



# Glaser-Kupplungen auf Metalloberflächen\*\*

Hong-Ying Gao, Hendrik Wagner, Dingyong Zhong, Jörn-Holger Franke, Armido Studer\* und Harald Fuchs\*

Die Synthese innovativer nanoskaliger Systeme auf Oberflächen durch einen Bottom-up-Ansatz ist von breitem wissenschaftlichem Interesse, denn ihre Anwendungsmöglichkeiten reichen von den Materialwissenschaften bis hin zur molekularen Elektronik.<sup>[1]</sup> Deshalb ist die direkte kovalente Verknüpfung organischer Vorstufenmoleküle eine Schlüsseltechnik für dieses junge Forschungsgebiet, denn der Aufbau komplexer Nanostrukturen kann dadurch auf einfache Weise realisiert werden. Diese Prozesse (zweidimensionale oder 2D-Reaktionen) werden generell im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, und der Reaktionserfolg kann durch Rastertunnelmikroskopie (STM) überprüft werden. Darüber hinaus gelingt mit dieser Technik die Synthese funktioneller Materialien, deren Herstellung nicht durch eine „klassische“ Flüssigphasensynthese möglich ist.<sup>[1a]</sup> Bislang ist die Ullmann-Kupplung von Arylhalogeniden auf Metalloberflächen die meistangewendete 2D-Reaktion. Basierend auf einem frühen Bericht von Hla et al.<sup>[2]</sup> entwickelten Hecht und Grill diesen vielseitig anwendbaren Prozess und konnten durch die Homokupplung von Arylbromiden auf Oberflächen lineare und zweidimensionale Oligomere direkt auf den Metallsubstraten herstellen.<sup>[3]</sup> Müllen et al. griffen diesen Ansatz auf und synthetisierten konjugierte polymere Netzwerke und Graphen-Nanobänder direkt auf Oberflächen.<sup>[4]</sup> Eine moderne Anwendung der 2D-Radikalkupplung wurde jüngst von Hecht et al. vorgestellt.<sup>[5]</sup> Sie konnten zeigen, dass orthogonale Reaktionen von Arylbromiden und -iodiden an Oberflächen

zum Aufbau polymerer Netzwerke möglich sind. Außer der Ullmann-Kupplung wurden aber auch einige weitere interessante chemische Reaktionen an Oberflächen vorgestellt: Zum Beispiel wurden die Iminbildung,<sup>[6]</sup> die Dehydratisierung und Esterbildung von Boronsäuren,<sup>[7]</sup> die thermische Dimerisierung von N-heterocyclischen Carbenen<sup>[8]</sup> oder auch Acylierungsreaktionen<sup>[9]</sup> auf Oberflächen beschrieben. Durch den Einsatz einer geometrischen Restriktion konnten sogar inerte Alkane in einer dehydrierenden Homokupplung auf anisotropen Au(110)-Oberflächen zur Reaktion gebracht werden.<sup>[10]</sup> Gerade dieser Beitrag verdeutlicht eindrucksvoll das Potenzial von Reaktionen auf Oberflächen.

Wir stellen hier eine neuartige, halogenfreie Kupplung von Arylalkinen (Glaser-Kupplung) auf unterschiedlichen Metallsubstraten als dehydrierenden, zweidimensionalen Prozess vor (Schema 1 a).<sup>[11]</sup> Arylalkine sind nicht nur einfach zugängliche Ausgangsmaterialien, sondern führen im Falle von Bisarylalkinen bei der Glaser-Kupplung auch zu konjugierten  $\pi$ -Systemen, die an den Grenzflächen interessante physikalische Eigenschaften zeigen könnten.<sup>[12]</sup>

