

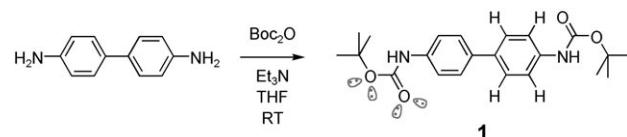
Schutzgruppengesteuerte Oberflächenchemie – Organisation und temperaturinduzierte Kupplung von 4,4'-Di(*tert*-Butoxycarbonyl-amino)biphenyl auf Metalloberflächen**

Serpil Boz, Meike Stöhr,* Umut Soydaner und Marcel Mayor*

Aufgrund der beinahe unbegrenzten Strukturvielfalt und ihrer einzigartigen Selbstorganisationsfähigkeiten sind Moleküle ideale Bausteine für maßgeschneiderte Materialien. Mit Konzepten aus der supramolekularen Chemie^[1] wurden beeindruckende Resultate für die molekulare Selbstorganisation auf Oberflächen^[2,3] erzielt. Häufig kommen nichtkovalente Wechselwirkungen wie Metallkoordination,^[4,5] Wasserstoffbrücken^[6] oder Dipolwechselwirkungen^[7] zum Einsatz, um ausgedehnte supramolekulare Strukturen zu erzeugen, die verschiedene Dimensionen aufweisen können. Die Bildung solcher thermodynamisch kontrollierter Strukturen ist jedoch in den meisten Fällen reversibel, und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen molekularen Komponenten sind üblicherweise ziemlich schwach. Ein ansprechendes Konzept, um die Stabilität (und im Idealfall auch die Leitfähigkeit) der erhaltenen Strukturen zu verbessern, wäre es, von der Anordnung der molekularen Bausteine zu profitieren und diese anschließend zu Makromolekülen zu verknüpfen. Bisher wurde nur selten von der Anordnung auf einer Oberfläche adsorbiert Moleküle Gebrauch gemacht, um diese anschließend kovalent zu verknüpfen und derart funktionelle Strukturen oder Materialien herzustellen.^[8–17]

Hier möchten wir ein neues Konzept vorstellen, in dem sowohl die zweidimensionale Selbstorganisation der Mole-

küle als auch die anschließende intermolekulare Verknüpfung durch eine Schutzgruppe gesteuert wird. Dieser Ansatz könnte den Weg zu zweidimensionalen funktionellen Strukturen ebnen, wie sie bisher in größerer Zahl nur mithilfe lithographischer Methoden hergestellt werden können. Die Verwendung von Schutzgruppen ist in der chemischen Synthese üblich, um die Reaktivität funktioneller Gruppen zu steuern.^[18,19] Ihr Potenzial als „ordnende Kraft“ für die Herstellung geordneter Strukturen aus Molekülen wurde jedoch unseres Wissen bis jetzt nicht untersucht. Unsere Studien konzentrieren sich auf das *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschützte 4,4'-Diaminobiphenyl **1** (Schema 1). Die Verwen-



Schema 1. Einstufige Synthese des Boc-geschützten 4,4'-Diaminobiphenyls **1**. In der rechten Molekülhälfte von **1** sind die Wasserstoffatome als mögliche Wasserstoffbrücken-Donoren hervorgehoben, in der linken Hälfte sind die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome als mögliche Wasserstoffbrücken-Akzeptoren grau markiert.

dung eines Boc-geschützten Arylamins war aus mehreren Gründen attraktiv: 1) Durch Entschützen entstehen Zwischenstufen, die zahlreiche Reaktionen eingehen können, 2) das Boc-geschützte Amin kann als H-Brücken-Donor und -Akzeptor wirken und sollte daher für eine Selbstorganisation durch Bildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken prädestiniert sein, und 3) es bestehen zahlreiche Möglichkeiten zur Entschützung, z. B. durch Erhitzen oder Druck, die besonders für unsere Studien interessant sind. Inwiefern sich in nasschemischen Umsetzungen beobachtete Eigenschaften auf Moleküle übertragen lassen, die im Ultrahochvakuum (UHV) auf einer Oberfläche adsorbiert sind, ist eine der Fragestellungen dieser Arbeit.

