Erhöhung des Wasser:NPAS-Verhältnisses erzeugt ein komplett hydratisiertes NPAS-Molekül (Abb. 4.3g). Hierbei sollte beachtet werden, dass die Hydroxylgruppe einen Einfluss auf die Wachstumsrichtung der Hydrathülle ausübt, auch wenn sie nur eine geringe Neigung zur initialen Bindung von Wassermolekülen zeigt. Dies wird besonders in Abbildung 4.3g deutlich. Die beiden Ausbeulungen über dem NPAS-Molekül sind von ähnlicher Größe und sitzen jeweils zentriert über Hydroxyl- und Carboxylgruppe.

### 4.1.1 Zusammenfassung

Durch Verwendung eines funktionalisierten Azobenzols ist es gelungen zu zeigen, dass einzelne Wassermoleküle dazu benutzt werden können hydrophile und hydrophobe Teile eines

Moleküls zu identifizieren. Diese Methode offenbart Solvat-Solvens-Wechselwirkungen auf sub-molekularer Skala und ermöglicht es Schlüsselpositionen für die Koordination von Solvensmolekülen an Solvatmolekülen zu identifizieren. Dieses Prinzip kann problemlos auf andere Moleküle passender Größe oder supramolekulare Anordnungen übertragen werden, und ist auch auf weitere Solvensmolekülen erweiterbar. Weiter ist es denkbar durch Variation funktioneller Gruppen eine Reihenfolge der Solvensaffinität für verschiedene funktionelle Gruppen aufzustellen. Um die hier erhaltenen Ergebnisse auf dreidimensionale Solvation bei Umgebungsbedingungen übertragen zu können, müssen kooperative Effekte für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beachtet werden. Die hier in zwei Dimensionen beobachtet Effekte gelten auch für die dritte Dimension und haben einen starken Einfluss auf Ausbildung von Wasserstoffbrückennetzwerken. Trotzdem liefert diese Arbeit auf sub-molekularer Ebene einen Einblick in die Wechselwirkungen, die zwischen Wassermolekülen und funktionellen Gruppen stattfinden. Durch die Abbildung der lateralen Ausdehnung und Struktur der Hydrathülle ist die hier beschriebene Methode gut geeignet die Erkenntnisse, die durch Flüssigphasen-RKM gewonnen wurden, zu komplementieren. Während letztere ein dreidimensionales Bild der Verteilung von Wassermolekülen an einer Grenzfläche liefert, die durch die Anordnung von Ionen und Molekülen an einer Oberfläche dominiert wird, liefert diese Arbeit einen Einblick auf den Einfluss einzelner funktioneller Gruppen auf die Wasserverteilung. Deshalb sind die hier gewonnenen Erkenntnisse ein wichtiger Schritt vorwärts, um Solvation auf molekularer Ebene in Zukunft vollständig zu verstehen.

### 4.2 Strukturbildung der Carbenvorstufen auf Ag(111)

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Carbenvorstufen auf Ag(111)-Oberfläche. Je nach Aufdampftemperatur bilden sich sehr unterschiedliche Strukturen, welche von einzelnen Molekülen bis hin zu supramolekularen Anordnungen reichen.

#### 4.2.1 DAF-Dimere

Die Adsorption von 9-Diazofluoren (DAF) auf Ag(111) bei  $(85 \pm 3)$ K erzeugt Doppelerhebungen, die sich vor dem Ausfrieren der molekularen Bewegung wie ein zweidimensionales Gas zu bewegen scheinen, da sie nicht miteinander interagieren (Abb. 4.4a). Die Doppelerhebungen bestehen aus zwei Ellipsen, die mit ihren Längsseiten (ein wenig seitlich versetzt) aneinander liegen (Abb. 4.4b). Legt man Gasphasenmodelle der DAF-Moleküle im gleichen Maßstab über das RTM-Bild, so fällt sofort auf, dass es sich bei der Doppelerhebung nur um ein Dimer handeln kann (Einfügung in Abb. 4.4b). Bei der verwendeten Aufdampftemperatur sind die DAF-Moleküle folglich mobil genug, um sich auf der Oberfläche zusammenzufinden. Auffällig ist, dass die Ausrichtung des Dimers auf der Oberfläche nicht beliebig ist. Legt man eine Linie entlang der langen Achse der Ellipse und wiederholt dies für viele Dimere so ergibt sich eine recht enge räumliche Verteilung dieser Ausrichtungen (Abb. 4.4c). Es treten Häufungen entlang der  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen der Silberoberfläche auf. Daraus folgt, dass die Moleküle bestimmte Oberflächenplätze bevorzugen (siehe unten).

Die ESP-Karte des Moleküls zeigt für das endständige Stickstoffatom des Diazogruppe eine negative und für die vicinalen Wasserstoffatome eine positive Ladung an (Abb. 4.4d). Die Verknüpfung der Monomere zum Dimer kann damit über zwei Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen. Aus den RTM-Bildern wird eine Länge der Wasserstoffbrückenbindungen von  $(270 \pm 10)$  pm (N-H-Abstand) bestimmt. Dieser Wert ist kleiner, als der des semiempirisch berechneten Gasphasendimers von  $(304 \pm 3)$  pm, lässt sich aber durch Positionierung der beiden DAF-Moleküle auf vorteilhaften Adsorptionsplätzen erklären. Da weder die Diazo-Gruppe, noch die aromatischen Wasserstoffatome stark geladen sind, dürften die Wasserstoffbrückenbindungen schwach und eine Auslenkung aus dem idealen Bindungsabstand nur von geringem Einfluss sein.

Die Verknüpfung über die Wasserstoffbrückenbindungspaare ermöglicht die Existenz zweier verschiedener Dimere, die nur durch Spiegelung miteinander zur Deckung gebracht werden können (Abb. 4.4e). Das achirale DAF-Molekül erzeugt folglich chirale Dimere. Die Benennung als  $\delta$ - oder  $\lambda$ -Dimer erfolgt danach, ob sich das obere Molekül rechts ( $\delta$ ) oder links ( $\lambda$ ) des unteren als Basis fungierenden Moleküls befindet. Beide Dimere finden sich gleich häufig auf der Oberfläche. Diese Art der Verknüpfung führt ausschließlich zu Dimerbildung und erlaubt nicht die Ausbildung supramolekularer Strukturen, da das DAF-Molekül nur

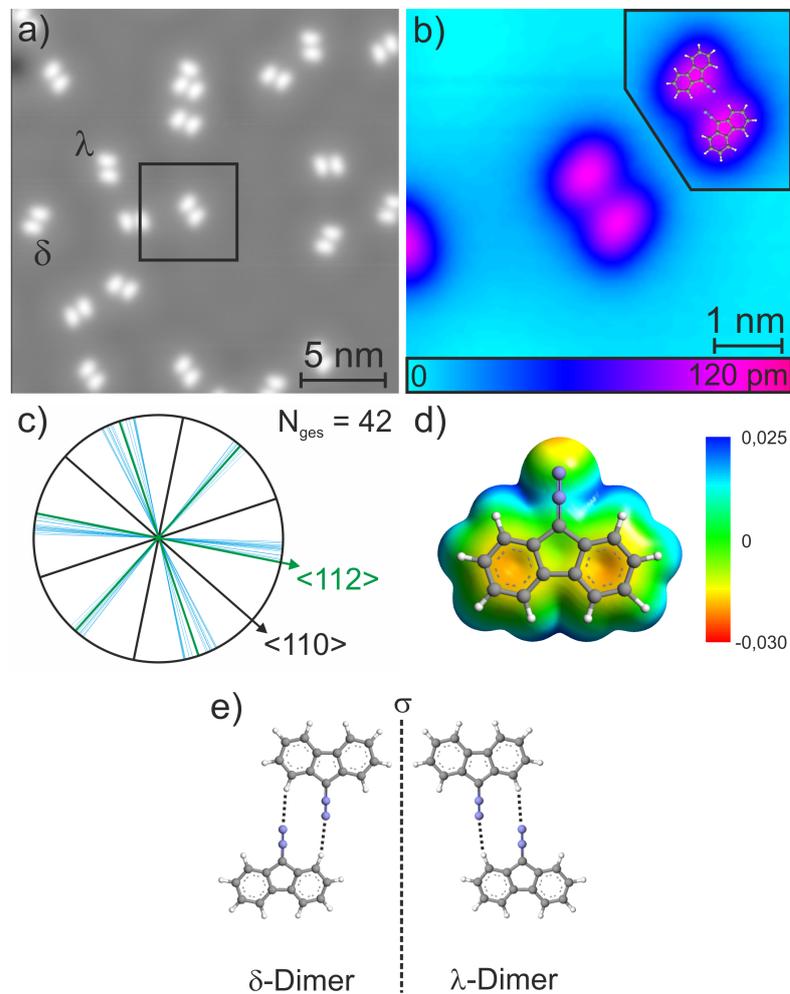


Abbildung 4.4: DAF-Dimere auf Ag(111) nach Adsorption bei 85 K. a) RTM-Bild von DAF-Molekülen. ( $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$ ) b) Vergrößerung des schwarzen Quadrats aus a) in Falschfarben. Einfügung: Überlagerung der Doppelerhebung mit Gasphasenstruktur des DAF-Moleküls. c) Polardiagramm der Ausrichtung der DAF-Moleküle innerhalb der Dimere und wichtigste Oberflächenrichtungen. d) DFT-optimierte ESP-Karte des DAF-Moleküls bei einem Konturwert von  $5 \cdot 10^{-4} \text{ e/B}^3$ . Ladungsdichte ist in  $\text{e/B}^3$  angegeben. e) Strukturmodell der  $\delta$ - und  $\lambda$ -Dimere. Gepunktete Linien sind Wasserstoffbrückenbindungen. Die gestrichelte Linie deutet eine Spiegelebene an.

eine polarisierte Gruppe enthält. Sobald es an ein anderes DAF-Molekül bindet, sind beide Moleküle in Bezug auf die Anzahl möglicher Wasserstoffbrückenbindungen abgesättigt. Die Außenseiten des Dimers bestehen aus relativ unpolaren aromatischen Wasserstoffatomen, welche nur durch van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Dem semiempirisch berechnete Dipolmoment des Monomers von 0,86 D steht ein Dipolmoment des Dimers von annähernd null gegenüber. Die Dimere sind damit nach außen unipolar, was das geringe Bestreben größere Strukturen zu bilden erklärt.

### 4.2.2 Reversible Spaltung des DAF-Dimers

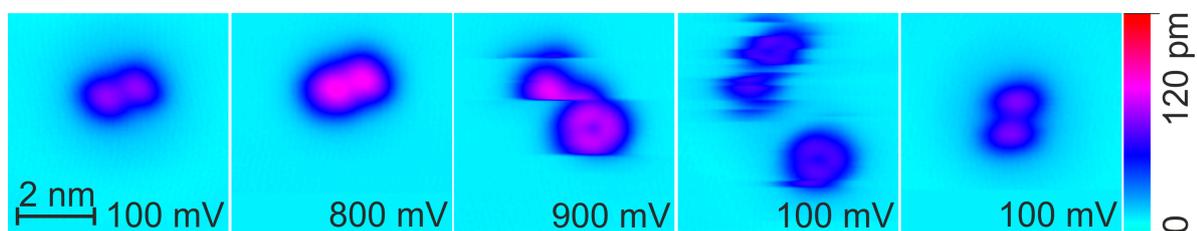


Abbildung 4.5: Bildsequenz der reversiblen Spaltung des DAF-Dimers durch Variation der Tunnelspannung. Alle Bilder zeigen dieselben zwei Moleküle. ( $I_t = 8$  pA,  $U_t$  in den Einzelbildern.)

Um zu klären wie ein DAF-Monomer im RTM erscheint, wird ein DAF-Dimer mit von Bild zu Bild ansteigender Tunnelspannung vermessen, bis eine Reaktion der Moleküle eintritt (Abb. 4.5). Unter der Anfangsspannung von 100 mV lassen sich die Dimere wiederholt und ohne Veränderung vermessen und ein Erhöhen der Tunnelspannung bis 800 mV zeigt lediglich ein ansteigen der scheinbaren Höhe des Moleküls, was ein bekannter Effekt ist [95–97]. Bei 900 mV bewegen sich die Moleküle oft unter der Spitze, was sich durch abbrechende und wiederkehrende Abbildung der Moleküle manifestiert. Zusätzlich fällt auf, dass sich die elliptische Form des DAF-Moleküls zu einer ringförmigen verändert. Rückkehr zur Ausgangsspannung von 100 mV liefert zwei getrennte Moleküle, die immer noch stark durch den Messprozess manipuliert werden. Um die Ringform besser abzubilden, wird ein weiteres Bild aufgenommen, was jedoch zeigt, dass sich die beiden DAF-Monomere wieder zu einem Dimer verbinden. Dieses ist lediglich um  $\sim 60^\circ$  bezogen auf das Ausgangsdimer verdreht. Aus diesem Verhalten lassen sich Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekülen und der Oberfläche ziehen. Da dem negativ geladenen Stickstoffatom der Diazo-Gruppe nur ein leicht positiv geladenes Wasserstoffatom gegenüber steht (siehe Abb. 4.4d), lässt sich die Bindung zwischen den beiden Molekülen relativ leicht spalten. Wahrscheinlich ist, dass sich die Moleküle am elektrischen Feld zwischen Spitze und Oberfläche ausrichten und im Zuge dessen die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen brechen.

Die leichte Verschiebbarkeit des Monomers während des Messprozesses lässt auf eine schwa-

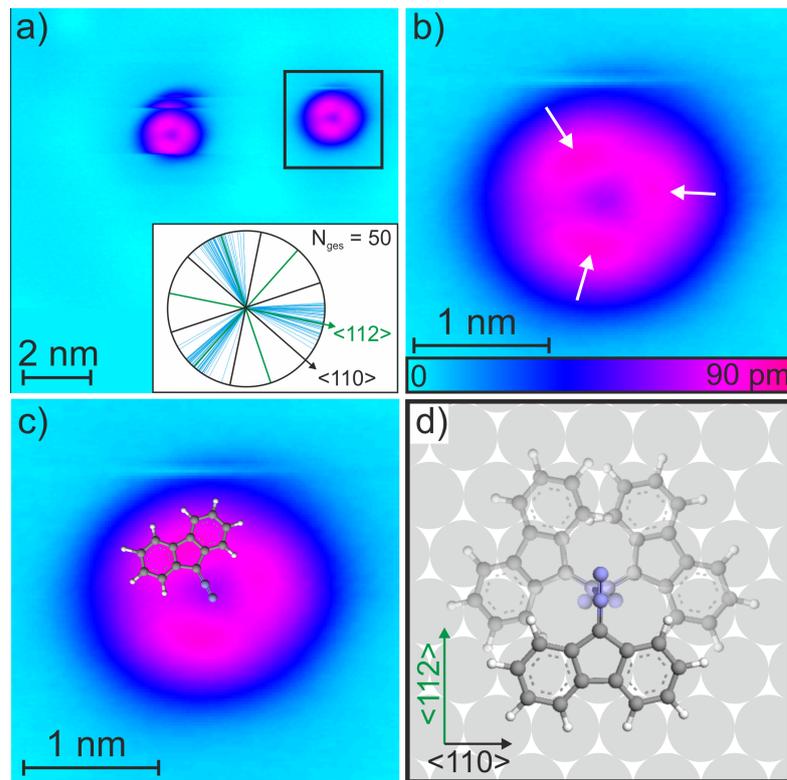


Abbildung 4.6: Charakterisierung des DAF-Monomers. a) RTM-Bild der freien DAF-Monomere in Falschfarben. ( $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 50 \text{ mV}$ ) Einfügung: Polardiagramm der Ausrichtung der Maxima in den Ringen relativ zur Ringmitte. b) Vergrößerung des schwarzen Quadrats in a). Schwarze Pfeile zeigen auf Maxima in der Ringstruktur. c) Überlagerung von b) mit Gasphasenstruktur des DAF-Moleküls. d) Modell des Adsorptionsplatzes des DAF-Moleküls auf Ag(111). Halbtransparente DAF-Moleküle liegen auf äquivalenten, rotationssymmetrischen Plätzen.

che Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche und damit Physisorption schließen. Die ringförmige Erscheinungsform des DAF-Monomers wird im nächsten Abschnitt ausführlicher erläutert.

### 4.2.3 Das rotierende DAF-Monomer

Die oben erwähnte ringförmige Erscheinungsform des DAF-Monomers lässt sich durch eine Rotation des Moleküls auf der Oberfläche erklären. Mit passenden Tunnelparametern (kleine Spannung, kleiner Strom) lassen sich die Monomere fast störungsfrei abbilden (Abb. 4.6a). Die Ringform ist nicht homogen, sondern weist entlang des Radius an festen Positionen Maxima auf (schwarze Pfeile in Abb. 4.6b). Zieht man eine Linie von der zentralen Vertiefung des Rings über die Maxima, ergeben sich Häufungen in  $120^\circ$ -Abständen, welche in die <112>-Richtungen zeigen (Einfügung in Abb. 4.6a). Auffällig ist, dass sich eine dreizählige Symmetrie ergibt.

Legt man ein Gasphasenmodell des DAF-Moleküls über die Ringstruktur, sodass die Diazogruppe im Zentrum des Rings liegt, kommt das  $\pi$ -System auf den Maxima zu liegen (Abb. 4.6c). Die Maxima im Ring sind deutlich weniger ausgedehnt als die des Dimers (vgl. die beiden rechten Bilder in Abb. 4.5). Dies lässt sich durch eine Rotation des Moleküls erklären, die zu schnell für die Zeitskala der RTM-Messung ist, und bei der sich das  $\pi$ -System nur kurz unter der Tunnelspitze befindet, bevor es weiter rotiert. Rotation in  $120^\circ$ -Schritten bringt das Modell auch mit den anderen Maxima in Deckung. Aus diesen Beobachtungen kann auf einen möglichen Adsorptionsplatz geschlossen werden (Abb. 4.6d). Durch Rotation des Moleküls um  $30^\circ$  zeigt die lange Achse des  $\pi$ -Systems entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Dadurch kommt die elektronenarme Diazogruppe in einem elektronenreichen Muldenplatz zu liegen. Rotiert man das Modell nun um  $120^\circ$  bzw.  $240^\circ$  um die Diazogruppe, werden wieder äquivalente Positionen erreicht (halbtransparente DAF-Moleküle). Die Diazogruppe fungiert damit als Ankergruppe, die das Molekül an Ort und Stelle hält, während das Fluorengrundgerüst von *on-top*-Platz zu *on-top*-Platz springt. Die Maxima in der Ringstruktur ergeben sich damit aus der etwas längeren Verweildauer des Moleküls in diesen stabilen Positionen.

Bindet das DAF-Molekül an ein zweites, so wird die Rotation durch die Ausbildung der beiden Wasserstoffbrückenbindungen sofort gestoppt und die Diazogruppe aus dem Muldenplatz herausgedreht. Mit den beiden Wasserstoffbrückenbindungen muss deshalb ein erheblicher Energiegewinn einhergehen.

### 4.2.4 Ungeordnete MDAF-Inseln

Werden die MDAF-Moleküle bei der tiefsten möglichen Temperatur von  $(23 \pm 3)$  K auf Ag(111) aufgebracht, bilden sich Inseln, die nur sehr wenig Nah- und keinerlei Fernordnung aufweisen (Abb. 4.7a). Da sich fast keine einzelnen Moleküle finden, sind die MDAF-Moleküle bei der Aufdampfperatur mobil genug, um zu agglomerieren. Die kleinsten Untereinheiten der Inseln besitzen in etwa die Form eines gefüllten Halbkreises (gepunktete Linien in Abb. 4.7b). Das MDAF-Molekül unterscheidet sich damit trotz der zusätzlich vorhandenen Methoxygruppe im RTM-Bild kaum vom DAF-Molekül. Das MDAF-Molekül verfügt im Vergleich zum DAF-Molekül über eine zusätzliche geladene Gruppen und sollte in der Lage sein geordnete Strukturen zu bilden, die komplexer als Dimere sind. Da diese nicht beobachtet werden, handelt es sich bei den Inseln wahrscheinlich um kinetisch limitierte Strukturen, die erst durch Ausheilen der Probe in geordnete Strukturen übergehen (siehe nächster Abschnitt).

Bei Raumtemperatur und in Gasphase ist die Methoxygruppe annähernd frei um die  $C_3$ -O-

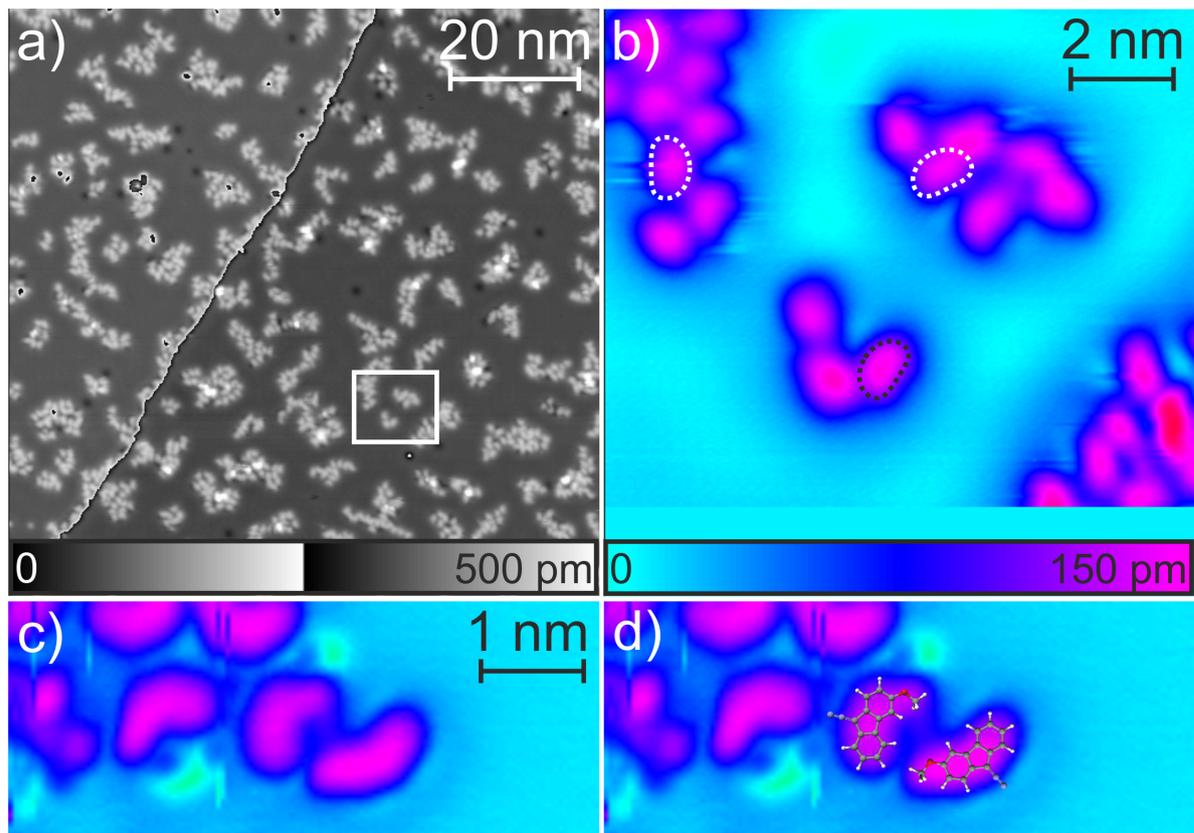


Abbildung 4.7: MDAF Inseln auf Ag(111) nach Adsorption bei 23 K. a) RTM-Übersichtsbild der MDAF-Inseln. Es wurde eine zyklische Farbskala gewählt, um die Inseln auf zwei Terrassen sichtbar zu machen. Die unregelmäßige Diagonale im Bild ist eine Stufenkante. Scharf umrandete dunkle Flecken in der linken Bildhälfte sind Artefakte der Farbskala. b) RTM-Bild des in a) markierten Bereichs in Falschfarben. Gestrichelte Linien markieren einzelne MDAF-Moleküle. c) RTM-Falschfarbenbild von MDAF-Molekülen aufgenommen mit modifizierter Spitze. d) Gleiches Bild wie in c) überlagert mit Gasphasenstrukturen der MDAF-Moleküle mit unterschiedlicher Ausrichtung der Methoxygruppe. Tunnelparameter: a)  $I_t = 5,4 \text{ pA}$ ,  $U_t = 230 \text{ mV}$ , b)  $I_t = 5,4 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$ , c)  $I_t = 12 \text{ pA}$ ,  $U_t = 150 \text{ mV}$ .

