ETH zürich

ETH Library

Fundamental aspects of chirally modified metal surface

Doctoral Thesis

Author(s):
Behzadi-Arab, Bahar

Publication date:
2006

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-005203520

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH No 16621

Fundamental Aspects of Chirally Modified Metal Surfaces

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich
for the degree of Doctor of Sciences

presented by

Bahar Behzadi-Arab
Dipl. Phys. ETH
born June 9, 1972
citizen of Kloten (ZH)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Baiker, examiner
Prof. Dr. T. Bürgi, co-examiner
Dr. K.H. Ernst, co-examiner

2006

Summary

Adsorption of a *chiral modifier* on a reactive metal surface is one of the most promising ways of inducing enantioselectivity in a heterogeneous catalytic system. However, little is known about the nature of the active sites present on the modified metal surface and how the modifier imparts chirality to the achiral metal. In addition, it is well-known that modifier concentration, temperature, and catalyst particle size can strongly affect the reaction process.

In this thesis the chirality induced by adsorption of molecules on a metal surface and the role of the metal ensemble size on adsorption geometry and binding strength of the modifier to the metal surfaces are investigated. The methods utilized here are X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature programmed desorption (TPD), and low energy electron diffraction (LEED) for investigating the model catalyst (chapters 3, 4 and 7), and attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR) for the study of the catalyst under near reaction conditions (chapters 5 and 6). Basically two types of modifiers are used for enantioselectivite heterogeneous hydrogenations of β- and α-ketoesters: tartaric acid and cinchonidine-modified metal surfaces, and both have been studied here.

In the first part of the thesis the system racemic-tartaric acid on Cu(110) (chapter 3) and the thermal stability of the modifier on the surface (chapter 4) are addressed. At low coverage after adsorption at 405 K, only locally a chiral surface is created. Two-dimensional conglomerates, showing opposite enantiomorphism, are formed. At higher coverage, a chiral transition from the lateral separated enantiomers into a heterochiral racemic crystal lattice is observed. This transition is directly connected to a change in molecular

adsorbate geometry from a bitartrate complex to monotartrate species. While the racemic bitartrate undergoes decomposition at the same temperature as the enantiopure system (T_{dec}= 447 K), the racemic heterochiral lattice shows a lower thermal stability (T_{dec}= 509 K) than the enantiopure lattice (T_{dec}= 517 K) of identical periodicity and surface density.

In the second part of the thesis, the influence of the metal ensemble size and morphology on the adsorption behavior of cinchonidine is presented. Metal and bimetallic model thin films with different thickness have been characterized (chapter 5). Monometallic Pt, Pd and Au and bimetallic Pt-Au as well as Pd-Au films with different thicknesses from 0.2 to 2 nm were investigated by AFM and CO adsorption from CH_2Cl_2 solution using ATR-IR spectroscopy. CO adsorption does not occur on Au. This fact allowed us to study the effect of dilution on the adsorption properties of the surfaces of Pt and Pd on Au. Most prominent changes related to CO adsorption were observed in the case of Pd-Au. The average grain size on Pd-Au surfaces was smaller compared to the monometallic Pd surfaces and at equivalent Pd film thickness, evaporation of Au reduced the amount of adsorbed CO on Pd-Au surfaces. These changes occurred as a consequence of diffusion of Pd into Au, which affects the Pd ensemble size even more significantly than the simple decrease of Pd film thickness in monometallic surfaces. Pt-Au surfaces showed less prominent changes concerning CO adsorption than Pd-Au surfaces.

On the basis of the morphological information, as presented in chapter 5, it was possible to study the adsorption conformation of cinchonidine (CD) on the same bimetallic surfaces (chapter 6). Cinchonidine adsorbs on Au via the lone pair of the quinoline-N, exclusively forming a σ-bonded (tilted) species on the surface. This species could also be observed on monometallic Pt and Pd films with adsorption strength decreasing in the order Pd > Au >> Pt. On bimetallic Pt–Au thin model films the population of π-bonded (flat) species decreased with decreasing Pt film thickness. The σ-bonding prevailed at very low Pt content.

On bimetallic Pd-Au thin model films cinchonidine σ-bonded to Pd diminishes with Pd content. The reason for these differences are explained such that the π-bonded species requires more surface space than the σ-bonded species and is therefore more sensitive to the size of the metal ensembles. It seems that the platinum group metal ensemble size alters the way the chiral modifier coordinates to the surface and, as a consequence, could affect the enantioselectivity.

Cinchonidine does not form long range ordered structures on Au(111) in ultra-high vacuum (chapter 7). Molecular desorption is observed for multilayers only. It undergoes decomposition upon heating in the first monolayer, as observed by hydrogen desorption above 500 K. This behavior indicates a surprisingly strong interaction of CD with Au. XPS strongly supports this assumption: a strong shift in the N 1s signal to higher binding energies for one of the two N-atoms in the molecules of the first monolayer is observed. Adsorption of the quinoline, the aromatic part of CD, shows similar results in XPS, indicating that the strong shift is due to a strong interaction of the quinoline N with Au.

Zusammenfassung

Die erfolgversprechendste Methode zur Herstellung enantioselectiver hetereogener Katalysatoren ist die Adsorption *chiraler Modifikatoren*. Es ist bekannt, dass Modifikator-Konzentration, Temperatur und Katalysator-Partikelgrösse den Reaktionsprozess stark beeinflussen. Jedoch weiss man noch wenig über die aktiven Zentren der modifizierten Metalloberfläche und wie die Chiralität des Modifikators auf eine nichtchirale Oberfläche übertragen wird.

