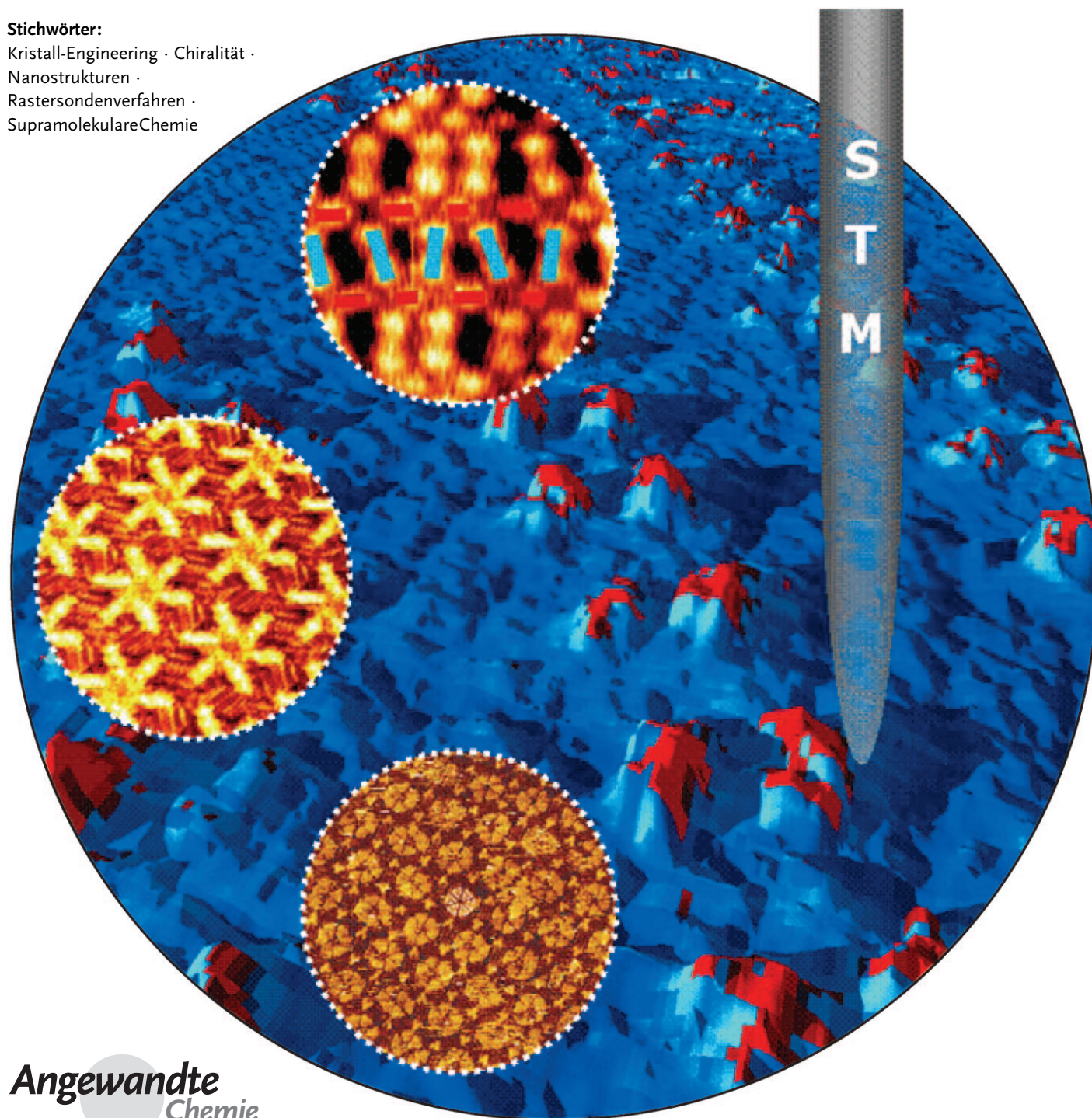


Molekulare und supramolekulare Netzwerke auf Oberflächen: vom zweidimensionalen Kristall-Engineering bis zur Reaktivität

Johannes A. A. W. Elemans, Shengbin Lei und Steven De Feyter*

Stichwörter:

Kristall-Engineering · Chiralität ·
Nanostrukturen ·
Rastersondenverfahren ·
Supramolekulare Chemie



Angewandte
Chemie

Seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops können Moleküle auf atomar flachen, leitenden Substraten im Echtraum sichtbar gemacht werden. Eine Folge war die rasante Entwicklung der supramolekularen Chemie auf Oberflächen. In diesem Aufsatz beschreiben wir aktuelle Entwicklungen beim Entwurf und der Funktionalität supramolekularer Oberflächenmuster und setzen dabei die Schwerpunkte auf chirale und hochporöse Netzwerke sowie auf die Reaktivität, eine der wichtigsten neuen Entwicklungen der supramolekularen Oberflächenchemie.

1. Einführung

1987 wurde der Nobelpreis für Chemie an Cram, Lehn und Pedersen für die Erforschung der „Chemie jenseits der chemischen Bindung“ verliehen. Die „supramolekulare Chemie“, wie das Gebiet genannt wurde, befasst sich mit Wechselwirkungen zwischen Molekülen und der Frage, wie man nichtkovalente Wechselwirkungen nutzen kann, um höher geordnete Aggregate herzustellen.^[1] Zu ihren wichtigsten Konzepten gehört die supramolekulare Selbstorganisation, die als „spontane Zusammenlagerung weniger oder vieler Komponenten“ beschrieben wird, die „zur Entstehung diskreter, oligomolekularer Supermoleküle oder ausgedehnter, polymolekularer Aggregate, z. B. molekularer Schichten, führt.“^[1] Besonders die frühen Forschungen in diesem Bereich konzentrierten sich dabei auf Systeme in Lösung und deckten so die grundlegenden Konzepte dieses faszinierenden Gebiets auf. Die (dynamische) Struktur von supramolekularen Aggregaten und von Supermolekülen wurde durch verschiedene strukturanalytische und spektroskopische Verfahren aufgeklärt; allerdings waren zunächst noch keine Bildgebungsverfahren im Echtraum verfügbar, um Einzelheiten der oft komplexen Strukturen in der flüssigen Phase auf der (sub)molekularen Ebene darzustellen.

1986 wurde Binnig und Rohrer der Nobelpreis für Physik für die Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM) verliehen, des ersten einer neuen Klasse von Instrumenten, die Rastersondenmikroskope genannt werden.^[2] Bei diesen Mikroskopen wird eine Oberfläche von einer scharfen Spitze mit hoher räumlicher Auflösung, die sogar atomaren Maßstab erreichen kann, rasterförmig abgefahren. Dabei können, abhängig von den speziellen Eigenschaften des verwendeten Mikroskopieverfahrens, Informationen über die Topographie und verschiedene andere Oberflächeneigenschaften erhalten werden. Diese neuen Mikroskope gaben der supramolekularen Chemie und der Erforschung der Selbstorganisation an Oberflächen enormen Auftrieb. Dabei erwies sich das STM als besonders gut geeignet, um die lokale Organisation von Molekülen, die Oberflächen-Moleküldynamik während der Selbstorganisation sowie die resultierenden elektronischen Eigenschaften der Oberflächenmoleküle zu untersuchen.

Mit dem STM kann unter wesentlich vielfältigeren Bedingungen gearbeitet werden, als ursprünglich erwartet, z. B. unter Ultrahochvakuum (UHV), an der Flüssig/fest-Grenzfläche oder unter Umgebungsbedingungen. Eine metallische Spitze wird dabei zunächst sehr nahe an ein atomar flaches,

leitendes Substrat gebracht; anschließend wird durch Anlegen einer Spannung zwischen den beiden leitenden Medien ein Tunnelstrom durch die gemäß klassischer Betrachtung undurchlässige Barriere zwischen den beiden Elektroden erzeugt. Zur Bildgebung werden Spitze und Substrat relativ zueinander rasterförmig abgefahren, und der Tunnelstrom oder der Abstand zwischen Spitze und Probe wird in Abhängigkeit von der lateralen Position aufgezeichnet. Der Kontrast von STM-Bildern gibt sowohl die Topographie als auch elektronische Effekte wieder.

Die Leistungsfähigkeit der STM bei der Untersuchung der Selbstorganisation von Molekülen auf atomar flachen, leitenden Oberflächen zeigt sich an einer stetigen Zunahme der Veröffentlichungen über die Kombination von Selbstorganisation und STM von einigen wenigen im Jahr 1991 auf etwa 200 im Jahr 2007 (gemäß ISI Web of Knowledge).

Im letzten Jahrzehnt hat die Zahl der Arbeiten zur Bottom-up-Konstruktion von Nanomaterialien durch autonome Selbstorganisation von Molekülen auf gut definierten, atomar flachen Oberflächen immer mehr zugenommen. Das Ziel ist dabei letztlich die Erzeugung funktioneller Nanosysteme.^[3] In unserem Aufsatz behandeln wir aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Molekülen auf Oberflächen, die (wie durch STM gezeigt) zwar nicht ausschließlich, aber doch meistens zu zweidimensional-kristallinen Monoschichten führt. Dabei werden wir strukturelle Gesichtspunkte der Selbstorganisation (zweidimensio-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	7435
2. Zweidimensionales Kristall-Engineering an Oberflächen: Traum oder Wirklichkeit?	7436
3. Chiralität auf Oberflächen: Pasteur wäre entzückt gewesen	7441
4. Nanoporöse supramolekulare Netzwerke	7447
5. Chemische Reaktivität auf Oberflächen: auf neuen Wegen	7460
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	7466

[*] Dr. J. A. A. W. Elemans, Dr. S. Lei, Prof. S. De Feyter
Department of Chemistry, Division of Molecular and Nano Materials, und
INPAC – Institute for Nanoscale Physics and Chemistry,
Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200, 3001 Leuven (Belgien)
Fax: (+32) 16-327-990
E-Mail: steven.defeyter@chem.kuleuven.be

nales Kristall-Engineering) unter besonderer Berücksichtigung der Themen Oberflächenchiralität, nanoporöse und Mehrkomponenten-Oberflächen sowie Oberflächenreaktivität behandeln, von denen wir glauben, dass sie zentrale Forschungsthemen auf diesem Gebiet sind und bleiben werden. Wir behandeln ausschließlich die Selbstorganisation molekularer Systeme mit „großem Fußabdruck“, nicht aber beispielsweise selbstorganisierte Monoschichten von Alkylthiolen auf Gold.

2. Zweidimensionales Kristall-Engineering an Oberflächen: Traum oder Wirklichkeit?

2.1. Supramolekulare Chemie an Oberflächen

Wie im dreidimensionalen Fall nutzt das Kristall-Engineering in zwei Dimensionen das bekannte Repertoire der nichtkovalenten Wechselwirkungen der supramolekularen Chemie, z. B. Homo- und Heteroaggregation von Molekülen über Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Metall-Ligand-Koordination und Kombinationen davon. In den letzten Jahren hat sich für zweidimensionale, auf eine Oberfläche beschränkte Molekülaggregate mehr und mehr der Begriff „zweidimensionales Kristall-Engineering“ durchgesetzt.^[4] Von den genannten supramolekularen Wechselwirkungen sind Wasserstoffbrücken und die Metall-Ligand-Koordination die häufigsten Motive bei der Selbstorganisation von Molekülen auf Oberflächen, da sie vergleichsweise stark und hoch gerichtet sind. Wie in den folgenden Unterabschnitten gezeigt, dürfen auch Entropieeffekte nicht außer Acht gelassen werden. Außerdem wäre es zu einfach, die supramolekulare Selbstorganisation nur anhand der Änderung der freien Enthalpie zu beschreiben.

Sowohl an der Flüssig/fest-Grenzfläche als auch unter UHV-Bedingungen können kinetische Effekte die thermodynamisch kontrollierte Selbstorganisation unmöglich machen.

2.1.1. Wasserstoffbrücken

Typische Beispiele für zweidimensionale Wasserstoffbrücken-Netzwerke beruhen auf einer Reihe von Benzolcarbonsäuren als „zweidimensionalen Tektonen“. Die Carbonsäuregruppen von Phthalsäure, Isophthalsäure (ISA), Terephthalsäure (TA) und Trimesinsäure (TMA) wirken als stark dirigierende Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren (Abbildung 1 a). An der Flüssig/fest-Grenzfläche bildet

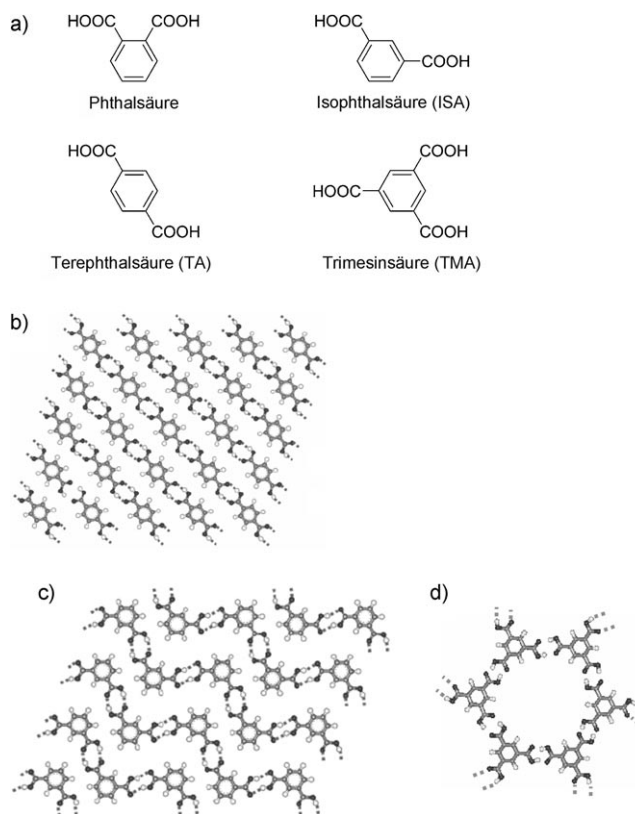


Abbildung 1. a) Molekülstruktur verschiedener Benzolcarbonsäuren; beobachtete Anordnung von b) TA, c) ISA und d) TMA in einem zweidimensionalen Kristall an einer Oberfläche. Wiedergabe aus Lit. [5] mit Genehmigung der American Chemical Society.



Hans Elemans promovierte 2001 bei Prof. Roeland J. M. Nolte an der Radboud Universität Nijmegen (Niederlande) in physikalischer organischer Chemie. Seit 2003 befindet er sich an einer Schnittstelle zwischen festkörperphysikalischen und organisch-chemischen Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der Reaktivität an Oberflächen. Für seine Arbeiten erhielt er 2004 und 2008 die Veni- und Vidi-Forschungsförderung. 2008 arbeitete er in der Forschungsgruppe von Prof. Steven De Feyter an der K. U. Leuven (Belgien).



Shengbin Lei promovierte 2002 bei Prof. Chen Wang am Institute of Chemistry, CAS, (China) in physikalischer Chemie. Anschließend arbeitete er zunächst als Assistent und dann als Associate Professor auf dem Gebiet der Oberflächenorganisation und der Rastertunnelmikroskopie am gleichen Institut. Seit 2006 forscht er bei Prof. Steven De Feyter an der K. U. Leuven auf dem Gebiet der zweidimensionalen, nanoporösen Netzwerke und der Wirt-Gast-Chemie.



Steven De Feyter ist Professor an der K. U. Leuven in Belgien. Während seiner Doktorarbeit an der K. U. Leuven baute er die Rastertunnelmikroskopie auf und wechselte dann als Postdoktorand zu Prof. Ahmed Zewail (California Institute of Technology, Pasadena). Seine gegenwärtigen Forschungsinteressen umfassen die supramolekulare Chemie sowie die Untersuchung der Selbstorganisation an Oberflächen, vorzugsweise an Flüssig/fest-Grenzflächen, mit Rastersondenverfahren.

Phthalsäure keine Monoschichten, da das Molekül durch die gegenseitige sterische Behinderung seiner beiden benachbarten Carbonsäuregruppen nicht planar ist. Außerdem ist es diesem Molekül grundsätzlich unmöglich, über Wasserstoffbrücken ausgedehnte Felder zu bilden. Dagegen bilden ISA und TA dicht gepackte Monoschichten, die in erster Linie durch Wasserstoffbrücken organisiert sind.^[5] Dem Muster ihrer Substituenten entsprechend organisiert sich TA zu linearen Anordnungen, ISA dagegen zickzackförmig (Abbildungen 1 b,c). TMA, die eine zusätzliche Carbonsäuregruppe trägt, bildet (neben anderen Polymorphen) ein bienenwabenartiges Netzwerk miteinander verbundener hexamerer Felder (Abbildung 1 d).^[6] Die gut definierten und robusten Poren dieser Felder können kleine Gastmoleküle aufnehmen, die repetitiv und räumlich geordnet in das Netzwerk eingeschlossen werden können.^[7] TMA-Netzwerke wurden als Wirtssysteme für eine Vielfalt von Gästen verwendet, z. B. für Fullerene^[8] und Coronene (siehe Abschnitt 4).^[9] Außerdem bilden die genannten zweidimensionalen TMA-Tektone die Basis einer Vielzahl von (Mehrkomponenten-)Oberflächenarchitekturen.^[10]

Oft entstehen zweidimensionale, kristalline Phasen; dass dies aber nicht immer zutrifft, zeigt sich bei der Selbstorganisation von *p*-Terphenyl-3,5,3',5'-tetracarbonsäure (TPTC; Abbildung 2 a) an der Grenzfläche zwischen Graphit und 1-Nonansäure.^[11] Die Carbonsäuregruppen können über Wasserstoffbrücken zwei Aggregationsweisen stabilisieren, nämlich die in Abbildung 2 b gezeigten „Parallel“- und „Pfeilspitzen“-Konfigurationen. Das durch STM beobachtete Netzwerk an der Flüssig/fest-Grenzfläche besteht aus einem

sehr regelmäßigen hexagonalen Muster von Poren, deren Wände von TPTC-Molekülen gebildet werden (Abbildung 2 c). Dabei sind die Zahl und Anordnung der TPTC-Moleküle um die Poren zufällig und beschreiben jeweils eine der fünf möglichen Parkettierungen, die in Abbildung 2 d gezeigt sind. Im Ganzen zeigt das Netzwerk Orientierungssymmetrie (die Poren befinden sich in festen Abständen), aber keine Translationsordnung. Rechnungen zufolge bleiben die einzelnen Parkettierungen nach der Bildung des Netzwerks in zahlreichen lokalen Minima einer komplexen Potentialfläche gefangen, ähnlich wie es bei dreidimensionalen Gläsern beobachtet wird, sodass ein entropisch stabilisierter Zufallsaufbau des Rhombusmusters resultiert. Die einzigen experimentell beobachteten Umordnungen treten sporadisch um dreieckige topologische Defekte auf, die sich durch das Netzwerk fortpflanzen und die Bewegung von jeweils einem TPTC-Molekül umfassen.

2.1.2. Metall-Ligand-Koordination

Metall-Ligand-Koordinationswechselwirkungen und Wasserstoffbrücken sind zwar unterschiedlicher Natur, teilen aber die Eigenschaften der Spezifität und der Direktionalität. Die vielfältigen Möglichkeiten zur Koordination von Übergangsmetallen durch organische Liganden in Bezug auf Stöchiometrie sowie Bindungswinkel, -stärke und -reversibilität haben die Konstruktion einer Reihe gut definierter zweidimensionaler Oberflächenaggregate angeregt, deren Struktur, zumindest für einige gut bekannte Bindungsmuster, oft anhand bestimmter Designregeln vorhergesagt werden kann. Wegen der Gegenwart einer Oberfläche gibt es allerdings deutliche Unterschiede in den Metall-Ligand-Wechselwirkungen zwischen zwei und drei Dimensionen, beispielsweise in Form von unterschiedlichen Stöchiometrien und Bindungswinkeln.

Einige zweidimensionale Metall-Ligand-Koordinationsaggregate, z. B. Koordinationspolymere^[12] oder supramolekulare Netze,^[13] sind unter Umgebungsbedingungen abgebildet worden. Die Mehrzahl wurde allerdings unter UHV-Bedingungen hergestellt, unter denen chemisch labile Komplexe besser bestehen können. So entwickelten Kern et al. vielfältige Metall-Ligand-Netzwerke, indem sie einfach die Komponenten mit gut definierter Stöchiometrie auf die Oberfläche aufdampften. In einigen Fällen wurden Metallatome nicht aufgedampft, sondern aus der darunter liegenden Oberfläche „extrahiert“ und zwischen die Liganden aufgenommen.

Unlängst wurden Metall-Ligand-Netzwerke im Rahmen einer eleganten Arbeit über zentrale Aspekte der Selbstorganisation (Selbsterkennung, Selbstselektion, Selbstreparatur und dynamische Reorganisation) mit STM untersucht.^[14] Dabei wurde eine Bibliothek aus linearen, polyaromatischen Dicarbonsäuren, Bipyridinen und Fe-Atomen als Bausteinen verwendet. Bei dieser Kombination koordinieren Carbonyl- und Pyridinliganden in der spezifischen, in Abbildung 3 a gezeigten Weise an dimere Fe-Zentren. Bei gemeinsamer Abscheidung der Komponenten der Bibliothek und der Fe-Atome auf einer Cu(100)-Oberfläche in einem UHV-STM wurden sehr regelmäßige, poröse Netzwerke erhalten, bei

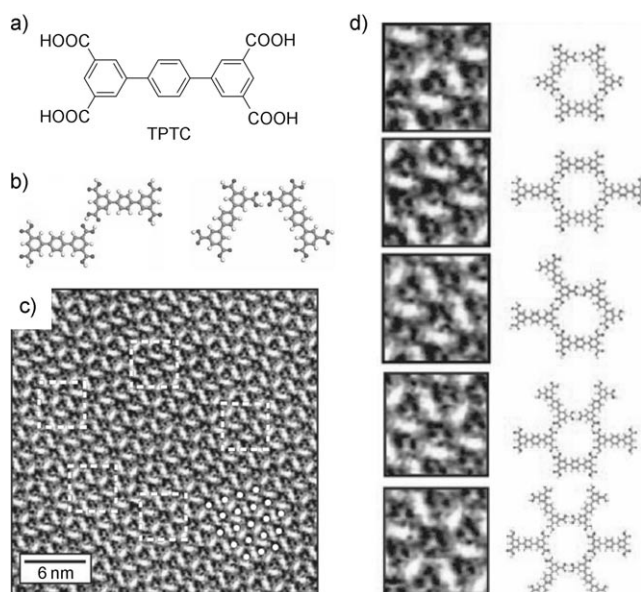


Abbildung 2. a) Molekülstruktur von TPTC; b) zwei mögliche Anordnungsmotive von TPTC an der Flüssig/fest-Grenzfläche: parallel (links) und in Form einer Pfeilspitze (rechts); c) STM-Bild des TPTC-Netzwerks an der Graphit/1-Nonansäure-Grenzfläche; die gestrichelten Quadrate zeigen die fünf möglichen Parkettierungen um eine Pore, die Punkte zeigen das hexagonale Gitter der Poren; d) vergrößerte Darstellung der fünf möglichen Parkettierungen (links) und der entsprechenden Molekülmodelle (rechts). Wiedergabe aus Lit. [11] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science.

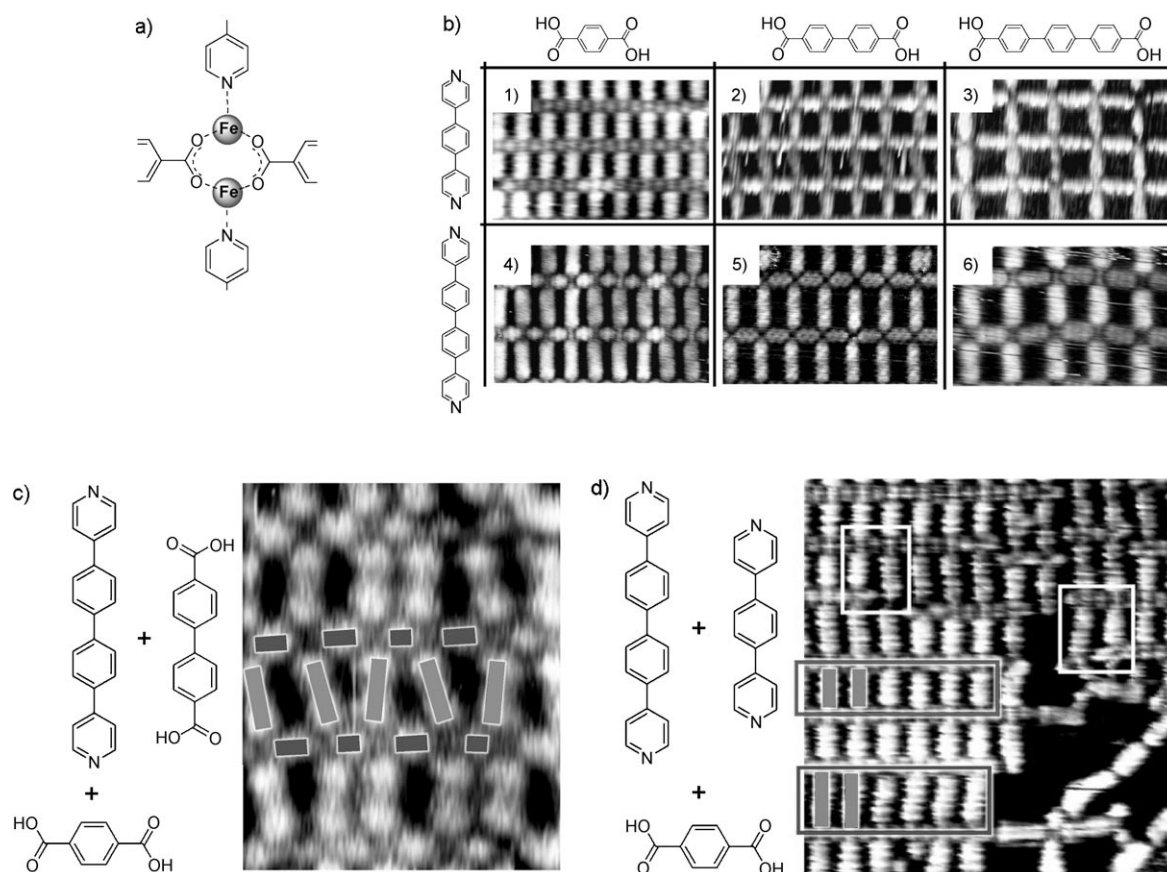


Abbildung 3. a) Koordinationsmotiv in Netzwerken aus Fe-Zentren und Pyridin- und Carbonsäureliganden; b) UHV-STM-Bilder (jeweils $9.4 \times 6.0 \text{ nm}^2$) von Netzwerken aus Fe-Zentren mit sechs möglichen Kombinationen von Bipyridin- und Dicarbonsäureliganden (1–6); c) UHV-STM-Bild ($6.0 \times 9.6 \text{ nm}^2$) eines verzerrten Netzwerks aus Fe-Zentren und einem ternären Gemisch aus einem Bipyridin- und zwei unterschiedlichen Dicarbonsäureliganden; d) STM-Bild ($14 \times 14 \text{ nm}^2$) eines Netzwerks aus Fe-Zentren und einem ternären Gemisch aus einem Dicarbonsäure- und zwei unterschiedlichen Bipyridinliganden unter UHV-Bedingungen; weiße Kästen: Defekte; dunkle Kästen: hoch geordnete Subdomänen. Wiedergabe aus Lit. [14] mit Genehmigung der National Academy of Sciences (USA).

denen die „horizontalen Reihen“ aus Dicarboxylatliganden und die „vertikalen Säulen“ aus Bipyridinliganden bestehen (Abbildung 3b). Bei Abscheidung einer ternären Kombination aus einem Bipyridin und zwei Carbonsäuren wurde dagegen ein verzerrtes Netzwerk erhalten, was darauf schließen lässt, dass der Prozess der Strukturbildung noch kaum fortgeschritten war; allerdings ließ sich hier auch durch Tempern der Oberfläche keine Verbesserung erreichen (Abbildung 3c). Die schwach bindenden Bipyridinsäulen adaptieren sich durch Anpassung ihrer Winkel an die zufällige Reihenfolge der stark wechselwirkenden Anordnungen von Fe-Zentren und Dicarboxylaten. Diese Fehlertoleranz und das Unvermögen des Systems, durch Phasentrennung der Netzwerke das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen, werden durch die hohe Stabilität der Fe-Carboxylat-Koordinationsbindungen und die im Vergleich dazu eher labilen axialen Fe-Pyridin-Wechselwirkungen bedingt, die die Anordnung der Komponenten innerhalb der metastabilen Struktur bestimmen. Im Unterschied dazu wurde für ein Gemisch aus zwei Bipyridinliganden und einer Dicarbonsäure ein wesentliches Maß an Selbstreparatur beobachtet (Abbildung 3d). In diesem Fall bilden sich durch lokale

Phasentrennung getrennte Unterdomänen mit Bipyridinliganden gleicher Länge; dies setzt eine Selbstselektion und Selbsterkennung voraus. Für solche Vorgänge ist die Möglichkeit der Selbstreparatur, die in diesem Gemisch auf einer reversiblen Koordination der Bipyridinliganden beruht, von größter Bedeutung.

