Selbstassemblierte Monolagen organischer Moleküle auf Festkörperoberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Tristan Johannes Keller

aus

Karlsruhe

Bonn 2022

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

1. Gutachter:	Prof. Dr. Sigurd Höger
2. Gutachter:	Prof. Dr. Andreas Gansäuer
Tag der Promotion:	18.07.2022
Erscheinungsjahr:	2022

Die vorliegende Arbeit wurde am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn in der Zeit von Oktober 2017 bis März 2022 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und das entgegengebrachte Vertrauen. Insbesondere bedanke ich mich für die vielen hilfreichen Gespräche, sowie die Möglichkeit zur Teilnahme an mehreren Tagungen im In- und Ausland.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die Übernahme des Korreferats im Rahmen der Bonn International Graduate School of Chemistry und die damit verbundene Begleitung meines Fortschritts. Weiterhin bedanke ich mich für die zahlreichen Ratschläge und die Unterstützung sowie das Vertrauen während meiner Zeit als Doktorandenvertreter der Graduiertenschule.

Für die Teilnahme an der Prüfungskommission danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Frau Prof. Dr. Christa Elisabeth Müller.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Stefan-Sven Jester für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Er hat diese Arbeit wissenschaftlich betreut und in jeder Hinsicht gefördert. Weiterhin bedanke ich mich für die geduldige und kompetente Beantwortung aller meiner Fragen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Auch meinen Kollegen Joshua Bahr und David Hofmeister danke ich für die anregenden Diskussionen und den Spaß während der gemeinsamen Zeit im Labor. Dr. Steven Becker, Dr. Sebastian Henzel, Laura zur Horst, Dr. Daniel Kalle, Dr. Stefanie Meißner, Dr. Georgiy Poluektov, Daniel Püschner, Dr. Klaas Remmerssen, Dr. Nina Schönfelder, Taria Schneiders und Dr. Christopher Sterzenbach danke ich für die freundliche Bereitstellung der Moleküle und die gute Zusammenarbeit. Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitsgruppen Höger und Jester danke ich für die großartige Atmosphäre und die vielen schönen Erinnerungen innerhalb und außerhalb des Labors. Sowohl die gemeinsamen Konferenzen als auch die Kickerrunden in den Mittagspausen werden mir in schöner Erinnerung bleiben. Weiterhin bedanke ich mich bei Russul Almandwy, Jakob Gabriel und Stefan Kotte für die spannenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten. Joshua Bahr, Kristin Gratzfeld und David Hofmeister danke ich für das Besprechen neuer Moleküldesigns, STM-Bilder und ihre Ideen im Rahmen ihrer Masterarbeiten.

Ich danke ebenfalls den Arbeitskreisen von Prof. Dr. Birgit Esser (Freiburg) und von Prof. Dr. Marcin Stępień (Breslau) für die freundliche Bereitstellung von Münzmetallkoordinationsverbindungen und Circulen-Derivaten sowie dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Stefan Grimme für die Begleitung der wissenschaftlichen Fragestellung durch quantenchemische Rechungen.

Weiterhin danke ich Lucas Rothe für seine immer freundliche und fachlich richtige Beratung in allen LaTeX-Fragen rund um die Uhr.

Ein besonderer Dank gilt auch Ulrike Blank für die Unterstützung bei allen organisatorischen Fragen und die Organisation der Vorträge im Rahmen der BIGS. Für ihre unkomplizierte Hilfe bin ich außerordentlich dankbar. Frau Dr. Gabriele Richardt danke ich für die organisatorische Unterstützung bei vielen Angelegenheiten außerhalb des Labors.

Meinen Eltern und Geschwistern, Studienfreunden (insbesondere Markus, Max, Laura, Thomas und Britta), meiner D&D-Gruppe und meiner Freundin Maja danke ich für die immerwährende Unterstützung in allen erdenklichen Formen während des gesamten Studiums und der Promotion.

Für Opa Heiner

Das Wesentliche ist für die Augen unsichtbar
– ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY –

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **4**
2.1 Adsorption organischer Moleküle auf Festkörperoberflächen 4
2.2 Wachstum molekularer Nanostrukturen 5
2.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt 8
2.3.1 Eindimensionales Tunneln 8
2.3.2 Tersoff-Hamann-Modell 9
2.4 Rastertunnelmikroskopie 12
2.4.1 Metrologie 12
2.4.2 Fest-Flüssig-Grenzfläche 15
2.4.3 Tunnelprozesse durch auf Festkörperoberflächen adsorbierte Moleküle 16
2.5 Supramolekulare Chemie auf Festkörperoberflächen 19
2.5.1 Monolagen von Alkanthiolen auf Gold 19
2.5.2 Monolagen organischer Moleküle auf Graphit 21

3 Zielsetzung **32**

4 Interkalation in molekulare Vierecke auf Graphit **33**
4.1 Trichlorbenzol-Cluster in intra- und intermolekularen Nanoporen verschiedener Größen 33
4.2 Adsorption von Circulen-Derivaten als Referenzsystem 42
4.3 Circulen-Derivate in intramolekularen Nanoporen 45
4.4 Fazit: Porengrößen bestimmen die Anzahl interkalierter Moleküle 48

5 Balance der Wechselwirkungen: Wasserstoffbrücken *vs.* van-der-Waals-Kräfte **49**
5.1 Molekulare Speichenräder als riesige Homologe von Benzoltricarbonsäuren 49
5.2 Biporöse Muster D_{3h}-symmetrischer Tricarbonsäureester 50
5.3 Ungepaarte Carbonsäuren bei D_{3h}-symmetrischen Tricarbonsäuren 57
5.4 Ungewöhnlich orientierte Alkoxyketten C_S-symmetrischer Tricarbonsäureester 58
5.5 Carbonsäureverbrückte supramolekulare Polymere und Cluster C_S-symmetrischer Tricarbonsäuren 65
5.6 Fazit: Balance der Wechselwirkungen 69

6 Adressierung der Volumenphase **70**
6.1 Bicyclophane mit aus der Molekülebene zeigenden Zentraleinheiten 70
6.1.1 Homologe Reihe von Bicyclophanen: Robustere Packungen durch größere Rückgrate 72

6.1.2 Bicyclophane mit intraannularen Carbazol- und Fluorenon-Einheiten 74
6.1.3 Bicyclophane mit einer in die Volumenphase orientierten Einheit . . 79
6.2 Molekulare Speichenräder mit dreidimensionalen Bausteinen als Naben . . 82
6.2.1 D_{3h}-symmetrischer Makrozyklus als Referenzsystem 85
6.2.2 Periodisch angeordnete Propargylalkohol-Funktionen 91
6.2.3 Zweikomponentensystem isomorpher Makrozyklen 93
6.2.4 Periodisch angeordnete rotierende Fullerene an molekularen Ständern 99
6.2.5 Starr angebundene Perylenmonoimide an Ständereinheiten 104
6.3 Zweikomponentensysteme formkomplementärer Makrozyklen: Kokristallisation zur Gitteraufweitung 110
6.3.1 D_{3h}- und D_{6h}-symmetrische Makrozyklen 110
6.3.2 Propargylalkohol-Funktionen 112
6.3.3 Fulleren-Einheiten 117
6.3.4 Perylenmonoimid-Einheiten 119
6.4 Monolagen tripodaler molekularer Sterne 122
6.4.1 Phasenverhalten eines Tripods in 1,2,4-Trichlorbenzol 124
6.4.2 Morphologie eines Tripods in Trichlorbenzol 129
6.4.3 Phasenverhalten eines Tripods in Phenyloctan 132
6.4.4 Morphologie eines Tripods in Phenyloctan 137
6.4.5 Packungssteuerung durch solvophobe Wechselwirkungen 144
6.4.6 Morphologie eines fullerensubstituierten Tripods 148
6.5 Fazit: Periodisch funktionalisierte Oberflächen 151

7 Zusammenfassung und Ausblick 152
7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse 152
7.2 Ausblick 154

8 Literatur 159

9 Abbildungsverzeichnis 174

10 Anhang 179
10.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis 179
10.2 Strukturübersicht 181
10.3 Experimentelle Details 186
10.4 Lizenzen 187

11 Kurzfassung 188

1 Einleitung

Supramolekulare Chemie wird auch als „Chemie jenseits des Moleküls“ bezeichnet.[1–3] Sie beschäftigt sich mit komplexen Einheiten, die spontan durch Assoziation zweier oder mehrerer Moleküle als Resultat zwischenmolekularer Kräfte gebildet werden.[4,5] Die Ursprünge der supramolekularen Chemie liegen in den 1930er Jahren, in denen der Begriff des „Übermoleküls“ geprägt wurde, um die Assoziation koordinativ gesättigter Spezies zu beschreiben.[6] Die in den 1960er Jahren durchgeführten Experimente zu molekularer Erkennung[7,8] und Wirt-Gast-Systemen[9] legten den konzeptionellen Grundstein der supramolekularen Chemie als neues interdisziplinäres Teilgebiet der chemischen, physikalischen und biologischen Wissenschaften.[10–12] Die maßgeblich beteiligten Wissenschaftler *J.-M. Lehn*, *D. J. Cram* und *C. J. Pedersen* erhielten 1987 für ihre wegweisenden Arbeiten den Nobelpreis.

Die damaligen Untersuchungen beschränkten sich in erster Linie auf supramolekulare Prozesse in Lösung,[13,14] deren Charakterisierung mit verschiedenen spektroskopischen Methoden durchgeführt wurde. In den darauffolgenden Jahren gewann die supramolekulare Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen zunehmend an Bedeutung, die bis heute anhält.[13,15–17] Frühere Arbeiten waren geprägt von der Möglichkeit der gezielten Darstellung und Untersuchung selbstassemblierter Monolagen (*self-assembled monolayers*, SAMs) auf Festkörperoberflächen. Die Entwicklung von Rastersondenmethoden,[18,19] insbesondere des Rastertunnelmikroskops (*scanning tunneling microscope*, STM) revolutionierte das Gebiet durch die Möglichkeit einer submolekular aufgelösten Strukturaufklärung derartiger Systeme. Weitere Fortschritte in der Synthese organischer Moleküle, allen voran die übergangsmetallkatalysierten Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen[20] und die Verbesserung von Methoden der Auftrennung von Produktgemischen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC),[21,22] ermöglichten einen Zugang zu maßgeschneiderten molekularen Strukturen definierter Symmetrien und Substitutionsmuster.[23–26] Beispiele beinhalten lineare,[27] sternförmige[28] und makrozyklische[29] Arylene und Arylen-Alkinylene. Insoweit beschreiben die letzten Jahre einen sukzessiven Übergang vom reinen Studium adsorbierter Moleküle hin zu einem *2D crystal engineering*,[30] der Realisierung definierter vorbestimmter supramolekularer Nanostrukturen auf Festkörperoberflächen.

Chemie beschreibt und kontrolliert Prozesse sowie die Umwandlung von Stoffen. Flüssige Medien erlauben das Zusammenfinden von Reaktionspartnern sowie den Abtransport von Produkten von einem Katalysezentrum.[31] Alle am Leben beteiligten Reaktionen finden unter physiologischen Bedigungen statt. Die Chemie nutzt Ensemblemethoden, wie beispielsweise Spektroskopie, zur Aufklärung von Prozessen und quantenchemische Methoden zur Beschreibung und Quantifizierung von Reaktionsmechanismen.

Die örtliche Fixierung von Molekülen an Festkörperoberflächen ermöglicht deren Beobachtung über einen längeren Zeitraum. Mit Rastersondenmethoden lassen sich an der Fest-Vakuum-Grenzfläche bestimmte Arten von Reaktionen, wie beispielsweise Aryl-Aryl-Kupplungen an einzelnen Molekülen, mikroskopisch aufklären.[32–34] Demgegenüber ist die Beobachtung chemischer Reaktionen an einzelnen Molekülen unter Beteiligung einer flüssigen Phase noch wenig untersucht, da derartige Systeme über einen längeren Zeitraum ortsfest auf einer Oberfläche lokalisiert sein müssen. Dies erfordert wiederum besondere Eigenschaften der Moleküle selbst. Ein Beispiel ist das Anbinden von Proteinen an auf Graphit abgeschiedene (gepinnte) Metallcluster, was jedoch an der Fest-Vakuum-Grenzfläche zur Denaturierung und somit zum Verlust der Proteinfunktion führt.[35] Um Proteine oder andere große Moleküle auf einer Oberfläche zu fixieren und in der Volumenphase über einen längeren Zeitraum zu untersuchen, können Ankergruppen auf Graphit verwendet werden. Diese Ankergruppen zeigen wie Fahnenstangen orthogonal in die flüssige Volumenphase.[36] Es bestehen demnach bestimmte Erfordernisse hinsichtlich der Geometrie eines solchen Ankers, der Größe angebundener Moleküle sowie möglicher kooperativer Phänomene der Spezies untereinander, die aus unzureichenden lateralen Abständen resultieren könnnen. Eine Fragestellung dieser Promotionsarbeit ist, ob und wie mit supramolekularen Systemen solche Anker realisiert werden können. Im Rahmen der Forschungsarbeiten, in die diese Arbeit eingebunden ist, soll ein geeignetes Modellsystem entwickelt, designt, synthetisiert und an der Fest-Flüssig-Grenzfläche untersucht werden.

Ein weiterer Aspekt ist die Beteiligung des Lösungsmittels *per se*, das über die Bereitstellung einer geeigneten Reaktionsumgebung einen Einfluss auf die supramolekulare Anordnung der adsorbierten Molekülteile nehmen kann.[37] Auch *vice versa* können adsorbierte Molekülteile einen Einfluss auf die Dynamik und die diskrete räumliche Anordnung von Lösungsmittelmolekülen nehmen, welche sonst oft als Kontinuum betrachtet werden. Manche Reaktionen finden in Reaktionstaschen statt, in die nur einzelne oder wenige Moleküle hineinpassen, und in denen die Geometrien der beteiligten Spezies relativ zueinander vorgegeben sind.[38] In der Chemie sind Hohlräume verschiedener Größenskalen bekannt: i.) Hohlräume, die in kleinen (konkaven) Molekülen gebildet werden (wie z. B. Kronenether, Kryptanden[39]), welche oft in der Lage sind, ein Ion oder ein kleines Molekül supramolekular zu binden;[40] ii.) Hohlräume in Supramolekülen (wie z. B über Metallkoordinationsbindungen assoziierte Käfige[41]), in welche oft auch mehrere organische Moleküle eingelagert werden können;[42] iii.) Kavitäten in periodisch angeordneten Ionen oder Molekülen (einschließlich *covalent organic frameworks* (COFs)[43] und *metal organic frameworks* (MOFs)[44]), die auch für Anwendungen wie Gasspeicherung[45] und Sensoren[46] diskutiert werden und iv.) Materialien mit großem Hohlraumanteil (wie beispielsweise expandiertes Polystyrol, Mineralfasern und Aerogele[47]). Auch supramolekulare Adsorbatstrukturen von Arylenen und Arylen-Alkinylenen weisen Hohlräume auf, die durch Rückgratbestandteile, aliphatische Ketten und die Festkörperober-

fläche räumlich begrenzt sind.[25,26,48] Darüber hinaus kann das Lumen makrozyklischer Spezies aufgrund der starren Rückgratbestandteile genau definiert werden. Eine zentrale Fragestellung dieser Promotionsarbeit ist, wie viele kleine Moleküle wie beispielsweise Lösungsmittelmoleküle in eine soche Pore passen und ob diese mittels mikroskopischer Methoden beobachtet werden können.

Um Moleküle zu Monolagen zu assemblieren, wurden ursprünglich funktionelle Gruppen genutzt. Letztere tendieren dazu, die Packung von Molekülen auf Festkörperoberflächen dominant zu bestimmen.[49,50] In Abwesenheit dieser Gruppen bestimmen van-der-Waals-Wechselwirkungen die Packung.[51–53] Daraus leitet sich die Frage ab, wie die Beiträge funktioneller Gruppen (wie beispielsweise Carbonsäuren) und anderer affinitätsvermittelnder Molekülbestandteile (wie zum Beispiel langer Alkylketten) hinsichtlich der ausgebildeten Packung in Balance stehen. Die Untersuchung solcher Systeme ist insoweit relevant, da ausschließlich nicht zur Packungsbildung beitragende funktionelle Gruppen für weiterführende Chemie zur Verfügung stehen.

Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung des Verständnisses supramolekularer Oberflächenparkettierungen im Hinblick auf die Interkalation von Lösungsmittelmolekülen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH), die Untersuchung molekularer Speichenräder mit in Konkurrenz stehenden, unterschiedlichen, packungsbeeinflussenden Gruppen, sowie die Adressierung einer über der Monolage befindlichen Volumenphase und Untersuchung geeigneter Modellsysteme.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Adsorption organischer Moleküle auf Festkörperoberflächen

Zum besseren Verständnis der Adsorptionsprozesse organischer Moleküle auf Festkörperoberflächen sollen zunächst die grundlegenden Arten der Adsorption betrachtet werden.

Physikalische Adsorption (Physisorption) beschreibt die vergleichsweise schwache Wechselwirkung eines Moleküls (Adsorbat) mit einer Oberfläche (Substrat) ohne Ausbildung kovalenter Wechselwirkungen. Dieser Prozess lässt sich auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückführen und befindet sich nahe am thermodynamischen Gleichgewicht. Der energetisch günstigste Abstand der Moleküle zur Oberfläche ist erreicht, sobald die attraktiven Wechselwirkungen mit der repulsiven Pauli-Abstoßung (Elektron-Elektron-Wechselwirkung) im Gleichgewicht stehen und damit in Summe keine Kraft zwischen diesen wirkt. Eine Kombination dieser Kräfte wird für punktförmige Objekte generell durch das Lennard-Jones-Potential (1) vereinfacht beschrieben als:

$$V(r) \propto \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{1}$$

mit r als Abstand zwischen Adsorbat und Substrat und σ als Abstand bei $V = 0$. Der Gleichgewichtsabstand r_e ergibt sich aus $2^{\frac{1}{6}}\sigma \approx 1{,}12\sigma$.[54]

Der erste Term von Gleichung 1 entspricht dem kurzreichweitigen, abstoßenden Anteil, während der zweite Term den anziehenden, längerreichweitigen Anteil des Potentials abdeckt. Diese Beschreibung ist stark vereinfacht, da die freie Energie der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dreidimensionalen Objekten stark von der Form der wechselwirkenden Partner abhängt. Im Fall der Adsorption von Molekülen an planaren Festkörperoberflächen kann die Wechselwirkung von Molekül zu Oberfläche präziser durch die Wechselwirkung einer Kugel mit einer Ebene (für die Adsorption eines Fullerens) oder die Wechselwirkung zweier Ebenen (im Fall von Makrozyklen oder PAHs) beschrieben werden.[55] Die Beschreibung der van-der-Waals-Kräfte unabhängig von der exakten Geometrie der wechselwirkenden Partner kann durch die Verwendung der Hamaker-Konstante erreicht werden. Diese ist jedoch sowohl von den Materialeigenschaften der beiden Komponenten, als auch vom Medium zwischen den interagierenden Partnern abhängig.[56]

Bei der Physisorption handelt es sich um einen reversiblen Prozess. Aufgrund der (relativ) schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat sind eine Desorption, d. h. die Ablösung des Adsorbats vom Substrat, sowie eine erneute Adsorption (Readsorption) möglich. Darüber hinaus ist eine zweidimensionale Diffusion (*surface diffusion*)

eines Adsorbat-Moleküls über eine Substrat-Oberfläche möglich.[57] In Schichtmaterialien wirkt eine Stufenkante wie eine Potentialbarriere und hemmt die zweidimensionale Diffusion über die Terrasse hinaus. Moleküle niedriger Energie, die auf eine Stufenkante zu diffundieren, werden hierbei von der Stufenkante reflektiert – auch von der oberen Terrasse kommend. Diese Potentialbarriere wird als Ehrlich-Schwöbel-Barriere (ESB) bezeichnet.[58–60]

Die Enthalpie der Physisorption liegt meist weit unter der zur Brechung einer chemischen Bindung benötigten Energiemenge, wodurch die chemische Struktur des Adsorbat-Moleküls unverändert bleibt, wenngleich sich die Adsorbat-Moleküle nach erfolgter Adsorption hinsichtlich ihrer Gleichgewichtsgeometrie in Lösung oder Vakuum unterscheiden können.[54]

Die Chemisorption beschreibt die Ausbildung einer starken (oftmals kovalenten) chemischen Bindung zwischen Adsorbat und Substrat. Sie führt, verglichen mit der Physisorption, zu einer stabileren Adsorbatschicht auf dem Substrat mit kürzeren Adsorbat-Oberfläche-Abständen (gemessen vom Oberflächenatom zum nächsten adsorbierten Atom des Adsorbats). Nach Ausbildung der kovalenten chemischen Bindung ist eine Desorption nur unter Brechen einer chemischen Bindung möglich. Eine zweidimensionale Diffusion ist nicht, oder (wie bereits für Alkanthiole auf Münzmetalloberflächen gezeigt wurde[61,62]) nur unter Mitnahme des Oberflächenatoms möglich. Die Chemisorption ist im Gegensatz zur Physisorption irreversibel. Weiterhin ist die Enthalpie der Chemisorption trotz ihrer Substratabhängigkeit viel höher.[54] Darüber hinaus verändert sich im Prozess der Chemisorption die elektronische und chemische Struktur der Adsorbat-Moleküle.

2.2 Wachstum molekularer Nanostrukturen

Bei der Physisorption organischer Moleküle aus Lösungsmitteln auf Festkörperoberflächen liegt ein substrat-, temperatur-, lösungsmittel-, analyt- und wechselwirkungsabhängiges Gleichgewicht zwischen den sich in Lösung befindlichen und den bereits adsorbierten Molekülen vor. Der Bedeckungsgrad (θ) der Oberfläche ist hierbei als Quotient der besetzten Adsorptionsplätze auf dem Substrat (N_{occ}) und der Gesamtzahl an Adsorptionsplätzen einer Monolage (N_{tot}) definiert (siehe Gleichung 2).

$$\theta = \frac{N_{\text{occ}}}{N_{\text{tot}}} \tag{2}$$

Eine vollständige Monolage ist bei $\theta = 1$ erreicht, was der Sättigung einer Langmuir-Isotherme entspricht.[63] Zur Berücksichtigung von Multilagen muss die Langmuir-Isotherme um das Verhalten bei hohen Konzentrationen nach dem Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Modell erweitert werden.[64] Bei der Adsorption von Molekülen und dem Wachs-

tum von Nanostrukturen adsorbierter Moleküle auf Festkörperoberflächen sind die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat sowie zwischen den Adsorbatmolekülen selbst entscheidend. Ist die Affinität von Substrat zu Adsorbat im Vergleich zu den Adsorbatmolekülen untereinander groß, so ist die resultierende Oberflächenstruktur mehrheitlich abhängig von der Substratoberfläche.[65,66] Ist sie jedoch geringer als diejenige zwischen den Adsorbatmolekülen, kann eine Oberflächenstruktur beobachtet werden, welche durch die intermolekularen Kräfte bestimmt wird.[65,67]

Für das Wachstum von Nanostrukturen an der Fest-Vakuum-Grenzfläche werden drei grundlegende Wachstumsarten beobachtet, deren Prinzipien sich auch in Teilen auf das Wachstum von Nanostrukturen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche übertragen lassen:

- **Frank-van-der-Merwe-Wachstum**[68,69]

  Das Frank-van-der-Merwe-Wachstum beschreibt ein Schichtwachstum von Adsorbaten auf Festkörperoberflächen. Die Wechselwirkung der Oberfläche mit Adsorbaten ist stärker als die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander. Das Hauptwachstum erfolgt bis $\theta = 1$ zur Ausbildung einer Monolage (erste Schicht) in zwei Dimensionen. Diese Monolage dient nun als Sekundärtemplat für das Wachstum einer zweiten Schicht, welche wiederum als Templat für das Wachstum einer nächsten Schicht dient. Allgemein kann das Wachstum einer (*n*+1)-ten Schicht erst nach vollständiger Ausbildung der *n*-ten Schicht erfolgen. Diese Art des Wachstums wird beispielsweise bei der Adsorption von *tris*(*N*-Phenyltriazol) (TPT) auf Ag(111) an der Fest-Vakuum-Grenzfläche beobachtet.[70]

- **Volmer-Weber-Wachstum**[69,71]

  Ist die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen selbst größer als deren Wechselwirkung mit der Substratoberfläche, so spricht man von Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum). Dies zeigt sich in direktem dreidimensionalem Wachstum der Adsorbatcluster. Die Höhe der Inseln übersteigt hierbei die Höhe einer Monolage und führt zu einer unregelmäßigen, rauen Oberflächenstruktur. Bei der Adsorption der Moleküle kommt es zu einem Entnetzen des Substrats. Ein Beispiel für das Volmer-Weber-Wachstum ist die Adsorption eines Zinn-Phthalocyanins (SnPc) auf einer dünnen NaCl-Schicht auf Gold, da in diesem Fall die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen über die Adsorbat-Oberfläche-Wechselwirkung dominieren.[72]

- **Stranski-Krastanov-Wachstum**[69]

  Das Stranski-Krastanov-Wachstum ist eine Kombination aus den beiden erstgenannten Wachstumsarten, da das Substrat hierbei ebenfalls eine starke Wechselwirkung mit den Adsorbaten der ersten Schicht zeigt. Diese Schicht wird auch als Benetzungsschicht (*wetting layer*) bezeichnet. Die weiteren Schichten wachsen jedoch unbeeinflusst von der Monolage wie im reinen Atom- oder Molekülkristall.

Diese Wachstumsart wird auch als Schicht- und Inselwachstum bezeichnet. Diese Form des Wachstums kann ebenfalls bei der Untersuchung von SnPc auf Au(111) beobachtet werden.[72]

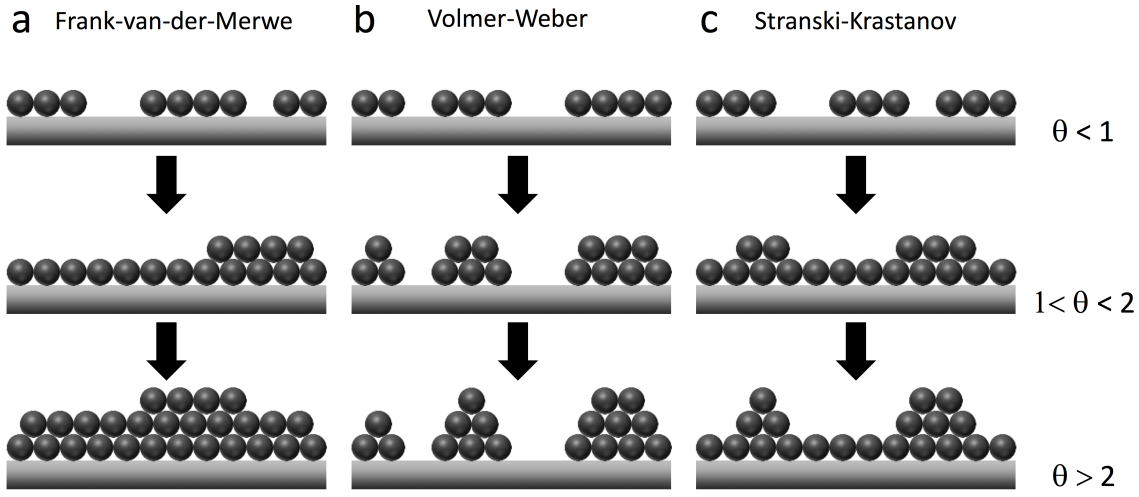


Abbildung 2.1: (a) Schichtwachstum nach Frank und van der Merwe; (b) Inselwachstum nach Volmer und Weber; (c) Schicht- und Inselwachstum nach Stranski und Krastanov.[73]

Im Fall der Adsorption organischer Moleküle an einer Fest-Flüssig-Grenzfläche kann jedoch nicht zwischen Frank-van-der-Merwe- und Stranksi-Krastanov-Wachstum unterschieden werden, da beide Wachstumsarten sich nur in der Multilagenbildung ($\theta > 1$) also erst nach Vollendung der Monolage unterscheiden. Meist werden jedoch nur Monolagen oder Doppellagen mittels Rastersondenmethoden untersucht, wodurch eine Unterscheidung der Wachstumsmodi nicht möglich ist.

Die Adsorption und das Wachstum der Strukturen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche kann als Physisorption der Moleküle auf der Oberfläche gefolgt von einer zweidimensionalen Diffusion zur Energieminimierung unter Anlagerung an weitere adsorbierte Moleküle (*nucleation*) beschrieben werden. Diese kleinen Molekülaggregate auf der Oberfläche versuchen ihre Gesamtenergie zu minimieren, während sich weitere adsorbierte Moleküle an diese Aggregate anlagern, was zum Wachstum (*growth*) der Cluster führt. Aggregieren einige dieser Inseln untereinander, können diese entweder kontinuierliche Domänen, oder Domänengrenzen ausbilden.[74] Findet die Adsorption bei niedriger Temperatur statt, so ist die Anzahl der Nukleationsereignisse groß, was zur Ausbildung kleiner Domänen führt. Eine erhöhte Adsorptionstemperatur hingegen führt generell zu einer geringeren Anzahl an Nukleationen und damit größeren Domänen.[75] Nach Ausbildung der Adsorbatschicht findet an den Domänengrenzen ein Reifeprozess nach dem Ostwald-Mechanimus statt.[76] Diese Erkenntnisse und Prinzipien werden im Folgenden für den Temperprozess der Proben angewandt, um möglichst große hochgeordnete Domänen zu erzielen.

Bislang wurde das dynamische Phänomen des Wachstums von Schichten organischer Moleküle an der Fest-Flüssig-Grenzfläche kaum untersucht. Die Anstrengungen konzentrierten sich bisher größtenteils auf die Untersuchung des Wachstums von Nanostrukturen organischer Moleküle in beschränkten, definierten Umgebungen (*confined environments*). Letztere lassen sich durch sogenanntes *grafting*, der elektrochemischen, kovalenten Modifikation der Graphitoberfläche mittels Arylradikalen und anschließendem Abschaben mittels Rastertunnelmikroskopie erzeugen.[77] In Folge können Adsorptionsprozesse und Randeffekte (Einflüsse der Domänengrenzen) auf die aus Lösung adsorbierenden Moleküle beobachtet werden.[78] Einblicke in dynamische Adsorptionsprozesse an der Fest-Flüssig-Grenzfläche können auch durch Füllung von Nanoporen durch Wirt-Gast-Chemie beobachtet werden.[79] Weiterhin werden in der Arbeitsgruppe *Jester* in unpublizierten Arbeiten auch metastabile Strukturen und deren Manipulation durch die STM-Spitze gepaart mit dynamischer Koadsorption untersucht.

2.3 Quantenmechanischer Tunneleffekt

2.3.1 Eindimensionales Tunneln

In der klassischen Mechanik kann ein Teilchen mit einer inneren Energie, die kleiner als eine Potentialbarriere ist, diese Barriere nicht passieren. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Teilchens vor der Potentialbarriere ist somit 1 (100 %), in oder hinter der Barriere 0 (0 %). Diese Regeln lassen sich jedoch nicht auf kleine Teilchen wie beispielsweise Elektronen übertragen. Zu deren Beschreibung wird die Quantenmechanik benötigt. Das tunnelnde Teilchen wird als Wellenfunktion (ψ) beschrieben. In einem vereinfachten Modell des Tunnelns wird eine endlich hohe, eindimensionale, rechteckige Potentialbarriere (V_0) der Breite L (Abb. 2.2) und ein Teilchen der Energie E und Masse m angenommen. Weiterhin soll die Energie des Teilchens kleiner sein als die Potentialbarriere ($E < V_0$).

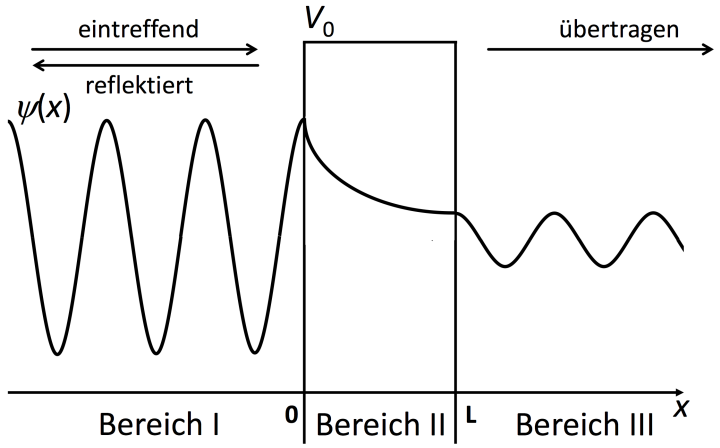


Abbildung 2.2: Realteil einer Wellenfunktion eines freien Teilchens, das elastisch in positiver Richtung durch eine endlich hohe Potentialbarriere tunnelt.

Zur Vereinfachung soll in Bereich III ausschließlich die Teilchenbewegung in positiver *x*-Richtung berücksichtig werden. Für die einzelnen Bereiche ergeben sich folgende Teilwellenfunktionen[80]:

$$\psi_I(x) = e^{ikx} + Ae^{-ikx} \tag{3}$$

$$\psi_{II}(x) = Be^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} \tag{4}$$

$$\psi_{III}(x) = De^{ikx} \tag{5}$$

mit den zugehörigen Wellenzahlen $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ und $\hbar$ als reduzierte Planck-Konstante. Aus den Randbedingungen – also der Stetigkeit – können die Parameter *A*-*D* erhalten werden.

Aus den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten vor und hinter der Barriere kann nun die Tunnelwahrscheinlichkeit (T, auch als Transmissionskoeffizient bezeichnet) errechnet werden. Für hohe und breite Barrieren ($\kappa L \gg 1$) erhält man

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2+\kappa^2)^2} e^{-2\kappa L} \sim e^{(-2L\sqrt{2m(V_0-E)}\hbar^{-1})} \tag{6}$$

Ausgehend von diesem eindimensionalen Fall lässt sich ein exponentieller Abfall der Tunnelwahrscheinlichkeit über die Breite der Potentialbarriere und die Wurzel der Potentialhöhe eindeutig aufzeigen (Gleichung 6), der auch in komplexeren, mehrdimensionalen Modellen weiterhin gültig ist.[80] Der Vorgang des Tunnelns hat dabei keinen Einfluss auf die Energie des Teilchens und wird auch als elastisches Tunneln bezeichnet.[81]

2.3.2 Tersoff-Hamann-Modell

Das folgende Kapitel wird analog zu den Veröffentlichungen von *Tersoff* und *Hamann* unter Berücksichtigung der Vorarbeiten von *Bardeen* beschrieben.[82–84] Das Modell liefert eine grundlegende Beschreibung (realer) dreidimensionaler Tunnelvorgänge im Vakuum. Bei der Rastertunnelmikroskopie hat die Messspitze eine dreidimensionale Ausdehnung, sodass eine eindimensionale Beschreibung nicht mehr ausreicht. *Tersoff* und *Hamann* entwickelten die erste quantitative Theorie des Tunnelns bezogen auf Rastertunnelmikroskopie. Eine der fundamentalen Annahmen dieses Modells ist ein sphärischer Potentialtopf (Messsonde, Spitze), der am kleinsten Abstand zwischen Messsonde und Oberfläche lokalisiert ist. Weitere Vereinfachungen betreffen die Beschränkung auf niedrige Temperaturen, um ein Rücktunneln bei hohen Temperaturen zu vernachlässigen, sowie die Beschränkung auf kleine Biasspannungen (V_B).[82,83]

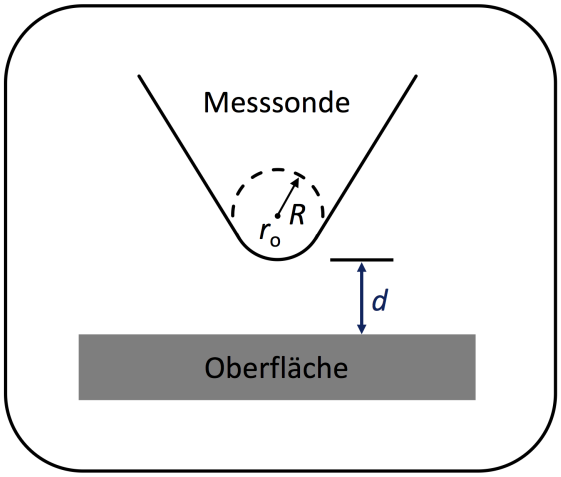


Abbildung 2.3: Schematische Abbildung der grundlegenden Annahmen im Tersoff-Hamann-Modell. R stellt hierbei den Radius der als Kugel genäherten Spitze mit Mittelpunkt r_0 dar. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt d.

Der Tunnelstrom wird als Störungstheorie erster Ordnung nach *Bardeen*[84] beschrieben als:

$$I_\mathrm{t} = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eV_\mathrm{B})] \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \tag{7}$$

Mit $f(E)_\mu$ als Fermifunktion, V_B als zwischen Spitze und Probe angelegte Biasspannung und $M_{\mu\nu}$ als Tunnelmatrix-Element zwischen den Zuständen ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probenoberfläche. Die Dirac-Funktion $\delta(E)$ sorgt hierbei für eine gleichbleibende Energie im Falle elatischen Tunnelns, wie es für diese Tunnelvorgänge erwartet und vorausgesetzt wird. E_μ und E_ν beschreiben die Energien der zugehörigen (Quanten-) Zustände (ψ_μ und ψ_ν). Durch die Beschränkung auf niedrige Temperaturen und kleine Biasspannungen (~ 10 meV) vereinfacht sich die Gleichung des Tunnelstroms auf:

$$I_\mathrm{t} = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) e^2 V_\mathrm{B} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mathrm{F}) \delta(E_\mu - E_\mathrm{F}) \tag{8}$$

Das grundlegende Problem besteht nun darin, $M_{\mu\nu}$ zu berechnen. Dieses ist jedoch auch bereits durch den von *Bardeen*[84] entwickelten Formalismus gegeben als:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} (\psi_\mu^* \nabla \psi_\nu - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \tag{9}$$

Die Integration $\int d\vec{S}$ erstreckt sich hierbei über die gesamte Fläche, welche zwischen Spitze und Probe lokalisiert ist. Nun müssen die Wellenfunktionen der Spitze und des Substrats gefunden werden. Zur Beschreibung der Spitze werden nur sphärische Wellenfunktionen (s-Typ) zugelassen, und die Spitze wird als Kugel mit Radius R genähert. Die Wellenfunktion der Spitze ist jedoch meist schwer zu beschreiben. Durch die hier an-

genommen Vereinfachungen hat die Wellenfunktion der Spitze im betrachteten Fall eine asymptotische Kugelform:

$$\psi_\mu = \Omega_\mathrm{t}^{-0,5} c_t \kappa R e^{kR} (\kappa|\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-\kappa|\vec{r}-\vec{r}_0|} \tag{10}$$

Ω_t repräsentiert hierbei das Sondenvolumen, κ ist definiert als $\kappa = \frac{1}{\hbar}(2m\phi)^{0,5}$, ϕ als die Austrittsarbeit der Spitze wird (zur Vereinfachung) mit derjenigen der Oberfläche gleichgesetzt und c_t ist in der Größenordnung von 1. Die Wellenfunktion der Oberfläche wird durch Blochwellen beschrieben.[85] Dies führt zu einer (mit den oben genannten Annahmen) vereinfachten Gleichung für den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe:

$$I_\mathrm{t} = \frac{32\pi^3 e^2 V}{\hbar} \frac{\phi^2 D_\mathrm{t}(E_\mathsf{F}) R^2}{\kappa^4} e^{2\kappa R} \times \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_\mathsf{F}) \tag{11}$$

$$\sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E) = \rho(\vec{r}_0; E) \tag{12}$$

mit κ als Abklingkonstante $\left(\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar}}\right)$ und D_t als Zustandsdichte (*density of states*, DOS) der Spitze.

Die Summe der Gleichung kann, wie in Gleichung 12 gezeigt, als die Zustandsdichte der Oberfläche behandelt werden. Der Tunnelstrom zeigt demnach sowohl eine Abhängigkeit von der Zustandsdichte der Spitze als auch eine direkte Abhängigkeit von der Zustandsdichte der Oberfläche. Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms, der bereits in Gleichung 6 für den eindimensionalen Fall gezeigt wurde, bestätigt sich in Gleichung 11, da $|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \propto exp\,[2\kappa(R+d)]$. Es zeigt sich, dass auch die Spitzengeometrie (Radius) und der elektronische Zustand der Spitze einen großen Einfluss auf den hier beschriebenen Tunnelvorgang haben. Im Falle einer scharfen Spitze wird der Tunnelstrom und damit die laterale Auflösung allein vom Abstand der Spitze zum Substrat bestimmt. Wird jedoch eine breite (stumpfe) Spitze verwendet, wird der resultierende Tunnelstrom vom Radius dieser stumpfen Spitze bestimmt. Des Weiteren wird bei konstant gehaltenem Tunnelstrom eine zweidimensionale Karte der lokalen Zustandsdichte (*local density of states*, LDOS) der Oberfläche $\rho(\vec{r}_0, E_\mathsf{F})$ abgebildet.

Die Beschränkung des Modells auf sphärische Spitzen und somit auch auf s-Typ-Wellenfunktionen spiegelt jedoch nicht die Realtität wieder.[86] Auch die Vernachlässigung inelastischen Tunnelns sowie großer Biasspannungen ist nicht ohne Weiteres auf reale Tunnelvorgänge zu übertragen. Trotz der getroffenen Vereinfachungen werden die wesentlichen Zusammenhänge der Tunnelvorgänge, wie die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Spitze/Probe-Abstand und der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche durch das Tersoff-Hamann-Modell gut wiedergegeben und sind ein exzellentes Modellsystem, wenngleich es komplexere, tiefgreifendere Arbeiten zu diesem Thema gibt.[86–88]

Eine weiterführende Beschreibung dieses wissenschaftlichen Feldes ginge jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

2.4 Rastertunnelmikroskopie

2.4.1 Metrologie

Erste hochaufgelöste Bilder von Oberflächen konnten bereits 1972 durch den Topografiner erhalten werden.[89] Hierfür wurden in einer extern schwingungsgedämpften Vakuumkammer eine (metallische) Oberfläche und eine metallische Spitze mittels optischer Mikroskopie in unmittelbare Nähe zueinander gebracht. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Spitze und Probe im Vakuum war es möglich, (in Abhängigkeit der Spitze/Probe-Abstände) mittels Feldemission[90,91] und direktem Tunneln von Elektronen (zwischen Spitze und Oberfläche) Oberflächenstrukturen zu untersuchen. Bei der Feldemission (beschrieben durch die Fowler-Nordheim-Gleichung)[90] propagiert die Welle des Elektrons aufgrund eines elektrischen Felds durch die Barriere (der Austrittsarbeit des Metalls) ins Vakuum, wodurch auch Tunneln bei relativ großen Spitze-Oberfläche-Abständen erlaubt wird. Mittels dieser Methode können Auflösungen von bis zu 20 nm in der Ebene (laterale Auflösung), aber deutlich sensitivere vertikale Auflösungen erreicht werden.

Das im Jahr 1981 von *G. Binnig* und *H. Rohrer* bei IBM entwickelte Rastertunnelmikroskop basiert auf der Aufzeichnung des quantenmechanischen Tunnelstroms. Dieses Mikroskop bietet die Möglichkeit, strukturelle und elektronische Informationen einer Oberfläche zu erhalten, was eindrucksvoll durch die atomare Auflösung einer Siliziumoberfläche gezeigt werden konnte.[92] Beide Erfinder wurden dafür 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Bei der Rastertunnelmikroskopie fließt der Tunnelstrom zwischen der zu untersuchenden Oberfläche (Substrat) und einer möglichst feinen metallischen Spitze, welche im besten Fall nur von einem Atom terminiert ist. Letztere besteht meist aus Übergangsmetallen, im vorliegenden Fall einer Platin/Iridium-Legierung (80/20). Die Spitzenpräparation erfolgt durch mechanisches Schneiden des Drahts mit einer Schere. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Spitze und Oberfläche kann ein Tunnelstrom (I_t) detektiert werden, welcher über die Tunnelbarriere (Abstand der Spitze zur Oberfläche) fließt. Der zu detektierende Tunnelstrom kann aber aufgrund der exponentiellen Abklingkonstante nur bei sehr kleinen Abständen (im Bereich weniger Å) zwischen den Elektroden gemessen werden.[81] Zur präzisen Positionierung der Spitze über dem Substrat wird ein Piezoaktuator verwendet. Dieser hat die Eigenschaft, sich durch Anlegen einer Spannung auf den auf ihm befindlichen Elektroden zu verformen. Der Aktuator verformt sich dabei in der Regel um 0,1 % seiner Gesamtlänge, wenn die maximale Spannung ange-

legt ist.[93] Generell wird zwischen Röhrenpiezos (aus einem einzelnen Stück piezoelektrischen Materials) und einer Kombination dreier Piezokeramiken zur Steuerung der *x*-, *y*- und *z*-Richtung (*x*,*y*,*z*-Piezo) unterschieden. Die Spitzenbewegung wird in beiden Fällen über die an der Piezokeramik anliegenden Elektroden gesteuert. Zur Bewegung in der Ebene wird im Falle eines *x*,*y*,*z*-Piezos eine Sägezahnspannung in *x*-Richtung und eine Spannungsrampe in *y*-Richtung angelegt. Der *x*,*y*,*z*-Aufbau dreier Piezoelemente gestaltet sich jedoch aufgrund der leicht unterschiedlichen Materialeigenschaften jedes einzelnen Piezoelements dieses Arrangements im Hinblick auf Kalibration und Konstruktion schwierig. Zur Umgehung dieser Probleme eignet sich ein Röhrenpiezo, da so nur ein einzelner Piezo kalibriert werden muss und eine im Vergleich kleinere Scannerkonstruktion erlaubt wird. Die Scanbewegung des Röhrenpiezos wird durch ein Biegen der Röhre, die Steuerung der *z*-Komponente über ein Stauchen/Elongieren der Piezokeramik gesteuert.[94] Die Kalibration der Piezokeramik selbst kann mit Hilfe eines Materials bekannter Gitterkonstanten erfolgen. Diese innere Kalibration kann daraufhin im Messprozess zur Bestimmung der Bildgröße untersuchter Oberflächenbereiche verwendet werden.

Zur Positionierung der Messsonde in *z*-Richtung wird diese vor Beginn des Scans alternierend mit einem Schrittmotor und einem Piezoelement so lange an die Oberfläche angenähert, bis ein quantenmechanischer Tunnelstrom bei angelegter Vorspannung (Biasspannung, V_B) detektiert wird.[81] Zur Aufnahme eines topographie- und leitfähigkeitsabhängigen Bilds der Oberfläche wird die Spitze mittels Messsonde (Scanner) rasterförmig (Zeile für Zeile) über die zu untersuchende Oberfläche bewegt und der quantenmechanische Tunnelstrom als Messsignal aufgezeichnet.

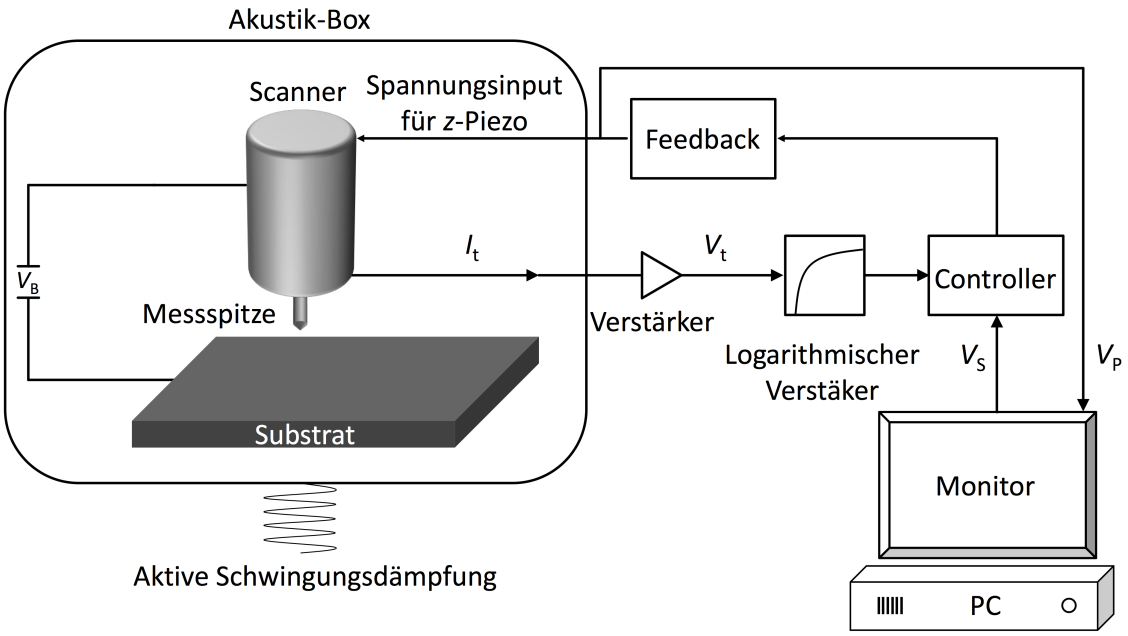


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops.

Generell sind zwei verschiedene Messmodi zu unterscheiden. Die Bildaufzeichnung im Rahmen dieser Arbeit erfolgt im *constant-current-mode*. Hierbei wird der detektierte Tunnelstrom mit einem Sollwert (*setpoint*) verglichen. Der Spitze-Probe-Abstand wird stets so nachgeregelt, dass der Tunnelstrom konstant gehalten wird. Hierfür wird der detektierte Tunnelstrom (I_t) zuerst verstärkt und in eine Spannung (V_t) umgewandelt. Dieses Signal wird nun noch einmal logarithmisch verstärkt, bevor es zu einem Feedback-Signal für den *z*-Piezo umgewandelt wird. Die logarithmische Verstärkung ist erforderlich, da der Tunnelstrom mit dem Abstand der Spitze zur Probe exponentiell, die Ausdehung der Piezokeramik mit der auf ihr angelegten Spannung jedoch (in den zuvor beschriebenen Grenzen) linear verläuft. Das Ergebnis ist ein topographie- und leitfähigkeitsabhängiges Bild der Oberfläche.

Die zweite Möglichkeit der Messung ist der *constant-height-mode*, also der Modus konstanten Abstands zwischen Spitze und Probe. Hier wird der Spitze-Probe-Abstand nach Annäherung der Spitze an die Oberfläche konstant gehalten und die Spitzenposition nicht durch einen Feedback-Mechanismus in *z*-Richtung nachgeregelt. Dieser Modus lässt generell höhere Scangeschwindigkeiten zu, ist jedoch auf flache Oberflächen beschränkt, da sich die Spitze nicht über hohe Stufenkanten im Substrat bewegen kann, was zu einem mechanischen Kontakt (Kurzschluss) und Deformation der Spitze führen kann.[95–97]

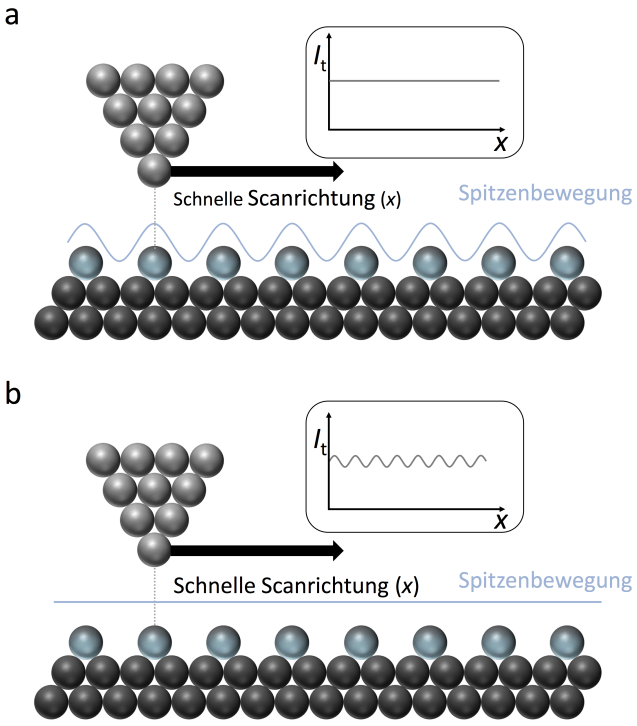


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Messmodi des Rastertunnelmikroskops. (a) *constant-current-mode*; (b) *constant-height-mode*. Adatome (oder auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle) sind in blau-grau dargestellt. Anmerkung: Bei den dargestellten Diagrammen handelt es sich zur Klarheit der Abbildungen um Vereinfachungen. Größen der Adatome, der Oberflächenatome und der Spitze sind nicht maßstabsgetreu.

2.4.2 Fest-Flüssig-Grenzfläche

Rastertunnelmikroskopie an der Fest-Flüssig-Grenzfläche bietet eine attraktive Umgebung, um organische Moleküle auf Festkörperoberflächen zu untersuchen (vgl. Kapitel 1.1). An dieser Grenzfläche ist die Energie der Wechselwirkung eines einzelnen Analyten mit dem Substrat bei Raumtemperatur zumindest unterhalb einer bestimmten Größe bzw. Wechselwirkungsfläche zu gering, um – wie es für eine Untersuchung erforderlich ist – ortsfest angebunden zu sein. Durch die Selbstassemblierung dieser Moleküle in komplexe Einheiten, die sich spontan aufgrund zwischenmolekularer Kräfte an der Grenzfläche bilden, ist es hingegen möglich, auch kleine Moleküle an Festkörperoberflächen zu immobilisieren. *In situ* STM, bei der die Spitze in einen Lösungsmitteltropfen eintaucht (Abb. 2.6), ist ideal um solche Systeme zu untersuchen.