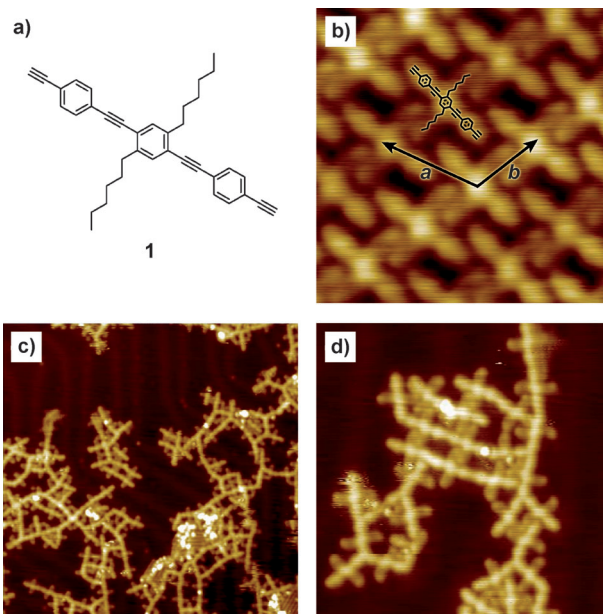
Für die Untersuchung der Glaser-Kupplung an Oberflächen wählten wir zunächst das Diethynyl-substituierte  $\pi$ -System **1** als Monomer (Abbildung 1 a; siehe Hintergrundin-

[\*] Dr. H.-Y. Gao,<sup>[†]</sup> Dr. D. Zhong, Dr. J.-H. Franke, Prof. Dr. H. Fuchs  
Physikalisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)  
und  
Center for Nanotechnology  
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: fuchsh@uni-muenster.de  
Prof. Dr. H. Fuchs  
Institut für Nanotechnologie  
Karlsruher Institut für Technologie  
76344 Karlsruhe (Deutschland)  
Dr. H. Wagner,<sup>[‡]</sup> Prof. Dr. A. Studer  
Organisch-Chemisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

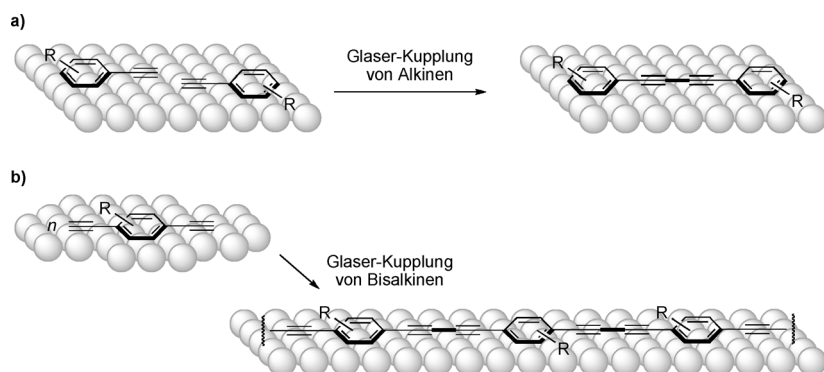
[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858, TRR 61) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und Prof. Lifeng Chi für hilfreiche Diskussionen. H.-Y.G. wurde durch ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208597> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Molekülstruktur von Alkin **1**. b) Hocho aufgelöste STM-Aufnahmen von adsorbiertem Alkin **1** auf Au(111) (Probenspannung  $-0.5$  V, Tunnelstrom 100 pA,  $6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$ ). c) Oligomerbildung von Alkin **1** auf Au(111) nach Erhitzen auf  $123\text{--}140^\circ\text{C}$  ( $-2$  V, 20 pA,  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ ). d) Hocho aufgelöste STM-Aufnahmen der Oligomerbildung von Alkin **1** auf Au(111) ( $-0.2$  V, 10 pA,  $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$ ).