2.1.3. Andere Wechselwirkungen

Schlechter vorhersagbare supramolekulare (z.B. Dipol-Dipol- und Van-der-Waals-)Wechselwirkungen sind meist schwächer als Wasserstoffbrücken und Metall-Ligand-Wechselwirkungen, können aber dennoch bei Selbstorganisationsvorgängen auf Oberflächen eine entscheidende Rolle spielen – besonders, wenn sie zusammenwirken. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen oberflächenadsorbierten Molekülen können gut geordnete Muster ergeben, bei denen die nächstgelegenen Atome benachbarter Moleküle klar voneinander getrennt sind. Ein typisches Beispiel für dieses Verhalten ist die Bildung von Bienenwabenmustern polarer Subphthalocyanine auf einer Ag(111)-Oberfläche, bei denen die physisorbierten Moleküle etwa drei Gitterabstände des

Substrats voneinander entfernt sind (Abbildung 4).^[15] Die spezifische Entstehung solcher Muster wird von einer feinen Balance zwischen Molekül-Substrat- und Molekül-Molekül-Wechselwirkungen in Kombination mit der lokalen Polarisierbarkeit des darunter liegenden Substrats bestimmt. Solche Muster können sogar noch komplexer werden, wenn polarisierbare Moleküle wie Buckyballs als zweite Komponente eingeschlossen werden.^[16]

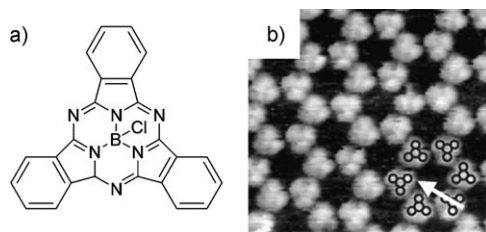


Abbildung 4. a) Molekülstruktur des Subphthalocyanins; b) UHV-STM-Bild ($14 \times 14 \text{ nm}^2$) des Bienenwabemusters der Moleküle auf Ag(111); der Pfeil zeigt einen der Phenylringe. Wiedergabe aus Lit. [15] mit Genehmigung der American Physical Society.

An Flüssig/fest-Grenzflächen werden selbstorganisierte Monoschichten organischer Moleküle oft von verzahnten Alkylketten stabilisiert. Diese Stabilisierung resultiert nicht nur aus der Wechselwirkung zwischen den Ketten eines Gitters, sondern auch aus Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der dazu parallel verlaufenden Oberfläche. Vor allem Graphitoberflächen zeigen eine starke Affinität zu Alkylketten, wobei die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen im Allgemeinen durch Variation der Kettenlänge gesteuert werden können.

2.2. Rolle des Substrats und des Mediums

Viele der supramolekularen Wechselwirkungen, die in drei Dimensionen existieren, können auch auf selbstorganisierte Strukturen in zwei Dimensionen übertragen werden. Allerdings wird die zweidimensionale Selbstorganisation durch zwei zusätzliche Faktoren erschwert, die besondere Beachtung erfordern: Die Rolle des Substrats und die Rolle des Mediums, aus dem die Moleküle auf das Substrat adsorbiert werden.

Wenn Moleküle zu wohldefinierten, zweidimensionalen Mustern organisiert werden sollen, überrascht es nicht, dass der Beschaffenheit des darunter liegenden Substrats zentrale Bedeutung zukommt. Das Substrat kann den Selbstorganisationsprozess durch Organisation der Moleküle in epitaktische Schichten lenken, selbst wenn die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Substrat nur schwach ist. In ausführlichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Tendenz der Moleküle in einer zweidimensionalen Monoschicht, sich an der lokalen Ordnung einer dicht gepackten Oberfläche auszurichten, zu wesentlichen Änderungen der intermolekularen

Wechselwirkungen gegenüber jenen im dreidimensionalen Kristall führen kann. Beim Vergleich der Selbstorganisation von *N,N*-Diphenyloxalsäureamid im dreidimensionalen Kristall und in einer Monoschicht der Verbindung auf einer Ag(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen haben Klappenberger et al. auch dieses Verhalten angesprochen.^[17] Im Kristall werden die Moleküle durch eine Vielzahl von intermolekularen Wasserstoffbrücken stabilisiert, wogegen die Beschränkung auf eine Oberfläche zu einem völlig anderen Motiv der intermolekularen Bindungen führt: Es entstehen lineare, ein Molekül dicke Ketten aus supramolekularen Polymeren, bei denen nur eine intermolekulare Wasserstoffbrücke erhalten bleibt (Abbildung 5). Die Phenylringe

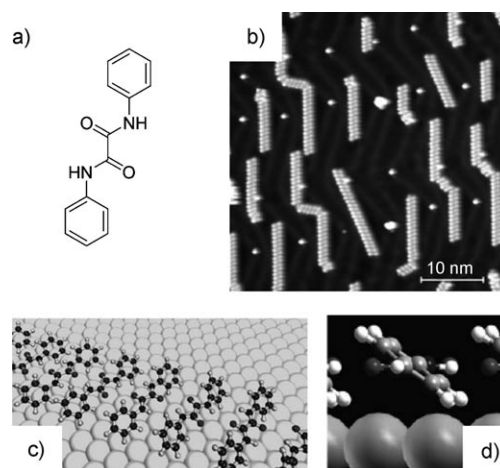


Abbildung 5. a) Molekülstruktur von *N,N*-Diphenyloxamid; b) STM-Bild eindimensionaler Ketten dieser Verbindung auf einer Ag(111)-Oberfläche unter UHV; c) vorgeschlagene Anordnung der Moleküle in den Ketten; d) Seitenansicht; die Verkipfung der Phenylringe ermöglicht die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken. Wiedergabe aus Lit. [17].

werden dabei aus einer günstigen, flach aufliegenden räumlichen Anordnung hinausgedreht, um den Molekülen eine ausreichende Annäherung für die Bildung dieser Wasserstoffbrücke zu ermöglichen.

Die Gegenwart einer Oberfläche ist also ein zusätzlicher, komplizierender Faktor; sie kann aber auch von Vorteil sein, wenn man die Unterschiede zwischen verschiedenen Substraten zur Feinabstimmung der zweidimensionalen Selbstorganisation über Templateffekte nutzt. Idealerweise sollte ein Substrat über weite Bereiche flach und defektfrei sein. Es gibt eine Vielzahl von Metalloberflächen, die unter UHV-Bedingungen atomar flach sind; viele von ihnen sind aber instabil, wenn sie Umgebungsbedingungen oder einer Flüssigkeit ausgesetzt sind, weshalb hier ein inerte Material benötigt wird. Ein entsprechendes Beispiel ist hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG), der bei vielen STM-Untersuchungen physisorbierter Monoschichten organischer Moleküle als Substrat gewählt wurde. Andere oft eingesetzte Substrate, die mit Umgebungsbedingungen kompatibel sind, sind Au(111), MoS_2 und MoSe_2 .^[18] Bei den meisten organi-

schen Monoschichten besteht eine epitaktische Beziehung mit dem darunter liegenden Substrat, es gibt aber auch einige Beispiele, wo dies kaum oder gar nicht der Fall ist. Aktuelle Beispiele umfassen die Selbstorganisation von Farbstoffmolekülen auf isolierenden Oberflächen, bei der das Substrat als Isolator für elektronisch wechselwirkende Moleküle fungiert – ein interessanter Fall für die Entwicklung von Bausteinen der molekularen Elektronik.^[19] Ramoino et al. konnten erstmals ausgedehnte, geordnete Monoschichten von Kupferoctaethylporphyrinen auf NaCl-Inseln mit einer Dicke von einer bis drei Monoschichten auf Metalloberflächen unter UHV-Bedingungen abbilden.^[20] Die Adsorption der Moleküle findet auf hierarchische Weise statt: Bei zunehmender Bedeckung durch die Monoschicht bilden sich zunächst geordnete und immer noch epitaktische Porphyrinfelder auf dem Metallsubstrat, gefolgt von der Aggregation auf der ersten und anschließend auf der zweiten Monoschicht NaCl. Dieser schrittweise Aggregationsvorgang wurde durch die schnelle Abnahme der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Substrat bei zunehmender Zahl der Isolatorschichten erklärt. Aktuelleren Untersuchungen zufolge findet ein vollständiger Epitaxieverlust statt, wenn sich Porphyrinmoleküle auf einem Isolator-kristall organisieren und mithilfe hochauflösender kontaktfreier Rasterkraftmikroskopie (nc-AFM) abgebildet werden.^[21] Dabei zeigte sich, dass sich *meso*-(4-Cyanphenyl)-funktionalisierte Zinkporphyrine, die auf KBr(001) aufgedampft wurden, auf der Kante stehend in Monoschichten paralleler molekularer Drähte entlang der [110]-Richtung des Substrats organisieren (Abbildung 6). Obwohl in diesen Drähten die Cyangruppen nach unten gerichtet sind, um elektrostatische Wechselwirkungen mit der KBr-Oberfläche einzugehen, stimmt der Abstand zwischen den Molekülen nicht mit dem Wiederho-

lungsabstand des darunter liegenden Ionengitters überein (Abbildung 6b).

Moleküle können aus verschiedenen Medien an das Substrat adsorbieren, die alle die resultierende Molekülorganisation beeinflussen können. Außerdem ist das Medium ein wichtiger Teil der Abscheidungsbedingungen und der damit verbundenen thermodynamischen und kinetischen Parameter des Selbstorganisationsvorgangs. Viele STM-Untersuchungen werden unter inertem UHV-Bedingungen durchgeführt, meist unter Molekülverdampfung; alternativ wird eine Lösung der Moleküle durch eine Düse auf das Substrat gesprüht. Das Arbeiten im UHV bietet den wichtigen Vorteil, dass sich die Oberflächenbedeckung gut steuern lässt: Während an anderen Grenzflächen typischerweise Monoschichten gebildet werden, die die verfügbare Oberfläche oft vollständig bedecken, können im UHV auch Submonoschichtstrukturen oder isolierte Molekülcluster untersucht werden. Im Allgemeinen sind diese Strukturen dank einer niedrigen Grenzflächendynamik, die durch Absenken der Temperatur (manchmal bis auf 4 K) auch völlig eingefroren werden kann, kinetisch stabil. Andererseits kann durch Erhöhen der Temperatur auch die Dynamik verstärkt werden. Wenn die Temperatur über einen längeren Zeitraum bei einem erhöhten Wert gehalten wird (Tempern), können adsorbierte Moleküle angeregt werden, eine thermodynamisch günstige Situation zu erreichen. Der größte Vorteil der UHV/Feststoff-Grenzfläche ist aber wohl, dass sie in sehr reiner Form hergestellt werden kann, sodass auch ausgesprochen luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen untersucht werden können.

Die Grenzflächen-Anordnung von Verbindungen, die sich bei der Temperatur der Adsorption im flüssigen oder flüssigkristallinen Zustand befinden, kann manchmal untersucht werden, indem einfach ein Tröpfchen des Materials auf die Oberfläche aufgebracht wird; die meisten Verbindungen sind jedoch nicht flüssig oder flüssigkristallin. Ein einfacher und verbreiteter Ansatz zur zweidimensionalen Aggregation entsprechender Moleküle ist das Lösen in einer geeigneten Flüssigkeit, die anschließend mit dem Substrat in Kontakt gebracht wird, manchmal gefolgt vom Abdampfen des Lösungsmittels vor der STM-Bildgebung.^[22] An der Flüssig/fest-Grenzfläche ist aber außer den Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen auch das Lösungsmittel selbst ein nicht zu vernachlässigender Faktor. Daher überrascht es ein wenig, dass trotz zahlreicher STM-Untersuchungen an dieser Grenzfläche erst wenige Einblicke in die Rolle des Lösungsmittels bei zweidimensionalen Selbstorganisationsvorgängen erhalten wurden. Die treibende Kraft des Physisorptionsvorgangs von Molekülen aus der Flüssigkeit an die Oberfläche ist im Allgemeinen das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts. In den frühen Stadien der Monoschichtbildung spielt die Dynamik eine entscheidende Rolle: An der Grenzfläche adsorbieren und desorbieren ständig Moleküle, wobei sich die Gesamtenergie des Systems unter idealen Bedingungen stetig verringert und schließlich minimal wird. Dies kann ein Vorteil, aber auch ein Nachteil sein. Ein großer Vorteil liegt in der Möglichkeit der Selbstreparatur, die zu Molekülfeldern führen kann, die über große Abschnitte der Monoschicht perfekt organisiert sind. Ande-

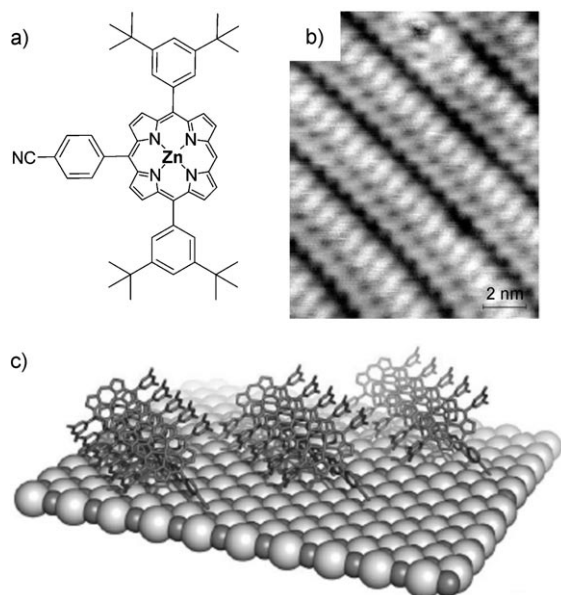


Abbildung 6. a) Molekülstruktur von Cyanphenyl-funktionalisiertem Zinkporphyrin; b) nc-AFM-Bild einer Monoschicht paralleler Porphyrindrähte auf einer KBr(001)-Oberfläche; c) vorgeschlagene Anordnung der Porphyrinmoleküle auf der Oberfläche. Wiedergabe aus Lit. [21].

rerseits kann es aber lange Zeit dauern, bis ein solcher Zustand minimaler Energie erreicht ist. Selbstreparatur und hohe Stabilität liegen oft an entgegengesetzten Enden der Skala intermolekularer Bindungsstärke, sodass bei zweidimensional selbstorganisierten Systemen an der Flüssig/fest-Grenzfläche eine endgültige Gleichgewichtssituation immer noch in dem Sinn dynamisch sein kann, dass sich Moleküle an der Oberfläche mit Molekülen in Lösung austauschen. Dieses Verhalten kann unerwünscht sein, wenn die Monoschicht eine bestimmte Funktion ausüben soll, beispielsweise als Matrix für Gastmoleküle oder als Heterogenkatalysator.

Die Lösungsmittel für STM-Studien an der Flüssig/fest-Grenzfläche werden meist nach praktischen Überlegungen ausgewählt. Sie sollten die untersuchten Moleküle lösen, dabei aber nicht mit ihnen um die Adsorption an der Oberfläche konkurrieren, sie sollten chemisch inert sein und einen niedrigen Dampfdruck haben. Der niedrige Dampfdruck sollte eine stabile Umgebung für die zweidimensionale Selbstorganisation sicher stellen, die keinen veränderlichen Bedingungen ausgesetzt sein darf, wie sie durch Verdunstung bewirkt werden. Oft werden hochsiedende organische Lösungsmittel mit einer niedrigen Polarität verwendet, die den Tunnelstrom nicht stören. Dies bedeutet aber nicht, dass in stark polaren Flüssigkeiten, beispielsweise in wässrigen Lösungen, keine STM-Messungen möglich sind. Ein spezieller Mikroskoptyp – das elektrochemische STM (EC-STM) –, bei dem zwei zusätzliche Elektroden eingesetzt werden, um unabhängige Kontrolle über die elektrochemischen Potentiale von Spitze und Probe zu erhalten, ermöglicht die Bildgebung von Oberflächen unter wässrigen Bedingungen und Potentialkontrolle.

Die bisher diskutierten Molekülsysteme organisieren sich alle selbst an der UHV/fest- oder der Flüssig/fest-Grenzfläche. Werden die Moleküle allerdings so groß, dass sie bei der Vakuumsublimation thermisch gecrackt werden oder in konventionellen flüssigen Medien unlöslich sind, kann es zu Problemen bei der Verarbeitung kommen. In diesem Fall werden andere Abscheidungsverfahren notwendig, und unlängst wurde ein elegantes Verfahren zur Selbstorganisation großer Nanographenmoleküle auf einer Oberfläche beschrieben, das auf dem Soft-Landing von Ionen durch lösungsmittelfreie, matrixunterstützte Laser-Desorption/-Ionisation (MALDI) beruht.^[23] Dabei wurden die Nanographene zunächst ionisiert und durch lösungsmittelfreie MALDI ins Vakuum überführt, danach in einem Massenspektrometer gereinigt und schließlich in einer speziell konfigurierten Soft-Landing-Einheit auf einer Graphitoberfläche abgeschieden. Nach dieser Aufbereitung zeigten STM und AFM gut geordnete Felder der Nanographene, die auf der Kante stehend auf der Graphitoberfläche ausgerichtet waren.

Die Selbstorganisation unlöslicher Spezies auf einem Substrat ist ohne Einsatz modernster Verfahren nur schwer zu erreichen. Ein interessanter neuer Ansatz zur Herstellung supramolekularer Felder auf Oberflächen unter Umgebungsbedingungen ist die so genannte Fest/fest-Benetzung.^[24] Bei diesem Verfahren werden Nanokristalle einer Verbindung in direkten Kontakt mit einem Substrat gebracht, worauf sich wegen des Gewinns an Bindungsenergie Molekülschichten von den Kristallen ablösen und an der Ober-

fläche adsorbieren. Dieses Konzept wurde bei der Adsorption des Farbstoffmoleküls Chinacridon angewendet, eines Lehrbuchbeispiels für ein Molekül mit allen Eigenschaften zur Selbstorganisation in eindimensionalen, Wasserstoffbrücken- gebundenen Ketten (Abbildung 7a). In Kombination mit thermisch aktivierter Diffusion organisierte sich die Verbindung auf einer Graphitoberfläche zu hochorientierten supramolekularen Ketten, deren Wachstum auf eine Dimension beschränkt ist (Abbildung 7b). Nach der Abscheidung konnte die Richtung der supramolekularen Ketten leicht durch mechanischen Kontakt mit der STM-Spitze manipuliert werden.

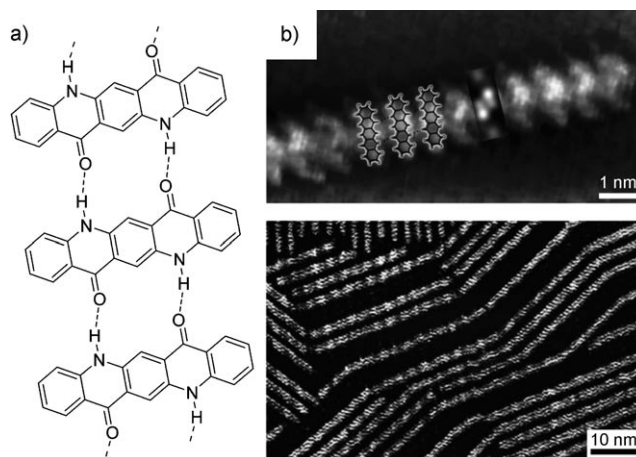


Abbildung 7. a) Anordnung von Chinacridonmolekülen in einer selbstorganisierten, eindimensionalen Kette; b) STM-Bilder von Chinacridonketten auf einer Graphitoberfläche nach Anwendung des Fest/fest-Benetzungsverfahrens bei unterschiedlicher Vergrößerung. Wiedergabe aus Lit. [24].

3. Chiralität auf Oberflächen: Pasteur wäre entzückt gewesen

Außer den traditionellen Hilfsmitteln der supramolekularen Selbstorganisation, die dazu verwendet werden, die Anordnung von Molekülen auf Oberflächen zu steuern (siehe Abschnitt 2), können auch Stereozentren innerhalb der Moleküle – oder ihr Fehlen – einen starken Einfluss auf das Ergebnis des Selbstorganisationsvorgangs haben. Viele Veröffentlichungen über supramolekulare Selbstorganisation auf Oberflächen haben Chiralität zum Thema. Pasteur erkannte 1848,^[25] dass zwei Enantiomere, d.h. spiegelbildliche Moleküle, nicht immer kokristallisieren, sondern unterschiedliche, spiegelbildlich verwandte Kristalle bilden können; damit wurde in einem wichtigen Schritt das mechanische (manuelle) Trennen spiegelbildlicher Moleküle möglich. In der pharmazeutischen Industrie ist Kristallisation bis heute das beliebteste Verfahren zur Isomerentrennung. Allerdings können nur etwa 10 % der Racemate auf diese Weise behandelt werden. Die Untersuchung der zweidimensionalen Kristallisation mit submolekularer Auflösung kann wichtige Erkenntnisse über die Chiralitätsexpression und Chiralitäts-

erkennung auf Oberflächen liefern. Zudem spielen chirale Oberflächen eine wichtige Rolle bei der enantioselektiven Katalyse, ein weiterer Grund für die Forschung über supramolekulare Oberflächenchiralität.

3.1. Dimere, Cluster und Monoschichten: Chiralitätserkennung

Ein wichtiger Anreiz für die detaillierte Aufklärung der supramolekularen Oberflächenchiralität ist es, Einblicke zu erhalten in die Vorgänge bei der Chiralitätserkennung von Molekülen, die zu Wechselwirkungen zwischen homochiralen oder heterochiralen Molekülpaaren führen, sowie in die verschiedenen hierarchischen Modi der Selbstorganisation, die homochirale (Konglomeratbildung) oder heterochirale Kristalle (Racematbildung) ergeben.^[26] Die ersten Untersuchungen zur Chiralität an Oberflächen wurden schon in der zweiten Hälfte der 1990er Jahre durchgeführt und waren auf die Musterbildung reiner Enantiomere und racemischer Gemische an der Flüssig/fest-Grenzfläche oder an der Grenzfläche eines flüssigkristallinen Materials und eines festen Trägers gerichtet.^[27] Bereits diese Untersuchungen zeigten, dass sich die Chiralität von Monoschichten auf Oberflächen auf zwei Weisen zeigt, nämlich durch die Ordnung der Moleküle (5 der 17 Raumgruppen der Ebene sind chiral^[28]) sowie durch die Orientierung der Moleküle relativ zum Substrat. Einige Jahre später erschienen Veröffentlichungen, die neue Erkenntnisse über Einzelheiten der Chiralitätserkennung von Molekülen lieferten, von Dimeren^[29] und Clustern^[30] bis hin zu Monoschichten.^[31]

Damit ein Objekt chiral ist, darf es keine inversen Symmetrieelemente wie Spiegelebenen oder Symmetriezentren aufweisen. Wenn Objekte allerdings auf zwei Dimensionen beschränkt werden, kann Chiralität einfacher auftreten, da eine Grenzfläche kein Symmetriezentrum hat und Spiegelebenen nur senkrecht darauf stehen können. Objekte, die in drei Dimensionen prochiral sind, können daher durch die zweidimensionale Beschränkung an einer Grenzfläche chiral werden. Wenn das Stereozentrum die Adsorption der Moleküle beeinflusst,^[32] bilden Enantiomere spiegelbildliche („enantiomorphe“) Strukturen auf einer Oberfläche, da die Wechselwirkung mit der Oberfläche zur Bildung diastereomerer adsorbierter Zustände führt. So werden Cysteinenantiomere als homochirale Paare von D- und L-Cystein adsorbiert, die bezüglich der Symmetrie der darunter liegenden Goldoberfläche spiegelbildlich sind (Abbildung 8).^[29] Die Chiralitätserkennung in diesem speziellen System wurde durch ein Dreipunktkontaktmodell erklärt (Schwefel-Gold, Amin-Gold und Carbonsäure-Carbonsäure). Kürzlich wurde aber gezeigt, dass Chiralitätserkennung im Allgemeinen komplexer ist.

Die Chiralitätserkennung umfasst mehr als nur das statische Schlüssel-Schloss-Prinzip.^[33] Bei der Unterscheidung von Stereoisomeren spielt die dynamische wechselseitige Anpassung der Konformation eine wichtige Rolle. Bei STM-Untersuchungen einzelner Di(phenylalanin)-Moleküle, die über zwei Stereozentren verfügen, auf einer Cu(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen wurde gezeigt, dass bei geringer Substratbedeckung sowohl einzelne Moleküle als auch

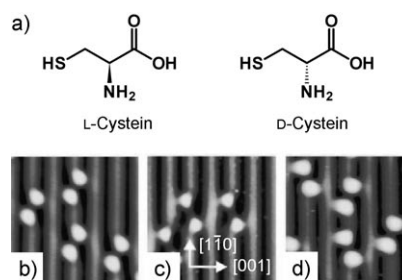


Abbildung 8. a) Molekülstrukturen von L- und D-Cystein; b) STM-Bild ($4.9 \times 5.3 \text{ nm}^2$) von L-Cysteinpaaren auf einer Au(110)-Oberfläche; c) wie (b), aber von D-Cysteinpaaren; d) wie (b), jedoch von DL-Cystein. Wiedergabe aus Lit. [29] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

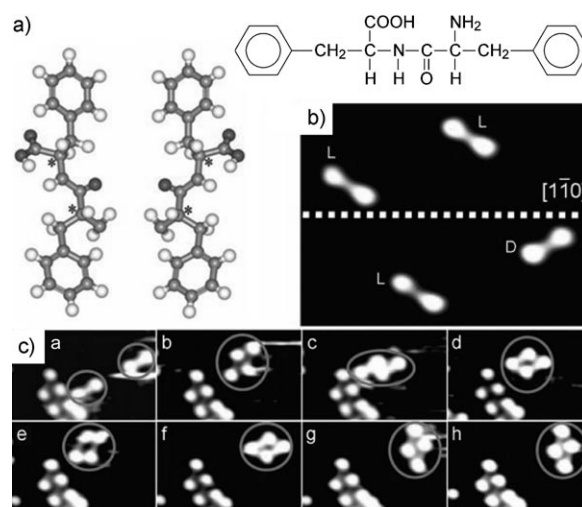


Abbildung 9. a) Links: Molekülmodelle von L-Phe-L-Phe und D-Phe-D-Phe; die Stereozentren sind mit Sternen markiert; rechts: Molekülstruktur von Di(phenylalanin); b) STM-Bild ($8.3 \times 6.4 \text{ nm}^2$) einzelner Di(phenylalanin)-Moleküle; die beiden Enantiomere sind Spiegelbilder voneinander bezüglich der auf die Oberfläche senkrechten Ebene durch die $[1\bar{1}0]$ -Achse; c) Reihe von STM-Bildern (a–h), die die Entstehung eines homochiralen Molekülpaars (eingekreist) zeigt. Wiedergabe aus Lit. [33].

lineare, supramolekulare Ketten vorhanden sind (Abbildung 9). Ein Molekül ist hier durch zwei helle Erhebungen (die Phenylgruppen) und ein dunkleres Mittelstück wiedergegeben. Die Hauptachse durch die helle Erhebung ist relativ zur langen supramolekularen Kettenachse gekippt. Bei Experimenten mit enantiomerenreinen Verbindungen wurde gezeigt, dass die supramolekularen Ketten homochiral sind und die unterschiedlichen Enantiomere um einen Winkel mit dem gleichen Absolutwert, aber entgegengesetztem Vorzeichen gekippt sind. Auch die Orientierung einzelner adsorbierter Moleküle ist nicht zufällig: Isolierte Enantiomere erscheinen als Spiegelbilder bezüglich einer Ebene durch die $[1\bar{1}0]$ -Achse. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Stereozentren an der Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Substrat beteiligt sind. Die absolute Konfiguration von isolierten Molekülen und von solchen in supramolekularen

Ketten kann aus ihrer Orientierung bezüglich des Substrats abgeleitet werden.

Durch Rechnungen wurde gezeigt, dass der Unterschied der Substratorientierung von isolierten Molekülen und von Molekülen in supramolekularen Ketten mit unterschiedlichen Molekülkonformationen in beiden Zuständen einhergeht und dass ursprünglich isolierte Moleküle ihre Konformation ändern, sobald sie Teil der supramolekularen Kette werden. Die stereoselektive Selbstorganisation adsorbierter Diphenylalaninenantiomere zu Molekülpaaren und -ketten ist mit wechselseitig induzierten Konformationsänderungen verbunden. Dieses Verhalten wurde durch ein STM-Experiment bestätigt, bei dem die Wechselwirkung und die Dynamik einzelner Moleküle während der Dimerbildung beobachtet wurden (Abbildung 9c). Nachdem sich die Moleküle getroffen hatten, wurde eine erste Änderung ihrer Adsorptionsweise beobachtet, die zur Bildung eines metastabilen Paares führte. Erst nach mehreren weiteren Umordnungsvorgängen wurde ein stabiler Zustand erreicht, bei dem die Anordnung der Moleküle innerhalb der Paare identisch mit jener in homochiralen Paaren war; es bildeten sich keine stabilen heterochiralen Paare. Der Unterschied zwischen homochiralen und heterochiralen Wechselwirkungen und die beteiligte Dynamik genügen, um zur Bildung homochiraler Bänder zu führen.

Nicht nur chirale, sondern auch achirale Moleküle können sich zu chiralen Domänen organisieren. Bestimmte achirale Moleküle werden als prochiral bezeichnet (sind also sozusagen einen Desymmetrisierungsschritt von der Chiralität entfernt) und werden bei Beschränkung auf eine Oberfläche asymmetrisch.^[34] Andere Moleküle bleiben nach der Abscheidung auf eine Oberfläche achiral, bilden aber dennoch chirale zweidimensionale Strukturen.^[35] Dies ist keine Folge von einer Molekülasymmetrie, sondern von intermolekularen Wechselwirkungen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen. Ähnlich wie chirale Moleküle neigen auch prochirale Moleküle stark zur Bildung von Konglomeraten. Die Packung eines (zweidimensionalen) Stereoisomers mit Kopien seiner selbst ist thermodynamisch günstiger (oder verläuft schneller) als die Packung mit anderen Molekülen.^[36] Dabei ist anzumerken, dass die Entwicklung supramolekularer Chiralität auf der effizienten Übertragung von Chiralitätsinformation (die bei prochiralen Molekülen nur bei Beschränkung auf eine Oberfläche entsteht) von einem Molekül auf das nächste beruht. Dies geschieht durch die Bildung einer ausreichend großen Zahl intermolekularer Kontaktpunkte innerhalb einer Domäne. Nur unter dieser Bedingung bildet sich eine Domäne mit einer definierten chiralen Signatur. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist die Selbstorganisation von Stilbendicarbonsäure auf Cu(100).^[37] Dieses prochirale Molekül organisiert sich zu enantiomerenreinen, Wasserstoffbrücken-gebundenen homochiralen Phasen. Die metallkoordinierten Gegenstücke bilden dagegen Netzwerke mit zufällig angeordneten enantiomeren Bausteinen, was den großen Abständen der isoliert vorliegenden Moleküle zugeschrieben werden könnte.