Die Ausbildung selbstassemblierter Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche lässt auch die Untersuchung großer und thermisch instabiler Moleküle zu, welche nicht sublimierbar sind und sich nicht ohne komplexen Versuchsaufbau (vgl. Kapitel 1.1) an der Fest-Vakuum-Grenzfläche untersuchen lassen. Ein weiterer Vorteil ist die Dynamik des Systems, da beispielsweise durch Desorption der physisorbierten Spezies und erneute Adsorption, oder auch Reorganisation der Moleküle in der Ebene, Defekte in den Monolagen ausheilen können. Auch die Wahl des Lösungsmittels und dessen Möglichkeit, Adsorbatstrukturen auf der Oberfläche bei Umgebungsbedingungen zu stabilisieren, machen diese Messmethode attraktiv. Ferner kann durch das verwendete Lösungsmittel eine pseudo-inerte Umgebung geschaffen werden, wodurch die Messbedingungen über einen langen Zeitraum konstant gehalten werden können und die Oberfläche von externen Verunreinigungen abgeschirmt wird. Durch tiefes Eintauchen des Messdrahts in das Lösungsmittel können Kapillarkräfte zwischen Spitze und Probe, die aus einem bei Umgebungsbedingungen stets vorhandenem Wasserfilm[98] resultieren, analog zu rasterkraftmikroskopischen Messungen in Wasser vermieden werden.[99]

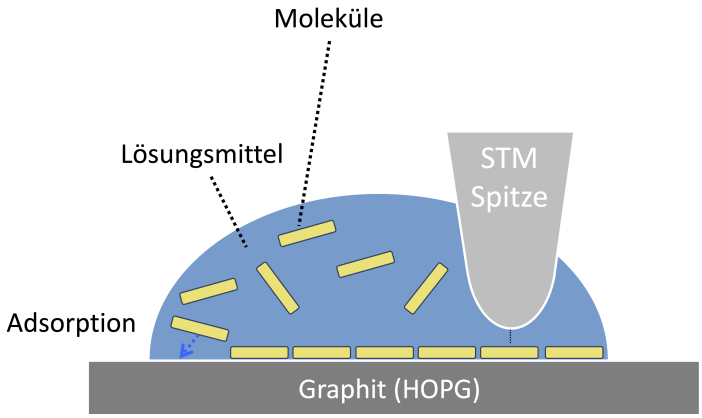


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau eines STM für Fest-Flüssig-Experimente.

Die mittels Rastertunnelmikroskopie erreichte laterale Auflösung von Oberflächenstrukturen ist oftmals höher, als durch das Tersoff-Hamann-Modell vorhergesagt.[87] *Tersoff* und *Hamann* hatten sich in ihren Berechnungen auf kugelförmige Wellenfunktionen der Spitze zur Vereinfachung des Modells beschränkt.[83] Die Zustände der Spitze nahe des Fermi-Niveaus sind jedoch (bei metallischen Spitzen, aus Übergangsmetallen oder Übergangsmetalllegierungen) meist d_{z^2}-Zustände (Abb. 2.7 am letzten Atom der Spitze),[81] die (im Vergleich zu einer Sphäre) eine größere Ausdehnung in *z*-Richtung besitzen. Dies liefert eine qualitative Erklärung der erhöhten lateralen Auflösung, verglichen mit dem Modell von *Tersoff* und *Hamann*. Die Zustände der Oberfläche können für Graphit als p_z-Orbitale beschrieben werden (Abb. 2.7).[100]

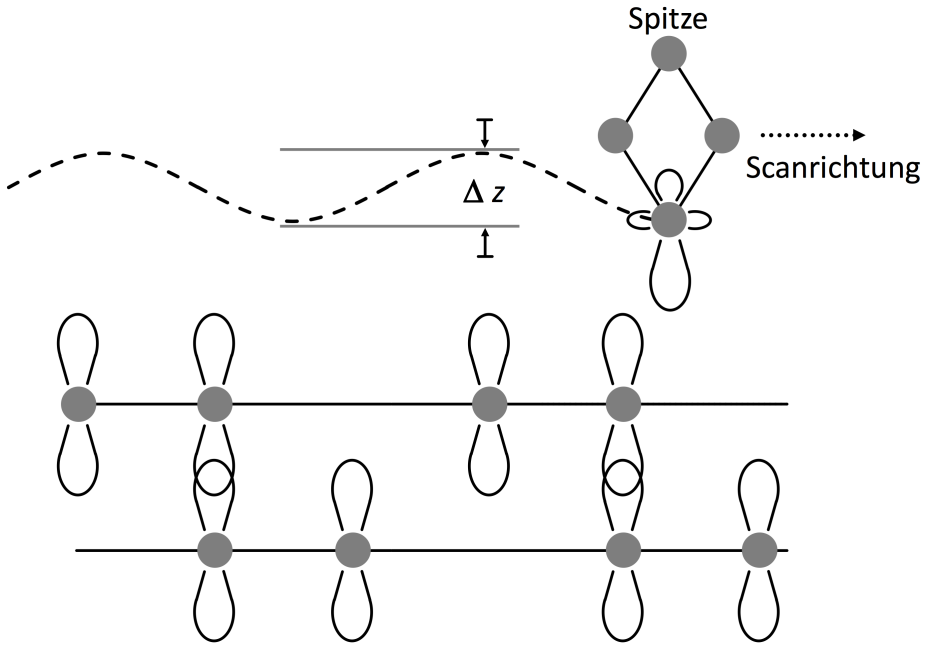


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses einer metallischen Spitze und der Grenzorbitale des HOPG nahe E_F. Der gezeigte Querschnitt ist in Abb. 2.10 als gepunktete Linie gekennzeichnet. Die Abbildung zeigt starke Vereinfachungen, insbesondere für die gezeigten Orbitale. Die Delokalisierung der Elektronen, bzw. die Bandstruktur des Festkörpers werden zur Verdeutlichung vernachlässigt.

2.4.3 Tunnelprozesse durch auf Festkörperoberflächen adsorbierte Moleküle

Bei der Untersuchung selbstassemblierter Monolagen mittels Rastertunnelmikroskopie sind Moleküle am Ort der Tunnelbarriere zwischen Substrat und Spitze mittels Physisorption oder Chemisorption an die Substratoberfläche gebunden. Vereinfacht kann die Zustandsdichte der adsorbierten Moleküle durch die Grenzorbitale, das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) und das *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO) beschrieben werden.[101] Bei der Physisorption erfolgt eine Energieverschiebung der Grenzorbitale (HOMO und LUMO) der adsorbierten Moleküle relativ zu deren Zuständen in Lösung oder Vakuum. Darüber hinaus verschieben sich die elektronischen Zustände der

Oberfläche, was sich beispielsweise in einer lokal veränderten Austrittsarbeit äußert und auch gezielt dazu genutzt werden kann.[102] Auch das bei Tunnelvorgängen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche vorhandene Lösungsmittel hat einen Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale.[103] Bei physisorbierten Molekülen wird nur eine kleine energetische Verschiebung sowie kaum eine Verbreiterung der Zustände erwartet.[102]

Wird eine negative Biasspannung zwischen Spitze und Probe angelegt, so tunneln Elektronen aus dem Valenzband der Oberfläche in das Leitungsband der Spitze.[101] Die angelegte elektrische Spannung verschiebt die Fermi-Niveaus der Spitze und des Substrats (E_F in Abb. 2.8) relativ zueinander, sodass ein resonanter quantenmechanischer Tunnelprozess stattfinden kann. Die Region zwischen den relativ zueinander verschobenen Fermi-Niveaus wird als Leitungsbereich (*conductance region*, vgl. Abb. 2.8b-d) bezeichnet.[102] Werden hinreichend große Biasspannungen angelegt, kann sich das HOMO des Adsorbatmoleküls im Leitungsbereich befinden. Da das HOMO in diesem Fall ungefüllten Zuständen (in Spitze oder Probe) gegenübersteht, kann es zu resonantem Tunneln durch das Adsorbatmolekül und damit einer Erhöhung des detektierten Tunnelstroms kommen (Abb. 2.8c). Die Untersuchung eines Moleküls mit zwei orthogonal zur Oberfläche orientierten, räumlich getrennten elektronisch entkoppelten π-Systemen (bzw. entsprechender Multilagen) mittels Rastertunnelmikroskopie zeigt eine starke Abhängigkeit der Detektierbarkeit einzelner Teile des Moleküls (der Multilagen) von der angelegten Vorspannung (V_B), da die beiden π-Systeme nicht in Resonanz sind. Es handelt sich um ein stark vereinfachtes Modell, da der Spannungsabfall aufgrund der Spitzengeometrie nicht notwendigerweise linear verlaufen muss.[104] Die zweite Lage der Moleküle (Adsorbat 2) kann also konsequenterweise nur bei großen negativen elektrischen Vorspannungen zwischen Spitze und Probe (mit der Oberfläche dem Minuspol der Spannungsquelle, V_S) beobachtet werden (siehe Abb. 2.8d). Alternativ wäre sie nach Umpolen der Biasspannung bei kleinen positiven elektrischen Vorspannungen sichtbar.[104] Die energetische Lage der Grenzorbitale hat neben der Topographie der Adsorbatschicht einen großen Einfluss auf das Tunnelverhalten und somit auch auf den Kontrastmechanismus des STM-Bilds.[105]

Darüber hinaus müssen weitere Einflussfaktoren und Modellsysteme zur Erklärung des Bildkontrasts in STM-Bildern berücksichtigt werden. Auch die Polarisierbarkeit adsorbierter Moleküle auf Festkörperoberflächen kann einen Einfluss auf den Kontrastmechanismus nehmen. Durch Adsorption dieser Moleküle an eine Festkörperoberfläche erfolgt eine (lokale) Änderung der Austrittsarbeit ϕ des Substrats und damit einhergehend eine Veränderung der lokalen Zustandsdichte der Oberfläche.[106] Helle Bereiche in den rastertunnelmikroskopischen Bildern repräsentieren hierbei leicht polarisierbare Molekülteile, wie beispielsweise aromatische Systeme, während dunkle Bereiche im STM-Bild Molekülteile schlechterer Polarisierbarkeit (z. B. Alkylketten) widerspiegeln. Dabei ist eine Beteiligung der Grenzorbitale der Adsorbatmoleküle in diesem Modellsystem nicht für den Tunnelprozess notwendig.

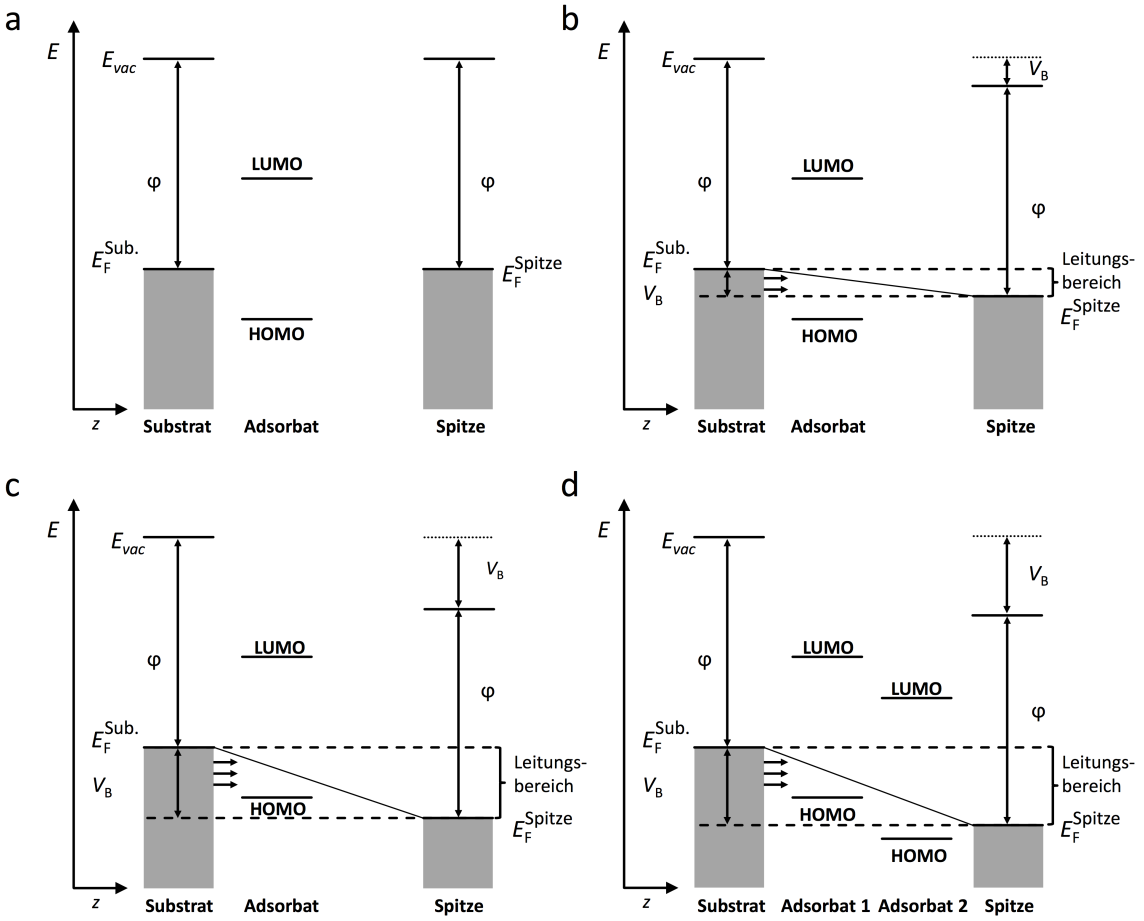


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung von Tunnelprozessen mit Adsorbat-Molekülen zwischen Spitze und Oberfläche; (a) Energieniveaudiagramm des Grundzustands ohne angelegte Biasspannung zwische Spitze und Probe, wodurch kein Tunneln möglich ist; (b) Energieniveaudiagramm eines Tunnelvorgangs zwischen Spitze und Probe ohne Beteiligung des Moleküls bei negativer (Proben-)Biasspannung. Dies wird zum Beispiel zum Abbilden von Graphit unterhalb einer Molekülschicht bei kleiner V_B ($\approx$ 10 mV) zum Zwecke der *in situ*-Kalibration ausgenutzt. Die Moleküle sind dabei nicht sichtbar; (c) Energieniveaudiagramm eines resonanten Tunnelvorgangs durch eine Monolage (bei ausreichend großer angelegter negativer (Proben-)Biasspannung); (d) Energieniveaudiagramm des resonanten Tunnelvorgangs durch eine Doppelschicht zweier unterschiedlicher, elektronisch entkoppelter Moleküle oder Molekülteile, wie es bereits beispielsweise von *Rabe* und *Müllen et al.* für Hexa-peri-hexabenzocoronenderivate gezeigt wurde. Adsorbat 2 bleibt unsichtbar, was als Tomographie eingeführt wurde.[104,107,108]

Eine weitere Interpretation des Kontrastmechanismus ist eine Modellierung der Adsorption funktioneller Gruppen auf Benzol, das als Modellsystem für Graphit genutzt wird. Es zeigt sich, dass funktionelle Gruppen, die Zustände nahe des Fermi-Niveaus des Substrats besitzen, resonantes Tunneln begünstigen.[109]

Bei rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen sind auch topographische Effekte, die aus der Rotation eines Molekülteils um eine Einfachbindung (*trans* zu *gauche* bei Alkanen) entstehen, zu berücksichtigen, wodurch es zu einer besseren Ankopplung dieses Molekülteils mit der Spitze kommen kann.[110]

Des Weiteren kann die Physisorption von Xenon-Atomen auf eine Nickel-Oberfläche als Modellsystem für Tunnelvorgänge bei organischen Molekülen auf Festkörperoberflächen dienen, da Xe eine mit organischen Molekülen vergleichbare energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO (HOMO-LUMO *gap*) aufweist. Das Edelgasatom ist dabei im STM-Bild gut zu erkennen. Dieses Phänomen kann durch ein Adatom auf einem als Elektronengas beschriebenen Festkörper (*Jellium*) erklärt werden. Berechnungen zeigen, dass die Elektronendichte der Ni-Oberfläche durch das Xe-Atom verändert wird, was in einer guten Überlappung des Adatoms und der Spitze resultiert.[111,112]

Es zeigt sich, dass der Kontrastmechanismus in der Rastertunnelmikroskopie ein komplexes Phänomen ist, das sich oftmals nicht auf einen einzelnen Faktor eingrenzen lässt. Vielmehr müssen für die Erklärung konkreter Kontraste in STM-Bildern mehrere der zuvor beschriebenen Faktoren bedacht werden.

2.5 Supramolekulare Chemie auf Festkörperoberflächen

2.5.1 Monolagen von Alkanthiolen auf Gold

Im folgenden Kapitel werden Monolagen von Alkanthiolen eingeführt, da sie als Referenzsystem für die in späteren Teilen der Arbeit vorgestellten Arylen-Alkinylene zur Adressierung der Volumenphase angesehen werden können.

Alkanthiole chemisorbieren auf Goldoberflächen unter Ausbildung einer Au-S-Bindung.[113–119] Dem Prozess der Chemisorption ist ein Physisorptionsschritt (Abb. 2.9a) vorgelagert,[120] welcher in geordneten, flach auf dem Substrat liegenden Ketten (Abb. 2.9b) resultiert.[121] Erst nach der zeitlich verzögerten Ausbildung der kovalenten Bindung zwischen Thiolgruppe und Substrat kommt es zum Aufstellen der aliphatischen Rückgrate (Abb. 2.9c). In der stehenden Phase zeigt die funktionelle Gruppe in die dritte Dimension relativ zur Goldoberfläche, wenngleich die Ketten nicht orthogonal zur Substratoberfläche orientiert sind ($\gamma \approx 30\,°$, gemessen zur Oberflächennormalen).[121,122] Zudem wird angenommen, dass kurz nach Ausbildung der stehenden Phase *Gauche*-Defekte (Abb. 2.9d) vorliegen, die jedoch im zeitlichen Verlauf des Vorgangs ausheilen.[123] Abhängig von der Kettenlänge werden zwei verschiedene Kristallsysteme beobachtet,[124] die aus den unterschiedlichen energetischen Beiträgen (kovalente Bindung, van-der-Waals-Kräfte, Pauli-Abstoßung) auf das Gesamtsystem resultieren, was zu unterschiedlichen nanomechanischen Eigenschaften der ausgebildeten SAMs führt.[125] An den Chemisorptionsschritt der Alkanthiole schließt sich eine Rekonstruktion der Goldoberfläche unter Bildung zweier topographischer Niveaus der Goldoberfläche mit entsprechendem Bildkontrast an.[61] Eine zweidimensionale Diffusion der chemisorbierten Spezies ist nur noch unter Erhalt des Adatom-Thiolatkomplexes möglich.[62,126] Unabhängig von der Präparationsmethode (dem Aufdampfen oder Wachstum aus ethanolischer Lösung) werden identische Zielstrukturen beobachtet.

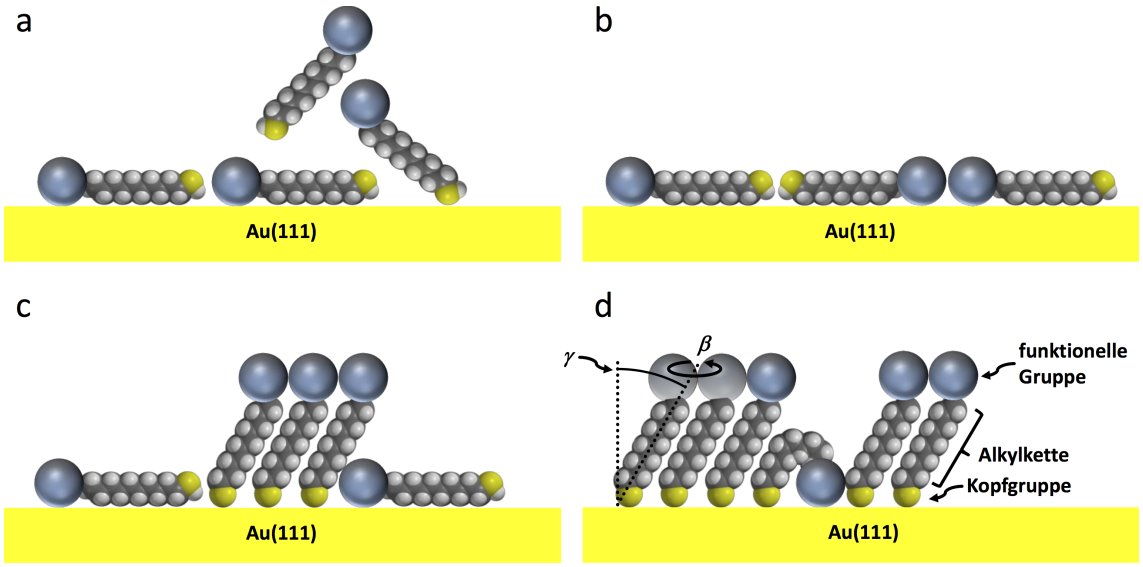


Abbildung 2.9: (a)-(d) Phasen der Ausbildung einer selbstassemblierten Monolage von Alkanthiolen auf Goldoberflächen. (a) Physisorption der Alkanthiolketten; (b) Ausbildung einer 2D-mobilen liegenden Phase; (c) Prozess des Aufstellens und (d) Endgeometrie der chemisorbierten Monolage (hier: mit *Gauche*-Defekt).

Durch die chemische Natur der funktionellen Gruppe (z. B. CF_3 bei semi-/perfluorierten Alkanen oder CH_3) lassen sich makroskopische Oberflächeneigenschaften steuern, wie z. B. die Benetzbarkeit der Oberfläche durch verschiedene Lösungsmittel.[119] In analoger Weise wurden ähnliche Phasen stehender SAMs auf weiteren Substratoberflächen beobachtet, wie beispielsweise Alkylsilane auf hydroxyterminiertem SiO_2 auf Si.[127] Auch hier wurde eindrucksvoll gezeigt, dass die chemische Natur der funktionellen Gruppe sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch die chemischen Eigenschaften (wie die Affinität einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen, *single walled carbon nanotubes* zur hydroxyterminierten Oberfläche) maßgeblich bestimmt.[128] Generell kann – je nach Wahl der exakten Abbildungsparameter im STM – entweder die Kopfgruppe und/oder die funktionelle Einheit selektiv abgebildet werden.[129] Die Selbstassemblierung organischer Thiole auf Gold ist nicht nur auf aliphatische Kohlenwasserstoffreste beschränkt; auch Thiophenolderivate sind in der Lage, selbstassemblierte Monolagen auszubilden.[130] Die Ausbildung der Monolagen von Thiolen sowie deren Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie ist auf Au(111) als Modellsubstrat aufgrund seiner sonstigen chemischen Inertheit und damit vergleichsweise einfachen Handhabung sehr gut untersucht. Dennoch eignen sich auch andere Münzmetalloberflächen und Graphit als Substrate für Monolagen von Alkanthiolen.[131,132]

2.5.2 Monolagen organischer Moleküle auf Graphit

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Oberflächenexperimente wurden hauptsächlich an SAMs organischer Moleküle auf HOPG durchgeführt. Dessen von *Bernal* erstmals bestimmte Kristallstruktur weist einen alternierenden Aufbau von zueinander verschobenen Graphenlagen (d. h. eine ABA-Schichtstruktur) auf.[133–135] In den einzelnen Schichten sind die Kohlenstoffatome sp^2-hybridisiert und mit drei benachbarten Kohlenstoffatomen kovalent verbunden.[136] Atome des α-Typs, deren orthogonal zur Basalfläche stehenden p_z-Orbitale mit denen der darunterliegenden Schicht überlappen, sowie Atome des β-Typs, deren p_z-Orbitale in die Mitte eines Hexagons aus Kohlenstoffatomen darunter oder darüber liegender Schichten zeigen und dadurch nicht mit denen benachbarter Schichten überlappen, sind alternierend angeordnet (Abb. 2.10).[136] Der Abstand benachbarter C-Atome beträgt $b = 1{,}42$ Å, d.h. Atome desselben Typs sind $a = 2{,}46$ Å voneinander entfernt. Die einzelnen Lagen sind $c = 3{,}35$ Å entfernt und durch nichtkovalente Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) miteinander verbunden.[133] Durch mechanische Spaltung des HOPG können verunreinigungsfreie, quadratzentimetergroße Oberflächen mit mehreren 100^2 nm^2 großen, atomar flachen Terrassen erhalten werden.

Bei reduzierter elektrischer Vorspannung (Abb. 2.8b) kann ein atomar aufgelöstes STM-Bild der Oberfläche erhalten werden, wodurch es sich als Kalibriergitter für die Messung organischer Moleküle auf HOPG eignet. Dieses wird benötigt, um die bei Raumtemperatur fast immer auftretende thermische Drift auszugleichen, welche sich in verzerrten Bildern zeigt. Die Aufnahme eines STM-Bilds dauert einige Sekunden bis wenige Minuten. Nimmt man näherungsweise an, dass die thermische Drift über diesen Zeitraum hinweg konstant ist, lässt sich ein Bild des Adsorbatfilms mit einem unmittelbar im Anschluss aufgenommenen Bild des Substrats an derselben Stelle kalibrieren. Bei der atomar aufgelösten Abbildung von Graphit wird nur jedes zweite Oberflächenatom beobachtet: β-Atome, deren p_z-Orbitale nicht mit denen der darunterliegenden Schicht überlappen (s.o.), sind in der Lage mehr Ladungsdichte abzugeben als α-Atome und erscheinen im Bild heller.[136] Grundlage dieser Asymmetrie ist die unterschiedliche LDOS von α-Atomen und β-Atomen. Elektronische Zustände von Atomen des β-Typs liegen dabei näher am E_F der Oberfläche als die der Oberflächen-α-Atome und haben damit einen größeren Anteil am detektierten Tunnelstrom.[136,137] Eine weitere Erklärung des Kontrastmechanismus von Graphit kann auch auf die Beobachtung der Hohlräume der Graphitstruktur und nicht auf die exakten Atompositionen zurückgeführt werden.[138]

Graphen verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in der molekularen Elektronik.[139] Monolagen organischer Moleküle auf Graphen können wiederum als Templat für ein geordnetes Wachstum der Loch-/Elektronenleiterschichten in Architekturen organischer Leuchtdioden dienen, oder es für den Bau organischer Feldeffekttransi-

storen dotieren. Das in der Arbeit verwendete HOPG ist die Bulk-Variante des Graphens und kann insoweit auch als günstiges Modellsubstrat angesehen werden.

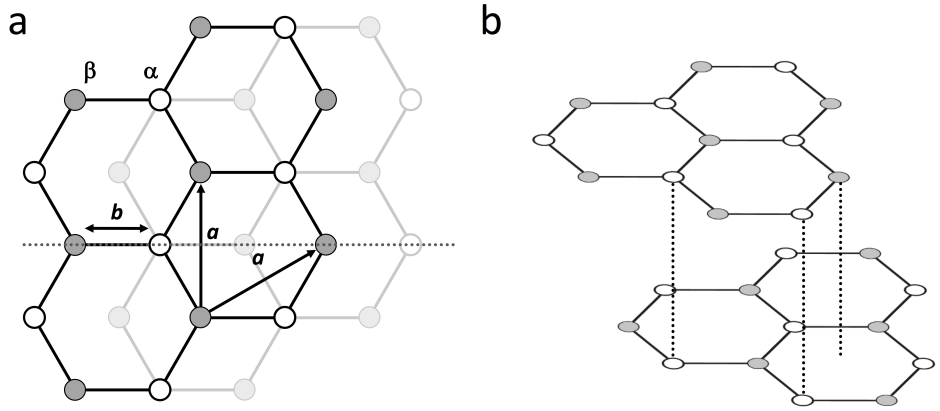


Abbildung 2.10: Schematische Abbildung der Kristallstruktur hochorientierten pyrolytischen Graphits. (a) Aufsicht entlang der *c*-Achse; (b) perspektivische Ansicht der Schichtstruktur. Der Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome beträgt $b = 1{,}42$ Å. Der Abstand zweier gleichartiger Kohlenstoffatome (α- oder β-Typ) beträgt $a = 2{,}46$ Å. Einzelne Schichten des Graphits sind $c = 3{,}35$ Å voneinander entfernt. Die hellgrau gepunktete Linie in (a) markiert die Schnittfläche die in Abb. 2.7 gezeigt ist.

Alkane physisorbieren auf HOPG aufgrund nichtkovalenter Wechselwirkungen. Dabei bilden diese im Gegensatz zu aliphatischen Thiolen auf Gold eine ausschließlich liegende Phase aus. Dieses Phänomen wurde erstmals 1970 durch *Groszek*[140] beschrieben, doch erst rastertunnelmikroskopische Aufnahmen von *McGonigal*[141] im Jahr 1990 und *Rabe*[142,143] in den Jahren 1991/92 führten zu einer endgültigen Strukturaufklärung und einem tieferen Verständnis dieser Alkanmonolagen. In der Vorzugsgeometrie sind die Kohlenstoffatome der Ketten entlang der *zigzag*-Richtung des Graphits orientiert.[144] Ketten benachbarter Domänen adsorbierter Alkane sind jeweils um 60° oder 120° relativ zur betrachteten Domäne rotiert, was auf die Adsorption entlang einer weiteren *zigzag*-Richtung zurückzuführen ist. Hierbei kann die Ebene der Kohlenstoffrückgrate physisorbierter all-*trans*-Alkylketten entweder parallel (P, Abb. 2.11a) zur Templatoberfläche (wodurch eine zweite Kohlenstoffschicht gleicher Symmetrie die Kohlenstoffatome des Substrats überlagert) oder aber orthogonal (S, *stacked*, Abb. 2.11b) zur unterliegenden Graphitoberfläche orientiert sein.[145] Die P- und S-Orientierungen der Ketten weisen einen Gleichgewichtsabstand benachbarter Moleküle von 4,26 Å respektive 3,50 Å auf. Das Verzahnen dieser Ketten unter Einhaltung des Gleichgewichtsabstands ähnlich der Finger zweier Hände wird als Interdigitation (von lat. *digitus* - Finger) bezeichnet. Durch quantenchemische Rechnungen konnte quantifiziert werden, dass die hauptsächlich beobachtete Adsorption entlang der *zigzag*-Richtung des Graphits um 0,08 eV pro CH_2-Einheit günstiger ist als die Adsorption einer identischen Kette entlang der *armchair*-Richtung (siehe Abb. 2.11c).[145] Letztere wird entsprechend nur in seltenen Fällen in räumlich begrenzten Oberflächenregionen beobachtet.[146,147]

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen in Substrat (Kohlenstoff sp^2-hybridisiert, d(C=C) = 142 pm) und Adsorbat (Kohlenstoff sp^3-hybridisiert, d(C-C) = 154 pm)[148] können entlang der Molekülachse langer aliphatischer Ketten (Gitterfehlanpassung) Kontrastvariationen im STM-Bild und dynamische Kettenenden auftreten.[149,150] Kenntnisse über die Physisorption aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf HOPG sowie deren Gleichgewichtsabstände erlauben deren Einsatz nicht nur als Löslichkeits-, sondern auch als Haftvermittler rigider organischer Rückgrate (siehe Abb. 2.11d).

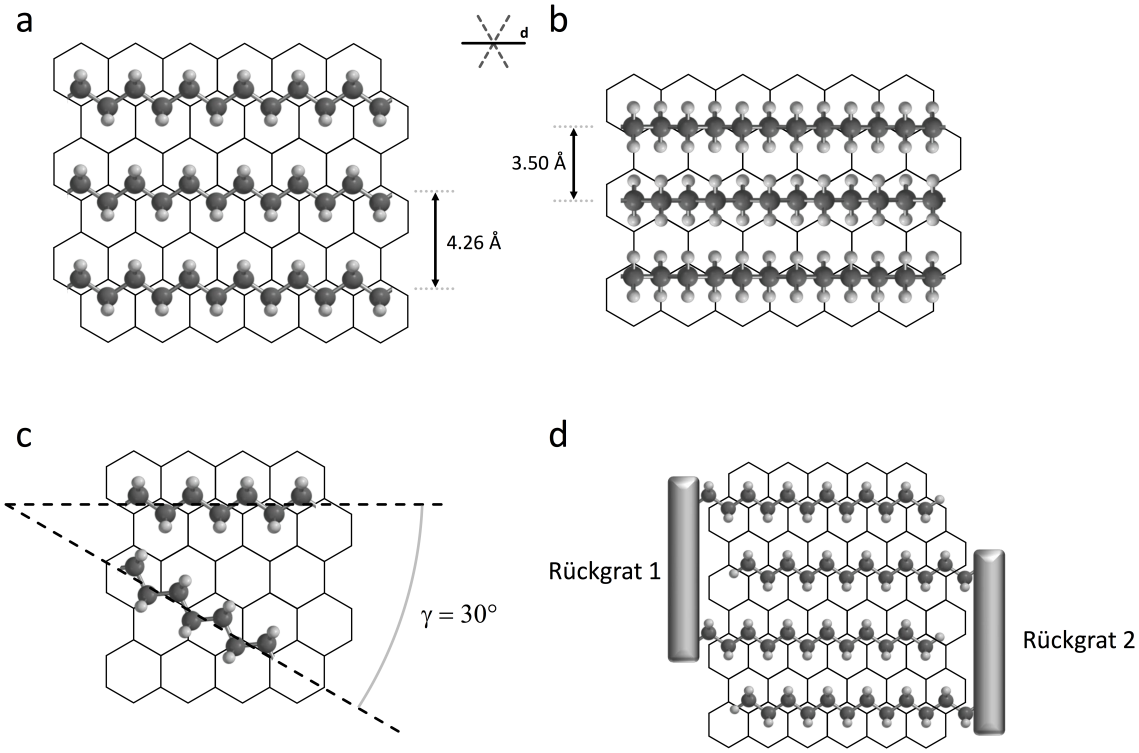


Abbildung 2.11: (a)-(d) Schematische Darstellung der Physisorption von Alkanen auf HOPG. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf das Einzeichnen des geringen Bindungsunterschieds verzichtet. (a)-(b) Zwei unterscheidbare Packungen von Alkylketten auf Graphenausschnitten, wobei in (a) die Kohlenstoffrückgrate koplanar (P) und in (b) orthogonal (S) zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. Beide zeigen Ausschnitte aus 2D-Kristallen von Alkylketten, die entlang der *zigzag*-Richtung des Graphits ausgerichtet sind und Gleichgewichtsabstände von 4,25 Å in (a) und 3,50 Å in (b) einnehmen. Beide Strukturen wurden bereits mittels Rastertunnelmikroskopie für 1-Docosanol beobachtet.[145] (c) Unterscheidung der Adsorption entlang der energetisch günstigeren *zigzag*- und energetisch ungünstigeren *armchair*-Richtung; (d) schematische Darstellung der Interdigitation vierer Alkylketten zweier Moleküle mit jeweils zwei Ketten unter Einhaltung des Gleichgewichtsabstands.[53] Die energetisch günstigste Struktur bildet dabei die koplanare Orientierung der Alkylketten entlang der *zigzag*-Richtung des Graphits.[145]

Ein tieferes Verständnis über die Rolle funktioneller Gruppen in supramolekularen Packungen auf Graphit kann über hochaufgelöste STM-Bilder einfacher Modellsysteme wie endständig substituierter Alkane gewonnen werden. Hierdurch können Einblicke in den Selbstassemblierungsprozess gewonnen werden und Rückschlüsse auf den Einfluss gerichteter Wechselwirkungen (z. B. H-Brücken), ungerichteter Wechselwirkungen (z. B. van-der-Waals-Wechselwirkungen) und Molekül-Substrat-Interaktionen[151] gezogen

werden. Das daraus resultierende Verständnis für diese variablen Einflussfaktoren kann zur Ausbildung komplexer maßgeschneiderter Überstrukturen auf Oberflächen genutzt werden. Zwar gibt es in der Literatur Beispiele, bei denen die Substitution von Molekülen durch endständige H-Brücken-Donoren und -Akzeptoren durch die Stärke und Ausrichtung der supramolekularen Wechselwirkung zumindest bei Abwesenheit anderer funktioneller Gruppen packungsbestimmend ist.[152,153] Entscheidend für die Ausbildung einer bestimmten Nanostruktur ist jedoch nicht nur die Stärke der supramolekularen Wechselwirkung, sondern auch deren Richtung und Beitrag zur Stabilisierung der Monolage innerhalb eines Systems mehrerer supramolekularer funktioneller Einheiten selbst.[15]

Die am Beispiel kleiner Spezies erlangten Erkenntnisse können zur Immobilisierung größerer, formtreuer, eindimensionaler organischer Moleküle auf HOPG genutzt werden. Oligo-(*p*-phenylen-ethinylene) (OPEs)[154] und Oligo-(phenylen-ethinylen-butadiinylene) (OPEBs) sind aufgrund ihrer linearen Struktur, ihrer Formtreue und ihres π-konjugierten Rückgrats ideale Systeme zur Untersuchung von Molekülen mit eindimensionalen Rückgraten.[155] Sie sind durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen synthetisch einfach zugänglich[156] und bieten dennoch einen hohen Grad an Komplexität nach ihrer Adsorption auf Festkörperoberflächen.[157] Für ein an der Oberfläche C_{2v}-symmetrisches OPE-Rückgrat mit zwei Alkoxysubstituenten an einer zentralen Phenylen-Einheit (schematisch in Abb. 2.12 dargestellt) können sechs verschiedene Packungen unterschieden werden.[158] Nach Adsorption ist eine Rotation um den zentralen Phenylring nicht mehr möglich, wodurch sich auf der Oberfläche zwei Adsorptions-Enantiomere (rot und grün im Schema in Abb. 2.12) unterscheiden lassen. Dieses Phänomen kann als oberflächeninduzierte Chiralität bezeichnet werden. Zusätzlich zu den in Abb. 2.12a und c gezeigten Packungen der Enantiomere können mit einer anderen Anlagerung der benachbarten Kette (oberhalb oder unterhalb der betrachteten Kette) die in Abb. 2.12b und d gezeigten Packungen unterschieden werden. Weitere alternierende Oberflächenstrukturen (Abb. 2.12e und f), welche die Komplexität des Systems weiter erhöhen würden, sind zwar theoretisch denkbar, werden jedoch nicht beobachtet.[158] Reduziert sich die Symmetrie eines Adsorbats auf die Punktgruppe C_{2h} (keine Spiegelebene orthogonal zur höchsten Drehachse, Spiegelebene senkrecht zum unterliegenden Substrat), so verringert sich die Anzahl möglicher Nanostrukturen auf der Oberfläche, da die Adsorptionsenantiomere (Abb. 2.12, rot und grün dargestellt) entfallen.

Eine der Forschungsfragen ist, wie – durch unterschiedliche funktionelle Gruppen – neben der Packungsstabilisierung verschiedene weitere Aufgaben adressiert oder vermittelt werden können, zum Beispiel Katalyse, Gastanbindung oder gerichtete Bewegung.

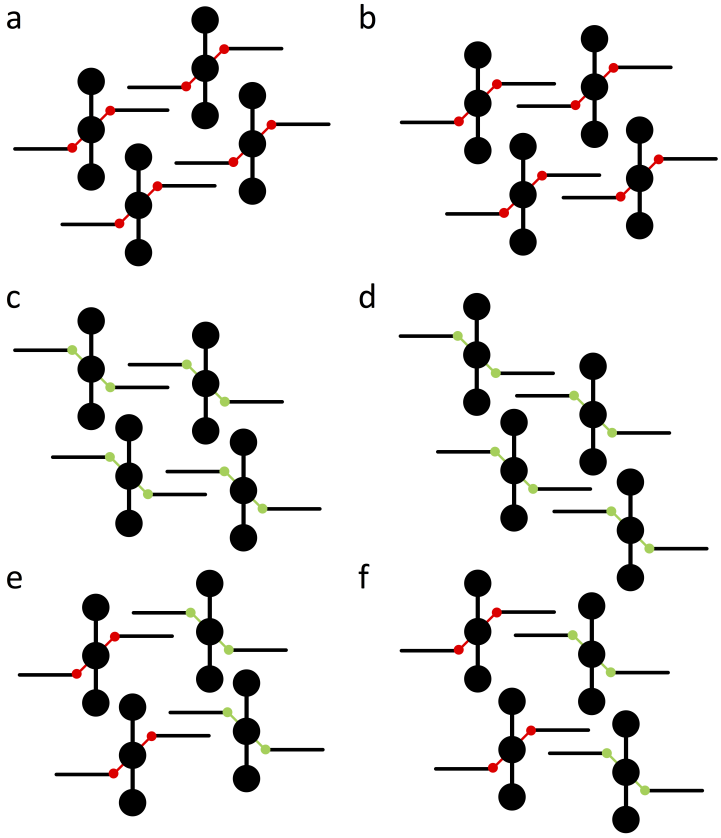


Abbildung 2.12: (a)-(f) Schematische Darstellung von Ausschnitten aus 2D-Kristallen aus jeweils vier Phenylen-Ethinylenen mit jeweils zwei gleich langen Alkoxyketten (dünne horizontale Linien) an der zentralen Phenyleneinheit (Kreise). (a)-(b) Rotes Adsorptionsenantiomer; (c)-(d) grünes Adsorptionsenantiomer; (e)-(f) alternierende Motive.[158]

Eine Vergrößerung der Gitterkonstanten erweitert die Möglichkeiten der Untersuchung einzelner, isolierter, formtreuer Moleküle innerhalb eines 2D-Kristalls auf der Oberfläche. Beispielsweise erhöhen sich die freien Volumina um senkrecht zur Oberfläche stehende Bindungsstellen, oder die Adressierung einzelner Moleküle mit externen Stimuli wie z. B. AFM-Messsonden wird möglich. Eine Gitteraufweitung kann einerseits durch die Verlängerung der an den Zentralbaustein substituierten Alkylketten erreicht werden. Bei steigender Molekülgröße (Molekulargewicht) nimmt jedoch die Affinität des Gesamtsystems zum Substrat zu, wodurch es zu kinetisch bestimmter Adsorption kommen kann. Letztere führt nicht zwangsläufig zur Ausbildung selbstassemblierter Monolagen, da hierfür auch die energetische Desorptionsbarriere überwunden werden oder eine 2D-Diffusion über die Oberfläche erfolgen muss. Darüber hinaus wirkt sich auch die zuvor beschriebene Gitterfehlanpassung zwischen Kette und Substrat negativ auf die Ausbildung eines 2D-Kristalls aus. Mit steigender Kettenlänge erhöht sich zudem auch die Anzahl an *Gauche*-Defekten in der Packung.[159] Andererseits ist eine Vergrößerung der Gitterkonstanten durch synthetische Verlängerung des Rückgrats möglich, was jedoch einerseits durch die Länge und andererseits durch die Rigidität (Persistenz) der Rückgrate (nach Adsorpti-

on) limitiert ist.[160,161] Eine Verlängerung des Rückgrats über die Persistenzlänge hinaus führt dabei zu gebogenen Molekülen und hemmt ebenfalls die Bildung hochgeordneter Strukturen auf der Oberfläche.[160,162]

Neben ihren interessanten optoelektronischen Eigenschaften eignen sich alkoxysubstituierte Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen-Makrozyklen (PEB-Makrozyklen) auch zur Ausbildung supramolekularer Netze in Form von 2D-Kristallen.[163,164] Letztere, sogenannte *self-assembled molecular networks* (SAMNs), werden ebenfalls durch Physisorption der Moleküle auf Festkörperoberflächen ausgebildet, zeichnen sich aber dadurch aus, dass ihre supramolekulare Struktur durch Modifikation der Moleküle weitreichender maßgeschneidert werden kann, als dies bei kleineren Spezies der Fall wäre.[165] Formtreue Makrozyklen zeichnen sich durch ein starres, nicht kollabierbares molekulares Rückgrat aus, welches aus rigiden Bausteinen (mit sp^2- und sp-hybridisierten (C-)Atomen) aufgebaut ist. Ein Makrozyklus wird dann als formtreu definiert, wenn der Quotient aus Konturlänge und π ungefähr dem Durchmesser des Moleküls entspricht. Substratabhängig können liegende Phasen[166] (bei hinreichend großer Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung) und röhrenförmige, lamellare Strukturen (bei Entmischung der rigiden und flexiblen Polymerteile, sowie großen zwischenmolekularen Wechselwirkungen) beobachtet werden.[167] Das Verständnis des Beitrags der löslichkeitsfördernden Alkyl-/Alkoxyketten-Peripherie zur Ausbildung hochgeordneter SAMs auf Oberflächen ist hierbei von großer Bedeutung, um gezielt komplexe Oberflächenstrukturen aufzubauen. Ein prominentes Beispiel formtreuer Makrozyklen sind jene, welche aus über Ethinylen- und Butadiinylen-Einheiten kovalent verbundenen *o*-, *m*- und *p*-substituierten Aromaten aufgebaut sind. Diese zersetzen sich teilweise jedoch aufgrund der Reaktivität ihrer nicht-aromatischen Rückgratbestandteile langsam bei Raumtemperatur, weshalb in jüngster Zeit Makrozyklen in den Fokus gerückt sind, die ausschließlich aus Phenyleneinheiten aufgebaut sind.

Die durch formtreue Makrozyklen auf HOPG gebildeten Nanostrukturen werden unter anderem durch folgende Faktoren maßgeblich beeinflusst:

- **Substitutionsmuster der Alkyl-/Alkoxyketten**
  Eine Implementierung bewährter Bauprinzipien und zwischenmolekularer Gleichgewichtsabstände (Abb. 2.11d) in das Moleküldesign erwies sich als zielführend zur Ausbildung zweidimensionaler Netze alkoxysubstituierter polygonaler Makrozyklen auf HOPG.[25,168] Die Alkoxyketten an den Seiten der Makrozyklen weisen ungefähr den doppelten Gleichgewichtsabstand interdigitierender Ketten ($d_1 \approx 8{,}2$ Å in Abb 2.13a[25] bzw. $d_2 \approx 8{,}3$ Å in Abb. 2.13c[30], bei Abständen der Ether-Sauerstoffatome von 6,8 Å in (a) und 9,6 Å in (c)) auf. Nach Adsorption auf die Festkörperoberfläche verzahnen sich die Alkoxyketten zweier benachbarter Makrozyklen A und B im ABAB-Typ unter Einhaltung zwischenmolekularer Gleichgewichtsabstände (Abb. 2.13b,d-f). Es entsteht ein Versatz von ≈ 4 Å der Rückgrate relativ zueinander (was dem Gleichgewichtsabstand zweier Ketten auf der Oberfläche ent-

spricht).[169] Dieser kann – je nach Interdigitationsmuster und exakter Umgebung des betrachteten Moleküls – bei der Adsorption achiraler Spezies auf Festkörperoberflächen zur Ausbildung chiraler Packungen führen. Hierbei kann zwischen (+)-Typ (ABAB; vgl. Abb. 2.13e und f) und (-)-Typ (BABA; nicht gezeigt) der Interdigitation unterschieden werden. Bei intermolekularen Nanoporen müssen die Richtungen der innersten Ketten relativ zur Porenmitte betrachtet werden. Zeigen die Kettenenden gleichförmig entgegen des Uhrzeigersinns, spricht man von einer (+)-chiralen Pore und *vice versa*.[169] Darüber hinaus können die Gitterkonstanten aufgrund der Länge der verwendeten Seitenketten eingestellt werden.

- **Symmetrie des molekularen Rückgrats**
  Neben dem Substitutionsmuster und der Interdigitation der Seitenketten ist die Symmetrie der vom Rückgrat ausgehenden Alkoxyketten adsorbierter Moleküle entscheidend für das auf der Oberfläche gebildete Adsorbatmuster. Sind die Rückgrate und die Substitutionsmuster der packungsbestimmenden Ketten mit dem unterliegenden Substrat komplementär, ist die ausgebildete Oberflächenstruktur oft von geringer Komplexität. Bei polygonalen Molekülen muss die senkrecht zur Oberfläche zeigende Drehachse des adsorbierten Moleküls ein ganzzahliger Teiler der Graphitsymmetrie (6-zählig) sein um in der Symmetrie komplementär zu sein. Daher müssen vor der Adsorption D_{nh}-symmetrische Moleküle die Bedingung $\frac{6}{n} \in \mathbb{Z}$ erfüllen, um planbare Adsorbatstrukturen geringer Komplexität auszubilden. Ist dies nicht der Fall, stimmen die betrachteten polygonalen Rückgrate und die vom Rückgrat ausgehenden Ketten in ihrer Symmetrie nicht mit dem unterliegenden Substrat überein. Dies kann sich in komplexen Überstrukturen und einer Verzerrung des Rückgrats (wie bereits durch die Adsorption molekularer Fünfecke auf HOPG gezeigt wurde) äußern.[25]

- **Größe und Formtreue des molekularen Rückgrats**
  Werden die Seiten des molekularen Rückgrats verlängert, resultiert daraus sowohl eine Vergrößerung der Gitterkonstante, als auch der intramolekularen Pore. Doch auch die Formtreue dieser Makrozyklen ist (trotz der erhöhten Versteifung verglichen mit 1D-Systemen) limitiert. Ist das intramolekulare Volumen zu groß gewählt, oder besteht die Möglichkeit der Ausbildung von Rotameren (*via* Rotation um C-C-Einfachbindungen), kann es zum Kollabieren einzelner Molekülteile kommen, die sich dann zum Innenraum orientieren. Dies wurde bereits für molekulare Sechsecke bei hohen Konzentrationen gezeigt.[25] Außerdem kann eine Abweichung von der Gleichgewichtsgeometrie beobachtet werden.[25] Um diese Problematik zu überwinden, können durch geeignetes Moleküldesign und Synthese Speichen in den intraannularen Raum der Makrozyklen eingeführt werden.[170,171] Die erhöhte Rigidität der Rückgrate konnte bereits durch Molekulardynamik-Simulationen gezeigt werden.[172] Diese Klasse von Molekülen wird als molekulare Speichenräder (*mole-*

cular spoked wheels, MSWs) bezeichnet.[173,174] Ähnlich zu ihren makroskopischen Analoga sind sie aus einem Makrozyklus-Radkranz, Speichensegmenten und einer Nabe im Zentrum des MSW aufgebaut. Nach diesem Bauprinzip lassen sich extrem große formtreue Moleküle darstellen, die ebenfalls große Gitterkonstanten auf geeigneten Festkörperoberflächen ausbilden können, wie bereits am Beispiel eines Speichenrads mit einem Durchmesser von $\approx 12\,\mathrm{nm}$ und einem Molekulargewicht von $\approx 25\ \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}$ gezeigt wurde.[23]

- **Symmetriekomplementarität in Multikomponentensystemen**
  Sind zwei Verbindungen hinsichtlich ihrer Form, Symmetrie und Substituenten zueinander komplementär, liefern Mischungsexperimente dieser Verbindungen oftmals neue, regelmäßige, zweidimensionale Kokristalle auf Festkörperoberflächen.[25] Durch diese spontan auf der Oberfläche ausgebildeten Strukturen können größere Gitterkonstanten (im Vergleich zu den Einzelkomponenten) erlangt und unspezifische Interkalation in intermolekulare Poren verhindert werden. Die binäre Mischung eines molekularen Sechsecks mit einem molekularen Dreieck gleicher Seiten- und Kettenlänge und gleichen Substitutionsmusters (welche demnach komplementär sind) liefert einen regelmäßigen 2D-Kokristall mit signifikant vergrößerten Gitterkonstanten (verglichen mit den Ausgangskomponenten). Eine Mischung des molekularen Dreiecks mit einem molekularen Viereck, die folglich in ihrer Symmetrie nicht komplementär sind, führt hingegen nur zu Phasenseparation oder einer Störung der Nah- und Fernordnung der Packung durch fehlerhaft adsorbierte Moleküle des jeweilig anderen Typs.[25]

- **Wahl des Lösungsmittels**
  Der Einfluss des Lösungsmittels ist eine Besonderheit bei der Untersuchung von SAMs an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Durch diesen sogenannten lösungsmittelabhängigen Polymorphismus können – abhängig von der Wahl des Lösungsmittels – bestimmte Packungen der Moleküle stabilisiert werden. Einen wesentlichen Anteil daran haben solvophile und solvophobe Eigenschaften des Lösungsmittels.[175,176] Letztere reduzieren die Mobilität der Moleküle und erschweren eine Desorption. Auch die Polarität des Lösungsmittels kann durch unterschiedliche Nukleationsraten die Ausbildung verschiedener Packungen auf der Oberfläche steuern.[177,178] Die Koadsorption von Lösungsmittelmolekülen und damit die Ausbildung supramolekularer Hybridstrukturen werden im Wesentlichen durch Adsorbat-Lösungsmittel- und Substrat-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bestimmt. Die Koadsorption und damit einhergehend die Stabilisierung der Nanostruktur korrelieren direkt mit den physikalischen und chemischen Eingeschaften, wie der Symmetrie des Lösungsmittelmoleküls oder der Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken.[79,179,180]

- **Konzentration**
  Unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels werden bei höheren Konzentrationen dichtere Packungen beobachtet. Diese sind aber oftmals deutlich unspezifischer und ungerichteter, da ein Teil der Ketten nicht mehr auf der Oberfläche adsorbieren kann und konsequenterweise in die Volumenphase oder in den intramolekularen Raum zeigt.[25]

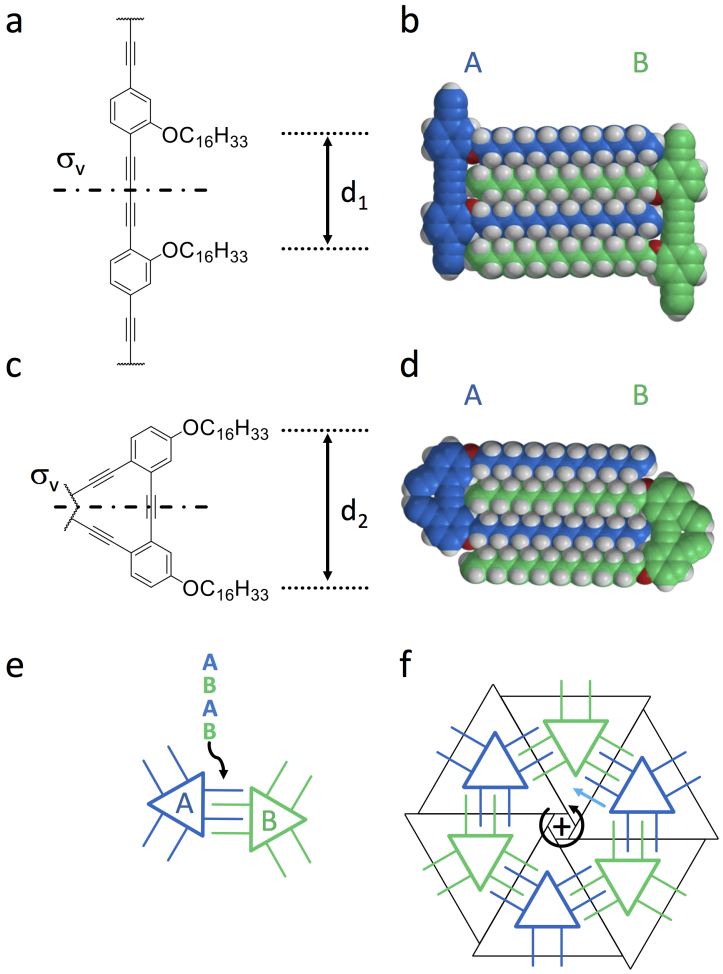


Abbildung 2.13: (a)-(b) Schematische Darstellung der Interdigitation zweier benachbarter Makrozyklus-Seiten (A (blau) und B (grün)) im ABAB-Typ mit dem von *Höger et al.* verwendeten Phenylen-Butadiinylen-Motiv;[25] $d_1 \approx 8{,}2$ Å; (c)-(d) schematische Darstellung der Interdigitation zweier benachbarter Makrozyklus-Seiten (A (blau) und B (grün)) mit ABAB-Interdigitation mit dem von *Tobe* und *De Feyter et al.* verwendeten Phenylen-Ethinylen-Baustein;[30,169] $d_2 \approx 8{,}3$ Å (e) Interdigitation zweier benachbarter, dreizähliger Makrozyklen und (f) (+)-chirale Nanopore, die durch ABAB-Typ-Interdigitation gebildet wird.[169]

Das Anbinden potentiell reaktiver Gruppen wie beispielsweise von Alkoholen, oder aber auch die Implementierung komplexer Bausteine, wie beispielsweise molekularer Motoren oder Schalter auf einer Festkörperoberfläche führen zu einer Oberflächenfunktionalisierung, die über die Dekoration hinausgeht. Direkt adsorbierte Funktionalitäten, wie beispielsweise Azogruppen sind auf Festkörperoberflächen oft inaktiv. Das Mischen der

Zustände adsorbierter Moleküle mit denen der Oberfläche führt nicht nur zu einer Veränderung der Absorption des Lichts, sondern auch zu einer Veränderung der Lebensdauer von Anregungszuständen.[181] Dadurch werden chemische Prozesse, wie photoinduzierte Isomerisierung, gequencht. Durch die Einführung von Abstandshaltergruppen (*spacer*) in das Moleküldesign kann die elektronische Kopplung zwischen Funktionalität und Oberfläche reduziert oder verhindert werden.[181] Solche *spacer* wurden bereits in Alkanthiolmonolagen auf Gold genutzt, um die schaltbare Azobenzolkomponente von der Oberfläche zu entkoppeln.[182] Dicht gepackte Monolagen bieten jedoch oft nicht genügend freies Volumen für sterisch anspruchsvolle Substituenten oder oberflächennahe Reaktionen, wie beispielsweise Photoisomerisierung.[183–186] Somit ist nicht nur die Entkopplung der funktionellen Einheit, sondern auch die laterale Distanz entscheidend für oberflächennahe chemische und physikalische Prozesse. Die statistische Einbindung funktionalisierter, in eine Matrix unfunktionalisierter Alkanthiole bietet eine einfache Möglichkeit der Vergrößerung ihrer lateralen Distanzen.[187,188] Diese sind jedoch nicht exakt einstellbar, und eine Phasenseparation beider Komponenten auf der Oberfläche ist möglich.[189]

Ein Ansatz zur Adressierung der Volumenphase über der Oberfläche beschäftigt sich mit Triazatriangulenium- (TATA-) Ständermolekülen.[190–192] Diese bestehen aus einer Plattform, einem *spacer* und einer funktionellen Einheit, die von der Oberfläche elektronisch entkoppelt wird. Vorteil dieser Art der Plattform sind die synthetische Zugänglichkeit sowie die einfache und vielfältige Möglichkeit der Anbringung funktionaler Substituenten über Pd-katalysierte Kreuzkupplungschemie.[193] Durch die Wahl geeigneter Seitenketten können die lateralen zwischenmolekularen Abstände und mit der Wahl eines geeigneten *spacers* die vertikale Distanz der funktionalen Einheit von der Oberfläche eingestellt werden.[194] Bei photoinduziertem Schalten kann jedoch auch die Plattform unter Abspaltung der *spacer*-Einheit (und damit einhergehendem Abspalten der funktionalen Einheit) ein stabiles Triazatriangulenium-Kation auf der Oberfläche ausbilden. Auch das kooperative Schalten freistehender Azoschalter auf Goldoberflächen, die keinen (mechanischen) Kontakt zueinander haben, ist kontraproduktiv für das Design und den Betrieb molekularer Maschinen auf Oberflächen, da bereits geschaltene Moleküle den Schaltvorgang ihrer direkten Umgebung beeinflussen.[195] Die laterale Vergrößerung der Gitterkonstanten ist folglich auch für diese Systeme entscheidend.

