

Stichwörter: Chromophore • Cycloadditionen • Dendrimere • Einzelmolekülspektroskopie • Fluoreszenzspektroskopie

- [1] a) W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 2535–2538; b) M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, 65, 2716–2719.
- [2] a) U. P. Wild, F. Güttler, M. Pirotta, A. Renn, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 193, 451–455; b) T. Basché, W. E. Moerner, *Nature* **1992**, 355, 335–337; c) *Single Molecule Optical Detection, Imaging and Spectroscopy* (Hrsg.: T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, U. P. Wild), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [3] a) T. Hirschfeld, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 2965–2966; b) T. Hirschfeld, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 3135–3139.
- [4] a) N. J. Dovichi, J. C. Martin, J. H. Jett, M. Trkula, R. A. Keller, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 348–354; b) J. K. Trautman, J. J. Macklin, L. E. Brus, E. Betzig, *Nature* **1994**, 369, 40–42; c) T. Schmidt, G. J. Schuetz, W. Baumgartner, H. J. Gruber, H. Schindler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17662–17668; d) R. M. Dickson, D. J. Norris, Yih-Ling Tzeng, W. E. Moerner, *Science* **1996**, 274, 966–968; e) X. S. Xie, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 598–606; f) S. Nie, R. N. Zare, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, 26, 567–596; g) S. Mais, J. Tittel, T. Basché, C. Bräuchle, W. Göhde, H. Fuchs, G. Müller, K. Müllen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8435–8440.
- [5] a) E. B. Shera, N. K. Seitzinger, L. M. Davis, R. A. Keller, S. A. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 174, 553–557; b) M. D. Barnes, K. C. Ng, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2360–2365; c) R. Rigler, U. Mets, J. Widengren, P. Kask, *Eur. Biophys. J.* **1993**, 22, 169–175; d) S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Science* **1994**, 266, 1018–1021; e) P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 607–613; f) C. Zander, K. H. Drexhage, K.-T. Han, J. Wolfrum, M. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 286, 457–465; g) D. Chen, N. J. Dovichi, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 690–696; h) A. Lyon, M. M. Fang, W. E. Haskins, S. Nie, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1743–1748; i) P. C. Simpson, D. Roach, A. T. Woolley, T. Thorsen, R. Johnston, G. F. Sensabaugh, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 2256–2261; j) A. van Orden, N. P. Machara, P. M. Goodwin, R. A. Keller, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1444–1451; k) G. J. Schuetz, W. Trabesinger, T. Schmidt, *Biophys. J.* **1998**, 74, 2223–2226; l) C.-Y. Kung, M. D. Barnes, N. Lerner, W. B. Whitten, J. M. Ramsey, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 658–661.
- [6] a) C. Kübel, F. Morgenroth, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1207–1211; b) F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, 53, 15349–15366.
- [7] a) F. Morgenroth, M. Wagner, A. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1998**, 1139–1140; b) F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U. M. Wiesler, A.-J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon* **1998**, 36, 833–837.
- [8] a) M. Suzuki, S. Sawada, T. Saegusa, *Macromolecules* **1989**, 22, 1505–1507; b) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513–519; c) Y. Hoshino, N. Miyaura, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3008–3010.
- [9] **10**: ¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.56 (d, ³J = 9 Hz, 2H), 8.38 (m, 4H), 7.40 (dd, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.25 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H), 7.10 (dd, ³J = 7.8 Hz, 2H), 6.97–6.76 (m, 32H), 2.65 (m, 2H; CH(CH₃)₂), 1.08 (d, 12H; CH(CH₃)₂); ¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, Spin-Echo-Experiment): δ = 163.7 (q; C=O), 145.4 (q), 143.7 (q), 140.9 (q), 140.4 (q), 140.3 (q), 140.2 (q), 139.8 (q), 139.5 (q), 137.7 (q), 137.6 (q), 132.7 (CH), 132.2 (q), 131.8 (CH), 131.4 (CH), 131.2 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (q), 130.3 (q), 129.6 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (q), 128.0 (CH), 127.8 (q), 127.7 (q), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 125.0 (CH), 124.8 (CH), 123.7 (CH), 123.4 (CH), 120.5 (q), 120.4 (q), 120.1 (CH), 119.8 (CH), 28.8 (CH(CH₃)₂), 23.9 (CH(CH₃)₂); FD-MS (8 kV): m/z = 1011.7, ber. für C₇₆H₅₅N₂O₂: 1013.4. **9**: ¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄): δ = 8.58–8.41 (br., 32H), 8.37–8.15 (br., 64H), 2.78–2.76 (m, 32H), 1.18 (d, 96H); ¹³C-NMR (125 MHz, C₂D₂Cl₄, Spin-Echo-Experiment): δ = 163.6 (q, C=O), 145.3 (q), 143.2 (q), 141.1 (q), 140.2 (q), 139.6 (q), 138.8 (q), 138.0 (q), 137.7 (q), 137.4 (q), 137.2 (q), 137.0 (q), 132.0 (q), 131.4 (CH), 131.0 (q), 130.1 (q), 129.7 (CH), 129.0 (CH), 127.3 (CH), 126.7 (CH), 123.8 (CH), 120.2 (q), 28.9 (CH(CH₃)₂), 23.9 (CH(CH₃)₂); MALDI-TOF-MS: m/z = 8560.2, ber. für C₆₄₄H₄₃₀N₈O₁₆: 8556.4. Beide Verbindungen ergeben im Dünnschichtchromatogramm unabhängig vom Eluens jeweils nur einen Fleck.
- [10] J. Hofkens, L. Latterini, G. De Belder, T. Gensch, M. Maus, T. Vosch, Y. Karni, G. Schweitzer, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 1–9.
- [11] a) S. Nie, D. T. Chiu, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2849–2857; b) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3979–3982; c) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, S. Weiss, *IEEE Sel. Top. Quantum Electron.* **1996**, 2, 1115–1128; d) J. K. Trautmann, J. J. Macklin, *Chem. Phys.* **1996**, 205, 221–229; e) T. Ha, T. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 1–5; f) D. T. Chiu, R. N. Zare, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 335–339; g) C. Zander, M. Sauer, K. H. Drexhage, D.-S. Ko, A. Schulz, J. Wolfrum, L. Brand, C. Eggeling, C. A. Seidel, *Appl. Phys. Lett. B* **1997**, 65, 517–523; h) C. Eggeling, J. R. Fries, L. Brand, R. Guenther, C. A. M. Seidel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, 1556–1561.
- [12] a) D. C. Nguyen, R. A. Keller, J. H. Jett, J. C. Martin, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2158–2161; b) K. Peck, L. Stryer, A. N. Glazer, R. A. Mathies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 4087–4091; c) M. Wu, P. M. Goodwin, W. P. Ambrose, R. A. Keller, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17406–17409; d) D. A. Vanden Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, P. F. Barbara, *Science* **1997**, 277, 1074–1077; e) M. Bopp, Y. Jia, L. Li, R. J. Cogdell, R. M. Hochstrasser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 10630–10635; f) W.-T. Yip, D. Hu, J. Yu, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, D.-K. Fu, T. A. Swager, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7564–7575; g) L. Ying, X. S. Xie, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10399–10409; h) C. Tietz, R. Daum, A. Draebenstein, J. Schuster, L. Fleury, A. Gruber, J. Wachtrup, C. von Borczykowski, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 164–170; f) A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T. J. Aartsma, J. Schmidt, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9363–9366.
- [13] T. Gensch, J. Hofkens, J. van Stam, H. Faes, S. Creutz, K. Tsuda, T. Jérôme, H. Masuhara, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8440–8451.