Die meisten STM-Untersuchungen haben ein statisches Bild des Resultats einer Selbstorganisation geliefert, bei dem die Trennung zweier enantiomerer Formen zu getrennten

Domänen durch lateralen Massentransport der prochiralen Moleküle erklärt wird. Dies ist jedoch nicht der einzige mögliche Mechanismus.^[38] So wurde gezeigt, dass die Konformationsdynamik bei der Selbstorganisation prochiraler organischer Moleküle, die durch thermisch induzierte Konformationsänderungen zwischen enantiomeren Formen hin und her springen, eine Rolle spielt. In Abbildung 10 ist das

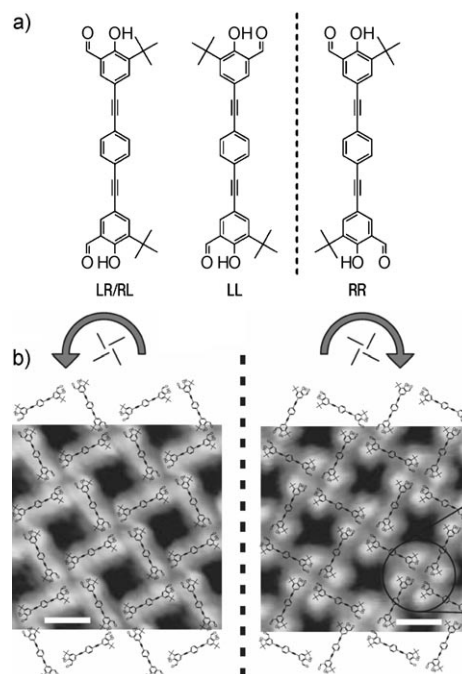


Abbildung 10. a) Molekülstrukturen dreier Konformere (LL, RR und LR/RL); LL und RR sind Enantiomere; b) STM-Bilder (Maßstabsbalken: 2 nm) von Netzwerkstrukturen mit entgegengesetzter Chiralität, wie am Rotationssinn des windmühlenartigen Motivs zu erkennen ist. Wiedergabe aus Lit. [38] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Selbstorganisationsverhalten eines Moleküls gezeigt, das auf einer Au(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen durch Rotation um eine Dreifachbindung stereoisomere LR/RL-, LL- und RR-Konformere bilden kann. Das dominierende Motiv in einer der Phasen besteht in einer windmühlenartigen Anordnung von vier Molekülen, die mit ihrem Rückgrat parallel zum Substrat adsorbiert sind. Die Windmühlen sind chiral, wobei die hell erscheinenden *tert*-Butylgruppen in der Netzwerkphase vollständig geordnet sind. Sie befinden sich immer auf derjenigen Seite des Rückgrats, die vom Zentrum der „Windmühle“ weg gerichtet ist, sodass sich eine direkte Beziehung zwischen der Chiralität der Parkettierung und der Orientierung der Oberflächenkonformere ergibt. Es bilden sich spiegelbildliche Domänen, die ausschließlich aus LL- oder RR-Konformeren bestehen. Durch STM-Aufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten wurde nachgewiesen, dass an den Domänenrändern ankommende RL-Konformere ihre Konformation ändern, um sich in die Domänenchiralität einzufügen.

3.2. Enantiomerenreine Monoschichten

STM-Bilder von (*R,R*)-Tartratmolekülen auf einer Cu(110)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen zeigten bei hoher Oberflächenbedeckung eine Selbstorganisation in enantiomorphe Dreierreihen, wobei jede Reihe parallel zu anderen gepackt ist, sodass lange Ketten entstehen (Abbildung 11).^[31]

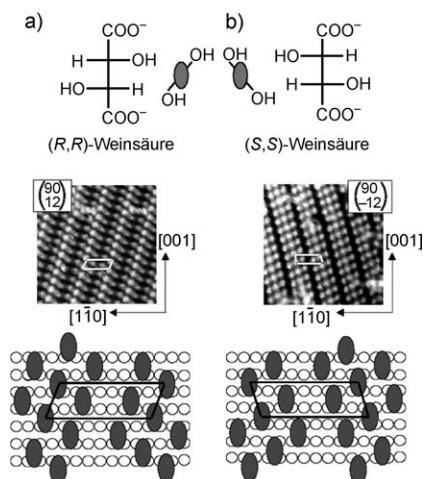


Abbildung 11. Molekülstruktur, STM-Bilder (10.8 × 10.8 nm²) und schematische Anordnungen von a) (*R,R*)- und b) (*S,S*)-Weinsäure-Monoschichten auf Cu(110). Wiedergabe aus Lit. [31] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Die Wachstumsrichtung der Reihen fällt nicht mit einer Symmetrieachse der darunter liegenden Metalloberfläche zusammen, was bedeutet, dass eine chirale Oberfläche entstanden ist, die mit ihrem Spiegelbild nicht überlagerbar ist. Nach DFT-Rechnungen wird diese Selbstorganisation von lateralen Wechselwirkungen durch den Raum und/oder durch das Metall beherrscht. (*R,R*)- und (*S,S*)-Weinsäure bilden identische zweidimensionale Muster, die zueinander spiegelsymmetrisch sind. In diesem Fall, bei dem eine Chemisorption beteiligt ist, findet eine direkte Übertragung der Chiralität im molekularen Maßstab auf eine Chiralität im makroskopischen Maßstab statt, die verschiedene hierarchische Niveaus umfasst:

- 1) Erhaltung der Stereozentren bei der Adsorption,
- 2) adsorptionsinduzierte Verzerrung des Moleküllückgrats, wodurch dieses chiral wird,
- 3) Organisation von Adsorbaten zu einer chiralen Anordnung, die die Spiegelsymmetrie der darunter liegenden Cu(110)-Oberfläche bricht,
- 4) Adsorptionsspannung, die zur Entstehung leerer, chiraler Kanäle zwischen den adsorbierten Molekülen führt.

Es ist anzumerken, dass außer der Wechselwirkung zwischen Enantiomeren auch Wechselwirkungen zwischen ungleichen Spezies eine Rolle spielen.^[39]

Wir haben bereits auf die Bedeutung der chiralen molekularen Erkennung bei der Entstehung homochiraler Ag-

gregate hingewiesen. Ein racemisches Gemisch kann auf drei Weisen kondensieren:

- 1) als Racemat, in dem beide Enantiomere Teil der gleichen kristallinen Domänen sind,
- 2) als Konglomerat, in dem die beiden Enantiomere in spiegelbildlichen Domänen auftreten,
- 3) als „feste Lösung“, in der fehlgeordnete Domänen beide Enantiomere enthalten.

Bei den meisten Verbindungen wird sich ein Enantiomereingemisch in enantiomerenreinen Domänen trennen, oder prochirale Moleküle werden sich in Domänen trennen, bei denen alle Moleküle die gleiche enantiotopie Fläche auf das Substrat richten. Es sind aber auch einige interessante Beispiele bekannt, bei denen keine solche Trennung in verschiedene Domänen stattgefunden hat.^[40]

3.3. Prochirale Moleküle

Zimmt und Mitarbeiter entwickelten ein elegantes System, bei dem sich die stereochemische Morphologie von Monoschichten prochiraler Moleküle bei Verlängerung ihrer Alkylketten um eine Methyleinheit von einem zweidimensionalen Racemat zu einem zweidimensionalen Konglomerat ändert.^[41] Zwei 1,5-Bis(3'-thiaalkyl)anthracenderivate (Abbildung 12a) mit linearen Alkylketten aus 11 oder 12 Kohlenstoffatomen wurden an der Grenzfläche von Graphit

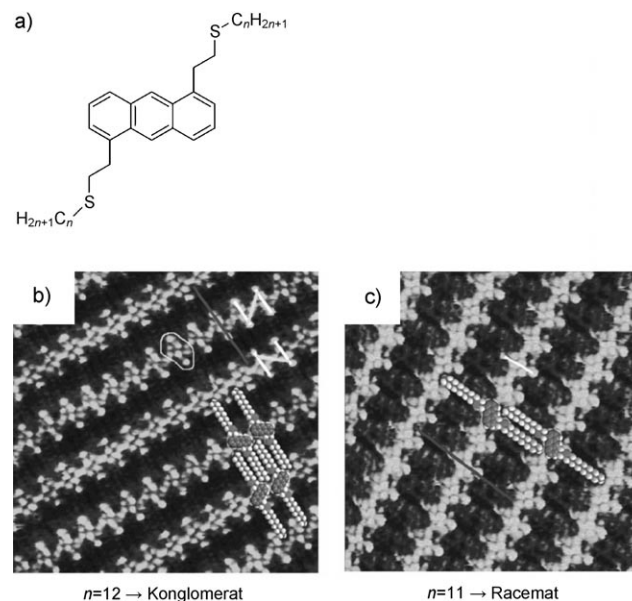


Abbildung 12. a) Molekülstruktur von Anthracenderivaten; b) STM-Bild (11 × 11 nm²) einer Monoschicht der Verbindung mit C₁₂-Alkylketten an der Grenzfläche von Graphit und 1-Phenyl octan; die Anthraceneinheiten benachbarter Reihen sind parallel angeordnet, sodass ein 2D-Konglomerat entsteht; weiße Striche: S-S-Abstände in einem Molekül, eingekreiste Region: Moleküllern, graue Linie: Moleküllänge. c) STM-Bild (12 × 12 nm²) einer Monoschicht der Verbindung mit C₁₁-Alkylketten; die Anthraceneinheiten benachbarter Reihen sind verdreht angeordnet, sodass ein 2D-Racemat entsteht; weiße Striche: S-S-Abstände in einem Molekül, graue Linie: Moleküllänge. Wiedergabe aus Lit. [41] mit Genehmigung der American Chemical Society.

und 1-Phenyl-octan adsorbiert. Die STM-Bilder der Monoschichten der beiden Verbindungen zeigten markante Unterschiede der Organisation: Bei der Verbindung mit C_{11} -Alkylketten wechselt die Orientierung der Anthraceneinheiten von Reihe zu Reihe und ergibt so eine racemische Monoschicht mit der Ebenengruppensymmetrie pg (Abbildung 12c). Dagegen ist bei der Verbindung mit C_{12} -Alkylketten die Orientierung der Anthraceneinheiten innerhalb einer gegebenen Domäne konstant, d.h., es bildet sich eine zweidimensionale Konglomerat-Monoschicht mit der Ebenengruppensymmetrie $p2$ (Abbildung 12b). Isolierte, spiegelbildliche zweidimensionale Enantiomere haben die gleiche Energie, während Paare miteinander wechselwirkender zweidimensionaler Isomere diastereomer sind und daher unterschiedliche Energien haben. Für beide Verbindungen ist die zweidimensionale Chiralität der Anthraceneinheiten innerhalb der gleichen Reihe identisch und entspricht anscheinend der niedrigsten Energie. Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen zeigt sich im Unterschied der relativen Orientierung in benachbarten Reihen.

Was aber bestimmt diesen Unterschied? Die Organisation der Moleküle innerhalb der Monoschicht wird durch Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen festgelegt. Alkylketten neigen zur Ausrichtung entlang einer Hauptsymmetrieachse des Graphits, und die Methylengruppen benachbarter Ketten neigen zur verzahnten Anordnung, um die intermolekularen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu maximieren. Es wurde vorgeschlagen, dass die differierenden Stereomorphologien in der unterschiedlichen relativen Orientierung der CH_2-CH_3 - und $C-Aryl-Cl'$ -Bindungen der gleichen Seitenkette begründet sind: Bei der Verbindung mit C_{11} -Ketten sind diese beiden Bindungen parallel orientiert, während sie bei derjenigen mit C_{12} -Ketten innerhalb der Kette einen Winkel von etwa 110° einschließen. Die Optimierung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ketten führt in Kombination mit einer günstigen all-*trans*-Konformation zu dem Unterschied der Orientierung der Anthraceneinheiten in benachbarten Reihen.

Ein verwandter Fall wurde auch unter UHV-Bedingungen beobachtet. Bei niedriger Bedeckung auf einer Cu(110)-Oberfläche adsorbieren achirale Bernsteinsäuremoleküle in enantiomorphen Domänen mit einer Struktur, die der oben beschriebenen Tartratphase bemerkenswert ähnlich ist. Bei hoher Bedeckung (0.25 Monoschichten) und Erwärmen auf 473 K adsorbiert Bernsteinsäure (SU) in Reihen entlang der [001]-Richtung von Cu(110) (Abbildung 13).^[42] Benachbarte Reihen unterscheiden sich in der Orientierung der Moleküle. Diese haben eine ovale Form, bei der die lange Achse um $+65^\circ$ (D-SU) oder -65° (L-SU) bezüglich der [001]-Richtung gedreht ist. Im Prinzip entsprechen die beiden Molekülorientierungen zwei unterscheidbaren lokalen chiralen Motiven, die zueinander spiegelbildlich sind. Die Elementarzelle ist daher heterochiral, während die Gesamtschicht racemisch, aber aus homochiralen Ketten zusammengesetzt ist.

Bei der Koadsorption von (R,R)-Weinsäure ändert sich die Organisation des racemischen Gemischs der Bernsteinsäuremoleküle nicht, und einige (R,R)-Weinsäuremoleküle werden in die Struktur an Stellen eingebaut, die jenen der Bernsteinsäuremoleküle entsprechen. Es überrascht aber,

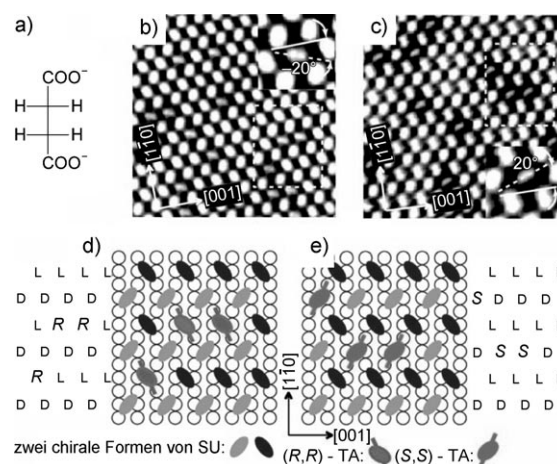


Abbildung 13. a) Struktur von Succinat (SU); b, c) topographische STM-Bilder ($8.0 \times 8.0 \text{ nm}^2$) einer (R,R)- bzw. (S,S)-Weinsäure(TA)-Substitution in einer SU-Monoschicht auf Cu(110); gestrichelter weißer Kasten: Bereich, der dem Modell (d) bzw. (e) entspricht. Der Winkel zwischen der langen Achse der Weinsäure und der [001]-Richtung ist in den vergrößerten Bildern gekennzeichnet; d) schematische Darstellung der Adsorptionsstellen, die von (R,R)-Weinsäure besetzt sind (Symbol R); e) wie (d), aber mit (S,S)-TA (Symbol S). L = L-SU, D = D-SU. Wiedergabe aus Lit. [42].

dass die (R,R)-Weinsäuremoleküle nur Lagen von L-SU besetzen, nicht aber solche von D-SU, während bei Verwendung von (S,S)-Weinsäure der umgekehrte Fall eintritt (Abbildung 13d,e). DFT-Rechnungen zufolge sind unterschiedliche intra- und intermolekulare Wasserstoffbrücken sowie Verzerrungen des Molekülrückgrats für die beobachtete Lagebevorzugung der (R,R)-Weinsäuremoleküle verantwortlich. Die lagespezifische Chiralitätserkennung innerhalb eines zweidimensionalen, heterochiralen Gitters führt zu einer hochgradig enantiospezifischen Substitution durch ein chirales Gastmolekül.

3.4. Racemate: Homo- und Heterochiralität

Werden enantiomerenreine Heptahelicenmoleküle unter UHV-Bedingungen in eine dicht gepackte Monoschicht gezwungen, wird die Molekülchiralität in eine Monoschichtchiralität übertragen (Abbildung 14).^[43] Beim Zusammendrängen der Moleküle werden die lateralen Wechselwirkungen von Abstoßungskräften dominiert. Die Selbstorganisation wird nicht nur von der Wechselwirkung zwischen den Molekülen gelenkt, sondern auch von Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat, die die Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche bestimmen. Bei 100 % Oberflächenbedeckung auf Cu(111) enthält die Elementarzelle des Adsorbatgitters eine Gruppe von drei Molekülen mit einer Kleeblattstruktur. Das beobachtete Adsorbatgitter zeigt Enantiomorphie: Adsorption des *P*-Enantiomers des Helicens führt zu Strukturen, die spiegelbildlich zu jenen des *M*-Enantiomers sind. Nicht nur die Form der Elementarzelle ist chiral, sondern auch die Anordnung der Moleküle in der Zelle.

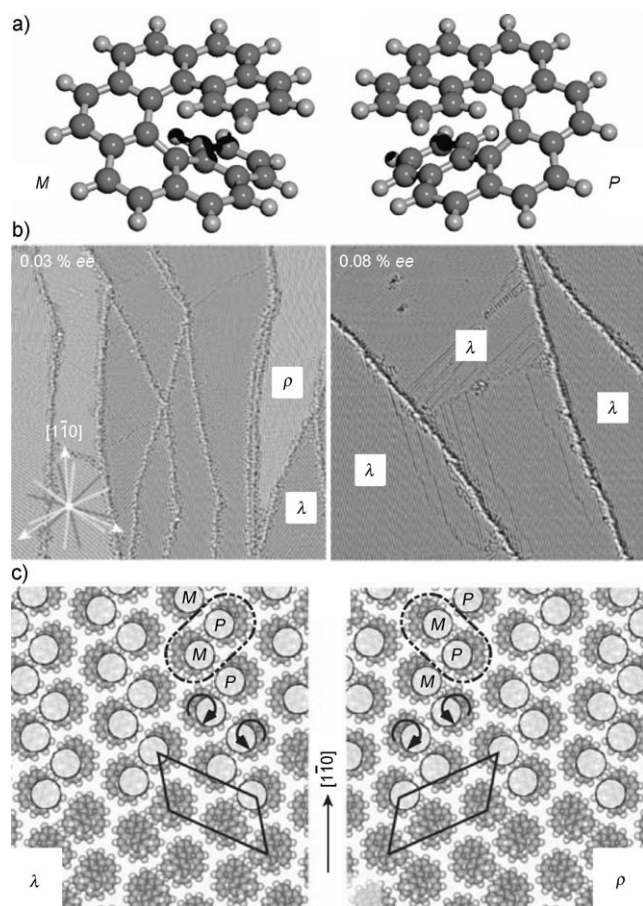


Abbildung 14. a) Molekülmodelle von *M*- und *P*-Heptahelicenen; b) repräsentative Reihe von STM-Bildern ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) mit zunehmendem Enantiomerenüberschuss von Heptahelicenmolekülen auf einer Cu(111)-Oberfläche unter UHV. Bei 0.08% ee sind die ρ -Domänen völlig verschwunden, sodass nur noch λ -Domänen beobachtet werden; c) Gitterstrukturen (λ -Domäne (links), ρ -Domäne (rechts)) der beiden Konfigurationen von racemischem Heptahelicen mit der niedrigsten Energie gemäß Kraftfeldrechnungen. Helle Kreise zeigen die zuoberst liegenden Molekülteile, die in den STM-Bildern am hellsten erscheinen sollten. Die gestrichelten Ovale zeigen heterochirale *M*-*P*-Paare (Molekül-Molekül-Abstand 9.2 Å), die die Grundbausteine der zickzackförmigen Reihen darstellen; schwarze Kästen: Elementarzellen. Wiedergabe aus Lit. [44] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

Beim Racemat wurden (als λ und ρ bezeichnete) Spiegeldomänen auf der gleichen Oberfläche beobachtet. Intuitiv hätte man annehmen können, dass sich ein Konglomerat gebildet hatte, was aber nicht der Fall war. Durch STM-Experimente in Kombination mit Molecular Modeling wurde nachgewiesen, dass sich heterochirale *M*-*P*-Paare in einer chiralen Konfiguration in Zickzackreihen ausrichten. Bereits ein geringer Enantiomerenüberschuss führt aber zum Verschwinden einer der beiden Spiegeldomänen.^[44] Ein Überschuss an *M*-Helicen begünstigt die Entstehung von λ -Domänenpaaren, während ein Überschuss an *P*-Helicen ρ -Domänenpaare ergibt. Bei einem Enantiomerenüberschuss von 0.08 oder höher werden nur λ -Domänen oder ρ -Domänen beobachtet, je nach der Helicität des überschüssigen Heli-

cens. In diesem Fall resultiert eine Homochiralität des Gitters auf der gesamten Oberfläche, d.h., es werden nur Domänen mit der gleichen Händigkeit beobachtet, die aus Ketten heterochiraler Paare zusammengesetzt sind.

Da das Verhältnis der beiden Enantiomere auf der Oberfläche konstant bleiben muss, muss der Enantiomerenüberschuss außerhalb der Domänen, in fehlgeordneten Bereichen, anzufinden sein. An Domänengrenzen beeinflussen diese überschüssigen Moleküle die relative Ausrichtung der heterochiralen Paare an Domänenkanten, was auf kooperative Weise durch die racemische kristalline Domäne verstärkt wird. Entscheidend für diesen kooperativen Vorgang ist die Leichtigkeit, mit der der Übergang von einer Spiegeldomäne zur anderen stattfinden kann, da er nur eine Änderung der relativen Position der beiden Enantiomere eines heterochiralen Paares erfordert.

3.5. Die Rolle des Lösungsmittels

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, ist die Rolle des Lösungsmittels bei der Selbstorganisation von Molekülen zu einem zweidimensionalen Gitter an einer Flüssig/fest-Grenzfläche noch relativ unklar. Es ist aber zu erwarten, dass bei vielen zweidimensionalen Selbstorganisationsvorgängen das Lösungsmittel am Organisationsvorgang beteiligt sein wird, besonders dann, wenn Lösungsmittelmoleküle supra-molekulare Wechselwirkungen mit den adsorbierten Molekülen eingehen können, beispielsweise durch Wasserstoffbrücken. Wenn in einem solchen Fall das Lösungsmittel chiral ist, kann in selbstorganisierten Monoschichten achiraler Moleküle an einer achiralen Oberfläche eine makroskopische Chiralität entstehen. Ein Beispiel eines solchen lösungsmittelvermittelten Vorgangs ist die erst kürzlich beschriebene Selbstorganisation eines achiralen, mit einer Triazineinheit funktionalisierten Oligo(*p*-phenylenvinyl)(OPV)-Derivats (Abbildung 15a) an der Grenzfläche von Graphit und dem enantiomerenreinen Lösungsmittel (*R*)- oder (*S*)-1-Phenyl-1-octanol (Abbildung 15b).^[45] STM zeigte die Bildung von Rosettenstrukturen (Abbildung 15c), und aus statistischen Untersuchungen großmaßstäblicher Bilder wurde geschlossen, dass die Verwendung von (*R*)-1-Phenyl-1-octanol zu einer klaren Bevorzugung von gegen den Uhrzeigersinn (CCW-)drehenden Rosetten führt, während bei (*S*)-1-Phenyl-1-octanol im Uhrzeigersinn (CW-)drehende Rosetten bevorzugt werden. Abbildung 15d,e zeigt, dass sowohl die CW- als auch die CCW-drehenden Rosetten in Feldern angeordnet sind, in denen sie bezogen auf die Rosetten benachbarter Felder unterschiedlich ausgerichtet sind. Dies ist an der Abfolge von gepunkteten und durchgezogenen weißen Linien zu erkennen, die die endständigen Phenylgruppen ähnlich orientierter OPV-Einheiten entlang des Elementarzellenvektors *b* verbinden. Die Abfolge und relative Orientierung zeigen die chirale Beschaffenheit der gesamten Monoschicht auf. Man nimmt an, dass die Lösungsmittelmoleküle, obwohl sie nicht koadsorbiert werden, Wasserstoffbrücken zwischen ihren Hydroxygruppen und Wasserstoffbrücken-Akzeptoren der OPV-Moleküle bilden, die zentrale Bedeutung für die Entstehung der beobachteten Homochiralität an der Ober-

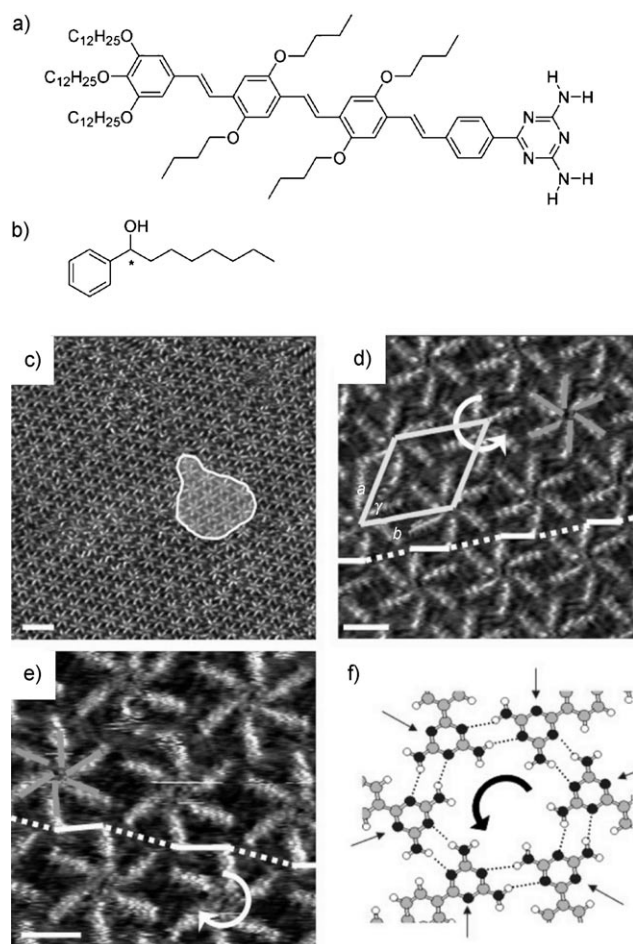


Abbildung 15. a) Molekülstruktur des achiralen OPV-Moleküls; b) Molekülstruktur des chiralen Lösungsmittels 1-Phenyl-1-octanol; c) STM-Bild einer Monoschicht der Rosetten von OPV-Molekülen an der Grenzfläche von (R)-1-Phenyl-1-octanol und Graphit; die Markierung zeigt eine kleine Domäne von CW-drehenden Rosetten innerhalb einer großen Domäne von CCW-drehenden Rosetten; Maßstabsbalken: 10 nm; d) wie oben, aber bei einer Vergrößerung, bei der die Elementarzelle (hellgraue Linien) und die Orientierung der OPV-Moleküle einer Rosette (dunkelgraue Linien) zu erkennen sind; die Folge von gestrichelten und durchgezogenen weißen Linien zeigt die Orientierung von Rosetten relativ zu solchen in benachbarten Reihen; Maßstabsbalken: 3 nm; e) wie oben, aber das gleiche Molekül an der Grenzfläche von (S)-1-Phenyl-1-octanol und Graphit; Maßstabsbalken 3 nm; f) vorgeschlagenes Wasserstoffbrückenmotiv der OPV-Moleküle in einer einzelnen Rosette; Pfeile zeigen Wasserstoffbrücken-Akzeptoren, die zur Wechselwirkung mit dem chiralen Lösungsmittel verfügbar sind. Wiedergabe aus Lit. [45].

fläche haben (Abbildung 15 f). Der eigentliche Mechanismus der Chiralitätsselektion, der die Entstehung von Rosetten mit bestimmter Händigkeit während der Monoschichtbildung begünstigt, ist bisher nicht bekannt, er könnte aber zusätzlich zu den Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff auch Desolvatisierungsvorgänge, die die Entstehung einer bestimmten Chiralität begünstigen, und sterische Beschränkungen innerhalb der Monoschicht umfassen, die eine bestimmte Ordnung begünstigen, oder am wahrscheinlichsten eine Kombination all dieser Faktoren.

3.6. Externe Reize

Ein völlig neuartiges Verfahren zur Beeinflussung der Organisation von Molekülen an einer Flüssig/fest-Grenzfläche in Form chiraler Felder ist die Verwendung eines Magnetfelds, wobei keinerlei chiraler Input benötigt wird. Dieser Ansatz wurde bei der Untersuchung von 4-Cyan-4'-octylbiphenyl auf Graphit verfolgt.^[46] Die Verbindung ist achiral, bei der Adsorption auf einer Oberfläche wird aber die Rotation um ihre $C_{\text{Alkyl}}-C_{\text{Aryl}}$ -Bindung blockiert, sodass die Symmetrie gebrochen wird und enantiomorphe zweidimensionale Domänen entstehen. Die spiegelbildlichen rechts- und links-händigen Moleküldomänen, die an der Flüssig/fest-Grenzfläche gebildet werden, sind auf STM-Bildern gut zu erkennen.

Ein dünner Film der Verbindung, die bei Raumtemperatur ein smektischer Flüssigkristall ist, wurde an einer Graphitoberfläche in Gegenwart eines parallel zur Substratebene ausgerichteten Magnetfelds von 1.2 T erwärmt und wieder abgekühlt. Als Folge des Felds wurde die innerhalb des Materials induzierte Richtungsordnung auf die Monoschicht an der Oberfläche übertragen und so ein molekularer Film mit makroskopisch gleichmäßiger Ausrichtung in der Ebene erhalten. Drehen der Magnetfeldrichtung führte zur Bevorzugung einer Packung gegenüber der anderen; damit wurde die racemische Beschaffenheit der Oberfläche aufgehoben, indem eine Monoschicht mit einem Überschuss eines Enantiomorphs gegenüber dem anderen gebildet wurde.

4. Nanoporöse supramolekulare Netzwerke

4.1. Bildung nanoporöser Netzwerke

Eine spezielle Klasse geordneter zweidimensionaler Netzwerke – nämlich solche mit Hohlräumen – findet in letzter Zeit immer mehr Beachtung.^[7,47] So genannte zweidimensionale nanoporöse supramolekulare Netzwerke sind so interessant, weil sie auf dem Nanometermaßstab selektiv aktive Oberflächenpositionen exponieren oder das geordnete Modifizieren einer Oberfläche mit funktionellen Einheiten ermöglichen. Im Allgemeinen werden diese porösen Netzwerke durch recht schwache und reversible supramolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, sodass die Systeme unter thermodynamischer Kontrolle stehen und ein beträchtliches Maß an dynamischem Verhalten und Selbstreparatur zeigen. Idealerweise können als Ergebnis gut geordnete und defektfreie Aggregate erhalten werden.