Bindung rotierbar. DFT-Rechnungen zeigen jedoch, dass bei niedrigen Temperaturen zwei Konformationen bevorzugt werden [98]. In der einen zeigt die Methoxygruppe nach oben in Richtung der Diazogruppe (o-Konformation) und in der anderen nach unten von ihr weg (u-Konformation). Beide Zustände sind annähernd energetisch degeneriert, wobei die u-Konformation um 13 meV (0,3 kcal/mol) stabiler ist. In Matrixisolationsexperimenten wird ein Verhältnis von 55:45 zugunsten der u-Konformation gefunden<sup>1</sup>, was die Ähnlichkeit beider Zustände weiter unterstreicht.

Mit einer metallischen Tunnelspitze sind die beiden Konformere auf der Silberoberfläche nicht unterscheidbar. Durch Aufnahmen eines MDAF-Moleküls durch die Tunnelspitze, wird die laterale Auflösung jedoch erheblich verbessert und beide oben beschriebenen Formen des MDAF-Moleküls werden so gefunden. Die Form des Moleküls ändert sich von einem Halbkreis zu einer asymmetrischen Nierenform, welche mehr oder weniger gestreckt ist und ein dickeres und ein dünneres Ende aufweist (Abb. 4.7c). Die Gasphasenstrukturen der beiden Konformere passen sehr gut auf die mit der modifizierten Spitze aufgenommenen RTM-Bilder (Abb. 4.7d). Das dickere Ende der Nierenform entspricht damit dem  $\pi$ -System des Fluorengrundgerüsts, während das dünnere Ende der Methoxygruppe entspricht. Aus diesen Beobachtungen folgt, dass die Moleküle koplunar zur Oberfläche adsorbieren. Die beiden Formen treten in einem Verhältnis von  $\sim 2:1$  zugunsten der u-Konformation auf. Die Adsorption auf der Oberfläche begünstigt somit die u-Konformation. Der Grund für dieses Ungleichgewicht könnte ein Energiegewinn bei der Anpassung auf das Oberflächengitter sein.

### 4.2.5 MDAF-Kettenstrukturen

Bei einer Adsorptionstemperatur von  $(74 \pm 3)$  K sind die MDAF-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche mobil genug, um eine Vielfalt an Strukturen auszubilden. Diese reichen von einzelnen Molekülen über ungeordnete Inseln und Tetramere zu Ketten (Abb. 4.8a). Die Ketten verlaufen ungefähr entlang der  $\langle 112 \rangle$ -Richtungen, welche um  $30^\circ$  gegenüber der  $\langle 110 \rangle$ -Hauptsymmetrierichtungen verkippt sind (Abb. 4.8b) und weisen verschiedene Merkmale, wie Knicke (schwarzer Pfeil), Parallelverschiebungen (weißer Pfeil) oder Stapelungen (gelber Pfeil) auf. Das Ausheilen der Probe (siehe unten) zeigt, dass diese Ketten die thermodynamisch bevorzugte Struktur sind. Entlang der drei Hauptverlaufsrichtungen der Ketten existieren zwei verschiedene Orientierungen (rote und blaue Pfeile in Abb. 4.8a), welche um  $\pm(5 \pm 2)^\circ$  gegen die  $\langle 112 \rangle$ -Richtung verkippt sind (Abb. 4.8b). Dies legt den Schluss nahe, dass das prochirale MDAF-Molekül durch die Adsorption zwei Enantiomere bildet, welche

---

<sup>1</sup>Persönliche Kommunikation mit Iris Trosien, Wolfram Sander, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander

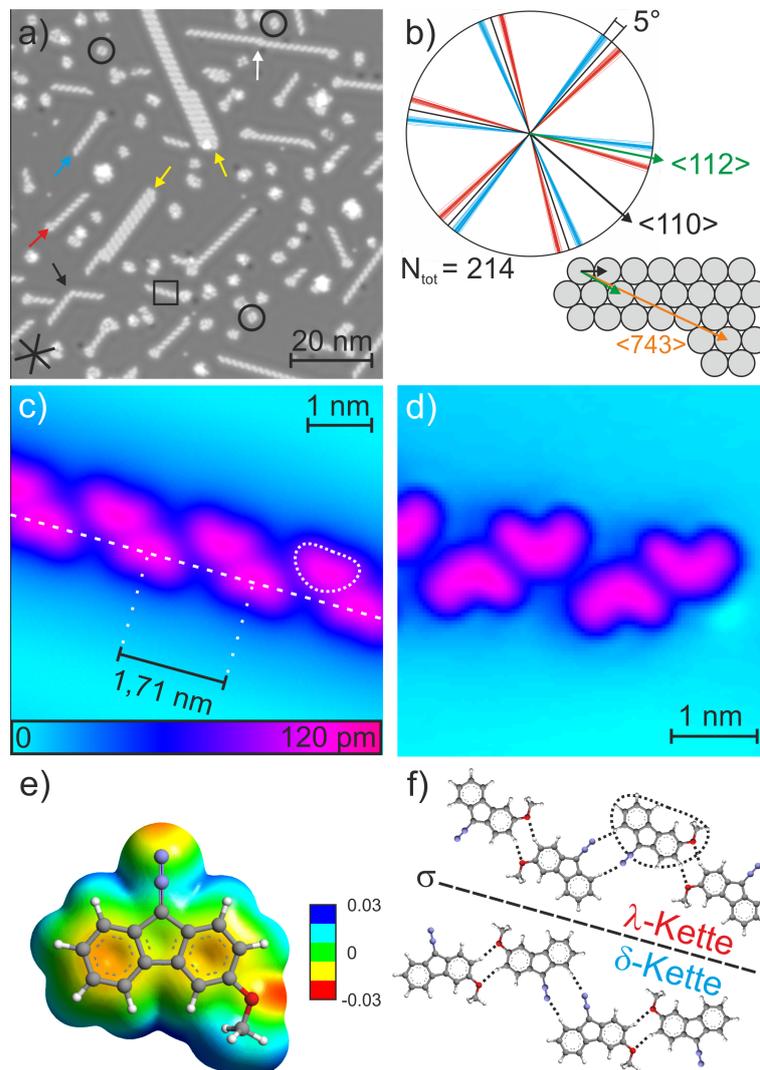


Abbildung 4.8: MDAF-Strukturen nach Adsorption bei 74 K auf Ag(111). a) RTM-Übersichtsbild. Rote und blaue Pfeile:  $\lambda$ - respektive  $\delta$ -Ketten. Schwarzer Pfeil: Geknickte Kette. Weißer Pfeil: Parallelverschiebungen. Gelbe Pfeile: Gestapelte Ketten. Der schwarze Stern zeigt den Verlauf der  $<110>$ -Richtungen der Ag(111)-Oberfläche. Einige Tetramere sind schwarz eingekreist. b) Polardiagramm für die Richtung der  $\lambda$ - (rot) und  $\delta$ -Ketten (blau) und Modell der Ag(111)-Oberfläche mit relevanten Oberflächenvektoren. c) RTM-Detailbild einer  $\lambda$ -Kette (schwarzes Quadrat in a) in Falschfarben. Eingezeichnet ist der Abstand zwischen zwei äquivalenten Plätzen der Kette. Die gestrichelte Form umrandet ein einzelnes MDAF-Molekül. d) RTM-Detailbild einer  $\delta$ -Kette in Falschfarben aufgenommen mit modifizierter Spitze. e) DFT-optimierte ESP-Karte des MDAF-Moleküls bei einem Konturwert von  $5 \cdot 10^{-4} e/B^3$ . Ladungsdichte ist in  $e/B^3$  angegeben. f) Modell der MDAF-Kettenstruktur für  $\lambda$ - und  $\delta$ -Enantiomere abgeleitet aus c) und d). Das Modell der  $\lambda$ -Kette besitzt die gleiche Ausrichtung wie in c). Die gestrichelte Form entspricht ebenfalls der in c). Die mit  $\sigma$  markierte, gestrichelte Linie stellt eine Spiegelebene dar. Gepunktete Linien sind Wasserstoffbrückenbindungen. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

dann  $\delta$ - (rechtshändige) oder  $\lambda$ -Ketten (linkshändige) ausbilden. Innerhalb der Ketten weisen einzelne MDAF-Moleküle die Form eines gefüllten Halbkreises auf und sind  $(1,71 \pm 0,05)$  nm entlang der Kettenrichtung voneinander getrennt (Abb. 4.8c). Die Periodizität der Ag(111)-Oberfläche entlang der  $\langle 743 \rangle$ -Richtung beträgt 1,76 nm, was gut mit der Periodizität der Ketten übereinstimmt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Orientierung der Ketten durch den bevorzugten Adsorptionsplatz der MDAF-Moleküle vorgegeben wird. Eine RTM-Aufnahme mit modifizierter Spitze zeigt, dass innerhalb der Ketten die MDAF-Moleküle ausschließlich in der u-Konformation vorliegen (vgl. Abb. 4.8d mit Abb. 4.7d). Damit wird das Verhältnis zwischen beiden Konformeren weiter vom  $\sim 1:1$ -Verhältnis in der Argonmatrix weggedrückt.

Nachdem nun Orientierung und Konformation der MDAF-Moleküle bestimmt sind, wird ein Bindungsmodell für die Ketten entworfen (Abb. 4.8f). Jedes Molekül bildet zwei Paare von Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche vom negativ geladenen Stickstoffatom der Diazogruppe bzw. Sauerstoffatom der Methoxygruppe und den positiv geladenen benachbarten Wasserstoffatomen ausgehen (Abb. 4.8e). Semiempirisch gerechnete Gasphasendimere ergeben für die über die Methoxygruppe gebundenen Dimere einen O-H-Abstand von  $(0,19 \pm 0,01)$  nm, welcher exakt mit dem aus den RTM-Bildern bestimmten Abstand von  $(0,19 \pm 0,04)$  nm übereinstimmt. Das über die Diazogruppe gebundene Dimer weist in der Gasphase einen N-H-Abstand von  $(0,26 \pm 0,01)$  nm auf, was kürzer ist als der zu  $(0,33 \pm 0,04)$  nm bestimmte Abstand auf der Oberfläche. Der durch diese Längung der Wasserstoffbrückenbindung entstehende Energieverlust wird vermutlich durch Adsorption an einem vorteilhafteren Platz auf der Oberfläche aufgewogen. Wie auch bei den Ketten selbst existieren zwei Formen dieses Modells, welchen nur durch eine Spiegeloperation ineinander überführbar und deshalb chiral sind. Die Ketten sind homochiral und setzen sich ausschließlich aus Molekülen zusammen, die entweder auf ihrer rechten oder linken Seite liegen und so die  $\delta$ - oder  $\lambda$ -Ketten bilden. Die Kanten der Ketten bestehen aus Wasserstoffatomen, woraus folgt, dass gestapelte Ketten lediglich durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden können. Des Weiteren ist es wichtig anzumerken, dass sich die Ketten aus der o-Konformation nicht formen können, da durch sterische Abstoßung das oben gezeigte Bindungsmotiv nicht ausgebildet werden kann.

Wie auch schon bei den DAF-Dimeren (Abschnitt 4.2.2) wird versucht die Kettenstruktur durch Abbildung mit ansteigender Tunnelspannung zu stören (Abb. 4.9). Die Ketten verhalten sich zunächst sehr ähnlich zu den Dimeren und nur ihre scheinbare Höhe steigt an (Abb. 4.9a-c). Bei einer Tunnelspannung von 900 mV ist eine erste Reaktion zu beobachten, da eines der Moleküle sich unter der Spitze zu bewegen scheint (schwarzer Pfeil in Abb. 4.9d). Erneutes Abbilden bei 100 mV zeigt dass das MDAF-Molekül in seine Ausgangslage zurückgekehrt ist. Bei der folgenden Abbildung bei 1100 mV wird die Kettenstruktur auseinander

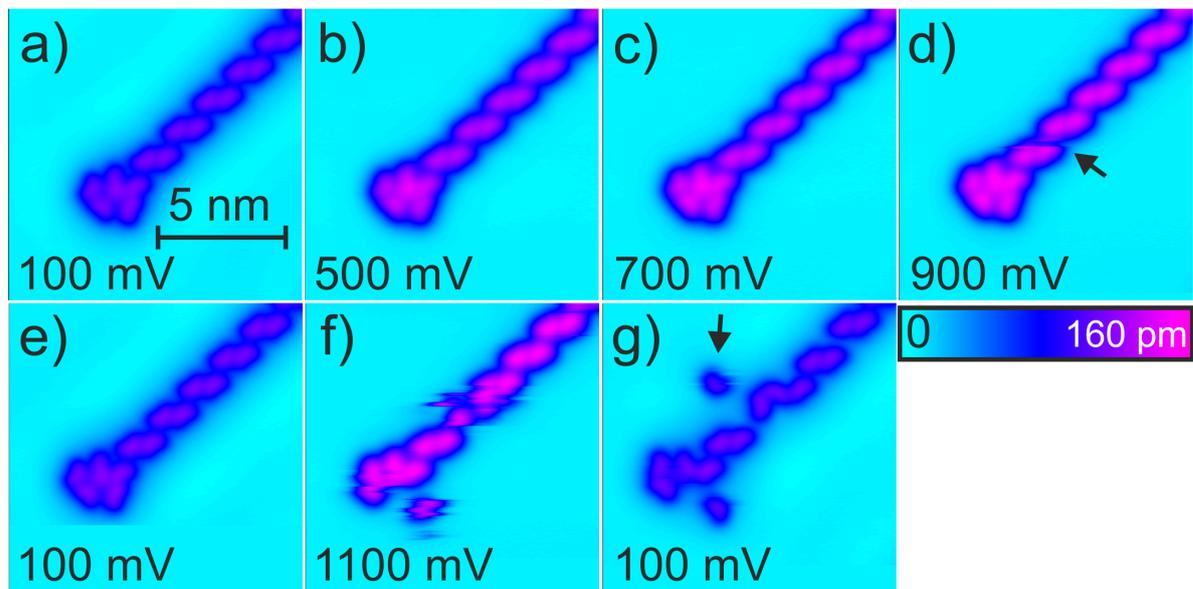


Abbildung 4.9: Bildsequenz der Abbildung einer MDAF-Kette mit Variation der Tunnelspannung. a)-c) Keine Veränderung. d) Bewegung eines oder mehrerer MDAF-Moleküle unter der Spitze markiert durch den schwarzen Pfeil. e) Rückkehr zu 100 mV um eventuelle Veränderungen abzubilden. f) Gestörte Abbildung der MDAF-Kette. g) Abbildung der veränderten Kettenstruktur. Der schwarze Pfeil markiert ein einzelnes MDAF-Molekül. Tunnelparameter:  $I_t = 8$  pA,  $U_t$  in den Einzelabbildungen.

gezogen, was sich an der diskontinuierlichen Abbildung der Moleküle zeigt (Abb. 4.9f). Erneutes zurückkehren zu 100 mV Tunnelspannung zeigt, dass einige MDAF-Moleküle innerhalb der Kette ihre Ausrichtung geändert haben oder sogar ganz aus ihr herausgezogen wurden (schwarzer Pfeil in Abb. 4.9g). Wie auch im Falle der DAF-Dimere wird aus diesen Beobachtungen geschlossen, dass die MDAF-Moleküle physisorbiert, da sie bereits bei 900 mV auf das Feld der Spitze reagieren. Das Einsetzen der Diffusionsprozesse bei höheren Tunnelspannung wird dem stabilisierenden Wasserstoffbrückennetzwerk der Kette zugeschrieben. Einzelne MDAF-Moleküle sehen den in der Kette gebundenen sehr ähnlich und rotieren folglich nicht, da sie mit dem Sauerstoffatom der Methoxygruppe über einen zweiten Ankerpunkt verfügen.

Durch Ausheilen der Probe bei 126 K für fünf Minuten nimmt die Anzahl der Ketten erheblich zu (Abb. 4.10a). Bis auf gestapelte Ketten werden alle Merkmale (Orientierung, Knicke und Parallelverschiebungen) wieder gefunden. Gestapelte Ketten sind damit lediglich bei tiefen Temperaturen kinetisch stabil. Ungeordnete Inseln verschwinden ebenfalls größtenteils und die einzigen wiederkehrenden Motive außer den Ketten sind Tetramere (siehe 4.2.6). Die Länge der Ketten wird mehr als verdoppelt und die mittlere Länge nimmt von  $(12,6 \pm 0,4)$  nm auf  $(18,2 \pm 1,2)$  nm zu (Abb. 4.10b). Vergleicht man diese Werte mit den RTM-Bildern, erscheinen sie relativ klein. Bei der Auswertung wurde jedoch eine Diskontinuität der Kette (Knick, Parallelverschiebung) als Anfang/Ende definiert. Es handelt sich bei den Ketten somit um

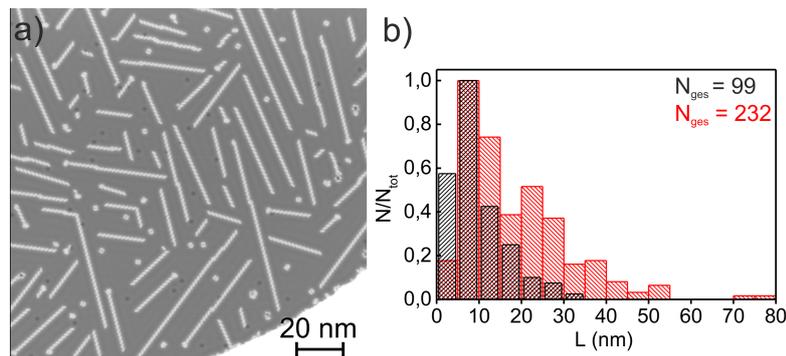


Abbildung 4.10: MDAF-Strukturen auf Ag(111) nach Ausheilen bei 126 K. a) RTM-Übersichtsbild. Tunnelparameter:  $I_t = 8$  pA,  $U_t = 100$  mV b) Normiertes Histogramm über die Kettenlänge vor (schwarz) und nach (rot) dem Ausheilen.

das thermodynamisch bevorzugte Bindungsmotiv. Da Ketten und Tetramere ausschließlich aus der u-Konformation zusammengesetzt sind, wird durch das Ausheilen eine fast quantitative Umwandlung der o-Konformere erreicht. Das Umklappen der Methoxygruppe erfolgt bei der Adsorptionstemperatur von 74 K wahrscheinlich mit hoher Frequenz, da der Abstand zwischen Molekül und Oberfläche durch die Physisorption groß und die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche schwach sind. Zudem ist dieses Verhalten von Seitengruppen bekannt, die erheblich größer als eine Methoxygruppe sind [99]. Die Eingliederung in die Kettenstruktur fixiert die Moleküle in der u-Konformation und führt so zu einer steten Abnahme der Anzahl der o-Konformere.

### 4.2.6 MDAF-Tetramere

Die einzige außer den Ketten wiederkehrende geordnete Struktur der MDAF-Moleküle sind Tetramere (Abb. 4.11a,b). Die beiden häufigsten Tetramere weisen eine  $C_2$ -Rotationsymmetrie auf. Beide Tetramere lassen sich nicht bündig überlagern und sind deshalb als zwei verschiedenen Spezies anzusehen. Zudem fällt auf, dass Tetramer I (Abb. 4.11a) in seiner Mitte eine kleine Erhöhung aufweist, die in Tetramer II (Abb. 4.11b) nicht vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist entweder das Vorhandensein eines Gastmoleküls (z.B. Wasser) oder ein elektronischer Effekt, der aus der Anordnung der MDAF-Moleküle zueinander im Zusammenspiel mit der Oberfläche entsteht.

Durch Überlagerung der RTM-Bilder mit MDAF-Molekülmodellen wird für beide Tetramere ein Modell für die Anordnung der Moleküle im Tetramer entwickelt (Abb. 4.11c,d). Der Hauptunterschied besteht darin, dass Tetramer I aus vier  $\lambda$ -Molekülen und Tetramer II aus zwei  $\lambda$ - und zwei  $\delta$ -Molekülen zusammengesetzt ist. Beide Tetramere werden durch Wasser-

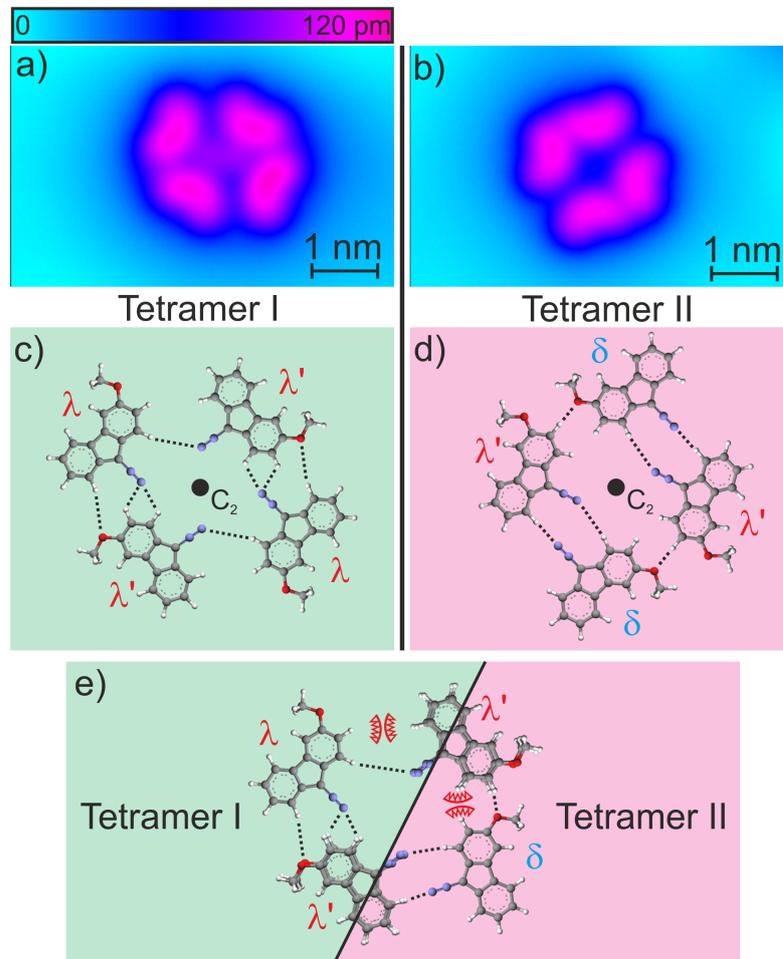


Abbildung 4.11: Modell der MDAF-Tetramere. a), b) RTM-Detailbilder von Tetramer I und II in Falschfarben. Tunnelparameter:  $I_t = 14$  pA,  $U_t = 100$  mV für beide Bilder. c), d) Strukturmodell des aus  $\lambda$ -Molekülen aufgebauten Tetramers I in der gleichen Ausrichtung wie in a), aber zweifach vergrößert. Gepunktete Linien stellen (auch in allen folgenden Bildern) Wasserstoffbrückenbindungen dar. Der schwarze Punkt stellt eine  $C_2$ -Drehachse senkrecht zur Papierebene dar. e) Überlagerung von Tetramer I und II. Die Ausrichtung von I wurde beibehalten und II so gedreht, dass die mit  $\lambda'$  markierten Moleküle aufeinander zu liegen kommen. Rote gezackte Linien repräsentieren repulsive Wechselwirkungen.

stoffbrückenbindungen zusammengehalten, die eine Länge zwischen 0,22 nm und 0,40 nm aufweisen. In Tetramer I (Abb. 4.11c,) bilden sich zwei verschiedene Bindungsmotive zwischen der Diazogruppe und den aromatischen Wasserstoffatomen. In einem Motiv bindet die Diazogruppe über kurze Distanz an die Wasserstoffatome in der 1- und 2-Position, während im anderen Motiv eine lange Bindung zum Wasserstoff in der 1-Position ausgebildet wird. Die Methoxygruppe bindet an das Wasserstoffatom in der 8-Position. Dieses Motiv wird rotationssymmetrisch wiederholt. Tetramer II zeigt eine Verknüpfung, die der von DAF-Dimer und MDAF-Ketten ähnelt.  $\lambda$ - und  $\delta$ -Moleküle werden durch paarweise Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Diazogruppen und aromatischen Wasserstoffatomen verbunden. Auch die Bindung über die Methoxygruppen ähnelt der Kettenstruktur.

