

Oberflächengestützte Synthese von Hyperbenzol-Nanogehegen**

Qitang Fan, Cici Wang, Yong Han, Junfa Zhu,* Wolfgang Hieringer, Julian Kuttner, Gerhard Hilt und J. Michael Gottfried*

Die oberflächengestützte Synthese von organischen Molekülen und Nanostrukturen ist ein vielversprechender Ansatz zur Funktionalisierung von Oberflächen für Anwendungen in der Katalyse, der Sensorik und der organischen Elektronik. Eine Schwierigkeit besteht dabei darin, dass die meisten C-C-Kupplungen nur in Lösung, nicht aber auf Oberflächen unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen ablaufen. Eine der wenigen Ausnahmen^[1] ist die Ullmann-Reaktion,^[2] bei der C-C-Bindungen zwischen Halogenaromaten mit elementarem Kupfer geknüpft werden. Bereits 1901 erstmalig beschrieben, ist sie eine der ältesten heterogenen Reaktionen in der organischen Chemie. In jüngerer Zeit wurde mit Hilfe von Varianten dieser Reaktion versucht, ein- und zweidimensionale (1D/2D) polymere Netzwerke auf Metall-Einkristalloberflächen zu synthetisieren.^[3–10] Vor allem kovalente 2D-Netzwerke haben große Beachtung für die Nanostrukturierung von funktionalen Oberflächen gefunden.^[11–14] Die Synthese von polymeren 2D-Netzwerken war vor allem dann erfolgreich, wenn die Monomere durch relativ schwache Bindungen wie Koordinations- oder Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft wurden.^[15,16] Deren Reversibilität ermöglicht es der Struktur, durch „Ausheilen“ von Defekten ein lokales Energieminimum zu erreichen. Im Unterschied dazu ist die Knüpfung von C-C-Bindungen meist nicht reversibel, sodass anfangs eingebaute Netzwerkdefekte bestehen bleiben. Aus diesem Grund enthalten kovalente 2D-Netzwerke, die aus molekularen Einheiten aufgebaut werden, häufig eine

große Vielfalt von lokalen Strukturmotiven, d.h., viele Baufehler.^[11,13,17] (Eine bemerkenswerte Ausnahme ist Graphen, das auf Metalloberflächen über weite Bereiche nahezu defektfrei erzeugt werden kann. Es stellt das globale Energieminimum dar kann daher unter Bedingungen synthetisiert werden, unter denen die C-C-Bindungsknüpfung reversibel ist, insbesondere bei hohen Temperaturen.^[4,18–21])

In Anbetracht dieser Komplikationen verfolgen wir hier eine hierarchische Strategie und synthetisieren auf einer Cu(111)-Oberfläche zunächst kleinere, C-C-verknüpfte Unter-einheiten, die dann über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu geordneten Strukturen aggregieren. Dieser Ansatz berücksichtigt, dass kleinere Einheiten mit weniger Freiheitsgraden strukturell besser kontrollierbar sind als sehr große Einheiten. Dieser Punkt wird besonders wichtig, sobald die Bindungsbildung irreversibel ist. Die Synthese von kleinen Molekülen auf Oberflächen mit der Ullmann-Reaktion ist möglich, wie anhand von Biphenyl gezeigt werden konnte.^[22–24] Die einzelnen Reaktionsschritte können dabei sogar mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM) kontrolliert werden.^[25] Versuche, große cyclische Moleküle auf Oberflächen mithilfe der Ullmann-Reaktion zu synthetisieren, waren bisher jedoch nicht erfolgreich;^[26] lediglich Sexiphenylen wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von Oligophenyleneketten beobachtet.^[6]