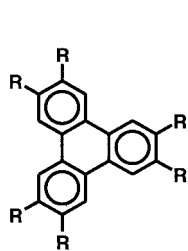
Templateeffekte bei der Herstellung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe: Cyclodehydrierung und Planarisierung eines Hexaphenylbenzols an einer Kupferoberfläche**

Klaus Weiss, Gunda Beernink, Florian Dötz, Alexander Birkner, Klaus Müllen und Christof H. Wöll*

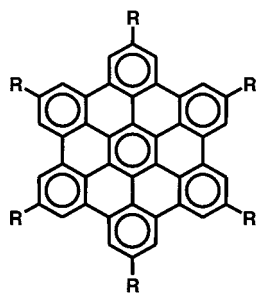
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) wie Triphenylen **1a**, Hexa-*peri*-hexabenzocoronon (HBC, **2a**) und sein höheres Homologes **3** (Schema 1) bilden zwei- und dreidimensionale Überstrukturen, die für das Studium von Ladungsprozessen bedeutsam sind.^[1–4] Die Erzeugung von Adsorbatschichten auf Substratoberflächen, ein zentraler Schritt für die Nutzung solcher Scheibchenmoleküle in der Nanoelektronik, kann durch Aufdampfen im Ultrahochvaku-

[*] Prof. Dr. C. H. Wöll, Dr. K. Weiss, G. Beernink, Dr. A. Birkner
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
Fax: (+49) 234-32-14182
E-mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de
F. Dötz, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55127 Mainz

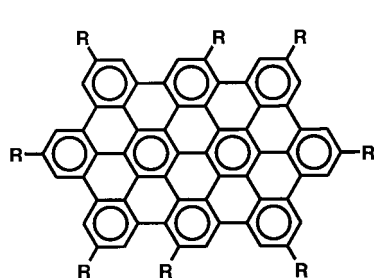
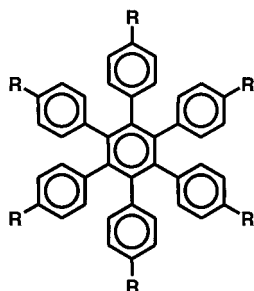
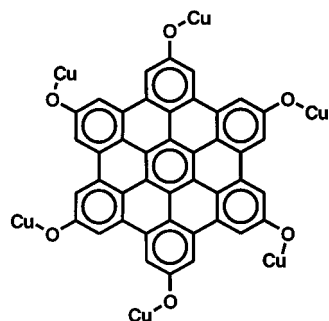
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Europäischen Union (TMR-Projekt „SISITOMAS“) gefördert. Wir danken J. Diedrich Brand für hilfreiche Diskussionen.



