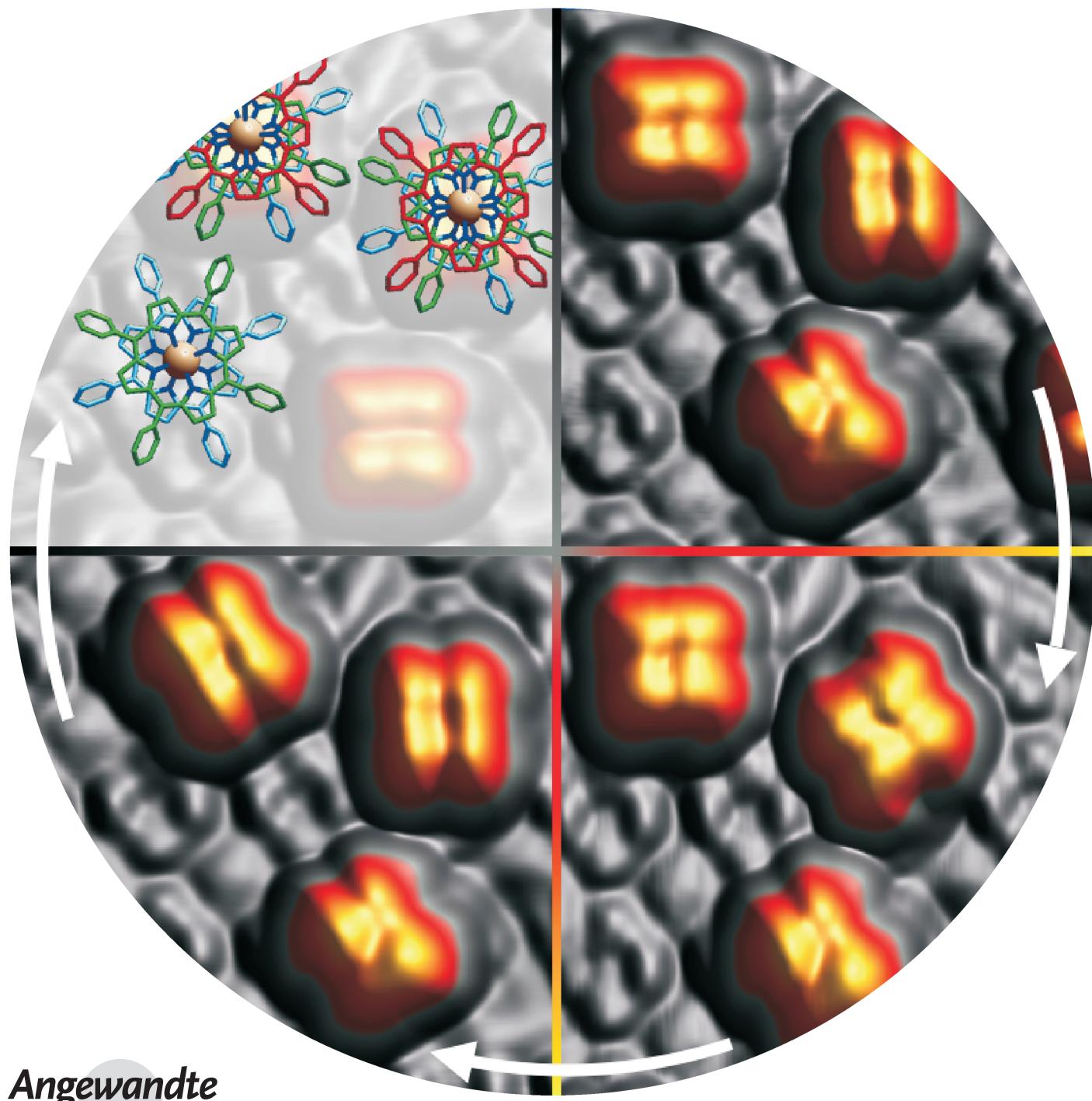


# Synthese und Manipulation rotierbarer Cer-Porphyrin-Sandwichkomplexe auf einer Oberfläche\*\*

David Écija,\* Willi Auwärter,\* Saranyan Vijayaraghavan, Knud Seufert,  
Felix Bischoff, Kentaro Tashiro und Johannes V. Barth

