

Oberflächen-Dominoreaktion: Glaser-Kupplung und dehydrierende Kupplung von Dicarbonsäuren unter Bildung eines polymeren Bisacylperoxids

Philipp Alexander Held, Hong-Ying Gao,* Lacheng Liu, Christian Mück-Lichtenfeld, Alexander Timmer, Harry Mönig, Dennis Barton, Johannes Neugebauer, Harald Fuchs* und Armido Studer*

Professor Gerhard Erker zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: In dieser Zuschrift wird über die oxidative Homokupplung von 6,6'-(1,4-Buta-1,3-diänyl)-bis(2-naphthoesäure) (BDNS) unter Bildung eines Bisacylperoxids auf verschiedenen Au-Oberflächen berichtet. Mithilfe dieser bisher unbekannten dehydrierenden Polymerisation von Dicarbonsäuren ist es möglich, lineare Poly-BDNS-Ketten mit einer Länge von über 100 nm erfolgreich herzustellen. Das BDNS-Monomer kann zudem durch eine Glaser-Kupplung von 6-Ethynyl-2-naphthoesäure (ENS) in situ auf der Oberfläche hergestellt werden. Unter den Glaser-Kupplungsbedingungen wird ebenfalls die direkte Polymerisation der BDNS initiiert. Dies stellt das erste Beispiel einer Dominoreaktion auf der Oberfläche dar. Darüber hinaus wird gezeigt, dass sich der Reaktionsverlauf durch die Oberflächentopographie und die Oberflächenbeladung gezielt variieren lässt, so dass entweder verzweigte Polymere, lineare Polymere oder Metall-organische 2D-Netzwerke entstehen.

Das stetig wachsende Forschungsgebiet der zweidimensionalen Oberflächensynthese hat in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erlangt. Dieser Ansatz ermöglicht die gezielte Herstellung wohldefinierter, kovalent verknüpfter Nanostrukturen auf Oberflächen.^[1–5] Verschiedene Reaktionen wie die Ullmann-Kupplung,^[6–11] Imin-Bildung,^[12–14] Kondensation von Boronsäuren,^[15] Carben-Dimerisierung,^[16] Cycloadditionen^[17–20] und Dehydrierungen^[8,21–25] wurden bereits

entwickelt. Außerdem eröffnet die Edelmetalloberfläche als eine neue Art von Reaktionsmedium Reaktivitäten, die in der Lösungsmittelphasenchemie nicht zugänglich sind, wie bereits durch die Polymerisation von linearen Alkanen mittels C-H-Aktivierung auf einer Au(110)-Oberfläche überzeugend demonstriert werden konnte.^[26]

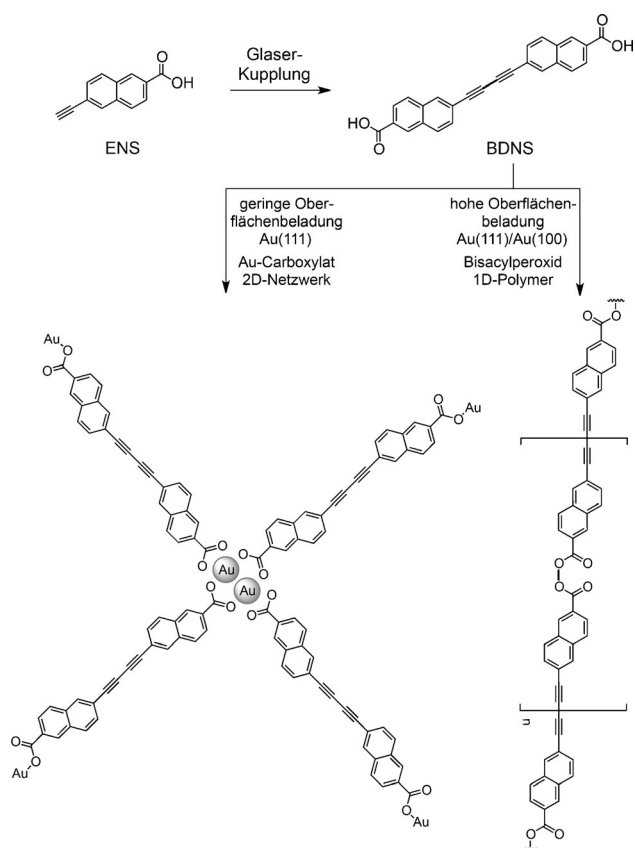
Neben den oft verwendeten Arylhalogeniden oder Arylalkinen wurden auch Verbindungen, die eine Carbonylgruppe als reaktive Funktionalität aufweisen, bereits in der 2D-Oberflächenchemie eingesetzt. Dies ist aufgrund der Vielseitigkeit der Carbonylfunktion in der klassischen organischen Chemie wenig überraschend.^[27–30] Aromatische Carbonsäuren wurden auf Oberflächen bezüglich ihres Selbstorganisationsverhaltens durch Bildung von selbstkomplementären Wasserstoffbrücken und ihrer starken Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat intensiv untersucht.^[31–33] Zudem wurde auch berichtet, dass diese Wechselwirkung über die Bildung einer Carboxylat-Spezies durch Deprotonierung weiter gesteigert werden kann.^[31] In der Tat wurden Carbonsäuren bereits ausgiebig für die Herstellung diverser Metall-organischer Netzwerke (hauptsächlich durch eine gemeinsame Auftragung der Säuren mit einzelnen Metallatomen auf die Oberfläche) herangezogen.^[34–36] Trotz dieser intensiven Bemühungen ist die einzig bekannte zweidimensionale Oberflächenreaktion einer Carbonsäurefunktion unter Bildung einer kovalenten Bindung die von uns berichtete Polymerisation von 2,6-Naphthalindicarbonsäure, die über eine decarboxylierende C-C-Bindungsknüpfung abläuft.^[37]