Bei Bedeckungen von weniger als einer Monoschicht wurden zwei ähnliche Anordnungen von **1** auf einer Cu(111)-Oberfläche gefunden. Diese Anordnungen wurden bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) beobachtet. Die hellen Punkte in den RTM-Aufnahmen können den *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden.^[20,21] In hochauflösten RTM-Bildern war auch das Zentralstück von **1** zu erkennen, was die Bestimmung der Ausrichtung der einzelnen Moleküle innerhalb der Anordnung ermöglichte. Mithilfe von RTM-Bildern, die das Cu(111)-Substrat in atomarer Auflösung zeigen

[*] S. Boz, Dr. M. Stöhr
Departement Physik, Universität Basel
Klingelbergstrasse 82, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3784
E-Mail: meike.stoehr@unibas.ch

U. Soydaner, Prof. M. Mayor
Departement Chemie, Universität Basel
St.-Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-1016
E-Mail: marcel.mayor@unibas.ch

Prof. M. Mayor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Nanotechnologie
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. Thomas Jung für wichtige Beiträge in der Anfangsphase dieses Projekts sowie für interessante Diskussionen und Unterstützung. Wir sind Prof. Dr. Manfred Heuschmann für fruchtbare Diskussionen zu möglichen Dimerisierungsmechanismen zu Dank verpflichtet. Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und das National Center of Competence in Nanoscale Sciences finanziell unterstützt. S.B. dankt der EU für die Förderung im Rahmen des Marie-Curie-RTN-Netzwerks „PRARIES“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804845> zu finden.

(Abbildung SI7), konnte die Orientierung der Moleküle bezüglich des Substratgitters bestimmt werden: Das aromatische Zentralstück ist entlang der [11̄2]-Richtung ausgerichtet. RTM-Daten für Proben mit sehr geringer Bedeckung an 1 ergaben, dass beide Anordnungen auf der Bildung derselben Molekülreihen beruhen, die parallel zur [01̄1]-Richtung verlaufen (gelb hervorgehoben in Abbildung 1c; siehe auch Abbildung SI3, SI4 und SI5). Die Bildung derartiger Reihen

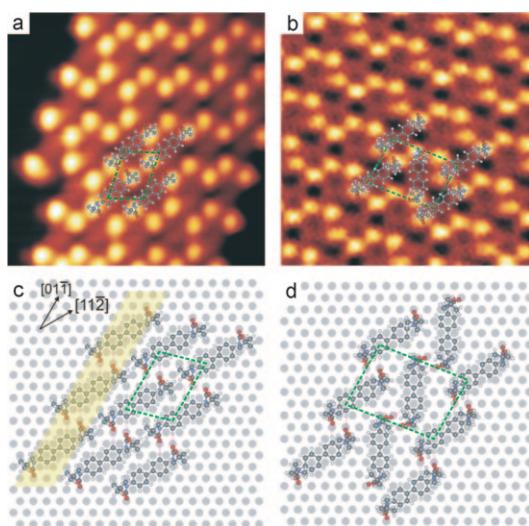


Abbildung 1. RTM-Aufnahmen von **1** auf Cu(111): a) Parallelanordnung ($7 \times 7 \text{ nm}^2$, 10 pA, 1.6 V, 77 K). b) Fischgrätenanordnung ($7 \times 7 \text{ nm}^2$, 20 pA, 1.6 V, RT). In die RTM-Aufnahmen wurde jeweils die Elementarzelle einschließlich Molekülen eingezeichnet. c,d) Schematische Darstellungen der beiden Anordnungen. Die gelb hinterlegte Molekülreihe, in der die Moleküle über Wasserstoffbrücken wechselwirken, kann als Grundmotiv für die beiden Strukturen angesehen werden.

stellt sicher, dass die Moleküle immer gleich bezüglich des Kupfersubstrats ausgerichtet sind. Innerhalb der Reihen wechselwirken die Moleküle über Wasserstoffbrücken miteinander, die sich zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom eines Moleküls und einem Phenyl-Wasserstoffatom eines benachbarten Moleküls bilden ($\text{O}\cdots\text{H}$ -Abstand ca. 2.3 Å).