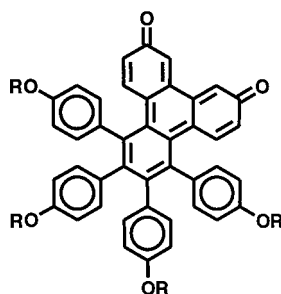
1a R=H

1b R=SC₆H₁₃, OC₄H₉, OC₅H₁₁

2a R=H

2b R=C₁₂H₂₅2c R=OC₁₂H₂₅3 R=H, C₁₂H₂₅4a R=C₁₂H₂₅4b R=OC₁₂H₂₅

5

6 R=C₁₂H₂₅

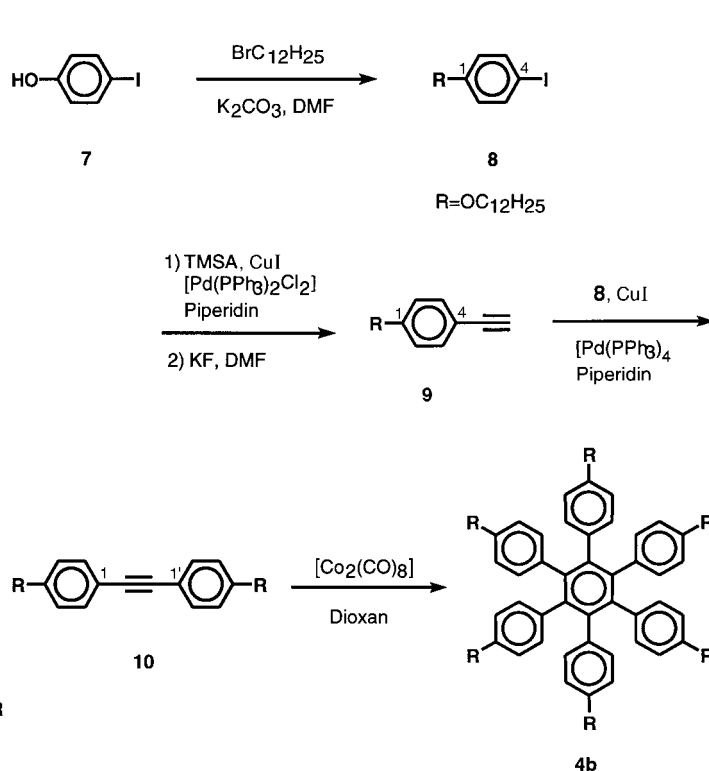
Schema 1. Formeln der PAHs 1–6.

um und im Fall alkylsubstituierter, löslicher Derivate auch durch Filmbildung aus der Lösung erfolgen. Beide Techniken stoßen bei noch größeren PAHs^[5–8] an ihre Grenzen. Wir stellen hier deshalb am Beispiel von Hexabenzocoronon ein Verfahren vor, bei dem die PAHs aus einer auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbierten Vorstufe direkt durch eine thermische Cyclodehydrierung erzeugt werden. Dieses Verfahren läßt sich in den Grundzügen wie folgt beschreiben: Zunächst wird eine Vorstufe **4b** der Zielverbindung **5** synthetisiert und in Monolagen auf einer Cu-Oberfläche abgeschieden. Beim Erhitzen dieser Adsorbatschicht wird **4b** vollständig desalkyliert und durch Cyclodehydrierung in das planare **5** umgewandelt. Der PAH **5** ist in Lösung nicht existent,

sondern wird durch die Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit der Cu-Oberfläche stabilisiert, wodurch auch seine Desorption verhindert wird.

Zur Charakterisierung der adsorbierten Moleküle und zur Analyse der chemischen Modifikationen nutzen wir die Röntgenabsorptionsmethode NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure), die neben einer Orientierungsbestimmung auch – über die Bestimmung der Energie unbesetzter Orbitale – eine detaillierte Analyse molekularer Eigenschaften zuläßt. Der Einsatz der Rastertunnelmikroskopie ermöglichte zusätzlich konkrete Aussagen zur lateralen Anordnung der Moleküle auf der Substratoberfläche.

Die Synthese von **4b** ist in Schema 2 angegeben. Die Veretherung von 4-Iodphenol **7** mit 1-Bromdodecan in DMF

Schema 2. Synthese von **4b**, R = OC₁₂H₂₅.

(TMSA) nach Hagihara, Sonogashira et al. gekuppelt wurde.^[9] Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mit KF in DMF lieferte das Acetylen **9**, das durch erneute Hagihara-Sonogashira-Kupplung mit **8** in 4,4'-Di(dodecyloxy)diphenylacetylen **10** überführt wurde. Die Cyclotrimerisierung von **10** mit [Co₂(CO)₈] in Dioxan lieferte schließlich **4b**.^[10] Dieser Hexaether sollte durch oxidative Cyclodehydrierung, die sich bereits bei der Synthese von **2b** bewährt hat, in den PAH **2c** überführt werden. Bei der Synthese von **2b** wurde eine Lösung der Vorstufe **4a** in Dichlormethan bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von FeCl₃ in Nitromethan versetzt, während man Argon durch die Apparatur leitete. Anschließend gab man Methanol zu und reinigte das ausgefallene Produkt durch Säulenchromatographie oder Umkristallisieren. Die analoge Umsetzung von **4b** lieferte jedoch nicht das gewünschte **2c**, sondern das Chinon **6**