Hier wurden 4,4'-Dibrom-1,1':3',1''-terphenyl **1** (4,4'-Dibrom-*m*-terphenyl, DMTP; Schema 1) als Monomer und Cu(111) als Substrat für die oberflächengestützte Synthese verwendet. Eine (111)-Oberfläche wurde wegen ihrer hexagonalen Symmetrie gewählt, die durch Templateffekte Winkel von 120° im Adsorbatgitter stabilisieren kann.^[27] Die Gasphasenabscheidung von DMTP **1** auf Cu(111) bei einer Substrattemperatur von 300 K führt in Übereinstimmung mit der Literatur und bestätigt durch Röntgenphotoelektronenspektren zur Spaltung der C-Br-Bindungen (siehe die Hintergrundinformation, Abbildung S1). Die RTM-Aufnahmen in Abbildung 1 zeigen, dass die *m*-Terphenylen-Fragmente längliche Inseln bilden, die aus Zickzack-Ketten bestehen. Diese haben Vorzugsorientierungen relativ zu Richtungen hoher Symmetrie auf der Cu(111)-Oberfläche (siehe Legende zu Abbildung 1). Die Gitterkonstante entlang der Ketten beträgt 26.5 Å (Abbildung 1b). Dieser Wert liegt deutlich über dem erwarteten Wert von 21.8 Å für Ketten mit direkt kovalent verknüpften Terphenylen-Einheiten und legt daher den Schluss nahe, dass hier das eindimensionale Koordinationspolymer **2** gebildet wird. Bestätigt wird dies durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen, die für das Koordinationspolymer mit C-Cu-C-Brücken eine Gitterkonstante von 26.5 Å entlang der Ketten vorhersagen. Außerdem besteht Übereinstimmung mit einer früheren Publikation über

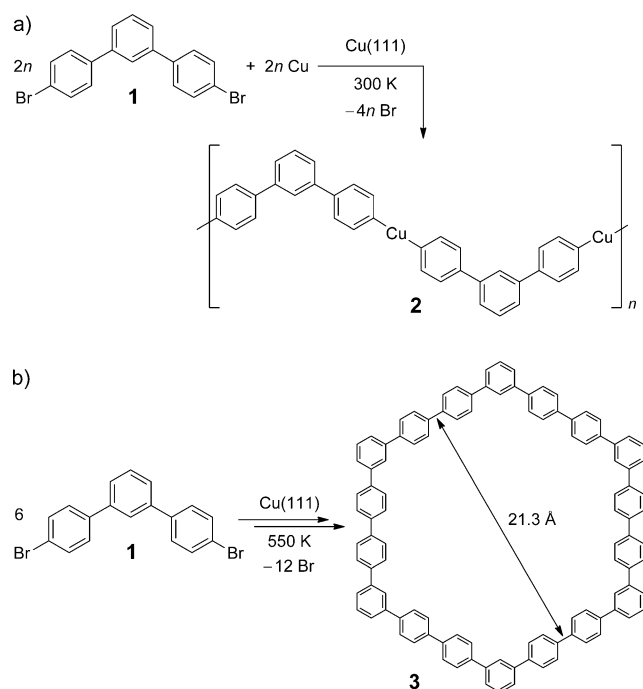
[*] Q. T. Fan, C. C. Wang, Y. Han, Prof. Dr. J. F. Zhu
National Synchrotron Radiation Laboratory
University of Science and Technology of China
Hefei 230029 (China)
E-Mail: jfzhu@ustc.edu.cn

J. Kuttner, Prof. Dr. G. Hilt, Prof. Dr. J. M. Gottfried
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: michael.gottfried@chemie.uni-marburg.de
Priv.-Doz. Dr. W. Hieringer
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] J.F.Z. dankt der National Natural Science Foundation of China (Grant No.21173200), dem Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of Ministry of Education (Grant No. 20113402110029), und dem National Basic Research Program of China (2010CB923302). W.H. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ der Universität Erlangen-Nürnberg. J.M.G. dankt der Chinesischen Akademie der Wissenschaften für eine Gastprofessur (Grant No. 2011T2J33).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300610> zu finden.