4.1.1. Nanoporöse Netzwerke durch Wasserstoffbrücken

Viele bekannte nanoporöse Netzwerke beruhen auf der Selbstorganisation über intermolekulare Wasserstoffbrücken, wie in Abschnitt 2.1 bereits für die Netzwerke von Trimesinsäure (TMA) unter UHV-Bedingungen^[6,48] und an Flüssig/fest-Grenzflächen^[49] diskutiert wurde. An der Flüssig/fest-Grenzfläche werden hauptsächlich zwei Polymorphe gefunden, die als „Maschendraht“-/„Bienenwaben“-Struktur (Abbildung 16 a) und als „Blumen“-Struktur bezeichnet werden.

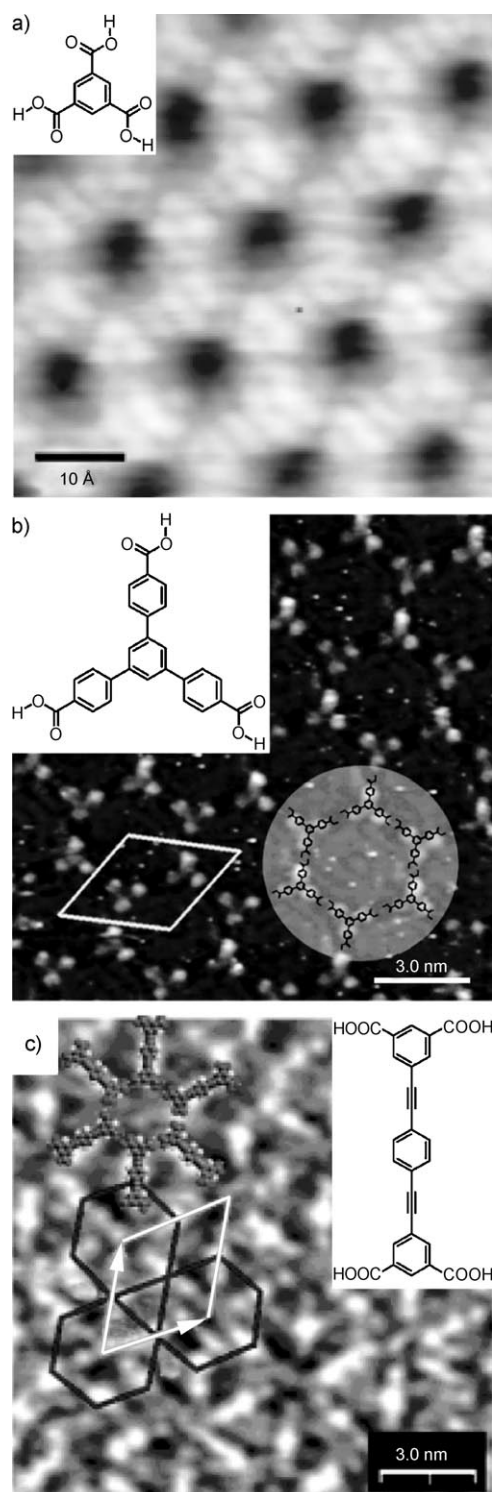


Abbildung 16. STM-Bilder der zweidimensionalen, supramolekularen nanoporösen Netzwerke von a) TMA (Bienenwaben-Polymorph), b) BTB (weißer Kasten: Elementarzelle) und c) einem Tekton mit zwei Isophthalsäureeinheiten (weißer Kasten: Elementarzelle, dunkle Linien: Kagomé-Gitter). Wiedergabe aus Lit. [6] sowie aus Lit. [51, 53] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Welches der Polymorphe entsteht, hängt von der Beschaffenheit des Lösungsmittels ab. Die Porenwände werden bei beiden von sechs TMA-Molekülen gebildet, die durch paar-

weise Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonsäureeinheiten miteinander verbunden sind. Während TMA im Bienenwabennetzwerk nur dimere Wasserstoffbrücken bildet, tritt in der Blumenstruktur auch ein trimerer Wasserstoffbrückenmodus auf, der zu einer dichteren Molekülpackung führt. Unter UHV-Bedingungen werden auch andere Polymorphe mit noch höherer Dichte gefunden, von denen das dichteste ein hexagonales Muster ausschließlich aus Wasserstoffbrücken-gebundenen Trimeren aufweist. Die Poren der beiden Hauptpolymorphe haben die gleiche Größe (Durchmesser ca. 1.2 nm), aber unterschiedliche Abstände.

Zur Vergrößerung der Poren wurden trifunktionelle Benzolmoleküle eingesetzt, bei denen die Carbonsäuregruppen über Abstandhalter an den zentralen Kern gebunden sind. So bildet 4,4',4''-Benzol-1,3,5-triyltribenzoesäure (BTB) sowohl an der Ag(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen^[50] als auch an der Flüssig/Graphit-Grenzfläche^[51] ein Bienenwabennetzwerk mit Poren, deren Innendurchmesser 2.9 nm beträgt (Abbildung 16b). TMA und seine starr erweiterten Derivate ergeben hochstabile, symmetrische Netzwerke. Manchmal werden aber auch Netzwerkstrukturen gewünscht, deren Poren eine andere oder eine anpassungsfähige Symmetrie haben. Solche Netzwerke wurden mit 1,3,5-Tris(10-carboxydecyloxy)benzol (TCDB) als Baustein erhalten, dessen Abstandhalter zwischen dem Kern und den Carbonsäurefunktionen flexibel sind. Auf einer Graphitoberfläche entstehen daraus poröse Netzwerke, bei denen zwei der Carbonsäuregruppen jedes Moleküls Wasserstoffbrücken mit einem Nachbarn bilden, sodass pseudo-rechteckige Poren entstehen, während die dritte Carbonsäuregruppe über Wasserstoffbrücken mit der Carbonsäuregruppe eines entfernten TCDB-Moleküls dimerisiert.^[52]

Bei einem alternativen Ansatz wurden Isophthalsäurederivate durch starre Abstandhalter zu Tektonen verknüpft, die als Analoga eines Wasserstoffbrücken-gebundenen TMA-Dimers angesehen werden können.^[53] An einer Heptansäure/Graphit-Grenzfläche bildet ein „kurzes“ Tekton, bei dem die Isophthalsäureeinheiten durch eine einzige C-C-Bindung verknüpft sind, parallele Netzwerke aus cyclischen Tetrameren, während sich ein Tekton mit einem längeren Abstandhalter in Form eines Kagomé-Netzwerks organisiert (Abbildung 16c). Der Unterschied im Selbstorganisationsverhalten konnte nicht durch Unterschiede in der Packungsdichte oder der Zahl der Wasserstoffbrücken erklärt werden, da diese bei beiden Polymorphen identisch sind. DFT/B3LYP-Rechnungen kamen aber zu dem Ergebnis, dass beim „kurzen“ Tekton die Wasserstoffbrücken in einem parallelen Netzwerk stärker sind, als sie es in einem Kagomé-Netzwerk wären. Für das längere Tekton gilt der umgekehrte Fall.

Ein weiteres faszinierendes Beispiel ist die Organisation linearer Dicarbonitrilpolyphenyle, $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{CN}$ ($n = 3-5$), auf einer Ag(111)-Oberfläche (Abbildung 17).^[54] Diese einfachen, linearen, ditopischen Molekülbausteine bilden regelmäßige Netzwerke, deren Komplexität mit zunehmender Zahl der Phenylabstandhalter zunimmt: $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CN}$ bildet ein dicht gepacktes „Chevron“-Muster, $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{CN}$ hingegen ein offenes, rhombisches Netzwerk. $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_5\text{CN}$ ergibt schließlich eine noch komplexere Packung, nämlich ein zweidimensionales, chirales Kagomé-Gitter. Der Grund für

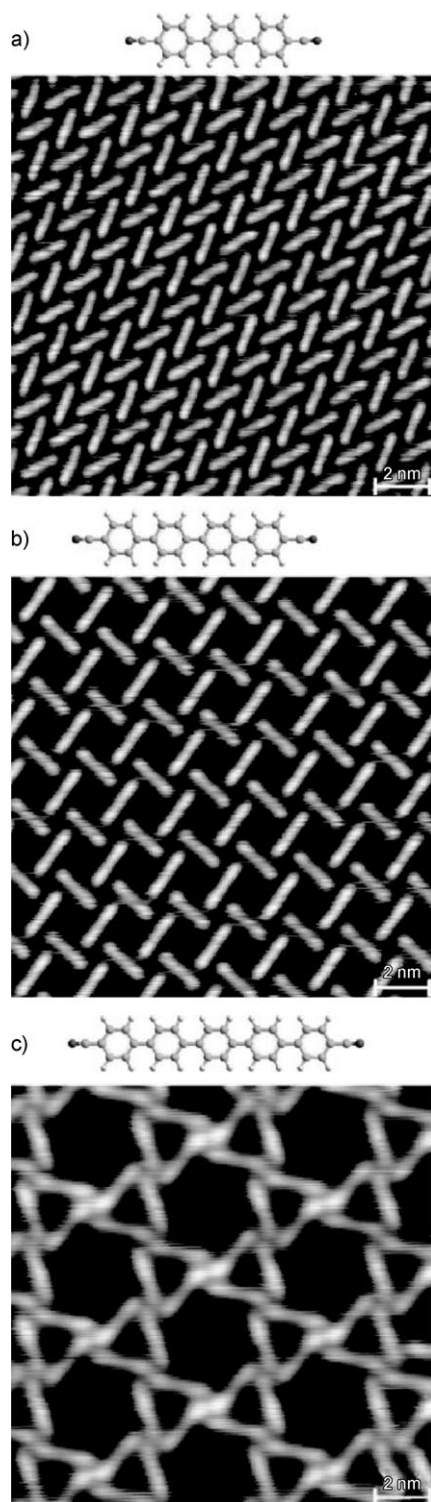


Abbildung 17. Supramolekulare Oberflächenmuster mit zunehmender Komplexität durch Verlängerung molekularer Bausteine an der Ag-(111)-Oberfläche; a) dicht gepacktes „Chevron“-Muster von $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CN}$; b) offenes, rhombisches Netzwerk von $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{CN}$; c) chirales Kagomé-Netzwerk von $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_4)_5\text{CN}$. Die entsprechenden Längen der Molekülbausteine betragen 1.66, 2.09 bzw. 2.53 nm. Wiedergabe aus Lit. [54] mit Genehmigung der American Chemical Society.

diese Änderung der supramolekularen Oberflächenmuster bei Änderung der Bausteinlänge liegt im Zusammenspiel

zwischen der epitaktischen Anpassung an das Substrat, nichtkovalenten lateralen Wechselwirkungen und der Konformationsflexibilität der Moleküle begründet.

Manchmal ist nur schwer vorherzusagen, ob sich ein bestimmtes Molekül auf einer Oberfläche in ein Form eines nanoporösen Netzwerkes organisieren wird. Dies wird durch die Adsorption von Anthrachinon(AQ)-Molekülen an einer Cu(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen verdeutlicht, die sich in einem Bienenwabennmuster mit Poren von ca. 5 nm Durchmesser anordnen (Abbildung 18a).^[55] Jede Porenwand besteht aus 18 AQ-Molekülen, die mehr als 200 nichtbedeckte Cu-Atome umschließen. Eine Analyse der STM-Bilder in Kombination mit Molecular Modeling zeigte, dass die Ecken der Poren durch C-H...O-Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonylgruppen und Protonen von Arenringen eines Trimers benachbarter AQ-Moleküle stabilisiert werden (Abbildung 18b). Unklar bleibt aber, warum jede der Seiten aus genau drei AQ-Molekülen besteht. Eine wichtige Beobachtung war, dass bei geringer Oberflächenbedeckung nur parallele Linien von AQ-Molekülen gefunden wurden, die einander niemals näher als 5 nm kamen. Dies lässt auf das Vorliegen abstoßender Wechselwirkungen mit großer Reichweite schließen, die bei geringer Oberflächenbedeckung die Organisation von AQ zu Trimeren verhindern und die Bildung von Reihen begünstigen sowie bei hoher Oberflächenbedeckung eine dichtere Packung der Reihen zugunsten der gleichmäßigeren Verteilung der Adsorbate in einem Bienenwabennmuster verhindern.

Um die Robustheit nanoporöser Netzwerke weiter zu verbessern, können zueinander passende Bausteine durch mehrere Wasserstoffbrücken verbunden werden. Bei einem schönen Beispiel wurde Melamin mit Tetracarbonsäurediimid (PTCDI) auf einer silberbedeckten Silicioberfläche (Ag/Si(111)) zu einem offenen Bienenwabennetzwerk koadsorbiert (Abbildung 18c,d).^[56] Die trifunktionellen Melaminmoleküle bilden die Ecken des Netzwerks, während die geraden Seiten von PTCDI-Molekülen besetzt sind. Pro Melamin-PTCDI-Paar werden drei Wasserstoffbrücken gebildet, im Vergleich zu nur zweien für PTCDI- oder Melamin-Dimere.

4.1.2. Nanoporöse Netzwerke durch Metall-Ligand-Koordination

Außer durch Wasserstoffbrücken können nanoporöse Netzwerke auch durch Metall-Ligand-Koordination aufgebaut werden. Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind im Allgemeinen stärker als Wasserstoffbrücken, weshalb es wichtig ist, darauf zu achten, dass sie unter den Bedingungen der Selbstorganisation ausreichend reversibel sind, da dies für die Entstehung geordneter Netzwerke mit großen Ausdehnungen unabdingbar ist.

Carbonsäuren haben sich als nützliche Tektone für metallorganische Koordinationsnetzwerke (metal-organic frameworks, MOFs) erwiesen. Bei der Adsorption an eine Cu(100)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen werden Terephthal-säure (TPA), Trimellitinsäure (TMLA) und 4,1',4'',1'''-Terephenyl-1,4''-dicarbonsäure (TDA) bei der Koordination an zugegebene Fe-Atome deprotoniert.^[57] Abhängig von der Stöchiometrie der Komponenten zeigte STM die Entstehung

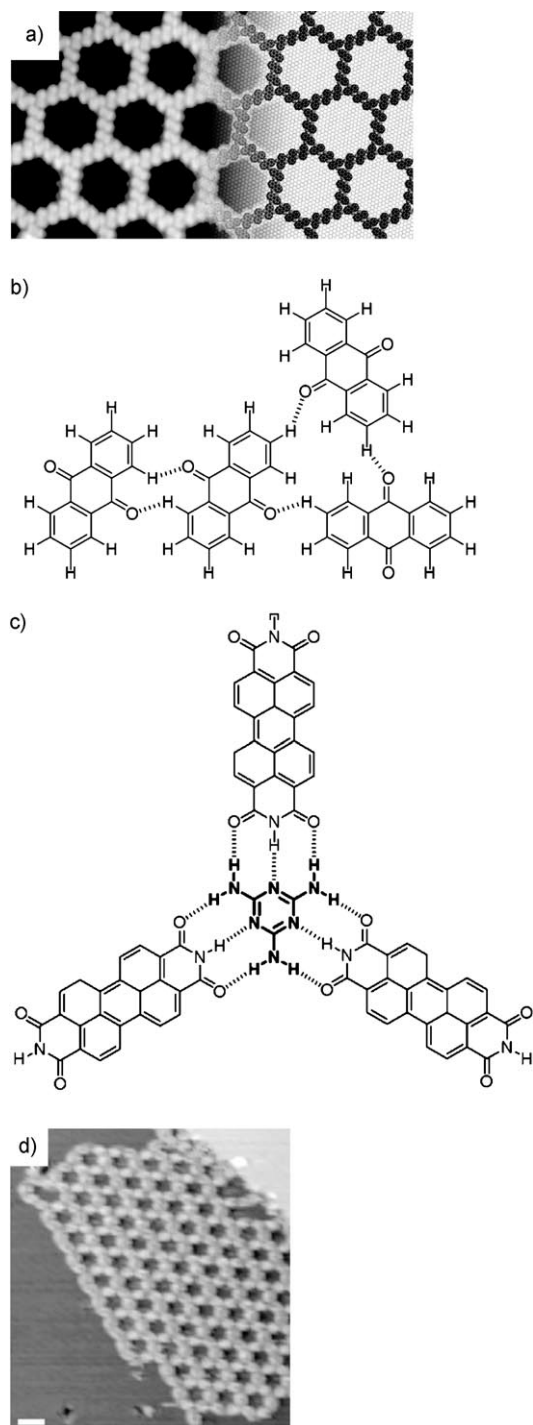


Abbildung 18. a) STM-Bild ($26 \times 15 \text{ nm}^2$) des Bienenwabennetzwerks von AQ auf einer Cu(111)-Oberfläche unter UHV; der rechte Bildabschnitt zeigt eine Modelldarstellung der Oberfläche, auf der die adsorbierten Moleküle eingezeichnet sind; b) Anordnung der selbstorganisierten AQ-Moleküle in einer Reihe (links) und einem Winkel (rechts); c) Anordnung von Melamin (fett gezeichnet) und PTCDI an einem Wasserstoffbrücken-gebundenen Verknüpfungspunkt des Bienenwabennetzwerks; d) STM-Bild dieses Netzwerks auf einer Ag/Si(111)-Oberfläche unter UHV; Maßstabsbalken: 3 nm. Wiedergabe aus Lit. [55, < litr < 56 >] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science und der Nature Publishing Group.

von MOFs unterschiedlicher Morphologien, deren Form und Symmetrie stets von der atomaren Anordnung des darunter liegenden Substratgitters induziert wurde (Abbildung 19). Zwar wurde für jedes Fe-Atom eine verzerrte Vierfachkoordination beobachtet, allerdings schienen die Metall/Ligand-Verhältnisse der Netzwerke unterschiedlich zu sein. Trotz der zusätzlichen Seitengruppen war das MOF aus TMLA und Fe beinahe identisch zu jenem aus TPA und Fe. Dies bedeutet, dass die *ortho*-Carboxylatgruppe des Liganden nicht an der Netzwerkbildung beteiligt ist. Diese Gruppen bleiben daher verfügbar und stellen dem Netzwerk so hochreaktive funktionelle Gruppen für eine weitere Modifizierung der Hohlräume bereit.

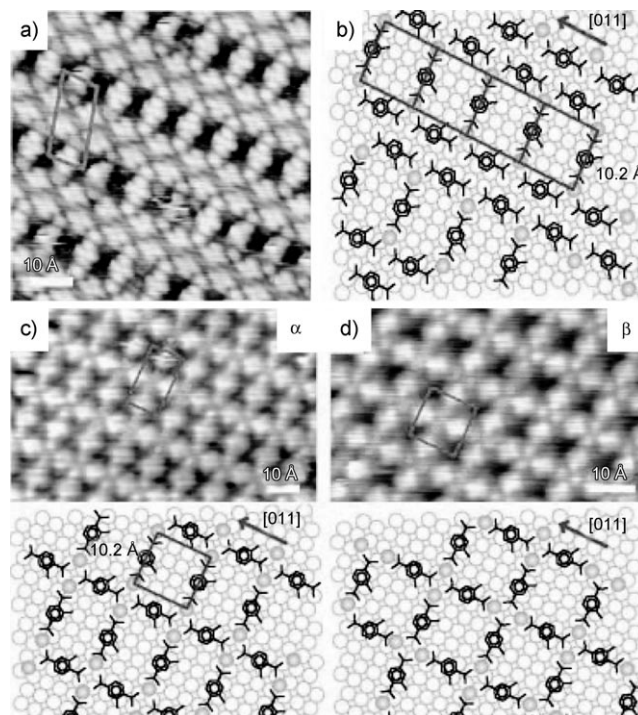


Abbildung 19. a) STM-Bild eines „zweireihigen MOF“ auf einer Cu(100)-Oberfläche aus TMLA und Fe-Atomen mit einem Fe-Atom pro Ligand; Kasten: Leiterstruktur; b) entsprechendes Modell; c, d) STM-Bilder zweier unterschiedlicher Phasen (α bzw. β) von „einhelligen MOFs“ aus den gleichen Komponenten, wobei aber das Fe/Ligand-Verhältnis auf 2:1 erhöht wurde; Kasten: Leiterstruktur; die entsprechenden Modelle der Phasen sind darunter gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [57].

Im Allgemeinen werden die Strukturen zweidimensionaler MOFs durch die Eigenschaften der Liganden und die elektronischen Eigenschaften der Metallionen vorbestimmt. Auf einer Oberfläche kann ein vorgegebenes Koordinationschema aber durch das bloße Vorhandensein eines Metallsubstrats verändert werden, sodass der Koordinationsmodus eines Metall-Ligand-Paars von demjenigen im dreidimensionalen Fall abweichen kann.^[58] Bei der Koordination von Eisenzentren an lineare 4,4'-Biphenolliganden oder von Cobaltzentren an 1,4',4'',1''-Terphenyl-4,4''-dicarbonitrilliganden unter UHV-Bedingungen entstehen ungewöhnliche

Netzwerke mit Dreifachsymmetrie, obwohl diese Metallzentren in drei Dimensionen üblicherweise eine Vierfachkoordination aufweisen (Abbildung 20). Mit Substraten anderer Symmetrie, nämlich Ag(111) und Cu(100), konnte gezeigt

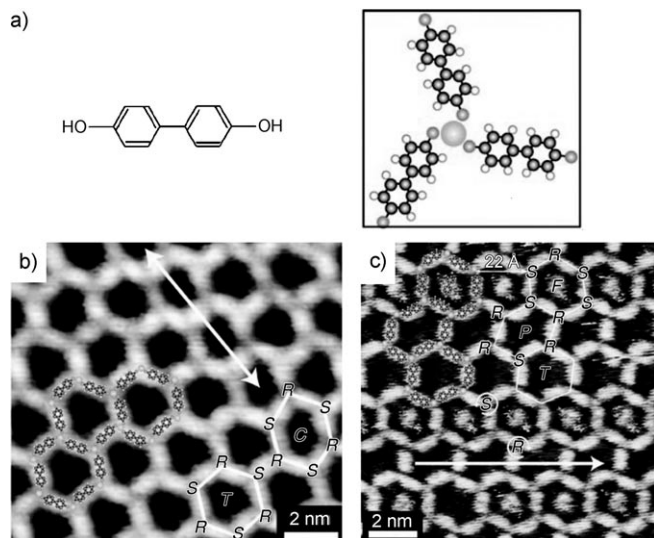


Abbildung 20. a) Molekülstruktur von Biphenol und Modell der drei Bindungen in einem $\{Fe(Biphenolat)_3\}$ -Motiv (das intrinsisch chiral ist); b,c) STM-Bilder von hexagonalen Eisen-Biphenolat-Netzwerken auf Ag(111)- bzw. Cu(100)-Oberflächen, denen Modellvorschläge überlagert sind; Pfeile: Reihen hoher Symmetrie. R und S kennzeichnen eine Faltung im bzw. gegen den Uhrzeigersinn. Wiedergabe aus Lit. [58].

werden, dass der beobachtete Dreifachkoordinationsmodus allein in der Metall-Ligand-Koordination begründet liegt und nicht von einer Templatwirkung der darunter liegenden Oberfläche herrührt. Die ungewöhnlichen Koordinationsweisen und -stöchiometrien werden einer Rehybridisierung der Orbitale (und als Resultat möglicherweise ungewöhnlichen Redoxzuständen) der Metallzentren durch die darunter liegenden Substrate zugeschrieben.

Auch Cu kann an einer Oberfläche bei der Koordination mit Pyridylliganden dreifach koordiniert sein, ein Koordinationsmotiv, das ausreichend stark ist, um mit Substrat-Wechselwirkungen in Konkurrenz zu treten.^[59] Auf den Substraten Cu(100), Ag(100) und Ag(111) führt die Koordination von Cu-Atomen durch 5,5'-Bis(4-pyridyl)(2,2'-bipyrimidin) zu ähnlichen, offenen Netzwerken. Die unterschiedliche Komensurabilität mit dem Substrat wird hier durch leichte Verzerrungen der Koordinationsumgebung ausgeglichen, was die Robustheit wie auch die Flexibilität dieser Dreifachkoordination verdeutlicht.

4.1.3. Nanoporöse Netzwerke durch Van-der-Waals Wechselwirkungen

Wasserstoffbrücken und Metall-Ligand-Koordinationsbindungen sind hochspezifisch und gerichtet. Dies macht sie zu beliebten Hilfsmitteln für die Steuerung der Selbstorganisation von Bausteinen in drei Dimensionen und an Grenz-

flächen. Van-der-Waals-Wechselwirkungen sind hingegen zwar zwischen Molekülen allgegenwärtig, aber normalerweise viel weniger spezifisch. An Oberflächen können sie wegen der Beschränkung auf zwei Dimensionen jedoch gerichtet wirken, vor allem bei starren Bausteinen. Ein Beispiel für solches Verhalten findet sich bei der Organisation des in Abbildung 21 a gezeigten trimeren „molekularen Motors“ an

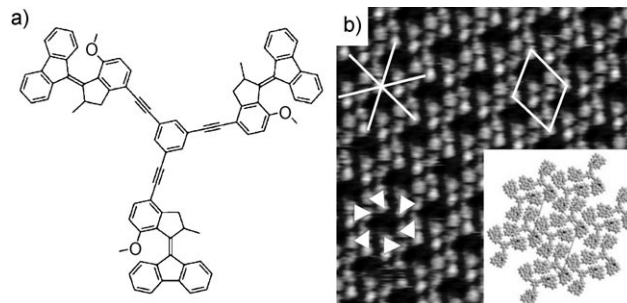


Abbildung 21. a) Molekülstruktur eines trimeren molekularen Motors; b) STM-Bild ($18.2 \times 18.2 \text{ nm}^2$) eines Bienenwabennetzwerks aus dem trimeren Motor an der 1-Phenyl-octan/Graphit-Grenzfläche; jedes darüber gezeichnete Dreieck stellt ein Molekül dar (unten links). Die Elementarzelle der Bienenwabe (oben rechts) und die kristallographischen Hauptrichtungen des Substrats (oben links) sind ebenfalls gekennzeichnet. Der Einschub zeigt ein Molekülmodell. Wiedergabe aus Lit. [60].

einer Oberfläche. Nach der Abscheidung aus einer gesättigten Lösung in 1-Phenyl-octan bildet die enantiomerenreine Verbindung ein Bienenwabennetzwerk auf HOPG (Abbildung 21 b). Die Asymmetrie des Trimers drückt sich auf molekularer Ebene in der Molekülorientierung relativ zum Substrat aus, und auf supramolekularer Ebene in der Packung des Bienenwabennetzwerks im Uhrzeigersinn. Zwischen den Molekülen herrschen nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Das Diastereomergemisch ergab ein völlig anderes, dicht gepacktes Muster, weshalb die Bildung des offenen Bienenwabennetzwerks der enantiomerenreinen Verbindung der Chiralitätsselbsterkennung der helicalen Motoreinheiten zugeschrieben wurde.^[60]

Auf Graphitoberflächen wird die zweidimensionale Aggregation oft von Alkylketten der Moleküle dominiert. Durch die spezifische Ausrichtung der Ketten entlang der Symmetrieachsen des Graphitgitters und die Verzahnung der Ketten benachbarter Moleküle in Kombination mit einer spezifischen Form des Moleküllkerns können nanoporöse Netzwerke allein auf der Basis von Van-der-Waals-Wechselwirkungen erzeugt werden. Dabei haben sich Dehydrobenzo[12]annulene (DBAs; Abbildung 22 a) wegen ihrer speziellen Eigenschaften als ausgezeichnete Bausteine erwiesen.^[61,62] 1) Die Alkylketten sind beinahe senkrecht zur Kante eines rhombischen oder dreieckigen aromatischen Kerns orientiert, und 2) der Abstand zwischen den Alkylketten an einer Kante beträgt 8.8 Å , ein idealer Wert für die Verzahnung von Alkylketten. An der Grenzfläche von Graphit und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) bilden diese Moleküle dicht gepackte Kagomé- oder poröse Bienenwabennetzwerke (Abbildung 22 b bzw. c), bei denen die verzahnten Alkylketten

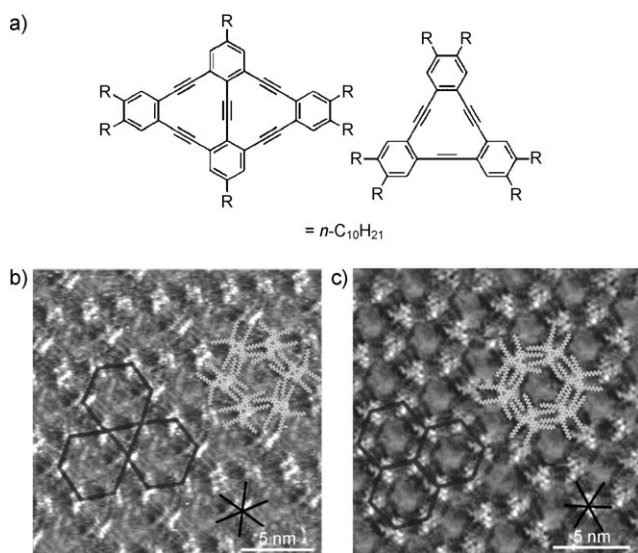


Abbildung 22. a) Molekülstruktur von DBAs mit rhombischen (links) und dreieckigen (rechts) aromatischen Kernen; b) STM-Bild des Kagomé-Netzwerks des DBA mit rhombischem Kern; Überlagerung: Modell der Molekülorganisation; c) wie (b), aber mit dem Bienenwabennetzwerk des anderen DBA. Wiedergabe aus Lit. [61] mit Genehmigung der American Chemical Society.

entlang der drei Hauptsymmetrieachsen des Graphitgitters verlaufen. Ähnliche Netzwerke mit verzahnten Alkylketten wurden mit einem Stilbenoid mit einem konjugierten 1,3,5-Tristyrylbenzolkern und peripheren Decyloxyketten erhalten (TSB35; siehe Abbildung 27).^[63]

4.1.4. Weitere Faktoren der Netzwerkbildung

Die Selbstorganisation von Molekülen an einer Oberfläche ist ein heikler Vorgang, der auf einem komplexen Zusammenspiel von Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen beruht. An der Flüssig/fest-Grenzfläche kommen noch Molekül-Lösungsmittel- und Lösungsmittel-Substrat-Wechselwirkungen hinzu (siehe Abschnitt 2.2). Diese Faktoren sind schwierig aufzuklären und zu steuern, was die genaue Vorhersage des Ergebnisses eines zweidimensionalen Selbstorganisationsvorgangs erschwert. Ein erster Schritt hin zu einer rationalen Herstellung ist aber durch sorgfältiges Design der Bausteine möglich, beispielsweise durch Wahl geeigneter Molekülsymmetrie und -flexibilität sowie durch Anfügen funktioneller Gruppen. Beispiele für den Einfluss der Molekülsymmetrie auf die zweidimensionale Selbstorganisation sind die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen DBAs, die abhängig von der Form des aromatischen Moleküllkerns verschiedene Netzwerktypen ergeben. Ein anderes Beispiel, bei dem sowohl die Molekülsymmetrie als auch das Vorhandensein funktioneller Gruppen eine Rolle spielt, sind sternförmige Oligofluorene mit variierender Zahl von endständigen Carbonsäuregruppen (Abbildung 23 a).^[64] STM-Untersuchungen an der Octansäure/Graphit-Grenzfläche zufolge werden die zweidimensional selbstorganisierten Anordnungen dieser Verbindungen von intermolekularen

Wasserstoffbrücken dominiert, variieren dabei aber abhängig von der Zahl der endständigen Carbonsäuregruppen. Das Molekül mit nur einer Carbonsäuregruppe bildet Lamellen von Dimeren, das Molekül mit zweien bildet Netzwerke aus zickzackförmigen Ketten, und das Molekül mit dreien ergibt ein hochporöses Bienenwabennetzwerk mit Hohlräumen von 4.0 nm Durchmesser (Abbildung 23 b–d).