(Schema 1) in 96 % Ausbeute. Durch doppelte Etherspaltung und oxidative Knüpfung nur einer C-C-Bindung entstand ein chinoides System, das den zentralen aromatischen Ring einschließt. Die Etherspaltung und die Oxidation zu chinoiden aromatischen Strukturen unter gleichzeitiger Knüpfung von C-C-Bindungen zwischen den aromatischen Systemen in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren wurden bereits früher beobachtet.^[11, 12] Welche der beiden Reaktionen zuerst eintritt, hängt vom System ab.^[12]

Die thermogravimetrische Analyse ergab, daß **4b** bis 490 K stabil ist und bei 490–570 K ca. 1 % Gewichtsverlust eintritt. Monolagen (Schichtdicke ca. 3 Å) von **4b** wurden auf einer strukturell wohldefinierten Cu(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum durch Verdampfen bei 540 K aus einer Knudsen-Zelle deponiert. Die Aufdampfgeschwindigkeit von 3 Å min⁻¹ wurde durch eine Quarzkristall-Mikrowaage kontrolliert. Zum Auslösen thermischer Reaktionen wurden die aufgedampften Schichten jeweils 5–10 min auf unterschiedliche Temperaturen erhitzt; anschließend wurden sie mittels NEXAFS-Spektroskopie analysiert. Die aus dem Verhältnis von Kantensprung zu Vorkantensignal in den Rohspektren abgeleiteten Schichtdicken deuten darauf hin,^[13] daß die Zahl der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle nach dem Erhitzen im wesentlichen unverändert ist.

Polarisationsabhängige C(1s)-NEXAFS-Spektren der Adsorbatschichten sind in Abbildung 1 gezeigt. Im Spektrum von bei 500 K getempertem **4b** tritt eine wohldefinierte Resonanz bei 285.1 eV auf, die einer Anregung von C(1s)-Elektronen in das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital der Phenyleinheiten entspricht. Eine weitere, sehr schwache Resonanz bei 287.4 eV kann aufgrund früherer Untersuchun-

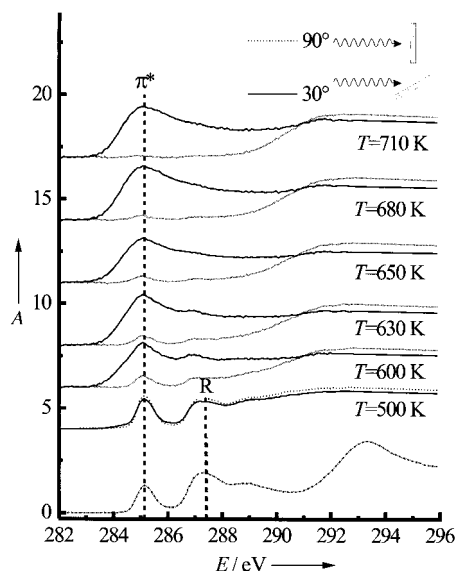


Abbildung 1. C(1s)-NEXAFS-Spektren von **4b**-Monolagen auf Cu(111), die 5–10 min bei den angegebenen Temperaturen getempert wurden. Die Spektren wurden unter normalem (unterbrochene Linien) und streifendem Lichteinfall (durchgezogene Linien) aufgenommen. Der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor des linear polarisierten Synchrotronlichts und der Oberflächennormalen beträgt bei normalem Einfall 90°, bei streifendem Einfall 30°. Die Absorption wurde über die Sekundärelektronenausbeute (partial yield mode) bestimmt und auf den Kantensprung bei 325 eV normiert. Das unterste Spektrum wurde an einer aus Lösung aufgetragenen, dicken Schicht von **4b** bei 300 °C und einem Einfallswinkel von 55° gemessen.

gen an linearen, gesättigten Kohlenwasserstoffen einer Anregung von C(1s)-Elektronen in Rydberg(R)-Orbitale der Alkylketten zugeordnet werden.^[14] Der Vergleich mit dem Spektrum von aus Lösung aufgebrachtem **4b** ergibt, daß die meisten Alkylketten bei der Sublimation abgespalten wurden. Bis 500 K sind in den Spektren von adsorbiertem **4b** keine signifikanten Veränderungen zu erkennen. Dies steht in Einklang mit der wegen der nichtplanaren Struktur des Moleküls zu erwartenden breiten Verteilung der Phenylringorientierungen in den physisorbierten Monolagen. Oberhalb von 500 K tritt in den Spektren Dichroismus auf, der bei weiterer Temperaturerhöhung zunimmt. Dies weist deutlich auf eine thermisch induzierte Planarisierung der adsorbierten Moleküle durch Cyclodehydrierung hin.^[15] Nach dem Tempern der Proben bei 710 K ist die Planarisierung abgeschlossen; alle Phenyleinheiten sind parallel zur Substratoberfläche angeordnet.