In dieser Dissertation wurden folgenden Themen untersucht: 1) Die durch Adsorption von Molekülen an der Oberfläche hervorgerufene Chiralität sowie 2) der Einfluss der Metal "Ensemble Grösse" auf die Adsorptionsgeometrie und auf die Bindung des Modifikators an die Metalloberfläche.

Oberflächensensitive Methoden wie *Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie*, *Temperatur-Programmierte Desorption*, *Niedrigenergie-Elektronenbeugung* (Kapitel 3, 4 und 7) und *Abgeschwächte Totalreflektions Infrarot Spektroskopie* (Kapitel 5 und 6) wurden hier verwendet, um die Modell-Katalysatoren zu untersuchen, d.h. Weinsäure und Cinchonidin modifizierte Metalloberflächen. Diese beiden Modifikatoren sind die bisher erfolgreichsten Chiralen Modifikatoren für enantioselektive heterogene Hydrierungen von β- bzw. α-Ketoestern.

Der erste Teil dieser Dissertation behandelt die von razemischer Weinsäure auf Cu(110) (Kapitel 3) herbeigeführte Chiralität und die Stabilität dieses Modifikators auf der Oberfläche (Kapitel 4). Bei niedriger Bedeckung entsteht nur lokal eine chirale Oberfläche, welche aus zweidimensionalen Konglomeraten spiegelbildlicher Enantiomere besteht. Bei höherer Bedeckung entsteht ein heterochirales Razemat –Kristallgitter verbunden mit einem

Übergang von einem Bitartrat-Komplex zu einer Monotartrat-Verbindung. Das lokale chirale System zeigt die gleiche Desorptionstemperatur wie das enantiomeren-reine System (T_{des} = 447 K). Im Gegensatz dazu zeigt das heterochirale System (T_{des} = 509 K) eine geringere Stabilität als das enantiomeren-reine System (T_{des} = 517 K).

Im zweiten Teil der Dissertation wird der Einfluss der Ensemblegrösse metallischer Katalysatoren auf die Adsorptiongeometrie des Modifikators Cinchonidin untersucht. In Kapitel 5 werden metallische und bimetallische Modell-Katalysatoren mit verschiedener Schichtdicken betrachtet, weiter werden monometallische Pt, Pd und Au und bimetallische Pt-Au und Pd-Au Schichten mittels AFM und ATR-IR-Spektroskopie der CO-Adsorption in CH_2Cl_2 untersucht.

Da CO nicht an Au adsorbiert, konnte der Einfluss einer Verdünnung mit Au auf die Adsorptionseigenschaften von Pt and Pd bestimmt werden. Die durchschnittliche Ensemblegrösse von Pd-Au war kleiner als die des monometallischen Pd gleicher Schichtdicke. Durch Aufdampfen von Au wurde die Menge des adsorbierten CO reduziert. Eine Diffusion von Pd in Au, welche die Pd-Ensemblegrösse mehr beeinflusst als die Pd-Schichtdicke, führt zu diesem unterschiedlichen Verhalten. Pt-Au-Oberflächen zeigen weniger ausgeprägte Aenderungen hinsichtlich der CO-Adsorption.

Basierend auf der in Kapitel 5 ermittelten Morphologie, war es möglich, die Konformation von Cinchonidin an gleichen bimetallischen Oberflächen zu untersuchen (Kapitel 6). Cinchonidin adsorbierte über das freie Elektronenpaar des *Quinolin-N* an Au, was ausschliesslich zu einer geneigten σ-gebundenen Spezies führt. Diese Spezies konnte auch an den Oberflächen dünner monometallischer Pt- und Pd-Schichten beobachtet werden. Die Stärke dieser Bindung sinkt in der Reihenfolge Pd > Au >> Pt. An dünnen bimetallischen Pt-Au Schichten nimmt der Anteil π-gebundener (flach adsorbierter) Spezies mit der Pt–Schichtdicke ab. Die σ-Spezies ist überwiegend bei Pt mit geringer

Schichtdicke anzutreffen. Mit sinkendem Pd-Gehalt verringert sich die Bedeckung dünner bimetallischer Pd-Au-Modell-Schichten mit Cinchonidin, welches durch σ-Bindung an Pd gebunden ist. Der Grund dafür ist, dass π-gebundene Spezies mehr Platz für die Adsorption brauchen. σ-gebundene Spezies zeigen deshalb weniger grosse Abhängikeit von der Metall-Ensemble Grösse (Struktursensitivität). Es scheint dass die Metall-Ensemble Grösse die Konformation des Modifikators auf der Oberflächen beeinflusst und somit vermutlich auch die Enantioselektivität.

Im *UHV* bildet Cinchonidin keine geordnete Phase auf Au(111) (Kapitel 7). Molekulare Desorption wird nur bei Multilagen beobachtet. Über 500 K zersetzt sich die erste Monolage, was durch die Wasserstoff-Desorption festgestellt wurde. Dieses Verhalten weist auf eine starke Wechselwirkung von CD mit Au durch das Quinoline N-Atom hin. XPS unterstützt diese Annahme: Für CD und Quinoline wurde für das N(1s)-Signal die gleiche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien beobachtet.