Die beiden zweidimensionalen dicht gepackten Anordnungen lassen sich dadurch erzielen, dass bei ihrem Aufbau entweder die Orientierung der eindimensionalen „Basisreihe“ beibehalten wird oder jede zweite Reihe bezüglich der [01̄1]-Richtung des Kupfersubstrats gespiegelt wird. Die erste Anordnung (Abbildung 1a,c), die im folgenden Parallelanordnung genannt wird, weist eine rhombische Elementarzelle mit Seitenlängen von (12.75 ± 0.4) Å und (9.8 ± 0.3) Å und einem eingeschlossenen Winkel von $(75.5 \pm 1)^\circ$ auf. Die zweite Anordnung (Abbildung 1b,d), im folgenden Fischgrätenanordnung genannt, hat ebenfalls eine rhombische Elementarzelle mit Seitenlängen von (12.75 ± 0.4) Å und (17.85 ± 0.5) Å und $(82.5 \pm 1)^\circ$ als eingeschlossenem Winkel. Die Moleküldichte ist für die Fischgrätenanordnung (0.89 Moleküle pro nm^2) geringfügig höher als für die Parallelanordnung (0.83 Moleküle pro nm^2).

In ersten Experimenten galt es, Reaktionen zwischen den Molekülen in einer der beiden dicht gepackten Anordnungen herbeizuführen, wobei die Entschüttung durch eine Tempe-

raturerhöhung ausgelöst werden sollte. Wir rechneten damit, dass eine der reaktiven Zwischenstufen, die sich durch Abspaltung der Boc-Gruppe bilden, in der Lage sein könnte, die vorgeordneten molekularen Bausteine miteinander zu verknüpfen.

Zu diesem Zweck wurden die Proben erhitzt und direkt nach Abkühlung auf Raumtemperatur untersucht. Nach Erhitzen auf 196°C wurde eine neue periodische Anordnung gefunden. Im oberen Teil der RTM-Aufnahme in Abbildung 2a ist diese Doppelreihenstruktur zu sehen, der untere Teil zeigt die bereits bekannte Fischgrätenanordnung. Die Elementarzelle für die Doppelreihenstruktur ist rhombisch mit Seitenlängen von (25.6 ± 0.2) Å und (18.3 ± 0.2) Å und einem

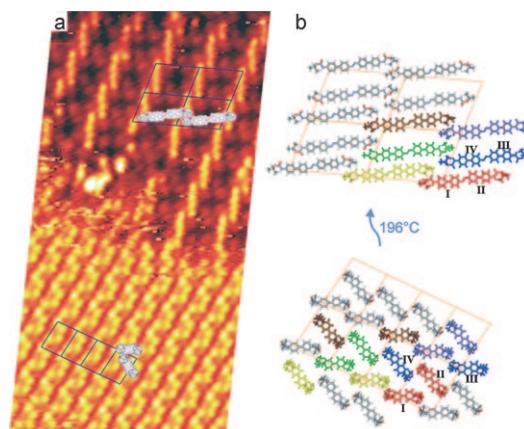


Abbildung 2. a) Driftkorrigierte RTM-Aufnahme für **1** auf Cu(111) nach Erhitzen auf 196°C ($24 \times 12 \text{ nm}^2$, 22 pA, 1.2 V). In der oberen Bildhälfte ist die Doppelreihenstruktur sichtbar, die nur nach dem Erhitzen der Probe beobachtet wurde. In der unteren Bildhälfte ist die Fischgrätenanordnung zu sehen. Einzelne Moleküle wurden eingezeichnet, um ihre Anordnung in der jeweiligen Struktur zu veranschaulichen. b) Schematische Darstellung zur Entstehung der Doppelreihenstruktur aus der Fischgrätenanordnung.