In den NEXAFS-Spektren sind neben der Zunahme des Dichroismus noch zwei weitere thermisch induzierte Effekte zu erkennen. Die signifikante Verbreiterung der π^* -Resonanz ist der Wechselwirkung der Phenyleinheiten mit der Cu(111)-Oberfläche zuzuschreiben und weist auf eine direkte Wechselwirkung aller Ringsysteme mit der Oberfläche hin. Dieses für auf metallischen Substraten adsorbierte π -Systeme typische Merkmal wurde an Cu-Oberflächen in früheren Studien bereits für Benzol beobachtet.^[16, 17] Das Verschwinden der Resonanz bei 287.4 eV oberhalb von 570 K belegt die vollständige Desalkylierung des Hexaethers an der Cu-Oberfläche. Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen^[18] beweisen sowohl diese Desalkylierung als auch eine mit der Anbindung an die Oberfläche korrespondierende Verschiebung der O(1s)-Linie.

Um die Struktur der auf der Cu(111)-Oberfläche durch chemische Umwandlung gebildeten Adsorbatschichten eingehender zu charakterisieren, haben wir Submonolagen aus **4b** im Ultrahochvakuum aufgebracht und mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) abgebildet. Unmittelbar nach dem Präparieren der Adsorbatschichten ließen sich wegen der hohen Mobilität der physisorbierten Moleküle in den RTM-Daten keine Strukturen erkennen. Erst nach dem Tempern bei mehr als 500 K konnten reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden; einige typische Beispiele sind in Abbildung 2 gezeigt. Auf der RTM-Aufnahme der bei 570 K getemperten Probe ist eine geordnete Insel adsorbierter Moleküle zu erkennen. Der Durchmesser der sphärischen Objekte (helle Bereiche) beträgt (17 ± 1) Å und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Durchmesser einer Hexaphenylbenzoleinheit überein. In diesem Stadium beträgt die Höhe der Inseln etwa 2.1 Å. Das Tempern bei höheren Temperaturen führt unter Kontrasterniedrigung zu einer signifikanten Abnahme der Inselhöhen von 1.8 Å (620 K) über 1.5 Å (670 K) auf 1.2 Å (720 K).

Die Ergebnisse unserer NEXAFS- und RTM-Untersuchungen legen den in Abbildung 3 gezeigten Reaktionsmechanismus nahe. Das Sublimieren von **4b** bei 470 K liefert unter weitgehender Desalkylierung einen physisorbierten Film auf der Cu-Oberfläche. Das Erhitzen der Probe auf über 570 K bewirkt eine vollständige Desalkylierung unter Bildung von O-Cu-Bindungen. Einen analogen Mechanismus

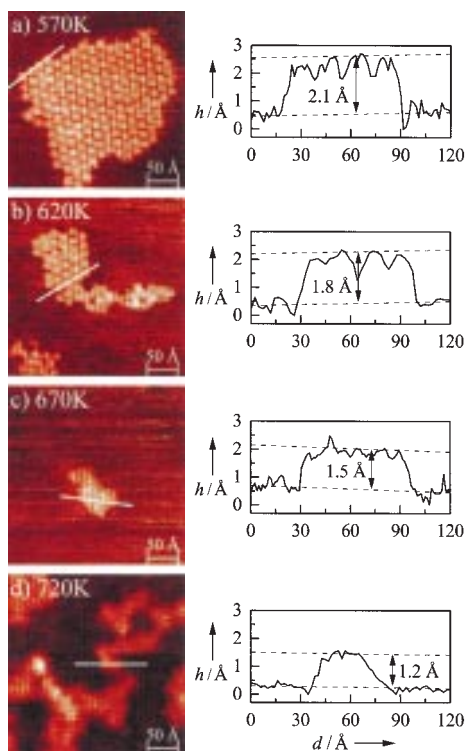


Abbildung 2. $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ große RTM-Bilder von **4b**-Submonolagen auf Cu(111), die zuvor 10–15 min bei den angegebenen Temperaturen getempert wurden. Rechts: Höhenprofile entlang der in den RTM-Bildern weiß eingezeichneten Linien. Alle Bilder wurden im Konstantstrommodus (constant current mode) aufgenommen und nicht gefiltert. Es erfolgte lediglich ein Ebenenabgleich. Die Bilder (a)–(c) wurden mit einer Spitzenspannung von -0.3 V und einem Tunnelstrom von 0.03 nA aufgenommen, Bild (d) wurde bei -1.0 V Spitzenspannung und 0.5 nA Tunnelstrom aufgenommen.