Außer der Molekülstruktur können auch die elektronischen Eigenschaften und die Struktur der darunter liegenden Oberfläche, die die Art der Wechselwirkungen zwischen Substrat und adsorbierten Molekülen bestimmen, von großer Bedeutung für die Organisation zweidimensionaler, nanoporöser Netzwerke sein. So organisieren sich die in Abbildung 24 a gezeigten supramolekularen hohlen Rechtecke an einer Graphitoberfläche auf der Kante stehend, sodass ihre Hohlräume nicht exponiert sind (Abbildung 24 b,c).^[65] Dagegen ordnen sich die gleichen Moleküle an einer Au(111)-Oberfläche in einem EC-STM in liegender Form an, sodass ihre Hohlräume zur STM-Spitze hin gerichtet sind (Abbildung 24 d,e). Der Grund für diese verschiedenen Orientierungen besteht in den unterschiedlichen Stärken der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und diesen Molekülen.

Die Beschaffenheit von Molekülen und Substrat ist bei zweidimensionalen Selbstorganisationsvorgängen immer ein bestimmender Faktor, aber auch das Lösungsmittel, die Oberflächenbedeckung (unter UHV-Bedingungen) und die Konzentration (an der Flüssig/fest-Grenzfläche) können wichtige Rollen spielen, besonders wenn es Netzwerkpolymorphe gibt, wie sie oben für TMA beschrieben wurden. Im Fall von TMA hängt die Entwicklung der Oberflächentopologie unter UHV-Bedingungen nur von der Oberflächenbedeckung ab, eine Erscheinung, die auch bei anderen Systemen beobachtet wurde – beispielsweise für Hexaphenylbenzol (HPB) und 4,9-Diaminoperylenchinon-3,10-diimin.^[66] Für die Flüssig/fest-Grenzfläche wurde die Bildung verschiedener TMA-Polymorphe so erklärt, dass unterschiedliche Lösungsmittel entweder Dimere oder Trimere von TMA stabilisieren. Bei der Adsorption von BTB wurde eine ähnliche lösungsmittelabhängige Polymorphie festgestellt: Für Lösungsmittel mit funktionellen Gruppen, die Wasserstoffbrücken mit dem gelösten Stoff bilden können, wurde ein grober Zusammenhang der erhaltenen zweidimensionalen Struktur mit der Dielektrizitätskonstanten beobachtet.^[48,50]

Auch Netzwerke auf Basis von Van-der-Waals-Wechselwirkungen hängen stark vom Lösungsmittel ab. DBA-Netzwerke wurden aus den Lösungsmitteln 1-Phenyl-octan, *n*-Tetradecan, 1-Octansäure und TCB hergestellt. Dabei wurden mithilfe von STM sehr komplexe Polymorphe gefunden, die von hochporösen Netzwerken bis zu dicht gepackten Linienmustern variierten. Manchmal wurde auch eine Koadsorption von Lösungsmittelmolekülen beobachtet, die die Form der aggregierten Struktur beeinflusste.^[67] Der Lösungsmittelleffekt wurde anhand der Löslichkeit diskutiert, welche die Mobilität der Moleküle sowohl innerhalb der Ebene (Diffusion) als auch aus der Ebene heraus (Adsorption/Desorption) an der Grenzfläche beeinflussen kann. Diese Löslichkeitseffekte können sich wiederum auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von einer kinetisch kontrollierten Struktur zu einer thermodynamisch günstigen

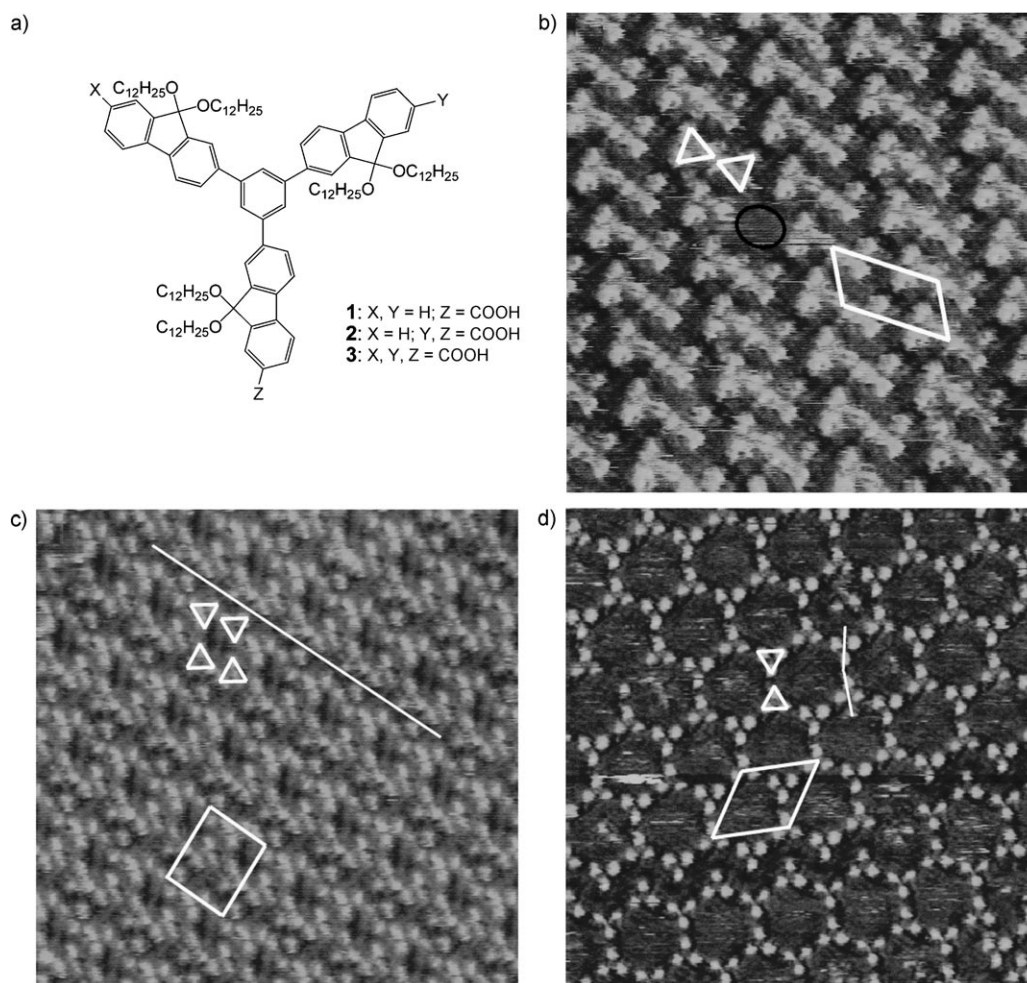


Abbildung 23. a) Molekülstruktur sternförmiger Oligofluorene; b–d) STM-Bilder der Oligofluorene mit einer, zwei bzw. drei Carbonsäuregruppen. Die hellen Dreiecke zeigen die Orientierung der aromatischen Kerne im Aggregat; weiße Kästen: Elementarzellen, dunkle Ellipse: Leerstelle. Wiedergabe aus Lit. [64] mit Genehmigung der American Chemical Society.

auswirken. Jedenfalls ist zu erwarten, dass bei Adsorptions-/Desorptions-Vorgängen die Viskosität des Lösungsmittels eine Rolle spielt.

Ein anderer wichtiger Parameter an der Flüssig/fest-Grenzfläche ist die Konzentration des gelösten Stoffs, vor allem, wenn zweidimensionale Polymorphe mit verschiedener Packungsdichte entstehen können. Für physisorbierte Systeme sind Konzentrationseffekte erst vor kurzem systematisch untersucht worden,^[68] so z.B. für die in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen DBAs. An der Graphit/TCB-Grenzfläche bilden DBAs zweidimensionale nanoporöse Netzwerke, wenn ihre Alkylketten kürzer als zwölf Kohlenstoffatome sind, während DBAs mit längeren Ketten vorzugsweise zu dicht gepackten, linearen Anordnungen aggregieren. Das Auftreten und das Verhältnis dieser Polymorphe kann durch die DBA-Konzentration eingestellt werden: Bei niedrigen Konzentrationen entstehen regelmäßige Bienenwabennetzwerke, bei hohen Konzentrationen dicht gepackte, lineare Netzwerke (Abbildung 25).^[69] Durch dieses Konzept einer „Konzentrationskontrolle“ lassen sich nanoporöse Netzwerke erhalten, deren Porengröße durch die Alkylkettenlänge definiert ist und im Bereich von 2.9 bis 5.4 nm mit Inkrementen von ca. 0.4 nm

eingestellt werden kann. Der Einfluss der Konzentration auf das Verhältnis der Polymorphe wurde anhand eines Modells unter der Annahme untersucht, dass das Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht thermodynamisch kontrolliert ist. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration des gelösten Stoffs direkt mit dem Stabilitätsunterschied zwischen dem linearen und dem Bienenwabennetzwort und deren molekularen Dichten in Beziehung steht, die experimentell bestimmt wurden und in Einklang mit dem vorgeschlagenen Modell waren. Dieses Verdünnungsprinzip wurde mit der Konzentrationsabhängigkeit von im Vakuum hergestellten Oberflächenaggregaten in Zusammenhang gebracht.^[66c]

Das Konzept der Konzentrationskontrolle ist auch auf die Organisation von Mehrkomponenten-Netzwerken anwendbar.^[70] Die Variation der Konzentrationen der Carbonsäuren BTB und TMA in einer binären Lösung führt zur Bildung von sechs locker gepackten, porösen Netzwerkphasen mit verschiedenen Strukturen und Stöchiometrien. Die Muster werden allesamt durch Wasserstoffbrückenpaare zwischen Carbonsäuregruppen stabilisiert, unterscheiden sich aber im Porenanteil. Durch Verdünnung in situ können Phasenübergänge zwischen den Monoschichtstrukturen erzeugt werden.

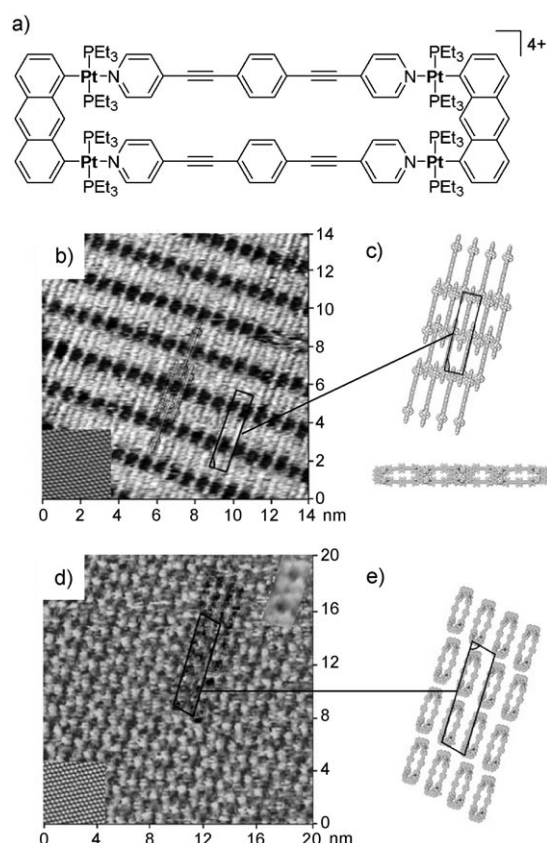


Abbildung 24. a) Molekülstruktur eines supramolekularen Rechtecks; b) STM-Bild eines Netzwerks dieser Rechtecke auf Graphit (Einschub: STM-Bild von Graphit selbst); c) Molekülmodelle (Aufsicht und Seitenansicht) der auf der Kante stehenden Rechtecke auf Graphit; d) EC-STM-Bild eines Netzwerks der Rechtecke an der Grenzfläche von Au(111) und einer 0.1 M Lösung von HClO_4 in Wasser (Einschub: Graphitgitter unter der Monoschicht); e) Molekülmodell der auf Au(111) aufliegenden Rechtecke. Wiedergabe aus Lit. [65] mit Genehmigung der National Academy of Sciences, USA.

Ein Absenken der Konzentration bei konstantem Verhältnis der beiden Spezies begünstigt die Bildung von Netzwerken mit niedriger Oberflächenbedeckung, ähnlich wie es bei Einkomponenten-DBA-Netzwerken beobachtet wird.

4.2. Eigenschaften nanoporöser Netzwerke

4.2.1. Gezielte Einstellung der Porengröße und -symmetrie

Bei vielen Anwendungen wie der Immobilisierung und Isolierung funktioneller Objekte ist es wichtig, zweidimensionale, poröse Netzwerke mit einstellbarer Größe und Periodizität der Poren herzustellen. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, gelingt dies durch Variieren der Abstandhalter zwischen Wasserstoffbrücken bildenden Carbonsäuregruppen, der Ligandengröße von MOFs und der Länge miteinander verzahnter Alkylketten. So konnten großporige Bienenwabenetzwerke aus Cobalt-Carbonitril-Bausteinen (5.7 nm)^[71] und aus DBAs mit C_{30} -Alkylketten erhalten werden. Mit einem Porendurchmesser von 7.5 nm und einem Porenanteil

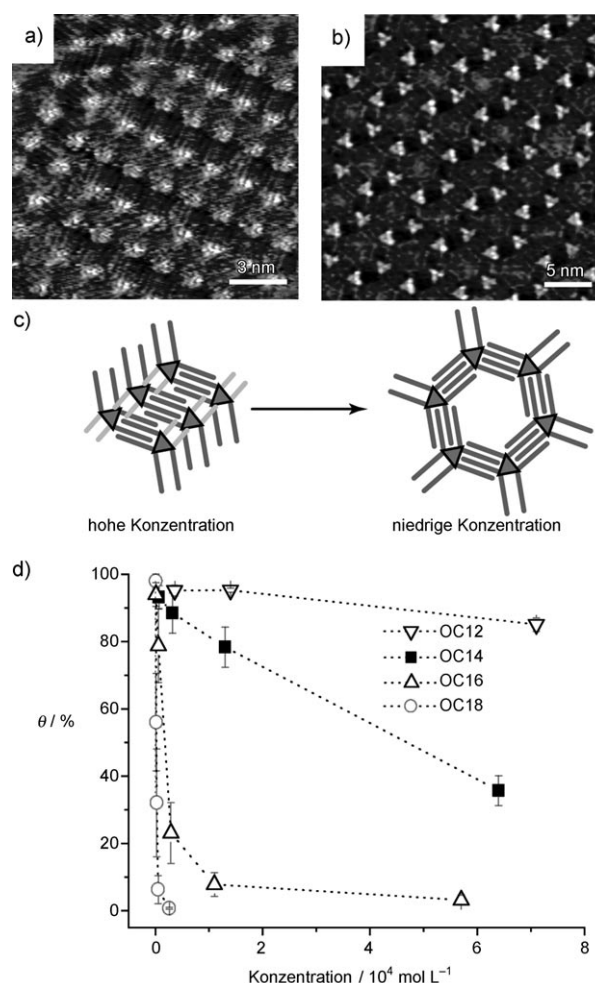


Abbildung 25. a,b) STM-Bilder von linearen bzw. bienenwabenartigen Netzwerken von DBAs mit Hexadecyloxyketten an der TCB/Graphit-Grenzfläche bei hoher bzw. niedriger Konzentration; c) Konzept der Konzentrationskontrolle; d) Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung von Bienenwabenetzwerken (θ) von DBAs mit verschiedenen Alkoxyketten; OC_n : Alkoxyketten mit n Kohlenstoffatomen. Wiedergabe aus Lit. [68].

von 0.58 ist das letztgenannte Netzwerk das offenste, das bisher beschrieben wurde.^[72]

Unlängst wurde eine weitere Strategie beschrieben: Durch Variieren der Zahl und Größe sperriger Substituenten an Porphyrin-Bausteinen konnte nicht nur die Dimensionalität eines Oberflächenaggregats eingestellt werden (eindimensionale Ketten oder zweidimensionale poröse Netzwerke, Abstand der Poren untereinander), sondern es wurden auch neue Organisationsmotive erhalten. Die Porphyrinderivate **4–6** organisieren sich auf einer Cu(111)-Oberfläche zu porösen, $p3$ -symmetrischen Netzwerken (Abbildung 26).^[73] Die Abstände zwischen den Poren nehmen von (30.9 ± 0.2) Å bei **4** über (33.5 ± 1.2) Å bei **5** auf (48.0 ± 1.4) Å bei **6** zu. Außer den typischen supramolekularen Bausteinen A und B (Abbildung 26b), die zuerst in dreidimensionalen Kristallen beobachtet worden waren, wurden auch zwei neue Bausteine entdeckt: Das von **4** gebildete poröse Netzwerk wird von drei $\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}$ -Wasserstoffbrücken zwischen den 4-Cyanphenyl-

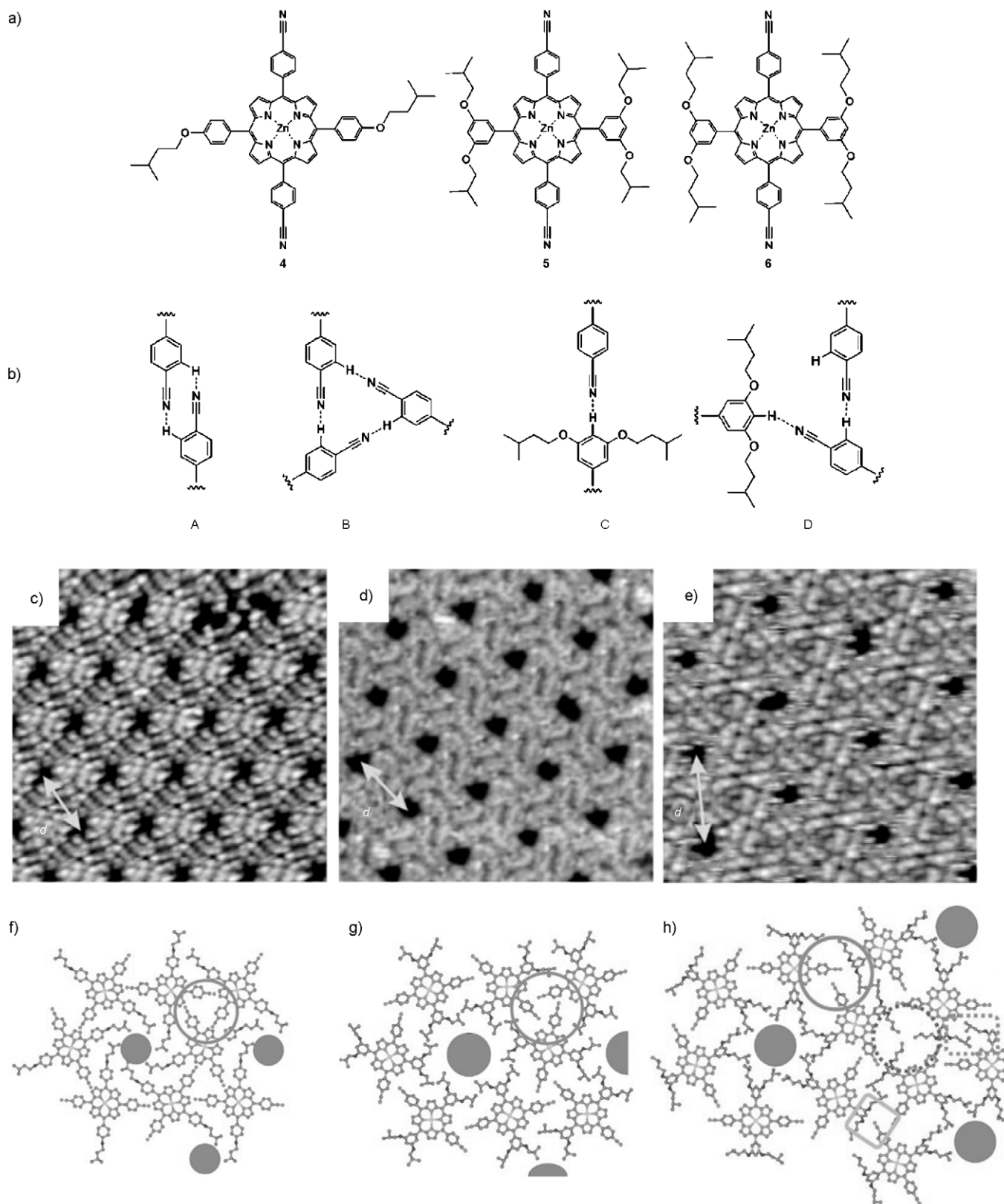


Abbildung 26. a) Molekülstruktur der drei Porphyrinderivate 4–6; b) supramolekulare Bausteine aus zwei (A) bzw. drei (B) miteinander wechselwirkenden 4-Cyanphenylgruppen sowie Bausteine, in denen die 4-Cyanphenylgruppe mit einer 3,5-Alkoxyphenylgruppe wechselwirkt (C, D). STM-Bilder (c–e; jeweils $15 \times 15 \text{ nm}^2$) und entsprechende Modellvorschläge (f–h) der offenen Netzwerke der Porphyrinderivate 4–6 bei Bedeckungen nahe einer Monoschicht; d = Gitterkonstante. Wiedergabe aus Lit. [72].

gruppen und β -Wasserstoffatomen dreier benachbarter Porphyrinmoleküle, die eine cyclische Anordnung bilden, stabilisiert (siehe B). Porphyrin **6** bildet ein Netzwerk, dessen stabilisierender supramolekularer Baustein als **D** bezeichnet ist. Bei diesem nichtsymmetrischen Trimermotiv wirkt jeder Cyanphenylsubstituent als Wasserstoffbrückendonator und zugleich als -akzeptor. Die Strukturänderung der supramolekularen Bausteine beim Wechsel von **4** über **5** zu **6** wurde der größeren sterischen Hinderung der Moleküle durch die größere Zahl bzw. Länge der Alkoxyketten zugeschrieben, die eine Annäherung benachbarter Moleküle erschweren.

4.2.2. Wirt-Gast-Aggregate

Die bisher wichtigste Eigenschaft und Anwendungsmöglichkeit zweidimensionaler, nanoporöser Netzwerke ist die Aufnahme von Gastmolekülen in den Hohlräumen. Die Regelmäßigkeit des Netzwerks bietet die Möglichkeit, funktionelle Moleküle und Cluster von Metallen oder Halbleitern in regelmäßiger Weise anzuordnen. Wirt-Gast-Netzwerke können auch als ideale Matrix fungieren, um Bindungsdynamik, Diffusion und Manipulation des Gastmoleküls mithilfe von STM zu untersuchen.

Die hexagonalen Poren im Bienenwabennetzwerk von TMA sind sehr robust und ausreichend stabil beim Abrastern mit der STM-Spitze, sodass sie eine ideale Plattform zur Untersuchung der Einzelmoleküldynamik und zur Manipulation von gebundenen Gastmolekülen sind.^[50] Auf diese Weise konnten C_{60} -Gastmoleküle in den Poren eines TMA-Netzwerks an einer Flüssig/fest-Grenzfläche auf definierte Weise lateral durch die STM-Spitze manipuliert werden, indem einfach der Tunnelstrom verringert wurde.^[74] Bei einem anderen Beispiel ermöglichte die gut definierte Ausrichtung von Gastmolekülen in einem nanoporösen Netzwerk das Studium der Dynamik von Gastmolekülen und ihrer Wechselwirkung untereinander auf Molekülebene in Echtzeit. Gastmoleküle wie Coronen und Hexabenzocoronen (HBC) konnten in einem Netzwerk aus TSB35-Molekülen aufgenommen werden (Abbildung 27).^[63] Bei der Untersuchung der größen- und formabhängigen Dynamik dieser Gastmoleküle im Netzwerk blieb HBC wegen seiner passenden Größe immobilisiert, während Coronen im Netzwerk einer schnellen Rotations- und Translationsdiffusion unterlag. Die Aufenthaltszeit der Gastmoleküle in einer Pore wurde für verschiedene Temperaturen in Histogrammen dargestellt, was Einblick in den Diffusionsmechanismus gab. Die Temperaturabhängigkeit zeigte, dass Gastmoleküle über thermisch aktivierte Wanderung zwischen Einzelmolekül-Oberflächenporen diffundierten.

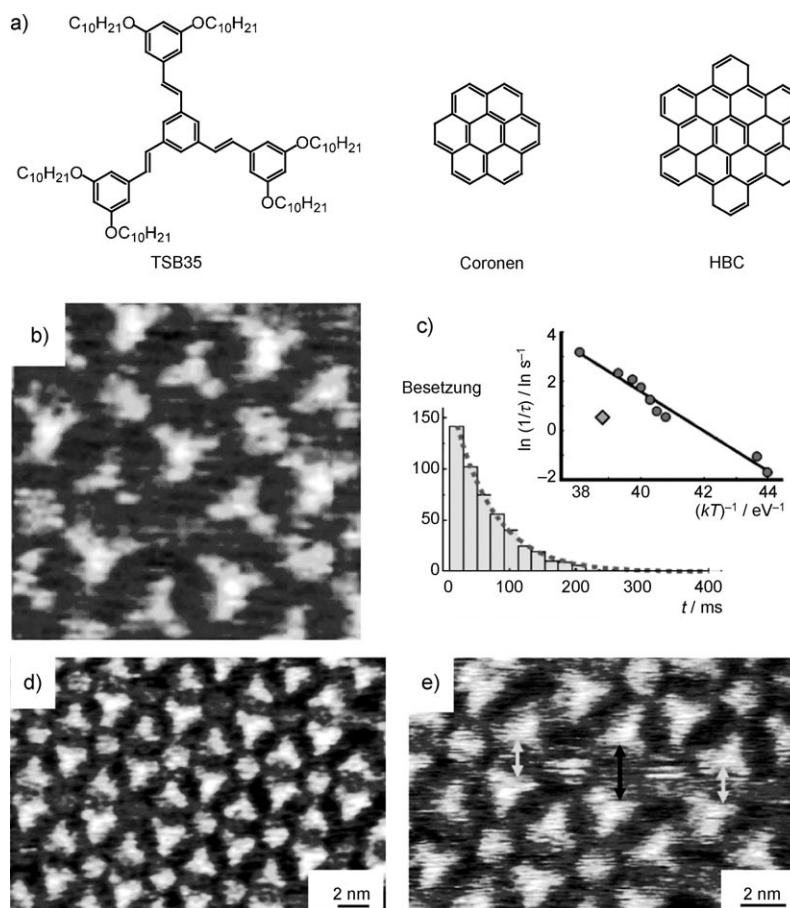


Abbildung 27. a) Molekülstrukturen von TSB35, Coronen und HBC. b) STM-Bild ($11 \times 11 \text{ nm}^2$) des Netzwerks aus einer TSB35-Matrix, die mit Coronengastmolekülen gefüllt ist. c) Histogramm der Besetzungsabnahme der Coronengastmoleküle in einer Pore, bestimmt aus einer Serie aufeinander folgender Bilder. Der Einschub zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten an der Flüssig/fest-Grenzfläche (Kreise) im Vergleich zum Wert im Vakuum bei Raumtemperatur (Raute). Die durchgezogene Arrhenius-Linie entspricht einer Energiebarriere von $(0.81 \pm 0.05) \text{ eV}$. d) STM-Bild einer unvollständig gefüllten Matrix mit substöchiometrischen Konzentrationen von HBC. e) STM-Bild eines Defekts, bei dem der Abstand zweier benachbarter TSB35-Moleküle um 50% erhöht ist und das die Bewegung eines HBC-Gastmoleküls zwischen zwei benachbarten Poren zeigt (schwarze und weiße Pfeile). Wiedergabe aus Lit. [63b] sowie aus Lit. [63a] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Porphyrinderivate mit ähnlichen Strukturen wie in Abbildung 26 (Abschnitt 4.2.1) können auf einer $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche gut geordnete poröse Netzwerke bilden. Anschließend abgeschiedene C_{60} -Moleküle werden in den entstandenen Hohlräumen selektiv aufgenommen. Es wurde eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen Fullergastmolekülen über größere Abstände als die Van-der-Waals-Radii beobachtet, die sich in der Bildung langer Fullerenketten und zweidimensionaler Felder zeigte.^[75] Die Grundlage der langreichweitigen Wechselwirkung wurde durch den Vergleich des Diffusionsverhaltens von C_{60} und C_{70} weiter untersucht. Eine systematische Beobachtung der Sprungrate als Funktion der Fullerenbedeckung wurde in einem quasichemischen Ansatz interpretiert, der ein zweidimensionales Gittergas mit wechselwirkenden Teilchen beschreibt. Die Sprungrate von C_{60} nimmt zwischen einer Bedeckung von 0 und 0.3 Mono-

schichten (ML) zu und verringert sich bei größeren Werten stark. Im Unterschied dazu nimmt die Sprungrate von C_{70} von Anfang an stark ab und erreicht schnell einen Wert, der etwa zwei Größenordnungen niedriger liegt. Gemäß dem quasi-chemischen Ansatz wird die starke Abnahme der Sprungrate von C_{70} von einer ausgeprägten anziehenden Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Fullerenmolekülen verursacht. Bei C_{60} wirkt bei niedrigen Bedeckungen eine abstoßende Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn, die mit zunehmender Bedeckung abnimmt und bei hoher Bedeckung (> 0.45 ML) anziehend wirkt. Der mikroskopische Mechanismus hinter der langreichweitigen Wechselwirkung bleibt aber unklar.