Schema 1. Oberflächengestützte Ullmann-Reaktion von 4,4''-Dibrom-*m*-terphenyl (**1**) auf Cu(111). a) Bildung des Koordinationspolymers **2** bei 300 K und b) Bildung von Hyperbenzol **3** bei 550 K.

4,4''-Dibrom-*p*-terphenyl auf Cu(111), in der über lineare Koordinationspolymere mit C-Cu-C-Bindungen berichtet wurde.^[28] Die scheinbare Höhe über der Oberfläche variiert entlang der Ketten, wobei die Terphenyl-Einheiten, die sich an den Knicken befinden, für die Hauptmaxima im Höhen- diagramm (Abbildung 1g) verantwortlich sind. Die C-Cu-C-Brücken, die sich in den geraden Abschnitten der Zickzack-Ketten befinden, erscheinen vergleichsweise dunkler und verursachen die kleineren Zwischenmaxima in Abbildung 1g.

Das extreme Aspektverhältnis der Inseln von bis zu 1:25 zeigt, dass das Kettenwachstum viel wahrscheinlicher ist als der Start einer neuen Kette. Die Anordnung der Ketten zu Inseln wird offenbar durch Van-der-Waals-Kräfte verursacht und nicht durch kovalente oder koordinative Bindungen, wie aus dem großen Abstand zwischen den Ketten von 9.7 Å ersichtlich wird (gemessen senkrecht zu den geraden Abschnitten der Zickzack-Ketten). Aufgrund des 120°-Knicks in den Terphenyl-Bausteinen können die Ketten am Ende einer Insel zurückfalten, sodass Inseln häufig nur aus einer Kette oder wenigen Ketten bestehen. In anderen Fällen setzen sich Ketten von einer Insel zu einer anderen Insel mit abweichender Orientierung fort (Abbildung 1a,c). Gelegentlich werden auch isolierte Sechsecke mit einem Durchmesser von 25.2 Å beobachtet. Größenbetrachtungen zeigen, dass diese aus sechs Terphenylen-Einheiten bestehen, die durch Cu-Atome verbrückt werden (Abbildung 1c, Einschub). Die Abscheidung von DMTP auf ein Cu(111)-Substrat bei 440 K (Abbildung 1d) führt ebenfalls zu Inseln des 1D-Koordinationspolymers **2**. Die Inseln sind jedoch größer als die bei 300 K erhaltenen, können 200 nm in Länge und Breite überschreiten (Abbildung S2) und zeigen defektfreie Bereiche