Eine Überlagerung der Tetramere zeigt, dass in ihnen zwei  $\lambda$ -Moleküle auf nahezu identischen Positionen liegen. Diese werden deshalb mit  $\lambda'$  bezeichnet (Abb. 4.11c-e). Die beiden Tetramere unterscheiden sich demnach nur durch die Anordnung der beiden fehlenden  $\lambda$ - bzw.  $\delta$ -Moleküle. Die kompaktere Anordnung des Tetramers II folgt vermutlich aus der günstigeren Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen. Im Tetramer I treffen zwei Wasserstoffatome des Fluorenyl-Grundgerüsts aufeinander, welche sich durch sterische Abstoßung auf Distanz halten (rote, gezackte Linien). Diesen Effekt gibt es zwar auch in Tetramer II, jedoch liegt parallel zu dieser Wechselwirkung auch eine Wasserstoffbrückenbindung mit Beteiligung der Methoxygruppe vor. Diese ist offensichtlich stark genug, um die sterische Abstoßung der Wasserstoffatome zu überwinden.

Direkt nach dem Aufbringen der Moleküle bei 74 K ist Tetramer II etwa doppelt so häufig wie Tetramer I. Nach dem Ausheilen bei 126 K liegt Tetramer II im zehnfachen Überschuss vor. Diese Bevorzugung von Tetramer II begründet sich aus dem Bindungsmotiv, welches dem der Ketten sehr ähnlich ist. Ein Kettensegment aus vier MDAF-Molekülen und Tetramer II werden beide von vier Wasserstoffbrückenbindungen über die Diazogruppen und von zwei über die Methoxygruppen zusammengehalten, woraus folgt, dass diese Art Wasserstoffbrückennetzwerk thermodynamisch am stabilsten ist.

### 4.2.7 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde die vielfältige Strukturbildung von 9-Diazofluoren und 3-Methoxy-9-diazofluoren betrachtet. Ersteres ist durch das Vorhandensein nur einer geladenen Gruppe auf die Ausbildung von chiralen Dimeren beschränkt, welche nicht miteinander wechselwirken und annähernd äquidistant auf der Oberfläche verteilt sind. Die Dimere weisen feste Ausrichtungen auf der Oberfläche auf, anhand derer ein Modell für den Adsorptionsplatz der DAF-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche entwickelt wurde. Trennt man die Dimere auf, so beginnt das freie DAF-Molekül zu rotieren. Dabei fungiert die Diazogruppe als Ankerpunkt,

während das Zentrum des Fluorenylgerüsts um diesen Punkt herum von *on-top*-Platz zu *on-top*-Platz springt.

Das MDAF-Molekül verfügt durch die Methoxygruppe über einen zusätzlichen Bindungspunkt und bildet folglich komplexere Strukturen. Durch Ausheilen der Probe zeigt sich, dass die thermodynamisch stabilsten Strukturen chirale Ketten sind, die durch ein Wasserstoffbrückennetzwerk zusammengehalten werden. Die zweit häufigsten Strukturen sind Tetramere, welche ein Bindungsmotiv aufweisen, das dem der Ketten sehr ähnlich ist.

### 4.3 Interaktion der Carbovorstufen mit Wasser

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Wechselwirkung von DAF- und MDAF- mit Wassermolekülen. Die DAF-Dimere können als zweidimensionales Gas und die MDAF-Ketten als eindimensionale Kristalle aufgefasst werden. Durch die Koadsorption von Wasser und das darauf folgende Ausheilen sollen Prozesse, die bei Lösungsprozessen stattfinden, auf molekularer Ebene sichtbar gemacht werden.

#### 4.3.1 Koadsorption von Wasser zu DAF-Dimeren

Die Koadsorption von  $D_2O$  zu den DAF-Dimeren bei  $(85 \pm 3)K$  erzeugt  $D_2O$ -Inseln, zwischen denen sich DAF-Dimere aufhalten (Abb. 4.12a). Die  $D_2O$ -Inseln weisen viele Einschnürungen auf (weiße Pfeile), was ein fraktales Erscheinungsbild erzeugt, welches vom  $D_2O$ -Inselwachstum auf Ag(111) bei einer ähnlichen Temperatur (96K) bekannt ist [65,67]. Im Gegensatz zu den reinen fraktalen Wasserinseln sind die hier gezeigten Inseln deutlich weniger fein verästelt. Detailaufnahmen der Inselränder zeigen, dass diese mit DAF-Molekülen dekoriert sind und dabei die Dimere aufgespalten werden (Abb. 4.12b). Sobald der Rand der Insel mit Molekülen gesättigt ist, werden keine weiteren Moleküle angebaut. Durch die abgeplattete Erscheinungsform des DAF-Moleküls (weiß gepunkteter Umriss in Abb. 4.12b) kann die Ausrichtung der Moleküle an der Wasserinsel bestimmt werden (Abb. 4.12c). Die Abplattung zeigt in den meisten Fällen von der Insel weg, wodurch die polare Diazogruppe zur Insel zeigt und so über Wasserstoffbrückenbindungen mit ihr verbunden wird. Da durch sterische Hinderung nicht alle Moleküle frontal an die Insel koordinieren können, kommt es auch vor, dass sie verdreht andocken.

Da individuelle DAF-Dimere nicht mit Wassermolekülen dekoriert werden, folgt daraus dass einzelne Wassermoleküle nur schwach mit den DAF-Dimeren wechselwirken, was sich auf ihren unpolaren Charakter ( $\vec{\mu} \approx 0$ ) und das Fehlen zugänglicher, funktioneller Gruppen zurückführen lässt. Die Bildung der Wasserinseln deutet an, dass die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander deutlich stärker ist, als die zu den DAF-Molekülen. Aus der Dekoration der Ränder der Wasserinseln mit DAF-Molekülen folgt, dass diese Wechselwirkung zwischen den beiden ersten einzuordnen ist. Durch die Sättigung der Ränder der Wasserinseln entsteht eine effektive Isolierung der Inseln von der restlichen Oberfläche, weswegen dort DAF-Dimere beobachtet werden, wie sie auch schon aus Abschnitt 4.2.1 bekannt sind. Nach Dekoration mit einer „Monolage“ DAF-Moleküle ist die Wasserinsel damit nach außen unpolar.

Die Abweichung der Inselform von der bekannten Struktur aus [65,67] wird durch das Vorhandensein der DAF-Moleküle hervorgerufen. Da es für Wasser und DAF-Moleküle gleicher-

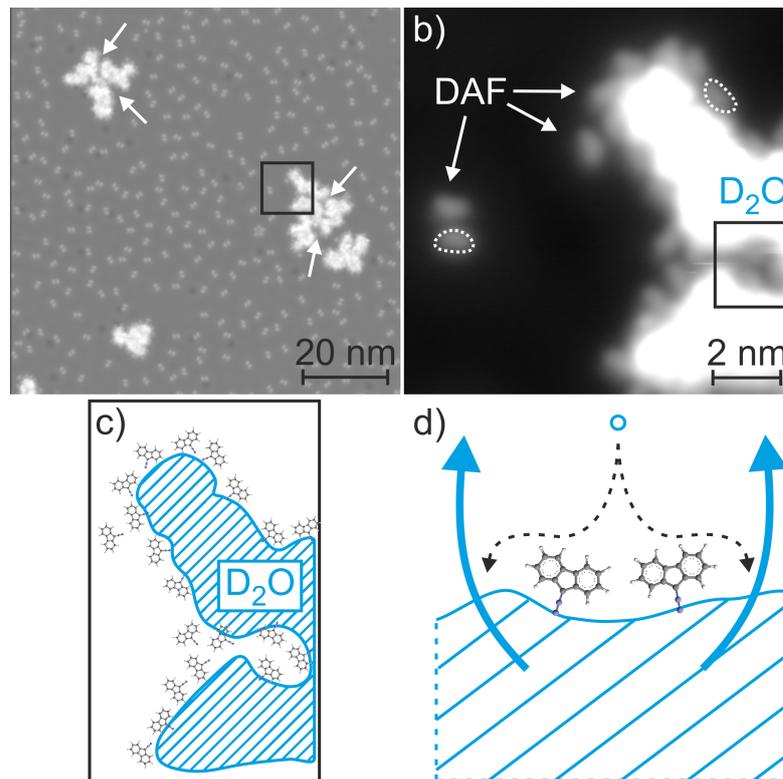


Abbildung 4.12: Koadsorption von Wasser zu DAF-Dimeren bei 85 K. a) RTM-Übersichtsbild von Wasserinseln zwischen denen sich DAF-Dimere befinden. Pfeile zeigen auf Einschnürungen in den Inseln. b) RTM-Detailbild des schwarzen Quadrats in a). Weiße Pfeile deuten auf DAF-Moleküle. Gepunkteter Umriss verdeutlicht Ausrichtung der DAF-Moleküle. Schwarzes Rechteck markiert eine Einschnürung (siehe Text). Tunnelparameter:  $I_t = 14 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für beide Bilder. c) Aus b) abgeleitetes Modell der Anordnung der DAF-Moleküle um die Wasserinsel (blau schraffierte Fläche). d) Modell zur Entstehung der Einschnürungen in den Inseln durch Dekoration mit DAF-Molekülen. Der blaue Kreis ist ein ankommendes Wassermolekül, die blau schraffierte Fläche ist ein Teilstück der Wasserinsel, schwarze gepunkteter Pfeil markiert möglichen Diffusionspfad des Wassermoleküls, dicke blaue Pfeile deuten die Wachstumsrichtung der Insel an.

maßen vorteilhaft ist an die Wasserinseln zu binden, entsteht zwischen beiden Molekülarten ein Wettbewerb um freie Koordinationsstellen an den Inseln. Die DAF-Moleküle hemmen das Inselwachstum, da Wassermoleküle nicht an die Wasserstoffatome des Fluorenylgerüsts binden und deshalb weiterdiffundieren, bis sie auf andere Wassermoleküle treffen (Abb. 4.12d). Auf diese Weise könnten die beobachteten Einschnürungen in den Inseln entstehen (schwarzes Rechteck in Abb. 4.12b).

Es ist denkbar, dass durch dieses gegenläufige Verhalten die Inselnukleation auf Oberflächen gezielt gesteuert werden kann. Beispielsweise könnte über das Verhältnis von DAF zu Wassermolekülen die Anzahl der Nukleationskeime und damit auch die Größe der entstehenden Inseln kontrolliert werden. Sind nur wenig DAF-Moleküle vorhanden, verläuft das Inselwachstum annähernd ungestört, während viele DAF-Moleküle die Inseln schnell einschließen und damit das Verschmelzen kleinerer Inseln verhindern.

### 4.3.2 Koadsorption von Wasser zu MDAF-Ketten

Nachdem in Abschnitt 4.2.5 die MDAF-Ketten charakterisiert wurden, wird Wasser koadsorbiert, um dessen Wechselwirkungen mit den Ketten zu studieren. Es ergibt sich ein Verhältnis von MDAF zu Wasser von  $\sim 1,4:1$  an den Ketten. Wasser ist bei 17 K auf Ag(111) mobil genug, um Inseln zu bilden [64]. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass es bei der hier verwendeten Adsorptionstemperatur von 25 K zu bevorzugten Positionen an den Ketten diffundieren wird. Da die stark geladenen Teile der MDAF-Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit anderen MDAF-Molekülen verknüpft sind, stehen diese Positionen für das Binden von Wasser nicht zur Verfügung. Dadurch treffen die Wassermoleküle an den Ketten auf ein recht unpolares Umfeld. Im Folgenden werden, in aufsteigender Häufigkeit, alle Orte besprochen an denen Wasser an die Ketten bindet. Am seltensten finden sich Wassermoleküle in einer Tasche, die aus drei benachbarten MDAF-Molekülen gebildet wird (weißer Pfeil in Abb. 4.13a). Die seltene Besetzung dieses Platzes unterliegt vermutlich einer kinetischen Limitierung, da das Wassermolekül an der Kette entlang und in die Tasche hinein diffundieren muss. Um ca. einen Faktor 3 häufiger findet sich Wasser an der Kante der Kette (schwarze Pfeile in Abb. 4.13a). Am häufigsten findet sich Wasser an den offenen Enden der Ketten (gestrichelter Kreis in Abb. 4.13b), welche in allen aufgenommenen RTM-Bildern von Wasser dekoriert werden. Da hier die stark polaren Gruppen des Moleküls offen liegen, wird Wasser hier am stärksten gebunden. Auch bilden sich hier kleine Wasserinseln, was sehr an die Ausbildung der Hydrathülle an den NPAS-Molekülen erinnert (siehe Abschnitt 4.1). Wiederum durch Modifikation der RTM-Spitze lässt sich der Bindungsort des Wassermoleküls an den Ketten genauer bestimmen (Abb. 4.13b). Die verbesserte Auflösung zeigt, dass das Wasser-

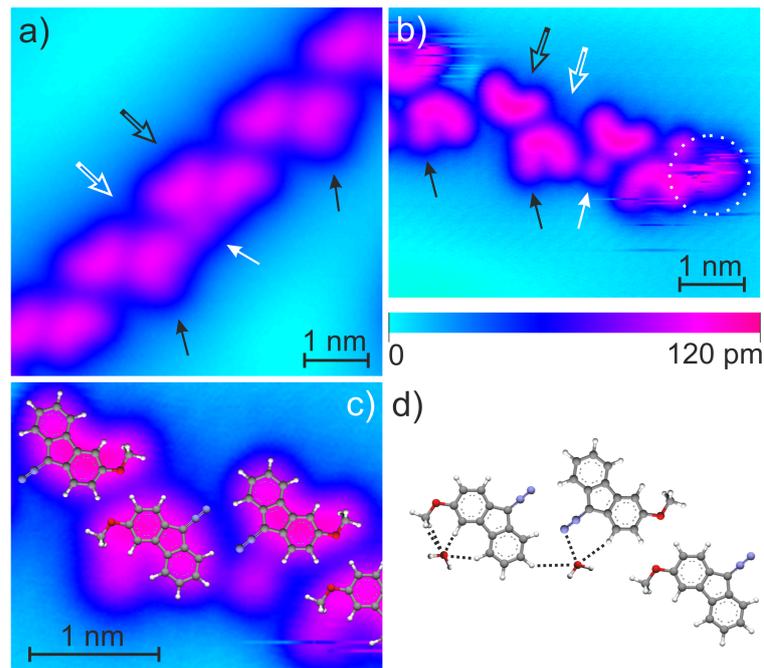


Abbildung 4.13: Koadsorption von  $D_2O$  zu MDAF-Ketten bei 25 K. a) RTM-Bild einer wasserdekorierten MDAF-Kette in Falschfarben. Pfeile zeigen auf dedizierte Koordinationsstellen der Wassermoleküle an den Ketten. Hohle Pfeile zeigen auf äquivalente unbesetzte Stellen. b) Falschfarbenbild einer wasserdekorierten MDAF-Kette aufgenommen mit modifizierter Spitze. Pfeile zeigen auf Koordinationsstellen der gleichen Art wie in a) Gepunkteter weißer Kreis markiert Wasserinsel am Kettenende. c) Vergrößerung der zentralen Region aus b) überlagert mit Gasphasenstrukturen der MDAF-Moleküle. d) Aus c) abgeleitetes Strukturmodell der Interaktion von Wasser mit den MDAF-Ketten. Gepunktete Linien repräsentieren attraktive Wechselwirkungen zwischen MDAF- und Wassermolekülen. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

molekül entweder an der konkaven (schwarze Pfeile) oder konvexen (weißer Pfeil) Seite der Nierenform des MDAF-Moleküls andockt. Da, wie schon weiter oben erwähnt, die stark geladenen Teile des MDAF-Moleküls nicht zur Verfügung stehen, bleiben nur aromatische oder aliphatische Wasserstoffatome als Bindungspartner übrig. Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und diesen Wasserstoffatomen sind schwach und vorangegangene Experimente unter ähnlichen Bedingungen haben gezeigt, dass Wassermoleküle an diese nicht binden, solange stärker polare Gruppen in der Nähe sind (Siehe Abschnitt 4.1 und [100]). Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit (NPAS) und [100] verwendeten Azobenzolen, existieren am MDAF-Molekül und den Ketten Positionen, an denen mehr als ein Wasserstoffatom als Bindungspartner zur Verfügung steht. Durch Überlagerung von RTM-Bild und Gasphasenstruktur des MDAF-Moleküls zeigen sich diese Orte (Abb. 4.13c). Diese befinden sich entweder an den Wasserstoffatomen der C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenstoffatome oder nahe des C<sub>1</sub>-Kohlenstoffatoms und der Diazogruppe. Aus dieser Überlagerung lässt sich ein Modell der Bindungssituation des Wassers an den MDAF-Ketten entwerfen (Abb. 4.13d). Es ist denkbar, dass elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Wasser- und MDAF-Molekülen, die über eine bloße Wasserstoffbrückenbindung hinausgehen, diese Positionen stabilisieren (gepunktete Linien in Abb. 4.13d). DFT-Rechnungen<sup>2</sup> von MDAF/Wasser-Komplexen in der Gasphase ergeben für den O-H-Abstand am C<sub>1</sub>-Atom und an den C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Kohlenstoffatomen einen Wert von jeweils 0,24 nm. Darüber hinaus existiert eine DFT-Studie von Anisol-Wasser-Komplexen, die zeigt dass an dieser Position eine schwache attraktive Wechselwirkung auftritt [101]. Da Anisol als Teilstruktur des MDAF-Moleküls aufgefasst werden kann und auch die Gegenwart der Silberoberfläche nicht außer Acht gelassen werden darf, ist die Präsenz des Wassermoleküls hinreichend begründet. Für die Bindung des Wassermoleküls an der C<sub>1</sub>-Position existiert keine vergleichbare Studie, jedoch kann ganz analog mit dem Vorhandensein mehrerer Wasserstoffatome in der Tasche sowie der Oberfläche argumentiert werden.

Das Ausheilen der wasserdekorierten MDAF-Ketten bewirkt eine umfassende Umordnung der Moleküle auf der Oberfläche. Die Probe wurde dafür kurzzeitig (drei Minuten) auf ~ 80 K geheizt und danach wieder auf 8 K heruntergekühlt (Abb. 4.14a). Diese Temperatur entspricht ungefähr der, bei der sich die trockenen MDAF-Ketten bilden. Trotzdem verschwinden die Kettenstrukturen vollständig und stattdessen bilden sich kleine Wasserinseln, die von MDAF-Molekülen dekoriert werden. Dabei ändert sich die Dimensionalität der Adsorbatstruktur von ein- zu nulldimensional. Das Verschwinden der Kettenstruktur deutet darauf hin, dass die wasserdekorierten MDAF-Ketten bei der Koadsorption von Wasser bei 25 K nur kinetisch stabil sind.

Die MDAF-Ketten können als eindimensionaler organischer Kristall aufgefasst werden, somit entspricht die Änderung der Dimensionalität einem Lösungsprozess. Ausgehend von

---

<sup>2</sup>B3LYP-D3/DF2TZVP - Durchgeführt von Iris Trosien (Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander)

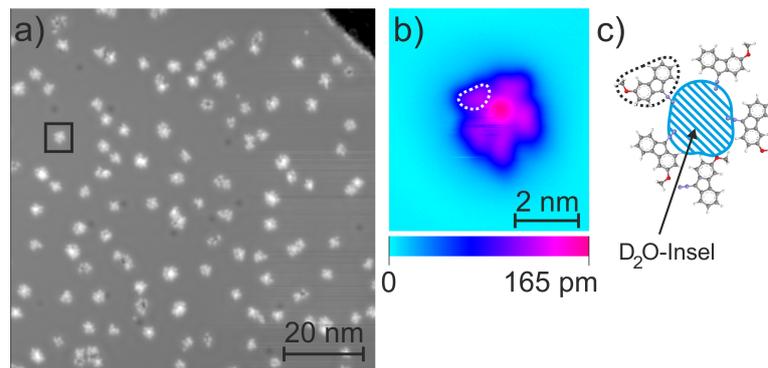


Abbildung 4.14: Auflösung der MDAF-Kettenstruktur in Gegenwart von Wasser nach Ausheilen bei 80 K. a) RTM-Bild MDAF-dekorierter Wasserinseln. b) RTM-Bild der in a) markierten MDAF-dekorierten Wasserinsel in Falschfarben. Weiße gestrichelte Form verdeutlicht die Ausrichtung des MDAF-Moleküls an der Wasserinsel. c) Modell der Anordnung der MDAF-Moleküle um die Wasserinsel. Die schwarze gestrichelte Form entspricht der weißen aus b). Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für beide Bilder.

einem trockenen Kristall wird dieser zunächst hydratisiert und schließlich in seine Bausteine zerlegt. Dabei wechselwirken die MDAF-Moleküle hauptsächlich mit dem Wasser und nur noch geringfügig mit anderen MDAF-Molekülen.

Die Orientierung der MDAF-Moleküle kann aus den RTM-Bildern abgeleitet werden (Abb. 4.14b). Auf der der Diazogruppe entgegengesetzten Seite des Moleküls weist das MDAF-Molekül im RTM-Bild eine flache Seite auf (gepunktete Form in Abb. 4.14b,c). Diese flachen Seiten zeigen von den Wasserinseln weg, woraus folgt, dass die polaren Diazogruppen mit den Wassermolekülen in Kontakt sind (Abb. 4.14c). Durch sterische Hinderung ist es nicht allen MDAF-Molekülen möglich in dieser Orientierung an die Wasserinsel zu koordinieren, weshalb einige mit der Methoxygruppe zur Insel ausgerichtet sind. Diese Anordnung entspricht einer Inversion der Bindungssituation vor dem Ausheilen (vgl. Abb. 4.13a,b). Aus dieser Inversion können qualitative Rückschlüsse auf die Bindungsstärken innerhalb des Probensystems gezogen werden. Wie auch schon im Fall der gemischten DAF/Wasser-Präparation ist die Wasser-Wasser-Wechselwirkung die stärkste, da sich kompakte Inseln bilden. Da keine einzelnen Wassermoleküle gefunden werden, ist diese Wechselwirkung auch stärker, als die zwischen Wasser und Ag(111). Die nächststärkste Wechselwirkung ist die zwischen MDAF und Wasser, da die Wasserinseln von MDAF-Molekülen dekoriert werden. Damit bleibt die MDAF-MDAF-Wechselwirkung als die schwächste übrig.

Die gebildeten Strukturen sind denen von DAF und Wasser sehr ähnlich (vgl. Abb. 4.12a). Auch hier zeigen die Carbovorstufenmoleküle mit den polarsten Stellen des Moleküls in Richtung der Wasserinsel. Damit sind beide Strukturen qualitativ identisch und unterscheiden sich nur in der Größe der Wasserinseln.