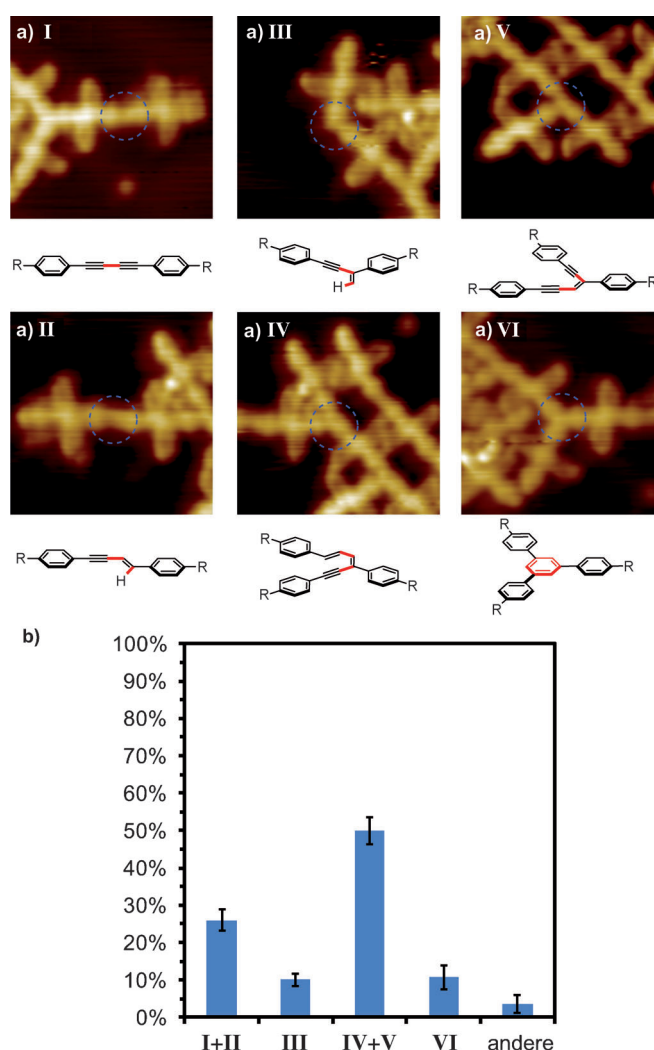
**Schema 1.** a) Allgemeine Beschreibung der 2D-Glaser-Kupplung auf Oberflächen. b) Glaser-Kupplung für den Aufbau konjugierter Ketten an Oberflächen.

formationen für die Synthese von **1**) und studierten anfangs die zweidimensionale Reaktivität von **1** auf einer Au(111)-Oberfläche. Die Experimente wurden mit einem integrierten UHV-Oberflächenanalysesystem durchgeführt, das mit einem STM (Omicron) ausgestattet ist. Die Vorstufenverbindung **1** wurde auf einer Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur abgeschieden, und mithilfe von UHV-STM ließ sich zeigen, dass dabei eine Monolage resultierte. Die Länge der Moleküle **1** betrug demnach entlang der Alkinachse 2.43 nm und wies entlang der Alkylseitenketten eine Breite von 2.01 nm auf (Elementarzelle:  $a$  1.99 nm,  $b$  1.36 nm, Winkel  $116^\circ$ , wie in Abbildung 1b gezeigt). Anschließend wurde die mit **1** bedeckte Au(111)-Oberfläche erhitzt (30 min bei ca.  $125^\circ\text{C}$ ), was durch kovalente Homokupplung der Alkinfunktionen zur Oligomerisierung von **1** unter Bildung kurzer Ketten führte (Abbildung 1c; Temperaturen von 123 bis  $140^\circ\text{C}$  zeigten hierbei keinen Unterschied im Ergebnis).

Die erfolgreiche C-C-Bindungsknüpfung ließ sich eindeutig durch das Bewegen der Oligomere mit der STM-Spitze belegen, da die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Monomereinheiten hierbei nicht gebrochen wurden (siehe Hintergrundinformationen). Zudem verglichen wir die experimentell gefundenen Abstände zwischen den Mittelpunkten zweier linear verbundener Moleküle mit theoretischen Bindungslängen, die wir mit DFT-Rechnungen in der Gasphase ermittelten. Die dabei erhaltenen Daten stimmen jeweils sehr gut überein (exp.:  $(2.36 \pm 0.02)$  nm; ber.: 2.32 nm; siehe Hintergrundinformationen), und ein alternativer Bindungsmodus, bei dem ein Goldatom zwei Alkineinheiten verbrückend komplexiert, kann somit ausgeschlossen werden (hierbei läge ein theoretischer Abstand zweier Molekülmittelpunkte von 2.58 nm vor). Außer der angestrebten 2D-Glaser-Kupplung zeigten die STM-Aufnahmen auch verschiedene Nebenreaktionen an, die zur Kettenverzweigung führen (siehe Hintergrundinformationen für eine vergleichende Analyse experimenteller und theoretischer Abstände zwischen Molekülmittelpunkten). Dabei identifizierten wir unterschiedliche Typen von Oberflächenreaktionen: Außer der Glaser-Kupplung (Abbildung 2aI) beobachteten wir noch eine formale Hydroalkynylierung der terminalen Alkinfunktionen an der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position (Abbildung 2aII, 2aIII). Zusätzlich stellten wir auch noch die Bildung von Dien-In-Produkten (Abbildung 2aIV) und die Hydroalkynylierung an

Produkten der Glaser-Kupplung unter Bildung von En-Diin-Motiven fest (Abbildung 2aV). Darüber hinaus erfolgte auch ein Trimerisierungsprozess von Alkinen, aus dem Verzweigungspunkte mit aromatischen Kernstrukturen resultierten (Abbildung 2aVI). In sehr geringem Umfang beobachteten wir zwei weitere Reaktionstypen mit resultierenden Diin-Diin-Elementen, die wir als „andere“ klassifizierten (siehe Hintergrundinformationen).