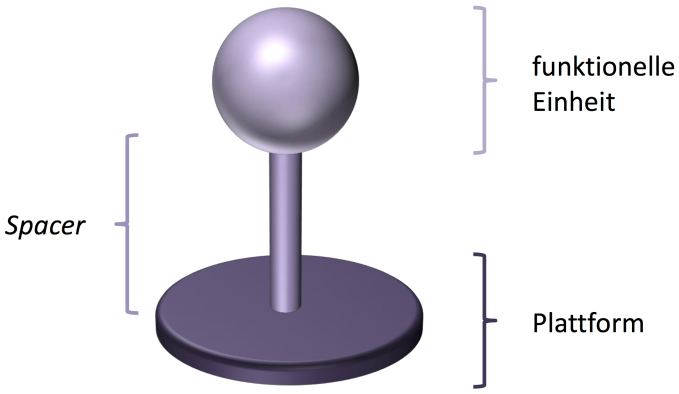


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Moleküls zur Entkopplung funktionaler Einheiten von einer (quenchenden) Oberfläche.

Ein weiterer Ansatz zur Entkopplung funktionaler Einheiten von Oberflächen umfasst tripodale Moleküle (Tripods).[196–199] Diese bestehen aus drei Einheiten ("Füßen") zur Wechselwirkung mit der Oberfläche und einer in die dritte Dimension ragenden Einheit, die orthogonal zur Substratoberfläche orientiert ist.[200] Die tetraedrische Geometrie des Tripods wird durch die Zentraleinheit (dem Gerüst im Zentrum des Tripods/Rückgrat) vorgegeben. In der Literatur sind Tetraphenylmethan,[199,201,202] Adamantan,[196,197,203] Tetraphenylsilan[204–206] und weitere Zentraleinheiten[207–209] beschrieben. Je nach Wahl der "Füße" können diese tripodalen Moleküle auf einer Vielzahl von Substratoberflächen verwendet werden. Sowohl thiolbasierte Tripods zur Chemisorption auf Goldoberflächen, als auch alkoxysubstituierte tripodale Moleküle zur Physisorption auf Graphen/HOPG wurden bereits erfolgreich untersucht.[210,211]

Als Kopfgruppe können diverse funktionale Einheiten (molekulare Rotoren,[201,204,206] sterisch anspruchsvolle Komplexe[212] und Fluorophore[199]) kovalent angebunden werden, deren Aktivität bei direktem Kontakt zur Oberfläche nicht gegeben wäre. Eine Funktionalisierung durch Tripods ist nicht nur auf Substratoberflächen beschränkt, sondern kann auch zur Verbesserung der lateralen Auflösung von AFM-Spitzen genutzt werden.[213,214]

Die bisher bekannten tripodalen Moleküle bilden, verglichen mit TATA-Plattformen, oftmals keine 2D-kristallinen Nanostrukturen aus. Die Ausbildung einer in ihren Gitterkonstanten einstellbaren Packung wäre zur Verhinderung kooperativer Phänomene jedoch vorteilhaft. Darüber hinaus sind bei der Anbringung sterisch anspruchsvoller Kopfgruppen, die selbst eine hohe Affinität zur Oberfläche aufweisen, ein Umfallen des Tripods und ein damit einhergehender Funktionalitätsverlust nicht auszuschließen.[209]

3 Zielsetzung

Ziel dieser Promotionsarbeit ist die Präparation und das Verständnis supramolekularer Filme monomolekularer Dicke an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von Graphit und einer organischen flüssigen Phase. Dabei gilt es, komplexe supramolekulare Oberflächenparkettierungen zu designen, zu untersuchen und zu verstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurden in den Arbeitskreisen Höger und Stępień synthetisiert oder sind kommerziell erhältlich. Im Rahmen dieser Promotionsarbeit werden verschiedene Konzepte und Themenbereiche detailliert diskutiert. Hauptexperiment dieses Promotionsvorhabens ist die rastertunnelmikroskopische Untersuchung derartiger Filme, die Anfertigung entsprechender Modelle sowie deren Interpretation.

Ziel des ersten Teils dieser Promotionsarbeit ist die Betrachtung molekularer Vierecke mit unterschiedlich langen Alkoxyketten an gegenüberliegenden Seiten des Makrozyklus. Diese sollen im Hinblick auf die Selbstsortierung der Alkoxyketten sowie auf die Möglichkeit der Einstellbarkeit der Gitterkonstanten über die Länge der Seitenketten untersucht werden. Neben den Seitenketten soll auch das Lösungsmittel explizit mitbetrachtet werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung von Paaren (Ester und Säure) phenylenbasierter Speichenräder reduzierter Symmetrie. Diese sollen Einblick in die Balance der Wechselwirkungen von Carbonsäuren und Alkoxyketten und deren Beitrag zur supramolekularen Packung der Moleküle geben. Darüber hinaus soll der Einfluss der Symmetrie auf die Komplexität der Adsorbatmuster erfasst werden.

In einem weiteren umfassenden Abschnitt wird die Möglichkeit zur Adressierung der Volumenphase über der Oberfläche anhand geeigneter Moleküle (wie Bicyclophane oder molekulare Speichenräder mit dreidimensionalen Einheiten sowie sternförmige, tripodale Moleküle) untersucht. Hierbei soll der Einfluss des zur Volumenphase orientierten Substituenten auf die ausgebildete Nanostruktur geklärt werden. Im Fall der molekularen Speichenräder soll die flexible und starre Anbindung sterisch anspruchsvoller Substituenten sowie deren mögliche Entkopplung von der Templatoberfläche untersucht werden. Weiterhin soll auch die Möglichkeit zur Vergrößerung der lateralen Abstände der dreidimensionalen funktionalen Einheiten mittels Kokristallisation geprüft werden. Das sternförmige Molekül soll sowohl im Hinblick auf lösungsmittel- und konzentrationsabhängigen Polymorphismus als auch auf einen möglichen Austausch des über der Oberfläche stehenden Lösungsmittels untersucht werden.

4 Interkalation in molekulare Vierecke auf Graphit

Die Ergebnisse des folgenden Kapitels konnten bereits in Teilen im Rahmen einer Publikation eingefasst und veröffentlicht werden.[79]

Ein Ansatz zur Darstellung zweidimensionaler nanoporöser Systeme verwendet physisorbierte formtreue Makrozyklen. Letztere erlauben eine präzise Kontrolle über die Geometrie und Periodizität der intra- und intermolekularen Nanoporen.[25,215] Darüber hinaus können sie dazu genutzt werden, Lösungsmittelmoleküle und Gastmoleküle im Rahmen einer Wirt-Gast-Chemie (*host-guest-chemistry*) einzulagern.[216] Die spezifische Interkalation bestimmter organischer Moleküle in poröse Systeme ist noch immer anspruchsvoll, wenngleich es Beispiele für die Einlagerung organischer Moleküle in rigide Poren aus der Gasphase gibt.[217] Zum einen kann diese auf einer Beteiligung funktioneller Gruppen des Wirtmoleküls, wie beispielsweise beim Tropylium-Ion in butadiinverbrückte Pyridinophanen[48] oder von Trimesinsäure in intermolekulare Nanoporen eines Trimesinsäurenetzes beruhen.[218] Zum anderen spielt auch die Übereinstimmung der Porengeometrie mit dem einzulagernden Gastmolekül eine bedeutende Rolle, wie bereits durch eine quarternäre molekulare Mischung gezeigt werden konnte.[219] Weiterhin kann das Lösungsmittel durch Koadsorption auch einen Beitrag zur Stabilität bestimmter molekularer Adsorbatstrukturen liefern.

Die genannten Aspekte führen zu der Fragestellung, inwiefern Makrozyklen als physikalische Schablonen zur Immobilisierung von Lösungsmittelclustern dienen können. Es soll geklärt werden, inwieweit auch die Rückgratgeometrie der Makrozyklen durch interkalierte Lösungsmittelmoleküle beeinflusst wird. Dabei soll der Einfluss sowohl der Lösungsmittelmoleküle, als auch unterschiedlich langer Seitenketten mit identischem molekularen Rückgrat auf die gesamte Packungsbildung untersucht werden. Darüber hinaus soll untersucht werden, inwieweit die Nanoporen der Makrozyklen bestimmte Konformationen interkalierter Gastmoleküle stabilisieren können.

4.1 Trichlorbenzol-Cluster in intra- und intermolekularen Nanoporen verschiedener Größen

In diesem Teil der Arbeit werden quadratische Makrozyklen (**1a** und **1b**), synthetisiert von *N. Schönfelder*, als Templat zur Interkalation von Lösungsmittelmolekülen (1,2,4-Trichlorbenzol, TCB) und PAHs verwendet (Abb. 4.1). Die Sekundärtemplate enthalten Hexadecyloxy-Seitenketten (-$OC_{16}H_{33}$) an zwei gegenüberliegenden Seiten des quadratischen Rückgrats und kürzere Alkoxyketten (Decyloxy, -$OC_{10}H_{21}$, **1a**; und Hexyloxy, -OC_6H_{13}, **1b**) an den verbleibenden Seiten des Makrozyklus. Die Moleküle besitzen somit eine reduzierte Symmetrie im Vergleich zu den Quadraten von *E. Sigmund*.[25,220]

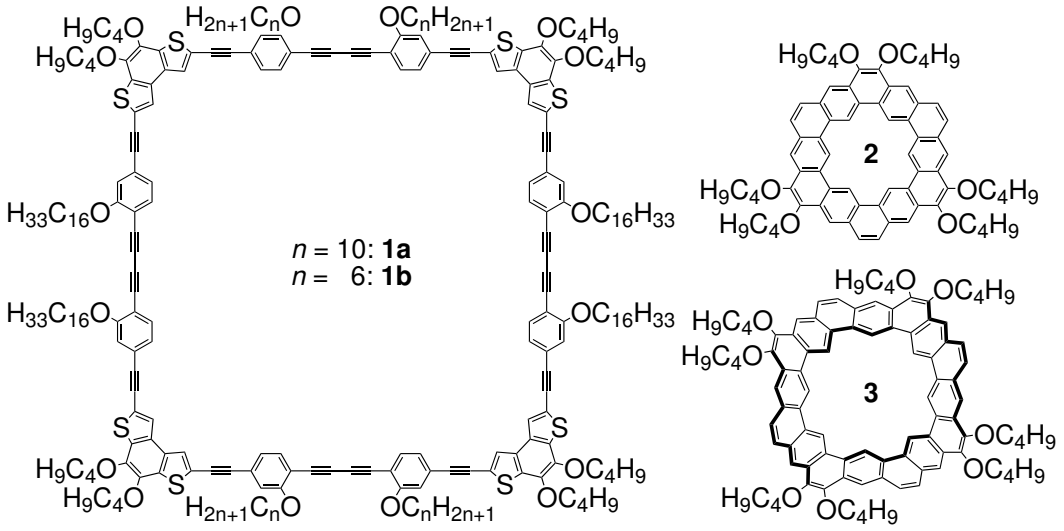


Abbildung 4.1: Strukturformeln der molekularen Quadrate **1a**/**b** und der Kekulen- und Octulen-Derivate **2** und **3**.

Das molekulare Quadrat **1a** bildet an der Fest-Flüssig-Grenzfläche des HOPG und einer Lösung von **1a** in TCB bei einer Konzentration von 1×10^{-6} M in der über der Oberfläche stehenden Lösung selbstassemblierte Monolagen mit Domänengrößen von über $100 \times 100\,\mathrm{nm}^2$ (Abb. 4.2) aus. Aufgrund der unterschiedlichen Kettenlängen kann ein robustes Wachstum entlang der Adsorptionsrichtung der langen Alkoxyketten und ein weniger robustes Wachstum entlang der Adsorptionsrichtung der kürzeren Ketten erwartet werden. Dies lässt auf unterschiedliche energetische Beiträge der verschiedenen Seiten des Makrozyklus zum Adsorptionsprozess selbst schließen. Da die langen Alkoxyketten durch Interdigitation mit benachbarten Alkoxyketten gleicher Länge einen höheren Energiebeitrag zur Adsorption verglichen mit den kürzeren Alkoxyketten liefern, impliziert dies ein Streifenwachstum der Moleküle auf der Oberfläche. Die ausschließliche Wechselwirkung von Alkylketten gleicher Länge wird auch als narzisstische Selbstsortierung (*narcissistic self-sorting*) bezeichent. Zum Verständnis dieses Phänomens müssen zum einen die Adsorptionsenergien der Ketten betrachtet werden, die linear mit deren Länge skalieren. Der Energiegewinn der Adsorption einer Kette aus dem Vakuum in der stabilen koplanaren Orientierung beträgt dabei 0,12 eV pro C_2H_4-Einheit.[145] Zum anderen müssen auch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den intermolekular verzahnten Ketten einbezogen werden. Diese betragen ungefähr 0,1 eV pro C_2H_4-Einheit verglichen mit unverzahnten Ketten.[145] Betrachtet man nun intermolekular verzahnte Kettenquadruplets, so lassen sich (auf Basis der Publikation von *Tománek*[145] durch Multiplikation der Anzahl der C_2H_4-Einheiten pro Kettenquadruplet mit obigen Werten) unterschiedliche Energiebeträge für die entlang der *zigzag*-Richtung des unterliegenden Templats orientierten, ideal interdigitierenden, langen ($-OC_{16}H_{33}$, 7,04 eV) und kurzen ($-OC_{10}H_{21}$, 4,4 eV) Ketten berechnen. Ein gemischtes Kettenquadruplet, bestehend aus alternierend verzahnenden langen und kurzen Ketten würde einen Energiegewinn von 5,12 eV je Ket-

tenquadruplet aufweisen. Diese Energiedifferenz führt zu einer deutlichen energetischen Bevorzugung der (experimentell beobachteten) narzisstischen Selbstsortierung über soziale Selbstsortierung von 0,6 eV pro Molekül ($\approx$ 58 kJ/mol). Bei diesem Modell handelt es sich jedoch um idealisierte Werte, da enthalpische und entropische Effekte, die aus einer Verdrängung des Lösungsmittels sowie der exakten Umgebung und Fehlorientierung der Ketten resultieren, nicht einbezogen werden.

In Abb. 4.2a können zwei Polymorphe, ein poröses (später als Polymorph A bezeichnet) und ein dichteres (später als Polymorph B bezeichnet) auf derselben Oberfläche beobachtet werden. Die weiß gepunktete Linie in Abb. 4.2a zeigt eine typische Domänengrenze dieser beiden Polymorphe. Entlang dieser Linie (die parallel zur Orientierung der langen Alkoxyketten auf dem HOPG-Substrat ausgerichtet ist) packen beide Polymorphe kommensurabel, was auf eine vergleichbare Packung entlang einer der Gittervektoren schließen lässt. Defekte in der Packung können hingegen entlang des weniger robusten Packungsmotivs (der Adsorptionsrichtung der kürzeren Alkoxyketten) beobachtet werden. Hierbei handelt es sich um eine Störung der Nahordnung als energetischen Kompromiss, um die Fernordnung der Packung nicht zu unterbrechen. Zur Erhaltung der Fernordnung kommen an der Domänengrenze auf vier porös packende Moleküle (Pfeile 1 und 1´) mit Defekt innerhalb einer Reihe weitere fünf dicht gepackte Moleküle in einer angrenzenden Reihe. Diese Art der Domänengrenzen wird ausschließlich entlang der Adsorptionsrichtung der kürzeren Ketten beobachtet. Die unterschiedliche Robustheit der Packungen zeigt sich ebenfalls an den linearen Domänengrenzen entlang der Richtung der längeren Alkoxyketten (Doppelpfeil 2 in Abb. 4.2a und gepunktete Linien in Abb. 4.2b). Die Region zwischen den beiden Domänen ist dynamisch mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, und die Domänen selbst sind leicht gegeneinander verschoben, was durch Pfeil 3 in Abb. 4.2 gezeigt wird. Auch dieses Phänomen spricht erneut für ein lineares Wachstum der Domänen entlang des robusteren Packungsmotivs.

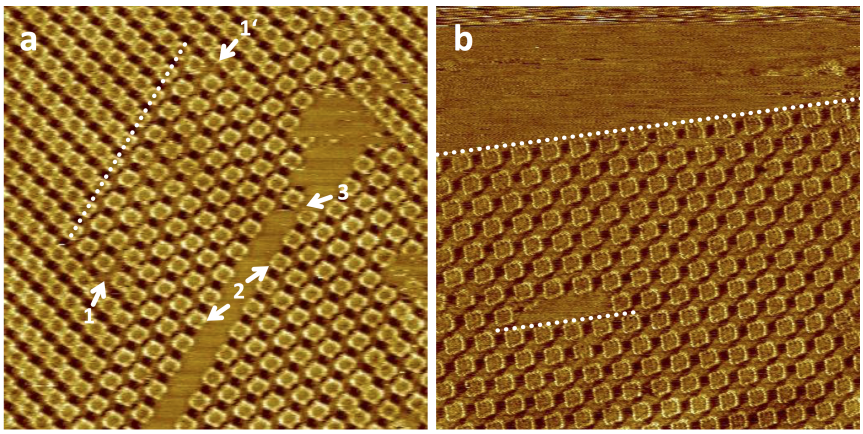


Abbildung 4.2: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **1a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1a** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 36$ pA, Bildgröße $100 \times 100\,nm^2$ (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}71$ V, $I_t = 16$ pA, Bildgröße $100 \times 100\,nm^2$ (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C. Die weiß gepunktete Linie in (a) zeigt eine Domänengrenze zwischen den Polymorphen A und B. Die Pfeile 1 und 1´ markieren Fehlstellen in der Packung. Eine Domänengrenze zu dynamisch lösungsmittelgefüllten Bereichen wird durch den Doppelpfeil 2 in (a) hervorgehoben. Der Liniendefekt zwischen diesen Domänen wird durch durch das durch Pfeil 3 in (a) markierte Molekül verdeutlicht. Gepunktete weiße Linien in (b) heben eine Domänengrenze (lange Linie) und Fehlstellen (kurze Linie) hervor.[79]

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist die Komplexität der beobachteten Adsorbatstrukturen stark von der Symmetrie des Rückgrats abhängig. In der Gleichgewichtsgeometrie wäre ein molekulares Quadrat (mit identischen Kettenlängen an allen Seiten) D_{4h}-symmetrisch (Abb. 4.3a) und somit in der Symmetrie nicht mit der des unterliegenden Templats komplementär. Es resultiert eine Verzerrung des Rückgrats zu einer zweizähligen Spezies (Abb. 4.3b), um Kommensurabilität zur Graphitsymmetrie zu ermöglichen.[25] Hypothetisch sind vier verschiedene Packungen (Abb. 4.3c-f) dieser quadratischen Moleküle auf Graphit denkbar. Zur Beschreibung der Chiralität der Packungen mittels der Orientierung der innersten Alkoxykette relativ zur intermolekularen Pore wird die von *De Feyter et al.* (Abb. 2.13f) eingeführte Nomenklatur verwendet.[169] Betrachtet wird (im vorliegenden Fall) die innerste Alkoxykette eines Viererverbunds von Alkoxyketten relativ zur (intermolekularen) Porenmitte. Wird dies nun auf die hypothetischen Packungen der molekularen Vierecke übertragen, so ergeben sich zwei achirale Packungen, im Folgenden als achiral dicht (Abb. 4.3c) und achiral weit (Abb. 4.3d) bezeichnet, sowie zwei enantiomere chirale Packungen (Abb. 4.3e und f).

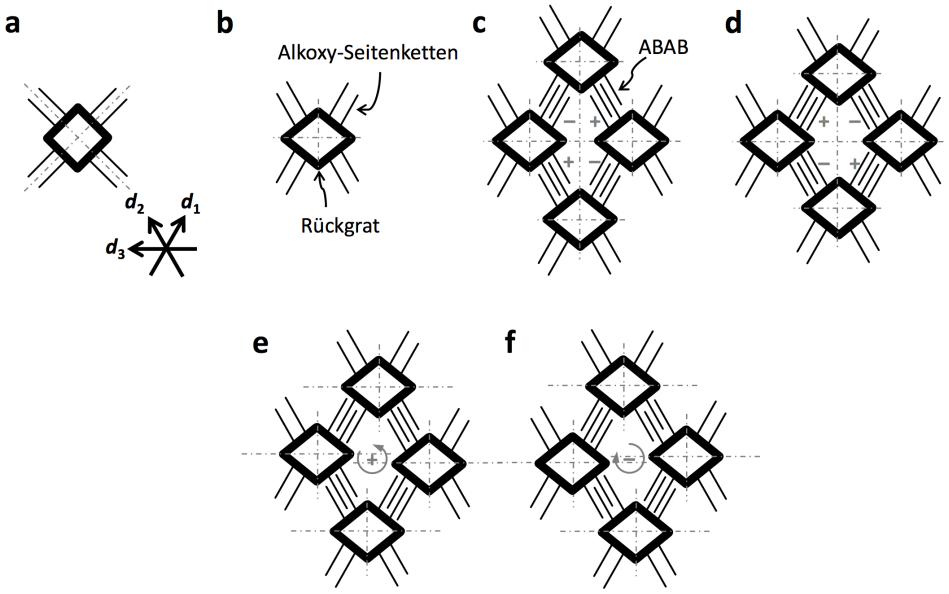


Abbildung 4.3: (a)-(b) Schemata einzelner Moleküle und (c)-(f) schematische Modelle aller denkbaren supramolekularen Packungen; (c) achiral dicht, (d) achiral weit, (e) chiral (+) und (f) chiral (−).

Zur Aufklärung der exakten supramolekularen Packungen müssen hochaufgelöste Detailbilder betrachtet werden. Der in Abb. 4.4a beobachteten porösen supramolekularen Packung (Polymorph A) von **1a** kann eine schiefwinklige Einheitszelle mit $a = (5{,}6 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}8 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (74 \pm 2)°$ zugeordnet werden. Die langen (-$OC_{16}H_{33}$) Alkoxyketten jedes Moleküls sind entlang einer der Hauptachsen des HOPG (d_1) ausgerichtet und interdigitieren intermolekular mit Alkoxyketten gleicher Länge zweier benachbarter Moleküle in einer ABAB-Anordnung. Auch die kürzeren (-$OC_{10}H_{21}$) Alkoxyketten interdigitieren in derselben Weise mit Alkoxyketten gleicher Länge und sind entlang einer zweiten Hauptachse des Graphits (d_2) ausgerichtet. Die Einheitszelle des Polymorphs A ist mit $\gamma(a,d_1) = \gamma(b,d_2) = (7 \pm 2)°$ relativ zu den Hauptachsen des Graphits ausgerichtet. Die Rückgrate sind mit $\gamma(c,d_1) = (30 \pm 4)°$ relativ zur Hauptachse d_1 orientiert. Darüber hinaus führt die relative Ausrichtung der Alkoxysubstituenten am Rückgrat ($\gamma(d_1,d_2) = 60°$) zu einer Verzerrung des in seiner Gleichgewichtsgeometrie quadratischen (siehe Abb. 4.3a) Rückgrats zu einer rhombischen Rückgratgeometrie (siehe Abb. 4.3b) mit einem Innenwinkel von $\alpha_{\diamondsuit} = (80 \pm 4)°$. Des Weiteren kann die vorliegende Nanostruktur aufgrund der Interdigitation der Seitenketten der achiral weiten Packung (Abb. 4.3d) zugeordnet werden. Pfeil 1 in Abb. 4.4 markiert einen Packungsdefekt aufgrund dessen sich die Orientierung der innersten Decyloxykette relativ zur intermolekularen Pore ändert, was zu einer Änderung der Packung entlang dieses Liniendefekts führt. Dieser Liniendefekt entspricht der in Abb. 4.3f gezeigten Struktur in der alle Alkoxyketten relativ zur intermolekularen Pore im Uhrzeigersinn orientiert sind. Die Butyloxyketten, die an den Ecken der Rückgrate angebunden sind, nehmen nicht an der supramolekularen Packung der Moleküle teil, wenngleich sie die Löslichkeit der Mo-

leküle in organischen Lösungsmitteln fördern. Im STM-Bild sind sie nicht, oder nur als dunkle Regionen in den extraannularen Bereichen zu erkennen, wie es auch für elektrisch isolierende Bereiche (d. h. Bereiche hohen Tunnelwiderstands) zu erwarten ist. Es wird vermutet, dass diese Ketten entweder entlang der Hauptachsen orientiert sind, oder sich, da kein Interdigitationspartner vorhanden ist, bis zu einem gewissen Grad frei auf der Oberfläche bewegen können.

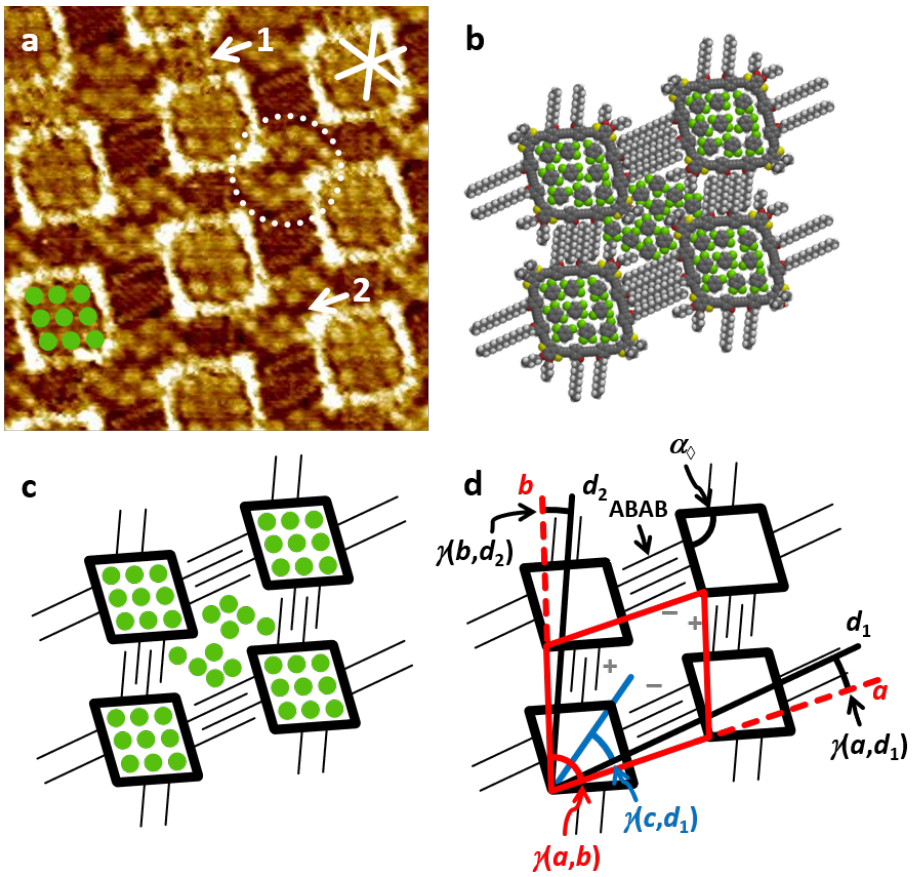


Abbildung 4.4: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, und (c)-(d) schematische Modelle der supramolekularen Packung von Polymorph A von **1a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1a** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 16$ pA; $a = (5{,}6 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}8 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (74 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = \gamma(b,d_2) = (7 \pm 2)°$, $\gamma(c,d_1) = (30 \pm 4)°$, $\alpha_\diamond = (80 \pm 4)°$, Bildgröße $15{,}4 \times 15{,}4$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (d) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1 und d_2. Dicke und dünne schwarze Linien in (c)-(d) beschreiben die Rückgrate der Moleküle und (adsorbierte) Alkoxyketten; blaue Linien zeigen die Orientierung der Rückgrate; grüne Punkte zeigen die Positionen der interkalierten Lösungsmittelmoleküle (TCB) an.[79]

Darüber hinaus zeigt das hochauflösende STM-Bild in Abb. 4.4 punktförmige Kontrastvariationen in der intra- und intermolekularen Nanopore. In allen intramolekularen Nanoporen in Abb 4.4a werden genau neun mittelhelle Punkte beobachtet. Aus dem supramolekularen Modell (Abb. 4.4b) geht hervor, dass neun dicht gepackte Moleküle von TCB (das als Lösungsmittel für dieses Experiment verwendet wurde) Platz in der intramoleku-

laren Pore finden. Diese sind in schrägen Reihen zu jeweils drei Molekülen angeordnet. Ähnliche Kontrastvariationen sind auch in der durch einen gepunkteten weißen Kreis in Abb 4.4a hervorgehobenen intermolekularen Oberflächenregion zu sehen, die in Teilen durch nicht-interdigitierende oder dynamisch mobile Alkoxyketten bedeckt ist. Hier können zehn TCB-Moleküle in einer charakteristischen Anordnung von drei, zwei, zwei und drei TCB-Molekülen beobachtet werden (siehe Abb. 4.4b und c).

Zusätzlich zu **1a** wurde auch die Adsorption von **1b** auf HOPG an der Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1b** in TCB untersucht (Abb. 4.5a und e). **1b** trägt lange Hexadecyloxy- und kurze Hexyloxy-Seitenketten, wodurch die Anisotropie im Vergleich zu **1a** leicht erhöht wird. Bei einer Konzentration von 5×10^{-7} M assembliert **1b** in ein schiefwinkliges Adsorptionsmuster mit Domänengrößen über 100^2 nm^2. Dieser Monolage (Polymorph A) kann eine Einheitszelle mit Parametern $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}2 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (84 \pm 2)°$ zugeordnet werden. Erneut interdigitieren die langen (-$OC_{16}H_{33}$) und die kurzen (-OC_6H_{13}) Ketten ausschließlich mit Ketten derselben Länge mit einem ABAB-Interdigitationsmuster (siehe Abb. 4.5c und d). Auch hier liegt ein Fall narzisstischer Selbstsortierung vor. Der Gittervektor *b* der Packung von **1b** ist im Vergleich zur supramolekularen Packung von **1a** signifikant um $0{,}6 \pm 0{,}4$ nm verkürzt. Dies steht im Zusammenhang mit den im Vergleich zu **1a** um vier CH_2-Einheiten verkürzten Alkoxyketten, welche die supramolekulare Packung entlang der Hauptachsenrichtung d_2 (entsprechend dem Gittervektor *b*) bestimmen. Eine detaillierte Untersuchung zeigt weitere deutliche Veränderungen der Packung, verglichen mit der von **1a**. Während die Orientierung des Gittervektors *a* relativ zur Hauptachsenrichtung d_1 fast unverändert ist $\gamma(a,d_1) = (4 \pm 1)°$, ist der kürzere Gittervektor *b* mit $\gamma(b,d_2) = (21 \pm 1)°$ deutlich verschoben (verglichen mit der supramolekularen Packung von **1a**). Zwei der Hexyloxy-Seitenketten gegenüberliegender Seiten des Makrozyklus sind in diesem Fall in der intramolekularen Pore adsorbiert und als dunkle Kontrastvariationen zu erkennen (Abb. 4.5a). Die verbleibenden (-OC_6H_{13}) Ketten interdigitieren intermolekular mit Ketten gleicher Länge benachbarter Makrozyklen. Durch die dichtere Packung interagieren die Ketten benachbarter Moleküle, die formal den größten Abstand zueinander besitzen. Des Weiteren ist auch der Innenwinkel des Rückgrats von **1b** $\alpha_\diamondsuit = (87 \pm 4)°$ (Abb. 4.5d) deutlich gegenüber dem von **1a** ($\alpha_\diamondsuit = (80 \pm 4)°$) vergrößert und das Rückgrat somit weniger aus seiner Gleichgewichtsgeometrie (Abb. 4.3a) ausgelenkt. Diese Änderungen in der Rückgratgeometrie, gepaart mit der teilweisen Füllung der intramolekularen Poren durch Alkoxyketten, spiegelt sich auch in der Anzahl interkalierender Lösungsmittelmoleküle wider. Infolgedessen reduziert sich die Anzahl der in der intramolekularen Pore interkalierten TCB-Moleküle auf acht, die in drei Reihen aus jeweils drei, zwei und drei TCB-Molekülen angeordnet sind (Abb. 4.5a).

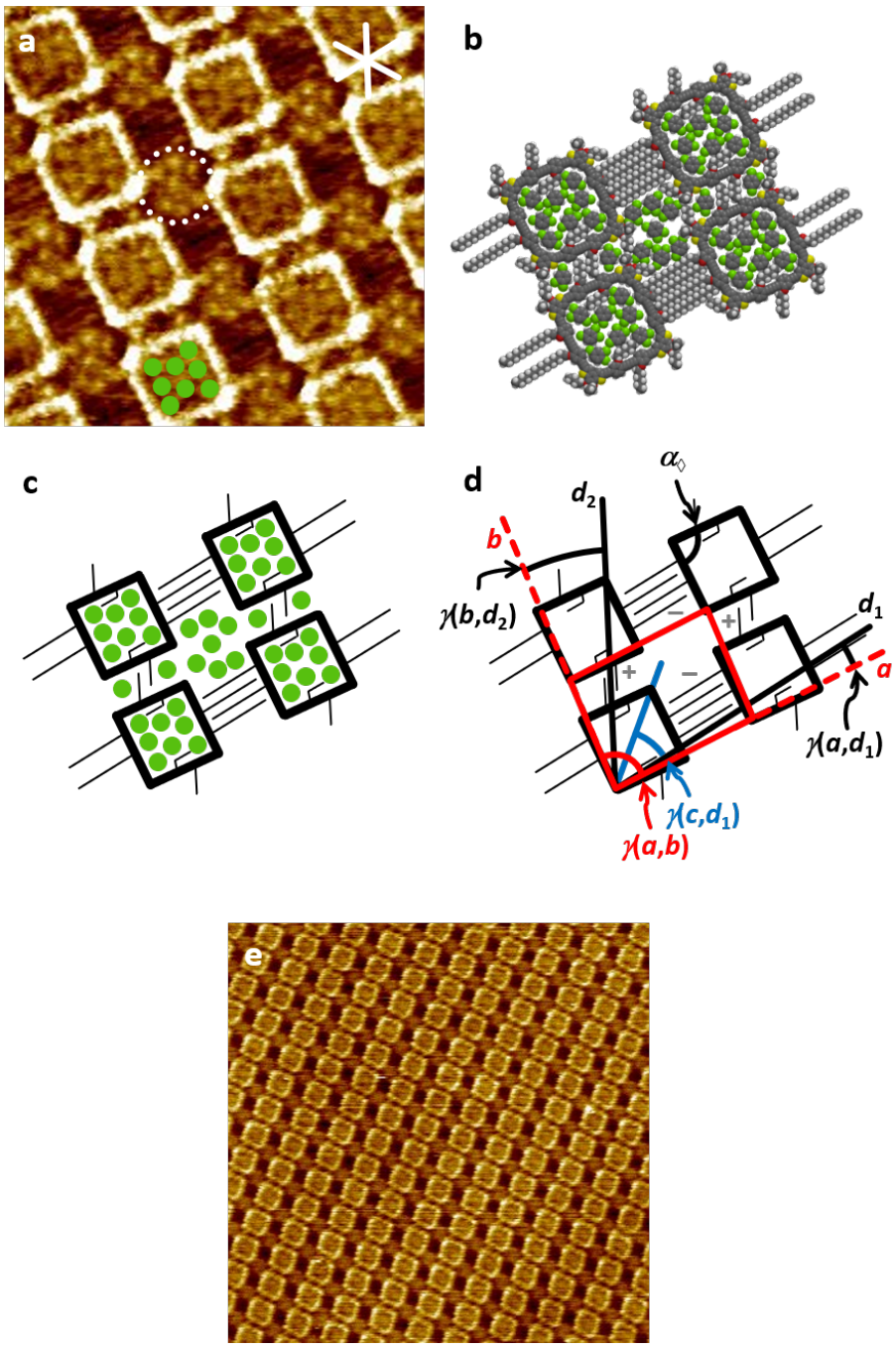


Abbildung 4.5: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c)-(d) schematische Modelle der supramolekularen Packung von **1b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von Polymorph A von **1b** in TCB und (e) Übersichtsbild von **1b**. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 25$ pA; $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}2 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (84 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (4 \pm 1)°$, $\gamma(b,d_2) = (21 \pm 2)°$, $\gamma(c,d_1) = (36 \pm 4)°$, $\alpha_\Diamond = (87 \pm 4)°$, Bildgröße $15{,}4 \times 15{,}4$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (d) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien in (a) und (d) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1 und d_2. Dicke und dünne schwarze Linien in (c)-(d) beschreiben die Rückgrate der Moleküle und (adsorbierte) Alkoxyketten, blaue Linien zeigen die Orientierung der Rückgrate und grüne Punkte zeigen die Positionen der interkalierten Lösungsmittelmoleküle (TCB). (e) Übersichtsbild der beobachteten Packung mit den Bildparametern, $c = 3 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}81$ V, $I_t = 46$ pA, Bildgröße $66{,}9 \times 66{,}9$ nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C.[79]

Durch die bereits beschriebenen Veränderungen in der supramolekularen Packung verglichen mit **1a** (der Verkürzung des Gittervektors *b*, der Veränderung der Rückgratgeometrie, der Veränderung der Alkoxykettenperipherie und deren Interdigitation) wird auch die Anzahl der in der intermolekularen Pore adsorbierten Lösungsmittelmoleküle verändert. Sie verringert sich somit auf sieben für die Packung von **1b** (vgl. weißer gepunkteter Kreis in Abb. 4.5). Des Weiteren sind jeweils zwei TCB-Moleküle zwischen den Seiten, welche die kurzen Alkoxyketten tragen, und den interdigitierenden kurzen Ketten benachbarter Makrozyklen immobilisiert. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung zu dem in Abb 4.5b gezeigten supramolekularen Modell, in welchem sowohl die intra- als auch die intermolekulare Nanopore raumfüllend mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt ist.

Bei höheren Konzentrationen ($c = 1 \times 10^{-6}$ M) von **1b** in TCB zeigt sich ein weiteres, dichteres Polymorph von **1b**. Die Packung wird durch die Gitterparameter $a = (5{,}6 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}0 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (74 \pm 2)°$ beschrieben. Die langen Hexadecyloxy-Seitenketten sind erneut entlang der Hauptachsenrichtung d_1 orientiert und interdigitieren intermolekular mit den Alkoxyketten gleicher Länge benachbarter Moleküle. Alle kürzeren Hexyloxyketten sind zur intramolekularen Pore des Makrozyklus orientiert und dort auf dem Graphittemplat adsorbiert. Dies zeigt sich durch eine Kontrastvariation im STM-Bild (dunkle Stelle in Abb. 4.6a) und ist im supramolekularen Modell (Abb. 4.6b) berücksichtigt. Diese Orientierung kann auf die freie Drehbarkeit des parasubstituierten Phenylenbausteins der Makrozykluskanten zurückgeführt werden. Dies wird durch den engen Kontakt der Rückgrate in der Packung der molekularen Vierecke bestätigt. Der Versatz der Rückgrate in der Packung kann auf den sterischen Anspruch der (dynamisch adsorbierten) Butyloxyketten an den Ecken des Makrozyklus zurückgeführt werden. Aufgrund der in der intramolekularen Pore adsorbierten Alkoxyketten verringert sich die Anzahl interkalierter Lösungsmittelmoleküle in dieser Pore auf sieben. Diese erscheinen erneut als helle Punkte im STM-Bild (siehe Abb. 4.6a). Die interkalierten Moleküle zeigen eine charakteristische Anordnung in Reihen von drei, einem und drei Molekülen, was erneut durch das supramolekulare Modell bestätigt wird. Des Weiteren interkalieren nur noch fünf dicht gepackte TCB-Moleküle in der intermolekularen Pore (in einer zwei, eins, zwei Anordnung), die erneut als helle Punkte im STM-Bild erscheinen. Dies wird durch einen weiß gepunkteten Kreis in Abb. 4.6a hervorgehoben.

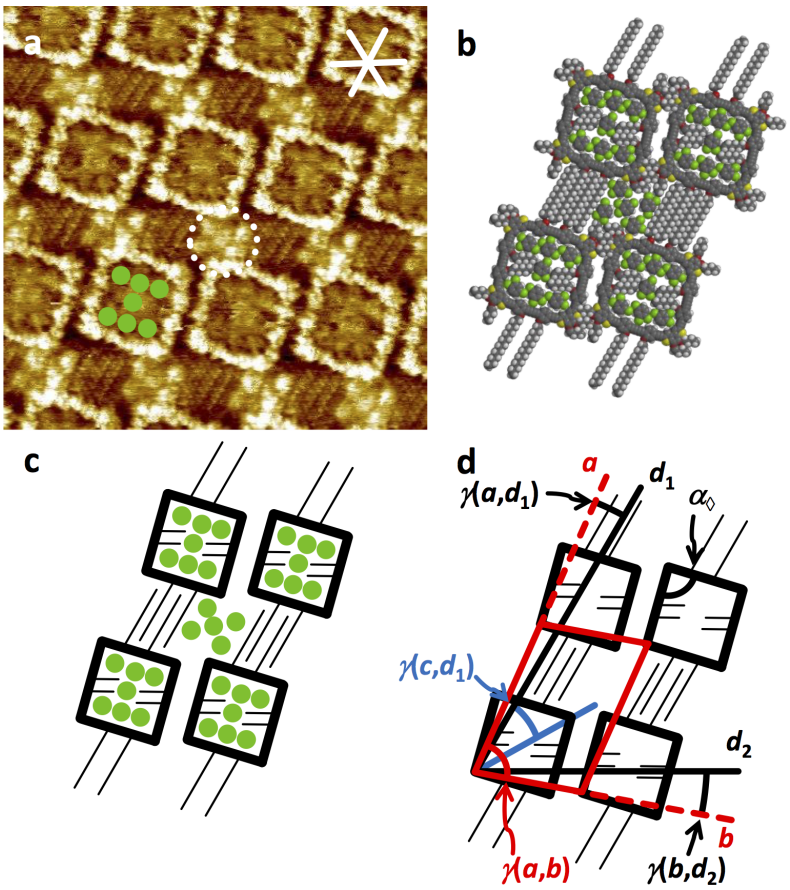


Abbildung 4.6: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell und (c)-(d) schematische Modelle der supramolekularen Packung von **1b** (Pol. B) an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1b** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}4$ V, $I_t = 26$ pA; $a = (5{,}6 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}0 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (74 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (5 \pm 1)°$, $\gamma(b,d_2) = (9 \pm 2)°$, $\gamma(c,d_1) = (31 \pm 4)°$, $\alpha_\diamond = (88 \pm 3)°$, Bildgröße 15,4 × 15,4 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (d) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien in (a) und (d) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1 und d_2. Dicke und dünne schwarze Linien in (c)-(d) beschreiben die Rückgrate der Moleküle und (adsorbierte) Alkoxyketten, blaue Linien zeigen die Orientierung der Rückgrate. Grüne Punkte in (c) zeigen die Positionen der interkalierten Lösungsmittelmoleküle (TCB) an.[79]

4.2 Adsorption von Circulen-Derivaten als Referenzsystem

Die in Kapitel 4.1 beschriebene Lösungsmittelinterkalation inspirierte nun die Untersuchung der Koadsorption (im Vergleich zu TCB) größerer Circulen-Derivate in intramolekulare Nanoporen molekularer Quadrate. Diese Untersuchung umfasst auch die Erarbeitung geeigneter Präparationsmethoden zur gezielten Koadsorption dieser Derivate. Das in Abb. 4.1 gezeigte [12]-Circulen-Derivat (Kekulen) **2** trägt sechs löslichkeitsfördernde Alkoxyketten in paarweiser Anordnung. Dadurch reduziert sich die Symmetrie des Kekulen-Derivats von D_{6h} auf D_{3h}. In einem Konzentrationsbereich von $c = 1 \times 10^{-3}$ - 10^{-6} M ist **2** auch ohne Sekundärtemplat in der Lage, selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **2** in

TCB auszubilden (Abb. 4.7a-c). Die Rückgrate der Kekulen-Derivate erscheinen hell im STM-Bild und sind von dunklen Oberflächenbereichen umgeben, die auf hohe Tunnelwiderstände der Alkoxykettenperipherie zurückzuführen sind. Der Monolage wird eine Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (2{,}1 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ zugeordnet. Die Vektoren a und b der Einheitszelle sind entlang der Hauptachsen d des unterliegenden Substrats orientiert. Die Alkoxyketten an den Rückgraten des Kekulen-Derivats bestimmen die intermolekularen Abstände und sind auf dem Substrat (entlang der Hauptachsen des HOPG) adsorbiert (Abb. 4.7d). Die genaue Orientierung der Kohlenstoffrückgrate des Kekulens relativ zum unterliegenden Substrat bleibt ungeklärt, was auf die limitierte Abbildbarkeit der Moleküle zurückzuführen ist. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die aromatischen Rückgrate von **2** am HOPG-Templat (vergleichbar mit dem Ausschnitt einer weiteren Graphenschicht auf dem HOPG) ausgerichtet sind.[221]

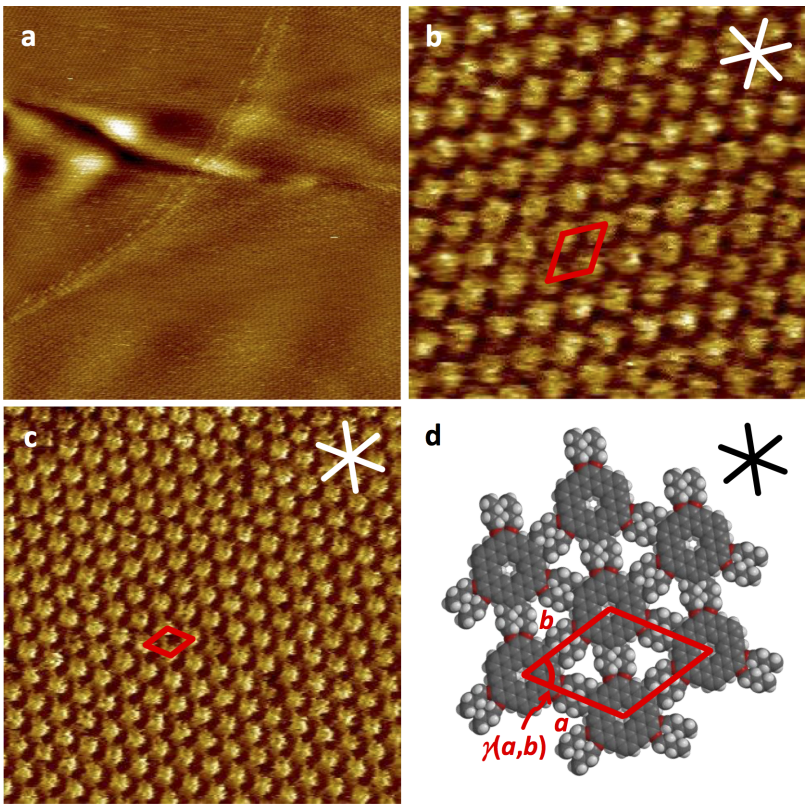


Abbildung 4.7: (a)-(c) STM-Bilder und (d) supramolekulares Modell der supramolekularen Packung von **2** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **2** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-3}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße 190×190 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c = 1 \times 10^{-3}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 15$ pA, $a = b = (2{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, Bildgröße 20×20 nm^2; (c) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -1{,}2$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße 30×30 nm^2. Rote Linien in (b)-(d) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (b)-(d) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.[79]

Auch das (nicht planare) Octulen-Derivat **3** bildet bei einer Konzentration von $c \geq 1 \times 10^{-2}$ M in der über der Oberfläche stehenden Lösung selbstassemblierte Mono-

lagen aus. Bei einer Konzentration von $c \leq 1 \times 10^{-3}$ M kann trotz guter Spitzenqualität (gezeigt durch hochaufgelöste Stufenkanten des Graphits im STM-Bild) keine Monolage (respektive Submonolage) beobachet werden (Abb. 4.8a und b). Abb. 4.8c zeigt typische STM-Aufnahmen nach Aufbringung eines Tropfens einer Lösung hoher Konzentration ($c = 1 \times 10^{-2}$ M) von **3** auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche. Der Packung kann die Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (2{,}0 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ zugeordnet werden. Die Octulen-Moleküle erscheinen in den STM-Bildern bei hoher Konzentration als helle Punkte mit Domänengrößen über $124 \times 124\,\text{nm}^2$. Aus den Gitterparametern, die trotz des vergrößerten Rückgrats von **3**, verglichen mit **2**, innerhalb des experimentellen Fehlers gleich sind, kann geschlossen werden, dass die Rückgrate von **3** dicht gepackt sind und die Alkoxyketten teilweise unter den gewölbten Rändern des Rückgrats adsorbiert sein müssen (Abb. 4.8d). Trotz der Qualität der rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen konnte keine dem zentralen Loch im Rückgrat zuzuordnende Kontrastvariation im Zentrum der Octulen-Rückgrate beobachtet werden.