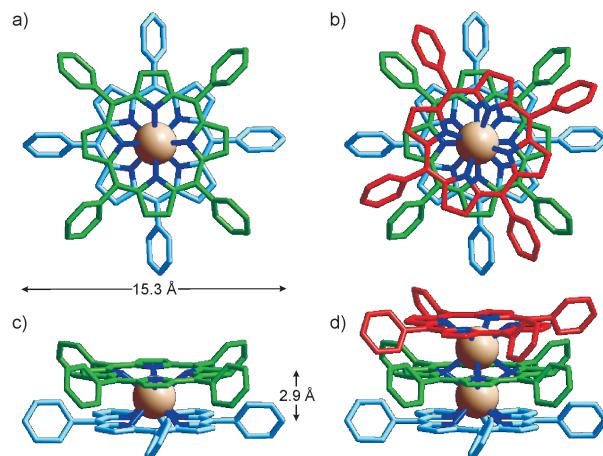


Aus wissenschaftlicher wie auch aus technischer Sicht besteht gegenwärtig großes Interesse an der Herstellung und umfassenden Charakterisierung von molekularen Nanostrukturen auf Oberflächen.<sup>[1]</sup> Dabei werden insbesondere die Möglichkeiten der metallosupramolekularen Chemie in zwei Dimensionen als vielversprechend eingeschätzt.<sup>[2]</sup> Als Grundlage dienen metallgesteuerte Selbstordnungsmechanismen von geeigneten „Linker“-Modulen und Metallatomen, die an wohldefinierten Grenzflächen kombiniert werden. In Anbetracht der faszinierenden Vielfalt an funktionellen Eigenschaften von Porphyrin-Molekülen,<sup>[3]</sup> die sowohl in biologischen als auch in künstlichen Systemen genutzt werden, erscheinen diese Spezies als passende Bausteine für derartige oberflächengebundene Nanostrukturen. Besonders interessant sind dabei Verbindungen aus gestapelten Porphyrin-Derivaten mit im Zentrum gebundenen Seltenerdmetallionen. Diese Komplexe zeigen unterschiedlichste Funktionen: Sie bilden z. B. Einzmolekülmagnete,<sup>[4]</sup> Feldeffekttransistoren<sup>[5]</sup> und künstliche Rezeptoren für Metallionen, oder sie fungieren als Einheiten, die aufgrund der Rotation der Porphyrin-Ebenen gegeneinander eine positive Allosterie aufweisen,<sup>[6]</sup> und durch ihre vielfältigen Redoxeigenschaften können sie auch als molekulare Multibit-Informationsspeicher wirken.<sup>[7]</sup> Unter allen durch Seltenerdmetallionen gekoppelten Doppeldeckern sind diejenigen mit Cer-Zentren besonders vielseitig, weil diese die beiden Oxidationsstufen + III und + IV einnehmen können.<sup>[8]</sup>

Mit Hinblick auf zukünftige Anwendungen haben vor allem molekulare Rotoren einen speziellen Anreiz und werden als entscheidende Elemente für synthetische Maschinen der nächsten Generation erachtet.<sup>[9]</sup> Vielversprechende Kandidaten für oberflächengebundene, azimutale molekulare Rotoren<sup>[10]</sup> sind Doppel- und Tripeldeckerkomplexe mit Phthalocyaninen, Porphyrinen oder einer Kombination aus beiden, deren Makrocyclen über Seltenerdmetallionen verbunden sind. Diese Sandwichstrukturen weisen Rotationsfreiheitsgrade auf, bei denen sich die obere Molekül-Ebene (Rotor) in Bezug zu der auf der Oberfläche fixierten unteren Ebene (Stator) drehen kann.<sup>[11,12]</sup> Im Allgemeinen sind solche großen Doppel- und Tripeldeckermoleküle

häufig thermisch labil und daher ungeeignet für die Abscheidung nach Sublimation im Vakuum, sodass hierfür nur wenige Beispiele bekannt sind.<sup>[13,14]</sup> Alternativ sind Untersuchungen an Fest-flüssig-Grenzflächen in isolierenden organischen Lösungsmitteln möglich<sup>[12,15]</sup> oder auch in Elektrolytlösung unter elektrochemischer Kontrolle.<sup>[16]</sup>

Hier demonstrieren wir einen neuen Weg zur Synthese von Bis(porphyrinato)-Cer-Doppeldeckern ( $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ , siehe Abbildung 1a,c) direkt auf einer Ag(111)-Oberfläche im



**Abbildung 1.** Modellstrukturen für Cer-Porphyrinato-Doppel- und Tripeldeckerspezies (ohne Wasserstoffatome). a,c) Aufsicht und Seitenansicht für  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ ; b,d) Aufsicht und Seitenansicht für  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ . Unterschiedliche Farben wurden verwendet, um die relative Orientierung der auf Ag(111) gefundenen Porphyrinlagen zu zeigen.

Ultrahochvakuum. Dazu wird eine mehrlagige Porphyrinschicht einem Ceratomstrahl ausgesetzt, gefolgt von einer temperaturgesteuerten Reaktion und Desorption von überschüssigem Material. Außerdem finden sich Hinweise für die Bildung von Tris(porphyrinato)-Cer-Tripeldeckern ( $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ , siehe Abbildung 1b,d). Die Eigenschaften der hergestellten Doppel- und Tripeldeckerverbindungen wurden in Rastertunnelmikroskopie(STM)- und Rastertunnelspektroskopie(STS)-Messungen untersucht, einschließlich eines Vergleichs mit  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Schichten, die durch Molekularstrahlepitaxie aufgebracht wurden. Zudem befassen wir uns mit Bewegungen in Doppel- und Tripeldeckern in speziellen Umgebungen: Die oberste Porphyringruppe jeder molekularen Spezies kann durch STM-Manipulation gedreht werden, sofern dem keine räumliche Einschränkung entgegensteht. Diese Resultate ebnen den Weg zu neuen funktionellen Materialien, die auf Seltenerdmetall-Doppel- und Tripeldeckersystemen auf Oberflächen beruhen.