Für eine detaillierte Selektivitätsanalyse der Oberflächen-Glaser-Kupplung werteten wir die relativen Häufigkeiten der auftretenden Reaktionspfade I–VI statistisch aus. Zu diesem Zweck wurden die kovalenten Verknüpfungen zwischen den einzelnen



**Abbildung 2.** a) STM-Aufnahmen ( $-1$  V, 100 pA,  $6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$ ) nach dem Oligomerisierungsprozess auf der Oberfläche. Beschreibung der beobachteten Reaktionspfade (Reaktionstemperatur  $123\text{--}140^\circ\text{C}$ ) und die jeweiligen Molekülstrukturen. Gestrichelte Kreise: Dieser Bereich ist in Form der chemischen Struktur unter dem Bild wiedergegeben. b) Statistische Analyse der Verteilung der Reaktionsprodukte auf einer Au(111)-Oberfläche.

Vorstufenmolekülen den entsprechenden Reaktionstypen zugeordnet (Abbildung 2).

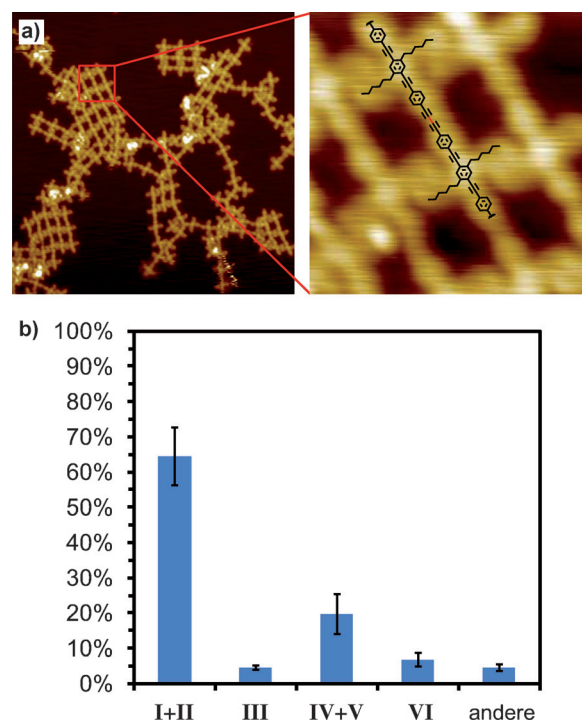
Eine eindeutige Unterscheidung der Reaktionen I und II sowie IV und V war in einigen Fällen nicht möglich, sodass wir für die statistische Analyse die verschiedenen Reaktionspfade zu den Paaren I/II und IV/V zusammenfassten. Dabei sei jedoch betont, dass innerhalb des I/II-Paares die angestrebte lineare Homokupplung (I, Glaser-Kupplung) die dominierende Reaktion ist. Der Reaktionspfad I/II wurde bei der Analyse von vier STM-Aufnahmen (z.B. Abbildung 1c) durchschnittlich mit einem Anteil von  $(26 \pm 3)\%$  auf den Au(111)-Oberflächen beobachtet. Die Reaktion III trat mit einer Häufigkeit von  $(10.1 \pm 1.7)\%$  auf, während das Paar IV/V als häufigste Reaktionspfade mit einem Anteil von  $(50 \pm 3.6)\%$  beobachtet wurde. Der Trimerisierungsprozess erfolgte mit einem Anteil von  $(10.7 \pm 3.1)\%$ , und eine Bindungsknüpfung entsprechend den Reaktionspfaden „andere“ wurde lediglich zu einem kleinen Anteil festgestellt  $((3.6 \pm 2.4)\%)$ .

Die beobachteten Oberflächenreaktionen könnten zum Aufbau neuartiger Netzwerkstrukturen an Grenzflächen genutzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte allerdings die Optimierung der Glaser-Kupplung (Reaktionspfad I) auf den Metallsubstraten im Vordergrund stehen, um eine kontrollierte Synthese linearer und konjugierter Polymerketten an Oberflächen zu ermöglichen.