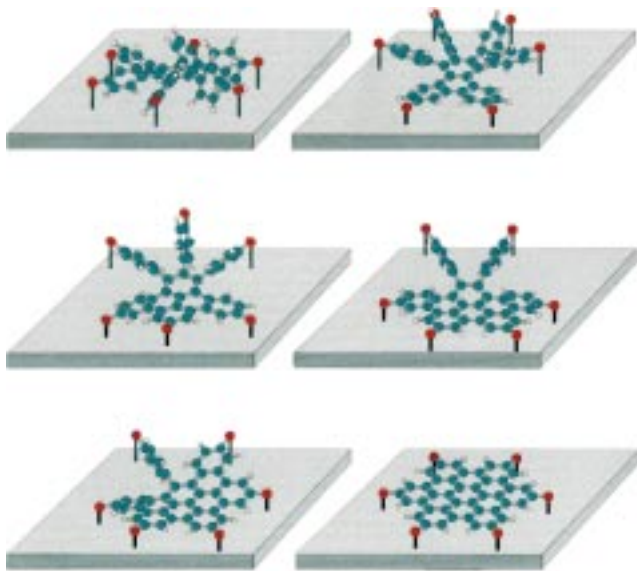


Abbildung 3. Schematische Darstellung der schrittweisen Planarisierung der Hexaphenylbenzoleinheit von **4b** durch thermisch induzierte Cyclodehydrierung. Die Verankerung auf der Oberfläche erfolgt über die Sauerstoffatome. Die Bildung der rechts unten gezeigten Hexabenzocoroneneinheiten (**5** in Schema 1) ist bei 710 K abgeschlossen.

konnten wir kürzlich bei der thermisch induzierten Reaktion von Hexabutyloxytriphenylen auf Cu(111) nachweisen.^[19] Auch dabei trat die Etherspaltung oberhalb von 550 K ein.

Die dieser Reaktionsstufe entsprechende, aus den RTM-Daten abgeleitete Inselhöhe von 2.1 \AA ordnen wir den intakten Hexaphenylbenzoleinheiten zu. Die NEXAFS-Daten belegen, daß in diesem Temperaturbereich die Umgebung der Phenylringe noch unverändert ist.

Die Bildung von O-Cu-Bindungen sollte die Mobilität der Moleküle beträchtlich verringern. Die in den RTM-Aufnahmen zu erkennende hohe laterale Ordnung weist jedoch auf eine zur Bildung geordneter Strukturen noch ausreichend hohe Mobilität der Moleküle hin. Bei $710\text{--}720 \text{ K}$ ist die Cyclodehydrierung/Planarisierung abgeschlossen, wie die Form der π^* -Resonanz in den NEXAFS-Spektren und die geringe Inselhöhe in den RTM-Aufnahmen beweisen. Auf der Oberfläche befinden sich jetzt Hexabenzocoroneneinheiten **5**, die über die Sauerstoffatome an die Oberfläche gebunden sind.

Die Bedeutung von Graphenschichten und molekular definierten Graphitmodellen legt es nahe, das von uns entwickelte Verfahren der oberflächeninduzierten PAH-Synthese auf bereits bekannte, wesentlich größere Polyphenylene zu übertragen.^[6, 8]

Experimentelles

Die NEXAFS-Messungen wurden am Strahlrohr HE-TGM-2 des Elektronenspeicherrings BESSY I in Berlin in einem UHV-Mehrkammersystem bei einem Basisdruck $< 1 \times 10^{-10} \text{ mbar}$ durchgeführt.^[20] Die Detektion des NEXAFS-Signals erfolgte durch Nachweis der Sekundärelektronen mit Energien oberhalb 150 eV . Hierzu wurde ein Channeltron eingesetzt, dessen Kathode ein Gitter mit einer Gegenspannung von -150 V vorgeschaltet wurde. Um die Spektren bezüglich der Transmissionsfunktion des Monochromators zu korrigieren, wurden die NEXAFS-Rohdaten für die Adsorbatschichten zunächst durch die entsprechenden Spektren der gereinigten Cu(111)-Oberfläche dividiert und anschließend auf den Kantensprung bei 325 eV normiert.^[21] Die RTM-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Mikro-Rastertunnelmikroskops (Omicron) durchgeführt. Die RTM-Bilder wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (Basisdruck $< 1 \times 10^{-11} \text{ mbar}$) im Konstantstrommodus mit negativen Spitzenspannungen von -0.3 bis -1.0 V und Strömen von $0.03\text{--}0.5 \text{ nA}$ aufgenommen. Die Rastergeschwindigkeit betrug 900 \AA s^{-1} . Vor der Deponierung von **4b** wurde die Cu(111)-Oberfläche durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen (Energie 1 keV) gereinigt und durch Erhitzen auf 900 K ausgeheilt. Alle Thermogravimetrie-messungen wurden mit einer TG-50-Thermowaage (Mettler) durchgeführt.

8: 100.01 g (454.59 mmol) **7**, 226.82 g (910.08 mmol) 1-Bromdodecan und 125.72 g (911.01 mmol) K_2CO_3 wurden in 500 mL Dimethylformamid (DMF) gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt, 2 N Salzsäure zugegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO_3 - und NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit tiefsiedendem Petrolether/Dichlormethan chromatographisch gereinigt. Es wurden 149.56 g (85%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Schmp. 37°C ; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz , CDCl_3): $\delta = 7.56$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 2H; 3-H, 5-H), 6.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$, 2H; 2-H, 6-H), 3.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 2H; OCH_2), $1.90\text{--}1.70$ (m, 2H; OCH_2CH_2), $1.60\text{--}1.10$ (m, 18H; H_{Alkyl}), 0.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9 \text{ Hz}$, 3H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz , CDCl_3): $\delta = 159.56$ (C-1), 138.64 , 117.47 (C_{Aren}), 82.88 (C-4), 68.65 (OCH_2), 32.43 , 30.15 , 30.09 , 29.87 , 29.68 , 26.51 , 23.20 (C_{Alkyl}), 14.61 (CH_3); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 388.3 (100) [M^+] (ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{OI}$: 388.3).