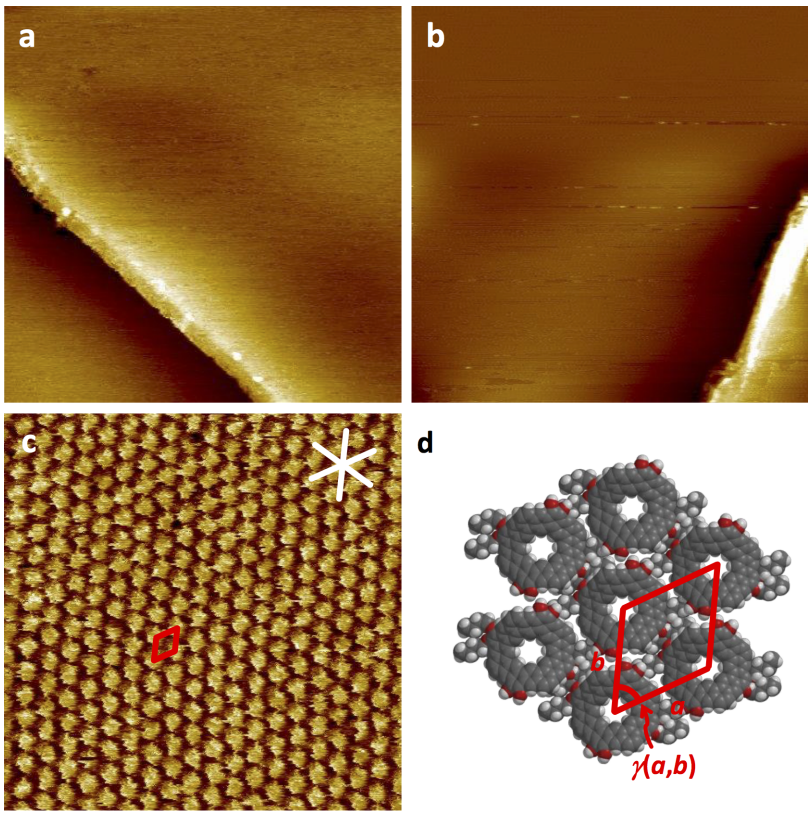


Abbildung 4.8: (a)-(c) STM-Bilder und (d) supramolekulares Modell der supramolekularen Packung von **3** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **3** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 34$ pA, Bildgröße $100 \times 100\,\text{nm}^2$ (interne Scannerkalibration); (b) $c = 1 \times 10^{-3}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 34$ pA, Bildgröße $124 \times 124\,\text{nm}^2$; (c) $c = 1 \times 10^{-2}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 52$ pA, $a = b = (2{,}0 \pm 0{,}1)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, Bildgröße $33{,}9 \times 33{,}9\,\text{nm}^2$. Rote Linien in (b)-(c) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße Linien in (c) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.[79]

4.3 Circulen-Derivate in intramolekularen Nanoporen

Zur Untersuchung der Koadsorption des molekularen Vierecks **1a** und des Circulen-Derivats **2** wurde ein Tropfen (1 μl) **1a** in TCB ($c = 5 \times 10^{-7}$ M) auf das HOPG-Templat bei erhöhter Temperatur (80 °C für 20 s) aufgebracht und als Sekundärtemplat vorbereitet. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wurde ein identisches Volumen einer Lösung von **2** in TCB ($c = 1 \times 10^{-6}$ M) auf dieselbe Oberfläche zugetropft. Rastertunnelmikroskopisch konnte nun eine Monolage von **1a** (Polymorph A) beobachtet werden. Im Gegensatz zur in Kapitel 4.1 gezeigten Monolage konnten auch einige Reihen dichter gepackter Moleküle (mit zwei Paaren der gegenüberliegenden Decyloxyketten zur intramolekularen Pore orientiert) vergleichbar mit dem für **1b** beschriebenen Polymorph B beobachtet werden (siehe Abb. 4.9a, Pfeil 1 und 2). Dies ist mit dem Raumbedarf der Kekulen-Derivate zu begründen, die selbst eine hohe Affinität zum Graphitsubstrat aufweisen. An der dynamischen Fest-Flüssig-Grenzfläche stehen beide Moleküle in Konkurrenz um die Adsorption, was sich in verschwommenen Regionen (Pfeil 3 in Abb. 4.9a) im STM-Bild äußert. Neun der intramolekularen Poren (15 %) in Abbildung 4.9 beinhalten ein interkaliertes Molekül **2**. Acht der neun interkalierten Kekulen-Derivate erscheinen als helle Bereiche mit einer dunkleren Region in der Molekülmitte (Abb. 4.9). Das verbleibende Molekül erscheint im Gegensatz etwas dunkler und weniger gut aufgelöst (markiert durch Pfeil 4 in Abb. 4.9a). Es liegt nahe, dass die Rotation der hell erscheinenden Moleküle durch koadsorbierte Lösungsmittelmoleküle zwischen **2** und dem Rand des Makrozyklus gehindert ist (Abb. 4.9d und e, TCB Moleküle aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Die vergrößerten Ausschnitte in Abb. 4.9b und c zeigen zwei Makrozyklen des Sekundärtemplats **1a** gleicher Orientierung, die jeweils mit einem Molekül **2** gefüllt sind. Diese interkalierten Kekulen-Derivate erscheinen jeweils als helle Sechsecke, jedoch mit unterschiedlicher Orientierung. Das in Abb. 4.9c gezeigte interkalierte Molekül **2** weist dieselbe Orientierung wie das unterliegende Graphittemplat auf. Diese Ausrichtung von **2** wurde bereits für die alleinige Monolage der Kekulen-Derivate vermutet (Abb. 4.7) und bereits für Nanostrukturen von Hexaperihexabenzocoronen auf Graphit beobachtet.[222] Weiterhin kann auch eine seltener beobachtete, für kleine Moleküle ungewöhnliche, um 30° relativ zur Ausrichtung des Graphits rotierte Orientierung von **2** in den intramolekularen Nanoporen von **1a** beobachtet werden. Fehlstellen und Fehlorientierungen, beobachtet in nicht-graphitischem Kohlenstoff (turbostratischem Graphit), sind häufig beobachtete Phänomene. Eine so kontrollierte Rotation von Nanographenen ist einerseits nur schwer zu erzielen, birgt andererseits aber möglicherweise unerwartete elektronische Eigenschaften.[223] Hinsichtlich des Einflusses der Symetrie der intramolekularen Nanoporen (D_{2h}) - in Bezug auf die Symmetrie des Kekulens (D_{3h}) - kann jedoch nur spekuliert werden.

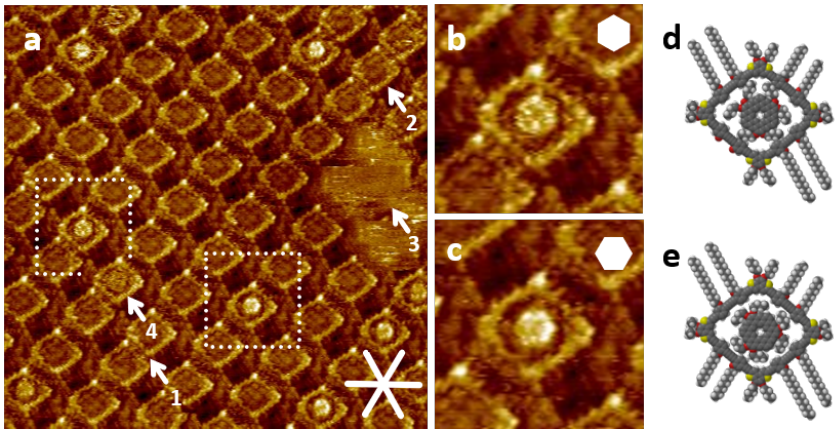


Abbildung 4.9: (a) Übersichtsbild einer Monolage von **1a** mit intermolekular interkaliertem **2** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1a** und **2** in TCB, (b)-(c) vergrößerte Ausschnitte der weiß gepunkteten Oberflächenregionen entnommen aus (a), (d) und (e) supramolekulare Modelle der in (b) und (c) beobachteten Strukturen. Bildparameter und Probenpräparation: (a) 1 μl $c_{1a} = 5 \times 10^{-7}$ M (für 20 s bei 80 °C getempert) und 1 μl $c_2 = 1 \times 10^{-6}$ M (zugegeben bei Raumtemperatur), $V_S = -0{,}7$ V, $I_t = 49$ pA, Bildgröße $39{,}5 \times 39{,}5$ nm^2, (b) und (c) Bildgröße $8{,}7 \times 8{,}7$ nm^2. Weiße Linien zeigen die Hauptachsen des HOPG.[79]

Die Einlagerung des Kekulen-Derivats (**2**) inspirierte die Untersuchung der Interkalation des größeren, nicht planaren Octulens (**3**) in intramolekulare Nanoporen von **1a**. Hierfür wurde in analoger Weise eine Monolage von **1a** als Sekundärtemplat vorbereitet und nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur ein identisches Volumen einer Octulenlösung ($c = 1 \times 10^{-4}$ M, mit TCB als Lösungsmittel) zugetropft. Die Übersichtsbilder (Abb. 4.10a und b) zeigen erneut beide Polymorphe (erneut zurückzuführen auf eine Konkurrenzsituation in der Adsorption der beiden Komponenten, Pfeile 1 und 2 in Abb. 4.10b) von **1a**, in dessen intramolekulare Nanoporen **3** interkaliert ist. Wie bereits bei der Interkalation von **2**, werden auch hier in den STM-Bildern interkalierte Octulene als helle Bildbereiche in den intramolekularen Nanoporen beobachtet (Abb. 4.10a-d), wodurch die Unterscheidbarkeit zu ausschließlich lösungsmittelgefüllten Nanoporen ermöglicht wird. Analog zur Interkalation von **2** werden in den intramolekularen Poren von **1a** erneut dunkle Stellen im Zentrum interkalierter Moleküle beobachtet (Abb. 4.10c), die auf die größere intramolekulare Kavität von **3** verglichen mit **2** zurückgeführt werden können. Aus den Übersichtbildern ist ersichtlich, dass ≈ 3 % der intramolekularen Nanoporen des porösen Polymorphs mit Octulen gefüllt sind. Polymorph A (Kapitel 4.1, Abb. 4.4) scheint für die Interkalation gegenüber dem dichteren Polymorph bevorzugt. Dies lässt sich durch die im intramolekularen Raum adsorbierten Alkoxyketten erklären, welche die Adsorption von Octulen sterisch erschweren. Trotz der höheren Affinität von **3** zu Polymorph A können auch in Polymorph B interkalierte Octulene beobachtet werden (Abb. 4.10). Hierfür müssen nun die in der intraannularen Pore adsorbierten Alkoxyketten in die über der Oberfläche stehenden Lösung zeigen, um die Adsorption der Octulen-Derivate zu ermöglichen.

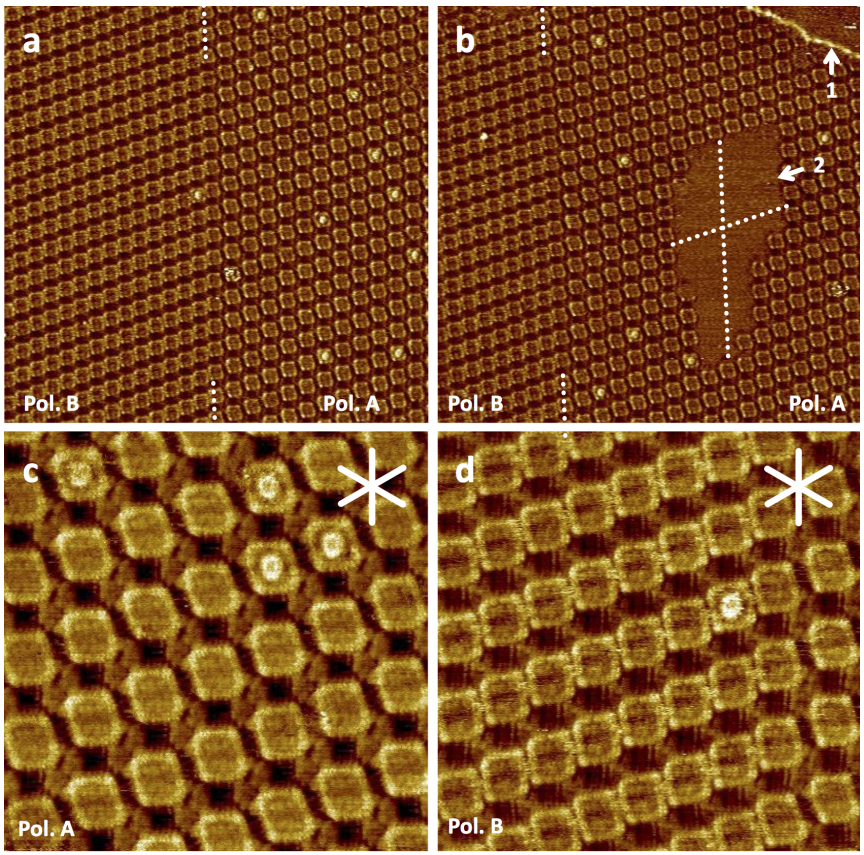


Abbildung 4.10: (a)-(d) STM-Bilder der supramolekularen Packung von **1a** auf HOPG mit interkaliertem **3**. Bildparameter und Probenpräparation: (a)-(d) 1 μl $c_{\mathbf{1a}} = 5 \times 10^{-7}$ M (für 20 s bei 80 °C getempert) und 1 μl $c_{\mathbf{3}} = 1 \times 10^{-4}$ M (zugegeben bei Raumtemperatur). (a) $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 34$ pA, Bildgröße 147×147 nm^2, (b) $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 34$ pA, Bildgröße 147×147 nm^2, (c) $V_S = -0{,}5$ V, $I_t = 24$ pA, Bildgröße $31{,}2 \times 31{,}2$ nm^2, (d) $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 34$ pA, Bildgröße $34{,}6 \times 34{,}6$ nm^2. Weiße Linien in (c)-(d) zeigen die Hauptachsen des HOPG.[79]

Die Anzahl interkalierter **3** in die intramolekularen Nanoporen des Sekundärtemplats (**1a**) kann durch Erhöhung der Konzentration erzielt werden. Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-3}$ M von **3** in der über der Oberfläche stehenden Lösung sind ≈ 32 % der intramolekularen Nanoporen von **1a** besetzt (Abb. 4.11a), was einem linearen Anstieg des Besetzungsgrades mit der Konzentration entspricht. Eine weitere Erhöhung der Konzentration von **3** auf $c = 1 \times 10^{-2}$ M führt zu 66 % gefüllten intramolekularen Poren (Abb. 4.11b).

Vergleicht man nun die Interkalation von **2** und **3** in die intramolekularen Poren des Sekundärtemplats (**1a**), zeigt sich, dass bei identischen Konzentrationen von **2** und **3** weniger Poren mit Octulen-Derivaten (verglichen mit interkalierten Kekulen-Derivaten) besetzt sind. Im Vergleich zu **2** eignet sich **3** jedoch eher zur Erhöhung der Konzentration ohne dabei das Sekundärtemplat zu stören.

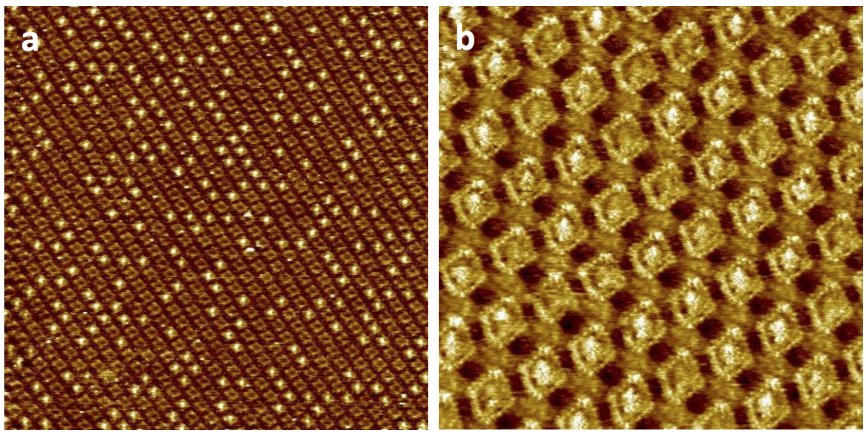


Abbildung 4.11: (a)-(b) Übersichtsbilder einer Monolage von **1a** mit intermolekular interkaliertem **3** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **1a** und **3** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) 1 μl $c_{\mathbf{1a}} = 5 \times 10^{-7}$ M (für 20 s bei 80 °C getempert) und 1 μl $c_{\mathbf{3}} = 1 \times 10^{-3}$ M (zugegeben bei Raumtemperatur), $V_S = -0{,}7$ V, $I_t = 44$ pA, Bildgröße 158×158 nm^2 und (b) 1 μl $c_{\mathbf{1a}} = 5 \times 10^{-7}$ M (für 20 s bei 80 °C getempert) und 1 μl $c_{\mathbf{3}} = 1 \times 10^{-2}$ M (zugegeben bei Raumtemperatur), $V_S = -0{,}4$ V, $I_t = 62$ pA, Bildgröße $37{,}6 \times 37{,}6$ nm^2. In (a) sind von 807 eindeutig identifizierbaren Molekülen 257 intramolekulare Poren besetzt (Gesamtbesetzung ≈ 32 %). Im Fall von (b) sind von 55 eindeutig identifizierbaren Molekülen 36 der intramolekularen Poren besetzt (Gesamtbesetzung ≈ 66 %).[79]

4.4 Fazit: Porengrößen bestimmen die Anzahl interkalierter Moleküle

Molekulare Quadrate mit reduzierter Symmetrie, aufgrund unterschiedlich langer Seitenketten, bilden selbstassemblierte Monolagen mit intra- und intermolekularen Nanoporen aus. Dabei wechselwirken ausschließlich Alkoxyketten gleicher Länge miteinander, was als narzisstisches Selbstsortieren bezeichnet wird. Bei steigender Konzentration bricht zuerst das Interdigitationsmotiv der kürzeren Seitenketten zusammen, während das Packungsmotiv der interdigitierenden langen Seiteketten robust ist. Die kürzeren Ketten sind in das intramolekulare Lumen orientiert. In den Nanoporen der Packung wird eine der Porengeometrie entsprechende diskrete Anzahl von Lösungsmittelmolekülen immobilisiert, wobei die exakte Porengeometrie von der Bindungssituation beeinflusst ist und wiederum die Anzahl der beobachteten Lösungsmittelmoleküle maßgeblich bestimmt. Darüber hinaus werden auch alkoxysubstituierte PAHs in den intramolekularen Nanoporen immobilisiert. Im Fall von Kekulen werden zwei verschiedene Orientierungen relativ zum unterliegenden Graphitsubstrat beobachtet. Auch das nicht-planare Octulen kann die intramolekularen Nanoporen füllen. Dies geht mit einer Erhöhung der lateralen Auflösung der Octulen-Moleküle einher.

5 Balance der Wechselwirkungen: Wasserstoffbrücken *vs.* van-der-Waals-Kräfte

5.1 Molekulare Speichenräder als riesige Homologe von Benzoltricarbonsäuren

Eine der wesentlichen Fragestellungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche ist diejenige nach den strukturbestimmenden Bausteinen. Hierfür haben sich Carbonsäuren unter Ausbildung von Dimeren bewährt und als verlässliches Strukturelement erwiesen.[177] Bisher wurde eine Vielzahl von Homologen und Strukturverwandten der Trimesinsäure (1,3,5-Benzoltricarbonsäure, TMA) sowohl an der Fest-Flüssig- als auch an der Fest-Vakuum-Grenzfläche untersucht.[177,224] Des Weiteren kann die robuste Packung von TMA auch als Sekundärtemplat zur Koadsorption von Makrozyklen aus der Lösung genutzt werden.[108] Die Interkalation in die intermolekularen Nanoporen von TMA und deren größeren Homologen wie 1,3,5-Tris-(4-carboxyphenyl)-benzol (BTB) an der Fest-Vakuum- und Fest-Flüssig-Grenzfläche wurde intensiv untersucht.[216,225–228] Ein prominentes Beispiel ist die Verwendung von BTB als Sekundärtemplat für die Koadsorption von PAHs in die intermolekularen Nanoporen.[226]

Für die Fest-Flüssig-Grenzfläche haben sich Ansätze der Kombination zweier strukturgebender Motive etabliert. So erlaubt die Kombination langkettiger Alkoxyketten nicht nur eine bessere Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, sondern bestimmt auch, gemeinsam mit den Carbonsäuren, die Interaktion der Moleküle sowie die übergeordnete Struktur der Monolage auf dem HOPG-Templat. Ein Beispiel hierfür ist die Kombination von Benzoldicarbonsäuren mit langen aliphatischen Ketten.[15,153] Zur Adsorption carbonsäuretragender Rückgrate haben sich durch unpublizierte Arbeiten der Arbeitsgruppen *Höger* und *Lützen* langkettige Dendronbausteine (Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteine) bewährt. Bisher beschränkte sich die Forschung größtenteils auf Moleküle, deren Symmetrie mit der des Substrats kommensurabel ist, da sich, wie bereits in der Einleitung beschrieben, nicht-kommensurable Symmetrien der Adsorbatmoleküle entweder in komplexen Überstrukturen,[25] oder in verzerrten Rückgraten äußern (siehe Abb. 4.3).

In diesem Teil der Arbeit werden molekulare Speichenräder (MSWs) mit dreizähliger (D_{3h}) und reduzierter (C_S)-Symmetrie untersucht. Ziel ist die Aufklärung der Balance der Wechselwirkungen der Carbonsäure- und Alkoxysubstituenten, auch im Hinblick auf die Erhöhung der Komplexität von Adsorbatmustern und die reduzierte Symmetrie. Die untersuchten Verbindungen wurden von *C. Sterzenbach* mittels Vollhard-Trimerisierung C_{2v}-symmetrischer, hantelförmiger Vorläufermoleküle und anschließender Ringschlussreaktion (Yamamoto-Kupplung) synthetisiert. Sie können als gigantische Homologe der Trimesinsäure und Trimellitsäure angesehen werden. Synthetisch werden Trihexadecyloxyben-

zyloxy-Gruppen analog zu den strukturverwandten Molekülen von *A. Idelson* verwendet.[173]

Die Inhalte des folgenden Kapitels wurden bereits in der Fachzeitschrift *Chemical Science* veröffentlicht.[229]

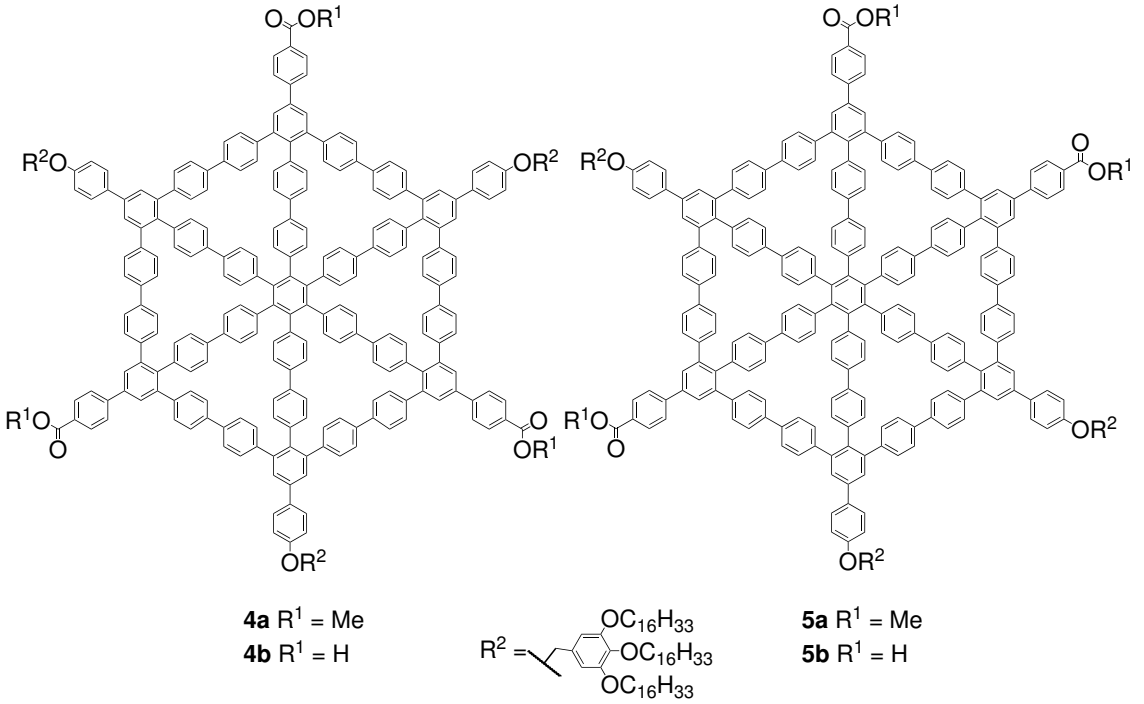


Abbildung 5.1: Strukturformeln der molekularen Speichenräder **4a**/**b** und **5a**/**b**.

5.2 Biporöse Muster D_{3h}-symmetrischer Tricarbonsäureester

Selbstassemblierte Monolagen von **4a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4a** in Octansäure (OA) werden mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. In ersten Experimenten wurde ein Tropfen einer Lösung mit $c = 1 \times 10^{-5}$ M auf HOPG aufgebracht und für 20 s bei 80 °C getempert. Im zugehörigen STM-Bild wird eine amorphe Region (gepunkteter Bildbereich und Pfeil 1 in Abb. 5.2a), in der einzelne Molekülstrukturen sichtbar sind, in räumlicher Nähe einer Stufenkante (Pfeil 2 in Abb. 5.2a) beobachtet. Diese Oberflächeregion ist auf eine Adsorption der Moleküle ohne anschließenden, ausreichenden Reifeprozess der Adsorbatstruktur zurückzuführen. Die hochaufgelöste Stufenkante bestätigt dabei die hohe Spitzenqualität. Die Moleküle in der amorphen Region heben sich als mittelhelle Bereiche vom HOPG-Templat ab.

Wird ein Tropfen einer $c = 1 \times 10^{-6}$ M Lösung von **4a** in Octansäure auf HOPG für 20 s bei 100 °C vor der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung getempert, werden 2D kristalline Domänen von über 100^2 nm^2 beobachtet (siehe Abb. 5.2b). Die erhöhte Temperatur,

verglichen mit dem zuvor beschriebenen Experiment, ist hier notwendig, um die Neuordnung der Moleküle auf der Oberfläche zu unterstützen und somit 2D kristalline Domänen zu erhalten. Die Moleküle erscheinen als helle, geordnete, diffuse Punkte im STM-Bild und heben sich deutlich vom HOPG-Substrat ab. Die weiß gepunktete Linie (Pfeil 3, Abb. 5.2b) zeigt eine Domänengrenze der Moleküle zu einem dynamisch lösungsmittelgefüllten Oberflächenbereich.

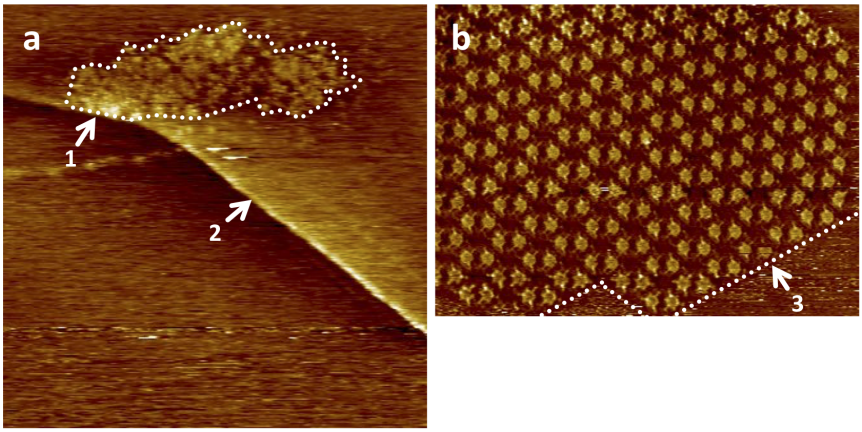


Abbildung 5.2: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **4a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4a** in OA. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}9$ V, $I_t = 19$ pA, Bildgröße 163×163 nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C; (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}6$ V, $I_t = 9$ pA, Bildgröße 97×118 nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 100 °C. Pfeil 1 in (a) markiert eine durch amorph adsorbierte Moleküle bedeckte Oberflächenregion. Pfeil 2 in (a) kennzeichnet eine Stufenkante des Graphit. Domänengrenzen in (a) und (b) werden durch weiß gepunktete Linien hervorgehoben sowie Pfeil 3 in (b) markiert.[229]

Hochaufgelöste STM-Bilder einer Monolage von **4a** ($c = 1 \times 10^{-6}$ M, 20 s bei 100 °C getempert) liefern einen tieferen Einblick in die ausgebildete Nanostruktur. Die grün gestrichelten Linien in Abb. 5.3a teilen das Bild in drei Regionen A, B und C. Die Regionen A und C zeigen eine multiporöse, chirale Bienenwabenstruktur (bestehend aus zwei dreieckigen Sub-Gittern), deren Domänengrößen bereits in Abb. 5.2b diskutiert wurden. Dieser Nanostruktur kann eine Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (8{,}2 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)$ °, bestehend aus zwei Molekülen, zugeordnet werden. Die Moleküle weisen unterschiedliche relative Orientierungen zueinander (c_A und c_B, $\gamma(c_A,c_B) = 180$ °) auf, die im supramolekularen Modell und in der Schemazeichnung durch helles und dunkles Blau gekennzeichnet wurden. Die aromatischen Einheiten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen erscheinen als helle Punkte (gekennzeichnet durch weiße Kreise in Abb. 5.3a) im STM-Bild und bestätigen die dreizählige Symmetrie des MSW-Rückgrats. Die -$OC_{16}H_{33}$-Ketten eines solchen Bausteins sind entlang zwei der drei (*zigzag*)-Hauptachsen des HOPG ausgerichtet (Abb. 5.3d) und interdigitieren intermolekular mit Seitenketten zweier benachbarter Speichenräder.

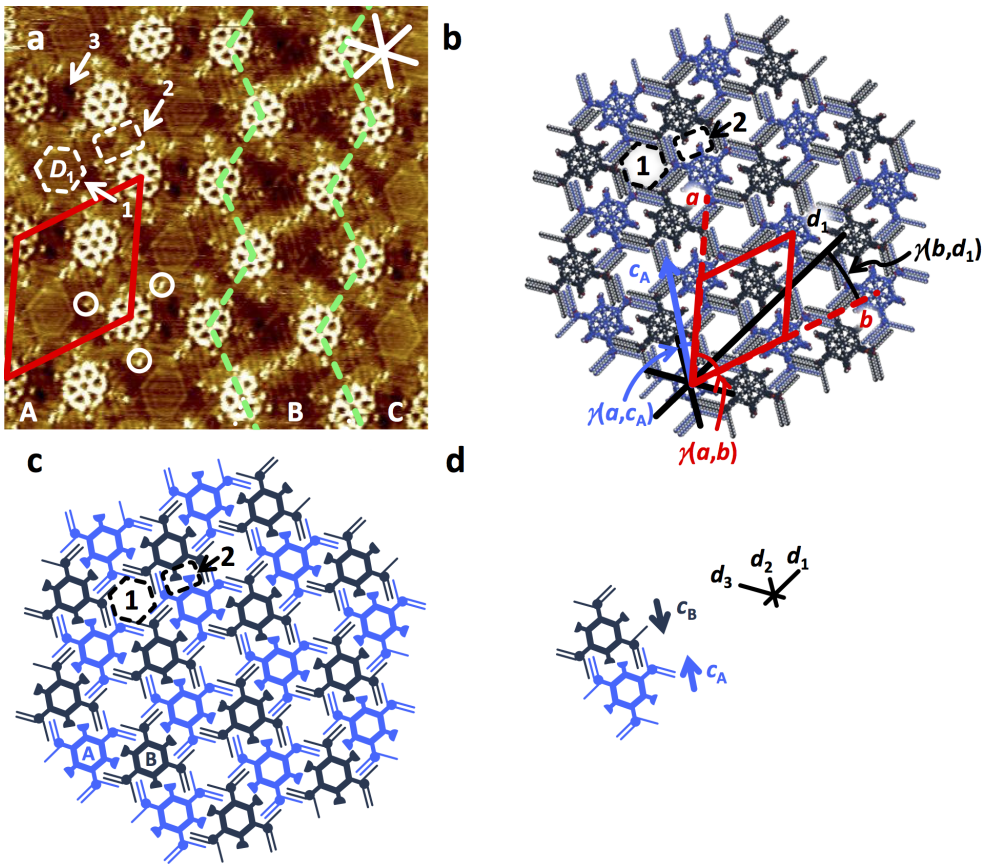


Abbildung 5.3: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c)-(d) schematische Modelle der Nanostrukturen von **4a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4a** in OA. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 10$ pA; $a = b = (8{,}2 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,c_A) = (16 \pm 2)°$, $\gamma(b,d_1) = (18 \pm 2)°$, Bildgröße $25{,}2 \times 25{,}2\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 100 °C. Rote Linien beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1-d_3, Pfeile 1 und 2 in (a)-(c) beschreiben die beiden intermolekularen Nanoporen. Pfeil 3 zeigt eine Methylester-Einheit. Hell- und dunkelblaue Farben in supramolekularen und schematischen Modellen repräsentieren unterschiedliche Rückgratausrichtungen c_A und c_B. Die Oberflächenregionen A und C markieren eine chirale Bienenwabenstruktur, während Region B eine Reihe zweier dicht gepackter Moleküle kennzeichnet, die eine Domänengrenze bilden.[229]

Innerhalb dieser Nanostruktur lassen sich zwei unterschiedlich große intermolekulare Poren (Pfeile 1 und 2 in Abb. 5.3a-c) und sechs kleine intramolekulare Poren (innerhalb der Rückgrate der MSWs) unterscheiden. Die große hexagonale Nanopore (Typ 1-Nanopore) ist durch sechs Dreiergruppen interdigitierender Alkoxyketten begrenzt und weist einen Durchmesser von $D_1 = 2{,}8$ nm auf. Diese Dreierverbünde von Alkoxyketten bilden ein ABB-Interdigitationsmuster aus, bei dem die innersten Alkoxyketten relativ zur hexagonalen Nanopore im Uhrzeigersinn (−, siehe Kapitel 2.5.2) ausgerichtet sind.[169] Die im Vergleich kleinere intermolekulare Nanopore (Typ 2-Nanopore) ist an ihren jeweils gegenüberliegenden Kanten von den Rückgraten der MSWs und interdigitierenden Seitenketten abgeschlossen. Die Methylester-Einheiten von **4a** zeigen in dieser Pore aneinander

vorbei und sind mit $D_2 = 1{,}5\,\text{nm}$ (Abstand der Kohlenstoffatome der Carboxylgruppe, entnommen aus dem supramolekularen Modell) voneinander entfernt. Diese Einheiten sind als dunkle Bereiche (Pfeil 3 in Abb. 5.3a) aufgrund des erhöhten Tunnelwiderstands aliphatischer Systeme gut von angrenzenden Phenyleneinheiten, die als helle Punkte im STM-Bild erscheinen, zu unterscheiden.

Region B in Abb. 5.3a zeigt zwei *zigzag*-förmige Reihen dicht gepackter Moleküle von **4a**, die eine Domänengrenze zwischen zwei zueinander verschobenen Domänen darstellen. Neben der Bienenwabenstruktur können keine weiteren Polymorphe beobachtet werden.

Das hochaufgelöste STM-Bild eines einzelnen Moleküls **4a** bestätigt die aus der Synthese vermutete dreizählige Symmetrie des MSW-Rückgrats. Die Zuordnung der Symmetrie des Moleküls beruhte bisher allein auf der Polarität (verglichen mit dem in der Reaktion ebenfalls gebildeten C_S-symmetrischen Analogon), da eine Unterscheidung mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (MS) nicht möglich war. Die aromatischen Einheiten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen (weiße Kreise in Abb. 5.4a) unterscheiden sich deutlich von den Benzoesäuremethylestergruppen (gestrichelte weiße Kreise in Abb. 5.4a) und ermöglichen somit auch die Unterscheidung vom C_S-symmetrischen Isomer, das in Kapitel 5.4 behandelt wird. Des Weiteren wird die intermolekulare Distanz der beiden Ester-Gruppen (weißer Doppelpfeil D_2 in Abb. 5.4a) verdeutlicht. Das Interdigitationsschema der Alkoxyketten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteine wird in Abb. 5.4b angegeben. Gezeigt ist ein Ausschnitt der kleineren Typ 2-Nanopore und von Teilen der Typ 1-Nanopore (transparente weiße Linien mit $(-)$-Zeichen in der Mitte), die durch interdigitierende Seitenketten an zwei gegenüberliegenden Seiten begrenzt ist. Diese Seitenketten (Pfeile 1-6 in Abb. 5.4b) sind entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert, lassen sich einzelnen Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteinen zuordnen und bestätigen erneut die bereits beschriebene Packung. Weiterhin geben die in Abb. 5.4b gezeigten Pfeile 1-6 auch die Orientierung der Seitenketten ausgehend von der Ether-Einheit hin zur endständigen Methylgruppe wieder.

Ein weiteres hochaufgelöstes Detailbild einer Typ-2 Nanopore zeigt, dass diese vollständig von acht interkalierenden Lösungsmittelmolekülen (OA) gefüllt ist. Diese sind durch die Pfeile 7 bis 10 in Abb. 5.4c markiert und im supramolekularen Modell, gezeigt in Abb. 5.4d, in grüner und blassvioletter Farbe dargestellt. Die Lösungsmittelmoleküle bilden aufgrund von Wasserstoffbrücken Dimere aus. Zwei dieser Dimere (Pfeile 7 und 10 in Abb. 5.4c) sind parallel zu den angrenzenden Hexadecyloxyketten der Speichenräder orientiert und somit ebenfalls entlang einer der *zigzag*-Hauptachsen (hier d_2) des HOPG orientiert (grün im supramolekularen Modell in Abb. 5.4d markiert). Die restlichen interkalierten Lösungsmitteldimere (Pfeil 8 und 9, blassviolett im supramolekularen Modell in Abb. 5.4d markiert) füllen den verbleibenden intermolekularen Raum vollständig aus und sind deshalb nicht entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert. Diese sind

mit $\gamma(d_2,d_4) = (30 \pm 2)°$ relativ zu den *zigzag*-Hauptachsen, also entlang der *armchair*-Richtung (d_4, gestrichelte weiße Linie in Abb. 5.4c), des unterliegenden Templats orientiert. Aufgrund der raumfüllenden Interkalation der Lösungsmittelmoleküle sind deren Freiheitsgrade der Translation in Typ-2 Nanoporen hochgradig eingeschränkt und diese daher im STM-Bild sichtbar. Weiterhin müssen an dieser Stelle aber auch die attraktiven Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle mit dem Substrat und den Porenwänden *via* van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie schwache (sekundäre) Wasserstoffbrücken der Benzoesäuremethylester-Einheiten mit den Carboxylgruppen der interkalierten Lösungsmittelmoleküle bedacht werden, welche die Immobilisierung der interkalierten OA-Dimere begünstigen.

Abhängig von den gewählten Abbildungsbedingungen (V_S und I_t) sind unterschiedliche Teile der Moleküle im STM-Bild sichtbar (siehe Abb. 5.4b und c), und einzelne Teile des molekularen Rückgrats unterscheiden sich im Bildkontrast. In Abb. 5.4d erscheinen einige Phenylengruppen dunkler (z. B. rote Pfeile 11, 12, 14 und 15 in Abb. 5.4c und d) oder heller (z. B grüne Pfeile 13 und 16 in Abb. 5.4c und d), verglichen mit Phenylengruppen in direkter Umgebung. Eine mögliche Erklärung des beobachteten Bildkontrasts ist die Orientierung der einzelnen Phenylengruppen relativ zum Substrat. Generell können zwei Ausrichtungen unterschieden werden: Phenyleneinheiten, die parallel zum unterliegenden Substrat orientiert sind (Abb. 5.4e und f, rot) und Phenyleneinheiten, die relativ zur Oberfläche verkippt sind (Abb. 5.4e und f, grün). Im Fall der verkippten Phenylengruppen sind die Abstände zur Oberfläche sowie zur Spitze, verglichen mit parallel orientierten Phenylenbausteinen, vermindert. Diese Änderung in der Topographie der Phenyleneinheiten geht ebenfalls mit einer besseren elektronischen Ankopplung der, relativ zur Oberfläche verkippten, Phenyleneinheiten einher, die sich in helleren Bildkontrasten im STM-Bild und niedrigeren Tunnelwiderständen äußert. Weiterhin weisen Phenylenbausteine, die parallel zur Substratoberfläche orientiert sind (rot in Abb. 5.4e und f), eine größere Distanz zum Templat auf, als verkippte Phenyleneinheiten (grün in Abb. 5.4e und f) in der näheren Umgebung. Infolgedessen könnten diese parallel orientierten Phenylenringe auch elektronisch von der leitfähigen Oberfläche entkoppelt sein, was sich (zusammen mit den topographischen Unterschieden) in dunkleren Bildkontrasten äußert. Ähnliche Kontrastmechanismen werden für die tetraaryl-substituierten Phenylringe, die sich an den Ecken des Speichenrads befinden, beobachtet, welche ebenfalls parallel zur Substratoberfläche orientiert sind (rote Pfeile 11 und 14 in Abb. 5.4).

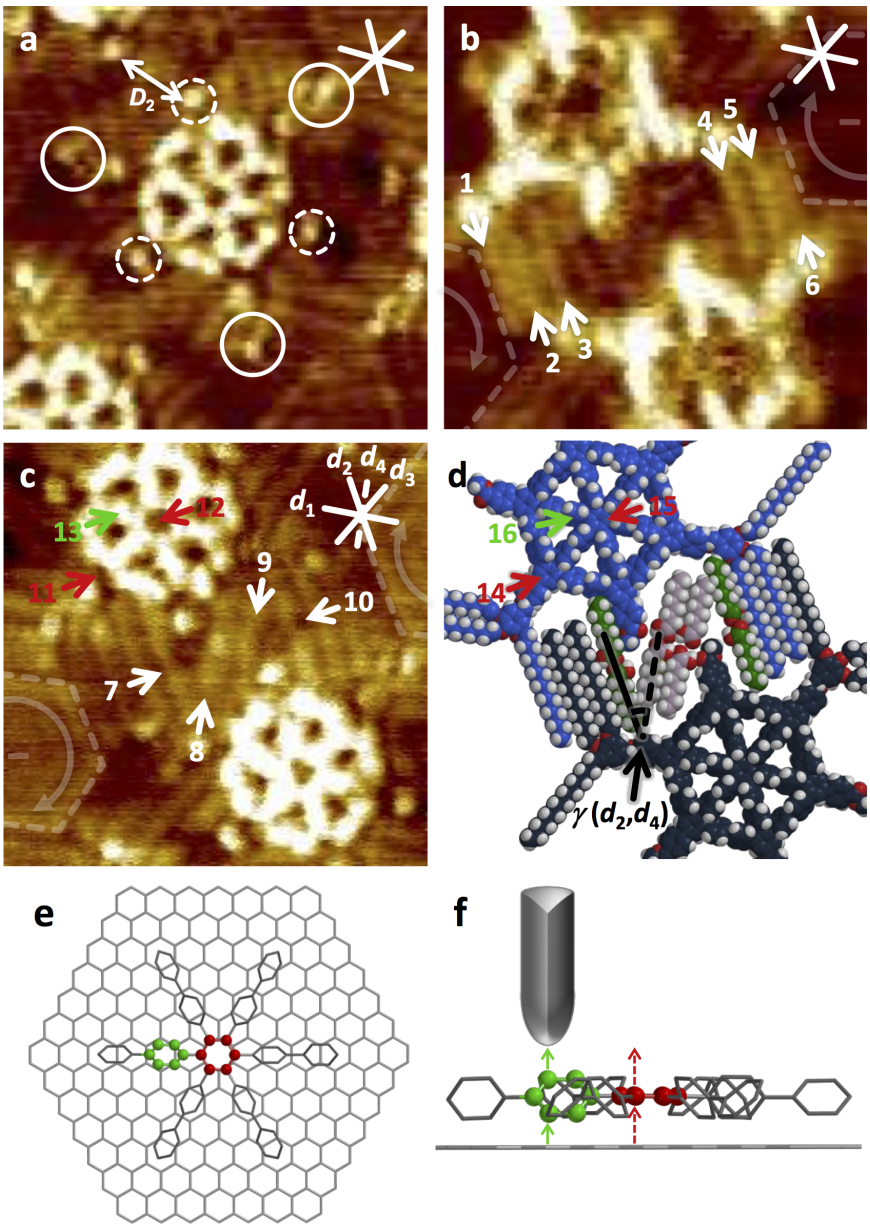


Abbildung 5.4: (a)-(c) STM-Bilder und (d) supramolekulares Modell von **4a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4a** in OA und (e)-(f) schematische Modelle zur Erklärung des beobachteten Kontrastmechanismus. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße $7{,}3 \times 7{,}3$ nm^2; (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}6$ V, $I_t = 29$ pA, Bildgröße $7{,}0 \times 7{,}0$ nm^2; (c) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}7$ V, $I_t = 12$ pA, Bildgröße $7{,}0 \times 7{,}0$ nm^2; gestrichelte und durchgezogene weiße Linien in (a) zeigen die aromatischen Einheiten der Benzoesäuremethylester-Gruppen und Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen. Pfeile 1 bis 6 in (b) markieren Alkoxyketten, die entlang der Hauptachsen des HOPG d_1-d_3 (weißer Stern) orientiert sind, sowie deren Ausrichtung. Pfeile 7 bis 10 zeigen interkalierte Octansäuredimere, die entlang der Hauptachsen (7/10) und entlang der *armchair*-Richtung d_4 (8/9) des Graphits orientiert sind. Diese Dimere sind im supramolekularen Modell (d) in grün und blassviolett hervorgehoben. (e) Draufsicht und (f) Seitenansicht eines Zentralfragments eines Speichenrads auf Graphen als Modellsystem des Kontrastmechanismus. Grüne und rote Pfeile in (f) repräsentieren jeweils kleine und große Tunnelwiderstände, die hellen und dunklen Regionen im STM-Bild entsprechen. Rote Pfeile (Pfeile 11, 12, 14 und 15) in (c) und (d) markieren dabei parallel zur Oberfläche, grüne Pfeile (Pfeile 13 und 16) in (c) und (d) relativ zur Oberfläche verkippte Phenyleneinheiten. Die in (a)-(c) gezeigten Proben wurden für 20 s bei 100 °C getempert.[229]

Auch in der intermolekularen hexagonalen Pore kann eine Variation des Bildkontrasts beobachtet werden (Abb. 5.3a und Abb. 5.4c). Diese lässt sich ebenfalls auf adsorbierte Lösungsmittelmoleküle zurückführen, obwohl hier keine definierte Orientierung der Moleküle beobachtet werden kann. Diese Beobachtung kann einerseits auf dynamische Desorption und Readsorption der Lösungsmittelmoleküle oder andererseits auf eine fehlende räumliche Übereinstimmung des Lösungsmittelclusters mit der durch interdigitierende Alkoxyketten begrenzten Nanopore zurückgeführt werden. Ein hypothetisches Modell zeigt sechs interkalierte Lösungsmitteldimere in der hexagonalen Nanopore (Abb. 5.5a, grün) des Typs 1 von **4a**. Die Interkalation der sechs Octansäuredimere in einer hexagonalen Anordnung ist möglich, da jede zweite C_1-C_2-Bindung der Lösungsmittelmoleküle um 180° rotiert ist (Abb. 5.5a).

Im Folgenden soll erneut der Aspekt der Chiralität der Packung diskutiert werden. Abb. 5.5b zeigt ein hochaufgelöstes STM-Bild des Enantiomers der bereits beschriebenen Packung. In diesem Fall ist die innerste Alkoxykette relativ zur hexagonalen Nanopore gegen den Uhrzeigersinn orientiert. Für D_{3h}-symmetrische Moleküle zu welcher Gruppe auch **4a** gehört wurden hypothetisch auch achirale Packungen diskutiert.[169] Im vorliegenden Fall werden nur chirale periodische Packungen beobachtet. Ein Vergleich der Abbildungen 5.3a und 5.5b zeigt, dass homochirale Domänen beider Enantiomere auf derselben Oberfläche gebildet werden und keine energetische Präferenz zur Ausbildung eines Enantiomers vorliegt. Aufgrund der Abwesenheit chiralitätsinduzierender Gruppen (wie beispielsweise (S)- und (R)-2-Methylalkoxysubstituenten) wird eine gleichmäßige Verteilung beider Enantiomere vermutet.[169]

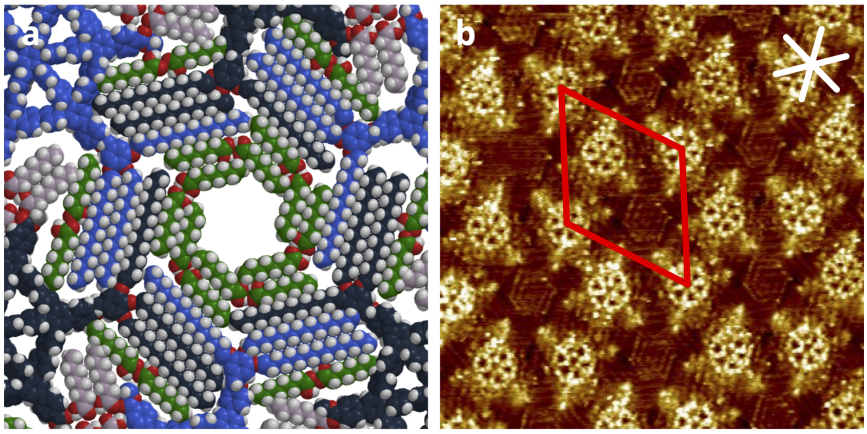


Abbildung 5.5: (a) Hypothetische supramolekulare Packung von **4a** mit zusätzlichen interkalierten OA-Molekülen in der hexagonalen Nanopore. Die interkalierten Lösungsmittelmoleküle sind entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert und bilden untereinander Lösungsmitteldimere aus. (b) STM-Bild von **4a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4a** in OA. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $c = 3 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}6$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße $25{,}5 \times 25{,}5$ nm^2, getempert für 20 s bei 100 °C. Rote Linien in (b) beschreiben die Einheitszelle. Weiße Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1-d_3.[229]

5.3 Ungepaarte Carbonsäuren bei D_{3h}-symmetrischen Tricarbonsäuren

Diese Ergebnisse führten nun zur Untersuchung selbsassemblierter Monolagen von **4b**, das ein größeres Homolog der Trimesinsäure darstellt. Diese Monolagen werden ebenfalls an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4b** ($c = 1 \times 10^{-6}$ M) in OA untersucht. Für **4b** werden die gleiche Packung sowie dieselben Kontrastphänomene wie für **4a** beobachtet (siehe Abb. 5.6a). Auch dieser Packung wird die bereits beschriebene Einheitszelle mit $a = b = (8{,}2 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen, zugeordnet. Form und Größe der inter- und intramolekularen Nanoporen (siehe Abb. 5.6) sind zudem für **4a** und **4b** identisch.

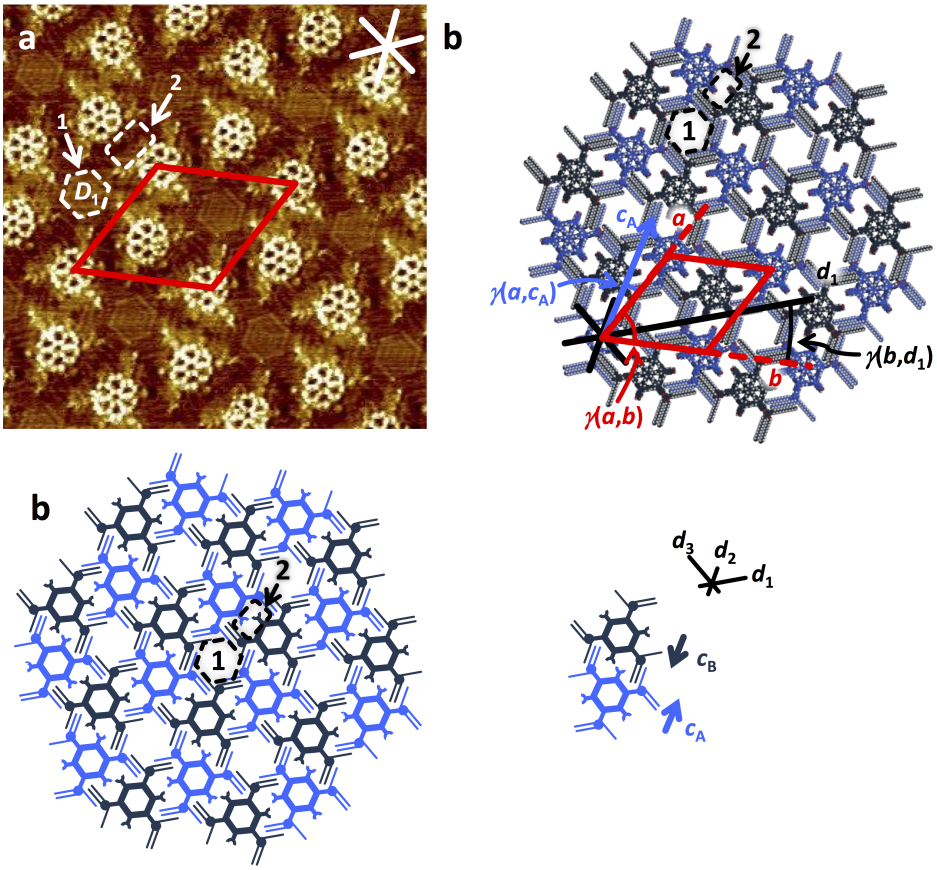


Abbildung 5.6: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c)-(d) schematische Modelle der Nanostrukturen von **4b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4b** in OA. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}6$ V, $I_t = 30$ pA; $a = b = (8{,}2 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,c_A) = (16 \pm 3)°$, $\gamma(b,d_1) = (18 \pm 2)°$, Bildgröße $25{,}2 \times 25{,}2\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 100 °C. Rote Linien beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1-d_3. Die Pfeile 1 und 2 in (a)-(c) beschreiben die beiden intermolekularen Nanoporen. Hell- und dunkelblaue Farben in supramolekularen und schematischen Modellen repräsentieren unterschiedliche Rückgratausrichtungen c_A und c_B.[229]

Aus dem in Abb. 5.7 gezeigten hochaufgelösten STM-Bild wird deutlich, dass auch die Carbonsäuregruppen zweier benachbarter Speichenräder aneinander vorbei zeigen und somit nicht über Wasserstoffbrücken verbunden sind. Die funktionellen Gruppen zweier

MSWs weisen zueinander denselben Abstand von $D_3 = 1{,}5\,\text{nm}$ (gemessen von C-Atom zu C-Atom der Carboxylgruppen, entnommen aus dem supramolekularen Modell) wie die Methylestergruppen von **4a** auf. Dies zeigt, dass das Interdigitationsmuster der Alkoxyketten ausreichend robust ist, um die Ausbildung von MSW-Dimeren zu verhindern. Dennoch ist zu vermuten, dass die Säuregruppen des Speichenrads nicht gänzlich ungebunden sind. Mit großer Wahrscheinlichkeit bilden diese mit den Carboxylgruppen des Lösungsmittels Säuredimere aus. Ein Indiz hierfür ist, dass keine interkalierten Lösungsmittel in der kleineren Typ 2-Nanopore beobachtet werden. Dies kann auf den sterischen Anspruch jener Octansäuremoleküle, die eine Wechselwirkung mit den ansonsten ungepaarten Carbonsäuregruppen der Speichenräder eingehen, zurückgeführt werden, wodurch die Interkalation stabiler Octansäurecluster in dieser Nanopore verhindert wird. Weiterhin können sich die mit den Rückgraten der MSWs verbundenen Octansäuremoleküle in einem gewissen Raum bewegen, sodass sie nicht mittels Rastertunnelmikroskopie abgebildet werden können.