Zunächst wollten wir den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenrekonstruktionen und Orientierungen von Metalloberflächen auf die Oligomerisierung von **1** untersuchen und testeten eine Au(100)-Oberfläche. Dabei hofften wir, eine verbesserte Selektivität für die Bildung langer linearer Polymerketten durch Unterdrückung von Kettenverzweigungen zu erreichen. Nach dem Tempern des Metallsubstrates, das mit Alkin **1** bedeckt war, zeigte sich allerdings keine verbesserte Selektivität – es wurden sogar kürzere Ketten als auf der Au(111)-Oberfläche erhalten (die STM-Aufnahmen können den Hintergrundinformationen entnommen werden).

Weitere Metallsubstrate wie Cu(111) und Ag(111) wurden ebenfalls in die Studien aufgenommen. Die Glaser-Kupplung in Lösung kann durch Kupferkomplexe vermittelt werden, weshalb die Glaser-Kupplung auf einer Cu(111)-Oberfläche vielversprechend schien. Wir beobachteten zwar in der Tat eine Oligomerisierung von **1** auf Cu(111), jedoch war die Selektivität zugunsten des linearen Kettenwachstums nur äußerst gering, woraus zahlreiche Verzweigungspunkte resultierten (siehe Hintergrundinformationen). Eine hohe Selektivität für die Glaser-Kupplung zeigte hingegen die Ag(111)-Oberfläche. Das Alkin **1** bildete zunächst hoch geordnete Monolagen auf Ag(111), und anschließendes Erhitzen der Oberfläche lieferte oligomere Strukturen mit bis zu 15 aufeinanderfolgenden Monomereinheiten (Abbildung 3a). Für eine quantitative Analyse der Oberflächenreaktion wurden die unterschiedlichen Reaktionsmodi wie oben beschrieben statistisch ausgewertet (Abbildung 3b).

Dabei zeigte sich, dass die angestrebte lineare Kupplung zweier Alkineinheiten gemäß dem Reaktionspfad I/II bereits mit einer relativen Häufigkeit von  $(64.3 \pm 8.1)\%$  auftrat und dieser Prozess somit wesentlich effizienter auf Ag(111) als auf Au(111) abläuft. Als Konsequenz der gesteigerten Effizienz



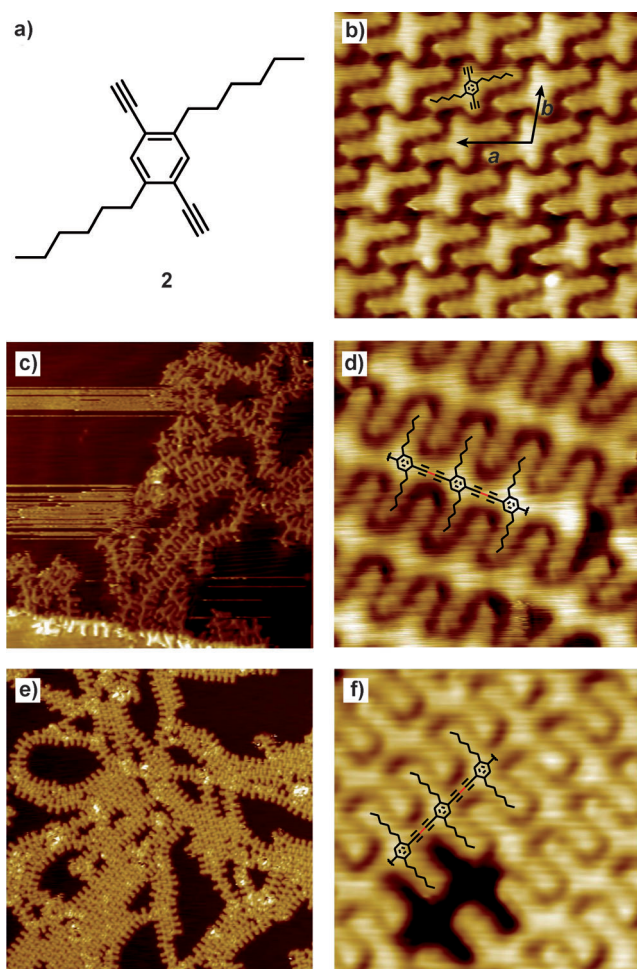
**Abbildung 3.** a) STM-Aufnahmen von **1** auf Ag(111) nach erfolgter Oligomerisierung an der Oberfläche ( $-2$  V,  $10$  pA,  $40$  nm  $\times$   $40$  nm, Ausschnitt  $5$  nm  $\times$   $5$  nm). b) Statistische Analyse der Verteilung der Reaktionsprodukte auf einer Ag(111)-Oberfläche.