4-Dodecyloxy(trimethylsilyl)ethynylbenzol: 70.02 g (180.31 mmol) **8**, 2.36 g (9.03 mmol) PPh_3 , 1.71 g (8.98 mmol) Cu^+ -Iodid und 1.90 g (2.71 mmol) $\text{trans-[Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ wurden unter Argon in 700 mL Piperidin gelöst und tropfenweise mit 19.51 g (197.92 mmol) TMSA versetzt. Das nach 6 h auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsgemisch wurde zu einer NH_4Cl -Lösung gegeben und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die

organische Phase wurde mit NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel mit tiefsiedendem Petrolether/Ethylacetat chromatographisch gereinigt. Man erhielt 58.76 g (92 %) eines farblosen Öls. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.43 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H; 3-, 5-H), 6.82 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 2H; 2-, 6-H), 3.94 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 2H; OCH₂), 1.80 (m, 2H; OCH₂CH₂), 1.33–1.21 (m, 18H; H_{Alkyl}), 0.96 (t, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, 3H; CH₃), 0.23 (s, 9H, SiCH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 159.90 (C-1), 133.84, 115.69 (C-2), 114.84, 105.97 (Ar–C≡C), 92.60 (Ar–C≡C), 68.47 (OCH₂), 32.48, 30.20, 30.15, 29.93, 29.75, 26.56, 23.23, (C_{Alkyl}), 14.62 (CH₃), 0.61 (SiCH₃); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 358.2 (100) [M⁺] (ber. für C₂₅H₃₈O_{Si}: 358.6).

9: 37.83 g (105.48 mmol) 4-Dodecyloxy(trimethylsilyl)ethylbenzol wurden in 450 mL DMF gelöst und mit einer Lösung von 18.61 g (321 mmol) KF in 65 mL Wasser versetzt. Nach ca. 3 h wurde die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit tiefsiedendem Petrolether/Ethylacetat gereinigt. Man erhielt **9** als farbloses Öl (30.06 g, 98 %). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H; 3-, 5-H), 6.85 (d, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 2H; 2-, 6-H), 4.95 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H; OCH₂), 3.01 (s, 1H; ≡CH), 1.81 (m, 2H; OCH₂CH₂), 1.34–1.21 (m, 18H; H_{Alkyl}), 0.98 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 160.09 (C-1), 134.01, 114.95 (C-4), 114.66, 84.30 (Ar–C≡C), 76.21 (Ar–C≡C), 68.51 (OCH₂), 32.55, 30.28, 30.02, 29.81, 26.63, 23.29 (C_{Alkyl}), 14.65 (CH₃); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 286.1 (100) [M⁺] (ber. für C₂₀H₃₀O: 286.5).

10: 33.55 g (86.40 mmol) **8**, 1.64 g (8.63 mmol) Cu^I-Iodid und 1.36 g (1.72 mmol) [Pd(PPh₃)₄] wurden unter Argon in 350 mL Piperidin gelöst. Anschließend wurden 24.75 g (86.40 mmol) **9** in 100 mL Piperidin gelöst zugegeben. Nach 3 h wurden 300 mL Wasser zugegeben und die Reaktionslösung mit Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und Filtration des Rückstandes mit Petrolether über Kieselgel ergab 46.12 g (97 %) eines farblosen Feststoffs. Schmp. 97 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4H; 2-, 2', 6-, 6'-H), 6.85 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4H; 3-, 3', 6-, 6'-H), 4.98 (t, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 4H; OCH₂), 1.80 (m, 4H; OCH₂CH₂), 1.60–1.20 (m, 36H; H_{Alkyl}), 0.92 (m, 6H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.09 (C-4, -4'), 133.03, 116.08 (C-1, -1'), 115.02, 84.00 (C≡C), 68.58 (OCH₂), 32.41, 30.13, 29.88, 29.73, 26.52, 23.17 (C_{Alkyl}), 14.57 (CH₃); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 547.1 (100) [M⁺] (ber. für C₃₈H₃₈O₂: 546.9).

4b: 30.5 g (54.95 mmol) **10** und 0.51 mg (1.49 × 10⁻³ mmol) [Co₂(CO)₈] wurden in 600 mL Dioxan unter Argon zum Rückfluß erhitzt. Nach 4 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit tiefsiedendem Petrolether/Dichlormethan an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Es wurden 26.72 g (89 %) eines gelblichen Feststoffs isoliert. Schmp. 52 °C; ¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂): δ = 6.68 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 12H; H_{meta} zu O), 6.40 (d, ³J_{H,H} = 8.5 Hz, 12H; H_{ortho} zu O), 4.74 (t, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 12H; OCH₂), 1.64 (m, 12H; OCH₂CH₂), 1.45–1.15 (m, 108H; H_{Alkyl}), 0.87 (m, 18H; CH₃); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 156.80 (C_{Aren}–O), 140.75, 134.05, 132.95, 113.38 (C_{Aren}), 68.24 (OCH₂), 32.45, 30.09, 29.96, 29.82, 26.53, 23.16 (C_{Alkyl}), 14.57 (CH₃); MS (FD, 8 kV (%)): m/z = 1639.5 (100) [M⁺] (ber. für C₁₁₄H₁₇₄O₆: 1639.3).