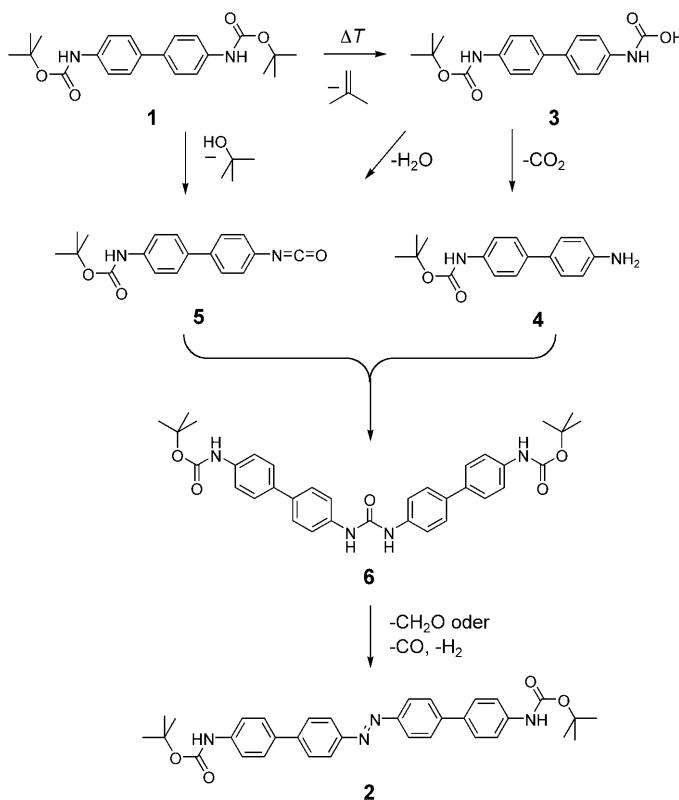
eingeschlossenen Winkel von $(73 \pm 1)^\circ$. Auffällig ist, dass die Zahl der hellen Punkte, die von den *tert*-Butylgruppen der Boc-Gruppen herrühren, deutlich reduziert ist. Die Anordnung besteht aus stäbchenförmigen Molekülen, die an jedem Ende eine Boc-Gruppe aufweisen, jedoch ungefähr doppelt so lang sind wie das Biphenylderivat **1**. Durch Erhitzen verliert somit jedes Monomer **1** eine Boc-Gruppe, und zwei derart modifizierte Monomere können sich zu einem Dimer verbinden (siehe auch Abbildung SI 6). Da Mechanismen der Form Desorption-Reaktion-Adsorption unter UHV-Bedingungen sehr unwahrscheinlich sind, müssen die Moleküle während der Dimerbildung auf der Oberfläche adsorbiert bleiben. Die Tatsache, dass die Zahl der Biphenyleinheiten pro Flächeneinheit vor und nach dem Erhitzen gleich bleibt, stützt diese Hypothese zusätzlich.

Das Zwischenstück, das die beiden Biphenyleinheiten verbindet, scheint relativ starr zu sein und ermöglicht die Ausrichtung der Biphenyleinheiten parallel zueinander und auch parallel zur [11̄2]-Richtung, wie es bereits für **1** beobachtet wurde. Die Wechselwirkung mit dem Kupfersubstrat ist somit entscheidend für die Ausrichtung sowohl der Mo-

nomere als auch der Dimere bezüglich der Substratrichtungen. Die bemerkenswerteste Beobachtung ist jedoch die selektive Abspaltung einer der beiden Boc-Gruppen pro Molekül **1** bei der Bildung der Doppelreihenstruktur. Während elektronische Effekte für die Abspaltung einer einzelnen Schutzgruppe verantwortlich sein mögen, muss es eine Auswahlregel geben, die von Molekül zu Molekül weitergegeben wird, damit eine derart perfekte Umwandlung der geordneten Monomerphase in die geordnete Dimerphase stattfinden kann. Ein möglicher Mechanismus könnte die induzierte Abspaltung einer Boc-Gruppe durch die räumliche Verschiebung benachbarter Moleküle während der Dimerbildung sein. Als Zwischenstück, das die beiden Biphenyleinheiten mit einem Abstand von 2.5 Å verbindet, kommt entweder die Azobindung R=N=N-R oder die Hydrazinstruktur R-NH-NH-R infrage. Aufgrund der beobachteten starren parallelen Anordnung der beiden Biphenyleinheiten erscheint uns die Azobindung als verbrückende Struktur wahrscheinlicher. Des Weiteren ist das RTM-Signal für das Zwischenstück vergleichbar mit jenen für Moleküle, die eine Azobindung enthalten.^[22,23]