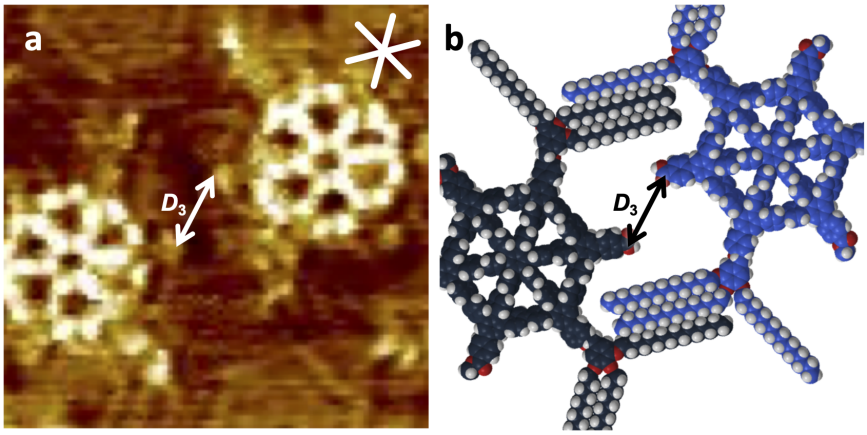


Abbildung 5.7: (a) STM-Bild und (b) supramolekulares Modell des Ausschnitts von **4b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **4b** in OA. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $c = 1 \times 10^{-6}\,\text{M}$, $V_S = -1{,}6\,\text{V}$, $I_t = 30\,\text{pA}$, Bildgröße $7{,}3 \times 7{,}3\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 100 °C. Weiße Linien in (a) beschreiben die Hauptachsen des HOPG. Die Rückgratausrichtungen der Moleküle sind in Hell- und Dunkelblau in (b) markiert. Der Abstand der beiden Carboxylgruppen der MSWs ist $D_3 = 1{,}5\,\text{nm}$ (gemessen von C-Atom zu C-Atom der Carboxylgruppen).[229]

5.4 Ungewöhnlich orientierte Alkoxyketten C_S-symmetrischer Tricarbonsäureester

Die rastertunnelmikroskopische Untersuchung selbstassemblierter Monolagen von **5a** ($c = 1 \times 10^{-6}\,\text{M}$) liefert kleine 2D-kristalline Domänen von über $40 \times 40\,\text{nm}^2$. Das in Abb. 5.8a gezeigte Übersichtbild zeigt verschiedene Oberflächenregionen (A-F), die durch weiß gepunktete Linien markiert sind. Die Bereiche A-D zeigen 2D-kristalline Domänen von **5a** und vorgeschlagene Einheitszellen in B und C. Die Domänen von A und B zeigen dieselbe Orientierung der Packung, weisen aber einen Liniendefekt entlang der weiß ge-

punkteten Linie zwischen Region A und B auf. Die Oberflächenregionen C und D zeigen eine gespiegelte (enantiomere) Packung der Moleküle in Bezug auf die Oberflächenbereiche A und B. Die enantiomeren Packungen lassen sich durch eine Drehspiegelung $\gamma(c,c') = (94 \pm 2)°$ einzelner Moleküle wie in Abb. 5.8b erklären. Zwischen den gespiegelten Domänen A und B sowie C und D existieren keine gemeinsamen Domänengrenzen, sondern sie sind durch die amorphen Oberflächenbereiche E und F voneinander separiert. Diese Bereiche reduzierter Ordnung (E und F) können als energetischer Kompromiss zwischen den Domänen unterschiedlicher Anordnung betrachtet werden. Auch die schlechtere Auflösung einzelner Moleküle in E und F spricht für eine weniger geordnete Packung und erhöhte Mobilität einzelner Moleküle auf der Oberfläche. Darüber hinaus wird im Zentrum des Übersichtsbilds eine dynamisch lösungsmittelgefüllte Oberflächenregion beobachtet.

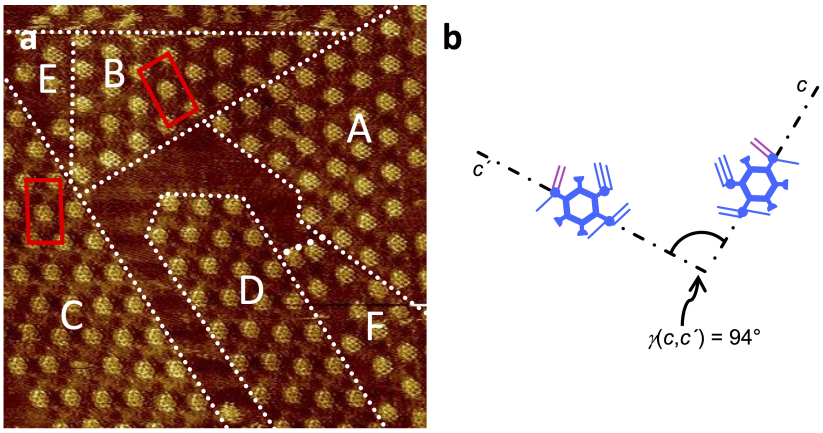


Abbildung 5.8: (a) STM-Bild der selbstassemblierten Monolage[229] und (b) schematisches Modell der Ausrichtung einzelner Moleküle der Packung von **5a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5a** in OA. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 18$ pA, Bildgröße $85{,}5 \times 85{,}5$ nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 100 °C. Weiß gepunktete Linien in (a) markieren die Domänengrenzen zwischen den einzelnen Oberflächenregionen A-F. Einheitszellen enantiomerer Packungen in den Oberflächenregionen B und C sind durch rote Linien markiert. Die Rückgratausrichtungen c und c' und $\gamma(c,c') = (94 \pm 2)°$ einzelner Moleküle in enantiomeren Packungen in B und C sind in (b) in blauer Farbe dargestellt.[229]

Hochaufgelöste Detailbilder der supramolekularen Packung von **5a** an der Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5a** in OA erlauben die Aufklärung der in Abb. 5.9a gezeigten Nanostruktur. Die Nanostruktur der Moleküle auf der Oberfläche erscheint auf den ersten Blick hexagonal, jedoch müssen auch die Symmetrie der Moleküle (C_S) und die Alkoxykettenperipherie berücksichtigt werden. Nach genauerer Betrachtung kann der Packung eine schiefwinklige, fast rechtwinklige Einheitszelle mit den Parametern $a = (9{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (5{,}7 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$ zugeordnet werden. Die Einheitszelle umfasst zwei Moleküle, deren Rückgrate jeweils 180° relativ zueinander verdreht sind (hell- und dunkelblau in Abb. 5.9b und c dargestellt). Trotz der vergleichsweise dunkel erscheinenden Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen im STM-Bild von **5a** können ihre Positionen (und die ihrer aromatischen Reste, weiße Kreise in Abb. 5.9a) klar von

den Benzoesäuremethylestergruppen von **5a** unterschieden werden. Dadurch kann die C_S-Symmetrie der Rückgrate von **5a** bestätigt werden (diese Symmetrie lässt sich bei Betrachtung von Abb. 5.10a noch genauer erkennen). Weiterhin soll auch die genaue Packung der Alkoxyketten untersucht werden. Die Richtungen der *zigzag*-Hauptachsen des Graphits sind im STM-Bild (Abb. 5.9a) als weiße Linien dargestellt. 14 der 18 Hexadecyloxy-Seitenketten zweier Moleküle unterschiedlicher Rückgratausrichtungen c_A und c_B sind entlang der Hauptachsen des HOPG adsorbiert und interdigitieren intermolekular. Diese Ketten sind im supramolekularen Modell (und im Packungsschema) ebenfalls in Hell- und Dunkelblau – abhängig von der Rückgratorientierung – dargestellt, um das Packungsschema zu vereinfachen.

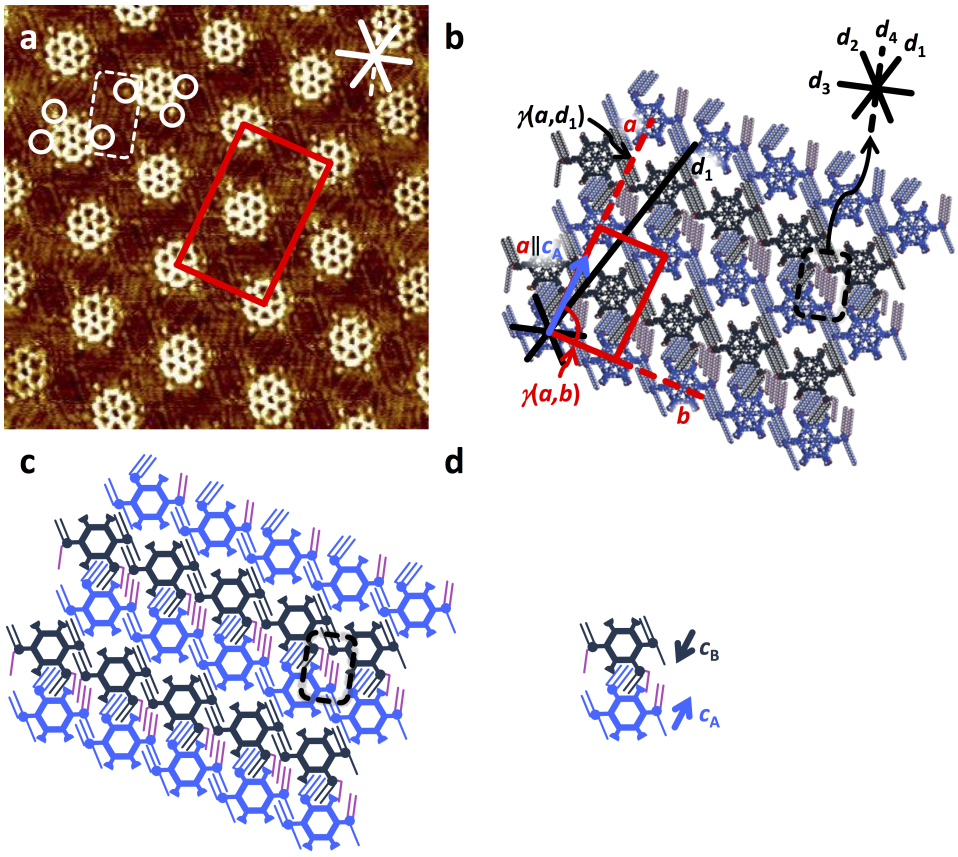


Abbildung 5.9: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c)-(d) schematische Modelle der Nanostrukturen von **5a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5a** in OA. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}1$ V, $I_t = 11$ pA; $a = (9{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (5{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$, $c_A \parallel a$, $\gamma(a,d_1) = (12 \pm 2)°$, Bildgröße $25{,}2 \times 25{,}2\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 100 °C. Rote Linien beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$, weiße und schwarze Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1-d_3, gestrichelte weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die *armchair*-Richtung d_4 des HOPG-Templats. Weiße Kreise in (a) markieren Trihexadecyloxybenzyloxy-Einheiten zweier Moleküle unterschiedlicher Rückgratausrichtung. Hell- und dunkelblaue Farben in supramolekularen und schematischen Modellen repräsentieren unterschiedliche Rückgratausrichtungen c_A und c_B mit $\gamma(c_A,c_B) = (180 \pm 2)°$. Violette Seitenketten in (b)-(d) beschreiben die entlang der *armchair*-Richtung des Graphits adsorbierten Ketten.[229]

Hier ist zu vermuten, dass diese Ketten und ihr energetischer Gesamtbeitrag strukturentscheidend für die gesamte ausgebildete Nanostruktur ist. Die verbleibenden Ketten der Moleküle (markiert durch das weiß, gestrichelte Rechteck in Abb. 5.9a) können aufgrund sterischer Abstoßung nicht entlang der Hauptachsen des HOPG (d_1-d_3) adsorbieren und sind somit entlang der *armchair*-Richtung des Graphits (d_4) orientiert. Zur Übersichtlichkeit sind diese Ketten in den Modellen violett markiert. Die Adsorption aliphatischer Kohlenwasserstoffe entlang der energetisch weniger günstigen *armchair*-Richtung des HOPG wurde in der Literatur bereits für die Adsorption von Cycloalkanen auf HOPG[230] und für die Adsorption langer Alkylketten ($C_{44}H_{90}$) in einer kleinen Domäne beobachtet, die durch entlang der Hauptachsen adsorbierte Ketten begrenzt wird.[146] Das Phänomen *armchair*-orientierter Ketten bleibt jedoch sehr selten.

Ein weiteres hochaufgelöstes STM-Bild von **5a**, aufgenommen bei veränderten Abbildungsparametern (V_S und I_t) verglichen mit Abb. 5.9a, ist in Abb. 5.10a gezeigt. Die aromatischen Einheiten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen erscheinen aufgrund der gewählten Biasspannung heller als im zuvor gezeigten STM-Bild und sind als weiße Kreise markiert. Dies beweist nochmals die C_S-Symmetrie der Rückgrate, darüber hinaus ist auch die Packung der Alkoxyketten aufgelöst. Die durch ein weiß gestricheltes Rechteck markierte Oberflächenregion zeigt die entlang der *armchair*-Richtung des Graphits adsorbierten Seitenketten, welche durch die Pfeile 1 bis 4 in Abb. 5.10a markiert sind. Zudem können fehlorientierte Moleküle als Fehlstellen in der Packung (markiert durch die Pfeile 5 bis 7 in Abb. 5.10b) beobachtet werden.

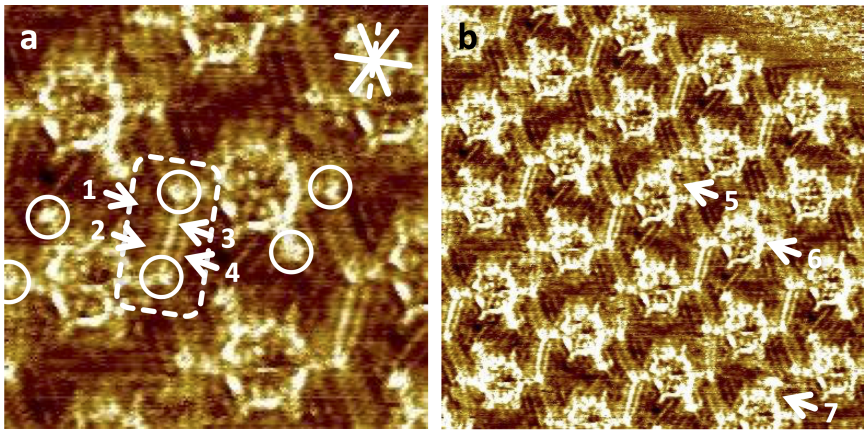


Abbildung 5.10: (a) und (b) STM-Bild der selbstassemblierten Monolage von **5a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5a** in OA. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}6$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße $10{,}5 \times 10{,}5$ nm^2. Weiße Linien und gestrichelt weiße Linien in (a) beschreiben die Hauptachsen des HOPG d_1-d_3 und die *armchair*-Richtung d_4 des HOPG entlang welcher vier Hexadecyloxy-Ketten pro Paar an Molekülen (Pfeile 1 bis 4 in (a)) unterschiedlicher Rückgratausrichtungen c_A und c_B orientiert sind und (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}4$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße $25{,}5 \times 25{,}5$ nm^2. Die Pfeile 5 bis 7 in (b) zeigen fehlorientierte Moleküle in der Packung von **5a**. Weiße Kreise in (a) markieren Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen zur Verdeutlichung der Molekülsymmetrie. Alle Proben wurden für 20 s bei 100 °C getempert.[229]

Wie durch die Modelle und Schemata in Abb. 5.9b und c gezeigt wurde, weist die Packung von **5a** kleine Nanoporen auf. Diese Oberflächenbereiche sind von Lösungsmittel (Octansäure) bedeckt. Einige dieser in die Packung der Speichenräder interkalierten OA-Moleküle sind auch im STM-Bild sichtbar. Hier stellt sich die Frage, ob und in welchem Maß die interkalierenden Lösungsmittelmoleküle die energetisch ungünstigen *armchair*-orientierten Ketten der Speichenräder in der Packung stabilisieren.

Ein Ausschnitt des in Abb. 5.11a gezeigten STM-Bilds zeigt solche interkalierten Lösungsmitteldimere. Ein Transkript der Packung ist im supramolekularen Modell in Abb. 5.11b gezeigt. Jedes der in diesem Modell berücksichtigten Lösungsmitteldimere ist eindeutig im STM-Bild zu identifizieren (Pfeile 1 bis 7 in Abb. 5.11a). Alle interkalierten Lösungsmitteldimere orientieren sich in ihrer Ausrichtung an auf dem Substrat adsorbierten Alkoxyketten in ihrer Umgebung. Zwei der insgesamt sieben interkalierten OA-Dimere (Pfeile 4 und 5 in Abb. 5.11a, Pfeile 11 und 12 im supramolekularen Modell in blassviolett dargestellt) sind hierbei entlang der *armchair*-Richtung des Graphits, neben den bereits diskutierten Seitenketten, entlang d_4 adsorbiert. Die restlichen interkalierten Octansäuredimere sind entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert. Alle interkalierten Lösungsmitteldimere stabilisieren vermutlich die Packung der Speichenräder auf der Oberfläche, da unbedeckte oder dynamisch bedeckte Oberflächenregionen vermieden werden. Weiterhin tragen die interkalierten Lösungsmitteldimere durch van-der-Waals-Wechselwirkungen mit angrenzenden Ketten auch energetisch zur Stabilisierung der Packung bei und sind auf der Zeitskala der STM-Messung auf der Oberfläche immobilisiert. Die verbleibenden Oberflächenregionen sind ebenfalls lösungsmittelbedeckt, auch wenn diese nicht mittels Rastertunnelmikroskopie beobachtet werden können. Möglich ist jedoch auch die Interkalation dreier weiterer Lösungsmitteldimere (gezeigt in grüner Farbe), die in einem hypothetischen Modell (im gestrichelten weißen Kasten) in Abb. 5.11c berücksichtigt sind. Diese Ketten sind jedoch vermutlich aufgrund der Freiheitsgrade in der Translation auf der Oberfläche (die durch eine nicht-ideale Porengeometrie resultiert) nicht im STM-Bild sichtbar.

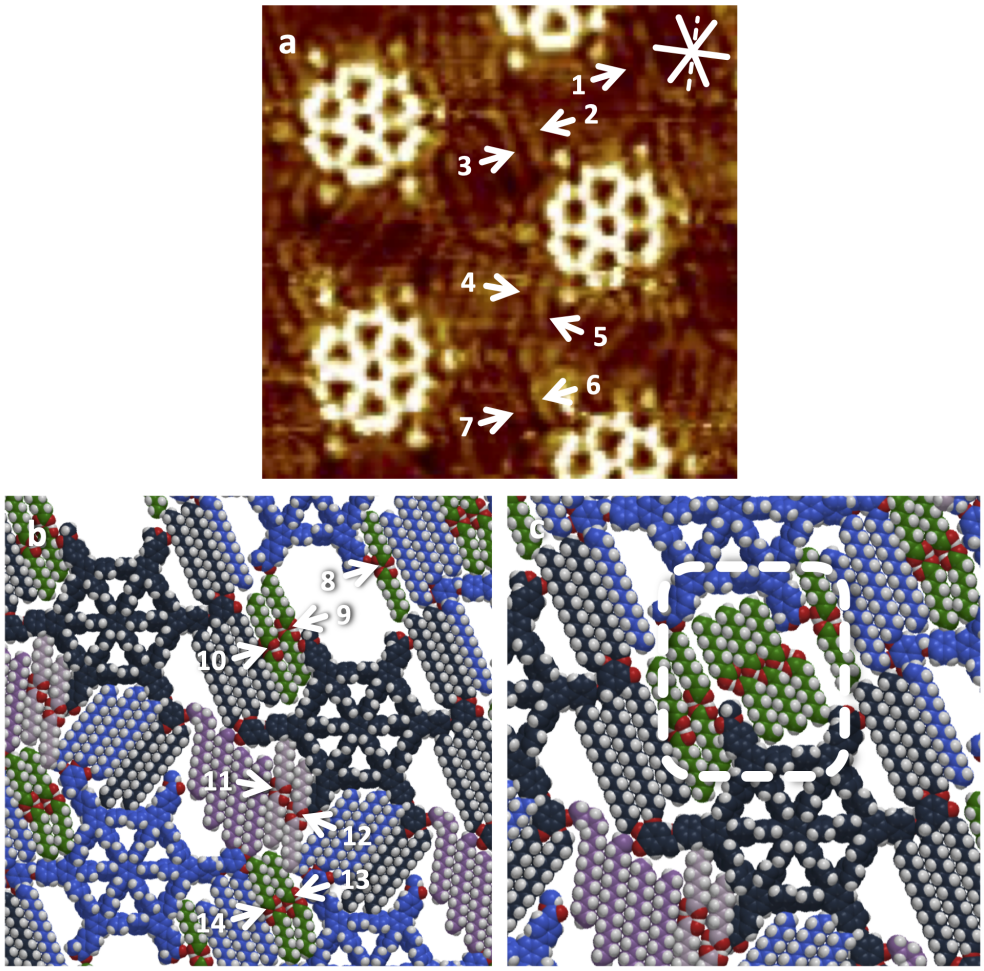


Abbildung 5.11: (a) Ausschnitt aus dem in Abb. 5.9a gezeigten STM-Bild, (b) supramolekulares Modell der beobachteten Lösungsmittelinterkalation und (c) supramolekulares Modell der hypothetischen Interkalation dreier OA-Dimere der Nanostruktur von **5a** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5a** in OA. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}1$ V, $I_t = 11$ pA, Bildgröße $10{,}2 \times 10{,}2$ nm^2, getempert für 20 s bei 100 °C. Weiße Linien und gestrichelt weiße Linien in (a) beschreiben die Hauptachsen des HOPG d_1-d_3 und die *armchair*-Richtung d_4 des HOPG. Die Pfeile 1-7 in (a) zeigen die mittels STM beobachteten Lösungsmitteldimere. Die korrespondierenden, beobachteten OA-Dimere sind im supramolekularen Modell in (b) durch die Pfeile 8-14 gekennzeichnet. Entlang der Hautachsen des Templats orientierte Lösungsmitteldimere sind in grün, entlang der *armchair*-Richtung des HOPG orientierte OA-Dimere in blassviolett hervorgehoben. Der weiß gestrichelte Kasten in (c) zeigt ein hypothetisches Modell der Interkalation dreier OA-Dimere, die nicht mittels STM beobachtet werden.[229]

Die ungewöhnliche Orientierung der Seitenketten und die beobachtete Lösungsmittelinterkalation führten zu einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Grimme* zur Überprüfung der Plausibilität des vorgeschlagenen molekularen Modells, sowie dem Ausschluss von Bildartefakten, die beispielsweise durch die Verformung der Messspitze, Doppelspitzen oder Rauschen hervorgerufen werden können. Die in Abb. 5.12 gezeigten Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen wurden von *J. Kohn* und *M. Bursch* durchgeführt. Aus den zur Verfügung gestellten Koordinaten wurde die Abb. 5.12 erstellt. Zur Unter-

suchung der Nanostruktur von **5a** wurde ein vier Moleküle umfassender Ausschnitt der Monolage mit acht interkalierten Lösungsmittelmolekülen auf einer Graphenschicht vorbereitet. Dieser wurde anschließend mittels einer Beta-Version des xtb 6.3 Programms und einer neuen Kraftfeldmethode (GFN-FF) gerechnet.[231] Die Resultate liefern einen tieferen Einblick in die ausgebildete Nanostruktur, da sie weit über ein raumfüllendes Modell hinausgehen.

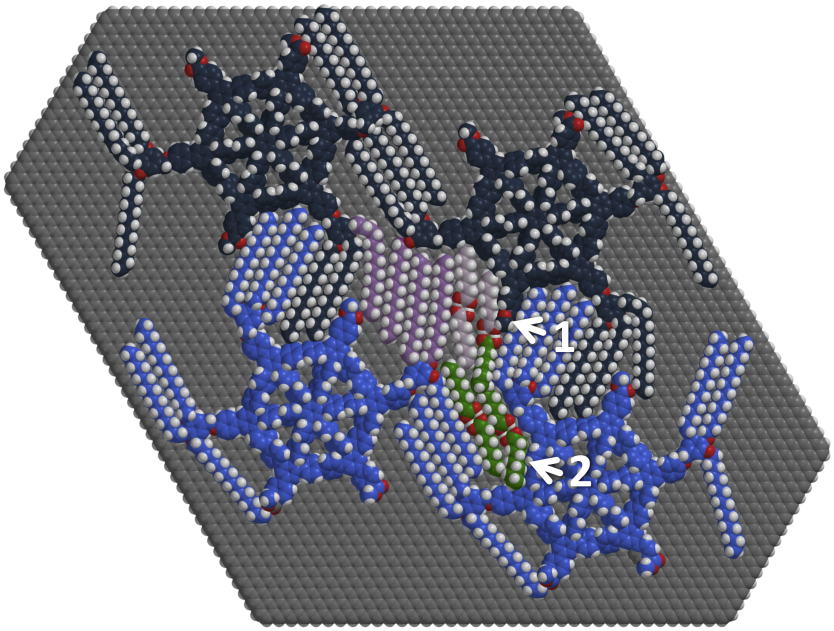


Abbildung 5.12: Vier Speichenräder umfassender Ausschnitt (3652 Atome) aus der beobachteten Packung der Speichenräder von **5a** (in Hell- und Dunkelblau und Violett) mit vier interkalierten Lösungsmitteldimeren (gezeigt in Grün und Blassviolett), geometrieoptimiert auf GFN-FF-Niveau auf einem (an den Kanten) gesättigten Graphenausschnitt (5834 Atome inkl. Wasserstoff). Pfeil 1 zeigt eine, aufgrund sterischer Wechselwirkungen aus der Molekülebene rotierte Methoxygruppe. Pfeil 2 zeigt ein aus der Molekülebene rotiertes Lösungsmittelmolekül, das über eine Wasserstoffbrücke mit einem benachbarten OA-Molekül gebunden ist.[229]

Nach der Geometrieoptimierung ist eine der Methoxygruppen der Benzoesäuremethylester eines Moleküls aufgrund sterischer Wechselwirkungen mit der Umgebung so rotiert, dass diese aus der Molekülebene herausragt. Des Weiteren ist eine der Lösungsmittelketten aus der Molekülebene herausgedrückt, sodass keine attraktive Wechselwirkung zwischen dieser Kette und dem Graphittemplat besteht. Dieses Octansäuremolekül verbleibt jedoch aufgrund einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem in die Monolage eingebetteten Octansäuremolekül in räumlicher Nähe zur Oberfläche. Die Ausbildung des cyclischen Carbonsäuredimers bleibt hierbei das einzig verbleibende Wechselwirkungsmotiv dieser Kette. Überdies werden keine weiteren Veränderungen in der Packung der Moleküle, verglichen mit der Ausgangsstruktur, beobachtet. Die geringen Abweichungen der Geometrien wird auch durch die *heavy atom root-mean-square deviation* (hRMSD) von 1,36 Å bestätigt. Die quantenchemische Methode bestätigt somit auch die komplexe Adsorbatstruktur, sowie die Orientierung vierer (-$OC_{16}H_{33}$)-Ketten entlang der *arm-*

chair-Richtung des HOPG in einer sterisch anspruchsvollen Umgebung. Zudem wurde die Stabilisierung der Packung durch interkalierte Lösungsmittelmoleküle belegt. Diese Experimente gehen demnach über eine gewöhnliche Interpretation der STM-Bilder durch Kalottenmodelle (*space-filling models*) hinaus.

5.5 Carbonsäureverbrückte supramolekulare Polymere und Cluster C_S-symmetrischer Tricarbonsäuren

Auch **5b** bildet selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5b** ($c = 1 \times 10^{-6}$ M) in OA aus. Die Packung der Moleküle ist jedoch verglichen mit bereits gezeigten STM-Bildern weniger gut aufgelöst. Abb. 5.13a zeigt das aussagekräftigste STM-Bild, das nach mehreren Versuchen erhalten werden konnte. Dennoch kann die Packung der Moleküle, sowie die Symmetrie der Rückgrate eindeutig aufgeklärt werden. Das große Homologe der Trimellitsäure (**5b**) erlaubt durch die Substitution des Speichenradrückgrats in 1,2,4-Position die Ausbildung eindimensionaler supramolekularer Ketten durch die Säuregruppen in 1- und 4-Position. Die verschiedenen Rückgratorientierungen c_A und $c_{A'}$ innerhalb dieser Reihen treten zufällig auf. Allerdings bestimmt jedes Molekül die Orientierung c_B und $c_{B'}$ eines weiteren Moleküls in einer gegenüberliegenden Reihe. Der Abstand zweier Moleküle innerhalb einer Reihe kann durch den Gittervektor $a = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm beschrieben werden. Die unterschiedlichen Orientierungen der Rückgrate werden hierbei jedoch nicht berücksichtigt. Die Säuregruppen in 1- und 4-Position sind ebenfalls entlang des Gittervektors *a* ausgerichtet und bilden zu beiden Seiten Carbonsäuredimere zu angrenzenden Molekülen aus. Die Abstände zweier Reihen (gezeigt durch gelb gestrichelte Linien in Abb. 5.13a) beträgt $d_a = (5{,}1 \pm 0{,}2)$ nm und $d_b = (5{,}8 \pm 0{,}2)$ nm. Die unterschiedlichen Abstände der Reihen zueinander lassen sich durch die unterschiedlichen Packungen der Alkoxyketten zwischen den Reihen erklären. Diese eindimensionalen Reihen sind vergleichbar mit den Nanostrukturen von Terephtalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure). Die verbleibenden Carboxylgruppen interagieren nicht miteinander und sind $D = 2{,}5$ nm voneinander entfernt.

Abb. 5.13b zeigt ein supramolekulares Modell (Transkript) der in Abb. 5.13a durch einen weißen Kasten gekennzeichneten Oberflächenregion. In dem durch Pfeil 1 im supramolekularen Modell gekennzeichneten Bereich zwischen zwei Reihen sind zwei der drei Hexadecyloxy-Seitenketten jedes Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteins entlang der Hauptachsen des Substrats adsorbiert. Die letzte Kette eines jeden solchen Bausteins ist im STM-Bild nicht sichtbar und ist deshalb entweder dynamisch auf der Oberfläche adsorbiert oder zeigt in die Volumenphase über der Oberfläche. Die Ausrichtung dieser beiden Ketten bestimmt (wie bereits beschrieben) die relative Rückgratausrichtung eines Moleküls in einer gegenüberliegenden Reihe. Diese Paare von Molekülen sind im supramolekularen Modell durch schwarze Rechtecke gekennzeichnet. Die verschiedenen Rückgratausrichtungen sind hell- und dunkelblau (c_A und $c_{A'}$) und hell- und dunkelgrau

(c_B und $c_{B'}$) hervorgehoben. Diese durch schwarze Kästen beschriebenen Speichenräderpaare wechselwirken miteinander über interdigitierende Seitenketten, die entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert sind. Diese Seitenketten sind durch die Pfeile 2 und 4 gekennzeichnet. Entlang dieser Linie dicht gepackter Alkoxyketten sind fünf von sechs Alkoxyketten pro Molekül auf der HOPG-Oberfläche adsorbiert. Dies kann aus dem STM-Bild entnommen werden und ist konsistent mit dem theoretischen Gleichgewichtsabstand zweier Ketten auf dem HOPG-Templat von 4,26 Å. Die verbleibende sechste Kette trägt somit nicht zur Packung der Moleküle bei und muss in die Volumenphase zeigen. Die Zuordnung einzelner Ketten zu deren Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteinen ist jedoch aufgrund der limitierten Auflösung nicht eindeutig möglich.

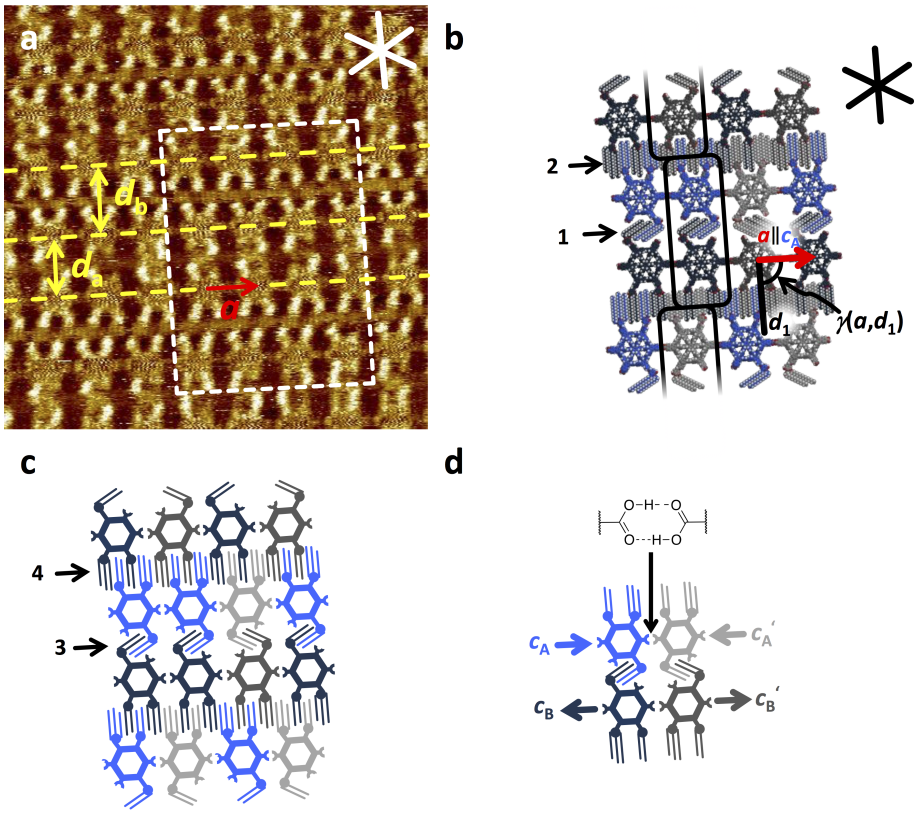


Abbildung 5.13: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c)-(d) schematische Modelle der Nanostrukturen von **5b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5b** in OA. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 22$ pA; $a = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,d_1) = (90 \pm 2)°$, $c_A \parallel d_1$, Bildgröße $37{,}2 \times 37{,}2$ nm^2, getempert für 20 s bei 110 °C. Die roten Pfeile in (a) und (b) beschreiben den Gittervektor a, weiße und schwarze Linien beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats d_1-d_3, der weiß gestrichelte Kasten in (a) beschreibt die in (b) transkribierte Oberflächenregion. Hell- und dunkelblaue und hell- und dunkelgraue Farben in supramolekularen und schematischen Modellen repräsentieren die unterschiedlichen Rückgratausrichtungen c_A, $c_{A'}$ und c_B, $c_{B'}$ mit $\gamma(c_A,c_B) = (180 \pm 2)°$. Die durch Pfeile 1 in (a) und 3 in (b) markierten Alkoxykettenpackungen bestimmen die relative Orientierung der MSW-Paare (gezeigt durch schwarze Kästen in (a)). Die Pfeile 2 in (a) und 4 in (b) zeigen Regionen, in denen fünf der sechs möglichen Alkoxyketten dicht packen. Diese Ketten interdigitieren intermolekular und sind entlang d_1 orientiert.[229]

Bisher beschränkte sich die Betrachtung der Nanostruktur von **5b** auf die Wechselwirkung der Carbonsäuren in 1- und 4-Position. Hierbei wechselwirken benachbarte Carboxylfunktionen zweier Speichenräder unter Ausbildung eines eindimensionalen supramolekularen Polymers (siehe Abb. 5.13a-c). Darüber hinaus sind die Carbonsäuren der Speichenräder in 1- und 2- Position in der Lage, an Domänengrenzen mit benachbarten Molekülen zu interagieren. Diese bilden zyklische, supramolekulare Trimere auf der HOPG-Oberfläche aus. Damit eine solche Wechselwirkung stattfinden kann, müssen an der Domänengrenze zwei Moleküle unterschiedlicher Ausrichtung in der Abfolge $c_{A'}$,c_A (vgl. Abb. 5.13d) angeordnet sein, damit die verbleibenden Säuregruppen mit den Carboxylgruppen eines weiteren MSWs in 1- und 2-Position (gezeigt in Abb. 5.14 a-c) wechselwirken können.

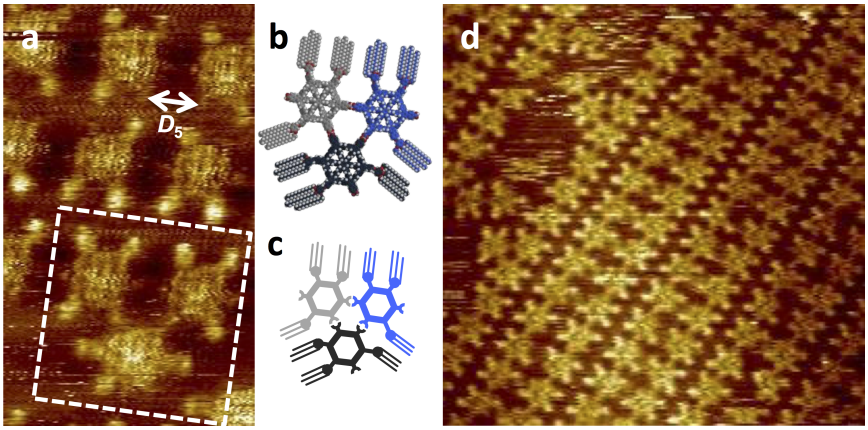


Abbildung 5.14: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c) schematische Modelle des zyklischen Trimers von **5b** an der Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5b** in OA, (d) zusätzliches Übersichtsbild der Nanostrukturen von **5b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5b** in OA. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 15$ pA, Bildgröße $10{,}0 \times 16{,}9$ nm^2, getempert für 20 s bei 110 °C und (d) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 28$ pA, Bildgröße $61{,}6 \times 61{,}6$ nm^2, getempert für 20 s bei 110 °C.[229]

Abb. 5.15a zeigt ein zusätzliches Übersichtsbild mit unerwarteten polygonalen, metastabilen Überstrukturen. Diese sind im STM-Bild farbig markiert, in supramolekularen Modellen in Abb. 5.15b interpretiert und werden auf die Ausbildung von Carbonsäuredimeren zurückgeführt. Diese Motive entstehen durch unterschiedliche Wechselwirkung der Carbonsäuren in 1- und 2- sowie in 1- und 4-Position. Weiterhin handelt es sich bei allen Überstrukturen um hochsymmetrische Objekte wie Trapezoide oder Rhomben. Die beiden enantiomeren Paare der Rhomben sind im STM-Bild (und im supramolekularen Modell) in hell- und dunkelblauer Farbe, die Trapezoide in ocker und rosé markiert. Dieses Verhalten lässt sich durch die unterschiedlichen Winkel der Säuregruppen (Öffnungswinkel 60°, 120° und 180°) relativ zum Zentrum des Speichenrads sowie der Symmetrie der Rückgrate selbst erklären. In diesen Überstrukturen finden sich auch beide zuvor beschriebenen Packungsmotive. An den Ecken der Polygone werden aperiodische Bindungsmotive (zyklische Trimere) beobachtet, wobei entweder alle drei oder nur zwei

Carboxylgruppen der Moleküle von **5b** zur Packung der Moleküle beitragen. Doch auch das 1D-periodische Bindungsmotiv, bei dem die Carbonsäuren benachbarter MSWs in 1- und 4-Position wechselwirken, wird an den Kanten dieser polygonalen Strukturen beobachtet. Weiterhin sind die Öffnungswinkel der Überstrukturen identisch mit denen der molekularen Bausteine. Vermutlich handelt es sich hierbei um metastabile Strukturen, die aus einem, verglichen zur oben gezeigten Packung veränderten Temperprozess der Probe hervorgehen (20 s bei 100 °C anstatt 20 s bei 110 °C). Dies deutet darauf hin, dass die Temperatur nicht ausreichend war, um hochgeordnete, langreichweitige Strukturen auszubilden. Überdies werden vermutlich schnelle Carbonsäurewechselwirkungen den langsameren Wechselwirkungen durch Interdigitation von Seitenketten vorgezogen.

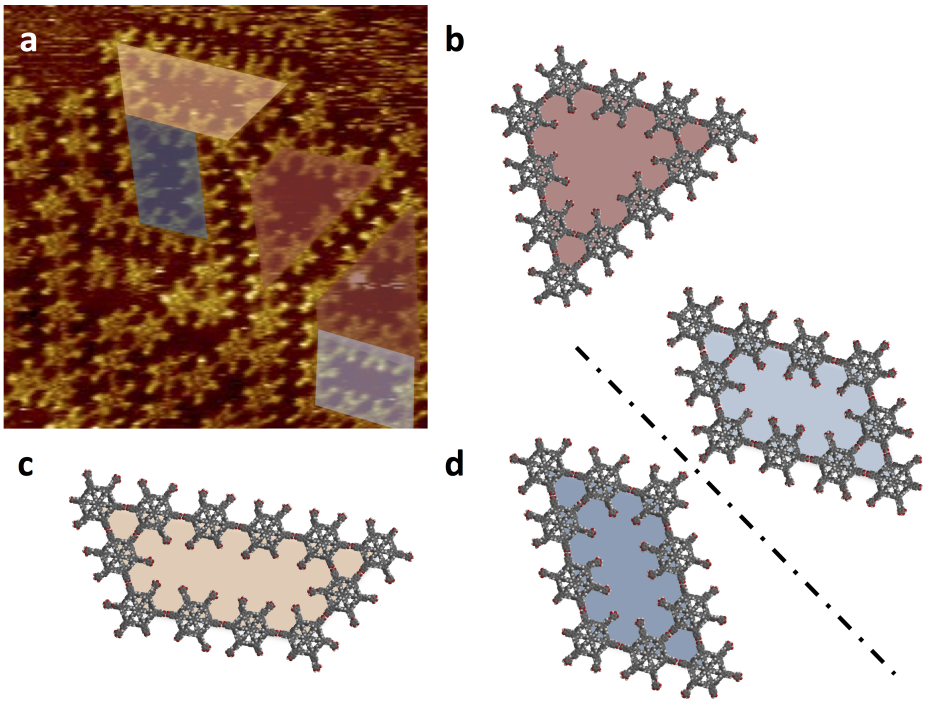


Abbildung 5.15: (a) STM-Bild von **5b** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **5b** in OA und (b)-(d) supramolekulare Modelle trapezoider und rhombischer Überstrukturen. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 39$ pA, Bildgröße $61{,}1 \times 61{,}1$ nm^2, getempert für 20 s bei 100 °C, (b) supramolekulares Modell einer trapezoiden Überstruktur bestehend aus 11 MSWs (geometrische Form markiert in rosé), (c) supramolekulares Modell einer trapezoiden Überstruktur bestehend aus 12 MSWs (geometrische Form markiert in ocker) und (d) supramolekulare Modelle rhombischer, enantiomerer Überstrukturen, bestehend aus jeweils 10 MSWs und einer Spiegelebene zwischen diesen (geometrische Form markiert in hell- und dunkelblau). Geometrische Formen und Farben im STM-Bild spiegeln die einzelnen gezeigten supramolekularen Überstrukturen in (b)-(d) wider.[229]

5.6 Fazit: Balance der Wechselwirkungen

Innerhalb dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass die Alkoxyketten D_{3h}-symmetrischer Speichenräder unabhängig von der exakten Substitution der Carboxylgruppe (Ester *vs.* Säure) das dominierende strukturgebende Motiv der Monolagen sind. Dies ist vermutlich auf die komplementären Symmetrien der Adsorbatspezies und des Graphitsubstrats (siehe Kapitel 2.5.2) sowie auf die Ausbildung von Carbonsäure-Heterodimeren mit dem verwendeten Lösungsmittel Octansäure zurückzuführen. Darüber hinaus konnte ein Einfluss der Adsorptionstemperatur auf die Ordnung und Domänengröße der Nanostrukturen gezeigt werden. Ferner konnten kinetisch bestimmte Cluster als Beispiel für nicht-Gleichgewichtsprozesse sowie die Balance von Kinetik und Thermodynamik untersucht werden. Zusätzlich diente die Monolage des C_S-symmetrischen Esters als Templat für die Adsorption entlang *armchair* orientierter Alkoxyketten.

6 Adressierung der Volumenphase

6.1 Bicyclophane mit aus der Molekülebene zeigenden Zentraleinheiten

Zur Adressierung der Volumenphase über dem Substrat wird eine orthogonal zur Festkörperoberfläche orientierte Einheit benötigt. Hierzu bietet sich die orthogonal zur Molekülebene orientierte intraannulare Naphtalineinheit im von *Ohlendorf et al.* beschriebenen hochgespannten Bicyclophansystem (Abb. 6.1) an.[232] Bicyclophane sind durch Zimmermann-Fischer-Kondensationen geeigneter Pyryliumsalze und anschließender Yamamoto-Kupplung synthethisch einfach zugänglich. Die Ringspannung dieser Verbindungsklasse wird auch durch den Bindungswinkel der para-substituierten Phenyleneinheiten verdeutlicht ($\gamma = 144{,}4°$ (exp.); $\gamma = 142{,}5°$ (ber.)), der zur Zeit der Publikation die größte Abweichung von der Linearität für para-substituierte Biphenyleinheiten aufweist.

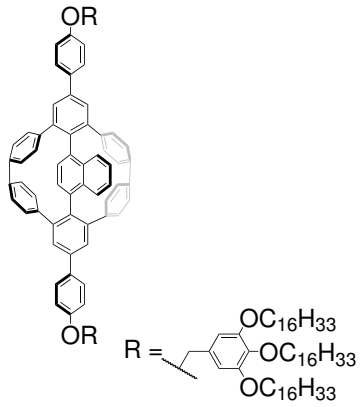


Abbildung 6.1: Strukturformeln des von *G. Ohlendorf* synthetisierten und charakterisierten Bicyclophans mit Naphtalineinheit.[232]

NMR-basierte Bindungsstudien dieses Bicyclophans mit einem Hexaperihexabenzocoronen-Derivat ($^{t}Bu_6$-HBC) zeigen eine Affinität zu Graphenoiden *via* CH-π-Wechselwirkungen. Außerdem bilden die von *G. Ohlendorf* synthetisierten Bicyclophane selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der Verbindung in PHO aus. Nach Adsorption der Moleküle, vermittelt durch zwei Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen pro Rückgrat, bleibt die intraannulare Einheit weiterhin senkrecht zur Molekülebene und damit auch orthogonal zur Festkörperoberfläche orientiert. Daraus lässt sich ableiten, dass auch Moleküle, die nur an zwei Stellen mit dem Substrat wechselwirken, zur Ansprechung der Volumenphase geeignet sind. Durch die Ringspannung des Rückgrats wird ein Verkippen der intraannularen Einheit verhindert. Dem Umfallen ganzer Bicyclophan-Moleküle wirkt die durch benachbarte Moleküle innerhalb der Nanostruktur aufgebaute Sterik entgegen.

Im Folgenden werden neue Bicyclophansysteme mit und ohne dreidimensionale intraannulare Substituenten und deren Selbstassemblierung auf HOPG untersucht. Dabei ist

von Interesse, ob die Packungen der Moleküle von der exakten intraannularen Substitution unabhängig sind. Ferner soll geklärt werden, inwiefern eine Vergrößerung des molekularen Rückgrats einen Einfluss auf die Freiheitsgrade und damit die Orientierung der intraannularen Einheit hat.

Abb. 6.2 zeigt die Bicylcophane **6** und **7** (synthetisiert von *D. Hennen* und *S. Becker*), die keine dreidimensionale Zentraleinheit tragen und somit als Referenzsysteme für vergleichbare Bicyclophane betrachtet werden können. Die Bicyclophane **8** und **9** (synthetisiert von *S. Henzel*) tragen ein 2,7-disubstituiertes Fluorenon und eine Carbazoleinheit als zentralen Baustein, während die Bicyclophane **10** und **11** (synthetisiert von *S. Henzel*) eine 6,7- Di(^{t}butylphenyl)naphthalin-Einheit und eine 3,4,5-Trifluorophenylbenzotriazol-Einheit tragen und orthogonal zur Molekülebene orientiert sind.

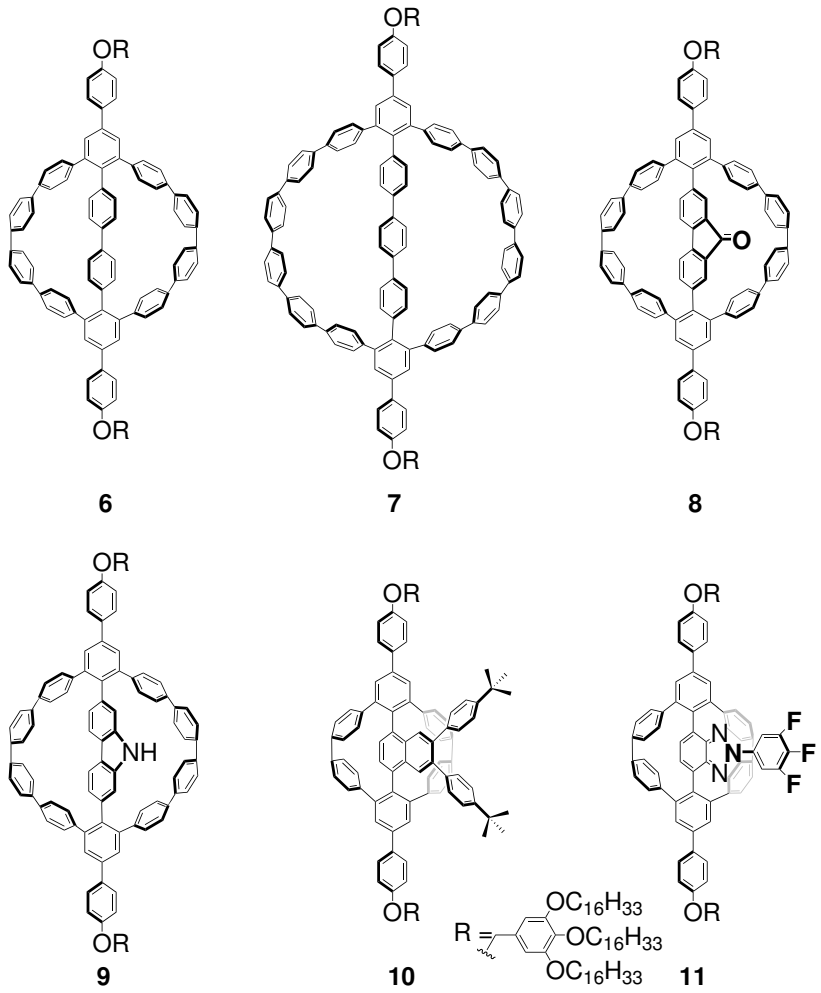


Abbildung 6.2: Strukturformeln der Bicyclophane **6** und **7** mit Oligophenylen-Zentraleinheiten, **8** und **9** mit Fluorenon- und Carbazol-Zentraleinheit und **10** und **11** mit Di(^{t}butylphenyl)naphthalin und 3,4,5-Trifluorophenylbenzotriazol-Einheit.

Die Inhalte des folgenden Kapitels wurden bereits in der Fachzeitschrift *ChemPlusChem* veröffentlicht.[233]

6.1.1 Homologe Reihe von Bicyclophanen: Robustere Packungen durch größere Rückgrate

Die Anbringung großer zur Volumenphase orientierter Substituenten, die hinsichtlich der Adsorption mit der molekularen Plattform konkurrieren, ist eng mit der Fragestellung nach robusten Adsorptionsmotiven verknüpft.[209,234] Molekulare Rückgrate mit größeren van-der-Waals-Haftflächen sollten demnach in der Lage sein, Substituenten verlässlicher von der Oberfläche zu entkoppeln.

Selbstassemblierte Monolagen von **6** und **7** werden an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der entsprechenden Verbindung in PHO mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Zur Probenpräparation wird ein Tropfen einer $c = 1 \times 10^{-5}$ M Lösung auf HOPG aufgebracht, 20 s bei 80 °C getempert und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Bicyclophan **6** bildet auf der HOPG-Oberfläche 2D-kristalline Domänen mit einer Domänengröße von $(40^2 \pm 50^2)\,\mathrm{nm}^2$ aus. Die einzelnen Domänen sind im Übersichtsbild (Abb. 6.3a) durch weiße Punkte markiert. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen hier als helle Streifen, die durch dunkle Bildbereiche voneinander getrennt sind. Zur Aufklärung der exakten Packung der Moleküle auf der Oberfläche müssen jedoch Detailbilder betrachtet werden. Das in Abb. 6.3d gezeigte STM-Bild ist submolekular aufgelöst und erlaubt die eindeutige Bestimmung einzelner Molekülteile sowie der exakten Form und Orientierung des Rückgrats. Zur Übersichtlichkeit ist ein raumfüllendes Modell eines Moleküls über das in Abb. 6.3d gezeigte Bild gelegt, um die weitere Interpretation zu erleichtern. Die Rückgrate der Moleküle in der Packung erscheinen mittelhell und heben sich somit deutlich von der Alkoxykettenperipherie ab, die aufgrund hoher Tunnelwiderstände vergleichsweise dunkel erscheint. Innerhalb der Rückgrate können jedoch ebenfalls Kontrastvariationen beobachtet werden. Beide Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteine (Pfeile 1/1´ und 2/2´) jedes Moleküls erscheinen aufgrund hoher Tunnelwahrscheinlichkeiten hell im STM-Bild. Das Rückgrat selbst erscheint in Form zweier mittelheller Halbkreise (Pfeile 3/3´ und 4/4´), die durch eine helle Linie im Zentrum (Pfeile 5/5´) getrennt sind. Diese mittelhellen Halbkreise sind dem gespannten aromatischen Rückgrat des Bicyclophans zuzuordnen, während die zentrale Achse dem zentralen Sexiphenylen-Stäbchen zugehörig ist. Der Packung wird eine Einheitszelle bestehend aus einem Molekül und den Parametern $a = (5{,}0 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}6 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (81 \pm 2)°$ zugeordnet. Die Rückgrate der Moleküle sind in dicht gepackten Reihen angeordnet und durch Reihen von interdigitierenden Seitenketten voneinander getrennt. Die Ausrichtung der Rückgrate (c) wird durch die zentrale Sexiphenylen-Einheit bestimmt und ist mit $\gamma(a,c) = (47 \pm 4)°$ relativ zum Gittervektor a ausgerichtet. Zwei der drei Hexadecyloxy-Seitenketten eines Trihexadecyloxybenzyl-Bausteins eines Moleküls (A) sind entlang einer der Hauptachsen des HOPG adsorbiert und interdigitieren intermolekular mit den Seitenketten eines Moleküls (B) einer gegenüberliegenden Reihe, was in einem AABB-Interdigitationsmuster resultiert.