In neueren Arbeiten wurde über die In-situ-Metallierung von (2H-TPP)-Monolagen mit Übergangsmetallen<sup>[17]</sup> sowie über die Wechselwirkung gemischter Porphyrinmatrices mit Cer<sup>[18]</sup> berichtet. Hier führen wir ein anderes Verfahren ein, bei dem (2H-TPP)-Multilagen bei 330 K auf eine Ag(111)-Oberfläche aufgebracht und anschließend einem Ceratomstrahl ausgesetzt werden. Als zweiter Schritt wird die Probe bei 500 K getempert. Mit diesem Protokoll (Verfahren 1) zielen wir darauf ab, Sandwichkomplexe *in situ* durch eine

[\*] Dr. D. Écija, Dr. W. Auwärter, S. Vijayaraghavan, K. Seufert, F. Bischoff, Prof. J. V. Barth  
Physik Department E20, Technische Universität München  
85748 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2891-2608  
E-Mail: david.ecija.fernandez@ph.tum.de  
wilhelm.auwaerter@ph.tum.de

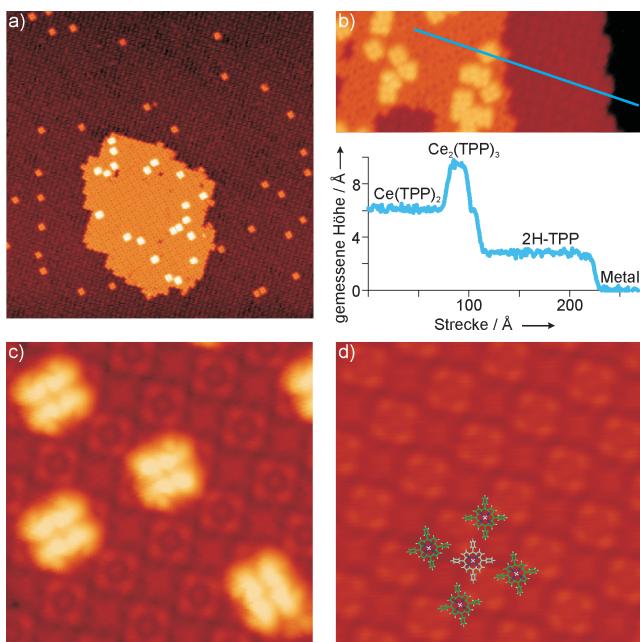
Dr. K. Tashiro  
International Center for Materials Nanoarchitectonics  
National Institute for Materials Science (NIMS)  
1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch den ERC Advanced Grant MolArt (Nr. 247299), TUM-IAS und das Munich Center for Advanced Photonics (MAP). D.E. dankt der Europäischen Kommission für Unterstützung durch das Marie Curie IntraEuropean Fellowship for Career Development im Zuge des FP7 (Projekt Nanolanta, Nr. 235722).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007370> zu finden.

Reaktion von Cer mit (2H-TPP)-Makrocyclen zu synthetisieren. Die thermische Behandlung reicht aus, um jegliche Bildungsaktivierungsbarrieren zu überwinden und garantiert gleichzeitig eine vollständige Desorption nicht umgesetzter (2H-TPP)-Komponenten.<sup>[19]</sup>

Abbildung 2a zeigt ein STM-Bild nach Anwendung dieses Protokolls mit geringer Cer-Dosierung (0.05 ML). Sichtbar ist eine kompakte Insel, deren gemessene Höhe



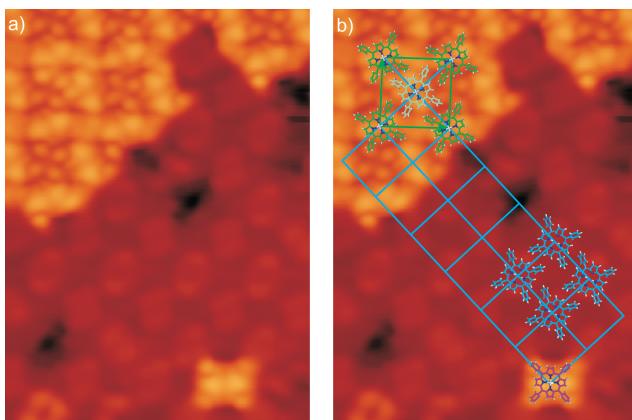
**Abbildung 2.** STM-Bilder der Selbstanordnung von Cer-Porphyrinato-Doppeldeckern auf Ag(111): a–c) Doppeldeckerinseln, hergestellt mit Verfahren 1 (siehe Text), mit einigen eingebauten Tripeldeckerkomplexen. Diese Doppeldeckerschichten coexistieren mit (2H-TPP)-Domänen. Die Cer-Dosierung beträgt 0.05 ML in (a,c) und 0.2 ML in (b). Das Höhenprofil in (b) zeigt die Bildung von molekularen Spezies mit drei unterschiedlichen Höhen. d) Eine Doppeldeckerdomäne auf reinem Ag(111), erhalten durch Verfahren 2 mit 0.2 ML von Ce(TPP)<sub>2</sub> auf Ag(111). Die Doppeldeckeranordnung, die mit beiden Verfahren erzeugt wird, ist identisch. Ein Molekülmodell der Elementarzelle zeigt die beiden Orientierungen des obersten Porphyrins in Hell- und Dunkelgrün. Bildgröße: a)  $443 \times 443 \text{ \AA}^2$ ; b)  $321 \times 127 \text{ \AA}^2$ ; c, d)  $96 \times 96 \text{ \AA}^2$ . Messparameter: a)  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $V_b = 2 \text{ V}$ ; b)  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $V_b = 2.4 \text{ V}$ ; c)  $I_t = 0.1 \text{ A}$ ,  $V_b = 1.4 \text{ V}$ ; d)  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ,  $V_b = 1.4 \text{ V}$ .