Im Folgenden möchten wir nun eine neue oberflächenvermittelte chemische Reaktion der Carbonsäurefunktion vorstellen: Wir zeigen, dass die aromatische Carbonsäure ENS in einer Dominoreaktion^[38,39] über eine Glaser-Kupplung mit anschließender dehydrierender Kupplung der Säureeinheit reagiert, was zur Bildung des entsprechenden polymeren Bisacylperoxids führt. Diese bemerkenswerte Oberflächensequenz führt zu langen Polymerketten mit einem Bisacylperoxid-Verbindungsmotiv unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen (Schema 1). Nennenswert ist vor allem, dass die dehydrierende Kupplung von Carbonsäuren in Lösung nicht bekannt ist, wo Peroxide üblicherweise als stöchiometrische Oxidationsmittel in der Nanopartikelkatalyse dienen. Wir werden zudem zeigen, dass der Reaktionsverlauf

[*] P. A. Held, Dr. C. Mück-Lichtenfeld, D. Barton, Prof. Dr. J. Neugebauer, Prof. Dr. A. Studer
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: studer@uni-muenster.de

Dr. H.-Y. Gao, L. Liu, A. Timmer, Dr. H. Mönig, Prof. Dr. H. Fuchs
Physikalisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)
und
Center for Nanotechnology (CeNTech)
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: gaoh@uni-muenster.de
fuchsh@uni-muenster.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602859> zu finden.



Scheme 1. Oberflächenreaktion von ENS zur Poly-Bisacylperoxid- und Au-Carboxylat-Bildung, gesteuert über die Oberflächentopographie und die Oberflächenbeladung.

tur entlang der Au(111)-„Fischgrät“-Rekonstruktion, der sowohl Wasserstoffbrücken der Säuregruppen als auch Van-der-Waals-Wechselwirkungen des aromatischen Rückgrats zugrunde liegen (Abbildung 1 a). Das anschließende Erwärmen auf 124 °C bewirkte die dehydrierende Dimerisierung der terminalen Alkinfunktionen (Glaser-Kupplung) und führte zur Bildung der BDNS-Einheiten, die dann unter Bildung eines zweidimensionalen Koordinationsnetzwerks sofort weiterreagierten (Abbildung 1 b). Wir nehmen an, dass während des Erwärmungsprozesses gebildete Au-Carboxylate als vorherrschende Verbindungsmotive vorliegen. Der experimentell bestimmte Abstand zwischen den Naphthyl-Zentren der koordinativen Verbrückung wurde mit 1.22 ± 0.04 nm und 1.49 ± 0.03 nm (L_a und L_b , Abbildung 1 b-iii) gemessen. Dieses Ergebnis sowie die Kontrastsignaturen des Netzwerks liefern eine gute Übereinstimmung mit jenen für zuvor berichtete, vergleichbare Metall-Carboxylat-Koordinationsnetzwerke, die über gemeinsame Auftragung mit Fe- oder Ni-Atomen hergestellt wurden.^[35,36]

Anschließend untersuchten wir die Reaktion unter hoher Oberflächenbeladung. Hierzu wurde eine nahezu vollständige Monolage des Monomers ENS auf den Au(111)-Kristall aufgetragen (Abbildung 2 a). Das anschließende Erwärmen des Substrats auf 124 °C resultierte in der Bildung zweier verschiedener Phasen, einer geordneten selbstorganisierten Region und einer ungeordneten Phase aus verzweigten Polymerketten, welche die erstere umgibt (Abbildung 2 b). Wie sich in den STM-Untersuchungen herausstellte, handelt es sich bei der geordneten selbstorganisierten Struktur um ein Intermediat der oberflächenchemischen Alkin-Homokupp-

über die Wahl der Substratto-
pographie – Au(111) oder Au-
(100) – und die Wahl der Ober-
flächenbeladung gezielt zu
kontrollieren ist.