für die Glaser-Kupplung auf Ag(111) traten die Reaktionspfade III, IV/V, VI und „andere“ mit  $(4.6 \pm 0.6)\%$ ,  $(19.7 \pm 5.7)\%$ ,  $(6.8 \pm 1.9)\%$  bzw.  $(4.6 \pm 0.9)\%$  erheblich seltener auf.

Für eine weitere Verbesserung der Selektivität zugunsten des Reaktionspfads I wurde schließlich das Substitutionsmuster des Bisalkinylarens variiert. Wir vermuteten, dass ein Substituent in *ortho*-Position zur Alkinfunktion aus sterischen Gründen die Nebenreaktionen unterdrücken könnte und synthetisierten daher Alkin **2** (Abbildung 4a; siehe Hintergrundinformation für die Synthese). Die Abscheidung von **2** auf einer Au(111)-Oberfläche lieferte hoch geordnete Monolagen über einen großen Bereich an der Metallgrenzfläche (Abbildung 4b), wobei sich die Alkineinheiten der einzelnen Moleküle in enger Nachbarschaft orientierten.

Die gemessene Distanz entlang der Alkinachse betrug  $1.00$  nm, und die Distanz entlang der Alkylseitenketten betrug  $2.01$  nm. Die entsprechenden Parameter der Elementarzelle sind:  $a$   $1.37$  nm,  $b$   $1.03$  nm mit einem Winkel von  $101^\circ$ . Das Tempern der mit dem Monomer **2** bedeckten Au(111)-Oberfläche führte zur 2D-Homokupplung, und es resultierten kurze Polymerketten (Abbildung 4c). Wiederum verglichen wir an dieser Stelle die experimentell ermittelten Abstände von Molekülmittelpunkten zweier verknüpfter Moleküle des Typs **2** mit den entsprechenden theoretischen Daten aus DFT-Rechnungen; die erhaltenen Abstände stimmen sehr gut überein (exp.:  $(0.93 \pm 0.01)$  nm; ber:  $0.95$  nm). Auch hier kann somit ein mögliches C-Au-C-Bindungsmotiv mit einem theoretischen Abstand zweier Mole-



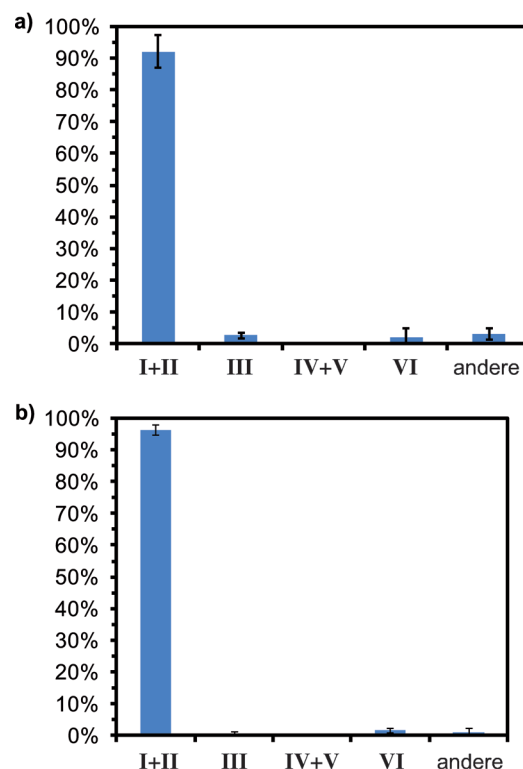


**Abbildung 4.** a) Molekülstruktur von Alkin **2**. b) Hocho aufgelöste STM-Aufnahme von adsorbiertem **2** auf Au(111) (0.5 V, 100 pA, 6 nm×6 nm). c) und d) STM-Aufnahme bzw. hocho aufgelöste STM-Aufnahme von **2** auf Au(111) nach Erhitzen (0.5 V, 100 pA, 25 nm×25 nm und 5 nm×5 nm). e) und f) STM-Aufnahme bzw. hocho aufgelöste STM-Aufnahme von **2** auf Ag(111) nach Erhitzen (0.5 V, 50 pA, 40 nm×40 nm und 5 nm×5 nm).

külmittelpunkte von 1.20 nm eindeutig ausgeschlossen werden.