deutlich die der umgebenden Lagen von (2H-TPP)-Molekülen übertrifft. Zusätzlich sind einzelne helle Moleküle in die (2H-TPP)-Lage eingebaut. Verglichen mit der gemessenen Höhe von 2.7 Å von 2H-TPP auf Ag(111) (bei  $V_b = 2.4 \text{ V}$ ; siehe Abbildung 2b) weisen diese einzelnen hellen Moleküle und die Inseln eine identische Höhe von 6 Å relativ zu der Ag(111)-Oberfläche auf und stellen daher Zweilagenspezies dar, die als Ce(TPP)<sub>2</sub> identifiziert werden. Zudem enthalten die kompakten Zweilageninseln eine zusätzliche molekulare Spezies, die als einzelne Erhöhungen auf den Inseln erscheint. Aufgrund ihrer gemessenen Höhe von etwa 9.4 Å identifizieren wir sie mit Drittlagenmolekülen, was der Bildung von Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>3</sub> entspricht. Diese Interpretation stimmt mit dem Vergleich der gemessenen Höhen in eng verwandten Bis- und

Tris(phthalocyanin)-Lanthanoid-Systemen auf unterschiedlichen Oberflächen überein.<sup>[14,20]</sup>

Um die Natur dieser Zweit- und Drittlagenmoleküle aufzuklären, wurden folgende systematische Kontrollexperimente durchgeführt: 1) Nach dem Tempern einer (2H-TPP)-Multilage nach Verfahren 1, aber ohne Cer zu dosieren, wurden keine Zwei- oder Dreilagenmoleküle in der hoch geordneten (2H-TPP)-Monolage auf Ag(111) beobachtet. 2) Die Anwendung von Verfahren 1 mit einer erhöhten Cer-Dosis resultiert in ausgedehnteren Zweilageninseln und ebenso in einer höheren Dichte an eingebauten Dreilagenmolekülen (vergleiche Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Dies weist darauf hin, dass Zwei- und Dreilagenmoleküle nur in Gegenwart von Cer entstehen können. 3) (2H-TPP)-Moleküle, die entweder auf einer (2H-TPP)-Monolage auf Ag(111) oder auf Zweilageninseln abgeschieden wurden, weisen, verglichen mit Zwei- und Dreilagenmolekülen, die mit Verfahren 1 erhalten wurden, einen anderen Adsorptionsplatz und eine reduzierte Bindungsstärke auf. 4) Schließlich resultiert die direkte Sublimation von Ce(TPP)<sub>2</sub><sup>[21,22]</sup>-Komplexen auf Ag(111), gefolgt von Tempern bei 500 K (als Verfahren 2 bezeichnet) in Inseln mit identischer topographischer Erscheinung (vergleiche Abbildung 2c und 2d) und elektronischer Struktur (vergleiche Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen) wie die Inseln, die mit Verfahren 1 hergestellt wurden. Wichtig ist hierbei auch, dass sogar Drittlagenmoleküle nach Anwendung von Verfahren 1 beobachtet werden. Zusammen belegen diese Kontrollexperimente die erfolgreiche Synthese von Ce(TPP)<sub>2</sub>-Doppeldeckerkomplexen auf Ag(111) mit Verfahren 1 und deuten stark darauf hin, dass die beobachteten Drittlagenmoleküle Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>3</sub>-Tripeldeckern entsprechen.