Nimmt man eine kovalente Kupplung zweier benachbarter Moleküle zur Bildung eines Dimers an, so lässt sich die Dimerbildung wie auch die Anordnung der Dimere in der Doppelreihenstruktur anhand der Darstellung in Abbildung 2b erklären. Eines der beiden Moleküle verbleibt an nähernd in seiner Position (Moleküle **I** und **III** im unteren Teil von Abbildung 2b), wohingegen sich das andere Molekül (Moleküle **II** und **IV**) um ca. 60° dreht und auf das erste Molekül zu wandert, um mit diesem zu einem Dimer zu reagieren. Geht man zusätzlich davon aus, dass es zu einer Konformationsänderung der Dimere kommen kann, wie es bereits in einem ähnlichen Zusammenhang von Besenbacher und Mitarbeitern beschrieben wurde,^[24] so können sich zwei Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxyl-Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen des Biphenyl-Zentralstücks zweier benachbarter Dimere bilden, die die Struktur stabilisieren. Paare von Dimeren sind durch *tert*-Butylgruppen voneinander getrennt.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus, der neben der Produktbildung auch das beobachtete einfache Entschützen der Ausgangsverbindung **1** zu erklären vermag, ist in Schema 2 gezeigt. Beim Erhitzen verliert **1** ein Molekül Isopropan und wird zum Hydroxycarbamat **3**, das entweder durch Decarboxylierung zum Amin **4** oder durch Wasserabspaltung zum Isocyanat **5** zersetzt wird. Das Isocyanat **5** könnte auch direkt durch Eliminierung von *tert*-Butanol entstehen, was außerdem durch die Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an die Metalloberfläche begünstigt wird. Die Reaktion des freien Amins **4** mit dem Isocyanat **5** könnte schließlich zum Harnstoffderivat **6** führen. Um zur Azoverbindung **2** zu gelangen, muss aus dem Harnstoffderivat **6** entweder Formaldehyd oder Kohlenmonoxid und Wasserstoff verdrängt werden. Gelöste Harnstoffverbindungen sind üblicherweise stabil, und derartige Reaktionen wurden bisher nicht beschrieben. Jedoch könnte die Koordination von CO an die Metalloberfläche diesen Reaktionsschritt auf dem Substrat begünstigen. Eine Simulation der Reaktion mit geeigneten Modellverbindungen stützte



Schema 2. Mögliche Reaktionsschritte bei der thermischen Umsetzung des Monomers **1** zum Dimer **2** auf einer Metalloberfläche.

zusätzlich den vorgeschlagenen Reaktionsschritt. Die abnehmende elektronenziehende Wirkung der endständigen Substituenten von **1**, **3**, **4** und **5** sowie des zentralen Verbindungsstücks in **2** und **6** verglichen mit **1** stabilisieren die zweite Boc-Schutzgruppe. Dies liefert eine chemische Begründung für die selektive einfache Entschützung, die bei der Umsetzung von **1** zu **2** beobachtet wird.

Analog zu **1** trägt auch das Dimer **2** an jedem Ende eine Boc-Gruppe. Da sich auch in der Doppelreihenstruktur die Boc-Gruppen benachbarter Moleküle nebeneinander befinden, ist eine weitere Reaktion, die in der Bildung längerer Strukturen resultieren sollte, nach Erhitzen auf Temperaturen über 196°C wahrscheinlich. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, bilden sich nach Erhitzen auf ≥ 198°C tatsächlich komplexere Strukturen, die von einer mobilen Phase^[25] umgeben sind. Dies sind hauptsächlich längere Ketten und kreuzförmige Strukturen, die jeweils aus den gleichen länglichen Bausteinen bestehen. Diese Bausteine identifizieren wir mit den Biphenyleinheiten, die letztendlich zu größeren Strukturen verknüpft sind.^[26]

Von besonderem Interesse waren die Molekülstrukturen des Dimers **2** sowie der größeren kovalent verbundenen Strukturen, die nach dem Erhitzen auf ≥ 198°C entstehen. Eine Analyse dieser Reaktionsprodukte war jedoch aufgrund der geringen Ausbeuten und der Komplexität ihrer Struktur mit klassischen Methoden der Oberflächenanalyse nicht möglich. Eine Sublimation des Dimers **2** im UHV war wegen seiner niedrigen Zersetzungstemperatur nicht möglich, und