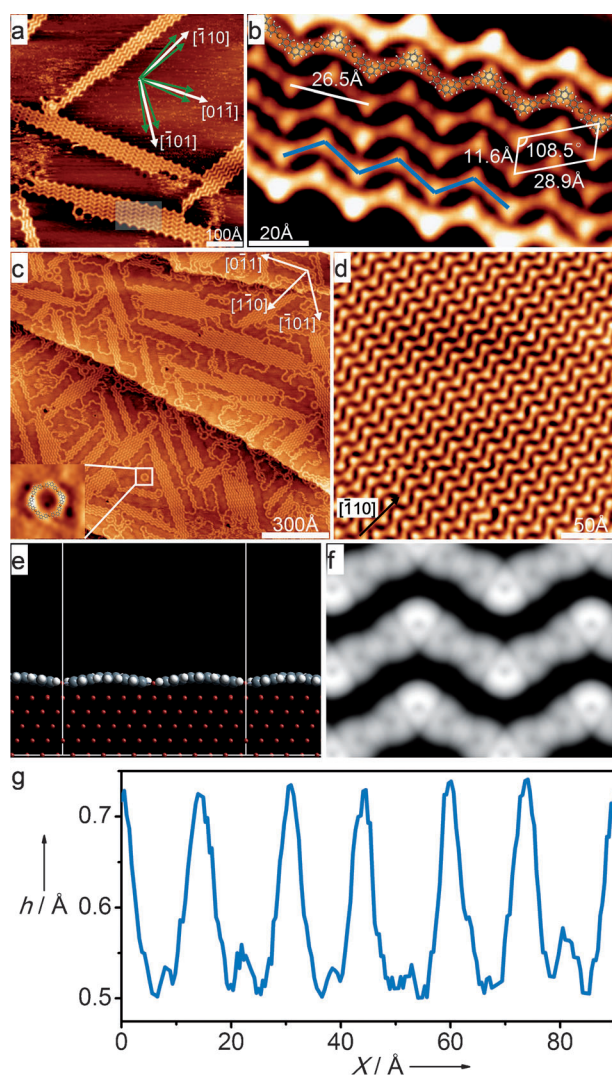


Abbildung 1. Koordinationspolymere und -oligomere mit C-Cu-C-Bindungen: a) RTM-Aufnahme nach Abscheidung von DMTP **1** auf Cu(111) bei einer Substrattemperatur von 300 K und niedrigem Bedeckungsgrad; Tunnelparameter $U = -3.6$ V, $I = 0.02$ nA. Die Ketten des Koordinationspolymers **2** lagern sich zu länglichen Inseln zusammen und nehmen Winkel von $\pm 5^\circ$ (markiert durch grüne Pfeile) relativ zu den Richtungen hoher Symmetrie auf dem Substrat ein ($[\bar{1}10]$ und äquivalent). b) Hochauflösende RTM-Aufnahme des schattierten Bereichs in (a) mit überlagertem Molekülmodell und Elementarzelle, $U = -3.6$ V, $I = 0.01$ nA. c) Koordinationspolymer **2** bei höherer Bedeckung an DMTP, $U = -2.75$ V, $I = 0.08$ nA. Einschub: Vergrößerte Abbildung eines hexagonalen cyclischen Koordinationshexamers mit überlagertem Molekülmodell. d) Abscheidung von **1** auf Cu(111) bei 440 K Substrattemperatur führt zu größeren Inseln des Koordinationspolymers **2**, $U = -3.6$ V, $I = 0.02$ nA. e) Seitenansicht der Struktur des Koordinationspolymers aus periodischen DFT-Rechnungen. f) DFT-be-rechnete RTM-Abbildung für die Tunnelparameter in (b). g) Profildarstellung der experimentellen scheinbaren Höhe entlang der blauen Zickzack-Linie in (b) von links nach rechts.

größer als 30 nm \times 60 nm. Allerdings wird auch bei 440 K keine Bildung von C-C-Bindungen beobachtet.

Gänzlich andere Strukturen entstehen, wenn das Cu(111)-Substrat während der Abscheidung von DMTP eine Temperatur von 550 K aufweist: Wie in Abbildung 2 gezeigt, bilden