Im Folgenden wird detailliert auf die Doppeldeckerspezies eingegangen. Hoch aufgelöste Aufnahmen ermöglichen uns, die Molekülzentren der einzelnen und der dichtgepackten Doppeldeckerkomplexe zusammen mit der umgebenden (2H-TPP)-Monolage abzubilden (siehe Abbildung 3a). Bei einer Spannung von  $V_b = 0.3 \text{ V}$  zeigen die Doppeldecker eine zweifache Symmetrie mit zwei hellen, zentralen Erhöhungen und vier peripheren Ausbuchtungen, die den *meso*-Phenylringen zugeordnet werden. Sowohl die einzelnen als auch die dicht gepackten Doppeldecker sind deckungsgleich mit dem (2H-TPP)-Gitter positioniert (Abbildung 3b). Dies deutet darauf hin, dass die unteren Porphyrine der Doppeldecker eine ähnliche Packung wie die (2H-TPP)-Moleküle aufweisen. Zusätzlich sind die oberen Porphyrine um die azimutale Achse gedreht, was zu einer dicht gepackten Ce(TPP)<sub>2</sub>-Insel führt. Während eine präzise Charakterisierung der Doppeldeckerkonformation mit dem STM schwer möglich ist, können wir aber die relative Orientierung der oberen Porphyrine in Ce(TPP)<sub>2</sub> gegenüber den (2H-TPP)-Molekülen der ersten Lage, und entsprechend auch gegenüber den unteren Porphyrinen, bestimmen: Das obere Porphyrin der einzelnen Doppeldecker ist um  $(15 \pm 5)^\circ$  rotiert, in den Inseln beträgt der Verdrehungswinkel  $-(45 \pm 5)^\circ$  bzw.  $+(45 \pm 5)^\circ$ . Demnach ist das Doppeldeckergitter durch eine quadratische Elementarzelle bestimmt, die ein Ce(TPP)<sub>2</sub> in jeder Ecke (dunkelgrüne Strukturen in Abbildung 3b) und ein zentrales Ce(TPP)<sub>2</sub> aufweist, dessen oberer Teil um  $90^\circ$  gedreht ist

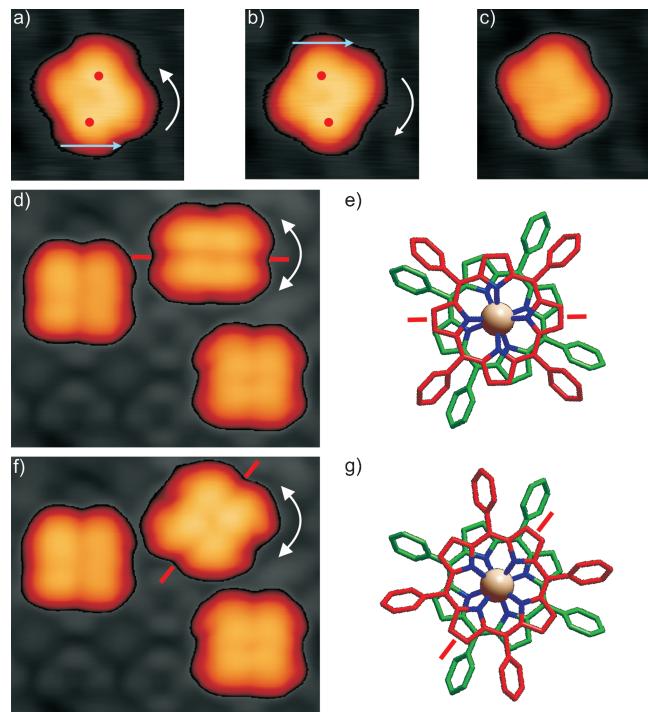


**Abbildung 3.** a) STM-Bilder des Übergangs zwischen  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ - und (2H-TPP)-Domänen auf Ag(111). b) Modell der Anordnung zwischen dem Gitter der Doppeldecker (grüne Linie) und der angrenzenden (2H-TPP)-Spezies (blaue Linie). Unterschiedliche Farben wurden verwendet, um die Orientierung der oberen Porphyrine der Komplexe darzustellen: 2H-TPP ist blau, isoliertes  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  violett, und die beiden  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ , die das Doppeldeckernetzwerk aufbauen, sind hell- bzw. dunkelgrün dargestellt. Bildgröße:  $82 \times 111 \text{ \AA}^2$ . Messparameter:  $I_t = 0.4 \text{ nA}$ ,  $V_b = 0.3 \text{ V}$ .

(hellgrüne Struktur in Abbildung 3b). Der Abstand zwischen nächsten Nachbarn beträgt  $(13.9 \pm 0.5) \text{ \AA}$  und ist in vollständiger Übereinstimmung mit den Verhältnissen für die (2H-TPP)-Moleküle der ersten Lage.

Zusätzlich zu den  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Doppeldeckern resultiert unsere Synthese in molekularen Erhebungen mit einer Höhe von drei Lagen. Diese werden mit  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Komplexen assoziiert, die unseres Wissens bisher nicht realisiert worden sind. Abbildung 2c, 4d,f und S2 (in den Hintergrundinformationen) zeigen hochaufgelöste STM-Bilder der in Doppeldeckerinseln eingebauten Tripeldeckerkomplexe. Bei  $V_b = 1.4 \text{ V}$  weisen diese eine zweifache Symmetrie mit vier hellen, durch eine äquatoriale Einbuchtung getrennte Erhöhungen auf, die jeweils in einer hakenartigen Form enden. Man beobachtet zwei Orientierungen des oberen Porphyrins in  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ , die um  $90^\circ$  zueinander verdreht sind. Zusätzlich zeigen die STM-Aufnahmen, dass sich jeder Tripeldeckerkomplex genau mit der umliegenden molekularen Insel deckt. Die Orientierung der Tripeldeckerkomplexe hängt von ihrer Position im Gitter ab: Da es zwei Orientierungen der Doppeldeckerkomplexe gibt, existieren auch zwei unterscheidbare Orientierungen der Tripeldekerspezies. Nimmt man an, dass das untere und das mittlere Porphyrin des  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Komplexes die gleiche Orientierung einnehmen wie die umliegenden  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Spezies, dann weist das oberste Porphyrin eine Verdrehung von  $-(20 \pm 5)^\circ$  gegenüber dem mittleren Porphyrin auf. Die Winkel in beiden molekularen Spezies fallen in den Bereich der Rotationen, die für ähnliche Systeme in kristalliner Form veröffentlicht wurden.<sup>[23]</sup>