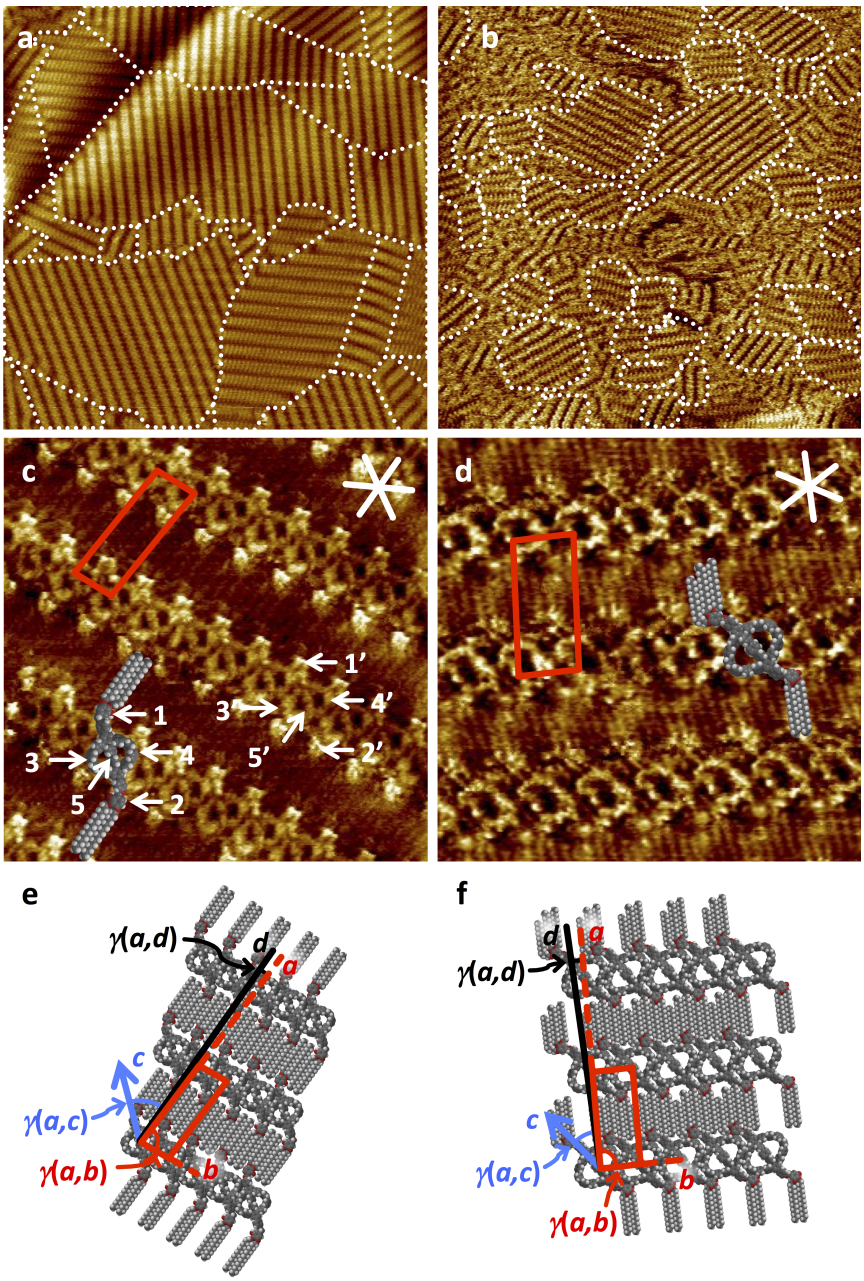


Abbildung 6.3: (a)-(b) Übersichtsbilder, (c)-(d) hochaufgelöste STM-Bilder und (e)-(f) supramolekulare Modelle der Packungen in (a), (c) und (e) für **6** und (b), (d) und (f) für **7** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der Verbindung in PHO. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, 20 s bei 80 °C getempert; (c) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}75$ V, $I_t = 15$ pA, $a = (5{,}0 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}6 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (81 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (47 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (4 \pm 2)°$, Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, Adsorption bei Raumtemperatur; (d) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 20$ pA, $a = (4{,}8 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (2{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (89 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (36 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (4 \pm 2)°$, Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, 20 s bei 80 °C getempert. Gepunktete weiße Linien in (a) und (b) markieren einzelne Domänen in den Übersichtsbildern. Pfeile 1´-5´ markieren Bausteine der Rückgrate am raumfüllenden Modell in (d), die im STM-Bild in (d) durch die Pfeile 1-5 gekennzeichnet werden. Rote, blaue und weiße (und schwarze) Linien in (c)-(f) zeigen die Einheitszelle, Rückgratausrichtungen und die Hauptachsen des HOPG.[233]

Für **7** werden bei identischer Probenpräparation ($c = 1 \times 10^{-5}$ M, 20 s bei 80 °C getempert) deutlich kleinere Domänen, in der Abbildung erneut umrandet von weißen Punkten, von $(20^2 \pm 20^2)$ nm^2 beobachtet. Sie sind von zum Teil großen amorphen Regionen (Abb. 6.3b) umgeben. Dieses Verhalten kann auf eine reduzierte Mobilität aufgrund des höheren Molekulargewichts des größeren Bicyclophans **7** (verglichen mit **6**) zurückgeführt werden. Einen tieferen Einblick in die ausgebildete Nanostruktur bietet das hochaufgelöste STM-Bild in Abb. 6.3d. Die Rückgrate der Moleküle sind ebenfalls in Reihen angeordnet und erscheinen als mittelhelle Halbkreise getrennt von einer mittelhellen Strebe im STM-Bild. Analog zu Abb. 6.3c ist zur Übersichtlichkeit auch in Abb. 6.3d ein raumfüllendes Modell eines Moleküls über das STM-Bild gelegt. Der Packung kann die Einheitszelle $a = (4{,}8 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (2{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (89 \pm 2)°$ bestehend aus einem Molekül zugeordnet werden. Der im Vergleich zu **6** vergrößerte Gittervektor b lässt sich durch den erhöhten Raumbedarf von vier weiteren Benzolringen pro Rückgrat des Moleküls **7** erklären. Die zentrale Septiphenyleneinheit ist im STM-Bild klar zu erkennen. Die Ausrichtung der Rückgrate relativ zu a beträgt hierbei $\gamma(a,c) = (36 \pm 4)°$. Fünf der sechs Alkoxyketten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteine pro Molekül sind mit $\gamma(a,d) = (4 \pm 2)°$ relativ zu a entlang einer der Hauptachsen des HOPG adsorbiert. Es interdigitieren drei Ketten eines Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteins mit zwei Ketten der Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen benachbarter Moleküle. Die verbleibende Kette zeigt in die Volumenphase, wodurch sie nicht zur Stabilisierung der Nanostruktur beiträgt. Diese Beobachtung stimmt mit dem im Vergleich zu **6** vergrößerten Vektor b überein, der die Adsorption einer weiteren Kette auf dem Substrat unter Einhaltung des Gleichgewichtsabstands von 4,26 Å erlaubt.

6.1.2 Bicyclophane mit intraannularen Carbazol- und Fluorenon-Einheiten

Auch die Moleküle **8** und **9** bilden an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung des entsprechenden Moleküls in PHO selbstassemblierte Monolagen aus. Bei gleicher Präparation ($c = 1 \times 10^{-5}$ M, 20 s bei 80 °C getempert) werden 2D-kristalline Domänen von $(40^2 \pm 50^2)$ nm^2 (Abb. 6.4a) beobachtet und sind somit identisch mit den in Abb. 6.3a beobachteten Domänen. Auch die Rückgrate von **8** sind, trotz veränderter Zentraleinheit (Fluorenon statt Biphenyl), vergleichbar mit den bereits beschriebenen Rückgraten von **6**. Erneut wird eine streifenartige Packung (Abb. 6.4a) ausgebildet. Das hochaufgelöste STM-Bild in Abb. 6.4c ist submolekular aufgelöst und erlaubt die Zuordnung verschiedener Teile des Moleküls zu zugehörigen Bildbereichen. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen hell im STM-Bild und die beiden Halbkreise der molekularen Rückgrate weisen punktförmige Kontrastvariationen auf, die einzelnen Phenylen-Einheiten des Rückgrats zugeordnet werden können. Zudem werden im Zentrum eines jeden Moleküls von **8** zwei helle Punkte beobachtet (Abb. 6.4d, Pfeil 1 und 2). Diese können den beiden aromatischen Systemen des Fluorenons im Zentrum des Bicyclophans zugeordet werden. Dies führt zu der Frage nach der Orientierung der Zentral-

einheit relativ zur Oberfläche, sowie der genauen Adsorptionsgeometrie des Bicyclophans. Allgemein sind zwei Adsorptionsgeometrien, einerseits mit der Fluorenoneinheit zur Volumenphase (e_a) oder andererseits zur Oberfläche (e_b) orientiert, denkbar. Aus den kraftfeldminimierten, molekularen Modellen in Abb. 6.5c wird ersichtlich, dass die Fluorenon-Einheit mit $\gamma = 48°$ relativ zur Oberflächennormalen orientiert ist. Verglichen mit dem von *Ohlendorf* beschriebenen Bicyclophan[232] geht die Vergrößerung des Ringsystems in **8** mit einer Reduzierung der sterischen Wechselwirkung mit dem äußeren Phenylengerüst einher. Gleichzeitig muss auch der Öffnungswinkel der Substitutionspositionen 2 und 7 betrachtet werden, der 157° beträgt und somit kleiner ist, als im Fall von **6**, welches als Zentraleinheit parasubstituierte Benzolringe (mit einem Winkel von 180°) aufweist. Aufgrunddessen sollte eine (nach Adsorption) orthogonal zur Oberfläche orientierte Fluorenoneinheit zu einer Abweichung der Geometrie des Bicyclophangerüsts führen, die vermutlich mit einer verminderten Adsorptionsenergie (van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Oberfläche) einhergehen könnte. Die Auflösung dieser hellen Punkte im Zentrum der Moleküle deutet jedoch darauf hin, dass die Zentraleinheit des Moleküls sterisch so gehindert ist, dass diese nicht ohne Desorption zwischen den Zuständen e_a und e_b variieren kann. Ein weiteres Indiz für die eingeschränkte Beweglichkeit ist, dass diese Isomerisierung mit einer energetisch ungünstigen Verformung des gesamten Bicyclophan-Rückgrats einhergehen würden. Dennoch ist aus den vorliegenden Daten nicht ersichtlich, welche Adsorptionsgeometrie relativ zur Oberfläche eingenommen wird. Vergleicht man nun die Nanostrukturen von **6** und **8**, so haben diese trotz der erhöhten Spannung in **8**, die auf den Austausch der Zentraleinheit zurückzuführen ist, eine vergleichbare Größe und ein identisches Substitutionsmuster der Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen. Somit kann der Nanostruktur von **8** eine (im Rahmen der Messgenauigkeit) identische Einheitszelle, verglichen mit **6**, bestehend aus einem Molekül und den Parametern $a = (4{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (87 \pm 2)°$ zugeordnet werden. Auch die zusätzlichen Packungsparameter, wie die Orientierung der Rückgrate relativ zu einer der Hauptachsen des Graphits ($\gamma(a,c) = (45 \pm 4)°$) sowie die Ausrichtung des Gittervektors relativ zu einer der Hauptachsen des Templats a ($\gamma(a,d) = (2 \pm 2)°$) stimmen mit der für **6** beobachteten Packung überein. Dies lässt erste Rückschlüsse auf die Vergleichbarkeit der Packungen ungeachtet ihrer exakten intraannularen Substitution (bei vergleichbarer Größe der Substituenten) zu. Kleinere Geometrieänderungen des Rückgrats scheinen hier zudem nur eine untergeordnete Rolle bei der Ausbildung der Nanostruktur einzunehmen, die maßgeblich von den auf dem Graphit adsorbierten Seitenketten bestimmt wird.

Auch die Packung des Bicyclophans **9** erlaubt Rückschlüsse auf die Austauschbarkeit der Zentraleinheit. Für die Packung von **9** werden bei identischen Konzentrationen streifenförmige Domänen ähnlicher Größe ($(40^2 \pm 30^2)$ nm^2, Abb. 6.4b), verglichen mit **6** und **8**, beobachtet. Analog zum Fluorenon in **8** ist die Zentraleinheit Carbazol in **9** über C-C-Einfachbindungen an identischen Positionen mit dem Rückgrat des Moleküls kovalent

verbunden. Der Packung wird eine Einheitszelle bestehend aus einem Molekül und den Parametern $a = (4{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (85 \pm 2)°$ zugeordnet, welche demnach identisch mit den zuvor beschriebenen Einheitszellen von **6** und **8** ist. Auch weitere Packungsparameter, wie $\gamma(a,c) = (45 \pm 4)°$ und $\gamma(a,d) = (2 \pm 2)°$, sind identisch. Dies deutet erneut auf die Austauschbarkeit der Zentraleinheit ohne Einfluss auf die supramolekulare Packung der Moleküle hin. Die Rückgrate der Moleküle im hochaufgelösten STM-Bild in Abb. 6.4d packen ebenfalls dicht und erscheinen mittelhell. Anders, als bei der Packung von **8** wird im STM-Bild von **9** nur ein heller Punkt im Zentrum eines jeden Moleküls beobachtet (Pfeil 3 in Abb. 6.5). Dies könnte einerseits mit den veränderten elektronischen Eigenschaften der Zentraleinheit, andererseits jedoch auch mit einer gegenüber **8** veränderten Adsorptionsgeometrie der Moleküle begründet werden. Weiterhin ist auch eine Kontrastvariation aufgrund der exakten Spitzengeometrien denkbar, wodurch die Aussagekraft dieser Beobachtung limitiert ist.

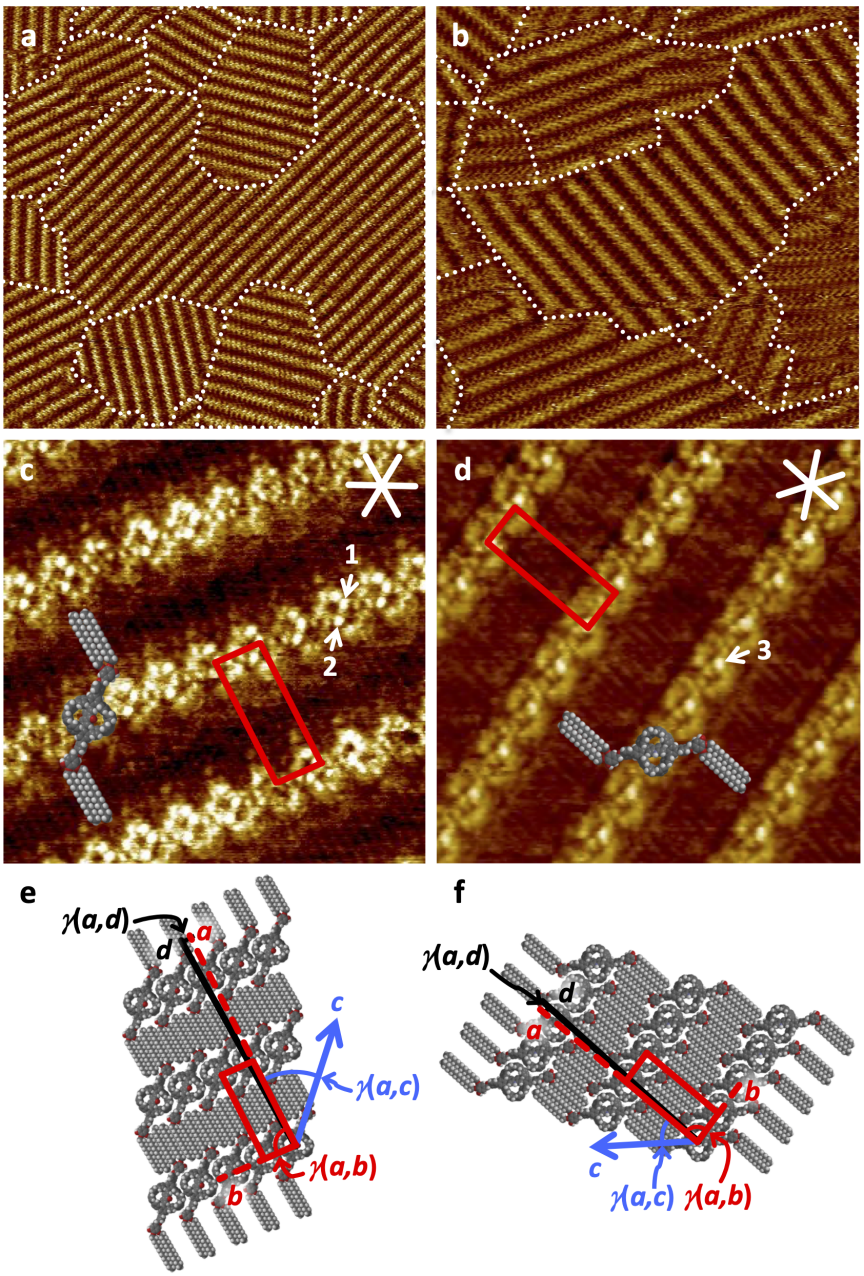


Abbildung 6.4: (a)-(b) Übersichtsbilder, (c)-(d) hochaufgelöste STM-Bilder und (e)-(f) supramolekulare Modelle der Packungen in (a), (c) und (e) für **8** und (b), (d) und (f) für **9** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der Verbindung in PHO. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße 150×150 nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 10$ pA; Bildgröße 100×100 nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur; (c) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 20$ pA; $a = (4{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (87 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (45 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (2 \pm 2)°$, Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, Adsorption bei Raumtemperatur; (d) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 10$ pA; $a = (4{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (85 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (45 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (2 \pm 2)°$, Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, Adsorption bei Raumtemperatur. Rote, blaue, weiße und schwarze Linien in (c)-(f) kennzeichnen die Einheitszelle, die Rückgratausrichtungen und die Hauptachsen des HOPG. Weiß gepunktete Linien in (a) und (b) markieren Domänengrenzen. Die Pfeile 1 und 2 in (c) und 3 in (d) markieren helle Oberflächenbereiche, die den aromatischen Einheiten der Fluoron-Zentraleinheit von **8** (Pfeile 1 und 2) und der Carbazoleinheit von **9** (Pfeil 3) zugeordnet werden können.[233]

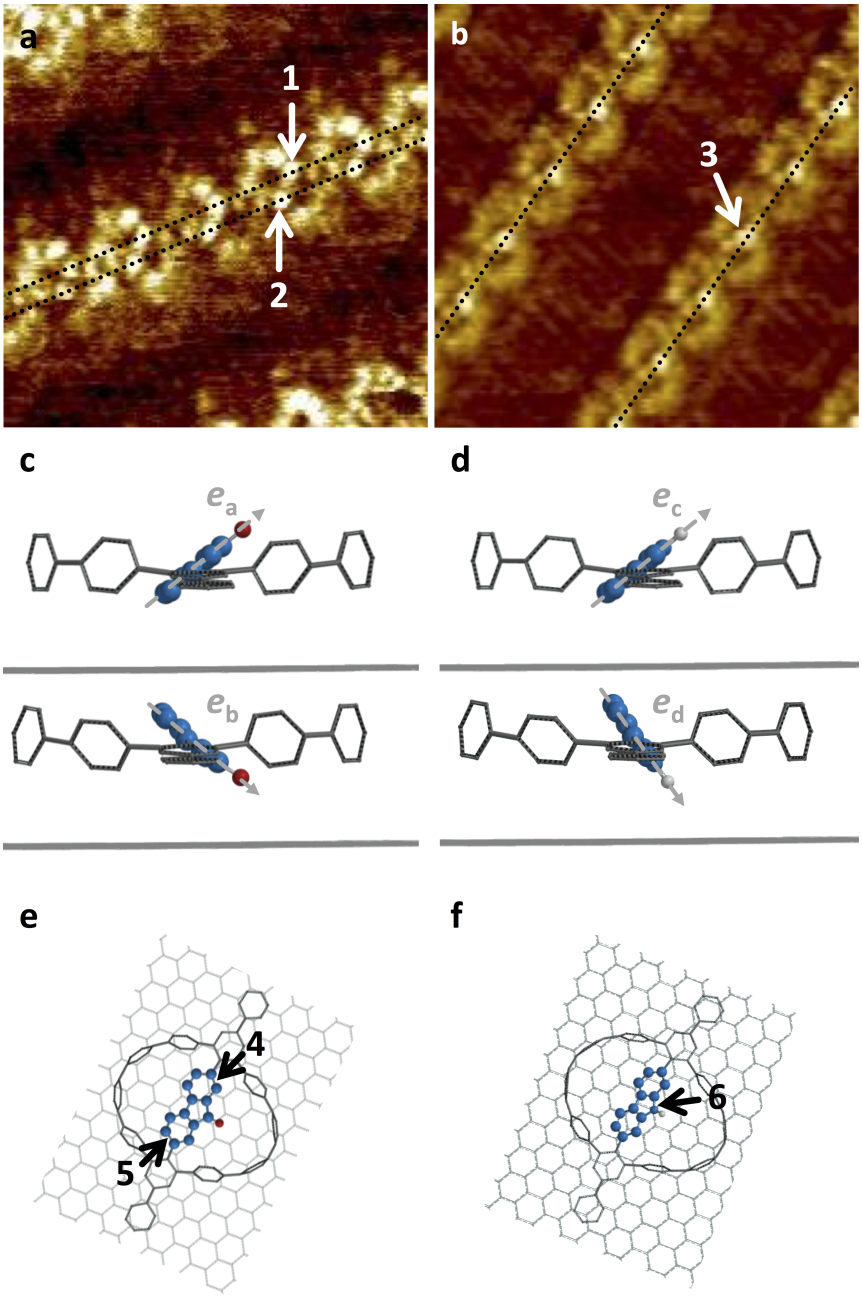


Abbildung 6.5: (a)-(b) Ausschnitte ($9{,}0 \times 9{,}0\,\mathrm{nm}^2$) aus den in Abb. 6.4d und e gezeigten STM-Bildern, (c)-(d) schematische Schnittmodelle der adsorbierten Rückgrate **8** und **9** mit zusätzlichen, in grau eingezeichneten Ausrichtungen der Rückgrate e_a/e_b und e_c/e_d relativ zur Oberfläche und (e)-(f) Draufsicht auf die, auf einer Graphenschicht adsorbierten, Rückgrate von **8** und **9**. Die gezeigten Rückgratgeometrien wurden durch kraftfeldbasierte Geometrieoptimierungen der Rückgrate von **8** und **9** in Spartan´14 erhalten. Zur Übersichtlichkeit wurden Teile der Moleküle (Trihexadecyloxybenzyloxy-Gruppen und Wasserstoffe) nach konvergierter Geometrieoptimierung entfernt. Pfeil 1 und 2 in (a) zeigen helle Oberflächenregionen im STM-Bild, welche den aromatischen Einheiten der Zentraleinheit, gezeigt durch Pfeil 4 und 5 in (e) zugeordnet werden können. Pfeil 3 in (b) zeigt eine helle Oberflächenregion, die der Carbazoleinheit, gezeigt durch Pfeil 6 in (f) des Rückgrats zugeordnet werden kann.[233]

6.1.3 Bicyclophane mit einer in die Volumenphase orientierten Einheit

Auch die kleineren Bicyclophane **10** und **11** bilden selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der entsprechenden Verbindung in PHO aus. Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-5}$ M der Verbindung **10**, für 20 s bei 80 °C getempert, werden streifenförmige, 2D-kristalline Domänen von über 90^2 nm^2 beobachtet (Abb. 6.6a). Die Rückgrate der Moleküle erscheinen als helle, dicht gepackte Reihen, die durch dunkle, linienförmige Bereiche von Hexadecyloxy-Seitenketten getrennt sind. Im hochaufgelösten STM-Bild können aufgrund einer 1D-periodischen Kontrastvariation einzelne helle Punkte den molekularen Rückgraten zugeordnet werden. Eine höhere Auflösung der Rückgrate war auch nach langer Messzeit unter verschiedenen Bedingungen nicht möglich. Dies ist vermutlich mit der Dreidimensionalität der Zentraleinheit zu erklären, deren *tert*-Butylgruppen 1,6 nm (Abb. 6.7a) weit (gemessen vom Substrat) in die Volumenphase zeigen. Der Packung wird die Einheitszelle $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}4 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$, bestehend aus einem Molekül, zugeordnet. Diese Packung ist (innerhalb des Messfehlers) identisch mit der von *Ohlendorf* beobachteten Packung (Polymorph B).[232] Zur Beantwortung der Fragestellung, ob die beobachtete Packung auch in den zusätzlichen Packungsparametern mit der bereits literaturbekannten Packung übereinstimmt, muss das supramolekulare Modell von *Ohlendorf* auf das vorliegende Bicyclophan angepasst werdem. Dies ist notwendig, da die Rückgratausrichtungen der Moleküle nicht aus dem hochaufgelösten STM-Bild zu entnehmen sind. Durch Austausch der intraannularen Einheit im supramolekularen Modell von *Ohlendorf* erhält man die Ausrichtung der Quinquephenylen-Einheiten relativ zum Gittervektor *a* mit $\gamma(a,c) = (55 \pm 4)°$. Alle Alkoxyketten eines Trihexadecyloxybenzyloxy-Bausteins sind entlang einer der Hauptachsen des HOPG orientiert und mit $\gamma(a,d) = (30 \pm 2)°$ relativ zu *a* erhalten. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Packungen interdigitieren die Seitenketten nicht, sondern sind parallel zueinander auf dem Templat adsorbiert. Dies steht im Einklang mit der reduzierten Größe der dicht gepackten molekularen Rückgrate.

In **11** wird eine 3,4,5-Trifluorophenylbenzotriazol-Einheit als Zentralbaustein verwendet. Dieser nimmt nach Adsorption des Bicyclophans die gewüschte orthogonale Orientierung zur Oberfläche ein und ist nach Adsorption 1,4 nm von der Oberfläche entfernt (Abb. 6.7b), das einer 18 %igen Reduzierung der Ausdehnung in *z*-Richtung, verglichen mit **10**, entspricht. Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-5}$ M in PHO (getempert für 20 s bei 80 °C) werden hochgeordnete Domänen von über 200^2 nm^2 beobachtet. Die Zentraleinheiten der Moleküle erscheinen aufgrund der topographischen Ausdehnung in *z*-Richtung erneut hell im STM-Bild (Abb. 6.6b und d). Der Packung von **11** wird eine zu **10** identische Einheitszelle mit den Parametern $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$ sowie den zusätzlichen Packungsparametern $\gamma(a,c) = (55 \pm 4)°$ und $\gamma(a,d) = (29 \pm 2)°$ zugeordnet, was auf die Verlässlichkeit der Packung unabhängig von der Zentraleinheit schließen lässt.

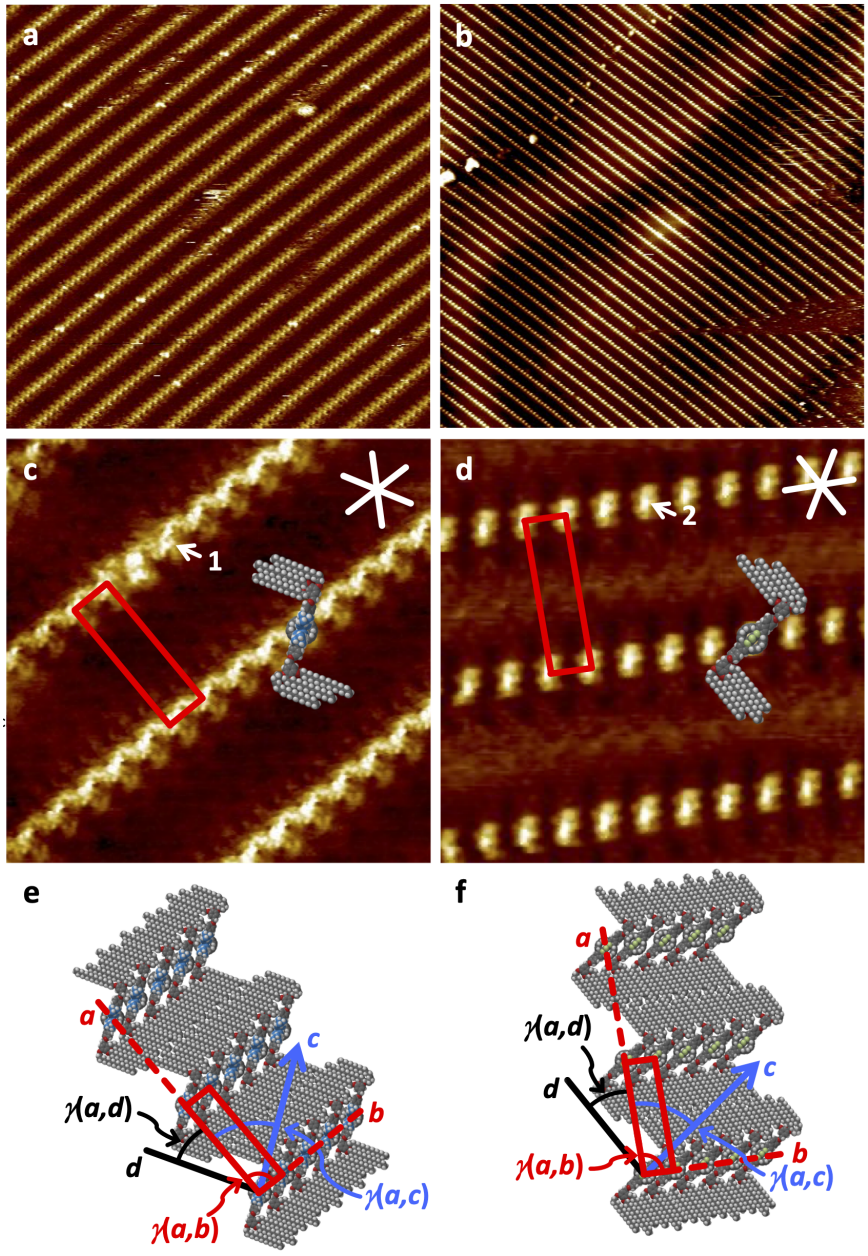


Abbildung 6.6: (a)-(b) Übersichtsbilder, (c)-(d) hochaufgelöste STM-Bilder und (e)-(f) supramolekulare Modelle der Packungen in (a), (c) und (e) für **10** und (b), (d) und (f) für **11** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der Verbindung in PHO. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}5$ V, $I_t = 3$ pA; Bildgröße 90×90 nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 10$ pA; Bildgröße 200×200 nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C; (c) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 5$ pA; $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}4 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (55 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (30 \pm 2)°$; Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C; (d) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 10$ pA; $a = (5{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (1{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (55 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (29 \pm 2)°$; Bildgröße $15{,}6 \times 15{,}6$ nm^2, ungetempert. Rote, blaue, weiße und schwarze Linien in (c)-(f) zeigen die Einheitszelle, die Rückgratausrichtungen und die Hauptachsen des HOPG. Pfeile 1 und 2 in (c) und (d) zeigen die entsprechenden Zentraleinheiten zweier Moleküle.[233]

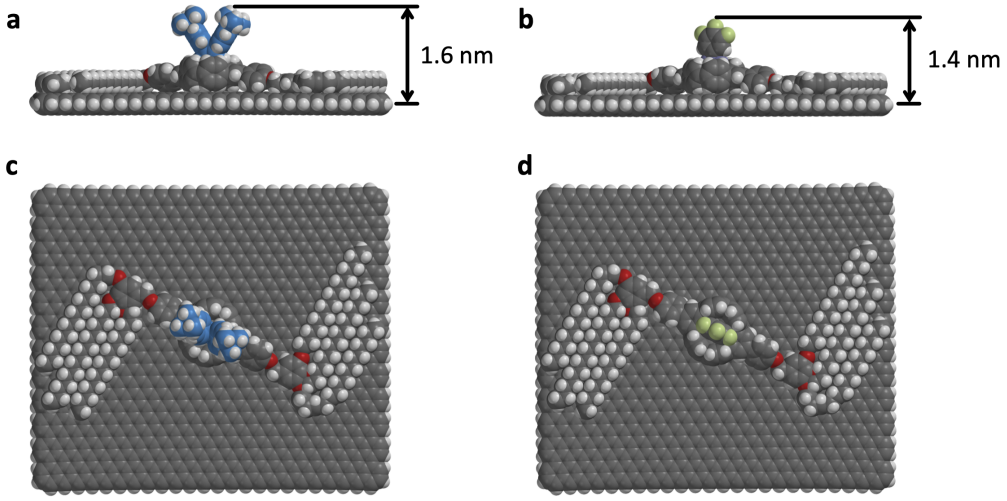


Abbildung 6.7: (a)-(b) Seitenansicht und (c)-(d) Draufsicht einzelner Moleküle aus dem supramolekularen Modell der Packungen von **10** (a) und (c) und **11** (b) und (d) auf einer Graphenschicht, deren Rückgrate auf der Graphenschicht (mit ortsfesten Atomen) auf einem Kraftfeldlevel geometrieoptimiert wurden. Die Alkoxyketten wurden nachträglich, entsprechend der Geometrie der supramolekularen Packung, hinzugefügt.[233]

Einen weiteren Nachweis der parallelen Anordnung der Alkoxyketten liefern Bilder bei im Vergleich zu Abb. 6.6 verringerter Vorspannung. Dies führt zu einer besseren Sichtbarkeit der Alkoxykettenperipherie auf Kosten der aromatischen und dreidimensionalen Einheiten (Abb. 6.8).

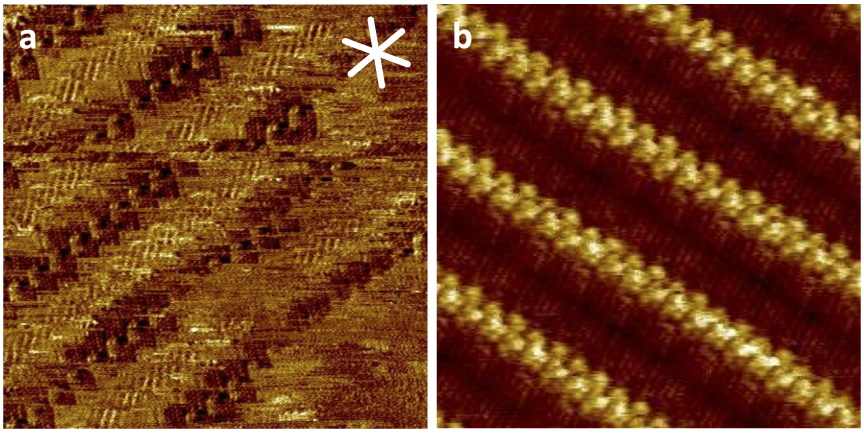


Abbildung 6.8: (a) und (b) STM-Bilder der Monolagen von **10** (a) und **11** (b) an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und der entsprechenden Verbindung in PHO. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}6$ V, $I_t = 5$ pA; Bildgröße $23{,}7 \times 23{,}7$ nm^2; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 80$ pA; Bildgröße $23{,}7 \times 23{,}7$ nm^2 (interne Scannerkalibration). Weiße Linien in (a) beschreiben die Hauptachsen des HOPG. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.[233]

Bei diesen Messbedingungen ist ein mechanisches Verschieben der in die Volumenphase stehenden Einheiten, was sich in verschwommenen Bildern entlang der schnellen Scanrichtung äußert, nicht auszuschließen (Abb. 6.8a). Eine Erhöhung des Tunnelstroms

führt ebenfalls zu einer guten Abbildbarkeit aliphatischer Molekülteile, sowie des molekularen Rückgrats in der Packung von **11** (Abb. 6.8b). Dies geht jedoch mit einer schlechteren Abbildbarkeit der dreidimensionalen Einheit einher.

Diese Ergebnisse deuten auf ein tragfähiges Konzept zur Anbindung dreidimensionaler Einheiten im Zentrum von Bicyclophanen hin, deren supramolekulare Packungen unabhängig von der dreidimensionalen Einheit sind. Diese Erkenntnisse können nun als Grundlage zur Anbindung funktionaler Einheiten auf der Oberfläche dienen. Des Weiteren werden für diese Bicylcophane (**10** und **11**) die größten Domänen von über 200^2 nm^2 beobachtet. Eine Vergrößerung des Systems scheint nicht tragfähig zu sein, da mit der Vergrößerung des Rückgrats die gewünschte Orientierung der Zentraleinheit relativ zur Oberfläche aufgrund reduzierter Ringspannung nicht mehr gewährleistet werden kann.

6.2 Molekulare Speichenräder mit dreidimensionalen Bausteinen als Naben

Eine Funktion ist definiert als die Erfüllung konkreter Aufgaben und grenzt sich von den Eigenschaften eines Materials ab. Die Funktion mancher Bauteile wird maßgeblich durch die Volumenphase von Festkörpern definiert. Ein Beispiel hierfür ist die elektronische Bandstruktur, welche die elektrische Leitfähigkeit eines Widerstandsbauteils bestimmt. Da die Wechselwirkungen jedes Objekts mit seiner direkten Umgebung über dessen Oberfläche vermittelt werden, müssen diese bei der Funktion immer berücksichtigt werden. Korrodierte Kontakte einer Fahrradbirne verhindern den elektrischen Stromfluss – die Lampe leuchtet nicht. Bei manchen Objekten wird die Funktion maßgeblich oder sogar in der Hauptsache durch die Oberfläche gesteuert. Alltagsbeispiele hierfür sind die antihaftbeschichtete Teflonpfanne, entspiegelte Brillengläser oder Korrosionsschutzbeschichtungen. Die Rückseite eines Badezimmerspiegelglases kann mit Silber oder Aluminium beschichtet sein. Die chemische Natur des Materials ist von untergeordneter Bedeutung und prinzipiell austauschbar. Bei funktionalen Oberflächen ist die chemische Zusammensetzung der Oberfläche oft entscheidend für die Funktion. Diese kann einerseits durch die oberste Schicht eines Materials vermittelt, oder aber durch eine zusätzliche Schicht auf dieser Oberfläche bestimmt sein, wie bereits vielfach in der heterogenen Katalyse gezeigt wurde.[235,236] Funktionale Einheiten müssen oftmals lateral und/oder vertikal voneinander beziehungsweise von der Templatoberfläche entfernt sein, um ihre angedachte Funktion auszuführen.[237–239] Beispiele sind unter anderem die Spike-Proteine die einzeln aus der Lipid-Doppelschicht des SARS-CoV-2 herausstehen, um an die ACE2-Rezeptoren der Epithelzellen anzudocken und Membranfusion einzuleiten.[240–242] Auf molekularem Niveau beruht eine Möglichkeit zur Darstellung solcher funktionalisierbarer Oberflächen auf Plattformmolekülen, die nach Adsorption aus der Gasphase oder aus Lösung dreidimensionale Einheiten tragen, welche orthogonal zur Oberfläche orientiert sind. Wie bereits in der Einleitung erwähnt (vgl. Kapitel 2.5), gibt es

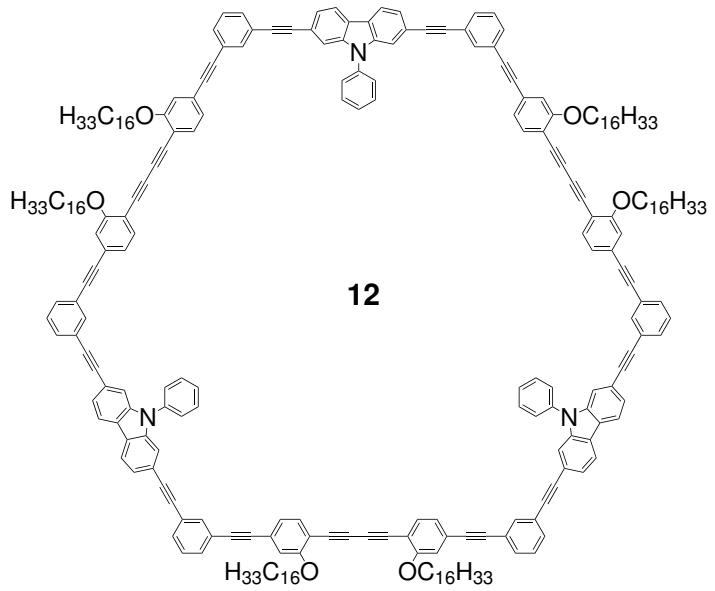
hierfür bestimme Ansätze. Diese bieten jedoch oftmals keinen modularen Aufbau oder aber kein planbares (verlässliches) Packungskonzept.

Im Folgenden werden ein Arylen-Alkinylen-Makrozyklus (**12**, Abb. 6.9) als Modellsystem sowie weitere Arylene-Alkinylene (**13**-**15**, Abb. 6.9) beschrieben. Letztere vereinen die vorhersagbaren Nanostrukturen molekularer Speichenräder mit dem Ansatz molekularer Plattformen. Sie bestehen aus einem MSW-Rückgrat und einer zentralen, orthogonal zur Molekülebene orientierten Tetraphenylmethan-Zentraleinheit. Diese erlaubt aufgrund eines modularen synthetischen Ansatzes die kovalente Verknüpfung der Plattform mit verschiedenen Substituenten, wie beispielsweise einem Propargylalkohol (**13**), einem Fulleren-Derivat (**14**) sowie einem Perylen-Monoimid (PMI, **15**).

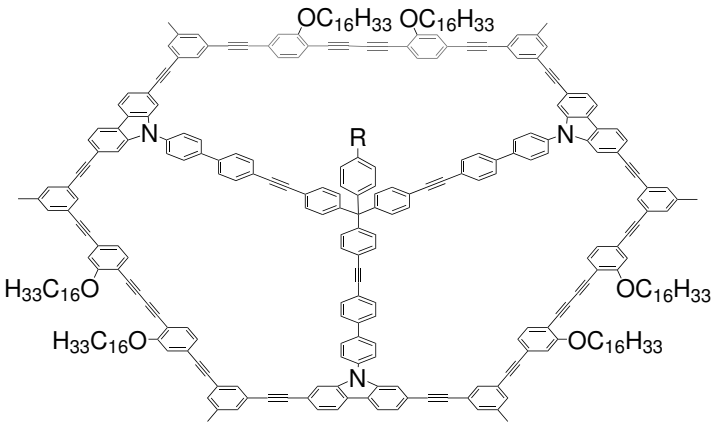
Molekulare Modelle von **12**-**15** sind in Abb. 6.10 gezeigt. **12** stellt dabei einen D_{3h}-symmetrischen Arylen-Alkinylen-Makrozyklus mit drei Paaren von -$OC_{16}H_{33}$-Ketten mit Kette-Kette-Abständen (innerhalb eines Paares) von $w = 8{,}5$ Å und einem Winkel von 120° zwischen zwei benachbarten Kettenpaaren dar. **13**-**15** bestehen aus einer C_3-symmetrischen Speichenradplattform mit einem zu **12** identischen Arylen-Alkinylen-Rückgrat und Substitutionspositionen der Ketten. Innerhalb von **13**-**15** sind jeweils drei Arme der Tetraphenylmethan-Zentraleinheiten kovalent mit den drei Carbazoleinheiten der Makrozyklusränder verbunden. Die vierte Einheit trägt bei jeder der Spezies einen anderen Substituenten, wodurch die Symmetrie auf C_S reduziert wird. Die Substituenten ragen dabei maximal 1,3 nm (im Fall des Propargylalkohol-Substituenten in **13**, Abb. 6.10b), 2,5 nm (im Fall des Fullerensubstituenten in **14**, Abb. 6.10c) und 2,8 nm (im Fall des PMI-Substituenten in **15**, Abb. 6.10d) aus der Molekülebene heraus. **16** (literaturbekannt) ist ein D_{6h}-symmetrischer Arylen-Alkinylen-Makrozyklus mit sechs Paaren von Seitenketten gleicher Länge und Abstände der Alkoxyketten und einem Winkel zwischen den Kettenpaaren von 60°, wodurch eine Komplementarität zu **12**-**15** erwartet werden kann.

In diesem Kapitel werden die Fragestellungen der Entkopplung sterisch anspruchsvoller Substituenten (Fulleren und Perylen-Farbstoff) sowie der Einfluss der intraannularen Substitution auf die exakten Nanostrukturen geklärt. Die im Rahmen der eigenen Arbeit durchgeführten rastertunnelmikroskopischen Experimente (zur Entkopplung der Substituenten von **14** und **15**) werden durch in der Arbeitsgruppe *Grimme* durchgeführte quantenchemische Simulationen unterstützt. Weiterhin soll auch eine Vergrößerung der Gitterkonstanten und damit einhergehend auch die Möglichkeit der gezielten Separation zweier dreidimensionaler Einheiten geklärt werden. Die im Rahmen dieses Kapitels untersuchten Moleküle wurden von *A. Jochemich* (**12**),[243] *G. Poluektov* (**13**, **14**),[244] *A. Krönert* (**15**) und *E. Sigmund* (**16**)[25] synthetisiert.

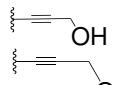
Teilaspekte des folgenden Kapitels wurden bereits in der Fachzeitschrift *Angewandte Chemie* veröffentlicht.[245]



12

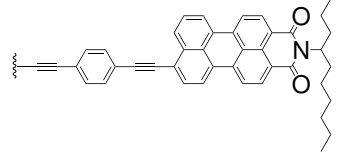


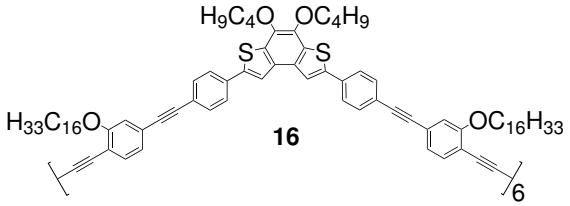
13 R =



14 R =

15 R =





16

Abbildung 6.9: Strukturformeln der polygonalen Arylen-Alkinylen-Makrozyklen **12** und **16**, sowie der molekularen Speichenräder **13**-**15** mit dazu orthogonalen Einheiten (**13**: Propargylalkohol, **14**: Fullerenderivat, **15**: dialkyliertes Perylenmonoimid

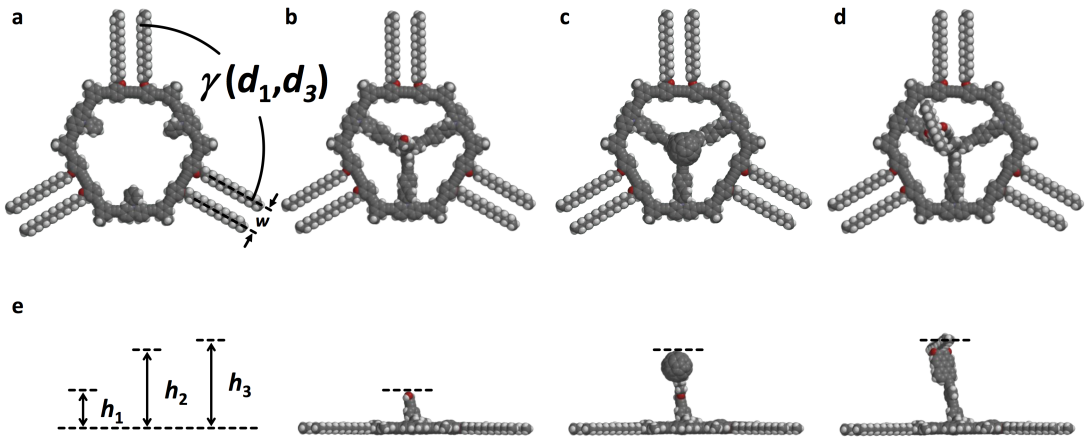


Abbildung 6.10: Molekulare Modelle von (a) **12**, (b) **13**, (c) **14** und (d) **15**. Die korrespondierenden Seitenansichten und maximalen Höhen der Moleküle mit dreidimensionaler Tetraphenylmethan-Zentraleinheit sind in (e) gezeigt. Die Höhen, gemessen von der Molekülebene entsprechen: $h_1 = (1{,}3 \pm 0{,}1)$ nm für **13**, $h_2 = (2{,}5 \pm 0{,}1)$ nm für **14** und $h_3 = (2{,}8 \pm 0{,}1)$ nm für **15**. Der Winkel zwischen zwei benachbarten Kettenpaaren (orientiert entlang zwei der Hauptachsen des HOPG, d_1, d_3) beträgt $\gamma(d_1,d_3) = 120\,°$. Die Struktur von **16** ist bereits literaturbekannt.[25]

6.2.1 D_{3h}-symmetrischer Makrozyklus als Referenzsystem

Der Makrozyklus **12** bildet an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **12** in TCB bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-7}$ M selbstassemblierte Monolagen mit Domänengrößen über $90^2\,\text{nm}^2$ (Abb. 6.11a) aus. Die Moleküle sind in einem Bienenwabenmuster angeordnet, das auf die Symmetrie der formtreuen Rückgrate (D_{3h}), ihr Substitutionsmuster sowie die Wechselwirkung der Hexadecyloxy-Seitenketten untereinander und mit dem Substrat zurückzuführen ist. Innerhalb der Packung sind zwei der intermolekularen Nanoporen mit weiteren Molekülen von **12** gefüllt. Hierbei kann zwischen dynamischer Interkalation, gezeigt durch eine helle Kontrastvariation (Pfeil 1 in Abb. 6.11a), und statischer Interkalation, gezeigt durch ein lokalisiertes Molekül von **12** (Pfeil 2 in Abb. 6.11a) in der intermolekularen Nanopore, unterschieden werden.

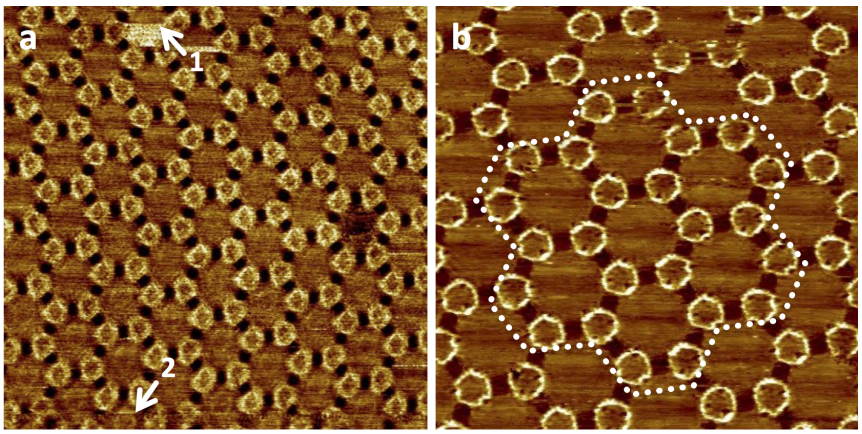


Abbildung 6.11: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **12** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **12** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}4$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße 90×90 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c = 2 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}09$ V, $I_t = 14$ pA, Bildgröße $49{,}5 \times 49{,}5$ nm^2 (interne Scannerkalibration). Die Pfeile 1 und 2 in (a) markieren gefüllte intermolekulare Nanoporen. Die weiß gepunktete Linie in (b) zeigt den im supramolekularen Modell in Abb. 6.12b transkribierten Bildbereich. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

Im Übersichtbild (Abb. 6.11b) und im hochaufgelösten STM-Bild von **12** (Abb. 6.12) sind einzelne Einheiten des Moleküls submolekular aufgelöst, sodass eine exakte Bestimmung der Rückgratgeometrie sowie der Orientierung einzelner Moleküle innerhalb der Packung möglich ist. Die Rückgrate der Makrozyklen erscheinen aufgrund hoher Tunnelwahrscheinlichkeiten der aromatischen Rückgrate hell. Die Hexadecyloxy-Seitenketten der Moleküle erscheinen dunkler, sind entlang der Hauptachsen des Substrats (d_1-d_3) orientiert und interdigitieren intermolekular mit Alkoxyketten benachbarter Makrozyklen im ABAB-Typ. Innerhalb dieser Nanostruktur können zwei Nanoporen unterschieden werden: 1. Eine große hexagonale Nanopore ($D_1 = (7{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, hellblauer Kreis in Abb. 6.12c), umrandet von Alkoxyketten und 2. eine kleine intramolekulare Pore, im Zentrum eines jeden Makrozyklus (mit $D_2 = (3{,}4 \pm 0{,}2)$ nm, gemessen vom N-Atom der Carbazoleinheit zur C-C-Einfachbindung auf der gegenüberliegenden Seite des Makrozyklus, blauer Kreis in Abb. 6.12c). Beide dieser Nanoporen D_1 und D_2 sind dynamisch mit Lösungsmittel gefüllt, welches dieses poröse Netz auf der Oberfläche stabilisiert (in Abb. 6.19a wird eine Interkalation von Lösungsmittelmolekülen beobachtet, wie dies bereits bei molekularen Quadraten (siehe Kapitel 4.1) der Fall war). Die Auflösbarkeit der TCB-Moleküle ist jedoch sowohl von den exakten Messbedingungen, als auch von der Spitzengeometrie abhängig. Zudem können zwei Rückgratausrichtungen (c_a und c_b) innerhalb der Nanostruktur unterschieden werden. Jedes Molekül der Rückgratausrichung c_a wechselwirkt innerhalb der Packung (über interdigitierende Seitenketten) mit drei Molekülen der jeweils anderen Rückgratausrichtung c_b und *vice versa*. Dabei wird jede dieser großen hexagonalen Nanoporen durch 6×4 interdigitierende Seitenketten und Teile der Rückgrate begrenzt (Abb. 6.12c). Die zur Porenmitte innerste Kette ist hierbei gegen den Uhrzeigersinn orientiert (Abb. 6.12b und c), sodass die Chiraliät der Nanopore als (+) be-

schrieben werden kann. Der Packung wird die Einheitszelle $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen entgegengesetzter Rückgratausrichtung, zugeordnet.

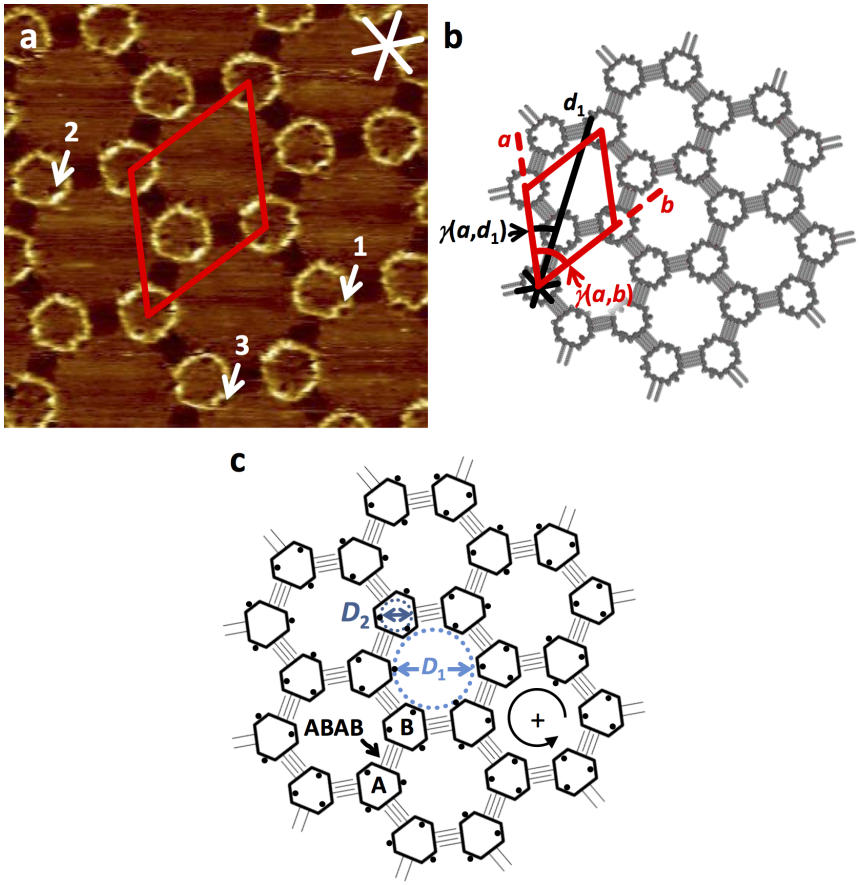


Abbildung 6.12: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) transkribiertes supramolekulares Modell und (c) schematisches Modell der supramolekularen Packung von **12** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **12** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}09$ V, $I_t = 14$ pA, $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, Bildgröße $30 \times 30\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Der Durchmesser der hexagonalen intermolekularen Pore ist in (c) durch einen hellblauen Kreis mit $D_1 = (7{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, der Durchmesser der intramolekularen Pore von **12** durch einen dunkelblauen Kreis $D_2 = (3{,}4 \pm 0{,}1)$ nm gekennzeichnet. Pfeile 1 und 3 markieren jeweils ein konkaves Rückgratsegment von **12**, dessen Carbazoleinheiten vor der Adsorption so rotiert sind, dass die Phenylsubstituenten in den extraannularen Raum zeigen. Pfeil 2 markiert weiterhin eine dunkle Oberflächenregion, die auf einen zur intramolekularen Pore ausgerichteten Phenylring zurückzuführen ist, was mit einem kovexen Rückgratteil einhergeht. Schwarze Kreise in (c) zeigen die exakten Positionen der Phenylsubstituenten an den Carbazoleinheiten, die aus Abb. 6.11b erhalten wurden.