Unsere anfänglichen Expe-
rimente wurden auf Au(111)
unter Verwendung von 6-Ethi-
nyl-2-naphthoesäure (ENS) als
Monomer durchgeführt. Wir
wählten ENS, da wir eine or-
thogonale Reaktionssequenz
mit einer vorgeschalteten
Glaser-Kupplung^[22] anstrebten.
Der gewünschte Monomerbau-
stein, die 6,6'-(1,4-Buta-1,3-
diänyl)-bis(2-naphthoesäure)
(BDNS), sollte dabei in situ
direkt auf der Oberfläche her-
gestellt werden. Nach dem
Aufdampfen einer Submonola-
ge aus ENS (ca. 40 % Oberflä-
chenbedeckung) zeigten die
Rastertunnelmikroskopie
(STM)-Aufnahmen die Bildung
einer selbstorganisierten Struk-

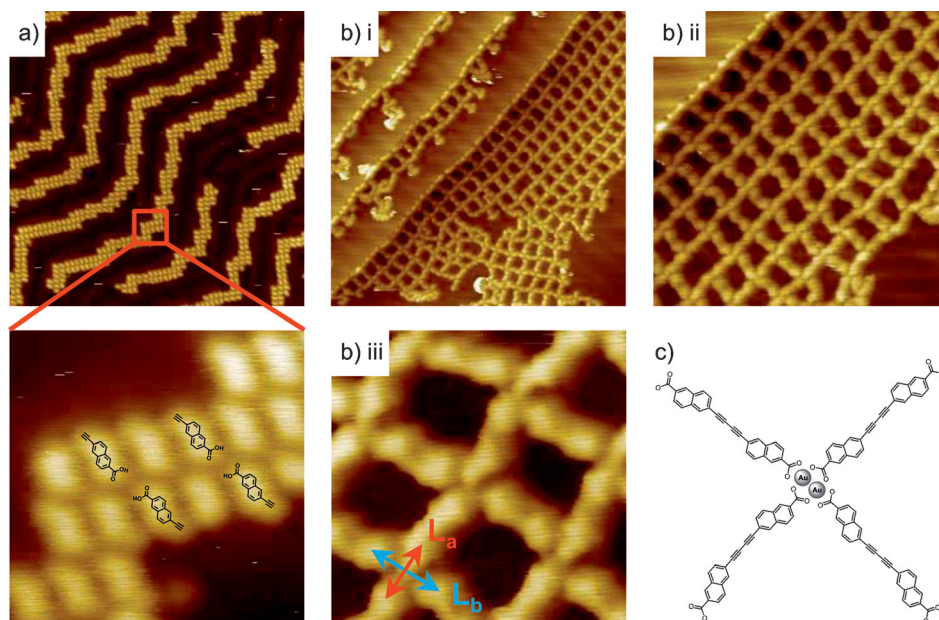


Abbildung 1. a) STM-Übersichtsbild der nicht umgesetzten ENS mit Submonolagen-Bedeckung (ca. 40 %) (–2 V, 10 pA, 42 nm × 42 nm) sowie eine hochauflöste Aufnahme (–2 V, 10 pA, 4.2 nm × 4.2 nm). b) STM-Bild des Metall-organischen 2D-Polymers als Reaktionsprodukt nach dem Erwärmen auf 124 °C. b-i) Übersichtsaufnahme (–1 V, 10 pA, 42 nm × 42 nm) sowie das hochauflöste Bild b-ii), das die geordnete Struktur des 2D-Netzwerks zeigt (–1 V, 10 pA, 21 nm × 21 nm), und b-iii) zur Verdeutlichung der Verknüpfungskonturen (–1 V, 50 pA, 5.9 nm × 5.9 nm). c) Strukturformel des Au-Carboxylat-Komplexes. Alle Bilder wurden auf Au(111) aufgenommen.