6: Während der gesamten Reaktion leitete man einen konstanten Argonstrom durch die Apparatur, um entstehenden Chlorwasserstoff auszutreiben. In einem Schlenk-Kolben legte man unter Argon 1.01 g (0.62 mmol) **4b** in 150 mL Dichlormethan vor. Dann gab man tropfenweise eine Lösung von 1.80 g (11.10 mmol) FeCl₃ in Nitromethan zu und rührte 30 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 100 mL Methanol fiel ein beigefarbener Feststoff (768 mg, 96 %) aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wurde. Schmp. 178 °C; ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO, 393 K): δ = 7.32 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4H; H_{Aren}), 7.04 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 4H; H_{Aren}), 6.75 (dd, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 2H; ortho-H_{Chinon}), 6.70 (d, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, 4H; H_{Aren}), 6.60 (d, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 2H; ortho-H_{Chinon}), 6.37 (d, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, 2H; meta-H_{Chinon}), 6.14 (d, ³J_{H,H} = 9.8 Hz, 4H; H_{Aren}), 1.91 (m, 4H; OCH₂), 1.75 (m, 4H; OCH₂CH₂), 1.62 (m, 4H; OCH₂CH₂CH₂), 1.58–1.32 (m, 68H; H_{Alkyl}), 1.04–0.94 (m, 12H;

CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₈]THF): δ = 185.98 (C_{Chinon}), 161.75 (C_{Aren}–O), 161.36 (C_{Aren}–O), 147.32, 145.05, 140.90, 137.00, 135.94, 130.60 (C_{Aren}), 58.57 (OCH₂), 34.08, 31.82, 31.45, 28.25, 24.75 (C_{Alkyl}), 15.63 (CH₃); MS (FD, 8 kV (%)): m/z = 1300.4 (100) [M⁺] (ber. für C₉₀H₁₂₂O₆ = 1300.0); IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3062 (w), 3041 (w), 2918 (s), 2847 (s), 1663 [ν(CO)], 1603 (m), 1495 (m) [ν(C=C)_{Aren}], 1244 (s) [(Ar–O–R)], 1170 (m), 825 (m); UV/Vis (CHCl₃): λ [nm] (lgε [L mol⁻¹ cm⁻¹]): 314 (sh, 4.52), 330 (4.69), 347 (4.74).

Eingegangen am 1. Juni 1999 [Z13492]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3748–3752

Stichwörter: Cyclodehydrierungen • Graphitausschnitte • Rastertunnelmikroskopie • Röntgenabsorptionsspektroskopie • Templatsynthesen

- [1] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 510.
- [2] A. M. van de Craats, J. M. Warman, K. Müllen, Y. Geerts, J. D. Brand, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 36.
- [3] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1609.
- [4] a) D. Adam, P. Schumacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141; b) J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schumacher, D. Adam, K. H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorff, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 815.
- [5] M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 886.
- [6] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1675; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1604.
- [7] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2099.
- [8] V. S. Iyer, K. Yoshimura, V. Enkelmann, R. Epsch, J. P. Rabe, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2696.
- [9] S. Takahashi, Y. Koroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [10] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 10, 1.
- [11] P. Henderson, H. Ringsdorf, P. Schuhmacher, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 191.
- [12] O. C. Musgrave, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 499.
- [13] Das Vorkantensignal bei einer Photonenenergie von 280 eV wird von den Photoelektronen des Cu-Substrates dominiert. Die Beiträge des adsorbierten Kohlenstoffs (C(2s)- und C(2p)-Photoelektronen) betragen bei dieser Energie weniger als 5 % des Kantensprungs bei 325 eV. Da der Kantensprung proportional zur Zahl der adsorbierten Kohlenstoffatome ist, kann das Verhältnis von Kantensprung zu Vorkantensignal als Maß für die Zahl adsorbierter Moleküle herangezogen werden.
- [14] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, C. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 129.
- [15] Das Dipolübergangsmoment *T* der π*-Resonanz ist senkrecht zur Phenylringebene orientiert. Da die Intensität der π*-Resonanz proportional zum Betragsquadrat des Skalarprodukts zwischen dem elektrischen Feldvektor der Synchrotronstrahlung und *T* ist, verschwindet die Resonanz unter Normalinzidenz (90°), wenn alle Phenylringe parallel zur Oberfläche angeordnet sind.
- [16] K. Weiss, S. Gebert, M. Wühn, H. Wadepohl, C. Wöll, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, 16, 1017.
- [17] M. Weinelt, N. Wassdahl, T. Wiell, O. Karis, J. Hasselström, P. Bennich, A. Nilsson, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7351.
- [18] G. Beernink, K. Weiss, F. Dötz, A. Birkner, K. Müllen, C. Wöll, unveröffentlicht.
- [19] H. Wegner, K. Weiss, C. Wöll, *Surf. Rev. Lett.* **1999**, 6, 183.
- [20] S. Bernstorff, W. Braun, M. Mast, W. Peatman, T. Schroeter, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, 60, 2097.
- [21] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, Berlin, **1992**.