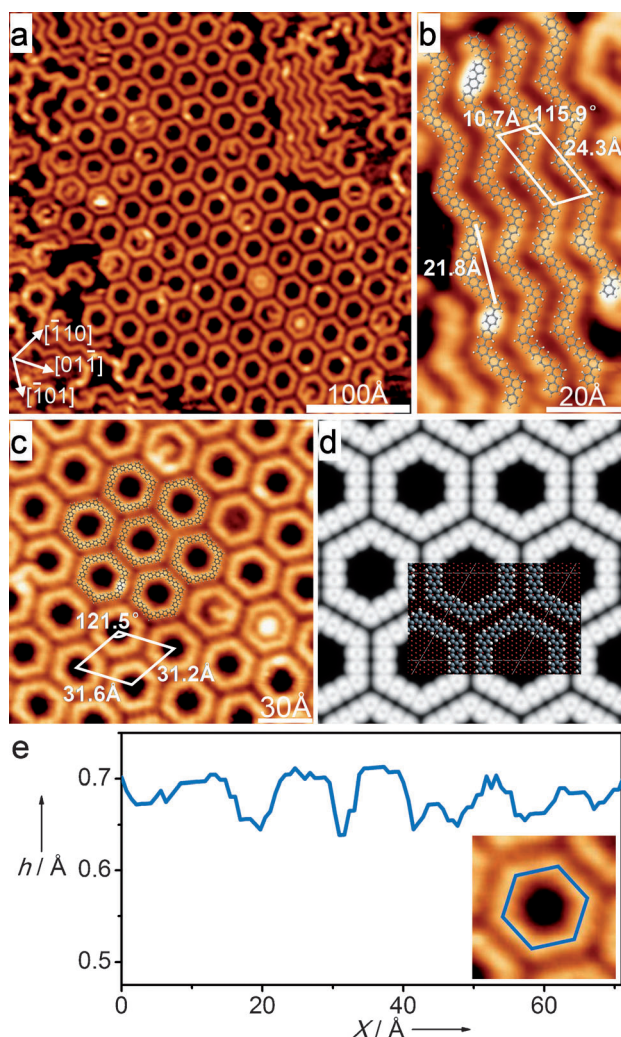


Abbildung 2. Hyperbenzol: a) Übersichts-RTM-Aufnahme nach Abscheidung von **1** auf Cu(111) bei einer Substrattemperatur von 550 K. Die Aufnahme selbst erfolgte bei 300 K. Die hexagonalen Ringe **3** zeigen eine Vorzugsorientierung relativ zu den Hochsymmetrierichtungen des Substrats. b) Vergrößerte Darstellung eines Ausschnitts mit Oligophenylketten. c) Vergrößerte Darstellung einer Insel von Hyperbenzolmolekülen **3** mit verschiedenen Defekten und Einschlüssen. Überlagert gezeigt sind Molekülmodelle und die Elementarzelle. Tunnelparameter: $U = -3.6$ V, $I = 0.01$ nA. d) DFT-berechnete RTM-Abbildung für $U = -3.6$ V, $I = 0.01$ nA mit überlagertem Modell der relaxierten Struktur. e) Höhenprofil entlang des Perimeters einer Hyperbenzolmoleküls, markiert durch das blaue Sechseck. Die Höhenachse ist identisch mit der in Abbildung 1 g.

sich geordnete Ensembles aus hexagonalen Ringen mit einem Durchmesser von 21.3 Å. Daneben werden kettenförmige und andere Strukturen beobachtet. Größenbetrachtungen zeigen, dass jeder hexagonale Ring aus sechs *m*-Terphenylen-Einheiten aufgebaut ist (eine an jeder Ecke) und daher aus 18 Phenylringen besteht. Der Makrocyclus kann daher als Cyclooctadecaphenylen bezeichnet werden. In Anbetracht der hexagonalen Struktur und in Analogie zu dem viel kleineren Coronen, das auch als „Superbenzol“ bekannt ist, wird der neuartige Makrocyclus im Folgenden „Hyperbenzol“ genannt.

Zur Bildung eines Hyperbenzolmoleküls müssen sechs neue C-C-Bindungen geknüpft werden. In Übereinstimmung mit der durchgehenden C-C-Verknüpfung sind die Variationen der scheinbaren Höhe jetzt viel kleiner als im Fall des Koordinationsoligomers (vergleiche das Höhenprofil in Abbildung 2 e mit Abbildung 1 g). Des Weiteren beträgt der Abstand zwischen zwei benachbarten Ecken in Hyperbenzol nur 12.3 Å (bzw. 12.9 Å den DFT-Rechnungen zufolge). Dies ist fast 2 Å weniger als der Abstand zwischen zwei benachbarten Ecken in den Koordinationspolymerketten (RTM: 15.1 Å, DFT: 15.3 Å). Außerdem ist der Ringdurchmesser von Hyperbenzol fast 4 Å kleiner als der des cyclischen Koordinationshexamers (Abbildung 1 c, Einschub). Diese Kontraktion und ihre Übereinstimmung mit DFT-Resultaten bestätigen, dass die Terphenylen-Fragmente nun durch C-C-Bindungen anstelle der C-Cu-C-Bindungen verknüpft sind.