Im gezeigten STM-Bild in Abb. 6.12a erscheinen die carbazolbasierten Seiten des Makrozyklus ins Lumen (Pfeile 1 und 3 in Abb. 6.12a) oder den extraannularen Raum (Pfeil 2 in Abb. 6.12a) hin gebogen. Die Deformation des Rückgrats von **12** (verglichen mit der in Abb. 6.10a gezeigten Gleichgewichtsgeometrie) geht einher mit der Ausbildung konvexer

oder konkaver Rückgratsegmente. Des Weiteren werden an den Seiten des Makrozyklus dunkle Oberflächenareale beobachtet, die entweder zur intramolekularen (Pfeil 2 in Abb. 6.12a) oder zur intermolekularen Pore (Pfeile 1 und 3 in Abb. 6.12a) orientiert sind und jeweils in direkter Umgebung des Carbazolzentrums liegen. Sie können auf den Phenylring an den Carbazoleinheiten zurückgeführt werden. Letztere sind vor der Adsorption um die benachbarten Carbazol-Acetylen-Einfachbindungen rotierbar. An der Oberfläche können sie entweder in das Innere des Makrozyklus oder zur intermolekularen Pore hin ausgerichtet sein. Da in jedem Molekül drei Carbazoleinheiten vorliegen, können vier verschiedene Konformere von **12** (A-D) unterschieden werden (Abb. 6.13a-d). Im ersten Fall sind alle Carbazoleinheiten und die daran substituierten Phenylringe zur intramolekularen hin Pore orientiert (Fall A, Abbildung 6.13a und e, graue Kreise). Weiterhin können auch eine (Fall B, Abbildung 6.13b und f, ein blauer und zwei graue Kreise) und zwei (Fall C, Abbildung 6.13c und g, zwei blaue und ein grauer Kreis) Carbazoleinheiten zur intermolekularen Pore hin orientiert sein. Bei der vierten Möglichkeit (Fall D, Abbildung 6.13d und h, blaue Kreise) zeigen die Phenylsubstituenten aller Carbazoleinheiten zur intermolekularen Pore. Dies geht mit der im Verhältnis zu den bereits beschriebenen Fällen vergleichsweise stärksten Deformation der Rückgrate von **12** einher.

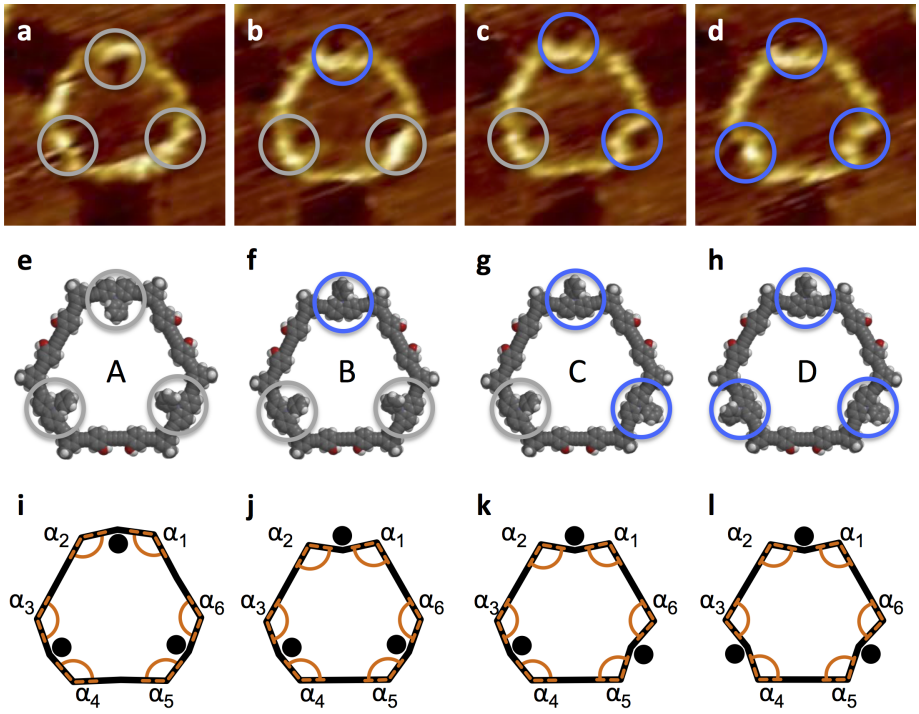


Abbildung 6.13: (a)-(d) Ausschnitte ($6{,}2 \times 6{,}2\,\mathrm{nm}^2$) aus dem in Abb. 6.12a gezeigten STM-Bild von **12**, (e)-(h) supramolekulare Modelle der Rückgrate, welche die vier möglichen Konformere A-D zeigen und (i)-(l) schematische Modelle mit markierten Innenwinkeln α_1-α_6. (a), (e) und (i) zeigen Konformer A, (b), (f) und (i) zeigen Konformer B, (c),(g) und (k) zeigen Konformer C, (d), (h) und (l) zeigen Konformer D. Phenylringe an Carbazoleinheiten, die zur intramolekularen Pore orientiert sind, sind durch graue Kreise markiert; Phenylringe, die zur intermolekularen Pore orientiert sind, werden durch blaue Kreise angezeigt. In den schematischen Modellen sind die Phenylringe durch schwarze (gefüllte) Kreise dargestellt.

Ein Maß für die Deformation der Rückgrate wird in diesem Zusammenhang über die Summe der Innenwinkel (gemessen über den Öffnungswinkel der Benzolringe an den Ecken des Makrozyklus) erhalten. Diese wurden durch GFN-FF-Rechnungen[231] auf einer Graphenschicht optimierter Rückgratstrukturen erhalten und ausgemessen. Dabei gilt: Die dialkoxylierten Makrozyklusseiten werden näherungsweise als linear betrachtet, da sie deutlich kürzer als die Persistenzlänge für Phenylen-Ethinylen-Butadiinylene sind.[160] Je kleiner bzw. größer die Summe der Innenwinkel des Konformers ist, desto konkaver bzw. konvexer ist das Rückgrat.

Dies führte nun zu der Fragestellungen, ob eine bevorzugte Geometrie der Rückgrate von **12** auf der Oberfläche besonders häufig beobachtet wird, und ob in Nachbarschaft eines jeweiligen Konformers bestimmte andere Konformere gehäuft auftreten.

Tabelle 6.1: Innenwinkel (α_1-α_6), sowie die Summe der Innenwinkel der Konformere A-D. Die Innenwinkel wurden aus mittels GFN-FF (auf einen Graphenschicht) geometrieoptimierten Rückgraten der Konformere A-D von **12** erhalten.

	α_1 [°]	α_2 [°]	α_3 [°]	α_4 [°]	α_5 [°]	α_6 [°]	$\Sigma\ \alpha_{1\text{-}6}$ [°]
A	(122 ± 1)	(125 ± 1)	(125 ± 1)	(122 ± 1)	(123 ± 1)	(125 ± 1)	(742 ± 6)
B	(116 ± 1)	(119 ± 1)	(121 ± 1)	(122 ± 1)	(126 ± 1)	(123 ± 1)	(727 ± 6)
C	(119 ± 1)	(117 ± 1)	(125 ± 1)	(121 ± 1)	(116 ± 1)	(118 ± 1)	(716 ± 6)
D	(116 ± 1)	(115 ± 1)	(119 ± 1)	(116 ± 1)	(116 ± 1)	(117 ± 1)	(699 ± 6)

Bei angenommener ungehinderter Rotation aller Carbazoleinheiten in Lösung beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Phenylsubstituent an der Carbazolgruppe nach Adsorption des Rückgrats auf die Oberfläche zur inter- bzw. intramolekularen Pore zeigt jeweils 50 %. Bei drei Carbazoleinheiten pro Molekül ergeben sich somit unterschliedliche Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten bestimmter Konformere (Abb. 6.14). Auf Grundlage, dass keine Kooperativität zwischen den einzelen Rotationsereignissen existiert, wird folgende Statistik aufgebaut: Eine Orientierung aller Phenylsubstituenten zur intra- bzw. intermolekularen Pore (Konformere A und D) wird mit einer Häufigkeit von jeweils 12,5 % erwartet (Abb. 6.14 aaa und iii). Die statistisch erwarteten, relativen Häufigkeiten der Konformere B und C betragen demnach jeweils 37,5 %.

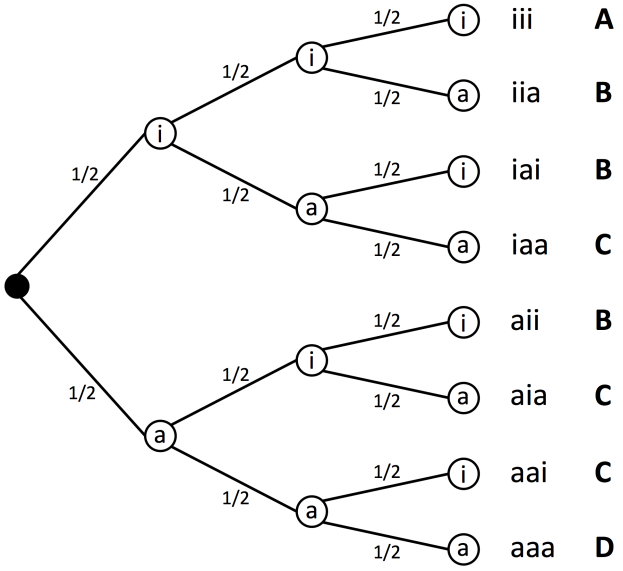


Abbildung 6.14: Statistische Betrachtung der erwarteten Verteilung der Konformere A-D von **12**. Bei gleichwertiger Rotation aller Carbazoleinheiten in Lösung entsprechen die relativen Häufigkeiten der Konformere A/D = $\frac{1}{8}$ (12,5 %), die der Konformere B/C = $\frac{3}{8}$ (37,5 %). Die Rotation der Phenylsubstituenten zur intra- und intermolekularen Nanopore wird mit i bzw. a angegeben. Die Konformere mit Kombination aai und aia etc. sind identisch.

Aus einer Auswertung des hochaufgelösten STM-Bilds in Abb. 6.12a sowie des Übersichtsbilds in Abb. 6.11b können 43 Rückgrate eindeutig einem Konformer zugeordnet werden. Dabei können 9 Moleküle Konformer A, 17 Moleküle Konformer B, 15 Moleküle Konformer C und 2 Moleküle Konformer D zugeordnet werden. Dabei wird für die Ereignisse ein statistischer Fehler von $\pm\sqrt{n}$ angenommen. Dabei stimmt die Anzahl der beobachteten Konformere B und C gut mit den aus der Statistik erwarteten Werten überein. Weiterhin wurden mehr Moleküle des Konformers A und weniger des Konformers D beobachtet, als statistisch erwartet. Diese leichte Verzerrung der Statistik ist möglicherweise auf die Deformation des Rückgrats zurückzuführen, die durch die langen alkoxykettentragenden Makrozyklusseiten beeinflusst wird. Darüber hinaus verbleibt auch der Einfluss interkalierter Lösungsmittelmoleküle auf die Häufigkeit der Konformere aufgrund der schlechten Sichtbarkeit in den STM-Bildern ungeklärt.

Es wird überdies kein Einfluss der exakten Rückgratgeometrie der adsorbierten Moleküle von **12** auf die übergeordnete Nanostruktur der Moleküle beobachtet. Die Konformere treten also auf der Oberfläche statistisch verteilt auf, und es gibt keine diesbezügliche Nah- oder Fernordnung.

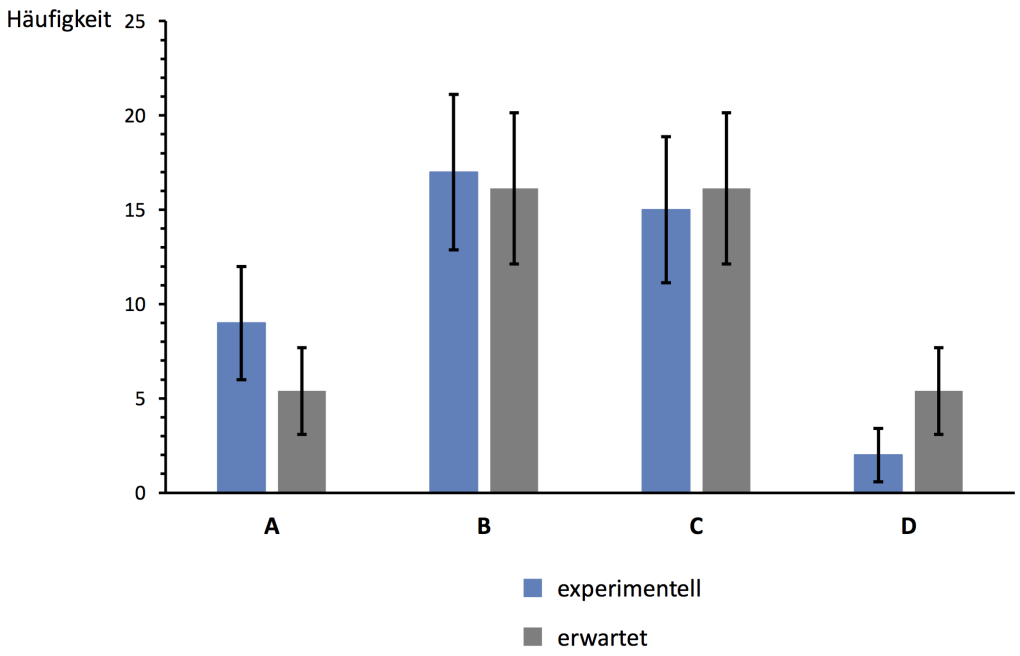


Abbildung 6.15: Statistische Verteilung der in Abb. 6.11b und 6.12 (eindeutig zuzuordnenden) beobachteten Konformere A-D mit statistischem Fehler (insgesamt 43 Rückgrate). Blaue Balken kennzeichnen die experimentell beobachteten, graue Balken die statistisch erwarteten Häufigkeiten der Konformere A-D.

6.2.2 Periodisch angeordnete Propargylalkohol-Funktionen

Selbstassemblierte Monolagen von **13** werden an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **13** in TCB mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Bei einer Konzentration von $c = 5 \times 10^{-7}$ M wird analog zur Packung von **12** eine chirale Bienenwabenstruktur (Abb. 6.16a und b) mit Domänengrößen über $200^2\,\mathrm{nm}^2$ (Abb. 6.16b) beobachtet. Weiterhin werden Packungsdefekte (Pfeil 1 in Abb. 6.16a) aufgrund fehlender Moleküle sowie helle Oberflächenbereiche innerhalb der hexagonalen Waben festgestellt, die auf dynamisch adsorbierte Moleküle von **13** innerhalb der Nanoporen (Pfeil 2 in Abb. 6.16a und Pfeil 3 in Abb. 6.16b) zurückgeführt werden können. Die Auflösung dieser Moleküle innerhalb dieser Nanoporen ist aufgrund der erhöhten Freiheitsgrade der Rotation und (zumindest in Grenzen möglichen) Translation geringer, als die der umliegenden Moleküle der 2D-kristallinen Packung.

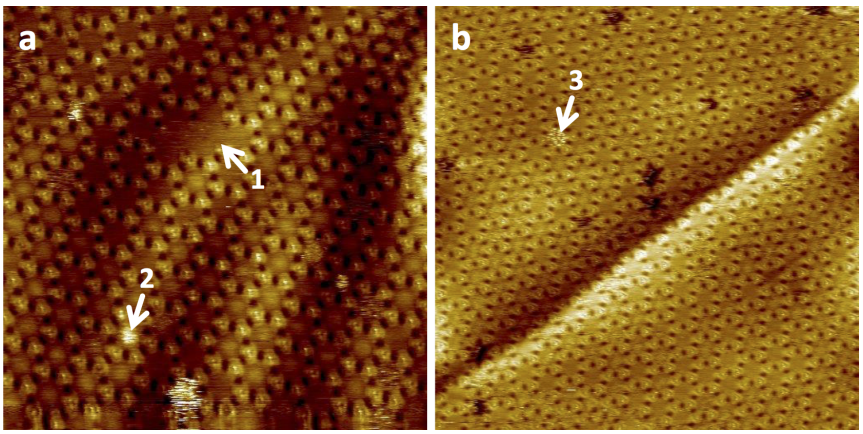


Abbildung 6.16: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **13** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **13** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}4$ V, $I_t = 17$ pA, Bildgröße 140×140 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 40$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2 (interne Scannerkalibration). Pfeil 1 in (a) markiert einen Packungsdefekt durch fehlende Moleküle. Die Pfeile 2 (in (a)) und 3 (in (b)) markieren durch unspezifisch adsorbierte Moleküle gefüllte intermolekulare Nanoporen. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

Hochaufgelöste Detailbilder von **13** liefern weitere Einblicke in die supramolekulare Packung der Moleküle. Aufgrund der MSW-Struktur der Rückgrate ist für **13** keine ungehinderte Rotation um die Carbazoleinheit mehr möglich, sodass die übergeordnete Geometrie von **13** mit Konformer A des Moleküls **12** (bei dem alle Phenylsubstituenten der Carbazoleinheiten zur intramolekularen Pore orientiert sind) vergleichbar ist. Der Packung wird eine zu **12** identische Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen unterschiedlicher Rückgratausrichtung ($\gamma(c_A,c_B) = 60°$) und $c_A \| d_1$, zugeordnet. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$ relativ zur Hauptrichtung d_1 des unterliegenden Graphittemplats orientiert. Die Hexadecyloxy-Seitenketten der Moleküle erscheinen dunkel im STM-Bild. Sie sind entlang der Hauptachsen des Substrats (d_1-d_3) orientiert und interdigitieren (wie geplant) intermolekular mit Alkoxyketten dreier benachbarter Makrozyklen im ABAB-Typ. Jeweils sechs Alkoxyketten quadruplets und Rückgratsegmente begrenzen (wie bereits für die Packung von **12** beobachtet) eine intermolekulare hexagonale Nanopore mit einem Durchmesser von $D_1 = 7{,}5$ nm. Innerhalb jeder Domäne sind die innersten Alkoxyketten relativ zu jeder hexagonalen Nanopore entweder im Uhrzeigersinn (−) oder im Gegenuhrzeigersinn (+) orientiert. Sie sind mit dynamisch adsorbierten Lösungsmittelmolekülen gefüllt, die entsprechend mittels Rastertunnelmikroskopie nicht abbildbar sind. Einige der Nanoporen enthalten auch interkalierte Moleküle von **13**, welche aufgrund unspezifischer Wechselwirkungen mit den Porenwänden eine gewisse Restmobilität aufweisen. Die Nanostruktur des alkoxysubstituierten MSW **13** dient auch als Templat für zur Volumenphase orientierte Propargylalkoholeinheiten. Letztere sind im STM-Bild eindeutig als helle punktförmige Kontrastvariationen zu erkennen und weisen intermolekulare Abstände von $\frac{a}{\sqrt{3}} = (6{,}0 \pm 0{,}1)$ nm auf. Hieraus eröffnen sich Möglichkeiten der langreichweitigen Kon-

trolle der intermolekularen Abstände dreidimensionaler Einheiten auf Festkörperoberflächen für zukünftige Anwendungen. Die Packung von **13** ist innerhalb der Messgenauigkeit zu der von **12** identisch.

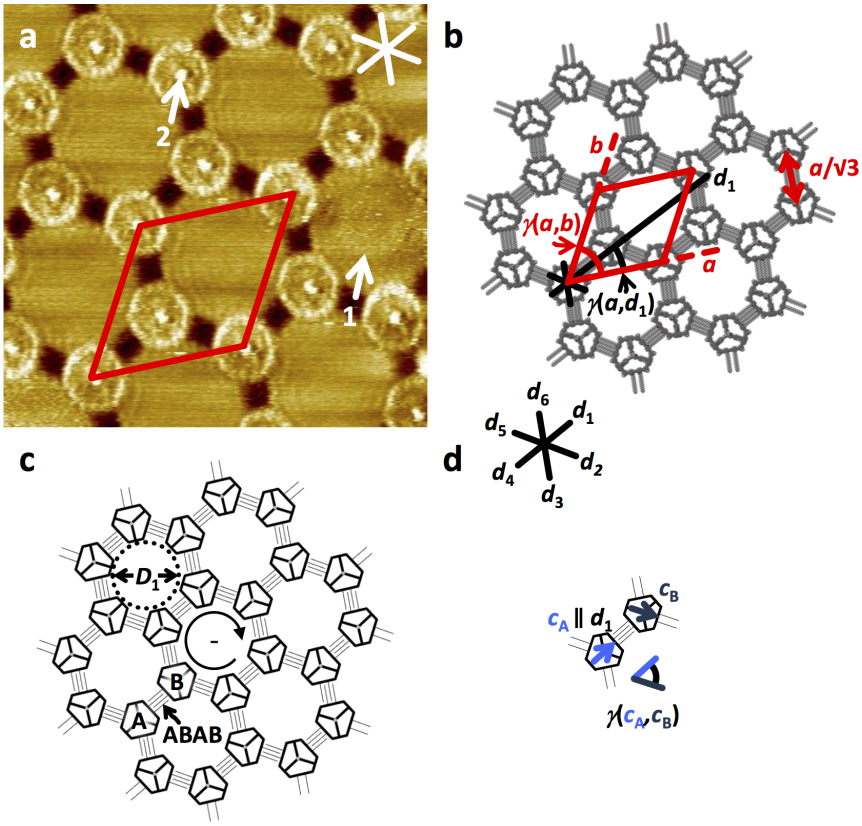


Abbildung 6.17: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c) schematisches Modell und (d) schematische Darstellung der Rückgratorientierungen benachbarter Moleküle innerhalb der supramolekularen Packung von **13** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **13** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 3 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}7$ V, $I_t = 29$ pA, $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, $\gamma(c_A,c_B) = 60°$, Bildgröße 30×30 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Pfeil 1 markiert ein unspezifisch adsorbiertes Molekül von **13**, und Pfeil 2 kennzeichnet eine punkförmige helle Kontrastvariation. Der Abstand zweier benachbarter dreidimensionaler Einheiten beträgt $\frac{a}{\sqrt{3}} = (6{,}0 \pm 0{,}1)$ nm und ist durch einen roten Doppelpfeil in (b) gekennzeichnet.[245]

6.2.3 Zweikomponentensystem isomorpher Makrozyklen

In der Vergangenheit wurde das Phasenverhalten polygonaler Arylen-Alkinylen-Makrozyklen, welche über -$OC_{16}H_{33}$-Ketten mit benachbarten Molekülen *via* Interdigitation nach dem ABAB Schema wechselwirken können, untersucht.[25] Ausschließlich für die Mischung molekularer Dreiecke und Sechsecke wurden Kokristalle beobachtet, während nach Adsorption aus anderen binären Mischungen jeweils eine Phasenseparation oder ein Einbau deformierter Molekülspezies (wie deformierter Sechsecke) in eine Domäne

von Vierecken beobachtet wurden. Binäre Mischungen von D_{3h}- (**12**) und C_S- (**13**) symmetrischer Arylen-Alkinylen-Makrozyklen, welche nach Adsorption der Reinsubstanzen aus Lösung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche Bienenwabenmuster mit einer Koordinationszahl von 3 unter Interdigitation von 2 + 2 Alkoxyketten und einem ABAB Interdigitationsschema ausbilden (Abb. 6.12 und Abb. 6.17), sollen im Folgenden diskutiert werden. Trotz der Unterschiede in der übergeordneten Molekülsymmetrie weisen beide Spezies die selben Arylen-Alkinylen-Rückgrate und extraannularen Substitutionsmuster auf. Insoweit sollten sowohl Wechselwirkungen innerhalb der Spezies (**12** + **12**, **13** + **13**), als auch speziesübergreifende Wechselwirkungen identischer Stärke, Anzahl und Richtung (d. h. gleicher Koordinationszahl und Anzahl/Orientierung der Alkoxyketten) ausgebildet werden können. Somit sind die Moleküle **12** und **13** isomorph, was durch die identischen Packungen der einzelnen Moleküle widergespiegelt wird. Die experimentellen Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit *J. Streeck* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt.[246]

Eine abstrakte, mathematische Beschreibung der Mischung kann einerseits durch diskrete Geometrie (Parkettierung) unterschiedlich gefärbter Fliesen und andererseits numerisch über den Warren-Cowley-Parameter (α) zur Beschreibung von Mischungen von Molekülen oder Atomen erfolgen.[192,247–250] Die Parkettierung oder auch lückenlose Bedeckung der euklidischen Ebene kann im vorliegenden Fall durch Dreiecke gleicher Seitenlänge erfolgen. Zu diesem Zweck wird die Bienenwabenstruktur der Moleküle auf Gitterlinien beschränkt, bei welchen jeder Knotenpunkt (*vertex*) durch sechs benachbarte regelmäßige Dreiecke gebildet wird, worauf später detailliert in Abb. 6.21 eingegangen wird. Der numerische Einblick in das Phasenverhalten zweier Spezies lässt sich hierbei allgemein über die Formel

$$\alpha_{\mathrm{AB}}(r) = 1 - \frac{\rho_{\mathrm{AB}}(r)}{\chi_{\mathrm{B}}} \tag{13}$$

beschreiben, mit $\rho_{\mathrm{AB}}(r)$ der Wahrscheinlichkeit ein Molekül von Typ B in einem bestimmten Abstand (r) zu einem Molekül des Typs A zu finden. χ_{B} gibt hierbei den Molenbruch der Komponente B an, der im vorliegenden Fall durch $\chi_{\mathrm{B}} = \frac{n_{\mathrm{B}}}{n_{\mathrm{ges}}}$ mit n_{B} als die Zahl adsorbierter Moleküle des Typs B und n_{ges} der Gesamtzahl adsorbierter Moleküle beschrieben wird. Der Abstand r bezeichnet dabei die Koordinationssphären für ein beliebiges Molekül ($r = 1$, ist die erste Koordinationssphäre, also die nächsten Nachbarn eines Moleküls). Zuerst müssen die Grenzfälle des Parameters betrachtet werden. Es resultiert ein Wertebereich von $\alpha_{\mathrm{AB}}(1) = 1$ für die Phasenseparation der Moleküle (Abb. 6.18a) und $\alpha_{\mathrm{AB}}(1) = -1$ für einen Kokristall (Abb. 6.18b) analog zur Mischung von 1,3,5-Tris(4-pyridyl)- 2,4,6-triazin (TPT) und TMA.[251] Werte für $\alpha_{\mathrm{AB}}(1)$ gegen 0 deuten auf eine statistische Mischung der beiden Komponenten hin (Abb. 6.18c). Es muss jedoch auch bedacht werden, dass bestimmte Arten komplexer binärer Mischungen ebenfalls Parameter um 0 erreichen können. Ein Beispiel eines solchen zugrundeliegenden Ord-

nungsphänomens wäre ein Molekül A mit einer bestimmten Koordinationszahl, das von *n* Molekülen des Typs A und 0,5*n* Molekülen des Typs B umgeben ist wobei zusätzlich eine bestimmte Anordnung der Moleküle innerhalb der betrachteten Koordinationssphäre resultiert (Abb. 6.18d). So kann ein Molekül (A) mit einer Koordinationszahl 3 von jeweils zwei Molekülen des Typs A und einem Molekül des Typs B, wie in Abb. 6.18d gezeigt, umgeben sein. Intrinsisch gibt das Verhältnis der Moleküle innerhalb der Einheitszelle auch den Molenbruch der Komponenten auf einer idealen Oberfläche an. Für diesen Kokristall resultiert trotz des hohen Maßes an Ordnung ebenfalls ein Warren-Cowley-Parameter von 0.

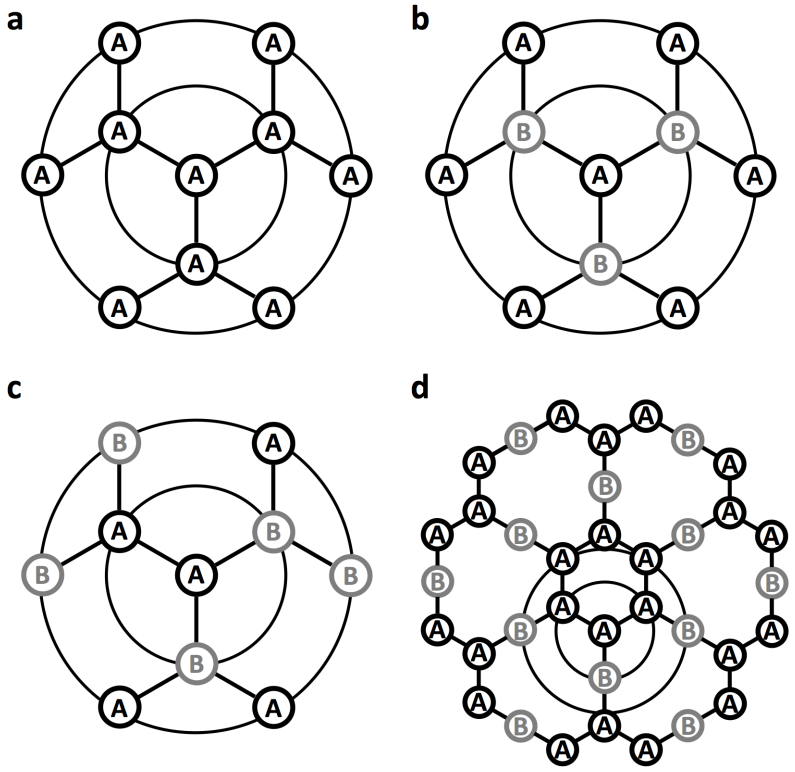


Abbildung 6.18: (a)-(d) Schematische Darstellung hypothetischer Strukturen und Grenzfälle von Mischungen zweier Komponenten mit Koordinationszahl 3 (a)-(c) und den Koordinationszahlen 3 und 2 (d) sowie zugehörige Koordinationssphären. (a) Grenzfall der Phasenseparation der beiden Komponenten, (b) Grenzfall der hochgeordneten Mischung, (c) Grenzfall der statistischen Mischung und (d) hypothetische Struktur einer hochgeordneten Mischung mit (verfälschtem) Warren-Cowley-Parameter 0 für die erste Koordinationssphäre.

Im Experiment wird nach Aufbringen einer Lösung von **12** und **13** ($c_{12} = 9 \times 10^{-6}$ M, $c_{13} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{12}:c_{13} = 90:1) in TCB auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche erneut eine Bienenwabenstruktur einer Mischung der beiden Moleküle beobachtet. Der visuelle Eindruck des STM-Bilds deutet auf eine statistische Verteilung gefüllter (mit intraannularer Einheit, **13**) und ungefüllter (nur Makrozyklus, **12**) Moleküle hin, da im STM-Bild beide Spezies in einer Domäne ohne Störung der Nah- und Fernordnung beobachtet werden. Dabei sind sowohl Homo-Wechselwirkungen von Molekülen von **12** (und **13**), als

auch speziesübergreifende Wechselwirkungen präsent. Dies bestätigt ebenfalls den Isomorphismus der Moleküle **12** und **13**. Aufgrund der Auflösung des STM-Bilds lassen sich die beiden Moleküle auf der Oberfläche eindeutig an der intraannularen Einheit (Pfeil 1 in Abb. 6.19a) unterscheiden. Des Weiteren können, wie bereits für die Packung von **12**, Konformere unterschieden werden, die offensichtlich auch im vorliegenden Fall keinen Einfluss auf die Fernordnung der Packung haben. Innerhalb der intramolekularen Poren von **12** werden mittelhelle, punktförmige Kontrastvariationen beobachtet und durch die Pfeile 2 und 4 in Abb. 6.19a gekennzeichnet. Diese Kontrastvariationen können auf die Interkalation von TCB in die intramolekularen Nanoporen von **12** zurückgeführt werden. Die Mischung beider Moleküle auf der Oberfläche scheint statistisch, sodass keine bevorzugte Umgebung der Moleküle von **12** (oder **13**) festgestellt werden kann. Zur Überprüfung der bereits vermuteten statistischen Mischung der Moleküle soll nun der Warren-Cowley-Koeffizient einen numerischen Einblick in die Ordnung der Nanostruktur ermöglichen.

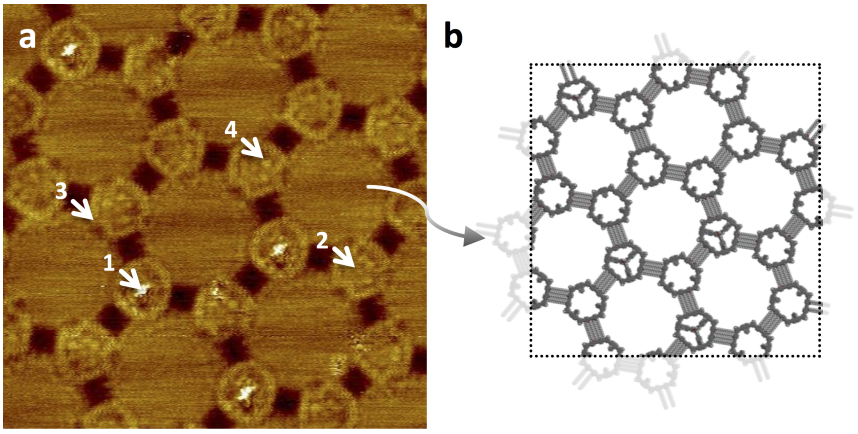


Abbildung 6.19: (a) STM-Bild einer binären Mischung von **12** und **13** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer vorgemischten Lösung von **12** und **13** in TCB und (b) supramolekulares Modell (Transkript) der in (a) gezeigten Mischung von **12** und **13**. Bildparameter und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{12} = 9 \times 10^{-6}$ M, $c_{13} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße $32{,}1 \times 32{,}1$ nm^2 getempert für 20 s bei 80 °C. Pfeil 1 markiert die, in die Volumenphase zeigende, intraannulare Einheit. Pfeil 2 kennzeichnet ein deformiertes Rückgrat von **12**. Die Pfeile 3 und 4 markieren Kontrastvariationen in intramolekularen Poren von **12**, die auf interkalierte TCB-Moleküle schließen lassen. STM-Bild in (a) auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Streeck*.[246]

Um einen statistisch signifikanten Einblick in die Ordnung der vorliegenden Mischung der Moleküle **12** (A) und **13** (B) zu erhalten, muss der Warren-Cowley-Koeffizient ($\alpha_{12,13}$) für die erste Koordinationssphäre ($r = 6{,}0$ nm) errechnet werden. Dieser wird für Abb. 6.20c mit 147 eindeutig identifizierbaren Molekülen zu $\alpha_{12,13}(1) \approx -0{,}03$ und $\alpha_{13,12}(1) \approx -0{,}08$ berechnet. Aus diesen Werten geht hervor, dass eine statistische Mischung ohne Selbstordnungspräferenzen vorliegt. Die von *Warren* und *Cowley* beschriebene Methode beschreibt die Packung der Polygone **12** und **13** jedoch nur unvollständig. Einen tieferen Einblick in die statistische Mischung liefert die diskrete Geometrie mit der Betrachtung des *Tilings* (Fliesenmuster), hier beschrieben als 3^6-Muster mit Färbung ein-

zelner Fliesen des vorliegenden Packungsmusters nach der Nomenklatur von *B. Grünbaum*.[252] Aus den STM-Bildern in Abb. 6.20a-c wird ersichtlich, dass alle möglichen Permutationen der Anordnung der Moleküle beobachetet werden: Die drei weißen Kästen (b, d, i) in Abb. 6.20A zeigen die *Tilings* (b) 111112, (d) 111212 und (i) 121212, die in Abb. 6.21 beschrieben werden. Der im weiß gestrichelten Kasten in Abb. 6.20B gezeigte Fall (f) 111222 kann durch das *Tiling* in Abb. 6.21f beschrieben werden. Weiß gestrichelte Kästen in Abb. 6.20C markieren die verbleibenden Fälle (c) 111122, (l) 122122, (j) 112222, (e) 112112, (h) 112122, (g) 112122 (k) 121222 und (m) 122222, die durch die *Tilings* c,l,j,e,h,g,k,m in Abb. 6.21 beschrieben werden. Dieser qualitative Nachweis, gepaart mit der Kombination der beiden mathematischen Konzepte, liefert nun den Beleg, dass die Packungen der Moleküle – was *a priori* nicht vorauszusagen war – zueinander identisch und folglich unabhängig von der intraannularen Substitution von **13** sind. Dies führte zu der Frage, ob ein großer, sterisch anspruchsvoller Substituent (mit Affinität zur HOPG-Oberfläche, Bindungsenergie eines einzelnen Fullerens (C_{60}) zur Oberfläche $\approx 0{,}85\,\mathrm{eV}$[253]) Einfluss auf die ausgebildete Nanostruktur nehmen würde. Zu diesem Zweck wurde ein Fulleren ($PC_{61}BA$) mit der chemisch reaktiven Propargylalkohol-Gruppe von **13** verestert.

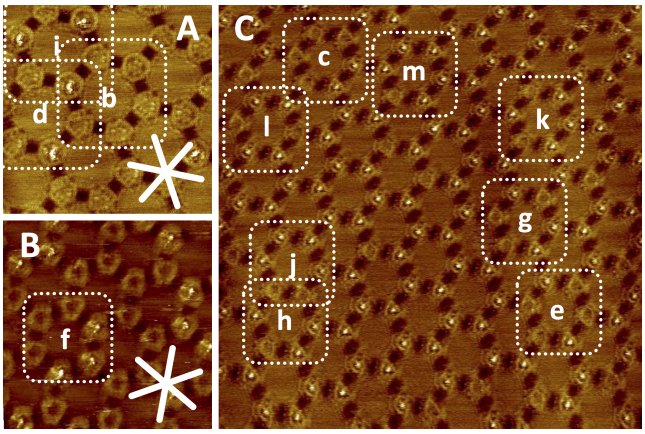


Abbildung 6.20: (A)-(C) STM-Bild einer binären Mischung von **12** und **13** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer vorgemischten Lösung von **12** und **13** in TCB. Bildparameter und zusätzliche Parameter: (a) $c_{12} = 9 \times 10^{-6}$ M, $c_{13} = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße $32{,}1 \times 32{,}1\,\mathrm{nm}^2$, Adsorption bei Raumtemperatur; (b) $c_{12} = 3 \times 10^{-6}$ M, $c_{13} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}3$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße $39{,}5 \times 39{,}5\,\mathrm{nm}^2$, 20 s bei 80 °C getempert; (c) $c_{12} = 4 \times 10^{-6}$ M, $c_{13} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}3$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße $103 \times 103\,\mathrm{nm}^2$, 20 s bei 80 °C getempert. Weiß gestrichelte Kästen geben alle Permutationen möglicher hexagonaler *Tilings* eines gefärbten 3^6-Packungsmusters wieder. Weiße Linien zeigen die Hauptachsen des HOPG. Die Buchstaben (b)-(m) innerhalb der gepunkteten, weißen Kästen repräsentieren einzelne Strukturen aus Abb. 6.21 gleicher Benennung. STM-Bilder in (A)-(C) auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Streeck*.[246]

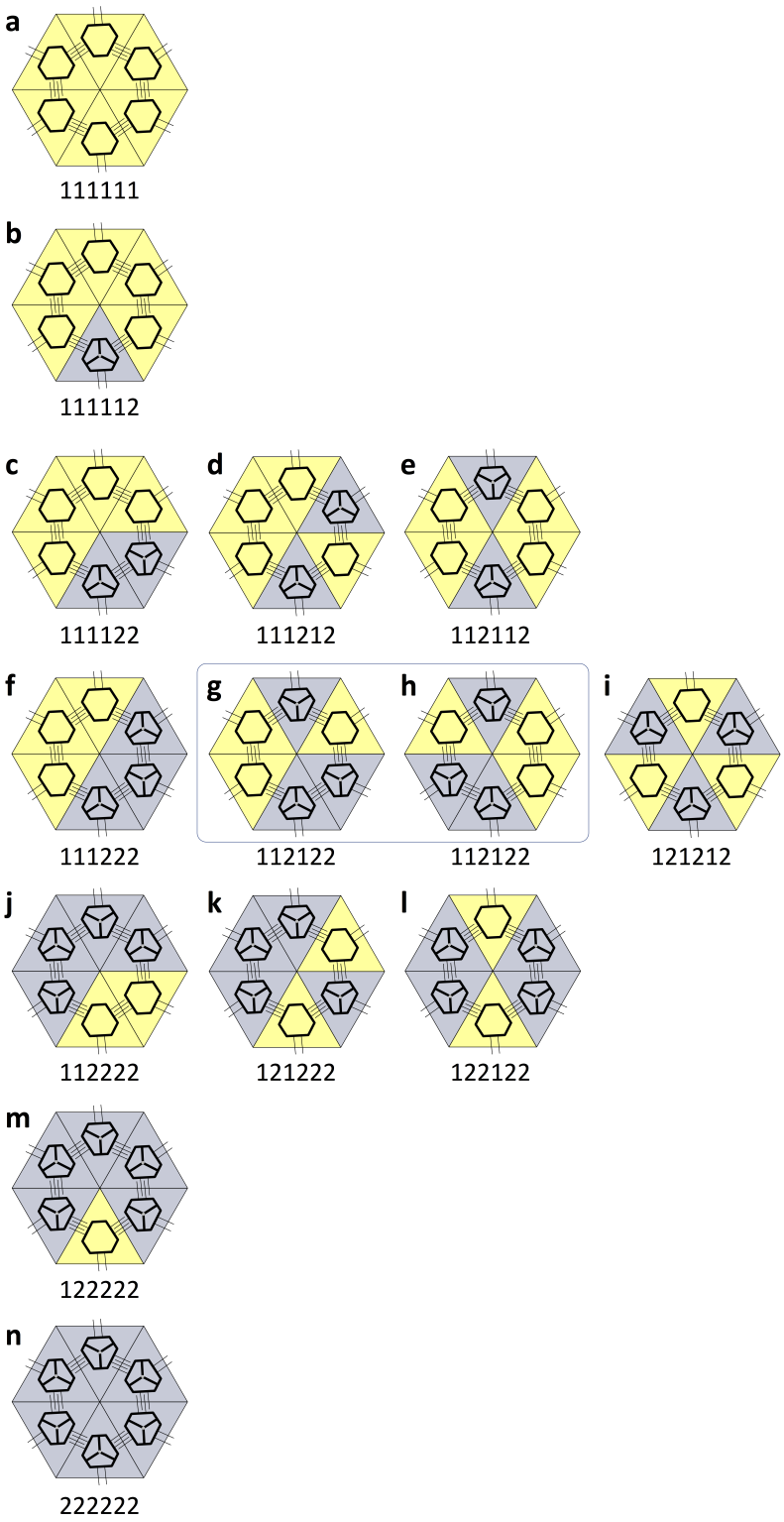


Abbildung 6.21: *Tilings* von sechs (schematischen) dreieckigen Arylen-Alkinylen-Makrozyklen **12** und **13**, die farbige Kacheln (gelb: 1, blau: 2) überlagern. Die Zuordnung von 1 und 2 ist durch die Reihenfolge des Aufbaus im Uhrzeigersinn (bzw. gegen den Uhrzeigersinn) angezeigt, sodass eine Akkumulation von 1 (d. h. kleinere Zahlen zuerst) erreicht wird.[252]

6.2.4 Periodisch angeordnete rotierende Fullerene an molekularen Ständern

Zur Überprüfung der Verlässlichkeit und Robustheit des Packungskonzepts auch bei größeren, in die dritte Dimension orientierten Einheiten wird das fullerensubstituierte MSW **14** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche untersucht. Es ist hinsichtlich seiner Rückgratgröße, Form und Alkoxykettensubstitution vergleichbar mit **12** und **13**, wenngleich es einen sterisch anspruchsvollen Substituenten (Fulleren-Derivat, [6,6]-Phenyl-C_{61}Buttersäure) an der Tetraphenylmethan-Zentraleinheit aufweist. Hierbei soll überprüft werden, ob eine wirksame Entkopplung der Fulleren-Einheit gegeben und die beobachtete Nanostruktur auf der Oberfläche weiterhin unabhängig von der Substitution der Zentraleinheit ist.

Nach Auftropfen einer $c = 1 \times 10^{-7}$ M Lösung von **14** in TCB auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche wird erneut eine chirale Bienenwabenstruktur (Abb. 6.22a) mit Domänengrößen über $125 \times 125\,\mathrm{nm}^2$ (Abb. 6.22b), wenngleich mit Defekten, beobachtet. Letztere sind vergleichbar mit den Defekten in den zuvor beschriebenen Packungen von **12** und **13**. Dazu gehören fehlende Moleküle innerhalb der Packung (Pfeil 1 in Abb. 6.22a und Pfeil 3 in Abb. 6.22b). Darüber hinaus fehlt einem einzelnen Molekül ein Fullerensubstituent (Pfeil 2 in Abb. 6.22a). Dies zeigt die Unterscheidbarkeit dreidimensionaler Einheiten auf der Oberfläche bei den vorliegenden Bildparametern und Größenunterschieden der dreidimensionalen Einheiten. Des Weiteren können dadurch auch Rückschlüsse auf die Verlässlichkeit des Packungskonzepts und den Isomorphismus von **12**/**13** und **14** gezogen werden.

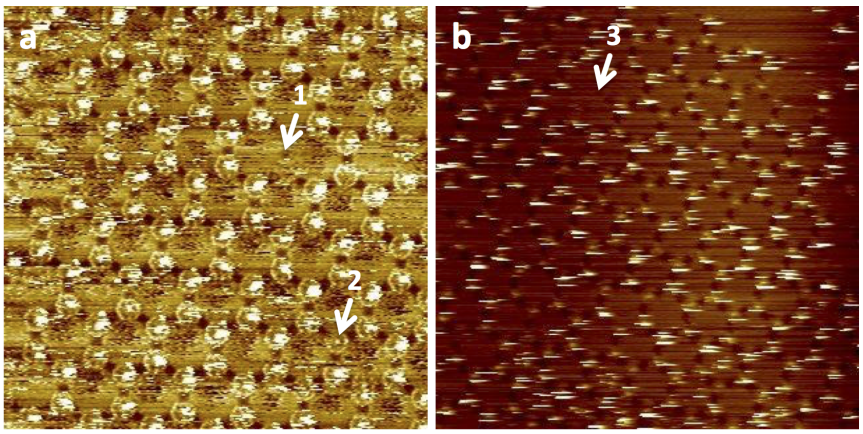


Abbildung 6.22: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **14** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **14** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 55$ pA, Bildgröße $89 \times 89\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration); (b) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße $125 \times 125\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration). Die Pfeile 1 in (a) und 3 in (b) markieren einen Packungsdefekt durch fehlende Moleküle. Ein fehlender Fulleren-Substituent ist durch Pfeil 2 in (a) gekennzeichnet. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

Der Packung wird eine (zu **12** und **13** identische) Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm und $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ und zusätzlichen Packungsparametern $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen zugeordnet. Dies verdeutlicht erneut den gewünschten Isomorphismus von **12**/**13** und **14** und die damit verbundene Austauschbarkeit der intraannularen Einheiten sowie die Robustheit des Packungskonzepts. Im STM-Bild erscheinen die Rückgrate der Moleküle **14** nur geringfügig heller als das Substrat selbst (Pfeil 1 in Abb. 6.23a). Die Rückgrate werden hier (bei einer moderaten Biasspannung von $V_S = -0{,}8$ V) durch einen "Schleier" maximal heller Scanliniensegmente an jeder Rückgratposition überlagert.

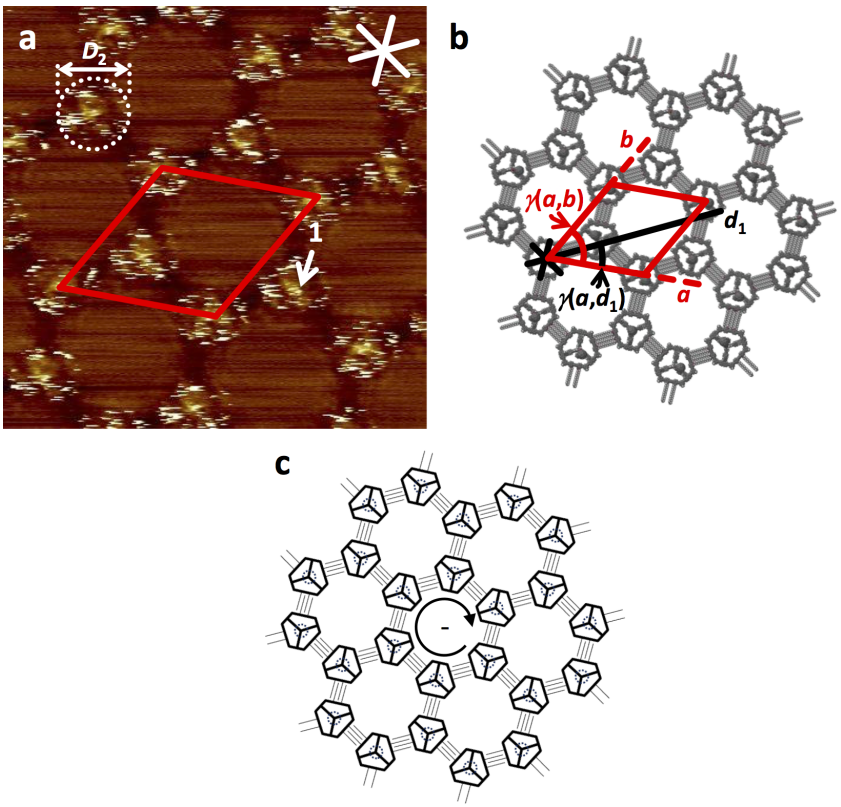


Abbildung 6.23: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c) schematisches Modell der supramolekularen Packung von **14** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **14** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 30$ pA, $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, Bildgröße 30×30 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Pfeil 1 markiert ein Molekül mit schwach sichtbarem MSW-Rückgrat. Der weiß gepunktete Kreis ($D_2 = 5$ nm) kennzeichnet eine helle, diffuse Oberflächenregion, die der (in Grenzen) mobilen Fulleren-Einheit zugeordnet werden kann.[245]

Diese Charakteristika dominieren das STM-Bild auch bei mittleren und kleinen positiven Vorspannungen von $V_S = +1{,}1$ V und $V_S = +0{,}5$ V (weiße gestrichelte Kreise in Abb. 6.24a und b). Dies steht jedoch im Widerspruch zu bereits untersuchten, elektronisch entkoppelten, statischen Doppellagen-Systemen, welche eine große Biasabhängigkeit des

Bildkontrasts aufweisen.[101,104] Der Durchmesser dieser beobachteten Bereiche beträgt $D_2 = 5$ nm (weiß gestrichelter Kreis in Abb. 6.23a). Er erscheint sehr groß, verglichen mit dem van-der-Waals-Durchmesser eines Fullerens von 1 nm und dem Durchmesser des Speichenrad-Rückgrats von 4 nm. In Anbetracht der Länge und Rotationsfreiheitsgrade der Butylkette als kovalentes Bindeglied der Fulleren-Einheit mit dem MSW-Rückgrat, vermittelt durch σ-Bindungen, ist die Mobilität der Fulleren-Einheit in einem Volumen von 1×10^{-23} l innerhalb und oberhalb der Molekülebene erlaubt.

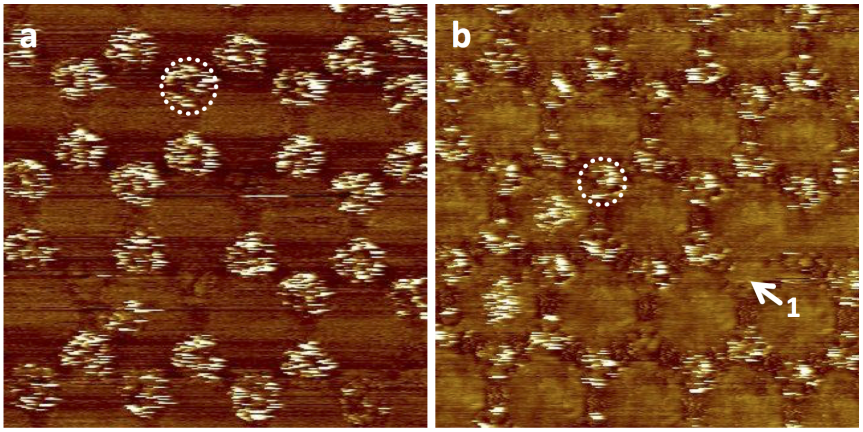


Abbildung 6.24: (a)-(b) Übersichtsbilder der Vorspannungsabhängigkeit des Bildkontrasts der supramolekularen Packung von **14** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **14** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = +1{,}1$ V, $I_t = 29$ pA, Bildgröße 50×50 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = +0{,}5$ V, $I_t = 9$ pA, Bildgröße 55×55 nm^2 (interne Scannerkalibration). Weiß gestrichelte Kreise in (a) und (b) markieren helle, diffuse Kontrastvariationen. Pfeil 1 in (b) markiert ein Molekül ohne Fulleren-Einheit. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

Die STM-Bilder (Abb. 6.23a und Abb. 6.24a und b) zeigen eindeutig, dass die Sichtbarkeit der Fulleren-Einheit nicht von der gewählten Vorspannung abhängig ist. In jedem Fall erscheint das Fulleren als unterbrochene Scanlinien (entlang der schnellen Scanrichtung) mit maximaler Helligkeit, die das gesamte MSW-Rückgrat überlagern (weiß gepunktete Kreise in Abb. 6.23a und Abb. 6.24a und b). Dieses Phänomen ist auch unabhängig vom Vorzeichen (d. h. der Tunnelrichtung) der Vorspannung. Die HOMOs und LUMOs der Fulleren-Einheit und des Rückgrats sind dabei elektronisch entkoppelt und entlang des "*voltage drop*" (der Verbindungslinie zwischen den Ferminiveaus von Spitze E_F^{Spitze} und Substrat $E_F^{\text{Sub.}}$) aufgespalten. Sind Molekülorbitale im Leitungsbereich lokalisiert, führen diese zu einer Zunahme des Tunnelstroms verglichen mit Vakuum (siehe Kapitel 2.4.3) oder energetisch außerhalb gelegenen Orbitale. Wird nun eine moderate negative Biasspannung zwischen Spitze und Substrat angelegt, sind sowohl das HOMO des MSW-Rückgrats, als auch das HOMO der Fulleren-Einheit energetisch innerhalb des Leitungsbereichs lokalisiert (Abb. 6.25a). Infolgedessen sollten beide Molekülteile zum detektierten Tunnelstrom beitragen und dadurch im STM-Bild sichtbar sein. Darüber hinaus ist aufgrund der Art der kovalenten Verknüpfung des Fullerens und des Rückgrats auch die Distanz des Fullerens zur Oberfläche und Spitze veränderlich. Damit geht auch,

wie in Abb. 6.25a (grauer Balken) gezeigt, eine Veränderung der energetischen Lage der Grenzorbitale der Fulleren-Einheit einher. Dies sollte jedoch keinen Einfluss auf die Sichtbarkeit der dreidimensionalen Einheit haben. Darüber hinaus führt die Ausdehnung der Fulleren-Einheit in die Volumenphase zu einer Dominanz des Fullerens im STM-Bild, sobald es sich räumlich zwischen Spitze und MSW-Rückgrat/Substrat befindet, was sich durch helle Scanlinien im STM-Bild äußert. Ist das Fulleren aufgrund von thermischer oder spitzeninduzierter Bewegung zeitweise nicht zwischen Spitze und Substrat lokalisiert, so wird dies als dunkle Scanlinie im STM-Bild beobachtet. Diese zufällige Akkumulation heller (und dunkler) Scanlinien über der Makrozyklenebene wird als diffuse Kontrastvariation (Fulleren-Nebel) im STM-Bild beobachtet.