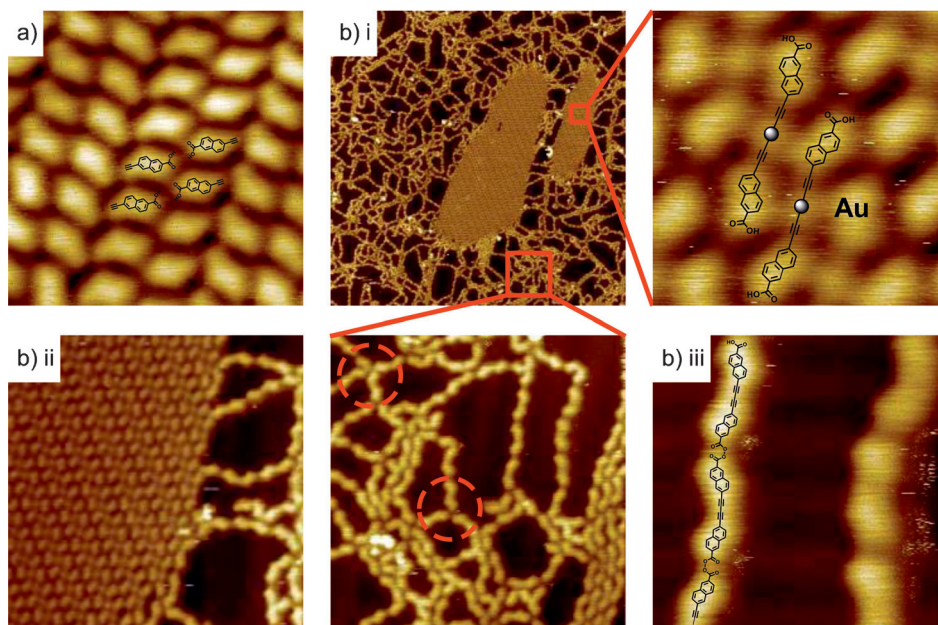


Abbildung 2. a) STM-Aufnahmen der nicht umgesetzten ENS mit nahezu vollständiger Monolagenbedeckung (−2 V, 50 pA, 5 nm×5 nm). b) Reaktionsprodukte nach dem Erwärmen auf 124 °C. b-i) Übersichtsaufnahme aller Reaktionsprodukte (−2 V, 5 pA, 72 nm×72 nm), mit jeweiligen Nahaufnahmen, rechts: hochaufgelöstes Bild des intermediären Au-Komplexes der Glaser-Kupplung (−2 V, 20 pA, 2.6 nm×2.6 nm), unten: STM-Aufnahme der ungeordneten Polymerketten (−2 V, 5 pA, 17 nm×17 nm), b-ii) STM-Bild der Grenzfläche zwischen den zwei Produktphasen (−2 V, 20 pA, 15 nm×15 nm), b-iii) hochaufgelöste STM-Aufnahme zusammen mit der entsprechenden chemischen Struktur zur Verdeutlichung der Bisacylperoxid-Verknüpfung in den linearen Polymerketten (−2 V, 5 pA, 5 nm×5 nm). Alle Bilder wurden auf Au(111) aufgenommen.

lung, in dem ein einzelnes Goldatom aus seinem Oberflächenverband gezogen wurde und als verbrückendes Motiv in einem linearen Bisalkinyl-Au-Komplex mit zwei ENS-Einheiten fungiert (Abbildung 2b, rechte Nahaufnahme). Die Messung des Abstands zwischen den Naphthyl-Zentren in dieser Metall-organischen Verbindung ergab einen Wert von 1.43 ± 0.01 nm, was hervorragend mit dem berechneten Abstand (1.421 nm) für einen Bisalkinyl-Au-Komplex übereinstimmt (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Eine reduktive Eliminierung lieferte dann das Glaser-Produkt. Allerdings konnte das erwartete Hauptprodukt der Glaser-Kupplung – das BDNS-Monomer – nicht in den STM-Aufnahmen identifiziert werden. Stattdessen fanden wir, dass die BDNS-Monomere nach erfolgter Glaser-Kupplung eine schnelle Folgereaktion eingingen. Anhand der STM-Bilder vermuteten wir, dass einige Säuren in einer unerwarteten dehydrierenden Kupplung reagierten, was zu Bisacylperoxid-verknüpften Polymeren führte. Diese Polymere können in der ungeordneten Phase aus verzweigten Polymerketten identifiziert werden. Die Verzweigungspunkte (verdeutlicht durch rote Kreise) weisen den gleichen Lückenabstand wie das Verbindungsmotiv der zuvor beobachteten Netzwerke im Fall der geringen Oberflächenbeladung auf und können dementsprechend ebenfalls als Au-Carboxylat-Konjugationen angesehen werden, was somit die zweite Folgereaktion der Säurefunktionalität darstellt. Offenbar benötigen die reagierenden Gruppen zur Bildung der Au-Carboxylat-Verzweigungen

mehr Platz zur Vororientierung, was überwiegend in Oberflächenbereichen mit einer geringen Beladung der Fall ist.

Die hochinteressante Säurekupplung der BDNS-Einheiten unter Bildung des Bisacylperoxid-Motivs in den linearen Bereichen dieser Polymerketten wurde weitergehend untersucht. Die Messungen ergaben einen Abstand von 1.08 ± 0.02 nm zwischen den Naphthyl-Zentren, was bei weitem zu kurz für einen Metall-Carboxylat-Komplex (berechnet: 1.363 nm) oder eine klassische Wasserstoffbrücke zwischen den Säurefunktionen (berechnet: 1.173 nm) ist. DFT-Abstandsrechnungen für die vorgeschlagene Bisacylperoxid-Bindung (1.077 nm) zwischen den BDNS-Einheiten in den linearen Polymersektionen lieferten eine exzellente Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Abstand. Für eine bessere Vergleichbarkeit beziehen sich alle diese angegebenen Abstände auf dieselbe Konformation der Naphthyl-Einheiten (für die Abstände in

den anderen Konformeren, siehe Abbildung S5). Zusätzlich berechneten wir auch die DFT-Strukturen eines H-Brücken-Dimers sowie zweier Konformere des Bis(2-naphthoyl)peroxids (BNP) auf einer Goldoberfläche (siehe Abbildung S2). Die erhaltenen Abstandswerte stimmten gut mit denen aus der Gasphasenberechnung überein, was ein Beleg dafür ist, dass die einfacheren Gasphasen-DFT-Berechnungen verlässliche Werte liefern. Darüber hinaus konnte außerdem durch STM-Manipulationen der linearen Polymerketten der kovalente Charakter des vorliegenden Verknüpfungsmotivs zwischen den BDNS-Einheiten bestätigt werden (für Details siehe Abbildung S6).