Wenn die Hohlräume eines Netzwerks groß genug sind, können nicht nur einzelne Gastmoleküle, sondern ganze Gastcluster aufgenommen werden. Im MOF aus Fe-Atomen und TDA-Liganden (siehe Abschnitt 4.1.2) wurden C_{60} -Moleküle in manchen Fällen als Dimere oder sogar Trimere in einem Hohlraum gebunden.^[57] Das nanoporöse Netzwerk, das von Melamin und PTCDI auf einer Si(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen gebildet wird, (Porendurchmesser knapp 3 nm) nimmt hexagonal aufgebaute, heptamere C_{60} -Cluster in kompakter Form auf, wenn die Gastmoleküle auf das zuvor hergestellte, offene Netzwerk sublimiert werden (Abbildung 28a).^[56] Cluster in verschiedenen Poren richten sich allesamt parallel zu den Hauptachsen der darunter liegenden Siliciumoberfläche aus.

Coronen-Gastmoleküle passen perfekt in die Poren eines TMA-Bienenwabennetzwerks, was die Herstellung heteromolekularer Cluster aus sechs Isophthalsäuremolekülen und einem Coronen-Gastmolekül an einer Flüssig/fest-Grenzfläche ermöglichte. Dieser Heterocluster mit definierter Zusammensetzung und Symmetrie konnte anschließend in den

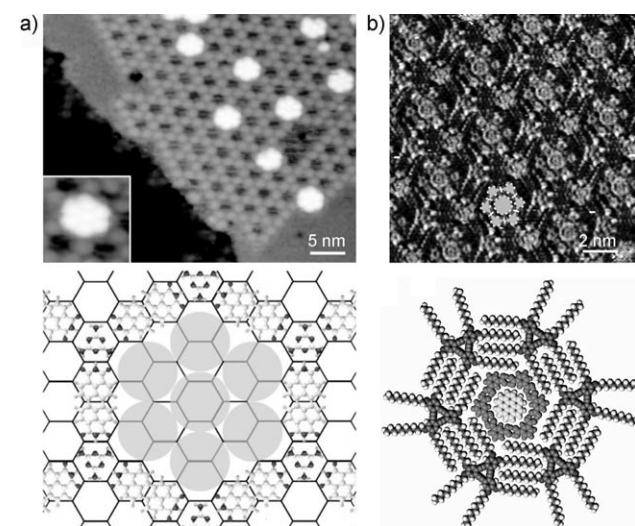


Abbildung 28. a) STM-Bild heptamerer C_{60} -Cluster in den hexagonalen Poren eines PTCDI-Melamin-Netzwerks; Einschub: hochaufgelöstes Bild eines einzelnen Clusters; b) STM-Bild von Coronen-Isophthalsäure-Heteroclustern in einem Netzwerk aus einem DBA mit Decyloxyketten; dem Bild ist ein Modell des Heteroclusters überlagert. Unter den Bildern sind Modelle der jeweiligen Anordnungen gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [56, 75] mit Genehmigung der Nature Publishing Group und der American Chemical Society.

Hohlräumen eines Netzwerks einer DBA mit Decyloxyketten aufgenommen werden (Abbildung 28b).^[76] Diese Arbeiten ebnen den Weg für neue Anwendungen, z. B. die Verwendung nanoporöser Netzwerke als Nanoreaktoren zur Herstellung von Oligomeren mit definierter Größe, Symmetrie und Zusammensetzung durch etablierte chemische Verfahren.

Das in Abbildung 29a gezeigte Azobenzoltetrasäurederivat bildet an der 1-Heptansäure/Graphit-Grenzfläche sta-

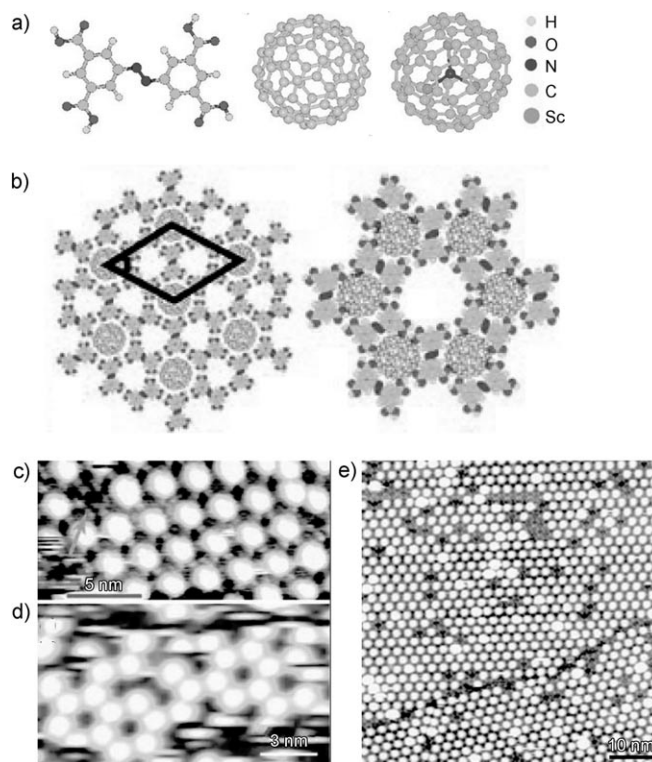


Abbildung 29. a) Molekülstruktur des Azobenzolderivats mit vier Säureresten sowie von C_{60} und $Sc_3N@C_{80}$ (von links nach rechts); b) Modelle des Kagomé-Netzwerks mit C_{60} -Gastmolekülen in den hexagonalen (links) bzw. dreieckigen Poren (rechts); c) STM-Bild der Wirt-Gast-Struktur des Kagomé-Netzwerks und der C_{60} -Gastmoleküle in den hexagonalen Poren; d) wie (c), aber mit Gastmolekülen in den dreieckigen Poren; e) wie (c), aber vom Netzwerk und $Sc_3N@C_{80}$, wobei die Gastmoleküle ausschließlich in den hexagonalen Poren angeordnet sind. Wiedergabe aus Lit. [76].

bile Kagomé-Netzwerke, bei denen Poren unterschiedlicher Größe und Symmetrie auf definierte Weise angeordnet sind. Es ist anzunehmen, dass spezifische Gastmoleküle bei Zugabe zu einem solchen Netzwerk eine Lageselektivität zeigen, die von der Größen- und Symmetrievereinbarkeit des Gastmoleküls mit den Hohlräumen des Netzwerks abhängt. Bei Zugabe von C_{60} zu dem Netzwerk wurden mittels STM zwei koexistierende, selbstorganisierte Strukturen beobachtet, die sich durch die Adsorption der Gastmoleküle in den dreieckigen oder hexagonalen Öffnungen unterscheiden (Abbildung 29b–d).^[77] Dies bedeutet, dass die Adsorption von C_{60} an diese Lagen energetisch gleichermaßen günstig ist, was auch durch Rechnungen bestätigt wurde. Es wurden aber keine Domänen beobachtet, in denen C_{60} -Moleküle beide Arten von Hohlräumen besetzen, möglicherweise aufgrund

abstoßender Wechselwirkungen oder infolge einer Modulation der elektronischen Eigenschaften der Wirtmatrix durch die Adsorption des Gastes. C_{80} oder $Sc_3N@C_{80}$, die beide größer als C_{60} sind, besetzen dagegen ausschließlich die größeren, sechseckigen Poren (Abbildung 29e). Es wird angenommen, dass die Vereinbarkeit der Gastmoleküle mit den Kavitäten hinsichtlich ihrer Größe und Gestalt eine wesentliche Rolle bei der beobachteten Lage Selektivität spielt, wie auch durch Rechnungen bestätigt wurde.

Gut geordnete nanoporöse Netzwerke können außer als Plattform für das Studium der Dynamik^[63] und die Manipulation^[78] von Einzelmolekülen auch als Plattform zur Herstellung gut geordneter und unabhängig ansprechbarer Einzelmoleküle dienen, beispielsweise für supramolekulare „Multipositions-Rotatoren“. Das in Abbildung 30a gezeigte

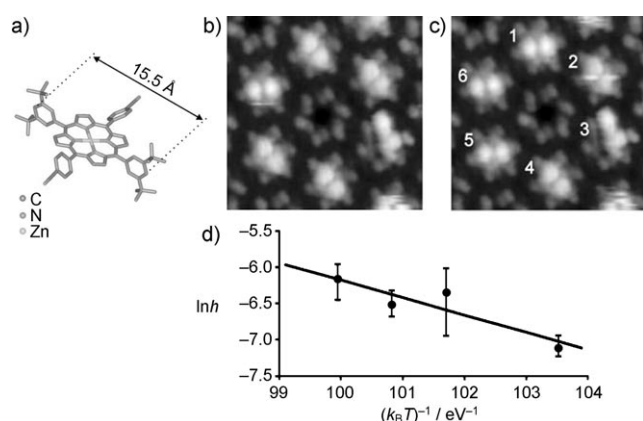


Abbildung 30. a) Molekülstruktur eines Zinkporphyrinderivats; b,c) aufeinander folgende STM-Bilder des porösen Netzwerks dieser Verbindung bei 112 K (Scangröße: $7,4 \times 7,4 \text{ nm}^2$). Einige der Poren sind von Gastmolekülen besetzt (1–6), die hantelförmig erscheinen und von Zeit zu Zeit zu einer anderen Position springen können (siehe die Orientierungen von 1 und 5); d) Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, die für den Sprung eines Gastmoleküls von einer Position zur einer benachbarten Position nötig ist. Wiedergabe aus Lit. [78].

Zinkporphyrinderivat organisiert sich an der Cu(111)-Oberfläche über schwache Wasserstoffbrücken zwischen Protonen der Phenylringe und den Cyanresten in Form eines regelmäßigen, nanoporösen Netzwerks.^[79] Die Anordnung der Porphyrinmoleküle um die Poren ist chiral, und beide Arten von homochiralen Domänen wurden an der Oberfläche beobachtet. Die Moleküle sind so auf der Oberseite der Poren gefangen, dass sie nicht in Kontakt mit dem Substrat treten; sie können dann frei zwischen sechs möglichen Orientierungen rotieren und entsprechen damit Einzelmolekül-Rotatoren. Die Rotationsgeschwindigkeit hängt von der Temperatur ab, wobei bei etwa 112 K Sprungvorgänge einzelner Gastmoleküle zwischen verschiedenen stabilen Orientierungen mittels STM zu beobachten waren. Durch Auswertung aufeinander folgender STM-Bilder bei Temperaturen zwischen 112 und 116 K wurde die Aktivierungsenergie der Sprünge zu $(0,24 \pm 0,08) \text{ eV}$ abgeschätzt (Abbildung 30d). Noch interessanter war, dass die einzelnen Gastmoleküle bei 77 K von der

STM-Spitze selektiv angesprochen und geschaltet werden konnten, einer Temperatur, bei der keine thermisch induzierten Schaltvorgänge stattfinden. Einzelne Schaltvorgänge konnten mit molekularer Präzision ausgelöst werden, indem die STM-Spitze über einem Gastmolekül angeordnet und ein kurzer Puls angelegt wurde, der die benachbarten Gastmoleküle unbeeinflusst ließ.

Eine ähnliche Rotatoreinheit wurde durch Einschließen von Zinkoctaethylporphyrin in ein zuvor durch thermisches Dehydrieren von 4,9-Diaminoperylenchinon-3,10-diimin erhaltenes, hexagonales Netzwerk auf einer Cu(111)-Oberfläche hergestellt.^[80] Die Energiebarriere dieses molekularen Rotors im eingeschränkten Raum des Oberflächennetzwerks wurde zu $(0,17 \pm 0,03) \text{ eV}$ bestimmt.

4.2.3. Netzwerkfunktionalisierung

Im Prinzip können zweidimensionale, nanoporöse Netzwerke durch Anbringen reaktiver Gruppen an den Rändern oder Ecken der Molekülbausteine weiter funktionalisiert werden. So kann das templatvermittelte Binden von Gastmolekülen mit molekularer Erkennung kombiniert werden. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 diskutiert, enthält das von TMLA auf einer Cu(100)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen gebildete MOF organische Liganden, die eine Carbonsäuregruppe enthalten, die nicht an der Metall-Ligand-Koordination beteiligt ist, sondern in das Poreninnere zeigt und eine wichtige Rolle bei der Wechselwirkung mit C_{60} -Gastmolekülen zu spielen scheint, indem sie deren Bindungsstabilität erhöht.^[57]

Unlängst wurde gezeigt, dass die Modifizierung der Bausteine poröser Netzwerke mit funktionellen Gruppen auch zu völlig neuen selbstorganisierten Strukturen führen kann. Bei den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen PTCDI/Melamin-Netzwerken wurde die PTCDI-Komponente durch Derivate mit Brom- oder Propylthiosubstituenten am Perylenkern ersetzt (Abbildung 31a).^[81] Die Untersuchung mit STM auf einer Ag/Si(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen zeigte nur eine geringe Wirkung der Bromsubstituenten auf die Struktur des homomolekularen Netzwerks. Bei der Abscheidung von Melamin auf einer Submonoschicht von Br_2 -PTCDI wurde gefunden, dass die Bromsubstituenten die Bildung des heteromolekularen Bienenwabennetzwerks gegenüber jener des gewöhnlichen PTCDI-Melamin-Netzwerks sogar begünstigen. Bei Zugabe von C_{60} bildeten sich in beiden Fällen heptamere Cluster von Gastmolekülen in den Poren, was die Ähnlichkeit des Wirt-Gast-Verhaltens der beiden Netzwerke unterstreicht (Abbildung 31d).

Das Anbringen von Propylthiogruppen führte hingegen zu einem gänzlich anderen homomolekularen Netzwerk mit einer kleineren Periodizität als beim PTCDI-Netzwerk (28,3 gegenüber 35 Å). Es wurde vermutet, dass bindende C-H...O-Wasserstoffbrücken zwischen den Propylthioketten und Sauerstoffatomen an einem benachbarten Molekül für die Änderung des Di(propylthio)-PTCDI-Netzwerks verantwortlich sind (Abbildung 31b,c). Nach der Abscheidung von Melamin wurden ähnliche heteromolekulare Bienenwabennetzwerke wie bei PTCDI und Br_2 -PTCDI beobachtet, die jedoch völlig andere Wirt-Gast-Eigenschaften zeigten: An-

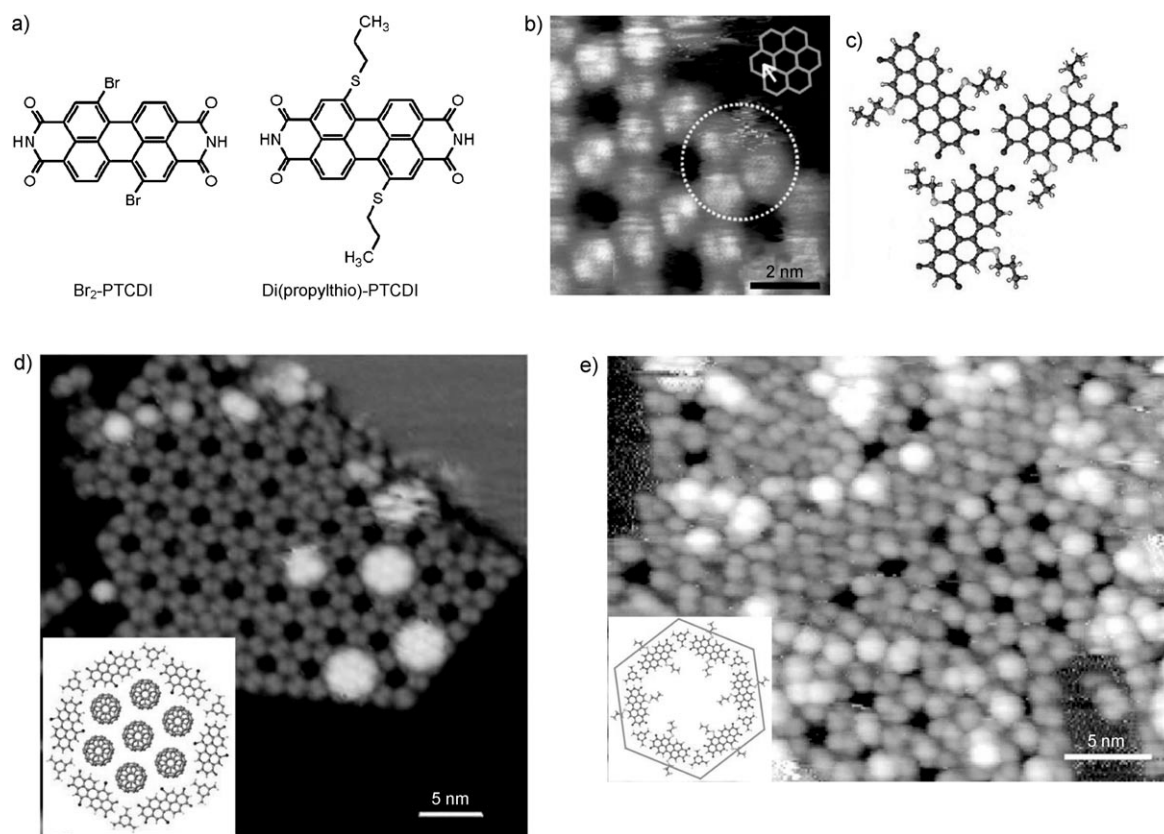


Abbildung 31. a) Molekülstruktur von Br_2 -PTCDI und Di(propylthio)-PTCDI. b) STM-Bild eines homonuklearen Netzwerks aus Di(propylthio)-PTCDI. Ein Trimerknoten ist durch einen gestrichelten, weißen Kreis gekennzeichnet, und der Oberflächenaufbau des Ag/Si(111) durch ein hexagonales Raster; Pfeil: $[11\bar{2}]$ -Richtung der Oberfläche. c) Vorgeschlagenes Molekülmodell des Trimerknotens. d) STM-Bild von drei in den Poren eines Br_2 -PTCDI-Melamin-Netzwerks eingeschlossenen C_{60} -Heptameren; Einschub: Molekülmodell. e) STM-Bild der fehlgeordneten Struktur nach dem Abscheiden von C_{60} auf einem Di(propylthio)-PTCDI-Melamin-Netzwerk; Einschub: Modell des Netzwerks, bei dem die Pore teilweise von den Propylthiosubstituenten besetzt ist. Wiedergabe aus Lit. [80].

stelle von Clustern aus C_{60} -Gastmolekülen wurden nur unregelmäßig in den Poren oder auf dem Netzwerk liegende C_{60} -Monomere gefunden (Abbildung 31 e). Vermutlich können die Poren keine Cluster von Gastmolekülen binden, da die sperrigen Propylthioketten die Wechselwirkungen zwischen C_{60} und der Oberfläche hemmen.

4.2.4. Kombination von Physisorption und Chemisorption: hybride nanoporöse Netzwerke

Selbstorganisierte Monoschichten (SAMs), typischerweise auf Metalloberflächen chemisorbierte Thiole, werden weithin verwendet, um chemische und physikalische Eigenschaften von Grenzflächen maßgeschneidert zu modifizieren und gemusterte Oberflächen herzustellen. Durch Kombination einer nichtkovalenten Selbstorganisation poröser Netzwerke mit SAMs lässt sich eine Fabrikationsplattform erhalten, bei der das erstgenannte Verfahren eine Präzision im Nanometermaßstab sicherstellt und das zweite vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten bietet. Zu diesem Zweck wurde ein aus Lösung auf einer Goldfläche abgeschiedenes Melamin/PTCDI-Netzwerk verwendet, das mit SAMs aus Thiolen oder verwandten Verbindungen weiterverarbeitet werden kann.^[82] Die Koadsorption von PTCDI und Melamin

aus Dimethylformamid auf Au(111) ergab ein regelmäßiges Bienenwabennetzwerk mit einer Periodizität von 35 Å, das mit dem unter UHV-Bedingungen gebildeten Netzwerk identisch war (Abbildung 32 a). Durch STM wurde gezeigt, dass das Netzwerk als Templat für die Herstellung von SAMs mit drei Arten von Thiolen verwendet werden kann, die sich in ihrer Monoschichtstabilität unterscheiden. Nach der Thioladsorption bleibt das Bienenwabennetzwerk gut erhalten und ermöglicht wegen seiner starren Struktur die Visualisierung der eingeschlossenen SAMs aus Adamantanthiol in molekularer Auflösung (Abbildung 32 c). Die SAM-Netzwerk-Hybridstrukturen sind in einer flüssigen Umgebung stabil und können durch elektrochemische Abscheidung von Kupfer zwischen den Thiolen und der Au(111)-Oberfläche weiter modifiziert werden (Abbildung 32 d,e). Die Querschnittsanalyse von modifizierten und unveränderten Bereichen zeigte, dass das Cu ausschließlich zwischen den Thiolen und dem Substrat eingelagert ist, nicht aber zwischen dem PTCDI-Netzwerk und dem Substrat. Die Kombination von physisorbierten, nichtkovalenten Netzwerken mit chemisorbierten SAMs bietet eine größere Flexibilität beim Design, wobei das Netzwerk die Strukturen innerhalb der Substratebene in definierter Weise beschränkt und das SAM die orthogonale Modifizierung der Oberfläche ermöglicht.

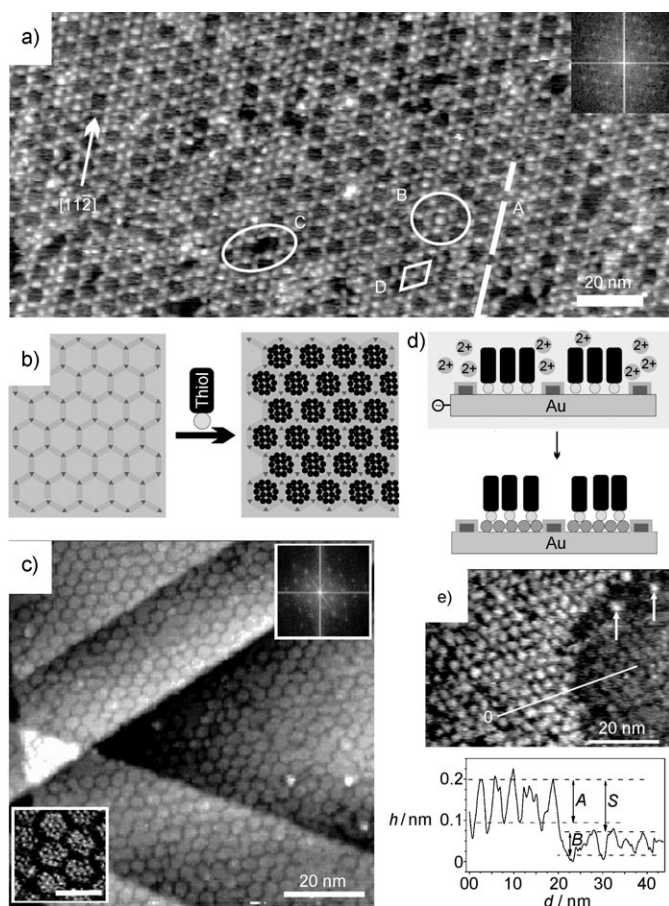


Abbildung 32. a) STM-Bild eines PTCDI-Melamin-Netzwerks, das durch Abscheidung aus Lösung auf eine Au(111)-Oberfläche erhalten wurde (A = Verwerfungslinie, B/C = Pore mit bzw. ohne PTCDI-Molekül, D = 35-Å-Periode des Honigwabengitters); Einschub: Fourier-Transformation, die die Regelmäßigkeit des Netzwerks zeigt. b) Füllen der Poren des PTCDI-Melamin-Netzwerks mit einem Thiol. c) STM-Bild der Hybridstruktur auf Au(111), wobei das Netzwerk mit Adamantanthiol gefüllt ist; Einschub unten links: Bild der Thiole in einer Pore mit molekularer Auflösung (Maßstabsbalken: 5 nm); Einschub oben rechts: Fourier-Transformation. d) Elektrochemische Abscheidung von Cu (dunkelgraue Kreise) in Poren des Netzwerks an der Thiol/Au-Grenzfläche. e) STM-Bild einer Probe in Umgebungsluft nach elektrochemischer Teilabscheidung von Cu; Pfeile: einzelne Poren mit abgeschiedenem Cu; unten: Höhenprofil entlang der Linie im Bild; A, B, S = Höhenunterschiede von 1.15, 0.5 bzw. 1.3 Å. Wiedergabe aus Lit. [82] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

5. Chemische Reaktivität auf Oberflächen: auf neuen Wegen

In den bisherigen Abschnitten wurde beschrieben, wie mit Bottom-up-Strategien und dem Repertoire der supramolekularen Chemie eine Vielfalt von zweidimensionalen, selbstorganisierten Nanostrukturen auf Oberflächen erzeugt werden kann. Die STM ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel, um diese Nanostrukturen in höchstmöglicher Auflösung darzustellen, d.h. in Form einzelner Atome und Moleküle. Noch vielversprechender ist jedoch die Verwendung der STM zur Echtzeit- und Echtraum-Darstellung dynamischer Vorgänge in selbstorganisierten Nanostrukturen, insbesondere

der Reaktivität.^[83] Chemische Reaktionen werden meist durch Ensembleverfahren untersucht, z.B. durch NMR- und Fluoreszenzspektroskopie, die allerdings nur ein gemitteltetes Verhalten messen und keine Informationen auf der Einzelmolekülebene liefern. Erst vor kurzem wurden durch Fluoreszenzmikroskopie chemische Reaktionen auf Kristallflächen,^[84] in Gegenwart von Enzymen,^[85] auf Nanoteilchen^[86] und bei der Bildung von Metall-Ligand-Komplexen^[87] durch Zählen des Einzeldurchsatzes verfolgt. Durch STM ist es möglich geworden, chemische Reaktionen auf molekularer Ebene sichtbar zu machen. Einer der Pioniere^[88] bei der Anwendung von Rastersondenverfahren zur detaillierten Untersuchung der molekularen Mechanismen von elementaren Reaktionen auf Oberflächen, z.B. der katalytischen Synthese von Ammoniak über Eisen und der Oxidation von Kohlenmonoxid über Palladium, war der Nobelpreisträger Gerhard Ertl.^[89] Später wurde mithilfe der STM eine Vielfalt anderer einfacher Reaktionen untersucht, an denen Einzelmoleküloxidation^[90] und die Modifizierung chemischer Bindungen beteiligt sind, z.B. Rotation,^[91] Diffusion,^[92] Dissoziation,^[93] Isomerisierung^[94] und Bindungsknüpfung.^[95] In den letzten Jahren hat sich das Forschungsinteresse hin zur Untersuchung von Reaktionen zwischen viel größeren organischen Molekülen verschoben, insbesondere zu kovalenten Kupplungsreaktionen unter UHV-Bedingungen, aktuell auch zu Reaktionen an der Flüssig/fest-Grenzfläche, einem typischen Forschungsgebiet der Chemie und Biologie. Dieser Abschnitt wird sich auf die neuesten Entwicklungen der beiden genannten Forschungsrichtungen konzentrieren.