Als nächstes befassen wir uns mit der Drehbarkeit der Doppeldecker- und Tripeldekerspezies. Abbildung 4a–c gibt einen direkten Beleg für die azimutale Rotation eines in einer (2H-TPP)-Insel eingebauten Doppeldeckerkomplexes, die durch ein seitliches Bewegen mit der STM-Spitze induziert wurde (siehe Hintergrundinformationen). Ausgehend von



**Abbildung 4.** Rotation des obersten Porphyrins in  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  und  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$  auf Ag(111). a–c) Durch seitliches Bewegen (Pfad der Spitze entspricht dem blauen Pfeil) lässt sich das obere Porphyrin eines  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Komplexes in einer (2H-TPP)-Insel um  $20^\circ$  von (a) nach (b) gegen den Uhrzeigersinn und von (b) nach (c) im Uhrzeigersinn drehen. Die roten Kreise markieren die beiden Erhebungen des Doppeldeckers, die zur Definition der Orientierung verwendet werden. d–g) Das oberste Porphyrin einer  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Spezies in einer  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Insel lässt sich um  $57^\circ$  von Position 1 (d,e) nach Position 2 (f,g) drehen. Dazu wurde das Molekül bei  $V_b = 0.3 \text{ V}$  mit einem Tunnelstrom von  $0.1 \text{ nA}$  abgerastert. Zur Verdeutlichung sind im Aufsichtmodell nur das oberste (rot) und das mittlere (grün) Porphyrin des  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Komplexes gezeigt. Bildgröße: a–c)  $40 \times 40 \text{ \AA}^2$ ; d) und f)  $71 \times 59 \text{ \AA}^2$ . Messparameter:  $I_t = 0.1 \text{ nA}$ ,  $V_b = 1.4 \text{ V}$ .

einer Gleichgewichtskonfiguration kann die Orientierung des oberen Moleküls des Doppeldeckers, die durch zwei Erhebungen festgelegt wird, um  $(20 \pm 5)^\circ$  gegen den Uhrzeigersinn rotiert und entgegengesetzt (im Uhrzeigersinn) zurückgeführt werden. Beeindruckenderweise wurden derartige Rotationen mehrfach wiederholt, wobei das obere Porphyrin ohne Translation oder Desorption über dem Cer-Zentrum dreht, was die Stabilität des  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$ -Komplexes widerspiegelt. Wie bei jedem azimutalen molekularen Rotor kann die Wechselwirkung des Rotors (oberes Porphyrin) mit seiner Umgebung die Rotation blockieren. Manipulationsversuche an  $\text{Ce}(\text{TPP})_2$  in den kompakten Inseln waren nicht erfolgreich, weil die sterische Hinderung zwischen dichtgepackten meso-Substituenten der oberen Porphyrine jede individuelle Drehung verhinderte.

Ähnlich der Rotation in Doppeldeckerkomplexen ist es ebenfalls möglich, Rotationen in isolierten  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Spezies zu induzieren, die in Tripeldeckerinseln eingebaut sind, jedoch durch Anwenden eines anderen Manipulationsverfahrens (siehe die Hintergrundinformationen). Einzelne obere Porphyrineinheiten der  $\text{Ce}_2(\text{TPP})_3$ -Komplexe wurden um  $(57 \pm 5)^\circ$  in eine neue Orientierung gedreht und in dar-

auffolgenden Manipulationen in die Ausgangsorientierung zurückgeführt. Die exakte Konformation des mittleren Porphyrins des Tripeldeckerkomplexes während der Manipulation kann mit dem STM nicht festgestellt werden, allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass jegliche Rotation dieses Porphyrins durch intermolekulare Wechselwirkung mit den umliegenden Doppeldeckerkomplexen blockiert wird. Abbildung 4d–g veranschaulicht einen solchen Rotationsschritt. Eine komplette Abfolge reversibler Rotationen ist in Abbildung S4 in den Hintergrundinformationen gezeigt. Hunderte dieser Rotationschritte konnten ausgeführt werden, ohne die Verbindung zu zerstören. In Übereinstimmung mit einem neueren Bericht ist jedoch eine Desorption oder laterale Versetzung des oberen Porphyrins möglich.<sup>[24]</sup>

Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Manipulationen bei 6 K durchgeführt wurden, wo thermische Bewegungen eingefroren sind. Dennoch ist es plausibel anzunehmen, dass die gezeigten Rotationsbewegungen letztlich spontan bei höheren Temperaturen geschehen, bei denen durch intermolekulare Wechselwirkung gegebene Rotationsbarrieren überwunden werden können. Im Speziellen kreuzen sich die Phenylgruppen des obersten und mittleren Liganden vermutlich während der Rotationsbewegung, die bei tiefen Temperaturen im Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>3</sub>-Komplex induziert wird, wie in Abbildung 4e und g gezeigt. Dies deutet an, dass die sterische Hinderung zwischen den Phenylgruppen bei höheren Temperaturen leicht zu überwinden wäre. Daher sind die realisierten oberflächengebundenen Doppel- und Tripeldecker-Spezies potenzielle thermische Rotoren. Der Einbau des Lanthanoidzentrums zeigt die Vielseitigkeit der Seltenerdmetall-Komplexchemie und bildet eine Alternative zu „Windrad“-Systemen, die auf Zink-Tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrinen beruhen.<sup>[25]</sup> Daher verdeutlichen diese Untersuchungen die Möglichkeiten der Oberflächenkoordinationschemie bezüglich der Konstruktion und Kontrolle von Rotameren.<sup>[26]</sup>

Zusammenfassend haben wir einen neuen Syntheseweg für homoleptische Cer-Bis(porphyrinato)-Komplexe (Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>2</sub>) im Vakuum direkt auf einem definierten Ag(111)-Substrat eingeführt, bei dem es auch direkte Hinweise auf die Bildung einer Trisporphyrinato-Spezies (Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>3</sub>) gibt. Mithilfe von STM-Manipulation wurden Drehbewegungen der obersten Porphyrine dieser Doppel- und Tripeldecker-Sandwichkomplexe induziert und durch hochauflöste Bilder visualisiert. Es wird vorgeschlagen, dass der beschriebene Ansatz erweitert werden kann, um andere homo- und heteroleptische Multideckerkomplexe mit verschiedenen Porphyrinen und Phthalocyaninen oder anderen geeigneten Verbindungen als untere und obere Lage zu synthetisieren und an Oberflächen zu verankern. Die verwendeten Tetrapyrrol-Spezies können an spezielle Anforderungen angepasst werden, womit neue Möglichkeiten für Situationen geschaffen werden, in denen die organische Synthese oder thermische Sublimation ganzer Spezies nicht möglich ist. Diese Ergebnisse ebnen somit den Weg für den Aufbau neuartiger funktioneller molekularer Architekturen, die adaptive und rotierbare Sandwichverbindungen beinhalten und erweitern darüber hinaus supramolekulare Strukturen auf Oberflächen in die dritte Dimension.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden in einem selbstentworfenen Ultrahochvakuum(UHV)-System mit einem Basisdruck unterhalb von  $1 \times 10^{-10}$  mbar durchgeführt.<sup>[27]</sup> Das einkristalline Ag(111)-Substrat wurde wiederholt mit Ar<sup>+</sup>-Ionenbeschusszyklen bei einer Energie von 800 eV gereinigt, jeweils gefolgt von Tempern bei 730 K für 10 Minuten. Verfahren 1 zur Herstellung von Ce(TPP)<sub>2</sub> und Ce<sub>2</sub>(TPP)<sub>3</sub> auf Ag(111) basiert auf drei Schritten: 1) Zuerst wurde mehrere Lagen von 2H-TPP durch organische Molekularstrahlepitaxie aus einem gründlich entgasten Quarzriegelchen bei 600 K abgeschieden; 2) als zweites wurden Ceratome aus einer selbstgebauten wassergerührten Zelle aufgedampft, indem ein um eine hochreine Cerkugel (99.999%, MaTecK GmbH, 52428 Jülich) gewickeltes W-Filament resistiv geheizt wurde; 3) als dritter und letzter Schritt wurde die Probe bei 500 K für 10 Minuten getempert. In Verfahren 2 wurde Ce(TPP)<sub>2</sub><sup>[22]</sup> auf Ag(111) durch organische Molekularstrahlepitaxie aus einem gründlich entgasten Quarzriegelchen bei 700 K dosiert. In beiden Experimenten wurde die Ag(111)-Oberfläche während des Aufdampfens bei 330 K gehalten. Für das Kontrollexperiment wurde bei Probenperaturen von 173 K 2H-TPP auf 1 ML 2H-TPP aufgebracht. Während der Aufdampfvorgänge verblieb der Druck unterhalb  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Bezuglich der Bedeckung definieren wir 1 ML als eine vollständig mit 2H-TPP bedeckte Oberfläche. Entsprechend ist 1 ML Cer definiert als ein Ceratom eingebaut in jedes Molekül einer (2H-TPP)-ML. Alle Daten wurden unter Verwendung eines Tieftemperatur-CreaTec-STM<sup>[28]</sup> gemessen, in dem elektrochemisch geätzte W-Spitzen verwendet wurden und die Probe bei 6 K gehalten wurde. In den Bildunterschriften bezieht sich  $V_b$  auf die Tunnelspannung an der Probe.