Um die Verzweigungen in den Polymerketten zu minimieren und die Reaktionselektivität bezüglich der linearen Bisacylperoxid-Bildung zu erhöhen, wurde das Experiment auf einem Au(100)-Kristall mit einer kanalartigen Oberflächentopographie wiederholt. Diese spezielle Topographie sollte das Glaser-Kupplungsprodukt (BDNS) in den Kanälen linear ausrichten und somit während des Erwärmens auf 130 °C in der anschließenden Polymerisation selektiv zur Bisacylperoxid-Verknüpfung führen und das Auftreten von Verzweigungen durch die Beschränkung der Oberflächenstruktur unterdrücken. Tatsächlich lieferte die Dominoreaktion der ENS auf Au(100) nahezu perfekte lineare Polymere in den Au(100)-Kanälen mit Kettenlängen bis über 100 nm (Abbildung 3c). Wie sich herausstellte, waren diese Polymere bis zu einer Temperatur von 160 °C thermisch stabil.

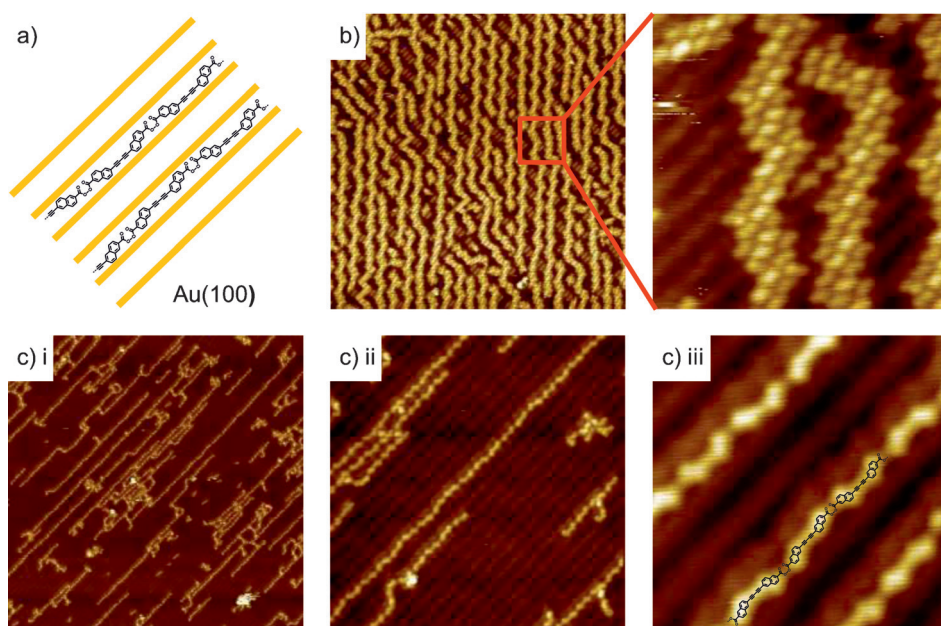


Abbildung 3. a) Darstellung der Oberflächenkontrolle der Polymerisation. b) STM-Übersichtsaufnahme der nicht umgesetzten ENS (−2 V, 10 pA, 80 nm × 80 nm) sowie eine Nahaufnahme (−2 V, 10 pA, 12.5 nm × 12.5 nm). c) STM-Bilder des Reaktionsprodukts nach dem Erwärmen auf 130°C, c-i) Übersichtsaufnahme (−1 V, 50 pA, 82 nm × 82 nm), c-ii) STM-Bild einer langen Bisacylperoxid-Polymerkette (−1 V, 50 pA, 30 nm × 30 nm), c-iii) hochaufgelöstes Bild mit der entsprechenden chemischen Struktur (−1 V, 50 pA, 8.4 nm × 8.4 nm). Alle Bilder wurden auf Au(100) aufgenommen.