Hyperbenzol bildet auf Cu(111) ein hexagonales Gitter; die Elementarzelle ist in Abbildung 2 c dargestellt. (Kleinere Abweichungen von der idealen Elementarzellegeometrie sind durch thermische Drift während der STM-Messung zu erklären.) Der Abstand zwischen den Kanten zweier benachbarter Hyperbenzolmoleküle beträgt 9.3 Å. Dieser Abstand ist nahezu identisch zum Abstand zwischen benachbarten Ketten des Koordinationspolymers **2** in Abbildung 1, woraus folgt, dass auch die Bildung von Inseln durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen verursacht wird und dass keine C-C-Bindungen zwischen den Ringen vorliegen.

Kleinere Ringe als Hyperbenzol wurden nicht beobachtet. Anscheinend führt die Kombination aus einer starren molekularen Vorstufe und einem Substrat mit hexagonaler Symmetrie zu einer Bevorzugung von 120°-Winkeln im Adsorbat und damit zu der beobachteten Selektivität bei den gebildeten Ringsystemen. Ein Templateinfluss zeigt sich auch in der Vorzugsorientierung der Hyperbenzolinselfen relativ zu den Richtungen hoher Symmetrie des Substrats (Abbildung 2 a).

Es sei angemerkt, dass die oberflächengestützte Synthese gegenwärtig die praktikabelste Methode zur Herstellung von adsorbierten Hyperbenzol-Ensembles darstellt, da die Gasphasenabscheidung von Hyperbenzol (das bisher nicht in Lösung synthetisiert werden konnte) aufgrund der hohen Molmasse von 1369.7 g mol⁻¹ (für die nominelle Summenformel C₁₀₈H₇₂) nicht möglich ist. Neben der kontaminationsanfälligen Abscheidung aus der Lösung würde die Elektrospray-Ionenstrahldeposition, eine komplexe und selten angewendete Methode, eine weitere Möglichkeit darstellen.^[29]

Neben den geordneten Strukturen von Hyperbenzolmolekülen wurden als Resultat der Deposition von DMTP (**1**) bei einer Substrattemperatur von 550 K auch kleinere Bereiche mit kurzen Zickzack-Ketten beobachtet (Abbildung 2 b). Verglichen zu den Koordinationspolymerketten in Abbildung 1 ist die Elementarzelle entlang der Ketten kontrahiert (von 26.5 Å auf 21.8 Å), und der Abstand zwischen zwei benachbarten Knicken der Kette ist von 15.1 Å auf 12.5 Å vermindert. Der letztere Wert ähnelt dem Abstand zwischen zwei benachbarten Ecken im Hyperbenzol (12.3 Å). Der Abstand zwischen den Ketten ist dagegen unverändert im Vergleich zum Koordinationspolymer. Des Weiteren ist

die RTM-Signalintensität entlang der Ketten nun nahezu einheitlich. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Terphenylen-Einheiten nun durch C-C-Bindungen verknüpft sind, d. h., dass Oligophenylketten gebildet wurden.

Die Nanogehege in Abbildung 2 sind größtenteils „leer“, in einigen finden sich jedoch scheinbar scheibenförmige Objekte. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Moleküle oder Molekülfragmente, die wesentlich schneller rotieren, als sie abgebildet werden können. Dies illustriert, dass die Nanogehege tatsächlich molekulare Objekte beherbergen können.