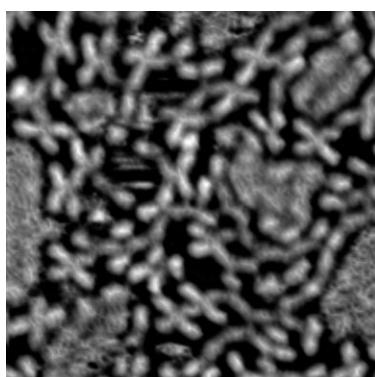
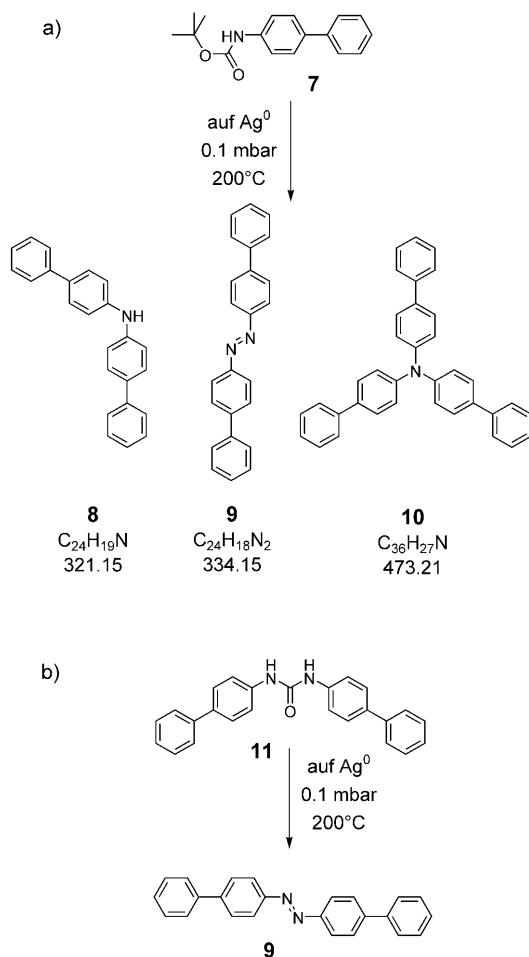


Abbildung 3. RTM-Aufnahme für **1** auf Cu(111) nach Erhitzen auf Temperaturen $\geq 198\text{ }^\circ\text{C}$ ($15 \times 15\text{ nm}^2$, 1.2 V, 20 pA). Ketten- und kreuzförmige Strukturen aus verknüpften Biphenyleinheiten wurden gebildet.

somit war ein Vergleich der synthetisierten Verbindung mit dem auf der Oberfläche entstandenen Dimer nicht möglich.

Um die chemischen Prozesse bei der Verknüpfung besser zu verstehen, wurden die Modellverbindungen **7** und **11** auf Silbernanopartikeln adsorbiert und 6 Stunden unter reduziertem Druck (0.1 mbar) auf 200°C erhitzt. Die Silbernanopartikel wurden verwendet, weil Kupfernano partikel – verursacht durch Oxidationsprozesse – mangelhafte Oberflächenreinheit aufweisen.^[27] Um sowohl die Zahl möglicher Reaktionsprodukte als auch deren Molekulargewicht zu begrenzen, wurde das doppelt funktionalisierte Biphenyl **1** durch das einfach funktionalisierte Derivat **7** ersetzt (Schema 3). Mithilfe von präparativer Dünnschichtchromatographie wurden drei Hauptprodukte aus dem CH₂Cl₂-Extrakt der Nanopartikel isoliert und mit MALDI-ToF-Massenspektrometrie analysiert. Offenbar werden unter diesen Reaktionsbedingungen neue N-N- und N-C-Bindungen geknüpft, denn die beobachteten Massen können den Verbindungen **8–10** zugeordnet werden. Vor allem die Isolierung des Azobiphenyls **9** stützt die Hypothese der Bildung einer Azoverbindung auf der Metallooberfläche. Bei der Bestätigung des in Schema 2 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus steht vor allem der beispiellose Reaktionsschritt vom Harnstoffderivat **6** zur Azoverbindung **2** im Mittelpunkt des Interesses. Eine Modellreaktion mit dem Harnstoffderivat **11** an Silbernanopartikeln führte unter den beschriebenen Bedingungen zur Bildung der Azoverbindung **9**, die durch Phasenumkehr-HPLC im DMF-Extrakt nachgewiesen wurde.