Um die Existenz der Bisacylperoxid-Funktionalität zwischen den BDNS-Einheiten in diesen linearen Polymeren weiter zu bestätigen, wurden von uns verschiedene Verbindungen *ex situ* synthetisiert, die je zwei Naphthylgruppen mit einem unterschiedlichen Verknüpfungsmotiv aufweisen (Carbonsäureanhydrid-, 1,2-Diketone- oder Ethen-Funktion). Jedoch wurde bei all diesen Verbindungen nach dem Auftragen auf die Au(111)-Oberfläche ein geringer Abstand zwischen den Naphthyl-Zentren gemessen und auch ihre Kontrastsignatur in den STM-Aufnahmen lieferte ein unterschiedliches Bild, wodurch sich die Bildung dieser Verbindungsmotive unter den verwendeten Bedingungen eindeutig ausschließen ließ (siehe Abbildung S3). Zusätzlich wurde auch das BDNS-Molekül *ex situ* hergestellt und auf beide Oberflächen, sowohl Au(111) als auch Au(100), aufgedampft. Überraschenderweise zeigten die direkt nach dem Auftragen aufgenommenen STM-Bilder, dass es in beiden Fällen bereits bei Raumtemperatur zu einer Aktivierung der Carboxylfunktion in BDNS kam, was in der Bildung von linearen Polymerketten mit einem Abstand von 1.08 ± 0.02 nm zwischen den Naphthyl-Zentren resultierte (Abbildung 4b,c). Dieselben Polymerketten wurden bereits zuvor im Fall der ENS-Hochtemperaturexperimente beobachtet. Dies zeigt, dass das Erwärmen auf 124°C in den vorherigen Experimenten mit dem

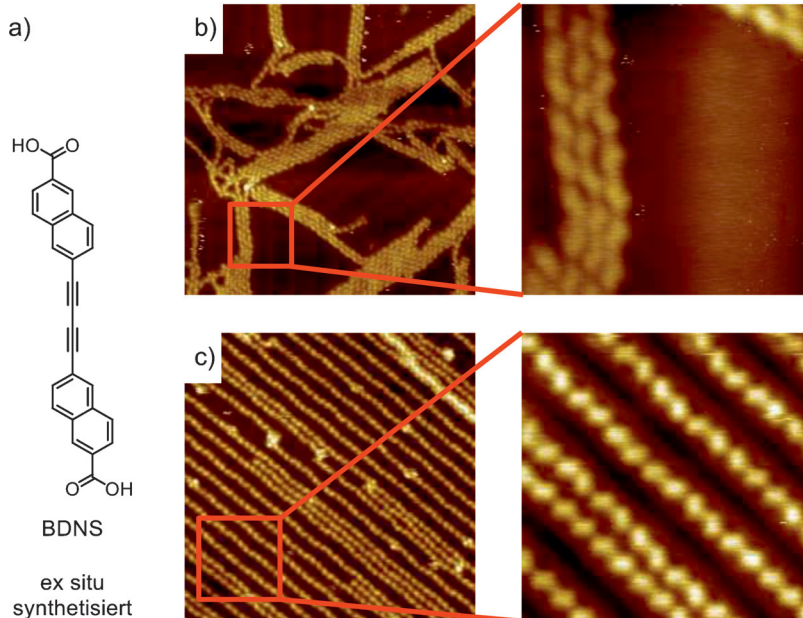


Abbildung 4. a) Struktur der *ex situ* synthetisierten BDNS. b) STM-Übersichtsbild nach der Auftragung der BDNS auf Au(111) (−0.5 V, 10 pA, 42 nm × 42 nm) sowie eine Nahaufnahme (−0.5 V, 10 pA, 8.4 nm × 8.4 nm). c) STM-Übersichtsbild nach der Auftragung der BDNS auf Au(100) (−2 V, 10 pA, 42 nm × 42 nm) sowie eine Nahaufnahme (−1 V, 10 pA, 12 nm × 12 nm).

ENS-Monomer nur für die Initiierung des Glaser-Kupplungsprozesses zur Bildung der BDNS-Einheiten auf der Oberfläche benötigt wurde und nicht für die Bildung der O-O-Bindung mittels dehydrierender Kupplung. Da ENS selbst nicht bei Raumtemperatur über eine Dehydrierung zum entsprechenden Peroxid reagiert (siehe Abbildung 1a und Abbildung 2a), nehmen wir an, dass die BDNS-Struktur mit dem enthaltenen Butadiin-Motiv dem Molekül einzigartige Eigenschaften auf der Oberfläche verleiht, die scheinbar essentiell für die Peroxid-Bildung sind. Diese These stützt sich auf die vielen Beispiele, in denen bereits aromatische Carbonsäuren auf Au-Oberflächen adsorbiert wurden und keine Peroxid-Bildung zeigten. Daraus folgt, dass die vorgeschaltete Glaser-Kupplung einen aktivierenden Einfluss auf die Säurefunktion ausübt, wo-

durch diese in einer nachfolgenden Dominoreaktion unter Bildung des Bisacylperoxids reagiert. Der genaue Aktivierungsmodus ist jedoch noch ungeklärt.