In analoger Weise zur Analyse des Reaktionsergebnisses von Alkin **1** auf den Oberflächen erstellten wir eine statistische Verteilung für die auftretenden Reaktionen von **2** auf der Au(111)-Oberfläche und studierten die intermolekularen Verknüpfungen (Abbildungen 4c,d). Die Kupplung von **2** auf Au(111) war mit einer relativen Häufigkeit von  $(92.1 \pm 5.2)\%$  deutlich selektiver zugunsten der erwünschten Bildung linearer Ketten, während die Reaktionspfade IV/V gänzlich unterdrückt wurden (Abbildung 5a). Die Reaktionen III  $((2.6 \pm 0.9)\%)$  und VI  $((2.2 \pm 2.7)\%)$  nahmen ebenfalls signifikant ab. Die statistische Auswertung zeigt, dass durch die Blockierung mit einem Alkylsubstituenten an einer *ortho*-Position neben der reagierenden Alkineinheit die Glaser-Kupplung zum Hauptreaktionspfad wird und hohe Selektivitäten resultieren.

Eine weitere Verbesserung der Alkin-Oligomerisierung auf den Metalloberflächen wurde schließlich durch Homo-



**Abbildung 5.** Statistische Analyse für die Verteilung der beobachteten Reaktionsprodukte von **2** auf a) Au(111) und b) Ag(111).

kupplung von **2** auf einer Ag(111)-Oberfläche erzielt (Abbildungen 4e,f). In diesem Fall führten sowohl die Molekülstruktur als auch der Effekt der Oberfläche dazu, dass die Glaser-Kupplung als nahezu ausschließliche Reaktion unter den in Abbildung 2a gezeigten, möglichen Reaktionen auftrat. Die mit **2** bedeckte Ag(111)-Oberfläche wurde hierbei auf 125 °C erhitzt, und es erfolgte ein sukzessives Kettenwachstum. Nach 30 min beobachteten wir lineare Polymere mit hoher Selektivität für die Glaser-Kupplung, mit äußerst wenigen Verzweigungen und Kettenlängen von bis zu 59 Monomereinheiten. Beim Aufdampfen von Monomer **2** auf eine heiße Oberfläche resultierten sogar noch größere Polyalkinyl-Inseln. Die Glaser-Kupplung erfolgte mit einer relativen Häufigkeit von  $(96.4 \pm 1.7)\%$ , und das Auftreten der Reaktionspfade III und VI wurde mit relativen Häufigkeiten von  $(0.8 \pm 0.4)\%$  bzw.  $(1.7 \pm 0.8)\%$  noch weiter reduziert (Abbildung 5b).

Der Optimierungsprozess für die 2D-Glaser-Kupplung zeigte, dass sowohl *ortho*-Substituenten neben der reagierenden Alkineinheit am Aren der organischen Vorstufe als auch Ag(111) als Metallsubstrat wichtig für die selektive und effiziente Homokupplung von Alkinen an Grenzflächen sind. Auf Basis des allgemein anerkannten Mechanismus von Glaser-Kupplungen<sup>[12a]</sup> nehmen wir an, dass das Erhitzen der Monomere auf den Oberflächen zu Alkinyl-Metall-Intermediaten an der Grenzfläche führt. Diese könnten schließlich durch reduktive Kupplung zum entsprechenden Glaser-Produkt weiterreagieren. Wir vermuten, dass unterschiedliche Bindungsenergien für die Bindung der Vorstufen an die Me-

tallsubstrate die oberflächenspezifischen Selektivitäten zugunsten der Glaser-Kupplung von Alkinen erklären könnten.