### 4.3.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss von Wasser auf DAF-Dimere und MDAF-Ketten gezeigt. Das Ausheilen der wasserdekorierten MDAF-Ketten bei 80 K und die Koadsorption von Wasser zu den DAF-Dimeren bei 85 K führt zu DAF/MDAF-dekorierten Wasserinseln. Qualitativ sind diese Strukturen sehr ähnlich, da in beiden Fällen die Diazogruppen der Moleküle bevorzugt in Richtung der Wasserinsel zeigen. Dies deutet an, dass die Wechselwirkung zwischen Wasser und (M)DAF deutlich stärker ist, als die zwischen den Carbovorstufen.

Die MDAF-Ketten können als eindimensionaler Kristall aufgefasst werden, der durch das koadsorbierte Wasser hydratisiert und durch anschließendes Ausheilen aufgelöst wird. Da die an den Wasserinseln angelagerten Carbovorstufen primär nur noch mit den Wassermolekülen wechselwirken, können sie als gelöst betrachtet werden. Daraus folgt, dass hier ein Lösungsprozess auf molekularer Ebene abgebildet wird.

## 4.4 Erzeugung eines oberflächengebundenen Carbens auf Ag(111)

Nachdem die intakten Carbenvorstufen auf der Silberoberfläche identifiziert sind, soll im nächsten Schritt das freie Carben erzeugt werden. In Matrixisolationsexperimenten werden verwandte Verbindungen durch Bestrahlung bei 365 nm photolytisch gespalten [44, 102]. Die Photoreaktion verläuft irreversibel unter Abspaltung eines Stickstoffmoleküls. Dieses konnte in keinem RTM-Experiment eindeutig identifiziert werden. Da Stickstoff ein unpolares, *closed-shell*-Molekül und die Silberoberfläche relativ unreaktiv ist, ist die Wechselwirkung zwischen beiden vermutlich sehr schwach, was in einer sehr niedrigen Diffusions- und Desorptionsbarriere münden dürfte, welche durch die Exothermie der Abspaltung leicht überschritten wird. Zudem erfolgt die Dissoziation der C-N-Bindung nicht durch Streckung der Bindung parallel zur Oberfläche, sondern über einen angeregten Zustand, der auch Schwingungen aus der Molekülebene heraus beinhaltet [103, 104]. Da das N<sub>2</sub>-Molekül durch die Anwesenheit der Oberfläche nur ins Vakuum entweichen kann, wird der Großteil der Stickstoffmoleküle deshalb desorbieren und erst an einem anderen Ort innerhalb der Kühltische des RTMs wieder resorbieren.

Die photolytische Spaltung von DAF und MDAF läuft identisch ab und qualitativ erscheinen beide Moleküle nach der Spaltung ähnlich im RTM-Bild. Beide Moleküle unterscheiden sich in ihrem Verhalten grundlegend von ihren Gegenstücken in der Argonmatrix. Zunächst werden in diesem Abschnitt die RTM-Messungen diskutiert und anschließend mit parallel durchgeführten DFT-Rechnungen verknüpft.

### 4.4.1 Erzeugung der Carben-Spezies am Beispiel von DAF

Die Bestrahlung (365 nm, 2 h) der auf Ag(111) physisorbierten Moleküle hat eine deutliche Veränderung ihrer Erscheinungsform zur Folge (vgl. Abb. 4.15a mit 4.4a). Es werden nicht alle DAF-Moleküle gespalten (weiße Pfeile in Abb. 4.15a) und einige DAF-Moleküle bleiben intakt, wobei auch einige Dimere erhalten bleiben. Der Dissoziationsgrad liegt zwischen  $(55,9 \pm 5,0)\%$  und  $(68,7 \pm 5,0)\%$ , was auf die Justierung des Intensitätsmaximums des Laserstrahls auf die RTM-Spitze zurückgeführt werden kann. Deutlich erkennbar ist, dass nach der Photoreaktion zwei längliche Erhebungen übrig bleiben, zwischen denen sich eine Vertiefung befindet. Hierbei handelt es sich um die erzeugte Carbenspezies, die weiter unten ausführlicher diskutiert wird. Auch ist erkennbar, dass Beleuchtung und Photoreaktion zur vermehrten Diffusion der Moleküle auf der Oberfläche führen, da nach der Beleuchtung Agglomerate aus intakten und abreagierten DAF-Molekülen gefunden werden. Da die beiden abreagierten DAF-Moleküle eines Dimers fast immer eng zusammen bleiben, ist es schwierig das einzelne Molekül zu charakterisieren. Nur etwa 3% der abreagierten Moleküle

## 4. Ergebnisse und Diskussion

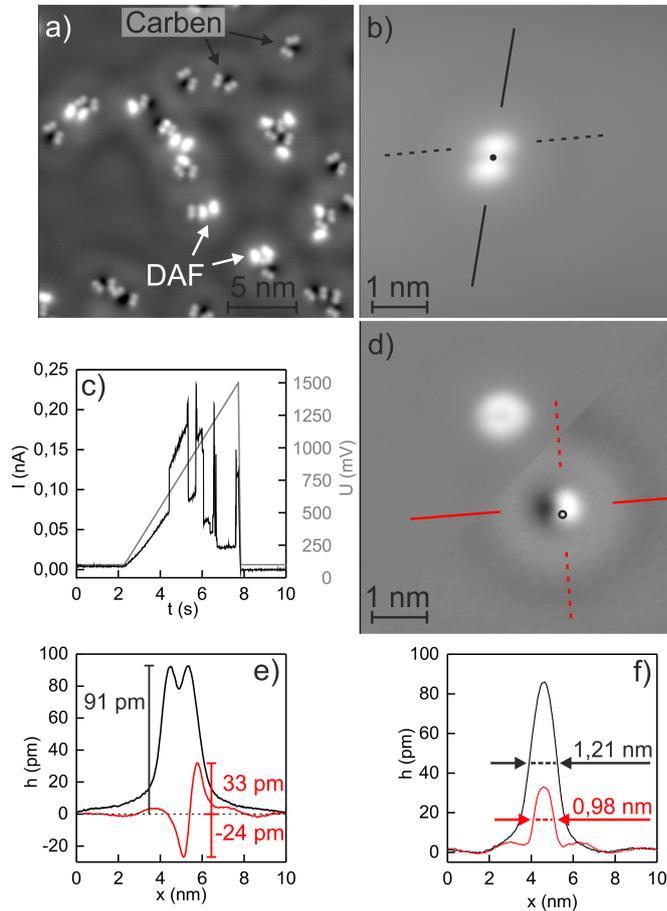


Abbildung 4.15: Charakterisierung der photodissoziierten DAF-Moleküle. a) RTM-Bild nach Beleuchtung bei 365 nm. Intakte und dissoziierte Moleküle sind durch weiße, respektive schwarze Pfeile markiert. b) Intaktes DAF-Dimer vor Anlegen einer Spannungsrampe am schwarzen Punkt. c) Stromantwort (schwarz) während der Spannungsrampe (grau) aufgetragen gegen die Zeit. d) Gleiche Stelle wie in b). Bild ist auf der Diagonalen geteilt und der Kontrast in der unteren Hälfte erhöht, um das intakte DAF-Monomer und das dissoziierte Molekül sichtbar zu machen. Der Kreis markiert die Position der Spitze während der Spannungsrampe in b). e) Höhenprofile entlang durchgezogener Linien in b) und d). f) Höhenprofile entlang gestrichelter Linien in b) und d). Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

liegen als Monomer frei auf der Oberfläche. Da diese nur in Übersichtsbildern beobachtet werden, ist die geometrische Charakterisierung aus diesen Aufnahmen fehlerbehaftet. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wird ein DAF-Molekül durch vertikale Manipulation gespalten. Diese Methode führt zum gleichen Endergebnis, bewirkt aber, dass die DAF-Moleküle des Dimers vor der Dissoziation auseinander diffundieren, weil sie auf das elektrische Feld zwischen Oberfläche und Spitze reagieren. Die RTM-Spitze wird über dem Dimer positioniert (schwarzer Punkt in Abb. 4.15b) und nach einer Wartezeit von ca. zwei Sekunden die Tunnelspannung mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV auf 1500 mV erhöht (graue Kurve in Abb. 4.15c). Die Stromantwort (schwarze Kurve) zeigt ab 500 mV starke Schwankungen, was auf eine Bewegung der Moleküle unter der Spitze hindeutet. Bei welcher Spannung die Abspaltung des Stickstoffmoleküls stattfindet, kann daraus nicht ersehen werden. Das darauf folgende RTM-Bild zeigt, dass die Spaltung des Moleküls erfolgreich war, da ein rotierendes DAF-Monomer und ein einzelnes Molekül der Carbenspezies erhalten wird (Abb. 4.15d). Dieses unterscheidet sich in seinem Erscheinungsbild deutlich vom Vorstufenmolekül. Die scheinbare Höhe nimmt von  $(91 \pm 3)$  pm auf  $(33 \pm 3)$  pm ab und es erscheint eine Vertiefung von  $(24 \pm 3)$  pm (Abb. 4.15e). Höhenprofile entlang der langen Achse der DAF-Ellipse (gestrichelte Linien in Abb. 4.15b,d) zeigen, dass auch die Breite der Erhöhung von  $(1,21 \pm 0,05)$  nm auf  $(0,98 \pm 0,05)$  nm deutlich abnimmt. Der letztere Wert entspricht nun fast der Breite des Fluorenylgrundgerüsts von 0,91 nm.

Das abreagierte Molekül kann mit erheblich härteren Tunnelparametern abgebildet werden als die Vorstufe. Wie schon Abschnitt 4.2.2 gezeigt, können die Vorstufenmoleküle nur mit einer maximalen Tunnelspannung von 800 mV vermessen werden, bevor spitzeninduzierte Diffusionsprozesse einsetzen.

Die Anregung von Prozessen durch inelastisch-tunnelnde Elektronen erfolgt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Da die Verweildauer der Spitze über dem Molekül während der Aufnahme eines Bildes immer sehr kurz ist, ist die Auslösung eines Diffusionsprozesses sehr unwahrscheinlich, während sich im Fall der stationären Spitze alle tunnelnden Elektronen räumlich sehr nah am Molekül befinden. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit der Auslösung eines Diffusionsprozesses auch bei niedrigeren Tunnelspannungen. Nach der Photoreaktion kann die Carbenspezies mit Tunnelspannungen über 2500 mV abgebildet werden, ohne dass die Moleküle beginnen zu diffundieren. Diese Veränderung lässt auf einen Übergang von Physisorption zu Chemisorption, und damit auf eine erheblich stärkere Bindung zwischen Molekül und Oberfläche schließen. Die Vertiefung von 24 pm ist deshalb wahrscheinlich auch nicht geometrischer Natur, sondern entspricht viel mehr einer lokalen Verarmung der Oberfläche an Elektronendichte. Da Carbene ein Elektronendefizit aufweisen wird hier Elektronendichte aus der Oberfläche in das Molekül übertragen.

Um zu beweisen, dass die Erzeugung der Carben-Moleküls tatsächlich durch die Beleuch-

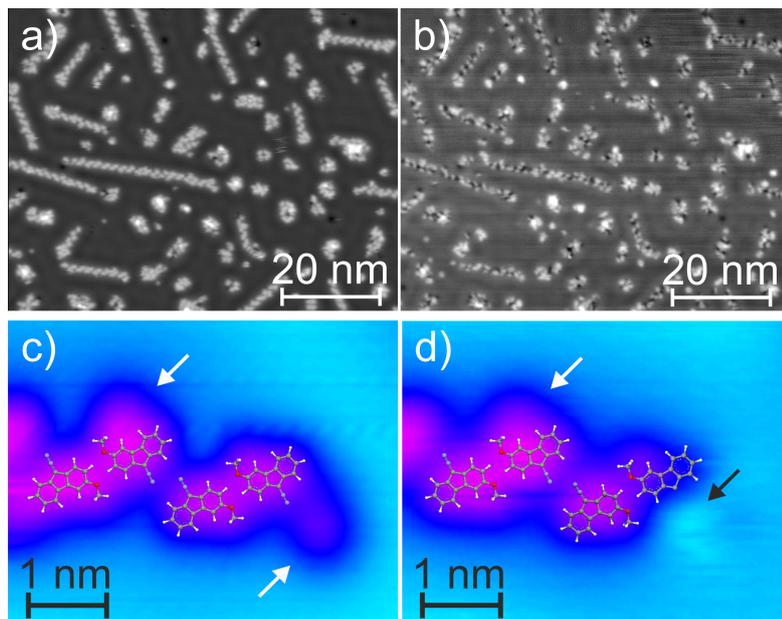


Abbildung 4.16: Photolytische Spaltung der MDAF-Moleküle bei 365 nm in Anwesenheit von Wasser. a), b) RTM-Bilder von wasserdekorierten MDAF-Ketten vor und nach Beleuchtung. c), d) RTM-Detailbilder von wasserdekorierter MDAF-Kette vor und nach Beleuchtung in Falschfarben. Weiße Pfeile deuten auf einzelne Wassermoleküle an der Kette. Der schwarze Pfeil deutet auf die durch die Photoreaktion entstandene Vertiefung. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

tung geschieht, wurde ein Dunkelexperiment durchgeführt (siehe A.2). Hierbei wurde keine Veränderung der Vorstufenmoleküle beobachtet.

#### 4.4.2 Untersuchung der Reaktivität des MDAF-Carbens

Um die Reaktivität der Carbenspezies zu untersuchen, werden verschiedene Ansätze verfolgt. Da chemische Reaktionen zwischen Molekülen nur ablaufen können, wenn die Reaktanden sich räumlich nahe sind, werden die MDAF-Ketten für diese Versuche ausgewählt. Die DAF-Dimere erscheinen weniger geeignet, da sie aufgrund ihres unpolaren Charakters nur schwach mit anderen Molekülen wechselwirken. Aus Abschnitt 4.3.2 ist bereits bekannt, dass Wassermoleküle sich an spezifische Positionen der Ketten anlagern. Eine dieser Positionen befindet sich in direkter Nähe der Diazogruppe und damit auch des Carbenzentrums. Daher besteht hier theoretisch die Möglichkeit die Reaktion von MDAF und Wasser zu 3-Methoxy-9-fluorenol zu beobachten. Die Beleuchtung der wasserdekorierten Ketten (Abb. 4.16a,b) erzeugt ein Bild ähnlich zu dem, das bereits von den DAF-Dimeren bekannt ist. Die Kettenstruktur bleibt im Groben erhalten und es erscheinen, wie auch bei DAF, dunkle Bereiche an den einzelnen MDAF-Molekülen der Ketten. Die Abspaltung des Stickstoffmoleküls scheint jedoch die Wassermoleküle aus der Nähe des Carbenzentrums zu stoßen, weshalb die Reakti-

on der beiden nicht möglich ist (Abb. 4.16c,d).

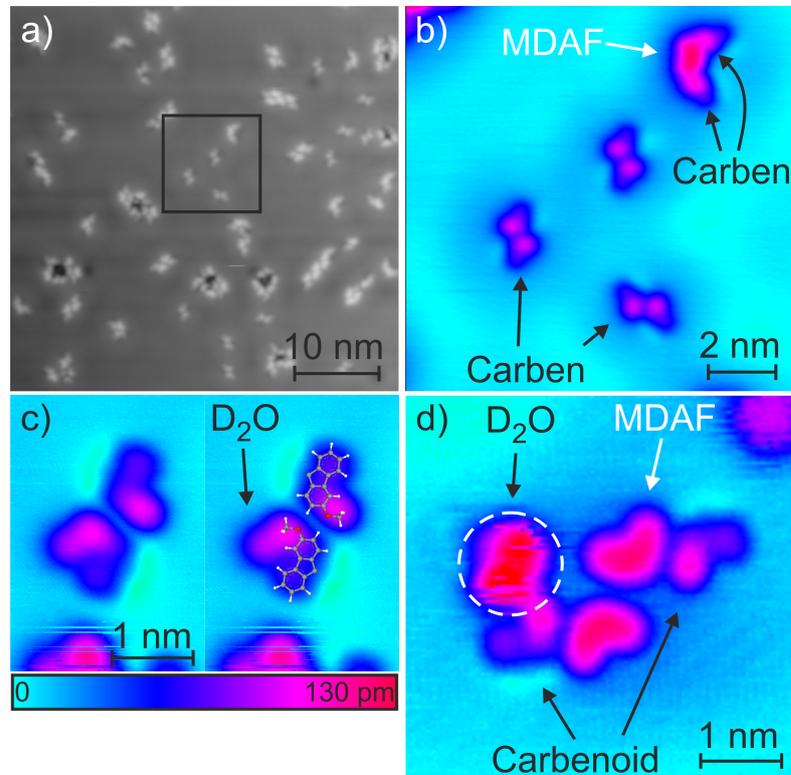


Abbildung 4.17: Ausheilen der photodissoziierten MDAF-Moleküle bei 126 K und Koadsorption von Wasser. a) RTM-Übersichtsbild nach Ausheilen der beleuchteten MDAF-Ketten. b) RTM-Detailbild des schwarzen Quadrats in a) in Falschfarben. Carben-Dimere und intakte MDAF-Moleküle sind markiert. c) RTM-Detailbild eines Carben-Dimers aufgenommen mit funktionalisierter Spitze nach Koadsorption von Wasser. Im zweiten Bild ist das RTM-Bild mit Molekülmodellen des Carbens überlagert. Die Position eines einzelnen Wassermoleküls ist markiert. d) RTM-Detailbild zweier intakter MDAF-Moleküle, die an zwei Carben-Moleküle gebunden sind. Der weiß gestrichelte Kreis markiert eine Wasserinsel. Tunnelparameter:  $I_t = 8$  pA,  $U_t = 100$  mV für alle Bilder.

Um die Carben-Moleküle durch Anregung von Diffusion zur Dimerisierung zum Alken zu bewegen, wird die Probe für fünf Minuten bei  $(126 \pm 3)$  K ausgeheilt. Unabhängig davon, ob es sich bei den Carben-Molekülen um Singulett- oder Triplettzustände handelt, sollten sie barrierefrei miteinander reagieren. Durch das Ausheilen ergeben sich Mischstrukturen aus Carben- und MDAF-Molekülen (Abb. 4.17a,b). Es finden sich sehr kurze MDAF-Ketten, die von den Carben-Molekülen begrenzt werden und Dimere der Carben-Spezies (siehe unten). Das Alken aus zwei MDAF-Molekülen wird nicht gefunden.

Die Anordnung der Moleküle im Dimer und der Dimere auf der Oberfläche zeigt, dass diese während des Ausheilens auf der Oberfläche mobil sind. Alle Carben-Moleküle sind in einer

Kette entstanden. Nach dem Ausheilen sind sie jedoch recht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt (vgl. Abb. 4.16b und 4.17a). Daher ist es wahrscheinlich, dass sie während des Ausheilprozesses auch mit den Carbenzentren aufeinanderstoßen und damit zumindest die Chance einer Reaktion besteht. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die nominell barrierefreie Dimerisierung zweier Carbenmoleküle durch die Gegenwart der Silberoberfläche mit einer Barriere versehen wird und die Ausheiltemperatur von 126 K nicht ausreicht, um diese Barriere zu überwinden.

Da sich Singulett- und Triplettcarben in ihrer Polarität unterscheiden, wird bei  $(25 \pm 3)$  K Wasser koadsorbiert. Wie auch schon in den den Abschnitten 4.3.2 und 4.1 gezeigt, diffundieren die Wassermoleküle zu den polarsten Positionen eines Moleküls. Es zeigt sich, dass die Carbenzentren ( $C_9$ -Atom) der Carben-Moleküle keine polaren Positionen darstellen (Abb. 4.17c). Das mit einer funktionalisierten Spitze gewonnene RTM-Bild zeigt, dass die Dimere aus Abb. 4.17b über die Methoxygruppe verknüpft sind und die Carbenzentren frei liegen. Sie sind für die Wassermoleküle folglich leicht zugänglich. Trotzdem koordinieren einzelne Wassermoleküle wieder auf der anderen Seite des Ringsystems ( $C_4$ - und  $C_5$ -Atom). Auch größere Ansammlungen von Wassermolekülen befinden sich auf dieser Seite (gestrichelter Kreis in Abb. 4.17d). Die freiliegenden Carbenzentren können deshalb als unpolar betrachtet werden. Damit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Carben-Molekülen um einen Singulett-Zustand handelt, dessen freies Elektronenpaar eine starke Wasserstoffbrückenbindung zu Wassermolekülen ausbilden würde [77].

### 4.4.3 RTM-Manipulation des DAF-Moleküls

Da Carbenvorstufe und Carben-Molekül weder durch Beleuchtung noch durch Ausheilen zur Reaktion miteinander oder den Wassermolekülen gebracht werden können, wird versucht eine Reaktion durch Manipulation mit der Tunnelspitze zu provozieren. Dies wird am Beispiel von DAF gezeigt. Es werden durch laterale Manipulation zwei DAF-Dimere gegeneinander geschoben, um mehr als einen Bindungspartner zur Verfügung zu stellen (Abb. 4.18aI). Durch vertikale Manipulation (am schwarzen Punkt in Abb. 4.18aI) wird aus einem DAF-Molekül das Carben erzeugt. Es bleiben drei intakte Moleküle (ein Dimer und ein Monomer) übrig, welche von der Ausgangsposition mehr oder weniger weit wegdiffundieren. (Abb. 4.18aII). Das Monomer wird auf das Carben zugeschoben (weißer Pfeil in Abb. 4.18aII), wodurch dessen Rotation gestoppt wird (Abb. 4.18aIII). Auch das Dimer wird wieder zurückgeschoben und dabei gespalten (Abb. 4.18aIV). Erneute vertikale Manipulation (roter Punkt in Abb. 4.18aVI) erzeugt ein weiteres Carben, welches aber mit keinem der anwesenden Moleküle reagiert (Abb. 4.18aV). Es entstehen dabei zwei rotierende Monomere, von denen eins

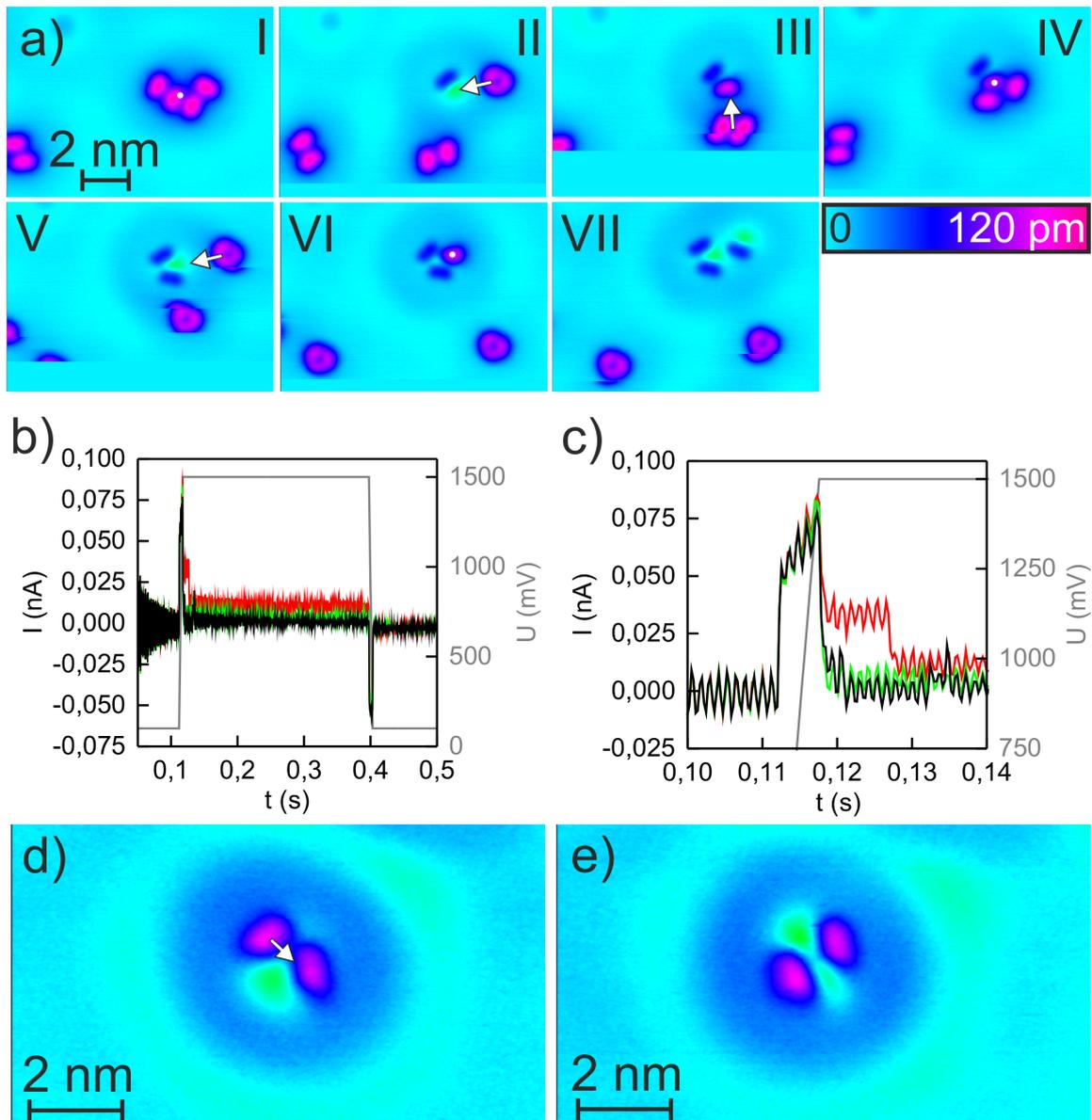


Abbildung 4.18: Gezielte Manipulation von DAF-Dimeren mit dem RTM. a) Bildserie über die Manipulation von DAF-Dimeren. Die weißen Punkte markieren Positionen an denen vertikale Manipulation stattfindet. Weiße Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Moleküle bei lateraler Manipulation an. b) Die schwarze, grüne und rote Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf des Stromsignals während der vertikalen Manipulation. Der zeitliche Spannungsverlauf ist in grau gezeigt. c) Vergrößerung des Bereichs des Spannungsanstiegs in b). d) Laterale Manipulation zweier abreagierter DAF-Moleküle. Weißer Pfeil deutet Bewegungsrichtung des Moleküls an. e) Position der Moleküle nach der Manipulation. Alle Bilder in Falschfarben. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

auf die beiden Carbene geschoben wird (weißer Pfeil in Abb. 4.18aV) und wiederum aufhört zu rotieren (Abb. 4.18aVI). Auch dieses DAF-Molekül wird durch vertikale Manipulation gespalten, was jedoch nicht die gewünschte Reaktion auslöst (Abb. 4.18aVII). Die Stromkurven aus den vertikalen Manipulationen zeigen, dass die Spaltung des DAF-Moleküls reproduzierbar etwa bei Erreichen von 1500 mV initiiert wird (Abb. 4.18b,c).