Eingegangen am 23. November 2010,  
veränderte Fassung am 14. Dezember 2010

**Stichwörter:** Molekulare Rotoren · Nanochemie · Porphyrine · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation

- [1] K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 014109; J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375–407.
- [2] N. Lin, S. Stepanow, M. Ruben, J. V. Barth, *Top. Curr. Chem.* **2009**, 287, 1–44.
- [3] B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1411–1456; R. Purrello, S. Gurrieri, R. Lauceri, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 683–706; I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsividze, R. Guillard, C. Stern, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 1659–1713; S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1793–1896.
- [4] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694–8695; N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11265–11271; L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186; L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P. Car, P. Sainctavit, M. A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cesar, F. M. Piras, A. Magnani, E. Otero, A. Caneschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5488–5493.
- [5] G. Guillaud, M. AlSadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 503–506.
- [6] S. Shinkai, M. Ikeda, A. Sugasaki, M. Takeuchi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 494–503.
- [7] Z. Liu, A. A. Yasseri, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *Science* **2003**, 302, 1543–1545; K. M. Roth, D. T. Gryko, C. Clausen, J. Li, J. S. Lindsey, W. G. Kuhr, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8639–8648.
- [8] Y. Bian, J. Jiang, Y. Tao, M. T. M. Choi, R. Li, A. C. H. Ng, P. Zhu, N. Pan, X. Sun, D. P. Arnold, Z.-Y. Zhou, H.-W. Li, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12257–12267.

- [9] W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 25–35.
- [10] J. Michl, E. C. H. Sykes, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1042–1048.
- [11] M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, F. Tani, Y. Naruta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 739–746; K. Miyake, M. Fukuta, M. Asakawa, Y. Hori, T. Ikeda, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17808–17813; J. Otsuki, Y. Komatsu, D. Kobayashi, M. Asakawa, K. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6870–6871.
- [12] J. Otsuki, S. Kawaguchi, T. Yamakawa, M. Asakawa, K. Miyake, *Langmuir* **2006**, *22*, 5708–5715.
- [13] Y. F. Zhang, H. Isshiki, K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, T. Komeda, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9826–9830; K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, J. Takeya, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9967–9976; S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900–11901.
- [14] H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, S. Takaishi, T. Komeda, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12202–12206.
- [15] K. Binnemans, J. Sleven, S. De Feyter, F. C. De Schryver, B. Donnio, D. Guillot, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3930–3938; Z. Yang, L. Gan, S. Lei, L. Wan, G. Wang, J. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19859–19865; T. Takami, D. P. Arnold, A. V. Fuchs, G. D. Will, R. Goh, E. R. Waclawik, P. S. Weiss, K. Sugiura, W. Liu, J. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1661–1664; T. Ye, T. Takami, R. Wang, J. Jiang, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10984–10985; T. Takami, T. Ye, D. P. Arnold, K. Sugiura, R. Wang, J. Jiang, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2077–2080.
- [16] S. Yoshimoto, T. Sawaguchi, W. Su, J. Jiang, N. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1089–1092; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1071–1074.
- [17] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, S. Brink, A. Riemann, A. Schiffrian, M. Ruben, J. V. Barth, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 250–254; T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9476–9483; F. Buchner, V. Schwald, K. Comanici, H. P. Steinrück, H. Marbach, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 241–243.
- [18] A. Weber-Bargioni, J. Reichert, A. P. Seitsonen, W. Auwärter, A. Schiffrian, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3453–3455.
- [19] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, H. P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3090–3098; W. Auwärter, K. Seufert, F. Klappenberger, J. Reichert, A. Weber-Bargioni, A. Verdini, D. Cvetko, M. Dell’Angela, L. Floreano, A. Cossaro, G. Bavdek, A. Morgante, A. P. Seitsonen, J. V. Barth, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 245403.
- [20] L. Vitali, S. Fabris, A. M. Conte, S. Brink, M. Ruben, S. Baroni, K. Kern, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3364–3368.
- [21] J. W. Buchler, A. D. Cian, J. Fisher, P. Hammerschmitt, J. Löffler, B. Scharbert, R. Weiss, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2219–2228.
- [22] K. Tashiro, K. Konishi, T. Aida, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 882–884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 856–858.
- [23] J. W. Buchler, A. De Cian, J. Fischer, M. Kihm-Botulinski, H. Paulus, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3652–3659.
- [24] Y. Zhang, P. Guan, H. Isshiki, M. Chen, M. Yamashita, T. Komeda, *NanoRes.* **2010**, *3*, 604–611.
- [25] O. P. H. Vaughan, F. J. Williams, N. Bampas, R. M. Lambert, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3863–3865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3779–3781.
- [26] J. V. Barth, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1533–1541; D. Kühne, F. Klappenberger, W. Krenner, S. Klyatskaya, M. Ruben, J. V. Barth, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 21332–21336.
- [27] W. Auwärter, A. Schiffrian, A. Weber-Bargioni, Y. Pennec, A. Riemann, J. V. Barth, *Int. J. Nanotechnol.* **2008**, *5*, 1171–1193.
- [28] Createc, 74391 Erligheim, Deutschland.