Zusammenfassend konnten wir zeigen, dass die Glaser-Kupplung für die Herstellung linearer Oligomer- und Polymerketten an Metalloberflächen angewendet werden kann, die mithilfe konventioneller Flüssigphasensynthese nicht möglich ist. Somit ist die Synthese von  $\pi$ -konjugierten linearen Polymeren direkt an der Oberfläche durch den Einsatz geeigneter Vorstufenmoleküle möglich, und es zeigte sich außerdem, dass die Glaser-Kupplung auf Ag(111) effizienter ist als auf Au(111) oder Cu(111). Die Oberfläche fungiert hierbei als unterstützendes zweidimensionales System, das die Adsorption sowie die Orientierung der Vorstufenmoleküle realisiert und zudem möglicherweise die Reaktion selbst vermittelt. Auch das Substitutionsmuster der adsorbierten organischen Verbindungen ist entscheidend, da durch eine einfache sterische Abschirmung der Alkylgruppen Nebenreaktionen drastisch reduziert werden können. Wir glauben, dass dieser Ansatz nicht auf die Bildung  $\pi$ -konjugierter linearer Ketten begrenzt ist, sondern dass auch die Synthese definierter  $\pi$ -konjugierter zweidimensionaler Netzwerke möglich ist.

### Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem UHV-Tiefteperatur-STM (Omicron) bei einem Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar durchgeführt, das bei einer Temperatur von 78 K in einem topographischen Konstantstrom-Modus arbeitete. Die Spannungsdifferenz entspricht dem Unterschied zwischen Probenspannung und STM-Spitze. Atomare flache Einkristall-Metalloberflächen wurden durch Zyklen von Ionenbeschuss und Tempern gereinigt. Alkin **1** wurde im UHV durch eine Knudsen-Zelle mithilfe von Molekularstrahlepipithaxie (organic molecular beam deposition, OMBD) bei ca. 150 °C auf die Oberfläche aufgedampft. Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug ca. 0.04 ML min<sup>-1</sup> (ML = Monolage) und wurde anhand der STM-Aufnahmen kalibriert. Alkin **2** wies bei Raumtemperatur einen vergleichsweise hohen Dampfdruck auf und wurde daher durch freie Diffusion mit einem anwendungsspezifischen Trichter in einer isolierten Kammer auf den Metalloberflächen abgeschieden (der Trichter bestand aus einer Aluminiumfolie über einem Quarzrohr, das mit den Vorstufenmolekülen gefüllt war). Die Abscheidungsgeschwindigkeit betrug ca. 1.2 ML min<sup>-1</sup> und wurde durch die STM-Aufnahmen kalibriert. Der Temperprozess wurde anhand eines IR-Thermometers verfolgt.

Eingegangen am 25. Oktober 2012,  
veränderte Fassung am 4. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 19. Februar 2013

**Stichwörter:** C-C-Kupplungen · Konjugation ·  
Oberflächenchemie · Polymerisation · Rastersondenverfahren

- [1] a) A. Gourdon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7056–7059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950–6953; b) D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, *323*, 216–217; c) J. A. A. W. Elemans, S.

- Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7434–7469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332; d) C.-A. Palma, P. Samori, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 431–436; e) J. Sakamoto, J. von Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048–1089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030–1069.
- [2] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.
- [3] a) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691; b) L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **2009**, *323*, 1193–1197; c) A. Saywell, J. Schwarz, S. Hecht, L. Grill, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5186–5190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5096–5100.
- [4] a) M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2009**, 6919–6921; b) M. Bieri, S. Blankenburg, M. Kivala, C. A. Pignoli, P. Ruffieux, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10239–10241; c) M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676; d) J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, *466*, 470–473.
- [5] a) L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 215; b) N. R. Champness, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 149–150.
- [6] a) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, T. Strunskus, C. Wöll, M. Dahlboom, B. Hammer, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9387–9390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9227–9230; b) S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. K. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *ACS Nano* **2008**, *2*, 651–660; c) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4478–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4406–4410.
- [7] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gigmes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678–6679.
- [8] M. Matena, T. Riehm, M. Stähr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2448–2451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2414–2417.
- [9] a) M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14054–14055; b) A. C. Marele, R. Mas-Ballesté, L. Terracciano, J. Rodríguez-Fernández, I. Berlanga, S. S. Alexandre, R. Otero, J. M. Gallego, F. Zamora, J. M. Gómez-Rodríguez, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6779–6781.
- [10] D. Zhong, J.-H. Franke, S. K. Podiyanchari, T. Blömkner, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **2011**, *334*, 213–216.
- [11] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424; b) C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137–171.
- [12] a) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740–2767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2632–2657; b) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628–630; c) J. L. Brédas, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263–274; d) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5150–5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062–5085.