Darüber hinaus wurde auch Bis(2-naphthoyl)peroxid (BNP) als Referenzverbindung hergestellt, um die Existenz der Bisacylperoxid-Verknüpfung experimentell weiter zu belegen. Das thermisch labile BNP (Zersetzung ab 146°C) konnte unter UHV-Bedingungen bei 120°C auf Au(111) sublimiert und anschließend mittels STM die Bedeckung der Oberfläche mit überwiegend intakten BNP-Molekülen nachgewiesen werden (Abbildung 5b). Ein Vergleich der STM-Aufnahmen der polymeren BDNS-Strukturen mit den Bildern von BNP lieferte eine exzellente Übereinstimmung der gemessenen Abstände (1.08 ± 0.02 nm) für diese beiden Systeme. Zudem weisen auch die jeweiligen Kontrastsignaturen der Verknüpfungsmotive eine sehr hohe Ähnlichkeit auf. Des Weiteren führten wir auch eine XPS-Analyse an beiden Substanzschichten durch (siehe die Hintergrundinformationen). Die erhaltenen XPS-Daten lieferten ebenfalls eine sehr gute Korrelation der Poly-BDNS mit dem Referenzperoxid (BNP), was zusätzlich das Vorliegen der Bisacylperoxid-Verknüpfung in den hergestellten Polymerketten unterstützt (Abbildung 5c). Außerdem zeigte die XPS-Analyse des Au-Carboxylat-Koordinationsnetzwerkes nur eine O 1s-Komponente im Spektrum (siehe Abbildung S8), wodurch sich ein Au-Carboxylat-Komplex als Verbindungsmotiv ausschließen lässt, da im Spektrum der Poly-BDNS-Ketten in dieser Region zwei Signale auftreten.

Zusammenfassend haben wir die oberflächenchemische dehydrierende Kupplung der Carbonsäurefunktion in BDNS vorgestellt, eine Reaktion, die bis dato unbekannt in der Lösungsmittelphasenchemie ist. Unter Verwendung dieses Ansatzes waren wir in der Lage, lineare Bisacylperoxid-verknüpfte Polymerketten mit Längen bis über 100 nm herzu-

stellen. Diese unerwartete zweidimensionale Oberflächenreaktion lässt sich mit einem vorgeschalteten Glaser-Kuppelungsschritt kombinieren, was somit die erste oberflächenchemische Dominoreaktionssequenz darstellt. Dadurch lässt sich die chemisch leicht zugängliche ENS als Startmaterial für die Polymerisation einsetzen. Außerdem konnten wir zeigen, dass die Oberflächenbeladung den Reaktionsverlauf beeinflusst. Die Bildung der Bisacylperoxid-Funktionalität konnte über einen direkten Vergleich der entsprechenden STM-Aufnahmen und der XPS-Daten mit denen einer ex situ synthetisierten Referenzverbindung bestätigt werden. Die entdeckte dehydrierende Kupplung von Carbonsäuren stellt somit eine wertvolle Erweiterung des bekannten Reaktionssportfolios für oberflächenchemische Synthesen dar.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858 und TRR61) für die finanzielle Unterstützung. H.-Y.G. wurde durch die Alexander von Humboldt-Stiftung unterstützt.

Stichwörter: Glaser-Kupplung · Gold · Oberflächenchemie · Rastertunnelmikroskopie · Selbstorganisation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9777–9782
Angew. Chem. **2016**, 128, 9929–9934

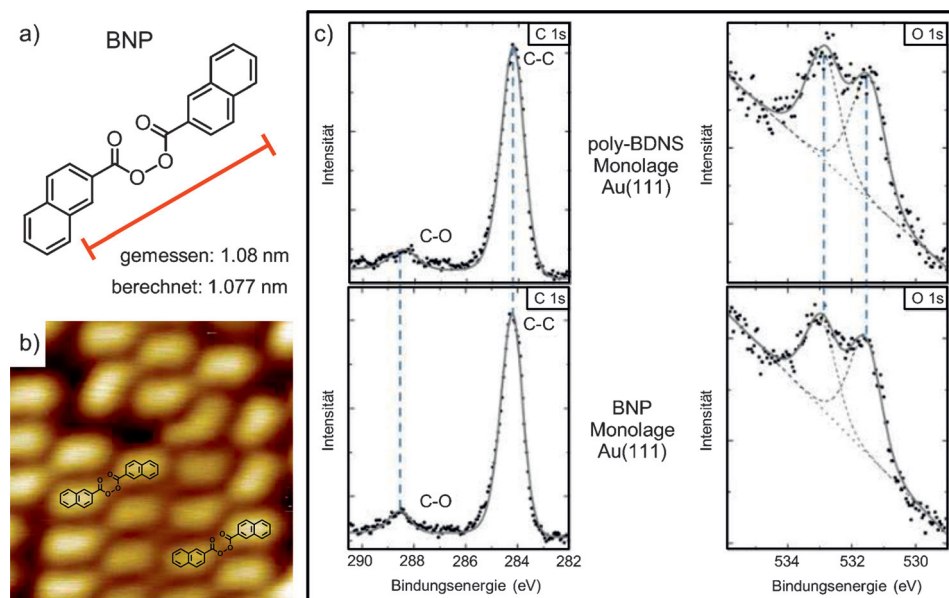


Abbildung 5. a) Struktur des ex situ synthetisierten BNP mit dem experimentell bestimmten und dem berechneten Abstand der Naphthyl-Zentren. b) Hochauflösende STM-Aufnahme nach der Auftragung von BNP auf Au(111) (–0.3 V, 10 pA, 4.2 nm × 4.2 nm). c) XPS-Analyse der Bisacylperoxid-Bildung, oben: XPS-Daten der C 1s- (Signale bei 288.40 eV und 284.19 eV) und O 1s-Region (Signale bei 532.86 eV und 531.45 eV) der Poly-BDNS-Monolage auf Au(111), unten: XPS-Daten der C 1s- (Signale bei 288.52 eV und 284.19 eV) und O 1s-Region (Signale bei 532.94 eV und 531.55 eV) der Referenzverbindung, BNP auf Au(111).