Da das Zusammenführen von DAF und Carben keine Reaktion herbeiführt, wird versucht zwei Carbene aneinander zu schieben und so zur Reaktion zu bringen (weißer Pfeil in Abb. 4.18d). Sie lassen sich maximal auf etwa 1 nm Distanz aufeinander annähern (Abb. 4.18e), was auf eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Molekülen schließen lässt. Dies erklärt, warum durch Ausheilen und der damit induzierten Diffusion, keine Reaktion hervorgerufen wird.

### 4.4.4 DFT-Rechnungen zur Carben-Spezies

Aus der beobachteten Inertheit der Carben-Moleküle wird gefolgert, dass es sich nicht um freie Carbene handelt, wie sie in Lösung oder Argonmatrix entstehen. Die Carbene scheinen sehr stark mit der Oberfläche zu wechselwirken, was eine hohe energetische Barriere für die Reaktion der Carbene untereinander erzeugt. Um die Identität der Carben-Moleküle aufzuklären, werden DFT-Rechnungen durchgeführt, um die RTM-Messungen zu komplementieren.

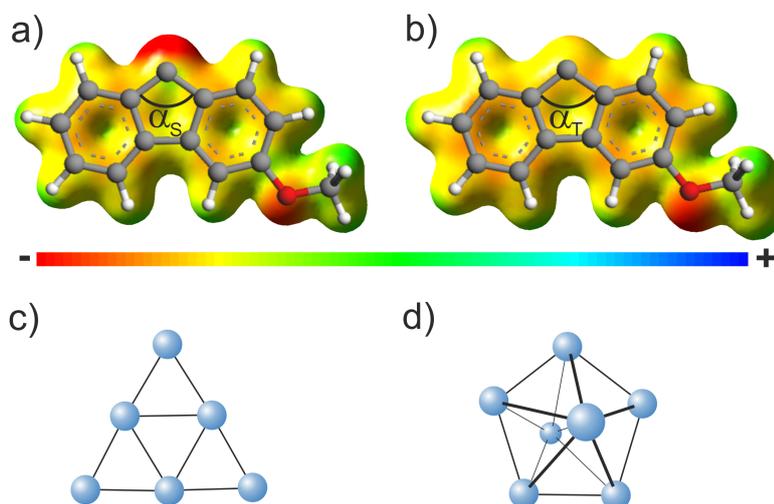


Abbildung 4.19: ESP-Karten von Singulett- (a) und Tripletcarben (b) überlagert mit dem Kugel-Stab-Modell des 3-Methoxy-fluorenylidencarbens. Die Farbskala gibt positive und negative Ladungsdichten an.  $\alpha_{S/T}$  ist der C-C-C-Winkel des Carbenzentrums. c), d) Für die Berechnungen verwendete sechs- bzw. siebenatomige Silbercluster.

Da die Simulation eines Adsorbats auf einer Metalloberflächen sehr rechenaufwändig ist und viel Zeit kostet, werden zunächst DFT-Rechnungen der Carbene zusammen mit Silberatomeclustern durchgeführt. Diese Cluster bestehen aus sechs bzw. sieben Atomen. Obwohl sie nur eine Näherung der Bindungssituation auf einer Oberfläche darstellen, liefern sie trotzdem einen ersten Eindruck von der primären Wechselwirkung des Carbenkohlenstoffatoms mit der Oberfläche.

Die freien Singulett- und Triplettcarbene (Gasphase) unterscheiden sich deutlich in ihrer elektronischen Struktur. Das Singulettcarben weist in der Molekülebene am Carbenzentrum eine stark negative Ladungsdichte auf, die durch die gepaarten Elektronen entsteht (Abb.4.19a). Im Gegensatz dazu ist das Triplettcarben nahezu neutral, da sich die beiden Elektronen in getrennten p-Orbitalen befinden. Aus diesem Umstand resultiert auch eine leicht unterschiedliche Geometrie der beiden Zustände. Der C-C-C-Winkel des Singulettcarbena beträgt  $101^\circ$ , während der des Triplettcarbena  $112^\circ$  beträgt.

Die Spindichte am Carbenzentrum des Singuletts beträgt, bedingt durch die Paarung der Elektronen, null, während sie im Triplett 1,48 beträgt. Da das Triplett zwei ungepaarte Elektronen besitzt, sollte dieser Wert theoretisch 2,00 sein. Durch die Delokalisierung eines der Elektronen auf das gesamte  $\pi$ -System, ist der kleinere Wert jedoch nachvollziehbar.

Für Silbercluster bestehend aus sechs, respektive sieben Silberatomen wurden bereits optimierte Strukturen verwendet, wie sie in [105] beschrieben sind. Der sechsatomige Cluster ist planar und weist eine  $D_{3h}$ -Symmetrie auf (Abb.4.19c). Da er eine gerade Anzahl an Elektronen besitzt, ist der Gesamtspin des Clusters ein Singulettzustand. Der siebenatomige Cluster ist eine pentagonale Bipyramide ( $D_{5h}$ -Symmetrie) (Abb.4.19d) und befindet sich im Dublettzustand, da er eine ungerade Anzahl Elektronen besitzt.

Die oben genannten Eigenschaften ändern sich mehr oder weniger stark, sobald Carben und Silbercluster zusammengebracht werden und sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Folgenden werden alle Kombinationen aus sechs- und siebenatomigen Cluster mit daran gebundenen Singulett- und Triplettcarben besprochen. Alle Strukturen verstehen sich als Gasphasenstrukturen.

### 3-Methoxy-fluorenyliden am $Ag_6$ -Cluster

Die DFT-optimierte Struktur von 3-Methoxy-fluorenyliden im Singulettzustand (S-3MF) und sechsatomigem Silbercluster ergibt für den Gesamtkomplex ebenfalls einen Singulettzustand und damit am  $C_9$ -Atom eine Spindichte von null (Abb. 4.20a,b). Das Carben bindet an eine Ecke des Silberclusters, wobei dessen dreizählige Symmetrie weitgehend erhalten bleibt. Aufgrund sterischer Abstoßung zwischen Silber- und Wasserstoffatomen in der  $C_1$ - und  $C_8$ -

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

Position fallen die Molekülebenen von S-3MF und  $\text{Ag}_6$  nicht aufeinander (Abb. 4.20b). Der Ag-C-Bindungsabstand beträgt 214 pm und der C-C-C-Winkel am Carbenzentrum  $104^\circ$ , was sehr nah an den  $101^\circ$  des freien Singulets liegt. In der ESP-Karte des Komplexes ist eine deutliche negative Ladung des Silberclusters zu erkennen (Abb. 4.20c), was auf einen Ladungstransfer durch das Elektronenpaar des Carbens schließen lässt.

Die optimierte Gasphasenstruktur von 3-Methoxy-fluorenylidin im Triplettzustand (T-3MF) und sechsatomigem Silbercluster ergibt ein deutlich anderes Bild. Der Gesamtkomplex befindet sich ebenfalls im Triplettzustand, jedoch unterscheidet sich das Bindungsmotiv grundlegend vom Singulett (Abb. 4.20d,e). T-3MF und der Silbercluster binden mit ihren Molekülebenen um  $90^\circ$  verdreht aneinander, wobei sich die Silberatome erheblich umordnen und damit die dreizählige Symmetrie des Silberclusters verloren geht. Auch ist das Carbenzentrum jetzt verbrückend an zwei Silberatome gebunden, wobei der Ag-C-Abstand mit 226 pm ein wenig größer ist als beim Singulett. Der C-C-C-Winkel weicht mit  $106^\circ$  deutlich von den  $112^\circ$  des freien T-3MF ab. Die ESP-Karte des Komplexes (Abb. 4.20f) zeigt eine deutlich negativere Ladung des Fluorenylgerüsts als beim freien T-3MF (vgl. Abb. 4.19b). Auch weisen die Silberatome eine deutlich geringere negative Ladungsdichte auf als dies beim Singulett der Fall ist. Die Spindichte am  $\text{C}_9$ -Atom beträgt 0,62, was verglichen mit 1,48 des freien Triplets sehr wenig ist und auf eine Übertragung und teilweise Delokalisierung der ungepaarten Elektronen auf den Silbercluster hindeutet.

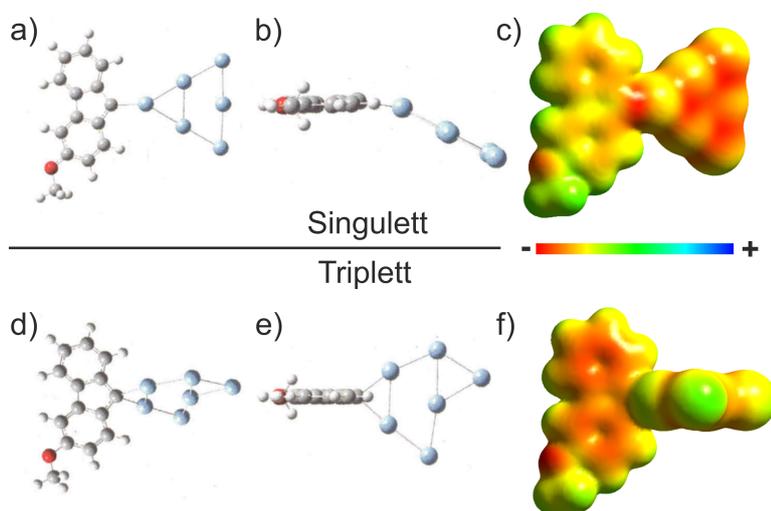


Abbildung 4.20: DFT-optimierte Strukturen und ESP-Karten des S/T-3MF- $\text{Ag}_6$ -Komplexes. a),b) S-3MF- $\text{Ag}_6$ -Komplex in Draufsicht, respektive Seitenansicht. ESP-Karte des S-3MF- $\text{Ag}_6$ -Komplexes in gleicher Perspektive wie in a). d),e) T-3MF- $\text{Ag}_6$ -Komplex in Draufsicht, respektive Seitenansicht. ESP-Karte des T-3MF- $\text{Ag}_6$ -Komplexes in gleicher Perspektive wie in d). Negative Ladungsdichte ist rot, positive blau dargestellt.

Der Triplettkomplex ist gegenüber dem Singulettkomplex um 38 meV (8,8 kcal/mol) stabiler.

### 3-Methoxy-fluorenyliden am Ag<sub>7</sub>-Cluster

Da sich der siebenatomige Silbercluster in einem Dublettzustand befindet, ergibt sich für den S-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplex ein Dublettzustand (Abb. 4.21a-c). Die Spindichte am C<sub>9</sub>-Atom beträgt 0,50, was auf eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons des Silbercluster auf das Carben schließen lässt. Dies spiegelt sich auch in der ESP-Karte wieder, aus der zu entnehmen ist, dass das  $\pi$ -System eine höhere negative Ladungsdichte aufweist als im Falle der Bindung an den sechsatomigen Cluster (vgl. Abb. 4.20c) oder des freien Singulettcarbens (vgl. Abb. 4.19a). Das Carben koordiniert an eines der apikalen Silberatome der pentagonalen Bipyramide, wobei eines der fünf basalen Atome aus der Ebene heraus und näher an das Carben gezogen wird. Der Ag-C-Abstand liegt mit 220 pm genau zwischen den Werten der beiden 3MF-Ag<sub>6</sub>-Komplexe. Der C-C-C-Winkel beträgt 105°, was ebenfalls sehr nah an den 101° des freien Singulettcarbens liegt.

Die optimierte Gasphasenstruktur des T-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplexes ist ein Quartettzustand (Abb. 4.21d,e), dessen Spindichte am C<sub>9</sub>-Atom 0,65 beträgt, was ungefähr der des T-3MF-Ag<sub>6</sub>-Komplexes entspricht und damit ebenfalls weit unter den 1,48 des freien Triplets liegt. Die ESP-Karte des Komplexes zeigt einen recht neutralen Silbercluster und auch das  $\pi$ -System

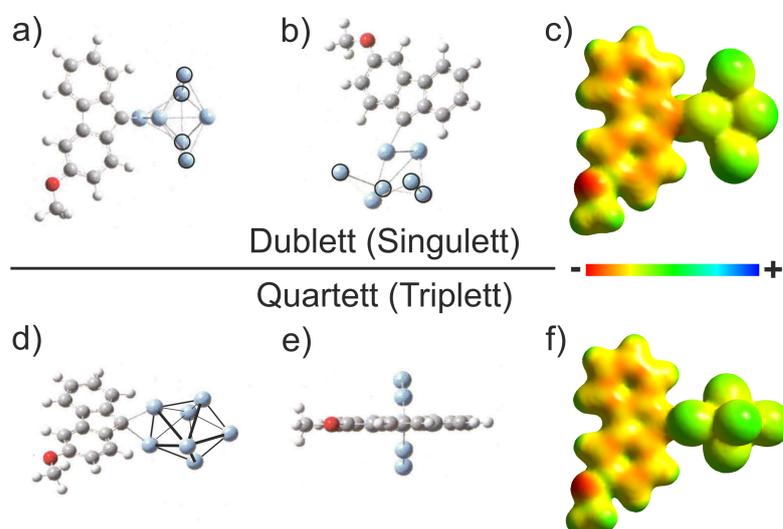


Abbildung 4.21: DFT-optimierte Strukturen und ESP-Karten des S/T-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplexes. a),b) S-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplex in Draufsicht, respektive Schrägsicht. Eingekreiste Silberatome in a) entsprechen denen in b). c) ESP-Karte des S-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplexes in gleicher Perspektive wie in a). d),e) T-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplex in Schrägsicht, respektive Seitenansicht. Schwarze Linien verdeutlichen die Struktur des Ag<sub>7</sub>-Clusters. f) ESP-Karte des T-3MF-Ag<sub>7</sub>-Komplexes in Draufsicht. Negative Ladungsdichte ist rot, positive blau dargestellt.

ist weniger negativ geladen als im Falle des Dubletts. Die Koordination des Carbens an den Silbercluster erfolgt verbrückend an zwei basale Atome der Bipyramide, wobei der Ag-C-Abstand wieder 220 pm beträgt. Der C-C-C-Winkel ist mit  $105^\circ$  identisch zu dem des Dubletts. In diesem Fall ist jedoch das Dublett (Singulettcarben) um 64 meV (14,8 kcal/mol) stabiler als das Quartett (Triplett).

### Einordnung der DFT-Rechnungen

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen (Tab. 4.1) zu den S/T-3MF-Ag<sub>6/7</sub>-Komplexen deuten an, dass sich die Carben-Silber-Wechselwirkung weder einem Singulett- noch einem Triplettzustand eindeutig zuweisen lässt. Aus ihnen ist ersichtlich, dass zwischen dem Carben und dem Silbercluster ein erheblicher Ladungstransfer stattfindet und die elektronische Struktur des Silberclusters einen großen Einfluss auf die des Carbens besitzt, was sich deutlich in den Spindichten am C<sub>9</sub>-Atom niederschlägt. Die C-C-C-Bindungswinkel entsprechen eher dem des freien Singulettcarbens als dem Triplett. Die Ag-C-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 220 pm im Bereich von bekannten Organosilberkomplexen von 212 pm bis 224 pm [106, 107]. Daraus erschließt sich, dass das Carben vermutlich kovalent an das Silber gebunden ist und damit sein Elektronendefizit ausgleicht. Dies erklärt auch die Inertheit des Carbens auf der Silberoberfläche bei den verwendeten niedrigen Temperaturen.

An dieser Stelle ergeben sich überaus interessante Möglichkeiten. Da das Verhalten dieser Carbenspezies nicht mit dem in einer Edelgasmatrix zu vergleichen ist, ist es denkbar eine Monolage eines Edelgases auf eine Edelmetalloberfläche aufzubringen und damit das Carben elektronisch von der Oberfläche zu entkoppeln. Durch dieses Vorgehen sollte sich die klassische Carbenreaktivität wieder einstellen und etwa die Beobachtung der Dimerisierung zweier Carbene zum Alken auf molekularer Ebene ermöglichen, was von großem Interesse für die Alkenmetathese ist. Alternativ könnte dieses oberflächengebundene Carben weiter studiert und nach Parametern gesucht werden, die zu einer Reaktion, etwa der Dimerisierung zum 9,9'-Bifluorenylidene.

Zum tieferen Verständnis des oberflächengebundenen Carbens werden weitere DFT-Rechnungen durchgeführt, die zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen sind. Diese sollten Eigenschaften der Ag-C-Bindung, wie etwa Bindungslänge und -stärke aufdecken und auch klären, ob das Fluorenylgrundgerüst tatsächlich koplanar zur Silberoberfläche liegt, oder ob eine Verkippung existiert.

Tabelle 4.1: Berechnete Parameter der an Silbercluster gebundene Carbene.

Gesamtspin	Ag <sub>6</sub> + Carben		Ag <sub>7</sub> + Carben	
	Singulett	Triplett	Doublett (Singulett)	Quartett (Triplett)
Spindichte an C <sub>9</sub>	0	0,62	0,50	0,65
C-C-C-Winkel (°)	104	106	105	105
Ag-C-Abstand (pm)	214	226	220	220
E <sub>S</sub> - E <sub>T</sub>	38 meV (8,8 kcal/mol)		-64 meV (-14,8 kcal/mol)	

#### 4.4.5 Mögliche partielle Dimerisierung von DAF zum 9,9'-Bifluorenradikal

In Lösung erzeugte Fluorenylidencarbene können, nach Relaxierung in den Triplettgrundzustand, Wasserstoffatome von Lösemittelmolekülen abstrahieren und bilden so das 9H-Fluorenylradikal [108–110]. Dieses besitzt eine genügend große Lebenszeit, um auf ein gleichartiges Radikal zu treffen, wobei dann die Dimerisierung zum 9,9'-Bifluoren erfolgen kann. Das Bifluorenmolekül ist nicht planar, da die beiden C<sub>9</sub>-Atome sp<sup>3</sup>-hybridisiert sind.

Während der Beleuchtungsexperimente ist eine Minoritätsspezies (niedriger Promillebereich) entstanden, die dieser Struktur entsprechen könnte. Daraus folgt, dass die Carbene auf der Silberoberfläche nicht vollkommen deaktiviert sind, sondern eine Reaktion mit anderen Carbenen lediglich sehr unwahrscheinlich ist.

Im RTM-Bild erscheint das Molekül als längliche Erhebung, die an einer ihrer langen Seiten einen Schatten zu haben scheint (Abb.4.22a). Dieser findet sich bei allen untersuchten Molekülen dieser Art, wobei die Ausrichtung des Moleküls immer unterschiedlich ist. Ein Spitzenartefakt kann somit ausgeschlossen werden, da dieser Schatten sonst auch an allen anderen abgebildeten Erhebungen zu sehen sein müsste. Ein Höhenprofil senkrecht zu der länglichen Erhebung zeigt eine Schulter an dessen Flanke (Abb.4.22b). Die Anpassung zweier Gaußfunktionen liefert einen Abstand von  $(0,52 \pm 0,09)$  nm und eine Höhe von  $(90 \pm 3)$  pm für die größere und  $(38 \pm 3)$  pm für die kleinere Erhebung. Höhenprofile entlang der Längsachsen beider Erhebungen liefern eine Halbwertsbreite von  $(1,00 \pm 0,09)$  nm für die kleinere und  $(1,22 \pm 0,09)$  nm für die größere Erhebung (Abb.4.22c,d). Diese Werte entsprechen sehr genau den Werten, die für das dissoziierte und intakte Molekül gefunden wurden (vgl. Abb. 4.15e,f). Zu bemerken ist hier der relativ große Fehler in den Längenbestimmungen. Dieser erwächst aus der Tatsache, dass diese seltene Spezies nachträglich auf Übersichtsbildern gefunden wurde und keine hochauflösenden Bilder davon existieren.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

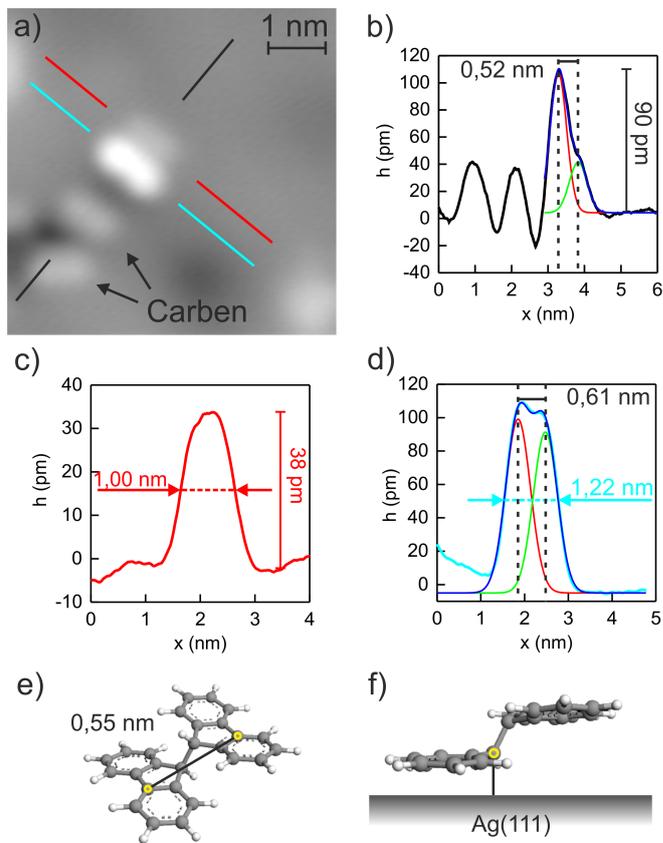


Abbildung 4.22: Mögliche Bildung von 9,9'-Bifluoren aus zwei DAF-Molekülen nach Beleuchtung bei 365 nm. a) RTM-Bild des möglichen 9,9'-Bifluorenradikals und zweier DAF-Carbene. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$ . b)-d) Höhenprofile entlang farbiger Linien in a) (Farben entsprechen den jeweiligen Höhenprofilen). Rote und grüne Kurven sind Gaußanpassungen an die Höhenprofile. Dunkelblaue Kurven sind die Summe aus beiden. Schwarze gestrichelte Linien markieren Positionen der Maxima. Rote und cyanfarbene gestrichelte Linien markieren die Halbwertsbreite. e) Semiempirisches Kugel-Stab-Modell des 9,9'-Bifluorenmoleküls. 0,55 nm ist der Abstand zwischen den gelb markierten Kohlenstoffatomen. f) Modell der Adsorptionsgeometrie des 9,9'-Bifluorenradikals. Der gelbe Kreis markiert das Kohlenstoffatom mit Bindung zur Oberfläche.