Zusammenfassend wurde ein neues Konzept zur Synthese von Oberflächenpolymeren aus vororganisierten Monomeren vorgestellt, das Aspekte aus supramolekularer Chemie und Schutzgruppenchemie vereint. Anhand des doppelt Boc-geschützten Diaminobiphenyls **1**, das auf einer Cu(111)-Oberfläche zwei unterschiedliche Anordnungen einnimmt, wird die Gültigkeit dieses Konzepts aufgezeigt. Erhitzen dieser Anordnungen auf 196°C führte zu einer weiteren geordneten Struktur aus Dimeren, die ihrerseits über endständige Boc-Gruppen verfügen. Erhitzen der Proben auf $\geq 198\text{ }^\circ\text{C}$ resultierte in kreuz- und kettenförmigen Strukturen, die von einer mobilen Phase umgeben sind. Um die zugrundeliegenden Reaktionsschritte und die Identität der Produkte aufzuklä-



Schema 3. Simulierung der Oberflächenreaktion: a) Die Produkte **8–10** wurden durch thermische Zersetzung von **7** auf Silbernanopartikeln bei reduziertem Druck erhalten. b) Thermische Zersetzung des Harnstoffderivats **11** zur Azoverbindung **9** auf Silbernanopartikeln bei reduziertem Druck.

ren, wurden Experimente mit Silbernanopartikeln ausgeführt. Dabei wurde die Bildung von neuen N-N- und N-C-Bindungen beobachtet. Diese Beobachtung stützt die vorgeschlagene kovalente Verknüpfung der Monomere, die unter Abspaltung einer Schutzgruppe im UHV abläuft. Die Resultate veranschaulichen die Verwendbarkeit geeigneter Schutzgruppen einerseits zur Herstellung geordneter Monomerstrukturen auf Oberflächen, andererseits zur anschließenden kovalenten Verknüpfung der Monomere durch einen externen Auslöser. Das vorgestellte Konzept bietet vielfältige Möglichkeiten für zukünftige Experimente, da sowohl das Zentralstück als auch die Schutzgruppe einfach variiert werden können und somit gewünschte Eigenschaften der Oberflächenpolymere gezielt angestrebt werden können.

Eingegangen am 4. Oktober 2008,
veränderte Fassung am 10. Dezember 2008
Online veröffentlicht am 23. März 2009

Stichwörter: Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Schutzgruppen · Selbstorganisation

-
- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139.
- [3] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375.
- [4] N. Lin, A. Dmitriev, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4779.
- [5] S. Stepanow, M. Lingenfelder, A. Dmitriev, H. Spillmann, E. Delvigne, N. Lin, X. Deng, C. Cai, J. V. Barth, K. Kern, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 229.
- [6] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, 424, 1029.
- [7] M. De Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlettwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Güntherodt, T. A. Jung, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 881.
- [8] H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5596.
- [9] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777.
- [10] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, 409, 683.
- [11] A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquiere, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2003**, 19, 6474.
- [12] J. Barner, F. Mallwitz, L. Shu, A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1932.
- [13] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687.
- [14] a) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunkus, C. Wöll, M. Dahlbom, B. Hammer, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9227; b) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4406.
- [15] M. Matena, T. Riehm, M. Stöhr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2414.
- [16] M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536.
- [17] a) N. A. A. Zwanenveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6678; b) M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14054.
- [18] P. G. M. Wuts, T. W. Greene in *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, 4. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2007**.
- [19] P. J. Kocieński in *Protecting Groups*, 3. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [20] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, J. Ping, H. Tang, C. Joachim, *Surf. Sci.* **2002**, 499, 94.
- [21] T. A. Jung, R. R. Schlittler, G. K. Gimzewski, *Nature* **1997**, 386, 696.
- [22] J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. H. Rieder, K. Mengenster, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 603.
- [23] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 038301.
- [24] S. Weigelt, C. Busse, L. Petersen, E. Rauls, B. Hammer, K. V. Gothelf, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 112.
- [25] S. Berner, M. Brunner, L. Ramoino, H. Suzuki, H.-J. Güntherodt, T. A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 175.
- [26] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [27] **1** ordnet sich auf Ag(111) zu Fischgrätstrukturen an, die beim Erhitzen auf 200°C Polymere bilden. Diese Experimente sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.