- [1] A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6950–6953; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7056–7059.
- [2] D. F. Perepichka, F. Rosei, *Science* **2009**, 323, 216–217.
- [3] C.-A. Palma, P. Samorì, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 431–436.
- [4] J. Sakamoto, J. von Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1030–1069; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1048–1089.
- [5] J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 453–465.
- [6] L. Grill, M. Dyer, L. Laffrentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687–691.
- [7] L. Laffrentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **2009**, 323, 1193–1197.
- [8] 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.
- [9] R. Gutzler, H. Walch, G. Eder, S. Klotz, W. M. Heckl, M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2009**, 4456–4458.
- [10] M. O. Blunt, J. C. Russell, N. R. Champness, P. H. Beton, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7157–7159.

- [11] M. Bieri, M. T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Aït-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676.
- [12] 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. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9227–9230; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9387–9390.
- [13] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4406–4410; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4478–4482.
- [14] L. Jiang, A. C. Papageorgiou, S. Cheol Oh, Ö. Sağlam, J. Reichert, D. A. Duncan, Y.-Q. Zhang, F. Klappenberger, Y. Guo, F. Allegretti, S. More, R. Bhosale, A. Mateo-Alonso, J. V. Barth, *ACS Nano* **2016**, *10*, 1033–1041.
- [15] N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678–6679.
- [16] M. Matena, T. Riehm, M. Stöhr, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2414–2417; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2448–2451.
- [17] F. Bebensee, C. Bombis, S.-R. Vadapoo, J. R. Cramer, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, T. R. Linderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2136–2139.
- [18] O. Díaz Arado, H. Mönig, H. Wagner, J.-H. Franke, G. Lange-wisch, P. A. Held, A. Studer, H. Fuchs, *ACS Nano* **2013**, *7*, 8509–8515.
- [19] H. Zhou, J. Liu, S. Du, L. Zhang, G. Li, Y. Zhang, B. Z. Tang, H.-J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5567–5570.
- [20] M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1203–1205.
- [21] M. In't Veld, P. Iavicoli, S. Haq, D. B. Amabilino, R. Raval, *Chem. Commun.* **2008**, 1536–1538.
- [22] H.-Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J.-H. Franke, A. Studer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4024–4028; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4116–4120.
- [23] H.-Y. Gao, D. Zhong, H. Mönig, H. Wagner, P. A. Held, A. Timmer, A. Studer, H. Fuchs, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6272–6277.
- [24] Q. Sun, C. Zhang, H. Kong, Q. Tan, W. Xu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11825–11828.
- [25] Q. Sun, L. Cai, Y. Ding, L. Xie, C. Zhang, Q. Tan, W. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4549–4552; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4632–4635.
- [26] D. Zhong, J.-H. Franke, S. K. Podiyanachri, T. Blömker, H. Zhang, G. Kehr, G. Erker, H. Fuchs, L. Chi, *Science* **2011**, *334*, 213–216.
- [27] M. Treier, N. V. Richardson, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14054–14055.
- [28] 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.
- [29] O. Díaz Arado, H. Mönig, J.-H. Franke, A. Timmer, P. A. Held, A. Studer, H. Fuchs, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4887–4890.
- [30] B. Yang, J. Björk, H. Lin, X. Zhang, H. Zhang, Y. Li, J. Fan, Q. Li, L. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4904–4907.
- [31] A. Dmitriev, N. Lin, J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6907–6912.
- [32] S. Clair, S. Pons, A. P. Seitsonen, H. Brune, K. Kern, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14585–14590.
- [33] D. Payer, A. Comisso, A. Dmitriev, T. Strunskus, N. Lin, C. Wöll, A. DeVita, J. V. Barth, K. Kern, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3900–3906.
- [34] A. P. Seitsonen, M. Lingenfelder, H. Spillmann, A. Dmitriev, S. Stepanow, N. Lin, K. Kern, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5634–5635.
- [35] C. S. Kley, J. Čechal, T. Kumagai, F. Schramm, M. Ruben, S. Stepanow, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6072–6075.
- [36] J. Čechal, C. S. Kley, T. Kumagai, F. Schramm, M. Ruben, S. Stepanow, K. Kern, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9973–9976.
- [37] H.-Y. Gao, P. A. Held, M. Knor, C. Mück-Lichtenfeld, J. Neugebauer, A. Studer, H. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9658–9663.
- [38] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170.
- [39] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136.

Eingegangen am 22. März 2016
Online veröffentlicht am 13. Juli 2016