Um einen vertieften Einblick in die strukturellen Eigenschaften der beschriebenen Nanoobjekte zu erhalten, wurden periodische, dispersionskorrigierte Dichtefunktionalrechnungen für das Koordinationspolymer **2** und das Hyperbenzolmolekül **3** auf Cu(111) ausgeführt (siehe Experimentelles und die Hintergrundinformationen für Details). Die Adsorbatstruktur und die berechneten RTM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 1e,f und 2d dargestellt. Das Polymer **2** nimmt auf Cu(111) eine gewellte, nichtplanare Struktur an (Abbildung 1e), wobei sich die Kupferatome des Polymers nahe bei der Cu(111)-Oberfläche, die zentralen Phenylringe der Terphenylen-Einheiten dagegen weiter entfernt von der Oberfläche als die beiden anderen Ringe befinden; insgesamt beträgt der maximale Höhenunterschied 0.9 Å. Die eigentümliche Struktur von **2** hat Auswirkungen auf die RTM-Abbildung. Sowohl das experimentelle als auch das berechnete RTM-Bild des Koordinationspolymers (Abbildungen 1b und f) zeigen die „Knicke“, die den zentralen Phenylringen der Terphenyleneinheiten zuzuordnen sind, als helle Kontraste, die aus dem großen Abstand von der Oberfläche resultieren. Die verbrückenden Cu-Atome werden dagegen eher intensitätsschwach abgebildet, was im Einklang mit einem großen Abstand von der RTM-Spitze ist. Die experimentelle Variation der scheinbaren Höhe ist kleiner (ca. 0.2 Å, siehe Abbildung 1g) als der theoretische Wert. Dies kann auf überlagerte elektronische Effekte zurückgeführt werden, vor allem auf das besonders effiziente Tunneln durch die koordinierten Metallzentren, wodurch diese scheinbar eine größere *z*-Koordinate aufweisen. Ähnliche Effekte sind verschiedentlich bei metallorganischen Verbindungen beobachtet worden.^[30,31] Das berechnete RTM-Bild des Makrocyclus **3** ist in Abbildung 2d dargestellt. Es zeigt einen beinahe gleichförmigen Kontrast über den kompletten Makrocyclus und belegt so die Abwesenheit von verbrückenden Cu-Atomen. Für eine graphische Darstellung der Struktur von adsorbiertem Hyperbenzol **3** sei auf die Hintergrundinformationen verwiesen (Abbildung S4).

Zusammenfassend ergibt sich folgender Befund: Geordnete Ensembles von hexagonalen Hyperbenzol-Nanogehegen wurden auf einer Kuperoberfläche ausgehend von 4,4'-Dibrom-*m*-terphenyl durch mehrfache C-C-Verknüpfung mittels Ullmann-Kupplung synthetisiert. Als mögliche Vorstufen für die Bildung von Hyperbenzol treten zickzackförmige und cyclische Koordinationsoligomere und -polymere auf. Jedes Hyperbenzolmolekül setzt sich aus sechs Vorstufenmolekülen (Monomeren) zusammen und erfordert daher für seine Bildung die Knüpfung von sechs neuen C-C-Bindungen. Die Hyperbenzolmoleküle lagern sich aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu geordneten Ensembles

mit hexagonaler Elementarzelle zusammen. Durch ihren großen Durchmesser von 21.3 Å sollten die Nanogehege in der Lage sein, diverse Quantenpunkte wie Metall- oder Halbleiterpartikel oder auch große organische Moleküle aufzunehmen.

Experimentelles

DMTP (**1**) wurde hergestellt aus 4-Bromphenylacetylen in einer kurzen Reaktionssequenz unter Anwendung einer Grubbs-Eninmethathese und einer regioselektiven cobaltkatalysierten Diels-Alder-Reaktion, gefolgt von einer milden Oxidation (siehe die Hintergrundinformationen). Anschließend wurde DMTP mit einer Effusionszelle bei 360 K im Vakuum auf eine Cu(111)-Einkristalloberfläche (MaTeCK GmbH, Germany) mit einem typischen Fluss von 0.11 MLs⁻¹^[32] aufgedampft. Für die RTM-Aufnahmen wurde ein SPECS STM 150 Aarhus mit SPECS 260 Elektronik im Konstantstrommodus bei Raumtemperatur verwendet. Alle angegebenen Spannungen beziehen sich auf die Probe.