5.1. Reaktivität unter UHV-Bedingungen

In einer bahnbrechenden Veröffentlichung aus dem Jahr 2000 beschrieben Hla und Mitarbeiter die Kupplung zweier Iodbenzolmoleküle zu einem Biphenylmolekül unter UHV-Bedingungen bei tiefen Temperaturen.^[113] Alle Schritte dieser Ullmann-Kupplung erfolgten an einer Stufenkante einer Cu(111)-Oberfläche und konnten von einer STM-Spitze gelöst werden. In den letzten Jahren ist das Interesse an Zwei- und Mehrkomponentenkupplungen neu erwacht, hauptsächlich mit dem Ziel einer kovalenten Verknüpfung vieler Moleküle zu großflächigen, robusten, zweidimensionalen Netzwerken.^[96]

So können auf einer Au(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen durch Koadsorption eines Bis(hydroxybenzaldehyds) und *n*-Octylamin bei Raumtemperatur in situ Bisimine hergestellt werden (Abbildung 33a).^[97] Die Identität des Kondensationsprodukts wurde durch Vergleichen der STM-Bilder (Abbildung 33c) mit denen des ex situ synthetisierten Produkts und durch Nahanten-Röntgenabsorptionsfeinstruktur(NEXAFS)-Untersuchungen bestätigt. Allein der Umstand, dass die Reaktion unter UHV-Bedingungen gelingt, war überraschend, da die Iminbildung in Lösung die Dehydrierung eines Halbiminal-Intermediats umfasst, eine Reaktion, die vom Lösungsmittel, das als kombinierter Protonendonor/-akzeptor wirkt, katalysiert wird. Nach DFT-Rechnungen kann bei Fehlen eines Lösungsmittels die Phenoxygruppe des Aldehyds, die in unmittel-

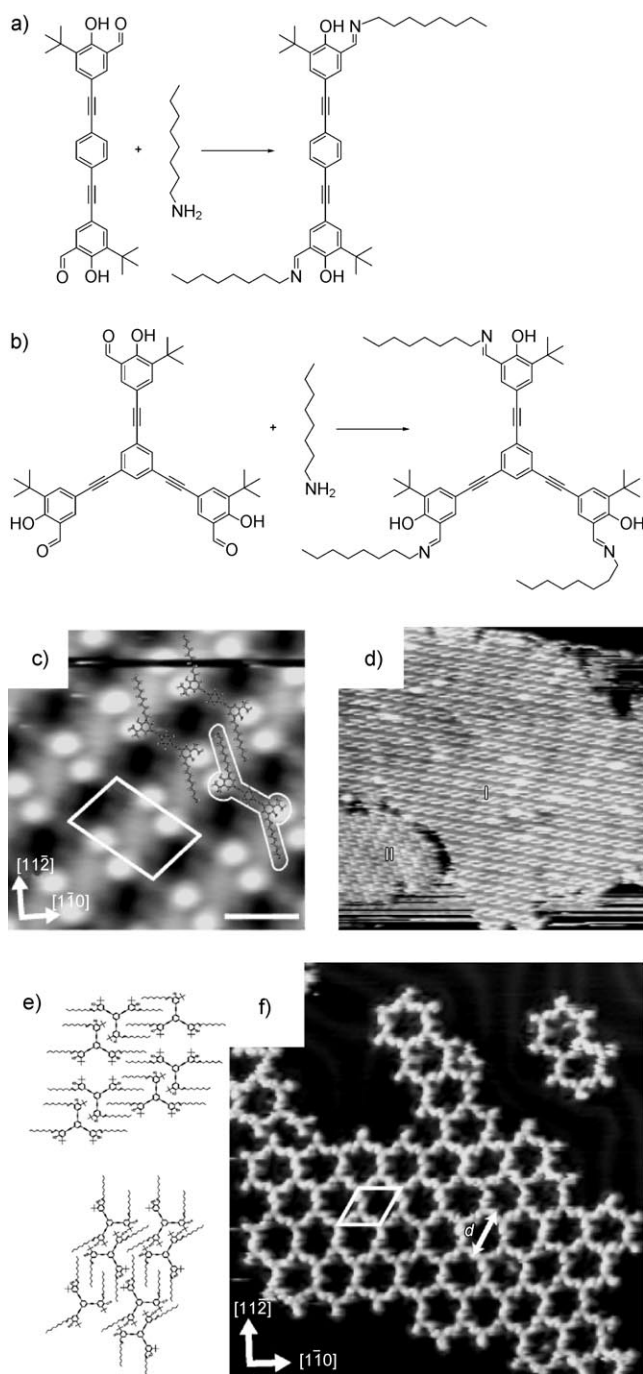


Abbildung 33. a) Kondensationsreaktion zwischen Dialdehyd und *n*-Octylamin; b) wie (a), aber zwischen Trialdehyd und *n*-Octylamin; c) STM-Bild des an der Oberfläche in situ selbstorganisierten Diiminprodukts; Maßstabsbalken: 2 nm; weißer Kasten: Elementarzelle, weiß umrandete Struktur: einzelnes Molekül des Diiminprodukts; d) STM-Bild ($85 \times 85 \text{ nm}^2$) von an der Oberfläche bei tiefer Temperatur und hohem Aminfluss in situ selbstorganisierten, dicht gepackten Triimininen; e) Molekülmodelle der beiden Typen dicht gepackter Phasen (I und II) im STM-Bild von (d); f) STM-Bild ($40 \times 40 \text{ nm}^2$) des porösen Netzwerks, das von den Triimininen bei hoher Temperatur und niedrigem Aminfluss an der Oberfläche in situ gebildet wird; weißer Kasten: Elementarzelle; *d*: Porendurchmesser. Wiedergabe aus Lit. [97] mit Genehmigung der American Chemical Society.

telbarer Nähe des reaktiven Zentrums angeordnet ist, als interner Katalysator für die Dehydrierung wirken. Allerdings könnte auch die Au(111)-Oberfläche einen wesentlichen Einfluss haben, indem sie z.B. die Energiebarrieren der Kupplung senkt.

Die Kombination von Selbstorganisation und Reaktivität an einer Oberfläche wurde durch Kondensation von *n*-Octylamin mit einem sternförmigen Trialdehyd weiter untersucht (Abbildung 33 b).^[98] Mit diesen Komponenten schien es möglich, die endgültige zweidimensionale Struktur der Monoschicht nach der Reaktion abhängig von den Reaktions- und Aggregationsbedingungen zu steuern. Bei einer tiefen Substrattemperatur (170 K) und einem hohen Aminfluss entstanden kinetisch gebildete, dicht gepackte Netzwerke, die die Strukturmerkmale des konformativ geordneten Trialdehydreaktanten zeigten und nach der Reaktion von anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert wurden (Abbildung 33 d,e). Im Unterschied dazu entstanden bei hoher Substrattemperatur (300 K) und niedrigem Aminfluss offene, poröse Netzwerke mit einem hohen Grad an konformativer Fehlordnung (Abbildung 33 f). In diesem Fall schwächt die höhere Substrattemperatur die Adsorption der Trialdehyde, die dann bei der Reaktion mit den Aminen frei über das Substrat diffundieren können. Konformativ fehlgeordnete, hexagonale Strukturen sind letztlich entropisch begünstigt. Interessanterweise bildete das ex situ synthetisierte Triiminprodukt bei der Adsorption an der Oberfläche völlig andere Netzwerke, was deutlich macht, dass sich durch Synthese auf einer Oberfläche neue zweidimensionale Nanostrukturen erzeugen lassen.

Bei nachfolgenden Arbeiten wurde die gleiche Kondensationsreaktion genutzt, um durch Umsetzung des Trialdehyds mit 1,6-Diaminohexan in situ Polymernetzwerke zu erzeugen.^[99] Ordnung und Konnektivität dieser Netzwerke konnten durch Variieren der Bedingungen zur Probenherstellung eingestellt werden. Wurde eine kalte Oberfläche (120–160 K), die das Trialdehyd trug, Diamindampf ausgesetzt, entstanden Mehrfachschichten aus zwei Komponenten, die durch Tempern bei 400–450 K zur Reaktion gebracht wurden. Wegen ihrer hohen Konzentration, dank derer sie für die Reaktion leicht verfügbar sind, sättigten die Diamine die Trialdehyde, sodass oligomere Strukturen mit geringer Konnektivität entstehen. Wird dagegen eine warme Probe (400 K) des Trialdehyds einem viel niedrigeren Dampfdruck des Diamins ausgesetzt, verhindert dies eine Übersättigung, sodass ausgedehnte Polymernetzwerke mit hoher Konnektivität entstehen.

Außer Iminen können auch Imide leicht durch Oberflächenreaktionen synthetisiert werden. Nach Abscheidung gleicher Mengen von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) und 4,4'-Diamino-*p*-terphenyl (DATP) auf einer Au(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen (Abbildung 34 a) zeigten STM-Bilder ein rechteckiges Netzwerk der beiden Komponenten, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind (Abbildung 34 b).^[100] Durch Tempern bei 570 K wird eine Kondensation zum Imid ausgelöst, die zur Bildung langer, paralleler Ketten aus agglomerierten Polyimid-Oligomeren führt (Abbildung 34 c). Bei Abscheidung eines der entsprechenden Moleküle im Überschuss bestehen die Ket-

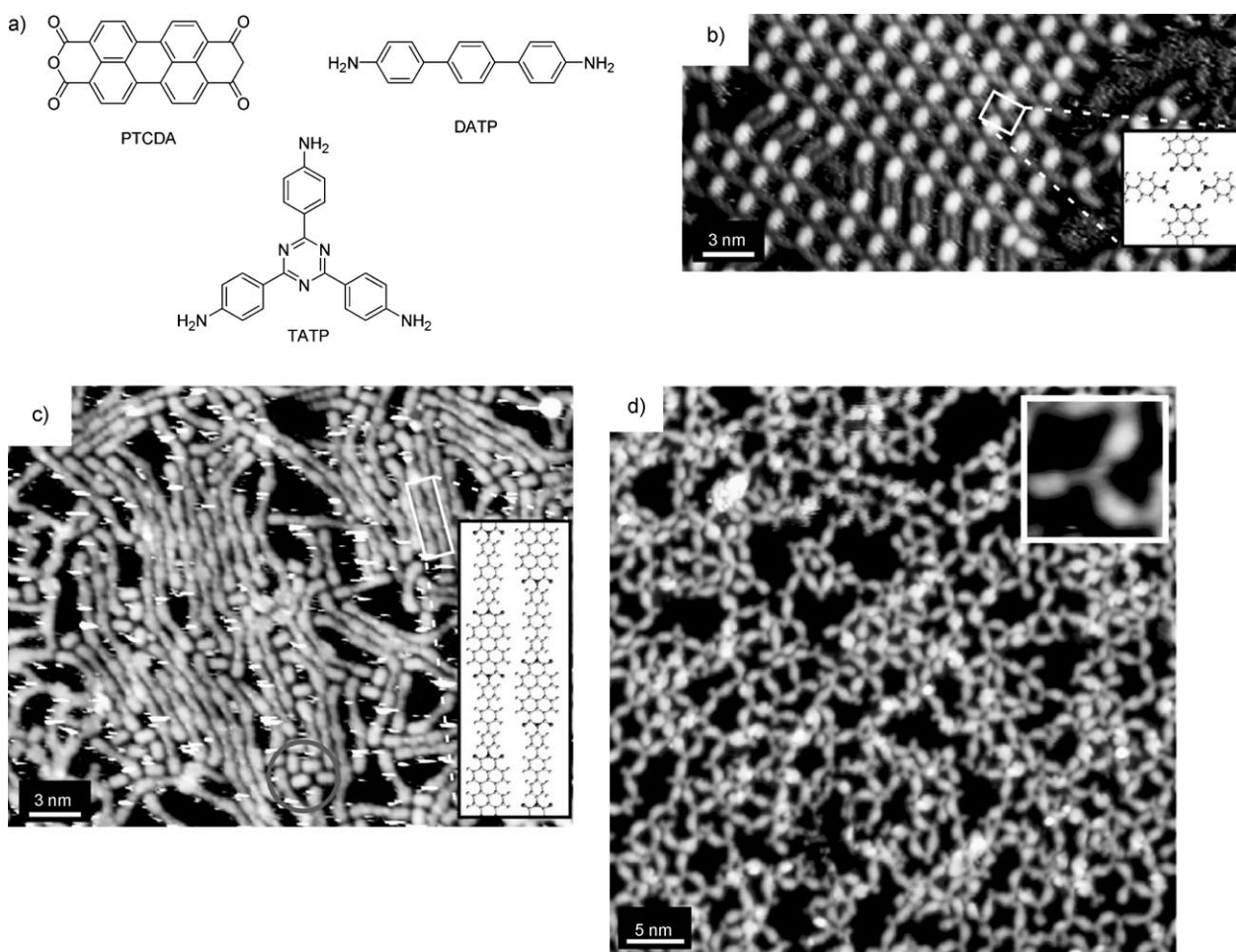


Abbildung 34. a) Molekülstrukturen von PTCDA, DATP und TATP; b) STM-Bild eines zweidimensionalen, durch Wasserstoffbrücken gebundenen Netzwerks von PTCDA und DATP auf einer Au(111)-Oberfläche unter UHV; Einschub: Molekülanordnung; c) STM-Bild paralleler Stränge aggregierter Oligoimide nach Tempern bei 570 K; Einschub: Molekülanordnung; d) STM-Bild eines porösen Polyimidnetzwerks nach Tempern eines 2:3-Gemischs von TATP und PTCDA; Einschub: Vergrößerung. Wiedergabe aus Lit. [99] mit Genehmigung der American Chemical Society.

tenenden der Oligomere kontrolliert entweder aus einem PTCDA- oder einem DATP-Molekül. Außer linearen Ketten können auch verzweigte Netzwerke erhalten werden, wenn 2,4,6-Tris(4-aminophenyl)-1,3,5-triazin (TATP) anstelle von DATP verwendet wird. Durch Behandlung der PTCDA- und TATP-Komponenten mit einem ähnlichen Verfahren wurde ein hochporöses, aber unregelmäßiges Netzwerk mit einer ausgedehnten zweidimensionalen Konnektivität erhalten (Abbildung 34 d).

Ein weiterer Weg zur In-situ-Herstellung poröser Netzwerke auf Oberflächen nutzt Boronatreaktionen. Über eine Dehydrierung von 1,4-Benzoldiborsäure (BDBA) durch eine intermolekulare Reaktion auf einer Ag(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen wurden trimere Boroxine erhalten, die sich in einem hexagonalen, porösen Netzwerk mit einer Porengröße von 1.5 nm organisieren (Abbildung 35 a).^[101] Die Porengröße konnte durch eine heteromolekulare Kupplung vergrößert werden, nämlich durch Veresterung von BDBA mit einem Hexahydroxytriphenyl (HHTP; Abbildung 35 b). Das so erhaltene Netzwerk besteht hauptsächlich aus Sechsecken mit einer Porengröße von beinahe 3 nm.

Dabei wurde eine Homopolymerisation von BDBA verhindert, indem zunächst eine Monoschicht HHTP auf der Oberfläche aufgetragen wurde und anschließend die beiden Komponenten gemeinsam abgeschieden wurden. Danach wurden überschüssiges Wasser und HHTP durch Tempern entfernt. Die Dehydrierung und die Veresterung verliefen bei Raumtemperatur leicht, was bedeutet, dass die Aktivierungstemperatur darunter liegen muss. Die kovalenten Netzwerke waren robust genug, um mindestens 5 min Tempern bei 750 K zu überdauern.

Durch die Einschränkung potenziell reaktiver Moleküle auf eine Oberfläche können in manchen Fällen Reaktionen untersucht werden, die in Lösung nicht ohne weiteres ablaufen. Ein Beispiel ist die Oligomerisierung von 1,3,8,10-Tetraazaperopyrenen (TAPP) über ein Carbenintermediat (Abbildung 36 a).^[102] Diese Reaktion ist thermodynamisch günstig, vermutlich weil dabei ein ausgedehntes konjugiertes System entsteht. Wegen der schlechten Löslichkeit der Ausgangsverbindung in allen gängigen Lösungsmitteln kann die Reaktion aber nicht in Lösung untersucht werden. Bei der Abscheidung von TAPP auf einer Cu(111)-Oberfläche unter

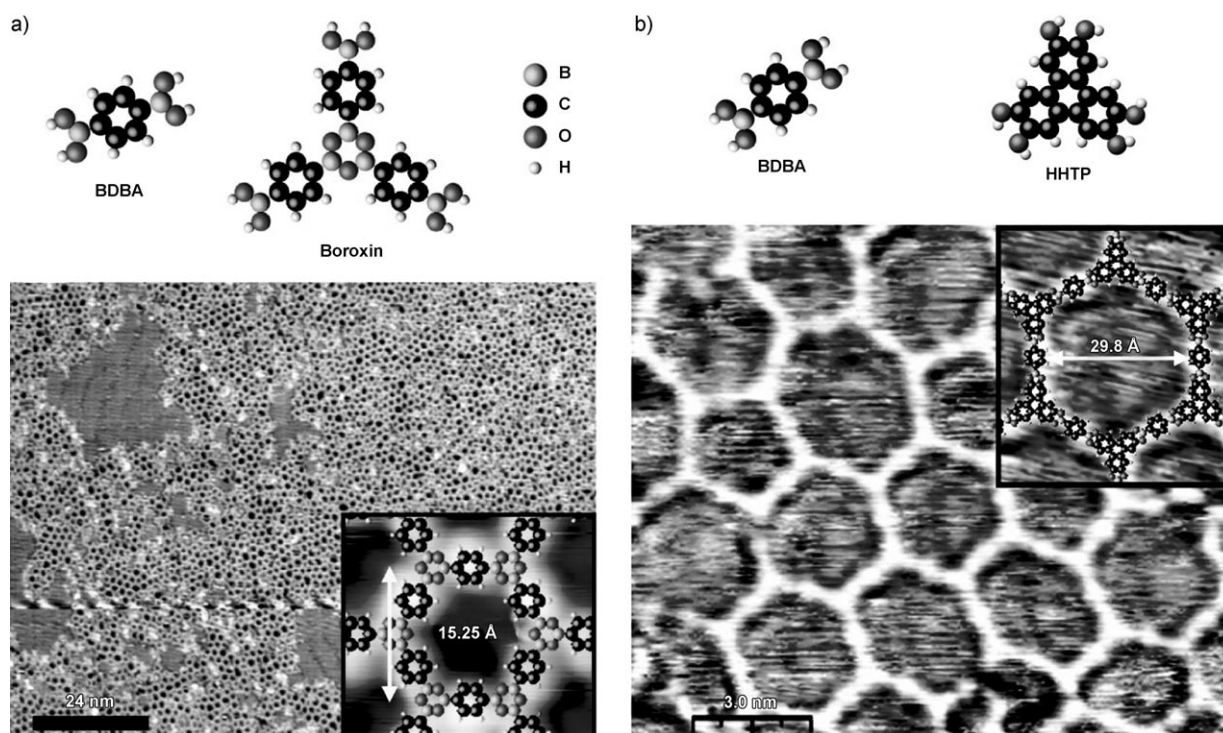


Abbildung 35. a) Dehydrierung von BDDBA an einer Ag(111)-Oberfläche; oben: Strukturen der Reaktanten; unten: STM-Bild; b) Veresterung von BDDBA mit HHTP an einer Ag(111)-Oberfläche; oben: Strukturen der Reaktanten; unten: STM-Bild. Einschübe: Molekülmodelle der Netzwerke, die den Netzwerkstrukturen überlagert sind. Wiedergabe aus Lit. [100] mit Genehmigung der American Chemical Society.

UHV-Bedingungen entstanden nach Tempern bei 150 °C poröse Netzwerke, bei denen die organischen Farbstoffmoleküle durch die freien Elektronenpaare ihrer Stickstoffatome an Cu-Atome koordinieren (Abbildung 36b). Weiteres Tempern bei 250 °C führte zur Bildung von Oligomeren und Polymeren, die in Tieftemperatur-STM-Bildern leicht zu identifizieren waren (Abbildung 36c,d). Die kovalente Verknüpfung der Ketten wurde dadurch bestätigt, dass ganze Kettenabschnitte durch die STM-Spitze manipuliert werden konnten. Als zwei Ketten parallel ausgerichtet wurden, waren Vorsprünge zwischen den beiden zu beobachten, die als Cu-Atome interpretiert wurden, die von den Stickstoffatomen der Oligomere koordiniert werden (Abbildung 36e).

Bei einer weiteren Kupplungsreaktion haben die Intermediate radikalischen Charakter: Bei thermischer Aktivierung dissoziierte eine Reihe von *meso*-(*p*-Bromphenyl)-substituierten Porphyrinen auf einem Au(111)-Substrat unter UHV-Bedingungen, wobei die Brom-Kohlenstoff-Bindungen unter Bildung radikalischer Spezies gespalten wurden, die zur Dimerisierung neigen.^[103] Abhängig von der Zahl der reaktiven Substituenten des Porphyrins konnten gezielt Dimere, lineare Anordnungen und Netzwerke gebildet werden (Abbildung 37). Porphyrine ohne Bromphenylgruppen waren nicht reaktiv. Die kovalente Natur der Verknüpfung wurde durch Rastertunnelspektroskopie (STS) sowie durch die Tatsache bestätigt, dass verbundene Ketten durch die STM-Spitze lateral manipuliert werden konnten. Allein durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen verbundene Aggregate wurden dabei gespalten.

Bei einer verwandten Arbeit wurden Tetrakis(*meso*-methyl)porphyrine auf einer Cu(110)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen kovalent gekuppelt.^[104] Bei Raumtemperatur erschienen diese Moleküle unter UHV-Bedingungen als Monomere, und Tempern bei 150–200 °C führte zur Verknüpfung zu oligomeren Strukturen. STM-Bilder zeigten, dass die Kupplung über die *meso*-Mesitylgruppen stattgefunden hatte, und es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die Methylgruppen zu CH₂-Radikalen reduziert werden, die anschließend zu Ethylenbrücken gekuppelt werden. Dieser kovalente Kupplungsmechanismus wurde durch die Beobachtung bestätigt, dass eine ähnliche Behandlung von Tetrakis(*meso*-phenyl)porphyrinen keine gekuppelten Produkte lieferte.

Chemische Reaktivität kann auch durch Selbstorganisation induziert werden. So findet auf einer Au(100)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen eine Selbstorganisation von Dimethyldisulfidmolekülen zu linearen Ketten statt (Abbildung 38).^[105] Bei der Injektion niederenergetischer Elektronen durch einen Spannungspuls an der STM-Spitze auf das endständige Molekül einer selbstorganisierten Kette bricht zuerst die Schwefel-Schwefel-Bindung dieses Moleküls, anschließend pflanzt sich eine Reaktion entlang der Molekülkette fort, die ein wiederholtes Bilden und Brechen von S-S-Bindungen umfasst.

Durch UHV-STM konnten auch Redoxreaktionen beobachtet werden. So konnten Auwärter und Mitarbeiter die kontrollierte Metallierung von an einer Ag(111)-Oberfläche adsorbierten Tetrapyrindylporphyrinen in Form ihrer freien

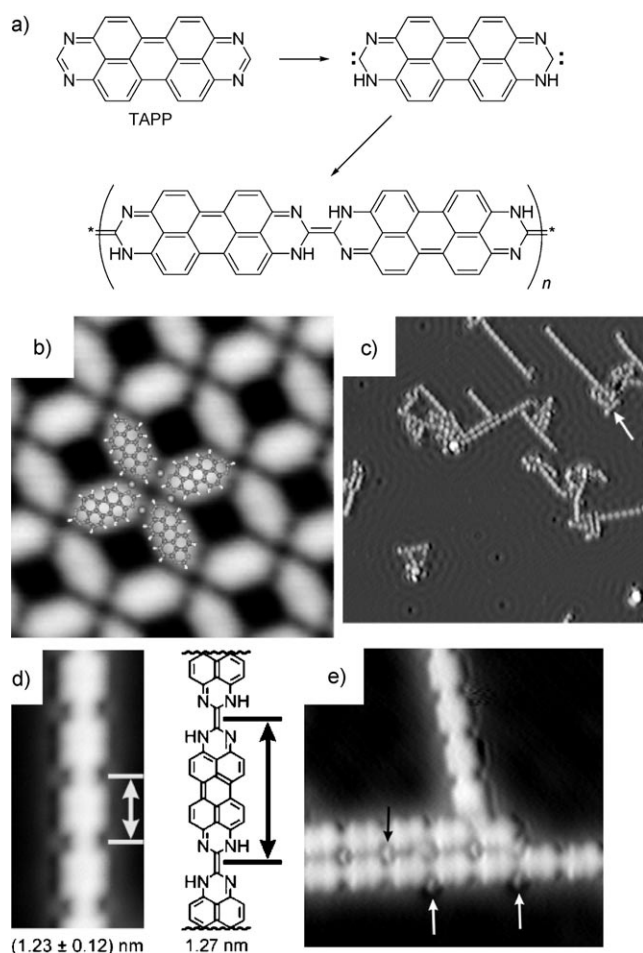


Abbildung 36. a) Oligomerisierung von TAPP über ein Carbentautoomer; b) STM-Bild ($5.3 \times 5.3 \text{ nm}^2$) eines Netzwerks von TAPP auf einer Cu(111)-Oberfläche unter UHV; die vorgeschlagene Organisation der Moleküle und ihre Koordination an Cu-Atome sind eingezeichnet; c) STM-Bild ($50 \times 50 \text{ nm}^2$) polymerisierter TAPP-Ketten; weiße Pfeile kennzeichnen Keimbildungsstellen; d) links: hochaufgelöstes STM-Bild ($2.4 \times 5 \text{ nm}^2$) einer Kette; rechts: Struktur der Kette; e) STM-Bild ($8 \times 8 \text{ nm}^2$) eines doppelsträngigen Bands aus polymeren TAPP-Ketten, dessen Vorsprünge als Cu-Atome gedeutet werden (Pfeile). Wiedergabe aus Lit. [101].

Basen beschreiben.^[106] Wurde eine Monoschicht dieser Moleküle Fe-Atomen eines Atomstrahls ausgesetzt, änderte sich die Molekülsignatur in den STM-Bildern drastisch, während die Molekülpackung unverändert blieb (Abbildung 39). Im Vergleich zu ihrem ursprünglichen Aussehen wurden die neuen Spezies viel heller abgebildet und zeigten außerdem eine verringerte Symmetrie, d. h., sie erschienen stäbchenartig. Eine mögliche Erklärung für dieses Aussehen ist eine sattelförmige Konformation und damit eine Zweifachsymmetrie, die das Porphyrinmolekül beim Binden an das Fe-Zentrum annimmt. Abbildung 39c zeigt den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus mit einem Redoxvorgang, bei dem die beiden Protonen des Porphyrins unter Bildung eines H_2 -Moleküls reduziert werden, während gleichzeitig die Fe-Atome bei der Aufnahme in den Porphyrinkern zu Fe^{II} oxidiert werden.

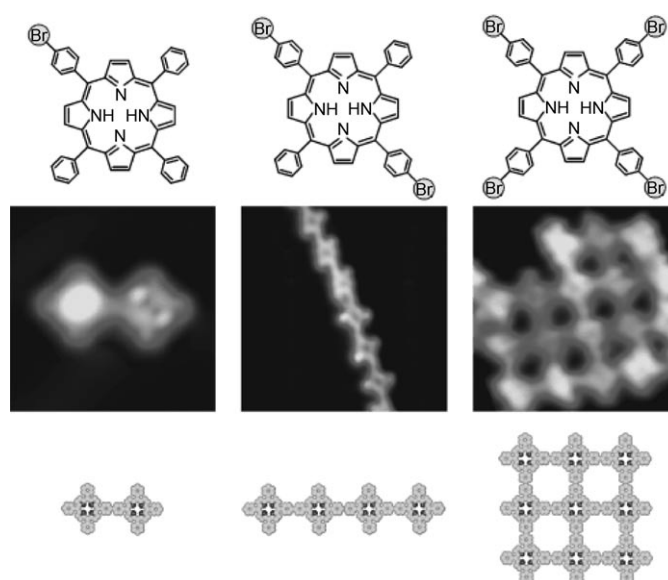


Abbildung 37. Bildung von Dimeren, linearen Anordnungen und Netzwerken von verschiedenen bromphenylsubstituierten Porphyrinen an einer Au(111)-Oberfläche unter UHV. Von oben nach unten: Molekülstrukturen, STM-Bild und Molekülmodell. Wiedergabe aus Lit. [102] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

5.2. Reaktivität an Flüssig/fest-Grenzflächen

Die oben beschriebenen Reaktionen haben alle gemein, dass sie unter extremen Bedingungen durchgeführt werden, wie unter Ultrahochvakuum, hohem Druck oder ultratiefer Temperatur. Solche Bedingungen sind aber weit von den Bedingungen der meisten Laborreaktionen und biologischen Vorgänge entfernt, die unter Umgebungsbedingungen oder in einer Flüssigkeit stattfinden. Bisher wurden chemische Reaktionen bei Umgebungsbedingungen nur selten durch STM untersucht; es sind aber einige Beispiele einfacher Metall-Ligand-Koordinationsreaktionen an einer Flüssig/fest-Grenzfläche beschrieben worden, bei denen zunächst eine Monoschicht von Bipyridinliganden aufgebaut wurde, wonach die flüssige Phase mit einem Metallsalz versetzt wurde.^[107] Bei diesen Fällen ist wichtig, dass die Metall-Ligand-Koordinationsreaktion nicht notwendigerweise auf dem Substrat stattfindet, sondern eher in der Lösung, in der sich das Reaktionsprodukt ansammelt und schließlich nicht umgesetzte Reaktanten an der Grenzfläche ersetzt. Dies steht im Gegensatz zu Pionierarbeiten aus den späten 1990ern über die topochemische Polymerisation von Diacetylenverbindungen an der Luft/fest- und der Flüssig/fest-Grenzfläche, die zuerst unter UHV-Bedingungen^[108] durchgeführt wurde, später aber auch in trockenen Monoschichten an der Graphit/Luft-Grenzfläche. Dabei wurde die STM-Spitze oder ein externer Reiz wie Licht^[109] zum Auslösen der Polymerisation verwendet. Bei diesem Ansatz müssen die Monomere auf der Grenzfläche sorgfältig vororganisiert werden, wobei die reaktiven Gruppen eng benachbart und in der gewünschten Orientierung angeordnet werden müssen. Bei einer verwandten Arbeit wurden auf HOPG physisorbierte Cinnamatderivate einer lichtinduzierten [2+2]-Photodimerisierung

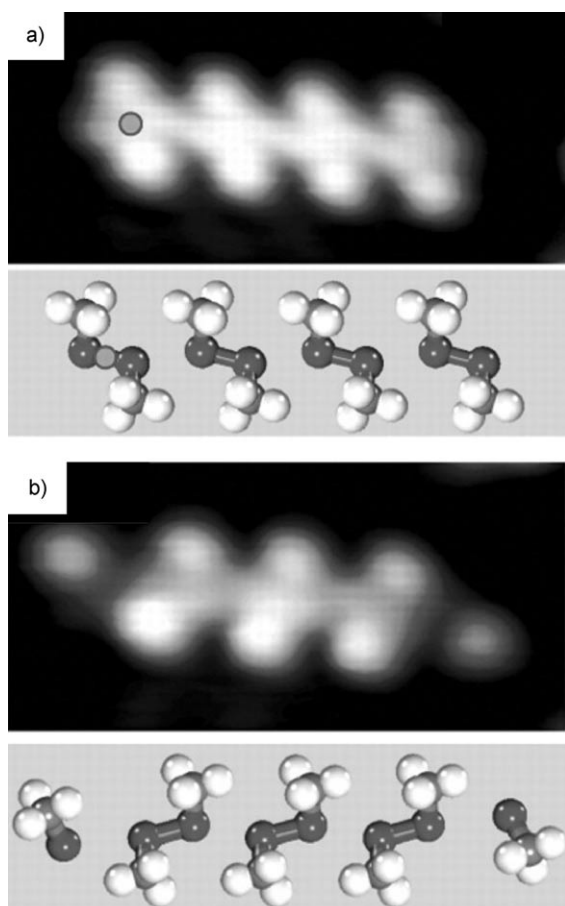


Abbildung 38. a) STM-Bild (oben) und Molekülmodell (unten) einer Kette von vier Dimethyldisulfidmolekülen auf einer Au(100)-Oberfläche unter UHV; die Lage des Spannungspulses über der Kette ist in den STM-Bildern als Punkt gekennzeichnet; b) STM-Bild (oben) und Molekülmodell (unten) des gleichen Ortes nach der Kettenreaktion. Wiedergabe aus Lit. [104] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science.

unterzogen, die zu einer Änderung der Monoschichtstruktur und des Tunnelkontrasts führte.^[110]

Später wurde auch eine Polymerisation an der Flüssig/fest-Grenzfläche beschrieben, nämlich von Anilin an der Grenzfläche von Au(111) und einer wässrigen 0.1 M Lösung von H_2SO_4 in einem EC-STM (Abbildung 40).^[111] Die Erhöhung des Potentials einer Oberfläche mit einer Monoschicht von Anilinmolekülen von 0.9 auf 1.05 V induzierte eine oxidative Polymerisation, die zur Bildung linearer Polyanilinketten aus etwa 100 Monomeren mit Längen bis zu 50 nm führte. Der Polymerisationsvorgang schien stark anisotrop zu sein, da eine ausgeprägte, zuvor noch nicht beobachtete Ausrichtung der Polyanilinketten in der [121]-Richtung der Au(111)-Oberfläche beobachtet wurde. Die vergrößerte Darstellung der Reihen zeigt deren Struktur mit einer Zickzackanordnung von Kopf-Schwanz-verbundenen Wiederholungseinheiten innerhalb der Polymerketten.