Im Höhenprofil der großen Erhebung (Abb.4.22d) ist deutlich erkennbar, dass es sich aus zwei Signalen zusammensetzt. Die Anpassung zweier Gaußfunktionen liefert einen Abstand von  $(0,61 \pm 0,09) \text{ nm}$ , was recht genau dem Abstand der Phenylringe im Fluorenylgrundgerüst entspricht. Das intakte DAF-Molekül zeigte dieses ausgeprägte Höhenprofil nicht, was ein Hinweis darauf ist, dass es sich hier nicht um ein intaktes DAF-Molekül handelt.

Ausgehend von den gefundenen Abmessungen kommt 9,9'-Bifluoren durchaus als möglicher Kandidat für die gefundene Spezies in Frage (Abb.4.22e). Der Abstand zwischen den Fluorenylgrundgerüsten beträgt etwa 0,55 nm, was sehr gut mit dem in Abb.4.22a bestimmten Abstand von  $(0,52 \pm 0,09) \text{ nm}$  übereinstimmt. Im daraus folgenden Adsorptionsmodell ist ein

Fluorenylrest kovalent an die Oberfläche gebunden, während der andere über eine Einfachbindung an den ersten gebunden ist und aufgrund der resultierenden  $sp^3$ -Hybridisierung beider  $C_9$ -Atome von der Oberfläche weggedrückt wird. Damit befände er sich wieder näher am Physisorptionsabstand des intakten DAF-Moleküls, was die identische scheinbare Höhe der beiden erklären könnte.

Da kein Lösemittel vorhanden ist, von dem das Carben ein Wasserstoffatom erhalten könnte, wird davon ausgegangen, dass das obere Fluorengerüst an der 9-Position ein Radikal ist. Denkbar ist, dass ein intaktes DAF-Molekül während der Beleuchtung mit der Diazogruppe auf ein bereits abreagiertes Molekül diffundiert und sich die beiden  $C_9$ -Atome dabei sehr nahe kommen. Nun muss in exakt diesem Moment die Abspaltung des Stickstoffmoleküls erfolgen, bevor sich die Carbenzentren wieder voneinander entfernen. Um diese Reaktion genauer zu untersuchen würde sich eine Erhöhung der DAF-Bedeckung empfehlen. Bedingt durch die größere Nähe der DAF-Moleküle zueinander und der größeren Anzahl an Versuchen, sollte diese Spezies häufiger entstehen. Durch weitere Beleuchtung oder Ausheilen ist es weiterhin denkbar, das 9,9'-Bifluorenradikal in das 9,9'-Bifluorenylidene zu überführen. Damit wäre ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Reaktivität dieser neuen Carbenspezies auf Edelmetalloberflächen getan.

#### 4.4.6 Hemmung der photolytischen DAF-Spaltung durch Wasserinseln

Wie schon in Abschnitt 4.4.1 diskutiert verläuft die photolytische Spaltung der DAF-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche gut erkennbar ab. Auf der freien Silberoberfläche und an den  $D_2O$ -Inseln lassen sich gleichermaßen abreagierte Moleküle finden (Abb. 4.23a,b). Durch eine Überlagerung der RTM-Bilder einer  $D_2O$ -Insel vor und nach dem Beleuchten lassen sich die Veränderungen der angelagerten DAF-Moleküle sichtbar machen (Abb. 4.23c). Merkmale, die vom ersten zum zweiten Bild verschwunden sind, erscheinen grün und solche, die dazugekommen sind magenta. Findet keine Veränderung statt, addieren sich beide Bilder zu grau. Da das DAF-Molekül nach der Reaktion deutlich an scheinbarer Höhe verliert, erscheinen abreagierte Moleküle grün, auch wenn sie ihre Position nicht verändern.

In Abb. 4.23a befinden sich 552 DAF-Moleküle auf der freien Oberfläche und  $171 \pm 13$  an den  $D_2O$ -Inseln. Nach der Beleuchtung sind  $(68,7 \pm 5,0)\%$  der DAF-Moleküle auf der Oberfläche abreagiert, jedoch nur  $(39,8 \pm 12,1)\%$  an den Inseln. Der relativ große Fehler an den Inseln entsteht aus der geringen Gesamtzahl an Molekülen und der nicht immer einfachen Identifizierung der DAF-Moleküle. Da die Struktur der Wasserinseln an den Rändern sehr unregelmäßig ist, wird die Anzahl der DAF-Moleküle leicht über- oder unterschätzt. Trotzdem ist ein signifikanter Unterschied vorhanden, der auf eine stabilisierende Wirkung der  $D_2O$ -Inseln hinweist. Auffällig ist, dass besonders Moleküle, die frontal auf die  $D_2O$ -Inseln zeigen,

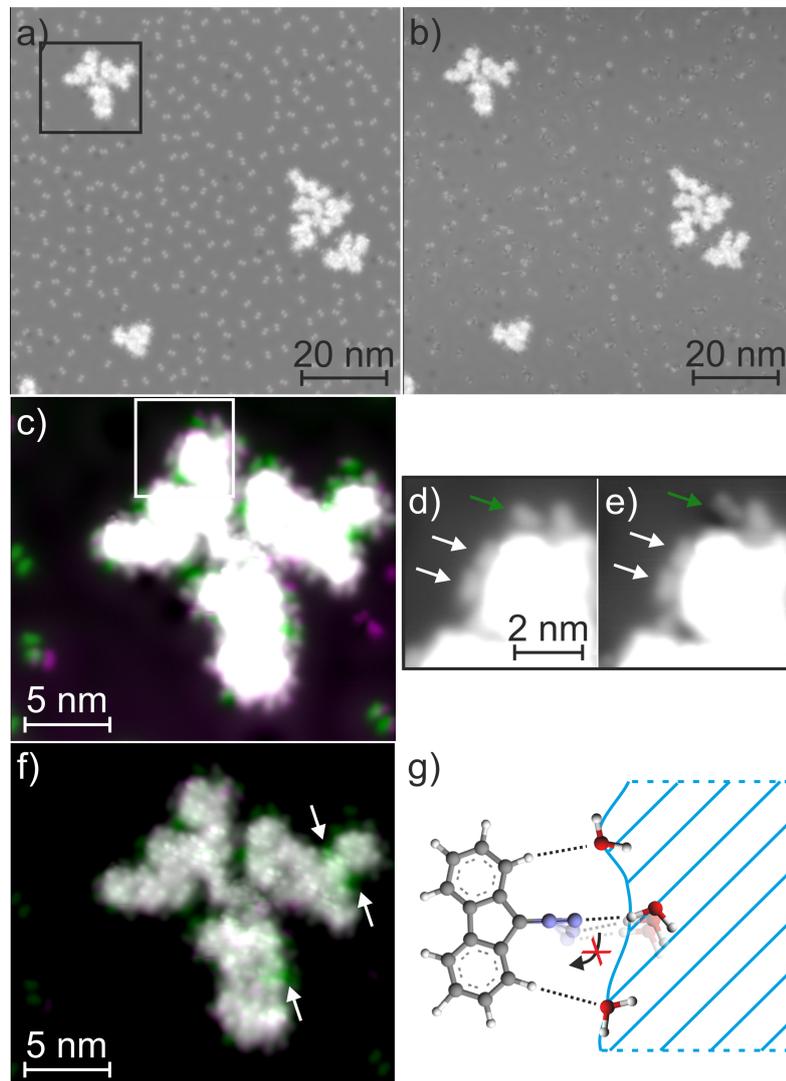


Abbildung 4.23: Hemmung der photolytischen Spaltung des DAF-Moleküls an  $D_2O$ -Inseln. a) RTM-Übersichtsbild von DAF-Molekülen und  $D_2O$ -Inseln auf  $Ag(111)$ . b) RTM-Bild der gleichen Stelle wie in a), nach Beleuchtung bei 365 nm für 120 Minuten. c) Überlagerung von RTM-Bildern einer  $D_2O$ -Insel (schwarzen Kasten in a) vor und nach dem Beleuchten. Grün und magenta zeigen das Verschwinden respektive das Dazukommen von Merkmalen zwischen den beiden Bildern. Grau bedeutet keine Änderung. d) und e) Vergrößerung des weißen Quadrats in c). Ausschnitte der Einzelbilder vor und nach der Beleuchtung. Weiße Pfeile zeigen auf unveränderte Moleküle, der grüne Pfeil zeigt auf ein abreagiertes Molekül. f) Gleiches Bild wie c) mit auf die Wasserinsel optimiertem Kontrast. Pfeile zeigen auf Veränderungen der Wasserinsel. g) Modell zur Hemmung der Photoreaktion. Blau schraffierte Fläche markiert ein Teilstück einer Wasserinsel. Gepunktete Linien sind attraktive Wechselwirkungen zwischen DAF-Molekül und  $D_2O$ -Molekülen. Nur  $D_2O$ -Moleküle mit direktem Kontakt zum DAF-Molekül sind eingezeichnet. Halbtransparente Atome stellen Bewegung dar. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.

nach der Beleuchtung intakt bleiben (weiße Pfeile in Abb. 4.23d,e), während Moleküle, die sich durch sterische Hinderung nur seitlich anlagern können, öfter reagieren (grüner Pfeil in Abb. 4.23c,d). Die D<sub>2</sub>O-Insel selbst bleibt unverändert (Abb. 4.23f). Lediglich an Stellen, an denen DAF-Moleküle reagieren, zeigt sich eine Veränderung der Insel. Dies kann durch die Exothermie der Reaktion begründet werden, die den Wassermolekülen lokal Energie zuführt und damit eine Umordnung des Wasserstoffbrückennetzwerks induziert.

Für Phenyldiazomethan (PDM) existieren DFT-Studien, die Grund- und angeregten Zustand beschreiben [103, 104]. Da PDM ein Fragment von DAF und MDAF darstellt, kann es als ähnlich genug angesehen werden, um die ablaufenden Prozesse auf DAF und MDAF zu übertragen. Die Absorption eines Photons regt ein Elektron aus dem bindenden  $\pi_{C=N}$ -Orbital ( $S_0$ ) in das antibindende  $\pi_{N=N}^*$ -Orbital ( $S_1$ ) an. Mit dieser Anregung geht eine Streckung der C-N-Bindung und eine Verkleinerung des C-N-N-Winkels von 177° auf 130° einher, was einer Umhybridisierung des zentralen Stickstoffatoms von sp zu sp<sup>2</sup> entspricht. Aus diesem Zustand erfolgt die Abspaltung des Stickstoffmoleküls über eine kleine Barriere von 117 meV (2,7 kcal/mol). Während der Längung der C-N Bindung dreht sich die N<sub>2</sub>-Gruppe aus der Molekülebene heraus und verlässt das Molekül schließlich in einem Winkel von annähernd 90° zur Molekülebene. Die alternative Route, in der die C-N-Bindung linear gestreckt wird, bis schließlich das Stickstoffmolekül entweicht, stellt einen hochenergetischen Weg dar, der nicht besprochen wird.

Es ist bereits bekannt, dass die Solvatationsumgebung einen großen Einfluss auf Photoreaktionen besitzt. Protische Lösemittel können durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen die Fluoreszenz organischer Moleküle unterdrücken, indem der angeregte Zustand durch einen strahlungslosen Übergang deaktiviert wird [111]. Dies wird darauf zurück geführt, dass die Wasserstoffbrückenbindung der Lösemittelmoleküle durch ihre hohe Schwingungsfrequenz sehr effektiv mit Grund- und angeregtem Zustand koppeln kann [112].

Die Hemmung der Photodissoziation an der Wasserinsel kann daher die folgenden Gründe haben. Eine Möglichkeit ist, dass die Abwinkelung der Diazogruppe durch die Wechselwirkung mit den Wassermolekülen erschwert wird und das DAF-Molekül vom  $S_1$ -Zustand wieder in den Grundzustand zurückfällt, bevor die Abwinkelung ausgeführt werden kann (Abb. 4.23g).

In den oben genannten DFT-Studien werden keine Schwingungen der Diazogruppe betrachtet, sondern nur die Gleichgewichtsstrukturen der verschiedenen Zustände. Streck- und Biegeschwingungen spielen bei der Dissoziation der C-N-Bindung jedoch zweifellos ebenfalls eine Rolle. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist deshalb, dass diese Schwingungen durch die Flexibilität des Wasserstoffbrückennetzwerks in der Wasserinsel aufgefangen und so weit gedämpft werden, dass die Barriere zur Erzeugung von Carben und Stickstoffmolekül von ~ 100 meV auf einen erheblich größeren Wert steigt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

In diesem Zusammenhang ist es interessant das Experiment mit  $\text{H}_2\text{O}$  statt mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu wiederholen. Sollte die Hemmung der Photolyse tatsächlich von der Kopplung des angeregten Zustands mit den O-D-Schwingungen der Wasserinseln verursacht werden, müsste sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine noch deutlich stärkere Hemmung der Photodissoziation ergeben. Dies liegt in der Kopplung der Schwingungsmoden der Wassermoleküle innerhalb der Inseln begründet, die bei  $\text{H}_2\text{O}$  wesentlich effizienter verläuft als bei  $\text{D}_2\text{O}$  [113] und damit die Energie des angeregten Zustands schneller im Wasserstoffbrückennetzwerk der Insel verteilen kann.

Die Hemmung der photolytischen Spaltung durch die Wasserinseln zeigt deutlich, dass Lösemittelmoleküle einen starken Einfluss auf photochemische Reaktionen haben. Es bietet sich ebenfalls diesen Versuch in einer wasserdotierten Argonmatrix nachzuvollziehen. Dabei sollten sich, ähnliche wie auf der Silberoberfläche, (M)DAF/Wasser-Komplexe bilden, bei denen das Wasser an die polare Diazogruppe koordiniert. Nach Bestrahlung mit UV-Licht sollte die spektroskopische Untersuchung dann ergeben, dass die Vorstufenmoleküle nicht vollständig gespalten werden.

Nach der Beleuchtung wurden mit  $509 \pm 23$  geringfügig weniger Moleküle gefunden, als vor der Beleuchtung vorhanden waren ( $522 \pm 23$ ). Wird ein statistischer Fehler zu Grunde gelegt, sind beide Werte innerhalb des Fehlers gleich, jedoch könnte diese Beobachtung ein Hinweis darauf sein, dass einige Carbenvorstufen über das Carben erfolgreich zum 9,9'-Bifluorenylidin weiter reagiert und bedingt durch die Exothermie der Reaktion von der Oberfläche desorbiert sind.

Alle in diesem Abschnitt genannten Zahlen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Ausbeute der photolytischen Spaltung von DAF-Molekülen auf der freien Ag(111)-Oberfläche und an  $\text{D}_2\text{O}$ -Inseln.

		unbeleuchtet	beleuchtet (365 nm, 2 h)
DAF auf Ag(111)	Moleküle ges.	$522 \pm 23$	$509 \pm 23$
	abreagiert	0	$379 \pm 19 \hat{=} (68,7 \pm 5,0) \%$
DAF an $\text{D}_2\text{O}$ -Insel	Moleküle ges.	$171 \pm 13$	$171 \pm 13$
	abreagiert	0	$68 \pm 8 \hat{=} (39,8 \pm 12,1) \%$

### 4.4.7 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die Spaltung von DAF und MDAF erfolgreich und irreversibel durch IET-Manipulation, sowie durch Beleuchtung mit UV-Licht durchgeführt werden kann. Die Abspaltung des Stickstoffmoleküls hat eine deutliche Veränderung der Erscheinungsform

beider Moleküle zur Folge. Bei den entstehenden Molekülen handelt es sich jedoch nicht um freie Carbene, da die carbentypische Reaktivität nicht beobachtet wird. Eine Dimerisierung zum Alken konnte weder durch Beleuchtung noch durch gezielte Manipulation mit der RTM-Spitze erreicht werden. Auch die Reaktion mit Wasser zum Alkohol konnte nicht realisiert werden. Das Carben unterscheidet sich damit deutlich von seinem in der Argonmatrix erzeugten Gegenstück. DFT-Rechnungen legen nahe, dass die beobachtete Inertheit auf eine kovalente Bindung zwischen Silberoberfläche und Carbenkohlenstoffatom zurückzuführen ist. Es wurden jedoch Hinweise darauf gefunden, dass eine Reaktion der Carbene auf der Oberfläche mit einer geringen Wahrscheinlichkeit stattfinden und dabei das 9,9'-Bifluorenradikal gebildet wird.

Weitere Experimente in dieser Richtung könnten wichtige Erkenntnisse für die oberflächengebundene C-C-Verknüpfung liefern. Darüber hinaus, wurde eine Hemmung der photolytischen Spaltung der Carbenvorstufe durch die Koordination an Wasserinseln beobachtet, was den Einfluss des Lösemittels auf chemische Reaktionen sehr deutlich illustriert.

### 4.5 RTM-Messungen unter Laserbeleuchtung

Um einen besseren Einblick in die photochemischen Prozesse, die zur Spaltung der Carbenvorstufen führen, zu gewinnen, wurden RTM-Aufnahmen während der Probenbeleuchtung gemacht. Beim Probensystem handelt es sich um DAF/D<sub>2</sub>O auf Ag(111), das bereits in Abschnitt 4.3.1 beschrieben wurde. Die Beleuchtung bei 365 nm induziert Prozesse, wie etwa die Diffusion und Rotation der DAF-Dimere (orangenes Rechteck in Abb. 4.24a,b) und auch die Spaltung von Dimeren zu freien, rotierenden Monomeren (blaue Rechtecke in Abb. 4.24a,b). Allerdings wird auch die Rekombination zweier Monomere zum Dimer beobachtet (violette Rechteck in in Abb. 4.24a-c). Die Monomere wechselwirken sehr stark mit der RTM-Spitze, da sie sehr häufig verwischt in den Aufnahmen erscheinen (schwarze Pfeile in Abb. 4.24c). Der Grund dafür ist die Tunnelspannung von 100mV, welche auf die Dimere optimiert ist. Am interessantesten ist die Spaltung der Carbenvorstufe zum oberflächengebundenen Carben (rote und schwarze Rechtecke in Abb. 4.24b,c). Hier scheinen bezogen auf das Ausgangsdimer zwei Routen zu bestehen. Bei der ersten reagiert nur ein DAF-Molekül und das andere bleibt als Monomer zurück (I), welches entweder frei über die Oberfläche diffundiert oder an andere Moleküle bindet. Bei der zweiten Route reagieren beide DAF-Moleküle ab und bleiben nah beieinander (II).

Die DAF-dekorierten D<sub>2</sub>O-Inseln zeigen das bereits in Abschnitt 4.4.6 beschriebene Verhalten (Abb. 4.24d). Die Überlagerung zweier konsekutiver Aufnahmen zeigt, dass die an die Insel gebundenen DAF-Moleküle keinerlei Bewegung vollführen. Magenta ist die Position von Molekülen im ersten Bild, während grün die Position im zweiten anzeigt. Findet keine Bewegung statt, addieren sich beide Bilder zu grau. Während um die D<sub>2</sub>O-Insel herum sehr viele Diffusionsprozesse ablaufen, bleiben die DAF-Moleküle an der Insel an Ort und Stelle. Lediglich ein Dissoziationsereignis tritt auf (grüner Pfeil). Bereits abreagierte Moleküle zeigen ein ähnliches Verhalten wie die D<sub>2</sub>O-Inseln (weiße Pfeile) und bleiben ebenfalls stationär. Dabei sind sie dazu in der Lage die Vorstufenmoleküle zu binden und weitere Diffusion zu unterbinden.

Da für die Beleuchtung die Verschlussklappe geöffnet sein muss, besteht eine mechanische Verbindung zwischen innerem und äußerem Kryostaten, was sich negativ auf die Schwingungskopplung des RTMs auswirkt. Die Auflösung ist allerdings gut genug, um die ablaufenden Prozesse eindeutig zu identifizieren. Durch den flachen Einfallswinkels des Lichts von 79° zur Oberflächennormalen, wird zudem der Schattenwurf der Spitze auf die Messposition unterbunden. Mit dieser Methode könnte zukünftig der zeitliche Verlauf von Photoreaktionen untersucht werden.

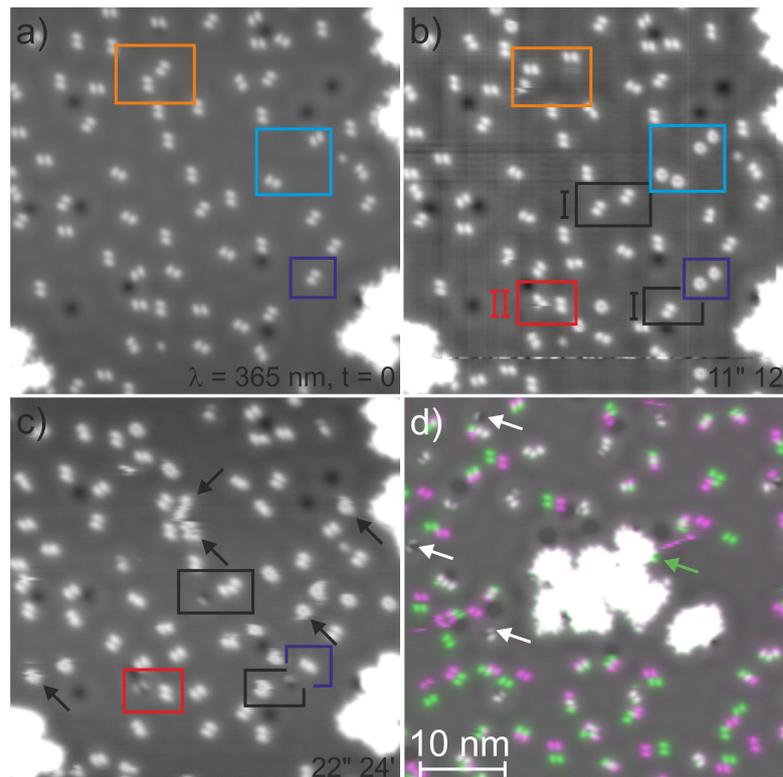


Abbildung 4.24: RTM-Messungen von DAF-Dimeren und DAF-dekorierten Wasserinseln unter Laserbeleuchtung bei 365nm ( $57,0 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ ). Farbige Rechtecke und Pfeile deuten auf verschiedene Prozesse (siehe Text). a) RTM-Bild aufgenommen vor Beginn der Beleuchtung. b) und c) RTM-Bilder aufgenommen unter Beleuchtung. d) Überlagerung von b) und c). Moleküle, die sich zwischen den Aufnahmen bewegt haben erscheinen grün und magenta. Wenn keine Bewegung stattfindet addieren sich die Bilder zu Graustufen. Tunnelparameter:  $I_t = 8 \text{ pA}$ ,  $U_t = 100 \text{ mV}$  für alle Bilder.