Periodische Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem Programmpaket VASP („Vienna ab initio simulation package“)^[33] unter Verwendung des PBE-Funktional^[34] in Kombination mit einer van der Waals-Dispersionskorrektur^[35] und der „Projector-augmented-wave“-Methode durchgeführt.^[36] Die Adsorbatstrukturen sowie die beiden obersten Atomlagen des fünfteiligen Cu(111)-Schicht wurden relaxiert. Die Konstantstrom-RTM-Simulationen stützen sich auf das Tersoff-Hamann-Modell.^[37] Weitere Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Eingegangen am 23. Januar 2013

Online veröffentlicht am 19. März 2013

Stichwörter: Hyperbenzol · Makrocyclen · Rastertunnelmikroskopie · Selbstorganisierte Monoschichten · Ullmann-Reaktion

- [1] A. Gourdon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7056–7059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950–6953.
- [2] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 2174–2185.
- [3] M. T. Nguyen, C. A. Pignedoli, D. Passerone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 154–160.
- [4] 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] J. A. Lipton-Duffin, J. A. Miwa, M. Kondratenko, F. Ciccoira, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 11200–11204.
- [6] J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small* **2009**, *5*, 592–597.
- [7] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691.
- [8] R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Kloft, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2009**, 4456–4458.
- [9] M. Bieri, M. T. Nguyen, O. Gröning, J. M. 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.
- [10] 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.
- [11] D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, *323*, 216–217.
- [12] J. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7434–7469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.

- [13] G. Franc, A. Gourdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14283–14292.
- [14] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048–1089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030–1069.
- [15] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 375–407.
- [16] J. V. Barth, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1533–1541.
- [17] T. Faury, S. Clair, M. Abel, F. Dumur, D. Gimes, L. Porte, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4819–4823.
- [18] W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. L. Sadowski, M. Potemski, G. Martinez, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 92–100.
- [19] M. Batzill, *Surf. Sci. Rep.* **2012**, *67*, 83–115.
- [20] L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3512–3516.
- [21] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- [22] G. J. Szulcowski, J. M. White, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 305–315.
- [23] M. Xi, B. E. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7426–7433.
- [24] M. M. Blake, S. U. Nanayakkara, S. A. Claridge, L. C. Fernandez-Torres, E. C. H. Sykes, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13167–13172.
- [25] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.
- [26] J. Méndez, M. Francisca López, J. A. Martín-Gago, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4578–4590.
- [27] 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*, 724–727; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 710–713.
- [28] W. H. Wang, X. Q. Shi, S. Y. Wang, M. A. Van Hove, N. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13264–13267.
- [29] S. Rauschenbach, F. L. Stadler, E. Lunedei, N. Malinowski, S. Koltsov, G. Costantini, K. Kern, *Small* **2006**, *2*, 540–547.
- [30] L. Scudiero, D. E. Barlow, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4073–4080.
- [31] F. Buchner, K. Flechtner, Y. Bai, E. Zillner, I. Kellner, H.-P. Steinrück, H. Marbach, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15458–15465.
- [32] Ein Bedeckungsgrad von 1 ML bezeichnet eine vollständige Lage des Koordinationspolymers **2**. Dies entspricht 0.040 DMTP-Molekülen je Cu-Atom auf der Oberfläche. Die Bedeckungsgrade wurden anhand der RTM-Aufnahmen bestimmt.
- [33] G. Kresse, J. Hafner, *Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)*, Version 5.2; Institut für Materialphysik, Universität Wien, seit **1991**; <http://www.vasp.at>.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [35] F. Ortman, F. Bechstedt, W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 205101.
- [36] a) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [37] a) J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998–2001; b) J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.