Bei einem völlig anderen Ansatz wurden nicht die Ausgangs- und Endprodukte einer chemischen Reaktion durch STM abgebildet, sondern es wurden Katalysatoren einer

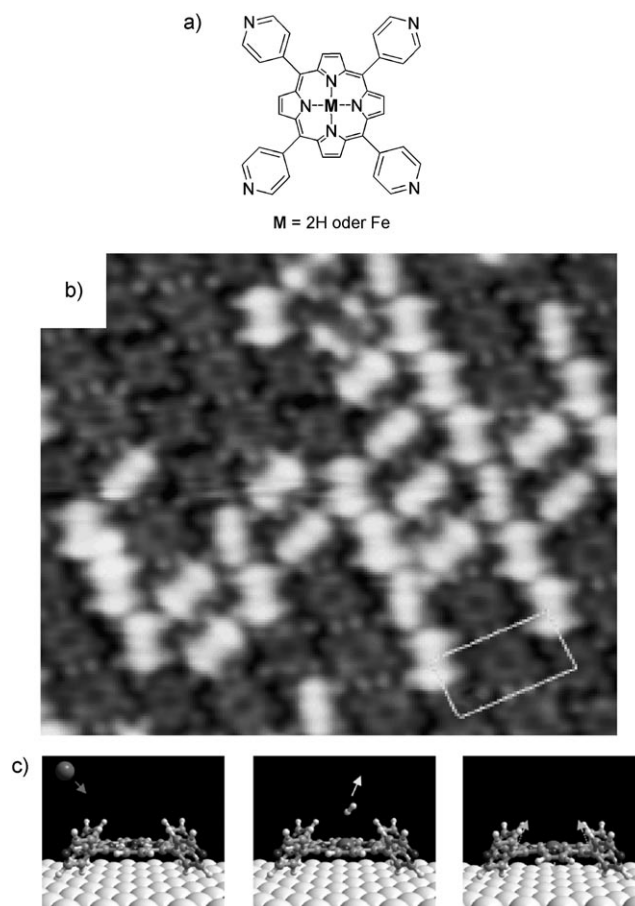


Abbildung 39. a) Molekülstruktur der Tetrapyrroldiporphyrine. b) STM-Bild einer Monoschicht von Porphyrinmolekülen, nachdem diese einem Strahl von Fe-Atomen ausgesetzt war; die hellen, stabförmigen Strukturen stellen die metallierten Spezies dar; weißer Kasten: Elementarzelle. c) Vorgeschlagene Reaktion: Links: Ein Fe-Atom nähert sich dem Porphyrin (siehe Pfeil). Mitte: Die beiden zentralen Porphyrinprotonen werden zu einem H_2 -Molekül reduziert, das sich abtrennt (siehe Pfeil), während das Fe-Atom zu Fe^{II} oxidiert und in das Porphyrin eingeführt wird. Rechts: Fe-Porphyrin-Produkt, das an der Oberfläche eine Sattelform angenommen hat (siehe Pfeile). Wiedergabe aus Lit. [105].

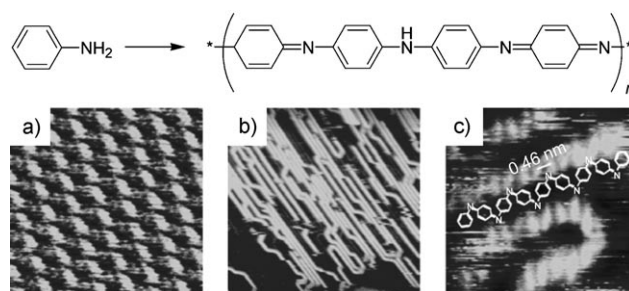


Abbildung 40. EC-STM-Bilder der elektrochemischen Polymerisation von Anilin an der Grenzfläche von Au(111) und einer 0.1 M wässrigen Lösung von H_2SO_4 : a) Monoschicht von Anilinmolekülen bei 0.9 V; $7 \times 7 \text{ nm}^2$; b) wie (a), nach Erhöhung des Potentials auf 1.05 V; $50 \times 50 \text{ nm}^2$; c) vergrößerte Darstellung, die die submolekulare Struktur innerhalb der Polymerketten zeigt, in der die Anilinmonomere zickzackartig angeordnet sind; $6 \times 6 \text{ nm}^2$. Wiedergabe aus Lit. [110] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Oxidationsreaktion an einer Flüssig/fest-Grenzfläche adsorbiert und die Änderungen ihrer Topographie während einer mehrstufigen Oxidationsreaktion in Echtzeit verfolgt.^[112] So wurde beobachtet, dass an der Grenzfläche von *n*-Tetradecan und Au(111) adsorbierte Mn^{III} -Porphyrine bei Exposition an molekularen Sauerstoff eine Reaktion eingehen, die an einer dreifachen Zunahme der scheinbaren Höhe des Katalysatorzentrums zu erkennen war (Abbildung 41). Statistische Un-

stilben zur Flüssigkeitsschicht zu einer starken Abnahme der Zahl an oxidierten Katalysatoren (Abbildung 41 c). Diese Beobachtung ließ auf eine Reaktion mit dem Alken schließen, wie auch durch eine gaschromatographische Analyse der Flüssigkeitsschicht zum Nachweis des *cis*-Stilbenepoxidprodukts bestätigt wurde.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Seit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops hat die Zahl der Arbeiten über die supramolekulare Selbstorganisation an atomar flachen, leitenden Oberflächen enorm zugenommen. Durch Anwendung der Konzepte der supramolekularen Chemie können immer komplexere zweidimensionale Strukturen aufgebaut werden, wenngleich man zugeben muss, dass hier der Zufall immer noch eine große Rolle spielt. Außer der Beschränkung der Moleküle auf eine Ebene, die die supramolekulare Selbstorganisation vereinfacht, spielt auch das Substrat eine bedeutende Rolle, die in manchen Fällen den Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen übertrifft oder zumindest mit ihm konkurrieren kann.

Die supramolekulare Selbstorganisation zu chiralen Anordnungen verdeutlicht wichtige Aspekte des feinen Zusammenspiels zwischen Molekülen auf der einen Seite und Molekülen und Substrat auf der anderen Seite. Es konnten einige grundlegende Mechanismen der (chiralen) molekularen Erkennung aufgedeckt werden, insbesondere unter UHV-Bedingungen. Die Untersuchung der Frage, wie eine spontane Enantiomerentrennung erzielt, gesteuert oder durch ein Templat vermittelt werden kann, bleibt eine wichtige Aufgabe. Auch die Verstärkung von Chiralitätseffekten an der Flüssig/fest-Grenzfläche ist noch zu erforschen. Für chirale Systeme ist die Rolle des Lösungsmittels noch kaum untersucht worden. Solche Untersuchungen werden nicht nur dabei helfen, die lösungsmittelinduzierte Chiralitätsexpression von Molekülen auf Oberflächen aufzuklären – vielmehr darf man wichtige neue Erkenntnisse über die Rolle des Lösungsmittels beim Steuern von solvensvermittelten supramolekularen Selbstorganisationsvorgängen auf Oberflächen im Allgemeinen erwarten.

Eine Entwicklung der letzten fünf Jahre ist die Herstellung nanoporöser Netzwerke. In erster Linie von akademischer Neugier getrieben, hat diese Forschungsrichtung mehrere neue Aspekte der Monoschichtbildung aufgedeckt, z. B. die „Kontrolle durch Konzentration“, die Kontrolle der Oberflächenbedeckung, die Selbsterkennung und die Selbstselektion sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Selbstorganisation. Die Forschung über nanoporöse Strukturen liefert vielfältige Erkenntnisse über die Prinzipien der Monoschichtbildung und -stabilisierung (Molekül-Molekül-, Molekül-Substrat-, Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkungen usw.). Was aber die zweidimensionalen nanoporösen Materialien in erster Linie so wichtig macht, ist ihr breites Anwendungspotenzial: Nanoporen können vielfältige Gastspezies aufnehmen und immobilisieren. Die Orientierung der Gastspezies kann ermittelt (visualisiert), verfolgt und manipuliert werden, was neue Möglichkeiten der Datenspeicherung eröffnet. Die Nanoporen können chiral sein und zu-

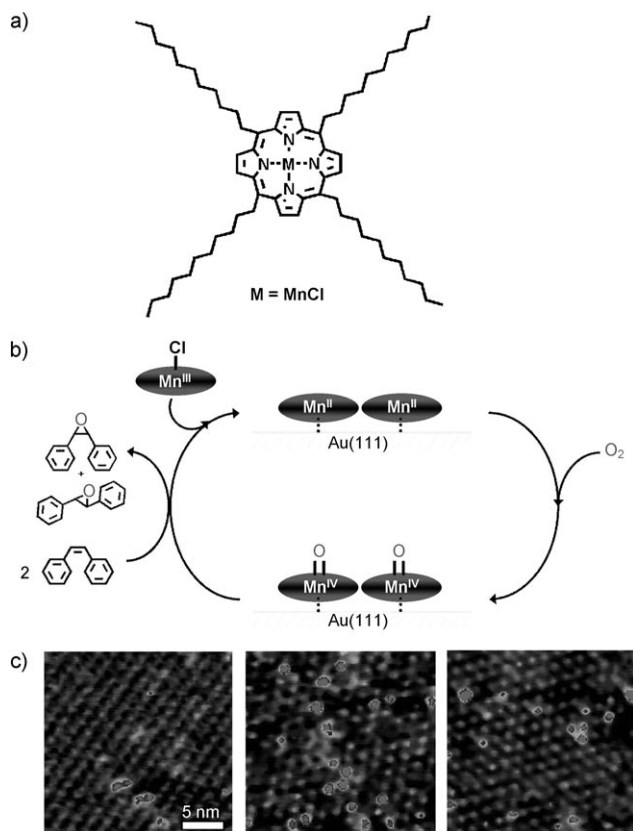


Abbildung 41. a) Molekülstruktur des Mangan-Porphyrin-Katalysators; b) vorgeschlagener Katalysezyklus; c) Flüssigzellen-STM-Bilder einer selbstorganisierten Monoschicht des Katalysators an der Grenzfläche von Au(111) und *n*-Tetradecan; links: das System unter Argon; Mitte: 4 h nach dem Spülen der Glasglocke mit O_2 , wodurch ca. 10% der Katalysatormoleküle oxidiert wurden (helle Flecken); rechts: 3 h nach der Zugabe von *cis*-Stilben, wonach die Zahl der oxidierten Katalysatormoleküle abnahm.

tersuchungen zeigten eine Bevorzugung von Reaktionen mit zwei benachbarten Katalysatoren und führten zu dem Vorschlag, dass jedes O_2 -Molekül homolytisch dissoziiert und dabei seine Sauerstoffatome an benachbarte Katalysatoren verteilt. Diese Reaktion findet in Lösung nicht statt, und es wurde vorgeschlagen, dass sie durch Reduktion der Manganzentren von Mn^{III} zu Mn^{II} bei deren Adsorption an die Oberfläche aktiviert wird. Diese Reduktion und die anschließende Oxidation zur Erzeugung von $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies (Abbildung 41 b) wurden durch UV/Vis-Reflexionsspektroskopie in situ bestätigt.

Die $\text{Mn}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies sind Katalysatoren für die Alkenepoxidierung. In Einklang damit führte die Zugabe von *cis*-

künftig die enantioselektive Adsorption von Gastmolekülen ermöglichen. Nanoporen könnten auch als Reaktionsgefäße fungieren, beispielsweise zur templatvermittelten Synthese anorganischer und organischer Nanoteilchen.

Eine faszinierende Entwicklung ist auch die Echtraum- und Echtzeitbeobachtung chemischer Reaktionen auf Oberflächen, bei der Substrate das Ergebnis eines Reaktionswegs beeinflussen können und spezielle, auf die Oberfläche beschränkte Nanostrukturen in situ aufgebaut werden können. Die STM kann Informationen über dynamische Vorgänge auf der Ebene einzelner Moleküle liefern, und in manchen Fällen werden neue Aspekte von Reaktionsmechanismen offen gelegt, die bei Verwendung herkömmlicher Ensembleverfahren verborgen bleiben. Es ist leicht vorherzusagen, dass gerade dieses neue Gebiet der Forschung mit STM, das über die bloße Bildgebung zweidimensionaler Nanostrukturen an Oberflächen hinaus geht, große Aufmerksamkeit von Physikern, Chemikern und Biologen gleichermaßen erfahren wird.

Immer mehr Forscher nutzen die Möglichkeiten, die mit der supramolekularen Selbstorganisation an Oberflächen verbunden sind. Für dieses Grenzgebiet von Physik und Chemie ist daher eine spannende Zukunft zu erwarten.

Wir danken dem Interuniversity Attraction Pole Program des Belgian Federal Science Policy Office (PAI 6/27) und der K. U. Leuven (GOA). J.A.A.W.E. dankt dem Fund of Scientific Research – Flanders (FWO) und der K. U. Leuven für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 27. Dezember 2008,
veränderte Fassung am 30. Januar 2009

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [3] a) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671; b) M. Ruben, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1594; c) J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, *Soft Matter* **2009**, *5*, 721.
- [4] S. Furukawa, S. De Feyter, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *287*, 87.
- [5] M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13652.
- [6] a) S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **2002**, *3*, 25; b) N. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6907.
- [7] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 402.
- [8] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11556.
- [9] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Langmuir* **2004**, *20*, 9403.
- [10] a) S. De Feyter, A. Gesquière, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1485; b) K. G. Nath, O. Ivasenko, J. A. Miwa, H. Dang, J. D. Wuest, A. Nanci, D. F. Perepichka, F. Rosei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4212.
- [11] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. del Carmen Giménez-López, J. P. Garrahan, X. Lin, M. Schröder, N. L. Champness, P. H. Beton, *Science* **2008**, *322*, 1077.
- [12] a) J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, J. W. Gerritsen, H. van Kempen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2070; b) M. C. Lensen, S. J. T. van Dingenen, J. A. A. W. Elemans, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink, G. van Koten, J. W. Gerritsen, S. Speller, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2004**, 762; c) M. C. Lensen, J. A. A. W. Elemans, S. J. T. van Dingenen, J. W. Gerritsen, S. Speller, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7948; d) M. Surin, P. Samorì, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 249; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 245.
- [13] a) M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, J. Kortus, M. Ruben, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7896; b) A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidll, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547; c) A. Mourran, U. Ziener, M. Möller, E. Breuning, M. Ohkita, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2641.
- [14] A. Langner, S. L. Tait, N. Lin, C. Rajadurai, M. Ruben, K. Kern, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 17927.
- [15] S. Berner, M. de Wild, L. Ramoino, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Günterodt, H. Suzuki, D. Schlottwein, T. A. Jung, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 115410.
- [16] M. de Wild, S. Berner, H. Suzuki, H. Yanagi, D. Schlottwein, S. Ivan, A. Baratoff, H.-J. Günterodt, T. A. Jung, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 881.
- [17] a) F. Klappenberger, M. E. Cañas-Ventura, S. Clair, S. Pons, U. Schlickum, Z.-R. Qu, H. Brune, K. Kern, T. Strunskus, C. Wöll, A. Comisso, A. De Vita, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1782; b) F. Klappenberger, M. E. Cañas-Ventura, S. Clair, S. Pons, U. Schlickum, Z.-R. Qu, T. Strunskus, A. Comisso, C. Wöll, H. Brune, K. Kern, A. De Vita, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2522.
- [18] S. Cincotti, J. P. Rabe, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 3531.
- [19] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzler, E. Meyer, C. Gerber, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2185.
- [20] L. Ramoino, M. von Arx, S. Schintke, A. Baratoff, H.-J. Günterodt, T. A. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 22.
- [21] S. Maier, L. Fendt, L. Zimmerli, T. Glatzel, O. Pfeiffer, F. Diederich, E. Meyer, *Small* **2008**, *4*, 1115.
- [22] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
- [23] H. J. Räder, A. Rouhanipour, A. M. Talarico, V. Palermo, P. Samorì, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 276.
- [24] F. Trixler, T. Markert, M. Lackinger, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7785.
- [25] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, *24*, 442.
- [26] a) S. M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *50*, 201; b) N. Katsonis, E. Lacaze, B. L. Feringa, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2065; c) K.-H. Ernst, *Top. Curr. Chem.* **2006**, *265*, 209; d) S. M. Barlow, R. Raval, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 65; e) K.-H. Ernst, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 54; f) L. Pérez-García, D. B. Amabilino, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 941; g) J. A. A. W. Elemans, I. De Cat, H. Xu, S. De Feyter, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 402.
- [27] a) F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 900; b) S. De Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1223.
- [28] K. E. Plass, A. L. Grzesiak, A. J. Matzger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 287.
- [29] A. Kühnle, T. R. Linderroth, B. Hammer, F. Besenbacher, *Nature* **2002**, *415*, 891.
- [30] M. Böhrlinger, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 324.

- [31] M. Ortega Lorenzo, C. J. Baddeley, C. Muryn, R. Raval, *Nature* **2000**, 404, 376.
- [32] a) M. Linares, P. Iavicoli, K. Psychogiopoulou, D. Beljonne, S. De Feyter, R. Lazzaroni, D. B. Amabilino, *Langmuir* **2008**, 24, 9566; b) J. Zhang, A. Gesquière, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, S. De Feyter, *Nano Lett.* **2005**, 5, 1395.
- [33] M. Lingenfelder, G. Tomba, G. Costantini, L. Colombi Ciacchi, A. De Vita, K. Kern, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4492.
- [34] a) J. Weckesser, A. De Vita, J. V. Barth, C. Cai, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 096101; b) C. B. France, B. Parkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12712.
- [35] J. V. Barth, J. Weckesser, G. Trimarchi, M. Vladimirova, A. De Vita, C. Cai, H. Brune, P. Günter, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7991.
- [36] a) F. Tao, S. L. Bernasek, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6233; b) L. Merz, H. Güntherodt, L. J. Scherer, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, B. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2307.
- [37] N. Lin, S. Stepanow, F. Vidal, K. Kern, M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, A. Landa, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2006**, 2794.
- [38] S. Weigelt, C. Busse, L. Petersen, E. Rauls, B. Hammer, K. V. Gothelf, F. Besenbacher, T. R. Linderth, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 112.
- [39] Q. Chen, N. Richardson, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 324.
- [40] a) S. De Feyter, A. Gesquière, K. Wurst, D. B. Amabilino, J. Veciana, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3217; b) W. Mamdouh, H. Uji-i, A. Gesquière, S. De Feyter, D. B. Amabilino, M. M. S. Abdel-Mottaleb, J. Veciana, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2004**, 20, 9628.
- [41] Y. Wei, K. Kannappan, G. W. Flynn, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5318.
- [42] a) V. Humblot, M. O. Lorenzo, C. J. Baddeley, S. Haq, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6460; b) N. Liu, S. Haq, G. R. Darling, R. Raval, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7613.
- [43] R. Fasel, M. Parschau, K.-H. Ernst, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5178.
- [44] R. Fasel, M. Parschau, K. H. Ernst, *Nature* **2006**, 439, 449.
- [45] N. Katsonis, H. Xu, R. M. Haak, T. Kudernac, Z. Tomović, S. George, M. Van der Auweraer, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, B. L. Feringa, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4997.
- [46] a) J. D. Mougous, A. J. Brackley, K. Foland, R. T. Baker, D. L. Patrick, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2742; b) A. M. Berg, D. L. Patrick, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1821.
- [47] F. Cicoira, C. Santato, F. Rosei, *Top. Curr. Chem.* **2008**, 285, 203.
- [48] Y. Ye, W. Sun, Y. Wang, X. Shao, X. Xu, F. Cheng, J. Li, K. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10138.
- [49] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, G. W. Flynn, *Langmuir* **2005**, 21, 4984.
- [50] M. Ruben, D. Payer, A. Landa, A. Comisso, C. Gattinoni, N. Lin, J. P. Collin, J. P. Sauvage, A. De Vita, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15644.
- [51] L. Kampschulte, M. Lackinger, A. K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittel, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 10829.
- [52] J. Lu, S. Lei, Q. Zeng, S. Kang, C. Wang, L. Wan, C. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5161.
- [53] a) H. Zhou, H. Dang, J. H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13774; b) M. Blunt, X. Lin, M. D. Gimenez-Lopez, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Chem. Commun.* **2008**, 2304.
- [54] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, W. Auwärter, S. Neppel, K. Kern, H. Brune, M. Ruben, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 11778.
- [55] G. Pawin, K. L. Wong, K.-Y. Kwon, L. Bartels, *Science* **2006**, 313, 961.
- [56] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Philips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, 424, 1029.
- [57] a) A. Dmitriev, H. Spillmann, N. Lin, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2670; b) 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.
- [58] S. Stepanow, N. Lin, D. Payer, U. Schlickum, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, M. Ruben, H. Brune, J. V. Barth, K. Kern, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 710.
- [59] S. L. Tait, A. Langner, N. Lin, R. Chandrasekar, O. Fuhr, M. Ruben, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2495.
- [60] A. Cnossen, D. Pijper, T. Kudernac, M. M. Pollard, N. Katsonis, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2768.
- [61] S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F. C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3502.
- [62] K. Tahara, C. A. Johnson II, T. Fujita, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, M. M. Haley, Y. Tobe, *Langmuir* **2007**, 23, 10190.
- [63] a) G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A. J. Attias, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1360; b) G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A. J. Attias, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2954.
- [64] Z. Ma, Y. Wang, P. Wang, W. Huang, Y. Li, S. B. Lei, Y. L. Yang, X. L. Fan, C. Wang, *ACS Nano* **2007**, 1, 160.
- [65] J. R. Gong, L. J. Wan, Q. H. Yuan, C. L. Bai, H. Jude, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 971.
- [66] a) Y. Ye, W. Sun, Y. Wang, X. Shao, X. Xu, F. Cheng, J. Li, K. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10138; b) W. Xiao, X. Feng, P. Ruffieux, O. Gröning, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8910; c) M. Stöhr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7394.
- [67] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16613.
- [68] C.-A. Palma, M. Bonini, A. Llanes-Pallas, T. Breiner, M. Prato, D. Bonifazi, P. Samorì, *Chem. Commun.* **2008**, 5289.
- [69] S. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2964.
- [70] a) L. Kampschulte, T. L. Werblowsky, R. S. K. Kishore, M. Schmittel, W. M. Heckl, M. Lackinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8502; b) C. A. Palma, M. Bonini, A. Llanes-Pallas, T. Breiner, M. Prato, D. Bonifazi, P. Samorì, *Chem. Commun.* **2008**, 5289.
- [71] U. Schlickum, R. Decker, F. Klappenberger, G. Zoppellaro, S. Klyatskaya, M. Ruben, I. Silanes, A. Arnau, K. Kern, H. Brune, J. V. Barth, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3813.
- [72] K. Tahara, S. Lei, D. Mössinger, H. Kozuma, K. Inukai, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, S. Höger, Y. Tobe, S. De Feyter, *Chem. Commun.* **2008**, 3897.
- [73] N. Wintjes, J. Hornung, J. Lobo-Checa, T. Voigt, T. Samuely, C. Thilgen, M. Stöhr, F. Diederich, T. A. Jung, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5794.
- [74] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11556.
- [75] A. Kiebele, D. Bonifazi, F. Cheng, M. Stöhr, F. Diederich, T. Jung, H. Spillmann, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1462.

- [76] S. Lei, M. Surin, K. Tahara, J. Adisoejoso, R. Lazzaroni, Y. Tobe, S. De Feyter, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2541.
- [77] M. Li, K. Deng, S. B. Lei, Y. L. Yang, T. S. Wang, Y. T. Shen, C. R. Wang, Q. D. Zeng, C. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6819; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6717.
- [78] M. Stöhr, M. Wahl, H. Spillmann, L. H. Gade, T. A. Jung, *Small* **2007**, *3*, 1336.
- [79] N. Wintjes, D. Bonifazi, F. Cheng, A. Kiebele, M. Stöhr, T. Jung, H. Spillmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4089.
- [80] M. Wahl, M. Stöhr, H. Spillmann, T. A. Jung, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2007**, 1349.
- [81] L. M. A. Perdigão, A. Saywell, G. N. Fontes, P. A. Staniec, G. Goretzki, A. G. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7600.
- [82] R. Madueno, M. T. Räisänen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, *454*, 618.
- [83] L. Piot, D. Bonifazi, P. Samorì, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3689.
- [84] a) M. B. J. Roelfaers, B. F. Sels, H. Uji-i, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, D. E. de Vos, J. Hofkens, *Nature* **2006**, *439*, 572; b) M. B. J. Roelfaers, G. De Cremer, H. Uji-i, B. Muls, B. F. Sels, P. A. Jacobs, F. C. De Schryver, D. E. De Vos, J. Hofkens, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 12603.
- [85] a) H. P. Lu, L. Xu, X. S. Xie, *Science* **1998**, *282*, 1877; b) K. Velonia, O. Flomenbom, D. Loos, S. Masuo, M. Cotlet, Y. Engelborghs, J. Hofkens, A. E. Rowan, J. K. Klafter, R. J. M. Nolte, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 560; c) O. Flomenbom, K. Velonia, D. Loos, S. Masuo, M. Cotlet, Y. Engelborghs, J. Hofkens, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, F. C. De Schryver, J. K. Klafter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 2368; d) N. S. Hatzakis, H. Engelkamp, K. Velonia, J. Hofkens, P. C. M. Christianen, A. Svendsen, S. A. Patkar, J. Vind, J. C. Maan, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **2006**, 2012; e) V. Martínez Martínez, G. De Cremer, M. B. J. Roelfaers, M. Sliwa, M. Baruah, D. E. De Vos, J. Hofkens, B. F. Sels, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13192.
- [86] W. Xu, J. S. Kong, Y.-T. E. Yeh, P. Chen, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 992.
- [87] A. Kiel, J. Kovacs, A. Mokhir, R. Krämer, D.-P. Herten, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3427; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3363.
- [88] a) B. J. McIntyre, M. B. Salmeron, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 263; b) L. Ruan, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3523; c) F. M. Leibsle, P. W. Murray, S. M. Francis, G. Thornton, M. Bowker, *Nature* **1993**, *363*, 706.
- [89] G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524.
- [90] a) J. R. Hahn, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 166102; b) B. L. M. Hendriksen, J. W. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 046101.
- [91] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1263.
- [92] a) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, H. Ueba, *Science* **2002**, *295*, 2055; b) K. Morgenstern, K. H. Rieder, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 5746.
- [93] a) Y. Kim, T. Komeda, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 126104; b) K. Morgenstern, K.-H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 250.
- [94] a) X. H. Qiu, G. V. Nazin, W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 196806; b) J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, K.-H. Rieder, K. Morgenstern, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 603; c) 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; d) R. Arai, S. Uemura, M. Irie, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9371; e) S. B. Lei, K. Deng, Y. L. Yang, Q. D. Zeng, C. Wang, J. Z. Jiang, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1836.
- [95] P. Samorì, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Langmuir* **2002**, *18*, 4183.
- [96] A. Gourdon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950.
- [97] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlbom, B. Hammer, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9387; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9227.
- [98] S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderth, *ACS Nano* **2008**, *2*, 651.
- [99] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderth, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4406.
- [100] M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14054.
- [101] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678.
- [102] M. Matena, T. Riehm, M. Stöhr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2414.
- [103] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687.
- [104] M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536.
- [105] P. Maksymovych, D. S. Sorescu, K. D. Jordan, J. T. Yates, Jr., *Science* **2008**, *322*, 1664.
- [106] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrin, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 250.
- [107] a) M. M. S. Abdel-Mottaleb, N. Schuurmans, S. De Feyter, J. van Esch, B. L. Feringa, F. C. De Schryver, *Chem. Commun.* **2002**, 1894; b) Y. Kikkawa, E. Koyama, S. Tsuzuki, K. Fujiwara, K. Miyake, H. Tokuhisa, M. Kanesato, *Langmuir* **2006**, *22*, 6910.
- [108] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, *409*, 683.
- [109] P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, M. Rücker, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2601.
- [110] M. M. S. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, A. Gesquière, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 353.
- [111] L. Y. O. Yang, C. Chang, S. Liu, C. Wu, S. L. Yau, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8076.
- [112] B. Hulsken, R. van Hameren, J. W. Gerritsen, T. Khoury, P. Thordarson, M. J. Crossley, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. A. A. W. Elemans, S. Speller, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 285.
- [113] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.