## Kapitel 5

# Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptziel dieser Arbeit war es Lösemittleffekt mit dem RTM auf molekularer Ebene abzubilden. Durch Adsorption organischer Moleküle auf schwach wechselwirkenden Edelmetalloberflächen und der anschließenden Koadsorption von Wasser wurde eine Umgebung geschaffen, in der die Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und Wassermolekülen dominieren.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Wasser mit NPAS auf Au(111) (Abschnitt 4.1) zeigt, dass Hydrophilie und Hydrophobie keine makroskopischen Effekte sind, sondern bis auf die molekulare Ebene verfolgt werden können. Auch die Ausbildung einer Hydrathülle um das Molekül konnte durch ansteigende Wasserbedeckung verfolgt werden. Die Bindung von Wasser an organische Moleküle erfolgt initial an Positionen großer Ladungsdichte (funktionelle Gruppen), wobei diese primären Wassermoleküle als Ankerpunkte für das weitere Wachstum der Hydrathülle dienen. Darüber hinaus existiert eine Hierarchie für die Koordination von Wassermolekülen, da die Hydroxylgruppe erst Wassermoleküle bindet, sobald die Carboxylgruppe abgesättigt ist. Der Einfluss des Solvatmoleküls auf die Wassermoleküle nimmt mit zunehmendem Abstand ab, sodass sich ab einem gewissen Abstand Wasserstrukturen bilden, wie sie auch für das Wachstum von reinen Wasserstrukturen auf Au(111) gefunden werden. Dieses Verhalten ist ebenfalls aus der Solvation bei Umgebungsbedingungen bekannt, bei der der Einfluss des Solvatmoleküls auf die Solvensmoleküle mit der Entfernung abnimmt und schließlich nur noch Solvens-Solvens-Wechselwirkungen vorliegen. Es ist denkbar dieses Verfahren auf andere Lösemittel zu erweitern, um die Wechselwirkungen organischer Moleküle mit weniger polaren oder polareren Lösemitteln zu studieren. Dies trüge zu einem noch umfassenderen Verständnis von Solvation bei.

Ein weiterer beobachteter Lösemittleffekt ist das Auflösen der MDAF-Kettenstruktur durch koadsorbiertes Wasser (Abschnitt 4.3.2). Die MDAF-Ketten können als eindimensionaler Kristall aufgefasst werden, welcher durch die Koadsorption von Wasser hydratisiert wird. Durch

Ausheilen der Probe löst sich der Kristall auf, was sich im vollkommenen Verlust der Kettenstruktur manifestiert. Die MDAF-Moleküle wechselwirken nur noch mit den Wassermolekülen und nicht mehr mit anderen MDAF-Molekülen, was eine grundlegende Eigenschaft eines in Lösung befindlichen Moleküls ist.

Damit werden zwei wesentliche Eigenschaften des Lösungsvorgangs, die bisher nur spektroskopisch oder durch theoretische Methoden zugänglich waren, durch eine im Realraum bildgebende Methode nachgewiesen. Die Ausbildung einer Hydrathülle um ein gelöstes Molekül und der Übergang eines im Kristallgitter sitzenden Moleküls in den gelösten Zustand. Schließlich wurde die Hemmung der photolytischen Spaltung der an Wasserinseln koordinierten DAF-Moleküle beobachtet (Abschnitt 4.4.6). Während auf der freien Ag(111)-Oberfläche nach Beleuchtung der Oberfläche ca. 70 % der Moleküle dissoziiert sind, sind es an den Wasserinseln nur knapp 40 %. Dies zeigt eindrücklich, dass Lösemittel einen starken Einfluss auf chemische Reaktionen ausüben. Wie schon im Falle des NPAS-Moleküls ist es auch hier denkbar Lösemittel anderer Polarität zu verwenden, um deren Einfluss auf Strukturbildung und Reaktivität der (M)DAF-Moleküle zu untersuchen. Mit der Verwendung von H<sub>2</sub>O könnte darüber hinaus ein Isotopeneffekt beobachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie ein potentes Werkzeug ist, um Lösemittelleffekte auf molekularer Ebene zu untersuchen. Durch das Ausfrieren der thermischen Bewegung der Moleküle erlaubt sie einen Blick auf die primären und damit relevantesten Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und gelöstem Stoff. Dieser Bottom-up-Ansatz wird auch zukünftig wertvolle Erkenntnisse auf dem Gebiet der Solvationsforschung liefern.

Die Untersuchung der Carbene auf Ag(111) liefert interessante Ansätze für das grundlegende Verständnis ihrer Chemie auf Oberflächen und Perspektiven für zukünftige Experimente (Abschnitt 4.4). Die oberflächengebundenen Carbene erwecken zunächst den Anschein inerte zu sein, da die Carbenzentren nicht mit anderen Carbenen oder Wasser wechselwirken. Vorläufige DFT-Rechnungen deuten darauf hin, dass sich eine kovalente Bindung zwischen einem oder mehreren Silberatomen der Oberfläche und dem Carbenzentrum bildet. Eine zur Zeit laufende DFT-Studie des Carbens auf einer Ag(111)-Oberfläche wird zeigen, ob dies tatsächlich der Fall ist. Von diesen Ergebnissen ausgehend ergeben sich zwei mögliche Routen, die eingeschlagen werden können. Die erste ist die Wiederherstellung der klassischen Carbencharakteristika wie sie in der Edelgasmatrix beobachtet werden. Dies könnte durch Einziehen einer isolierenden Edelgasmonolage zwischen Metalloberfläche und Carben geschehen, die das gebildete Carben elektronisch von der Metalloberfläche entkoppelt. Die zweite versucht Parameter zu finden, mit denen die oberflächengebundenen Carbene zur Reaktion gebracht werden können, um dann die gebildeten Produkte abzubilden. Als ein-

fachster Ansatz böte sich die Erhöhung der Ausheiltemperatur deutlich über die in dieser Arbeit verwendeten 126 K an. Auch ist ein Wechsel auf mehr oder weniger reaktive Oberflächen wie Kupfer beziehungsweise Gold und die Verwendung offenerer Kristallorientierungen, wie etwa der (110)-Oberfläche, denkbar. In jedem Fall ergeben sich spannende Perspektiven zum Verständnis der oberflächenbasierten C-C-Verknüpfung.



# Literaturverzeichnis

- [1] D. Hughes, C. K. Ingold. *Mechanism of Substitution at a Saturated Carbon Atom. Part IV. A Discussion of Constitutional and Solvent Effects on the Mechanism, Kinetics, Velocity, and Orientation of Substitution.* *J. Chem. Soc.* **0**, 244 (1935).
- [2] A. R. Katritzki, B. E. Brycki. *The Mechanisms of Nucleophilic Substitution in Aliphatic Compounds.* *Chem. Soc. Rev.* **19**, 83 (1990).
- [3] M. Havenith. *Solvation Science: A New Interdisciplinary Field.* *Angew. Chemie (Int. Ed.)* **55**, 1218 (2016).
- [4] P. Perera, M. Wyche, Y. Loethen, D. Ben-Amotz. *Solute-Induced Perturbations of Solvent-Shell Molecules Observed Using Multivariate Raman Curve Resolution.* *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4576 (2008).
- [5] E. Cauët, S. Bogatko, J. H. Weare, J. L. Fulton, G. K. Schenter, E. J. Bylaska. *Structure and dynamics of the hydration shells of the  $Zn^{2+}$  ion from ab initio molecular dynamics and combined ab initio and classical molecular dynamics simulations.* *J. Chem. Phys.* **132**, 194502 (2010).
- [6] Y. Sun, P. B. Petersen. *Solvation Shell Structure of Small Molecules and Proteins by IR-MCR Spectroscopy.* *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 611 (2017).
- [7] A. Gutberlet, G. Schwaab, Ö. Birer, M. Masia, A. Kaczmarek, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx. *Aggregation-Induced Dissociation of  $HCl(H_2O)_4$  Below 1 K: The Smallest Droplet of Acid.* *Science* **324**, 1545 (2009).
- [8] D. Leicht, M. Kaufmann, N. Pal, G. Schwaab, M. Havenith. *From the tunneling dimer to the onset of microsolvation: Infrared spectroscopy of allyl radical water aggregates in helium nanodroplets.* *J. Chem. Phys.* **146**, 114306 (2017).
- [9] A. M. Morrison, S. D. Flynn, T. Liang, G. E. Douberly. *Infrared Spectroscopy of  $(HCl)_m(H_2O)_n$  Clusters in Helium Nanodroplets: Definitive Assignments in the HCl Stretch Region.* *J. Phys. Chem. A* **114**, 8090 (2010).
- [10] J. M. Heuft, E. J. Meijer. *Density functional theory based molecular-dynamics study of aqueous chloride solvation.* *J. Chem. Phys.* **119**, 11788 (2003).

- [11] A. Bankura, B. Santra, R. A. DiStasio jr., C. W. Swartz, M. L. Klein, X. Wu. *A Systematic Study of Chloride Ion Solvation in Water using van der Waals Inclusive Hybrid Density Functional Theory*. *Mol. Phys.* **113**, 2842 (2015).
- [12] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada. *True molecular resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193108 (2005).
- [13] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada. *True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101 (2005).
- [14] T. Fukuma, S. P. Jarvis. *Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection sensor for cantilevers of various dimensions Development of liquid-environment frequency modulation atomic force microscope with low noise deflection*. *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 043701 (2006).
- [15] K. Miyazawa, N. Kobayashi, M. Watkins, A. L. Shluger, K.-i. Amano, T. Fukuma. *A relationship between three-dimensional surface hydration structures and force distribution measured by atomic force microscopy*. *Nanoscale* **8**, 7334 (2016).
- [16] T. Fukuma, Y. Ueda, S. Yoshioka, H. Asakawa. *Atomic-Scale Distribution of Water Molecules at the Mica-Water Interface Visualized by Three-Dimensional Scanning Force Microscopy*. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016101 (2010).
- [17] T. Fukuma, M. J. Higgins, S. P. Jarvis. *Direct Imaging of Individual Intrinsic Hydration Layers on Lipid Bilayers at Angstrom Resolution*. *Biophys. J.* **92**, 3603 (2007).
- [18] H. Asakawa, S. Yoshioka, K.-I. Nishimura, T. Fukuma. *Spatial Distribution of Lipid Headgroups and Water Molecules at Membrane/Water Interfaces Visualized by Three-Dimensional Scanning Force Microscopy*. *ACS Nano* **6**, 9013 (2012).
- [19] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides. *Understanding the role of ions and water molecules in the NaCl dissolution process*. *J. Chem. Phys.* **139**, 234702 (2013).
- [20] M. J. DelloStritto, J. Kubicki, J. O. Sofo. *Density functional theory simulation of hydrogen-bonding structure and vibrational densities of states at the quartz (101)-water interface and its relation to dissolution as a function of solution pH and ionic strength*. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 244101 (2014).
- [21] H. Shindo, M. Ohashi. *In-situ AFM observation of crystal growth of NaCl in an aqueous solution*. *Appl. Phys. A* **66**, 487 (1998).
- [22] K. Miyata, J. Tracey, K. Miyazawa, V. Haapasilta, P. Spijker, Y. Kawagoe, A. S. Foster, K. Tsukamoto, T. Fukuma. *Dissolution Processes at Step Edges of Calcite in Water Investigated by High-Speed Frequency Modulation Atomic Force Microscopy and Simulation*. *Nano Lett.* **17**, 4083 (2017).
- [23] M. Adobes-Vidal, A. G. Shtukenberg, M. D. Ward, P. R. Unwin. *Multiscale Visualization and Quantitative Analysis of L-Cystine Crystal Dissolution*. *Cryst. Growth Des.* **17**, 1766 (2017).

- [24] J. Izquierdo, A. Eifert, C. Kranz, R. M. Souto. *Electrochimica Acta In situ investigation of copper corrosion in acidic chloride solution using atomic force — scanning electrochemical microscopy*. *Electrochim. Acta* **247**, 588 (2017).
- [25] M. Yu, N. Kalashnyk, W. Xu, Y. Benjalal, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, M. Hliwa, X. Bouju, C. Joachim, F. Besenbacher, T. R. Linderoth. *Supramolecular Architectures on Surfaces Formed through Hydrogen Bonding Optimized in Three Dimensions*. *ACS Nano* **4**, 4097 (2010).
- [26] M. H. Chang, W. jun Jang, M. W. Lee, U. S. Jeon, S. Han, S.-j. Kahng. *Applied Surface Science Networks of non-planar molecules with halogen bonds studied using scanning tunneling microscopy on Au(111)*. *Appl. Surf. Sci.* **432**, 110 (2018).
- [27] R. Dou, Y. Yang, P. Zhang, D. Zhong, H. Fuchs, Y. Wang, L. Chi. *Building chessboard-like supramolecular structures on Au(111) surfaces*. *Nanotechnology* **26**, 385601 (2015).
- [28] H. Huang, S. L. Wong, W. Chen. *LT-STM studies on substrate-dependent self-assembly of small organic molecules*. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 464005 (2011).
- [29] H. Gawronski, K. Morgenstern, K.-H. Rieder. *Electronic excitation of ice monomers on Au(111) by scanning tunneling microscopy*. *Eur. Phys. J. D* **35**, 349 (2005).
- [30] A. Hodgson, S. Haq. *Water adsorption and the wetting of metal surfaces*. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 381 (2009).
- [31] J. Henzl, K. Boom, K. Morgenstern. *Using the first steps of hydration for the determination of molecular conformation of a single molecule*. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13341 (2014).
- [32] R. L. Banks, G. C. Bailey. *Olefin disproportionation - A new Catalytic Process*. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3**, 170 (1964).
- [33] J. C. Mol. *Industrial applications of olefin metathesis*. *J. Mol. Catal. A Chem.* **213**, 39 (2004).
- [34] E. M. Zahidi, H. Oudghiri-Hassani, P. H. MCBreen. *Formation of thermally stable alkylidene layers on a catalytically active surface*. *Nature* **409**, 1023 (2001).
- [35] G. S. Tulevski, M. B. Myers, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls. *Formation of Catalytic Metal-Molecule Contacts*. *Science* **309**, 591 (2005).
- [36] M. Siaj, I. Temprano, N. Dubuc, P. H. MCBreen. *Preparation and olefin-metathesis activity of cyclopentylidene-oxo initiator sites on a molybdenum carbide surface*. *J. Organomet. Chem.* **691**, 5497 (2006).
- [37] M. Siaj, H. Oudghiri-Hassani, C. Maltais, P. H. MCBreen. *Thermally Stable Alkylidene Groups on the Surface of  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C: Relevance to Methane Aromatization and Olefin-Metathesis Catalysis*. *J. Phys. Chem. C* **111**, 1725 (2007).
- [38] M. Siaj, N. Dubuc, P. H. MCBreen. *Olefin Metathesis Activity of Double Bond Contacts to a Conducting Solid: Alkylidenes on  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C*. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12331 (2009).

- [39] Y.-P. Lee, G. C. Pimentel. *Formic acid chemiluminescence from cryogenic reaction between triplet methylene and oxygen*. *J. Chem. Phys.* **74**, 4851 (1981).
- [40] R. I. Martinez, R. E. Huie, J. T. Herron. *The role of the Criegee intermediate in the matrix thermoluminescence study of the CH<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reaction*. *J. Chem. Phys.* **75**, 5975 (1981).
- [41] R. A. Alvarez, C. B. Moore. *Absolute Yields of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>CO from the Reaction CH<sub>2</sub>(X <sup>3</sup>B<sub>1</sub>) + O<sub>2</sub> by IR Diode Laser Flash Kinetic Spectroscopy*. *J. Phys. Chem.* **98**, 174 (1994).
- [42] N. J. Turro, J. A. Butcher, R. A. Moss, W. Guo, R. C. Munjal, M. Fedorynski. *Absolute Rate Constants for Additions of Phenylchlorocarbene to Alkenes*. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7576 (1980).
- [43] D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano. *Flash Photolysis Studies of Carbenes and Their Reaction Kinetics*. *Acc. Chem. Res.* **17**, 283 (1984).
- [44] Y. A. Tsegaw, P. E. Kadam, N. Tötsch, E. Sanchez-Garcia, W. Sander. *Is Magnetic Bistability of Carbenes a General Phenomenon? Isolation of Simple Aryl(trifluoromethyl)carbenes in Both Their Singlet and Triplet States*. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 12310 (2017).
- [45] L. Jiang, B. Zhang, G. Médard, A. P. Seitsonen, F. Haag, F. Allegretti, J. Reichert, B. Kuster, J. V. Barth, A. C. Papageorgiou. *N-Heterocyclic carbenes on close-packed coinage metal surfaces: bis-carbene metal adatom bonding scheme of monolayer films on Au, Ag and Cu*. *Chem. Sci.* **8**, 8301 (2017).
- [46] G. Wang, A. Rühling, S. Amirjalayer, M. Knor, J. B. Ernst, C. Richter, H.-j. Gao, A. Timmer, H.-y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, H. Fuchs. *Ballbot-type motion of N-Heterocyclic carbenes on gold surfaces*. *Nat. Chem.* **9**, 152 (2017).
- [47] K. Chang, J. G. Chen, Q. Lu, M.-j. Cheng. *Quantum Mechanical Study of N-Heterocyclic Carbene Adsorption on Au Surfaces*. *J. Phys. Chem. A* **121**, 2674 (2017).
- [48] D. C. Graham, K. J. Cavell, B. F. Yates. *Dimerization mechanisms of heterocyclic carbenes*. *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 298 (2005).
- [49] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs. *Increased Ring Closing Metathesis Activity of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with Imidazolin-2-ylidene Ligands*. *Tetrahedron Lett.* **40**, 2247 (1999).
- [50] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius. *An overview of N-heterocyclic carbenes*. *Nature* **510**, 485 (2014).
- [51] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs. *A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts-Synthesis of [RuCl<sub>2</sub>(=CHR')(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and Its Reactions*. *Angew. Chemie (Int. Ed.)* **34**, 2039 (1995).
- [52] C. Samojlowicz, M. Bieniek, K. Grela. *Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands*. *Chem. Rev.* **109**, 3708 (2009).

- [53] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs. *Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis*. *Chem. Rev.* **110**, 1746 (2010).
- [54] C.-H. Shu, M.-X. Liu, Z.-Q. Zha, J.-L. Pan, S.-Z. Zhang, Y.-L. Xie, J.-L. Chen, D.-W. Yuan, X.-H. Qiu, P.-N. Liu. *On-surface synthesis of poly(p-phenylene ethynylene) molecular wires via in situ formation of carbon-carbon triple bond*. *Nat. Commun.* **9**, 1 (2018).
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. *Am. Phys. Soc.* **49**, 57 (1982).
- [56] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
- [57] G. Binnig, H. Rohrer. *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*. *Rev. Mod. Phys.* **59**, 615 (1987).
- [58] J. A. Nieminen, E. Niemi, K.-h. Rieder. *Interference between competing tunneling channels and chemical resolution of STM*. *Surf. Sci.* **552**, 47 (2004).
- [59] J. Tersoff, D. R. Hamann. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [60] D. R. Hamann, J. Tersoff. *Theory of the scanning tunneling microscope*. *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- [61] I.-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda. *High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction*. *J. Mater. Sci.* **23**, 757 (1988).
- [62] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl. *Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects*. *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
- [63] K. Morgenstern, J. Nieminen. *Imaging water on Ag(111): Field induced reorientation and contrast inversion and contrast inversion*. *J. Chem. Phys.* **10786**, 10786 (2004).
- [64] A. Michaelides, K. Morgenstern. *Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces*. *Nat. Mater.* **6**, 597 (2007).
- [65] S.-C. Heidorn, C. Bertram, K. Morgenstern. *The fractal dimension of ice on the nanoscale*. *Chem. Phys. Lett.* **665**, 1 (2016).
- [66] D. Stacchiola, J. B. Park, P. Liu, S. Ma, F. Yang, D. E. Starr, E. Muller, P. Sutter, J. Hrbek. *Water Nucleation on Gold: Existence of a Unique Double Bilayer*. *J. Phys. Chem. C* **113**, 15102 (2009).
- [67] S.-C. Heidorn, K. Lucht, C. Bertram, K. Morgenstern. *Preparation-Dependent Orientation of Crystalline Ice Islands on Ag(111)*. *J. Phys. Chem. B* **122**, 479 (2018).
- [68] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. D. Andres, D. A. King. *General Model for Water Monomer Adsorption on Close-Packed Transition and Noble Metal Surfaces*. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 216102 (2003).

- [69] E. Mitscherlich. *Über das Stickstoffbenzid*. *Ann. Pharm.* **12**, 311 (1834).
- [70] G. Hartley. *The Cis-form of Azobenzene*. *Nature* **140**, 281 (1937).
- [71] I. Hausser, D. Jerchel, R. Kuhn. *Die Quantenbilanz der cis-trans-Umwandlung von Azobenzol*. *Naturwissenschaften* **36**, 315 (1949).
- [72] P. Tavadze, G. Avendan, P. Ren, X. Wen, Y. Li. *A Machine-Driven Hunt for Global Reaction Coordinates of Azobenzene Photoisomerization*. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 285 (2018).
- [73] V. E. Petrenko, M. L. Antipova, D. L. Gurina. *The structure of hydrated complexes of o-hydroxybenzoic acid in water-modified supercritical carbon dioxide: The Car-Parrinello molecular dynamics simulation*. *J. Supercrit. Fluids* **85**, 1 (2014).
- [74] M. Thomson. *ArgusLab* (2006). URL <http://www.arguslab.com>.
- [75] J. Wang, J. Kubicki, E. F. Hilinski, S. L. Mecklenburg, T. L. Gustafson, M. S. Platz. *Ultrafast Study of 9-Diazafluorene: Direct Observation of the First Two Singlet States of Fluorenylidene*. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13683 (2007).
- [76] J. Wang, J. Kubicki, H. Peng, M. S. Platz. *Influence of Solvent on Carbene Intersystem Crossing Rates*. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6604 (2008).
- [77] P. Costa, I. Trosien, M. Fernandez-Oliva, E. Sanchez-Garcia, W. Sander. *The Fluorenyl Cation*. *Angew. Chemie (Int. Ed.)* **54**, 2656 (2015).
- [78] E. M. Vega. *Carbenes and Nitrenes in Reactive Matrices*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2018).
- [79] K. Besocke. *An easily operable scanning tunneling microscope*. *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
- [80] M. Mehlhorn. *Dynamik von CO und D<sub>2</sub>O auf Cu(111): Laserinduzierte und thermisch induzierte Prozesse*. Dissertation, Freien Universität Berlin (2005).
- [81] A. Sabellek. *Rastertunnelmikroskopische und -spektroskopische Untersuchungen von D<sub>2</sub>O und NaCl auf Ag(111)* (2009).
- [82] C. Bertram. *Reaktionen durch heiße und solvatisierte Elektronen bei kryogenen Temperaturen*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2017).
- [83] K. Morgenstern, N. Lorente, K.-H. Rieder. *Controlled manipulation of single atoms and small molecules using the scanning tunnelling microscope*. *Phys. status solidi B* **250**, 1671 (2013).
- [84] R. Koch, J. J. Schulz, K.-H. Rieder. *Scanning tunneling microscopy artifact and real structure: Steps of Ag (110)*. *Europhys. Lett.* **48**, 554 (1999).
- [85] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, M. Persson. *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip*. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086101 (2011).
- [86] E. Engel, R. Dreizler. *Density Functional Theory - An Advanced Course*, Springer 2011.

- [87] H. Gawronski, J. Henzl, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern. *Using a chemical concept for reactivity for the interpretation of STM images of physisorbed molecules.* *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9047 (2007).
- [88] A. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.* *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [89] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy into a functional of the electron density.* *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [90] F. Weigend, R. Ahlrichs. *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [91] Y. Zhao, D. G. Truhlar. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function.* *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- [92] K. Lucht, D. Loose, M. Ruschmeier, V. Strotkötter, G. Dyker, K. Morgenstern. *Hydrophilicity and Microsolvation of an Organic Molecule Resolved on the Sub-molecular Level by Scanning Tunneling Microscopy.* *Angew. Chemie (Int. Ed.)* **130**, 1280 (2018).
- [93] K. Morgenstern. *Switching individual molecules by light and electrons: From isomerisation to chirality flip.* *Prog. Surf. Sci.* **86**, 115 (2011).
- [94] N. Sagawa, T. Shikata. *Are all polar molecules hydrophilic? Hydration numbers of nitro compounds and nitriles in aqueous solution.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 13262 (2014).
- [95] K. Hojrup Hansen, T. Worren, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, I. Stensgaard. *Bias dependent apparent height of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on NiAl(110), and of supported Pd clusters.* *Surf. Sci.* **475**, 96 (2001).
- [96] B. Koslowski, A. Tschetschetkin, N. Maurer, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, P. Ziemann. *Terthiophene on Au(111): A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study.* *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 561 (2011).
- [97] B. Koslowski, A. Tschetschetkin, N. Maurer, P. Ziemann. *4-Mercaptopyridine on Au(111): a scanning tunneling microscopy and spectroscopy study.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 4045 (2011).
- [98] P. Costa, T. Lohmiller, I. Trosien, A. Savitsky, W. Lubitz, M. Fernandez-oliva, E. Sanchez-garcia, W. Sander. *Light and Temperature Control of the Spin State of Bis(p-methoxyphenyl)carbene: A Magnetically Bistable Carbene.* *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1622 (2016).
- [99] S. Weigelt, C. Busse, L. Petersen, E. Rauls, B. Hammer, K. V. Gothelf, F. Besenbacher, T. R. Linderoth. *Chiral switching by spontaneous conformational change in adsorbed organic molecules.* *Nat. Mater.* **5**, 112 (2006).

- [100] J. Henzl, T. Bredow, K. Morgenstern. *Irreversible isomerization of the azobenzene derivate Methyl Orange on Au(111)*. *Chem. Phys. Lett.* **435**, 278 (2007).
- [101] M. Pasquini, N. Schiccheri, G. Piani, G. Pietraperzia, M. Becucci, M. Biczysko, M. Pavone, V. Barone. *Isotopomeric Conformational Changes in the Anisole-Water Complex: New Insights from HR-UV Spectroscopy and Theoretical Studies*. *J. Phys. Chem. A* **111**, 12363 (2007).
- [102] S. Henkel, C. H. Pollok, T. Schleif, W. Sander. *Azulenylcarbenes: Rearrangements on the C<sub>11</sub>H<sub>8</sub> Potential Energy Surface*. *Chem. Eur. J.* **22**, 12479 (2016).
- [103] Y. Zhang, S. Vyas, C. M. Hadad, M. S. Platz. *An Ab Initio Study of the Ground and Excited State Chemistry of Phenyl diazirine and Phenyl diazomethane*. *J. Phys. Chem. A* **114**, 5902 (2010).
- [104] G. Cui, W. Fang. *Channels to Singlet and Triplet Phenylcarbenes in Phenyl diazomethane: A CASSCF and MRCI Study*. *ChemPhysChem* **12**, 1689 (2011).
- [105] K. Duanmu, D. G. Truhlar. *Validation of Methods for Computational Catalyst Design: Geometries, Structures, and Energies of Neutral and Charged Silver Clusters*. *J. Phys. Chem. C* **119**, 9617 (2015).
- [106] J. Zhang, Y. Wang, W. Chen, L. Long, C. Zhang. *Three Distinct Silver(I) Coordination Polymers: Bridging-Ligand Directed Syntheses, Crystal Structures, Luminescence, and Nitrobenzene Sensing*. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **641**, 1366 (2015).
- [107] Q. Li, X. Li, J. Yang, H.-B. Song, L.-F. Tang. *Synthesis and structural characterization of N-heterocyclic carbene silver complexes derived from N-ferrocenylmethyl-N'-(pyridylmethyl)imidazolium iodides*. *Polyhedron* **59**, 29 (2013).
- [108] D. Griller, L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, T. G. Savino, J. C. Scaiano. *Fluorenylidene: Kinetics and Mechanisms*. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2227 (1984).
- [109] B. Jose, S. Prathapan. *Acid-catalysed decomposition of diazofluorene*. *J. Chem. Res.* 478 (2000).
- [110] T. Dyblenko, A. Chtchemelinine, R. Reiter, R. Q. Chowdhury, A. Enaya, H. Afifi, R. Fournier, G. Mladenova, A. B. P. Lever, E. Lee-Ruff. *Photochemical Generation of 9H-Fluorenyl Radicals*. *Photochem. Photobiol.* **90**, 470 (2014).
- [111] I. G. Alty, C. J. Abelt. *Stereoelectronics of the Hydrogen-Bond-Induced Fluorescence Quenching of 3-Aminofluorenones with Alcohols*. *J. Phys. Chem. A* **121**, 5110 (2017).
- [112] T. Yatsuhashi, Y. Nakajima, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue. *Molecular Mechanism for the Radiationless Deactivation of the Intramolecular Charge-Transfer Excited Singlet State of Aminofluorenones through Hydrogen Bonds with Alcohols*. *J. Phys. Chem.* **102**, 8657 (1998).

- [113] L. D. Marco, W. Carpenter, H. Liu, R. Biswas, J. M. Bowman, A. Tokmakoff. *Differences in the Vibrational Dynamics of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O: Observation of Symmetric and Antisymmetric Stretching Vibrations in Heavy Water*. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 1769 (2016).
- [114] W. Zeng, T. E. Ballard, A. G. Tkachenko, V. A. Burns, D. L. Feldheim, C. Melander. *Mimicking the biological activity of diazobenzo[b]fluorene natural products with electronically tuned diazofluorene analogs*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **16**, 5148 (2006).
- [115] S. Roy, A. Nangia. *Kinetic and Thermodynamic Conformational Polymorphs of Bis(p-tolyl) Ketone p-Tosylhydrazone: The Curtin-Hammett Principle in Crystallization*. *Cryst. Growth Des.* **7**, 2047 (2007).
- [116] H. Li, R.-y. Zhu, W.-j. Shi, K.-h. He, Z.-j. Shi. *Synthesis of Fluorenone Derivatives through Pd-Catalyzed Dehydrogenative Cyclization*. *Org. Lett.* **14**, 4850 (2012).



**Anhang A**

**Anhang**

## A.1 Syntheserouten der verwendeten organischen Moleküle

### A.1.1 Synthese von NPAS

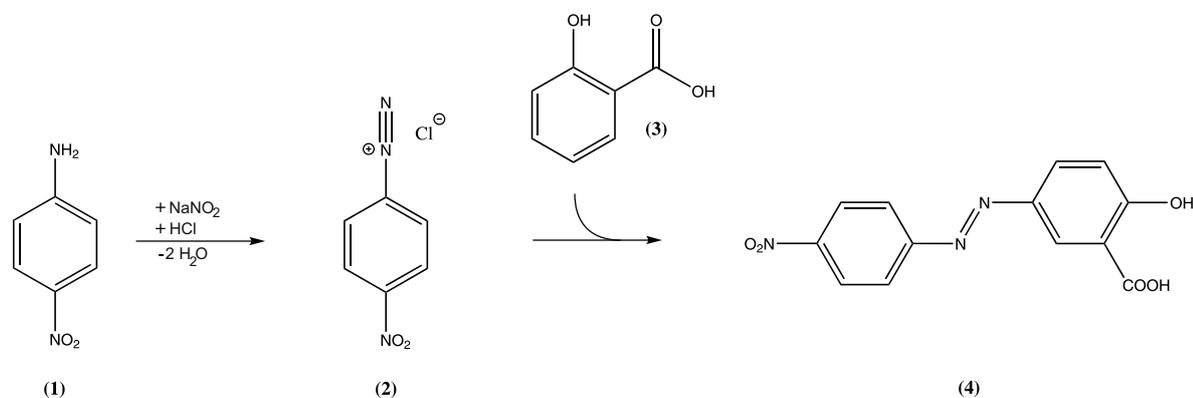


Abbildung A.1: Syntheseroute des NPAS-Moleküls.

Die Synthese von NPAS erfolgte nach folgender Vorschrift (Abb. A.1) und wurde von Dirk Loose (Organische Chemie II, Prof. Gerald Dyker) durchgeführt. Eine Suspension von 4-Nitroanilin (13,8 g, 0,10 mol) und Wasser wird mit 30 ml konzentriert Salzsäure in einem 300 ml Erlenmeyerkolben gerührt und leicht erwärmt bis sämtlicher Feststoff gelöst ist. Die Mischung wird unter Rühren auf 273 K abgekühlt und es wird Natriumnitrit (6,90 g, 0,10 mol), das in 80 ml eiskaltem Wassergelöst wurde, langsam zutropft. Die klare Lösung wird für zehn weitere Minuten gerührt. Die Lösung wird langsam in einen 500 ml Zweihalskolben getropft, in dem eine Mischung aus Salicylsäure (13,8 g, 0,10 mol) in 100 ml NaOH (4,00 g, 0,10 mol) vorgelegt wurde. Es wird Salzsäure hinzugegeben bis die entstehende dunkelrote Suspension leicht sauer ist. Nach Zugabe von 100 ml gesättigter Kochsalzlösung wird die Suspension abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird unter Vakuum über Nacht bei 373 K getrocknet und ergibt schließlich einen dunkelroten Feststoff (Ausbeute 23,0 g, 0,08 mol, 80 %). 10 g des Rohprodukts werden in 25 ml trockenem Toluol gelöst, welches anschließend wieder entfernt wird. Dieser Schritt wird drei mal wiederholt. Diese aufgereinigte Substanz in 35 ml trockenem Dichlormethan suspendiert, welches ebenfalls wieder entfernt wird. Dieser Schritt wird fünf mal wiederholt. Das Endprodukt wird für 16 Stunden bei 383 K unter Vakuum getrocknet.

#### Charakterisierung:

Das  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) zeigt folgende Signale:  $\delta = 7,19$  ppm (d, 1 H,  $J = 8,9$  Hz,  $-\text{CH}_o\text{-OH}$ ),  $8,06$  ppm (d, 2 H,  $J = 9,0$  Hz,  $-\text{CH}_m\text{-NO}_2$ ),  $8,14$  ppm (dd, 1 H,  $J = 8,9; 2,5$  Hz, -

$\text{CH}_p\text{-COOH}$ ), 8,40 ppm (s, 1 H,  $-\text{CH}_0\text{-COOH}$ ), 8,43 ppm (d, 2 H,  $J = 6,6$  Hz,  $-\text{CH}_0\text{-NO}_2$ ).

### A.1.2 Synthese von DAF

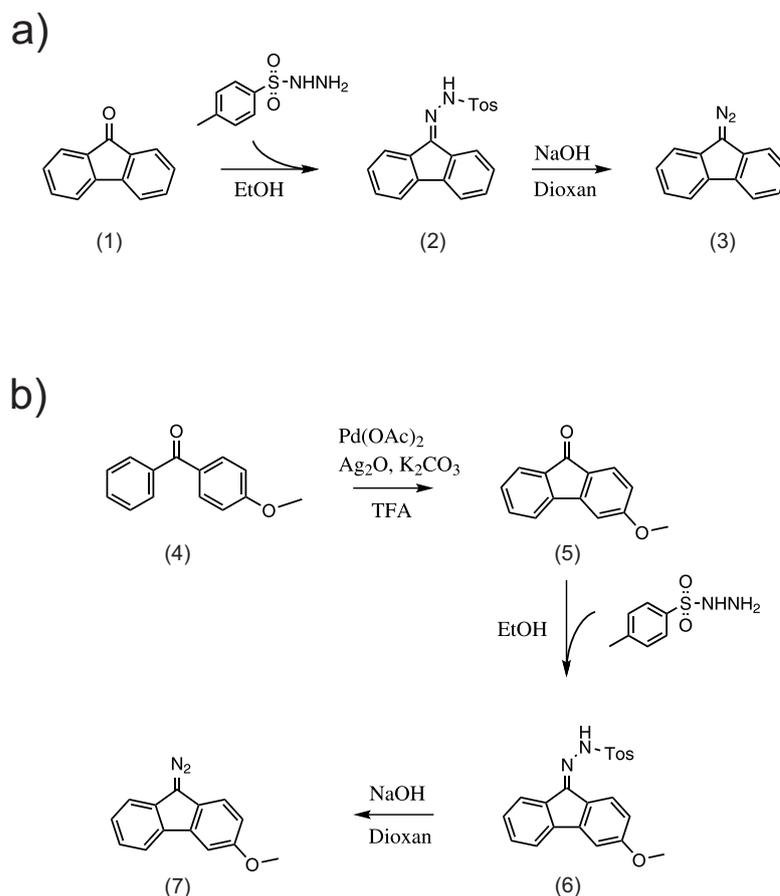


Abbildung A.2: Syntheseroute von DAF a) und MDAF b).

Die Synthese von DAF (Abb. A.2a) erfolgte nach Literatur [114] und wurde von Iris Trosien (Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander) durchgeführt. Es werden 1,52 g (8,4 mmol) 9-Fluorenon (1) und 40 ml Acetonitril auf  $90^\circ$  erhitzt. Nach Zugabe von 1,96 g (10,48 mmol) p-Toluenesulfonylhydrazid wird die Suspension 30 min unter Reflux gerührt. Die Mischung wird abgekühlt und die erhaltenen gelben Kristalle abfiltriert. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie aufgereinigt [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (2:1),  $R_F$  0,7, 0,2]. Die Fraktion mit  $R_F = 0,2$  ergibt 2,18 g (73 %) gelbe Kristalle (2).

#### Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.36 (bs, 1H, NH), 7.97 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, ArH), 7.88 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, ArH), 7.73 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H, ArH), 7.66 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1H, ArH), 7.53 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, ArH), 7.37 (m, 5H, ArH), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

365 mg (0,76 mmol) von Substanz (2) 11,5 ml wässrige 50%ige Natronlauge werden in 22,5 ml Dioxan bei  $55^\circ$  für 23,5 h unter Argon gerührt. Die Mischung wird mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert (3 x 20 ml). Die kombinierten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und abfiltriert. Entfernen des Lösemittels unter Vakuum ergibt 9-Diazofluoren (3) als rotes Öl, welches durch Flash-Chromatographie aufgereinigt wird [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (2:1)]. Es ergeben sich 145 mg (69%) eines orangenen Feststoffs.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 8.09 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2H, ArH), 7.72 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, ArH), 7.37 (m, 4H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 132.47, 130.68, 126.43, 124.50, 121.13, 119.80.

**A.1.3 Synthese von MDAF**

Die Synthese von MDAF (Abb. A.2b) erfolgte nach Literatur [114–116] und wurde von Iris Trosien (Organische Chemie II, Prof. Wolfram Sander) durchgeführt. Zu einer Mischung von 1,5 g (7,08 mmol) p-Methoxybenzophenon (4), 2,45 g (17,7 mmol) Kaliumcarbonat, 2,46 g (10,6 mmol) Silber(I)oxid und 142 mg (0,63 mmol) Palladium(II)acetat werden langsam 17,7 ml Trifluoressigsäure bei  $0^\circ$  zugetropft. Die Mischung wird unter Argon bei  $140^\circ$  in Dunkelheit für 69 h gerührt. Nach Abkühlen, wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand durch Säulenchromatographie aufgereinigt [ $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ethylacetat (15:1)]. Es ergeben sich 708 mg (48%) 3-Methoxyfluoren (5) als gelber Feststoff.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 3.91 ppm (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.86, 6.90 (1 H, dd,  $J$  = 2.23 Hz, 8.08 Hz, Ar-H), 7.34-7.44 (2 H, m, Ar-H), 7.54-7.63 (3 H, m, Ar-H), 7.80, 7,83 (1 H, d,  $J$  = 7.28 Hz, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  = 56.00 ppm, 107.69, 113.88, 121.16, 123.35, 125.96,

126.03, 129.62, 134.42, 134.71, 142.90, 146.67, 165.45, 191.58.

EI-MS:  $m/z = 105.0, 122.0, 180.1, 196.1, 210.1$ .

664 mg (3,16 mmol) (5) und 1,04 g (5,59 mmol) p-Toluenesulfonylhydrazid werden in 4,25 ml Ethanol suspendiert und unter Argon für 1,5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Es ergeben sich 1,18 g (99%) (6) als blassgelber Feststoff.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 2.39$  ppm (3 H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.85, 3.89 (3 H, s, s,  $\text{OCH}_3$ ), 6.83-6.99 (1 H, ddd,  $J = 2.24$  Hz, 6.35 Hz, 12.28 Hz, Ar-H), 7.34-7.53 (6 H, m, Ar-H), 7.67-8.07 (4 H, m, Ar-H), 11.20 (1 H, s, N-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 21.07$  ppm, 55.76, 106.57, 113.32, 121.24, 122.04, 127.65, 128.25, 129.35, 129.93, 130.53, 135.24, 136.82, 139.35, 143.68, 143.98, 162.03, 162.41.

1,18 g (3,12 mmol) 3-Methoxyfluorenontosylhydrazon werden in 74,8 ml Dioxan suspendiert und 38,3 ml wässrige 50%ige Natronlauge hinzugegeben. Die Mischung wird unter Argon bei  $50^\circ$  in Dunkelheit für 15,5 h gerührt. Nach Verdünnung mit 41,5 ml Wasser wird die orangene Lösung zügig mit 3 x 45 ml Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit 41,5 ml Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt durch Flash-Chromatographie [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (2:1)] und ergibt 220 mg (32%) 3-Methoxy-9-diazofluoren (7) eines roten Feststoffs.

**Charakterisierung:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 3.86$  ppm (3 H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.01, 7.04 (1 H, dd,  $J = 2.37$  Hz, 6.19 Hz, Ar-H), 7.35 (2 H, pd,  $J = 0.96$  Hz, 7.46 Hz, Ar-H), 7.59-7.72 (3 H, m, Ar-H), 8.08, 8.11 (1 H, d,  $J = 6.86$  Hz, Ar-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 55.51$  ppm, 105.85, 114.38, 119.86, 120.67, 121.33, 124.38, 126.41, 130.68, 131.86, 133.60, 157.73.

EI-MS:  $m/z = 151.1, 179.1, 194.1, 222.1$

## A.2 Dunkelexperiment zur Carbovorstufenspaltung

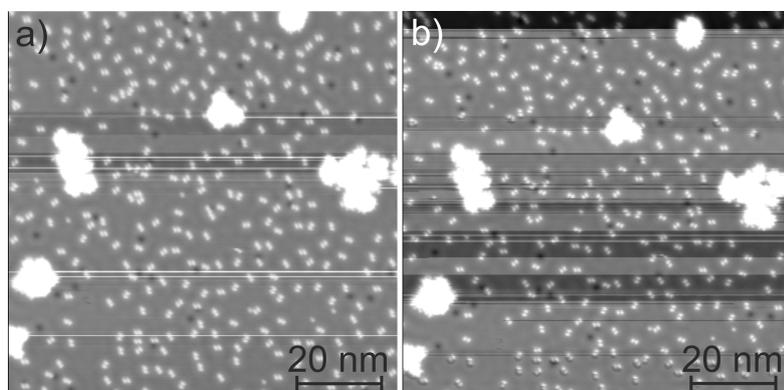


Abbildung A.3: Dunkelexperiment zur photolytischen Spaltung der DAF-Dimere. a) vor dem Experiment. b) nach dem Experiment. Die hellen Flächen sind  $D_2O$ -Inseln. Waagerechte Linien in den Bildern entstehen durch Wechselwirkung der RTM-Spitze mit den  $D_2O$ -Inseln.

Um zu beweisen, dass die Spaltung der Carbovorstufen tatsächlich durch die UV-Bestrahlung erfolgt, wurde ein Dunkelexperiment ausgeführt. Dazu wurde die Verschlussklappe für die Laseröffnung für zwei Stunden geöffnet und RTM-Bilder vor (Abb. A.3a) und nach der Beleuchtung (Abb. A.3b) verglichen. Es werden keine Dissoziationsereignisse gefunden. Durch die Wechselwirkung der Wasserinseln mit der RTM-Spitze entstehen in den Aufnahmen waagerechte Linien. Speziell im Bild nach der Beleuchtung sind diese sehr prominent. Diese Wechselwirkung entsteht wahrscheinlich durch an der Spitze hängende Wassermoleküle. Die Wassermoleküle können durch Spannungspulse von der Spitze abgeschüttelt werden, was jedoch die Gefahr birgt, dass dadurch die DAF-Moleküle gespalten werden und ein falsches positiv erzeugt wird. Um zu erkennen, dass nach dem Dunkelexperiment keine DAF-Moleküle gespalten wurden, reicht die Bildqualität jedoch aus.

# Danksagung

Eine Doktorarbeit ist keine Gruppenarbeit. Trotzdem ist so ein Projekt niemals alleine zu stemmen und viele Menschen haben mich über die letzten Jahre dabei sehr tatkräftig unterstützt.

Mein Dank gilt zunächst natürlich Prof. Dr. Karina Morgenstern, die mir als quasi Fachfremdem das Vertrauen entgegengebracht und mir die Gelegenheit geboten hat, mich in eine vollkommen neue, experimentelle Welt zu begeben. Die Chemie aus der einmaligen Perspektive einzelner Moleküle zu betrachten, ist eine faszinierende Erfahrung.

Auch Prof. Dr. Wolfram Sander, Dr. Joel Mieres Perez und Prof. Dr. Elsa Sánchez-García möchte ich für die äußerst interessanten Diskussionen zum Thema Carbenchemie und die Anfertigung, der in dieser Arbeit verwendeten DFT-Rechnungen danken.

Auch alle Mitdoktoranden und im Besonderen Dr. Cord Bertram möchte ich danken. Einen besseren Laborpartner kann man sich nicht wünschen.

Dirk Loose danke ich für die die Herstellung der NPAS-Moleküle und Iris Trosien für die Herstellung der Carbovorstufen und die Durchführung vieler DFT-Rechnungen.

Auch danke ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie I, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Ein besonderer Dank gilt Reiner Krause, der meine phantasievollen Konstruktionsentwürfe immer auf den Boden der Tatsachen bringen und schließlich auch realisieren konnte.

Und dann sind da natürlich noch einige besondere Menschen, die ich während meiner zehn Jahre an der RUB kennenlernen durfte. Wir haben zusammen gelacht, geweint und uns gegenseitig immer wieder angetrieben. Danke in zufälliger Reihenfolge an: Dominic, Rüdiger, Maike, Kruck, Dirk, Robin, Felix, Dominique, Ines, Max, Inke, Karo, Mike, Bine, Ramona und Tobi.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich während der ganzen Zeit unterstützt und immer wieder gesagt haben: „Ja, mach mal.“

Und schließlich darf Vera natürlich nicht fehlen, die mit mir alle Hochs und Tiefs durchlebt und mich an entscheidenden Stellen energisch angeschoben und hier und da auch mal gebremst hat. Danke für alles, Schnui!