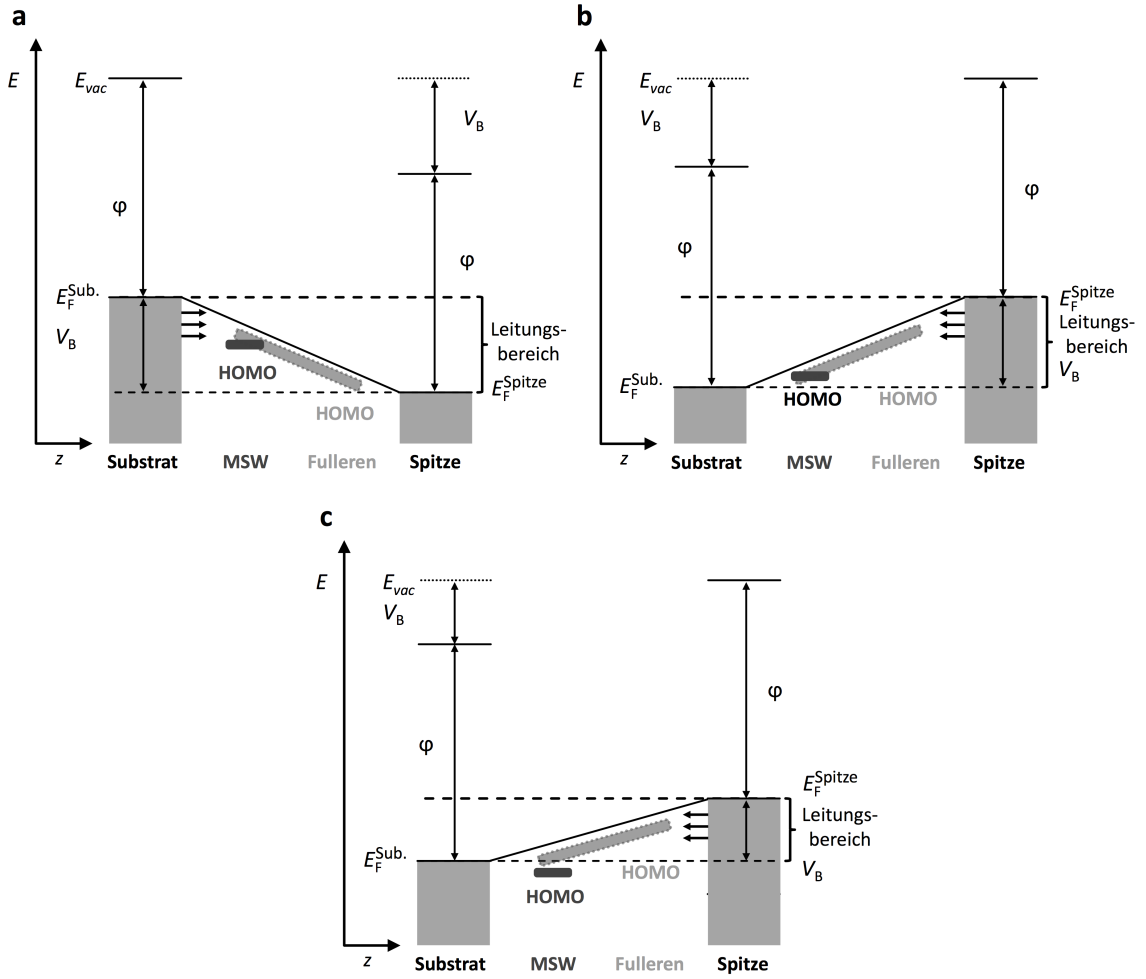


Abbildung 6.25: Energieniveauschemata des Substrats, Spitze und HOMOs des Speichradrückgrats und der Fulleren-Einheit von **14** bei (a) moderater negativer Vorspannung, (b) moderater positiver Vorspannung und (c) kleiner positiver Vorspannung. Die energetische Lage des HOMOs der Fulleren-Einheit variiert mit der exakten Position zwischen Spitze und Probe, da es sich aufgrund der flexiblen kovalenten Anbindung näher am Substrat oder näher an der Spitze befinden kann.[245]

Bei moderater positiver Vorspannung ($V_S = +1{,}1\,V$, Tunnelrichtung von Spitze zu Substrat) wird eine vergleichbare, wenngleich inverse energetische Konstellation erwartet (Abb. 6.25b). Dieses Verhalten wird durch das STM-Bild in Abb. 6.24a bestätigt.

Bei kleinen positiven Vorspannungen ($V_S = +0{,}5\,V$) sollte sich das HOMO des molekularen Rückgrats außerhalb der Leitungsregion befinden. Auch in diesem Fall bestätigt das STM-Bild (Abb. 6.24b) dieses Verhalten, da die zentrale Tetraphenylmethaneinheit, sowie die Makrozyklus-Plattform nicht sichtbar sind (Pfeil 1 in Abb. 6.24b) und das STM-Bild weiterhin von hellen, unterbrochenen Scanlinien dominiert wird.

Um die Bewegung der Fulleren-Einheit auf molekularer Ebene zu untersuchen, wurde von *S. Spicher* aus der Arbeitsgruppe *Grimme* eine Molekulardynamiksimulation (MD-Simulation) durchgeführt. Letztere wurde für ein Molekül von **14** auf einem Graphenausschnitt ($C_{924}H_{84}$, Abb. 6.26a-c) mittels eines vollständig automatisierten, teilweise polarisierbaren generischen Kraftfelds (GFN-FF[231]) in einem Lösungsmittelkontinuum (*Generalized Born Surface Area*, GBSA[254,255]) mit Tetrahydrofuran (THF) (statt TCB) durchgeführt. Ausgehend von einer idealisierten Ausgangsgeometrie (in der das Fulleren den maximalen Abstand zum Graphitsubstrat einnimmt, Abb. 6.26a) verringert sich der Fulleren-Oberfläche-Abstand und erreicht nach nur 50 ps (Abb. 6.26b) einen Endzustand, in dem das Fulleren in einer der drei intramolekularen Nanoporen des MSW-Rückgrats lokalisiert ist (Abb. 6.26c). Diese intramolekulare Nanopore dient hier als Bindungstasche und limitiert – gemeinsam mit der kovalenten Verknüpfung zum MSW – die 2D-Diffusion der Fulleren-Einheit. Daraus lässt sich ableiten, dass unter Quasiequilibriumsbedingungen die Wechselwirkung des Fullerens mit der Bindungstasche größer zu sein scheint, als die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Hierbei ist zu beachten, dass (um aussagekräftigere Ergebnisse zu erlangen) eine explizite Behandlung des Lösungsmittels, sowie längere Simulationszeiten notwendig sein könnten.

In der Simulation wurde ein lokalisiertes Fulleren in einer der drei intramolekularen Nanoporen des Speichenrads beobachtet. Im STM-Experiment wurde ein besseres Lösungsmittel (TCB) für Fullerene verwendet als in der Rechnung (THF). Darüber hinaus blieb die STM-Spitze in der Simulation unberücksichtigt. Aus dem STM-Experiment geht eine Bewegung der PCBA-Einheit eindeutig hervor. Insoweit wird davon ausgegangen, dass die Mobilität der adsorbierten Fullerene durch den Scanprozess der STM-Spitze induziert wird.[256–259] Ob das Fulleren wechselweise eine der drei Taschen des MSW-Templats besetzt, oder sich auch länger in der Volumenphase aufhält (vgl. Abb. 6.26a und b) bleibt letztlich unklar.

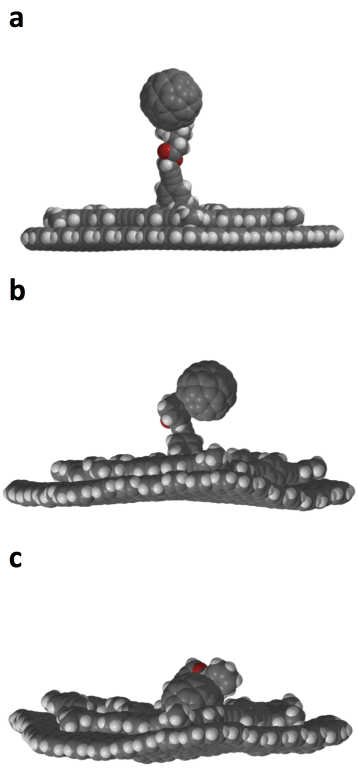


Abbildung 6.26: (a)-(d) Ausschnitte aus einer Molekulardynamiksimulation eines Moleküls von **14** auf einem Graphenausschnitt ($C_{924}H_{84}$) in einem GBSA-Lösungsmittelkontinuum (THF) erhalten aus GFN-FF-Rechnungen bei 298 K. In (a) ist die Ausgangsgeometrie bei 0 ps, in (b) eine Orientierung der Fulleren-Einheit zur Oberfläche bei 40 ps und in (c) eine Adsorption der Fullereneinheit (Endgeometrie) bei 1 ns gezeigt.[245]

6.2.5 Starr angebundene Perylenmonoimide an Ständereinheiten

Aus der Beweglichkeit der Fulleren-Einheit von **14**, die einerseits durch die STM-Bilder und andererseits durch die MD-Simulation gezeigt wurde, kann geschlossen werden, dass eine permanente Entkopplung eines Substituenten nur durch Vermeidung flexibler Gruppen und direkter Substitution an der *spacer*-Einheit erreicht werden kann. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde eine analoge GFN-FF-Rechnung (erneut in einem GBSA-Lösungsmittelkontinuum mit THF) von **15** durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein dialkyliertes Perylenmonoimid, das kovalent mit der Speichenrad-Plattform *via* eines verlängerten Phenylen-Ethinylen-*spacers* gebunden ist. Die MD-Simulation – erneut auf einem Graphenausschnitt ($C_{924}H_{84}$) durchgeführt – zeigt, dass es im Gegensatz zur MD-Simulation von **14** über den gesamten Simulationszeitraum (1 ns) zwar zu Verformungen der *spacer*-Einheit, aber zu keinem Zeitpunkt zu einer Adsorption der Peryleneinheit auf das HOPG-Substrat (oder den Rand des Makrozyklus) kommt. Unklar bleibt, ob die hohe Affinität der PMI-Einheit die Adsorptionseigenschaften des MSW-Rückgrats verändern oder sogar zu einem Zusammenbruch des Packungskonzepts auf der Oberfläche führen könnte.

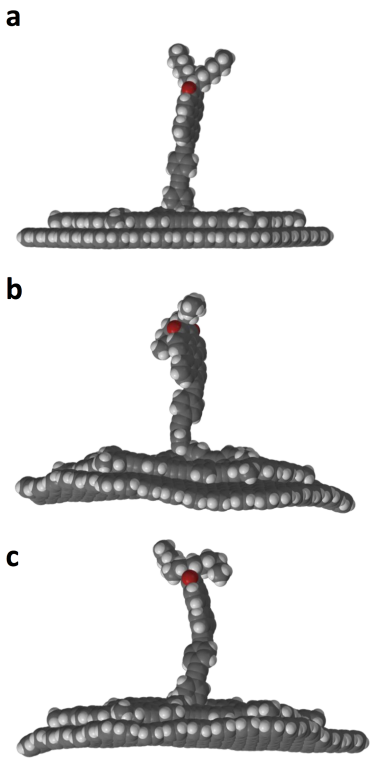


Abbildung 6.27: (a)-(d) Ausschnitte aus einer Molekulardynamiksimulation eines Moleküls von **15** auf einem Graphenausschnitt ($C_{924}H_{84}$) in einem GBSA-Lösungsmittelkontinuum (THF) erhalten aus GFN-FF-Rechnungen bei 298 K. In (a) ist die Ausgangsgeometrie bei 0 ps, in (b) die Rückgratgeometrie bei 40 ps und in (c) die Rückgratgeometrie (Endgeometrie) bei 1 ns gezeigt.[245]

Bei Konzentrationen von $c = 1 \times 10^{-5}$- 5×10^{-7} M in der über der Oberfläche stehenden Lösung wird analog zu **12**, **13** und **14** eine chirale Bienenwabenstruktur mit Domänengrößen über 100^2 nm^2 beobachtet. Darüber hinaus werden, analog zu den bereits beschriebenen Packungen, Kontrastvariationen im Zentrum der intermolekularen hexagonalen Nanoporen beobachtet, die erneut unspezifisch adsorbierten Molekülen von **15** zugeordnet werden können. Weiterhin wird im Zentrum jedes Makrozyklus-Rückgrats (abhängig von den gewählten Bildgebungsparametern) eine helle, punktförmige Kontrastvariation beobachtet.

Der Packung von **15** kann – erneut – eine (zu **12**, **13** und **14**) identische Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ und zusätzlichen Packungsparametern $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$ bestehend aus zwei Molekülen zugeordnet werden. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen hier ($V_S = -0{,}61$ V) verglichen mit den Rückgraten von **13** (Abb. 6.17a) weniger deutlich, während die dreidimensionale Zentraleinheit einen hellen Kontrast aufweist. Letztere erscheint im STM-Bild immer noch punktförmig, wenngleich mit einem größeren Durchmesser als bisher für **13** beobachtet.

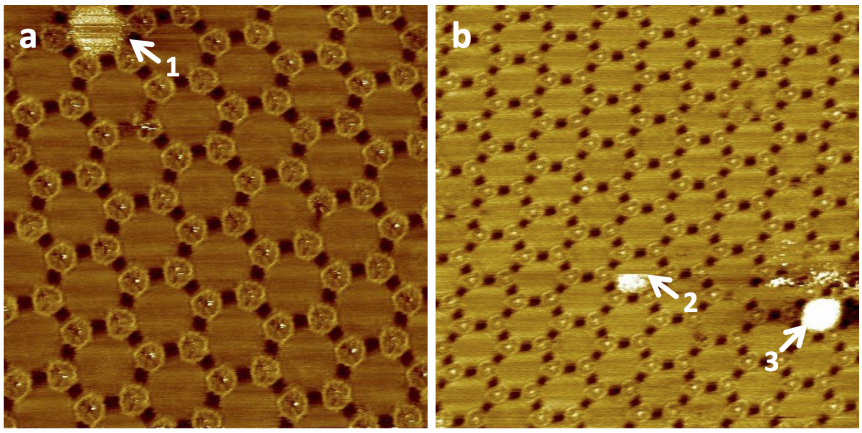


Abbildung 6.28: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packung von **15** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **15** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 24$ pA, Bildgröße 72×72 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 50$ pA, Bildgröße 100×100 nm^2 (interne Scannerkalibration). Die Pfeile 1 in (a) sowie 2 und 3 in (b) markieren unspezifisch adsorbierte Moleküle von **15** in intermolekularen Nanoporen. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

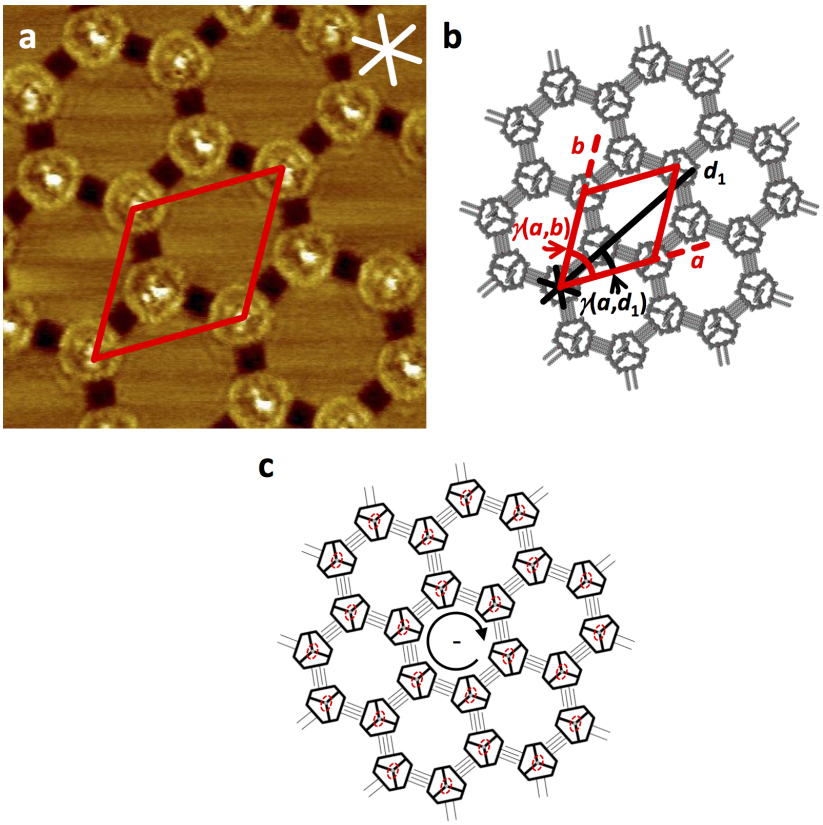


Abbildung 6.29: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell und (c) schematisches Modell der supramolekularen Packung von **15** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **15** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}61$ V, $I_t = 21$ pA, $a = b = (10{,}4 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, Bildgröße 30×30 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats.[245]

Das hochaufgelöste STM-Bild (Abb. 6.29a) zeigt zudem, dass bei moderaten negativen Vorspannungen ($V_S = -0{,}61$ V) sowohl das MSW-Rückgrat als auch die dreidimensionale Einheit parallel abbildbar sind. Daraus kann geschlossen werden, dass sich beide (elektronisch voneinander entkoppelten) HOMOs energetisch innerhalb des Leitungsbereichs zwischen E_F^{Spitze} und $E_F^{Sub.}$ befinden müssen und deshalb zum vorliegenden Bildkontrast beitragen (Abb. 6.30a).

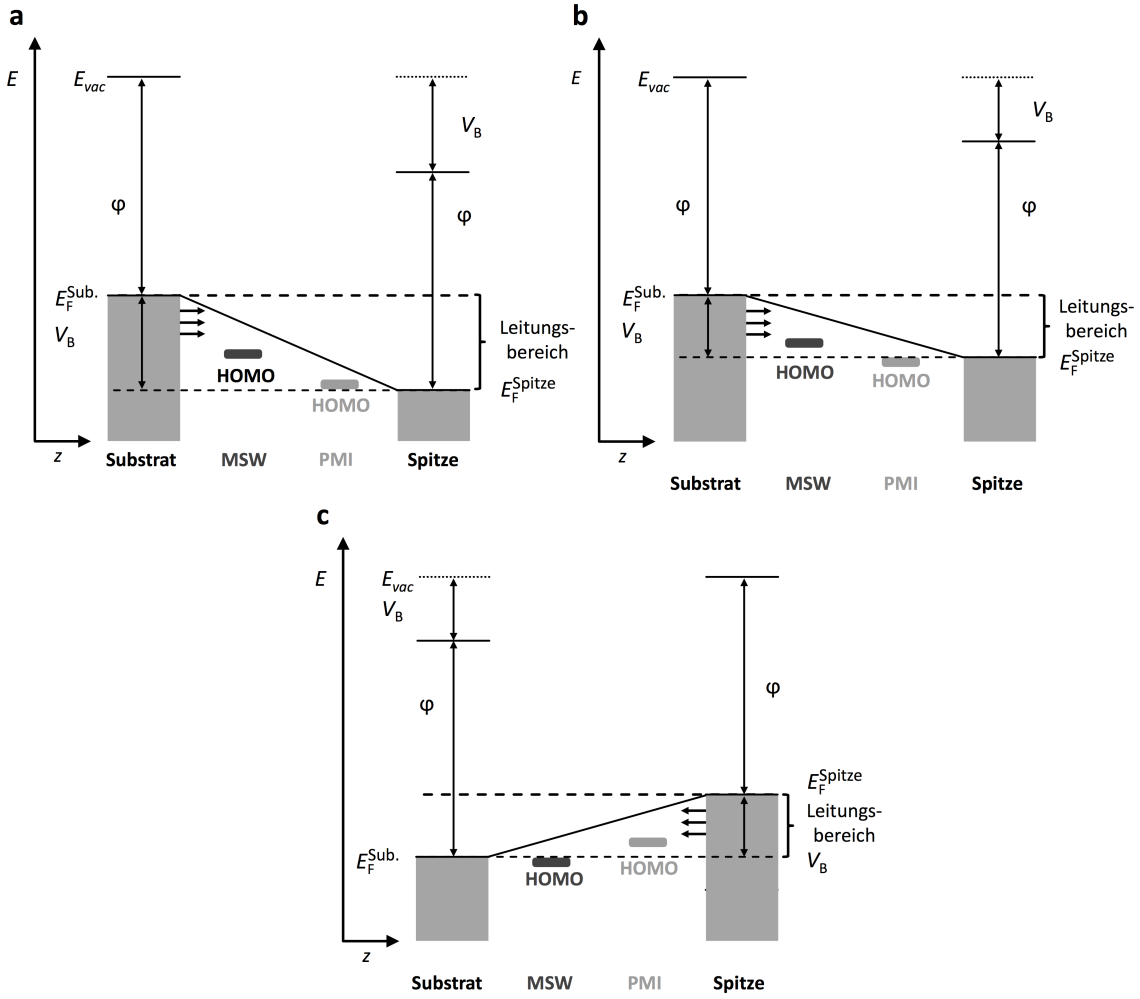


Abbildung 6.30: Energieniveauschemata des Substrats, der Spitze und der HOMOs des Speichradrückgrats und der PMI-Einheit von **15** bei (a) moderater negativer Vorspannung, (b) großer negativer Vorspannung (hier als näher bei 0 definiert) und (c) kleiner positiver Vorspannung der Probe. In (a) sind sowohl das HOMO des Rückgrats als auch das der PMI-Einheit energetisch innerhalb des Leitungsbereichs lokalisiert, während sich in (b) das HOMO der PMI-Einheit und in (c) das HOMO des Rückgrats außerhalb des Leitungsbereichs befinden.[245]

Wird nun eine kleinere negative Vorspannung angelegt, ist nur noch das Makrozyklusgerüst, nicht aber die dreidimensionale Einheit im STM-Bild sichtbar (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.31). Folglich ist das HOMO des Speichenrad-Rückgrats das einzige Orbital, das sich innerhalb des Leitungsbereichs befindet (Abb. 6.30b), wodurch auch nur dieser Molekülteil sichtbar wird. Wird hingegen eine kleine positive Vorspannung angelegt, so ist das Rückgrat des Makrozyklus nur noch schwach zu sehen, und der Bildkontrast wird

durch die Zentraleinheit dominiert (Pfeil 3 in Abb. 6.31). Dies lässt sich erneut durch die energetischen Lagen der HOMOs der PMI-Einheit (innerhalb des Leitungsbereichs) und des MSW-Rückgrats (am Rand oder außerhalb des Leitungsbereichs) begründen (Abb. 6.30c).

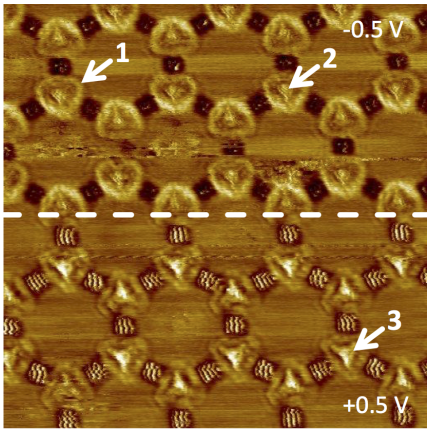


Abbildung 6.31: Übersichtsbild mit Umpolung und Kontrastwechsel der supramolekularen Packung von **15** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **15** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: $c = 5 \times 10^{-7}$ M, untere 25 nm: $V_S = +0{,}5$ V, obere 25 nm: $V_S = -0{,}5$ V, $I_t = 24$ pA, Bildgröße 50×50 nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C. Die weiß gestrichelte Linie markiert die Umpolung des STM-Bilds. Pfeil 1 kennzeichnet einen Makrozyklusrand. Eine schwach sichtbare Zentraleinheit ist durch Pfeil 2 hervorgehoben. Pfeil 3 markiert eine, den Bildkontrast dominierende, Zentraleinheit. Der untere Bildbereich weist Bildartefakte an den von Alkylketten bedeckten Oberflächenbereichen auf.

Mittels Rastertunnelspektroskopie (*scanning tunneling spectroscopy*, STS) kann die Zustandsdichte der Oberfläche (LDOS) um das Ferminiveau erfasst werden.[260] Um eine präzise rastertunnelspektroskopische Messung durchzuführen, muss gewährleistet sein, dass die beobachtete Probe weniger als 0,5 nm pro 10 s driftet. Sobald dieser Zustand, gepaart mit einer ausreichend scharfen STM-Spitze (gezeigt durch hochaufgelöste STM-Bilder) erreicht ist, wird letztere über einem bestimmten Molekülteil (hier: der dreidimensionalen Einheit) platziert. Daraufhin wird bei konstantem Spitze-Probe-Abstand (also inaktivem Feedback-Mechanismus) eine Strom-Spannungs-Kennlinie (ein STS-Spektrum) von -2 bis +2 V aufgezeichnet. Dabei werden bei negativen Vorspannungen des Substrats besetzte und bei positiven Vorspannungen des Substrats unbesetzte Zustände angesprochen. Durch numerische Ableitung ($\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$) des experimentell erhaltenen I/V-Spektrums können Rückschlüsse auf die elektronischen Zustände des zwischen Spitze und Probe adsorbierten Moleküls gezogen werden.[261]

Das Spektrum wurde dabei durch Platzierung der Messspitze über der dreidimensionalen PMI-Einheit gewonnen und zeigt das erwartete asymmetrische Kurvenverhalten. Dies deutet auf einen diodischen Charakter des betrachteten Molekülteils hin.[108]

Durch Ableitung des I/V-Spektrums wird das $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$-Spektrum von **15** errechnet. Dies

zeigt zwei *peaks* (bei −1,54 V und +1,50 V), die den Energieniveaus von HOMO und LUMO entsprechen.[1]

Es war zu Beginn dieser Arbeiten nicht zu erwarten, dass diese 3D-Strukturen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche mittels Rastertunnelmikroskopie submolekular abgebildet werden konnten und diese darüber hinaus die ursprünglich erwarteten supramolekularen Muster ausbilden würden.

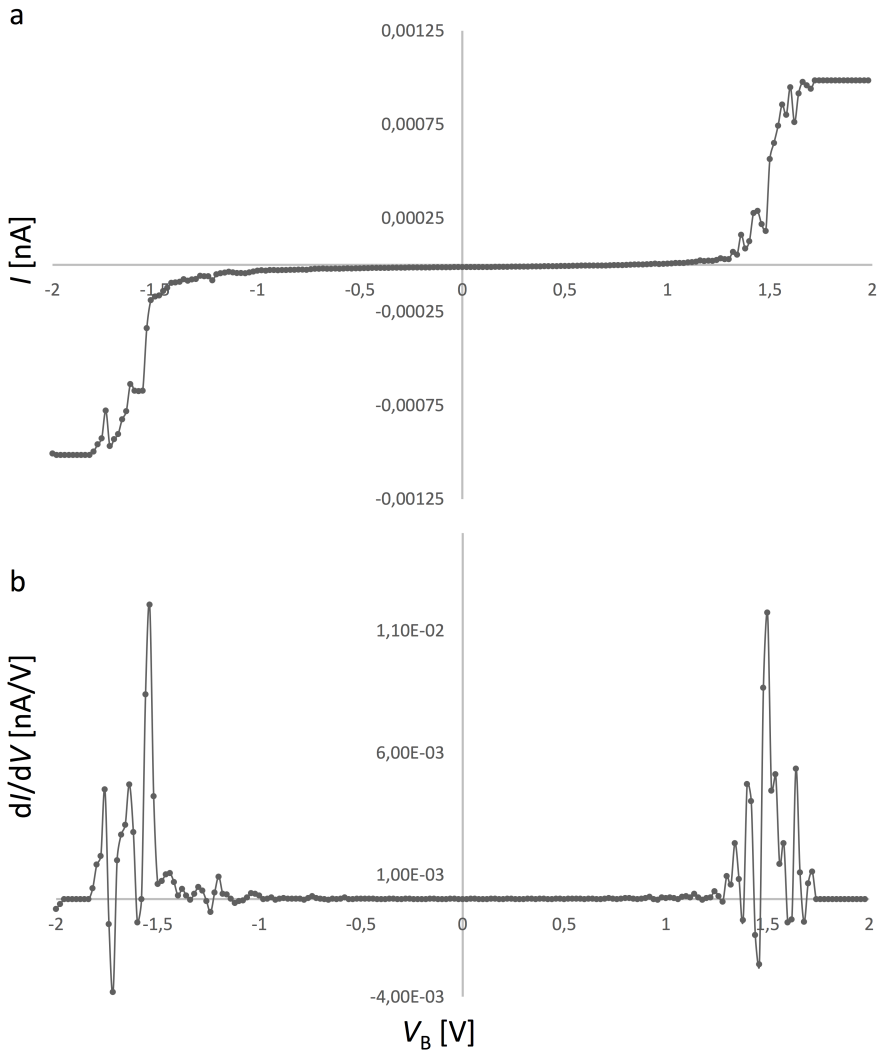


Abbildung 6.32: STS-Spektren der dreidimensionalen Einheit von **15**. (a) I/V-Spektrum und (b) numerische Ableitung des in (a) gezeigten Spektrums. In (a) zeigt sich ein asymmetrischer Kurvenverlauf, der auf einen diodischen Charakter der untersuchten Einheit hindeutet, während in (b) zwei *peaks* beobachtet werden, welche elektronischen Zuständen entsprechen.

[1] Es muss bedacht werden, dass bei Messungen unter Umgebungsbedingungen stets thermische Drift auftreten kann und auch die LDOS der Spitze in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wurde.

6.3 Zweikomponentensysteme formkomplementärer Makrozyklen: Kokristallisation zur Gitteraufweitung

6.3.1 D_{3h}- und D_{6h}-symmetrische Makrozyklen

In Kapitel 6.2.3 wurde gezeigt, dass isomorphe Makrozyklen in Mischungen Koadsorbate ausbilden, in denen beide Komponenten statistisch in einem 2D-Gitter verteilt sind. Demgegenüber liefern Mischungen zweier hinsichtlich ihrer Form, Symmetrie und Substituenten komplementärer Moleküle in Mischungsexperimenten oft neue, regelmäßige, zweidimensionale Kokristalle auf Festkörperoberflächen. Durch Letztere kann – gegenüber den Einzelkomponenten – eine Aufweitung der Gitterkonstanten erfolgen. Die erreichten Periodizitäten wären anderweitig nicht ohne erheblichen synthetischen Mehraufwand zugänglich. Ein Beispiel ist die Mischung eines molekularen Dreiecks mit einem molekularen Sechseck, welche zur Ausbildung eines regelmäßigen 2D-Kokristalls unter Bildung eines Kagomé-Parkettierungsmusters führt, wie bereits in der Literatur gezeigt wurde.[25] Untersuchungen zu möglichen binären Phasen des dreizähligen Moleküls **12** und des bereits literaturbekannten Hexagons **16** sollen hierbei einerseits zur Vergrößerung der Gitterkonstanten und andererseits zur Validierung der Planbarkeit der Oberflächenstrukturen analog zu literaturbekannten Mischungen[25] von Makrozyklen dienen.

Wird eine Lösung von **12** und **16** ($c_{12} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M; c_{12}:c_{16} = 1:1) in TCB auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche aufgebracht (und für 20 s bei 80 °C getempert), werden nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur hoch geordnete gemischte Domänen eines porösen, chiralen Kagomé-Musters mit Domänengrößen über $92 \times 92\,\mathrm{nm}^2$ beobachtet, wenngleich mit Fehlstellen. Diese umfassen sowohl fehlende Moleküle innerhalb der Packung (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.33a), als auch Homo-Wechselwirkungen zwischen identischen Molekülspezies (Pfeil 3 in Abb. 6.33a). Weiterhin wird an einer Domänengrenze zu einem dynamisch lösungsmittelgefüllten Oberflächenbereich ein molekulares Sechseck beobachtet, bei dem eine der Ecken zur intramolekularen Pore zeigt (Pfeil 4 in Abb. 6.33a). Dies kann auf die intramolekulare Maximierung der van-der-Waals-Wechselwirkungen durch Interdigitation von Seitenketten benachbarter Makrozyklusseiten innerhalb der intramolekularen Pore zurückgeführt werden. Weiterhin werden Moleküle von **12** beobachtet, welche nur über Alkoxyketten von zwei Seiten mit angrenzenden Molekülen wechselwirken (Pfeil 5 und vergrößerter Bildausschnitt in Abb. 6.33a).

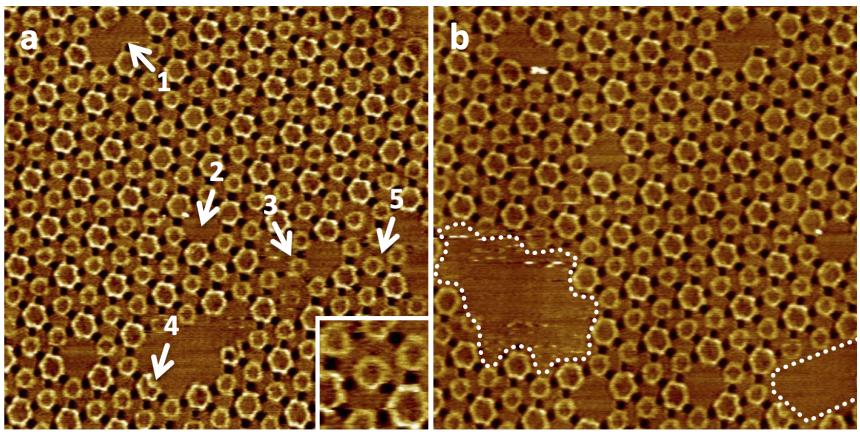


Abbildung 6.33: (a)-(b) Übersichtsbilder eines Kokristalls von **12** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **12** und **16** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c_{12} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{12}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}2$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 100×100 nm^2 (interne Scannerkalibration); (b) $c_{12} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{12}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}2$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 93×93 nm^2 (interne Scannerkalibration). Die Pfeile 1 und 2 markieren Fehlstellen in der Packung aufgrund fehlender Moleküle. Pfeil 3 kennzeichnet beispielhaft ein Molekül von **12**, das ausschließlich mit Molekülen derselben Spezies wechselwirkt. Pfeil 4 markiert ein eingeklapptes molekulares Hexagon und Pfeil 5 hebt ein Molekül hervor, der nur mit zwei Makrozyklusseiten mit angrenzenden Molekülen wechselwirkt. Weiß gepunktete Linien in (b) zeigt Domänengrenzen der gemischten Phase zu dynamisch lösungsmittelgefüllten Oberflächenbereichen. Der Bildausschnitt in (a) zeigt eine Vergrößerung ($14{,}3 \times 14{,}3$ nm^2) des durch Pfeil 5 markierten Defekts. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert.

Der Packung wird eine Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ bestehend aus zwei Molekülen von **12** (mit Rückgratorientierungen c_A und c_C, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$) und einem Molekül von **16** (A_2B-Mischung) zugeordnet. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$ relativ zum unterliegenden HOPG-Templat orientiert. Wie bereits für die Einzelkomponenten, sind auch in diesem Fall alle Alkoxyketten entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert und interdigitieren intermolekular, sodass jedes Molekül **12** mit drei Molekülen **16** und jedes Molekül **16** mit sechs Molekülen von **12** über Seitenketteninterdigitation nach dem ABAB-Schema wechselwirkt. Innerhalb der Packung können drei verschiedene Nanoporen unterschieden werden: eine rautenförmige intermolekulare, eine große ($D_3 = (3{,}8 \pm 0{,}1)$ nm),[25] sowie eine kleine ($D_2 = (3{,}4 \pm 0{,}1)$ nm) intramolekulare Nanopore. Innerhalb dieser Poren werden erneut punktförmige Kontrastvariationen beobachtet, welche jedoch weniger stark (verglichen mit bereits beobachteter Interkalation von TCB in Nanoporen) ausgeprägt sind (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.34a). Daraus kann geschlossen werden, dass innerhalb der Nanoporen 21, 19[25] und 10 Lösungsmittelmoleküle immobilisiert sind und die Packung stabilisieren (Abb. 6.34b und c). Des Weiteren werden auch innerhalb des Kokristalls von **12** und **16** Konformere von **12** beobachtet (Pfeil 3 in Abb. 6.34, Konformer B 6.13), die aber erneut keinen Einfluss auf die Nah- und Fernordnung der Packung haben.

Demnach ist die Planbarkeit der Vergrößerung der Gitterkonstanten analog zur literaturbekannten Mischung molekularer Vielecke vorhanden.[25] Weiterhin wird auch die erwartete Oberflächenstruktur ausgebildet, was dementsprechend die Verlässlichkeit des Konzepts bekräftigt. Auch die bereits beschriebene Deformation der Rückgrate von **12** hat keinen Einfluss auf die Ausbildung des Kokristalls.

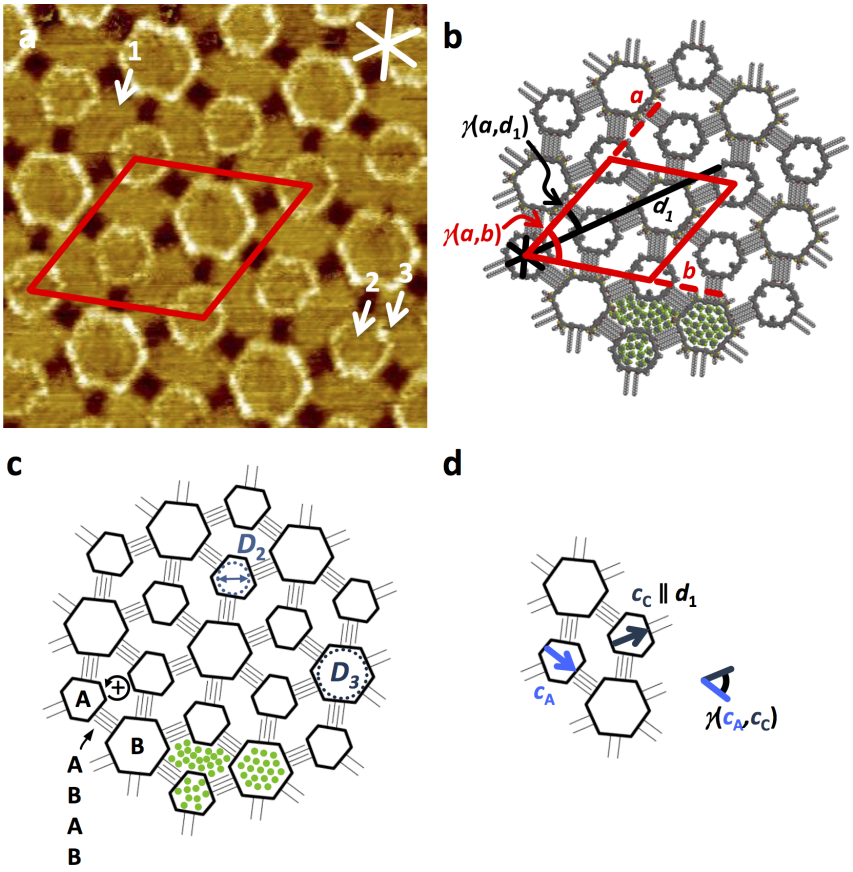


Abbildung 6.34: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c) schematisches Modell und (d) schematische Darstellung der Rückgratorientierungen innerhalb der binären Mischung von **12** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **12** und **16** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{12} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{12}:c_{16} = 1:1, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 50$ pA, $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$, Bildgröße $30 \times 30\,\text{nm}^2$, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. Die Pfeile 1 und 2 in (a) markieren mittelhelle, punktförmige Kontrastvariationen in inter- und intramolekularen Nanoporen. Pfeil 3 kennzeichnet ein deformiertes Rückgrat von **12** (Konformer B). Interkalierte Lösungsmittelmoleküle sind als grüne Punkte in (c) markiert. Rückgratausrichtungen c_A und c_C sind als hell- und dunkelblaue Pfeile in (d) dargestellt. STM-Bild in (a) auch abgebildet in Dissertation *A. Jochemich*.[243]

6.3.2 Propargylalkohol-Funktionen

Wird eine Lösung von **13** und **16** ($c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{13}:c_{16} = 1:1) in TCB bei Raumtemperatur auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche aufgebracht, werden hochge-

ordnete Domänen eines porösen Kagomé-Musters von über $80^2\,\mathrm{nm}^2$ beobachtet. Analog zur binären Mischung von **12** und **16** wechselwirkt das molekulare Hexagon **16** über interdigitierende Seitenketten mit sechs benachbarten Molekülen von **13**, während jedes Molekül **13** mit jeweils drei angrenzenden molekularen Sechsecken (**16**) wechselwirkt. Somit werden – außer in Packungsdefekten – keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen der gleichen Molekülspezies beobachtet. Zu diesen Defekten zählen fehlende Moleküle innerhalb der Nanostruktur (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.35a) und ein Molekül **16**, das sich auf einem Gitterplatz eines Moleküls von **13** befindet, was jedoch nicht zu einer Störung der Fernordnung führt. Des Weiteren wird ein Liniendefekt aufgrund von Homo-Wechselwirkungen benachbarter Moleküle von **13** beobachtet (weiß gestrichelte Linie in Abb. 6.35b). Dies führt zur Ausbildung großer hexagonaler Nanoporen (Pfeil 4 in Abb. 6.35b).

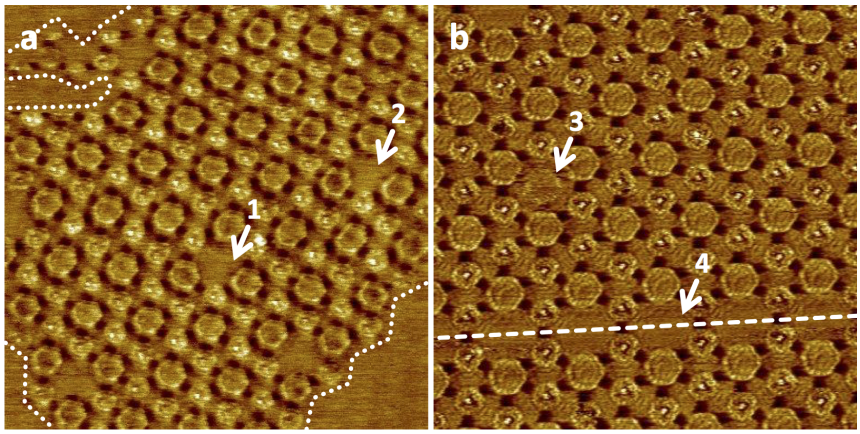


Abbildung 6.35: (a)-(b) Übersichtsbilder eines Kokristalls von **13** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **13** und **16** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}\,\mathrm{M}$, c_{13}:$c_{16} = 1$:1, $V_\mathrm{S} = -0{,}8\,\mathrm{V}$, $I_\mathrm{t} = 6\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $90{,}4 \times 90{,}4\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur, (b) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}\,\mathrm{M}$, c_{13}:$c_{16} = 1$:1, $V_\mathrm{S} = -1{,}0\,\mathrm{V}$, $I_\mathrm{t} = 25\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $75{,}2 \times 75{,}2\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur. Die Pfeile 1 und 2 in (a) markieren fehlende Moleküle innerhalb der Packung. Pfeil 3 in (b) kennzeichnet ein Molekül von **16** auf einem Gitterplatz eines Molekül von **13**. Pfeil 4 in (b) markiert eine hexagonale Nanopore aufgrund eines Liniendefekts, der infolge von Wechselwirkungen zweier Moleküle gleicher Spezies ausgebildet wird. Weiß gepunktete Linien in (a) kennzeichnen Domänengrenzen der gemischten Phase zu dynamisch lösungsmittelgefüllten Oberflächenbereichen. Der Liniendefekt in (b) ist durch eine weiß gestrichelte Linie hervorgehoben.

Der Packung wird eine, zur Mischung von **12** und **16** identische, Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)\,\mathrm{nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen von **13** (mit Rückgratorientierungen c_A und c_C, $\gamma(c_\mathrm{A},c_\mathrm{C}) = 60°$, $c_\mathrm{C} \parallel d_1$) und einem Molekül **16** (A_2B-Mischung), zugeordnet. Die Packung ist erneut mit $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$ relativ zur Hauptrichtung d_1 des Graphittemplats orientiert. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen mittelhell im STM-Bild und lassen sich aufgrund der maximal hellen, punktförmigen Kontrastvariation im Zentrum jedes Moleküls von **13** unterscheiden. Die Alkoxyketten eines jeden Moleküls sind entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert und interdigitieren

intermolekular nach dem ABAB-Schema. Die innerste Alkoxykette relativ zur intermolekularen Nanopore kann dabei innerhalb einer Domäne entweder im Uhrzeigersinn (−) oder gegen den Uhrzeigersinn (+) orientiert sein. Erneut werden mittelhelle Kontrastvariationen in den intra- und intermolekularen Nanoporen beobachtet, die auf eine eingeschränkte Beweglichkeit einer diskreten Anzahl koadsorbierter Lösungsmittelmoleküle innerhalb dieser Nanoporen schließen lassen. So kann die für die Mischung von **12** und **16** vermutete Anzahl (21) interkalierter TCB-Moleküle in der intermolekularen Nanopore bestätigt werden. Darüber hinaus wird die Interkalation von 19 Lösungsmittelmolekülen in der großen hexagonalen Nanopore von **16** sowie 3×2 TCB-Moleküle in den pentagonalen intramolekularen Nanoporen von **13** beobachtet.

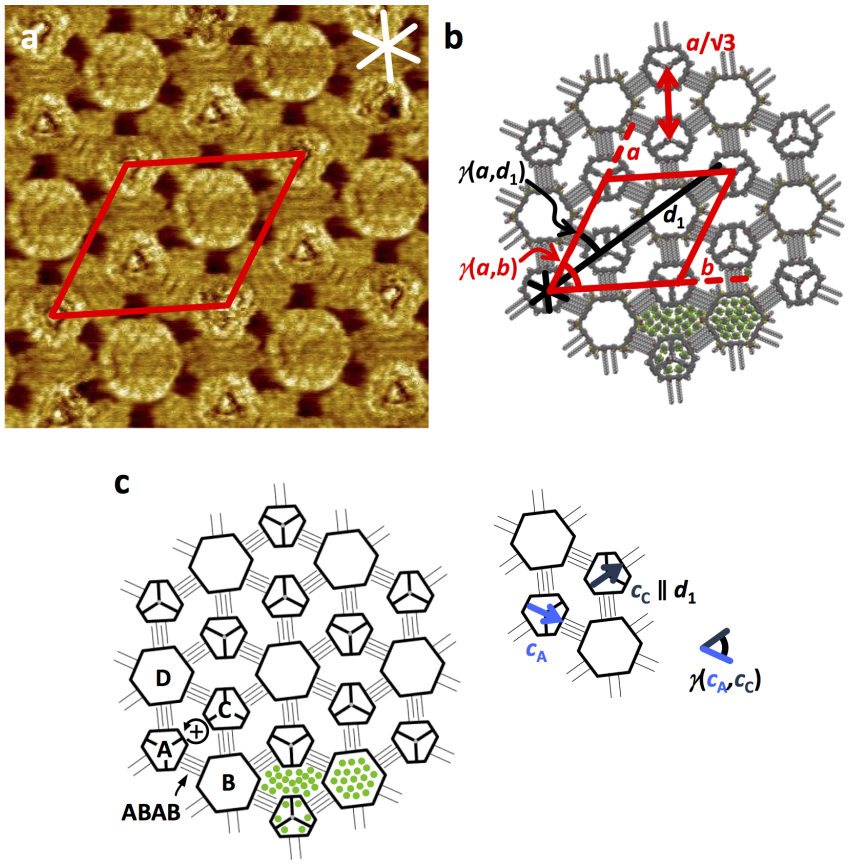


Abbildung 6.36: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell, (c) schematisches Modell und (d) schematische Darstellung der Rückgratorientierungen innerhalb der binären Mischung von **13** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **13** und **16** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{13}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 25$ pA, $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$, Bildgröße 30×30 nm^2, Adsorption bei Raumtemperatur. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats. In die supramolekulare Packung interkalierte Lösungsmittelmoleküle sind als grüne Punkte in (c) dargestellt. Rückgratausrichtungen c_A und c_C sind als hell- und dunkelblaue Pfeile in (d) dargestellt.[245] STM-Bild in (a) auch abgebildet in Masterarbeit *T. Keller*.[262]

Weiterhin wird eine unspezifische Adsorption von **13** in intermolekulare Nanoporen (wie für die Bienenwabenstruktur von reinem **13**, vgl. Abb. 6.17a und Abb. 6.16a und b) durch das Größenverhältnis von **13** zu den Porendimensionen von >1 verhindert. Dies führt dazu, dass innerhalb des Kokristalls die Abstände zweier dreidimensionaler Einheiten besser eingehalten (verglichen mit der Packung von reinem **13**) und darüber hinaus um 15 % auf $\frac{a}{\sqrt{3}} = (6{,}9 \pm 0{,}1)$ nm vergrößert werden können.

Nachdem in Abb. 6.35 und Abb. 6.36a die Probenpräparation der Mischung von **13** und **16** bei Raumtemperatur erfolgte, soll im Folgenden die Temperaturabhängigkeit dieser binären Mischung untersucht werden. Wird das Graphittemplat nach Auftropfen der vorgemischten Lösung beider Komponenten für 20 s bei 80 °C getempert, wird (im Gegensatz zur Mischung von **12** und **16**) eine Phasenseparation der Komponenten (Abb. 6.37a) beobachtet. Die beiden Domänen der Moleküle (Pfeil 2 und 3 in Abb. 6.37a) sind dabei räumlich durch zwei Stufenkanten des Substrats (Pfeil 1 in Abb. 6.37a) voneinander separiert.

Dies steht auch im Kontrast zur initialen Erwartung, da der Kokristall (rechnerisch) bei gleicher Wechselwirkungsanzahl und -stärke eine höhere Packungsdichte (41,6 nm^2 pro Molekül, berechnet aus der Einheitszelle), verglichen mit den Einzelkomponenten (46,8 nm^2 für **13** und 48,7 nm^2 für **16**, ebenfalls aus den Einheitszellen berechnet), aufweist. Zur Bestimmung der realen Packungsdichte müssen jedoch auch Fehlstellen innerhalb der Packung berücksichtigt werden, wodurch sich der Fußabruck pro Molekül ($A_{Mol.}$ auf 49,9/54,6 nm^2; berechnet aus Abb. 6.35a/b) vergrößert. Dieser Wert liegt damit im Bereich des molekularen Fußabdrucks der Einzelkomponenten, wodurch keine Präferenz zwischen den Packungen festgestellt werden kann. Fehlstellen treten sehr wohl auch bei den Packungen der Einzelkomponenten auf, subquantitativ werden diese jedoch zumindest bei den getemperten Proben deutlich seltener beobachtet. Defekte innerhalb der vorliegenden Kokristalle von **12**/**16** und **13**/**16** haben dabei keinen Einfluss auf die Anzahl der interdigitierenden Seitenketten, sondern primär auf die Packungsdichte. Allgemein wurde bei einer quantenchemischen Betrachtung von Oberflächenstrukturen von TMA eine Temperaturabhängigkeit der Packung mit der Tendenz zur Ausbildung dichterer Packungen bei niedrigeren Temperaturen festgestellt.[263] Demnach könnte die Ausbildung poröser Überstrukturen bei erhöhter Adsorptionstemperatur die Ausbildung einer porösen Packung (Fehlstellen innerhalb des Kokristalls wie für **12**/**16**, Abb. 6.33 beobachtet) oder sogar eine Phasenseparation (d. h. Nanostrukturen der Einzelkomponenten auf der selben OF) begünstigen (Abb. 6.37a). Weiter nehmen sowohl Enthalpie als auch Entropie der Packungen eine zentrale Rolle in der Ausbildung supramolekularer Oberflächenstrukturen ein.[264] Diese sind jedoch für derart große Systeme nur schwer quantifizierbar. Daher muss auch die enthalpische und entropische Rolle der Lösungsmittelinterkalation bedacht werden. Bereits kleine Änderungen in der Rückgratgeometrie (intraannularer Raum gefüllt (**13**, 3×2 interkalierte TCB-Moleküle) oder ungefüllt (**12**,

10 interkalierte TCB-Moleküle)) haben einen großen Einfluss auf die Immobilisierung von Lösungsmittelclustern in intramolekularen Nanoporen und damit auf die Stabilität der übergeordneten Nanostruktur. Weiterhin kann aufgrund der Flexibilität des Rückgrats von **12** (Tabelle 6.1) eine leichte Verkippung des Rückgrats ausgeglichen werden, um intermolekulare Wechselwirkungen oder eine Interkalation von Lösungsmittelmolekülen zu ermöglichen, ohne zusätzliche Spannung im Rückgrat aufzubauen.

Daraus wird deutlich, dass es sich bei der Ausbildung von Kokristallen um komplexe Prozesse handelt, die auf der Ausgewogenheit und Vielfältigkeit einiger physikalischer Faktoren beruhen.[265]

Tabelle 6.2: Vergleich der Packungen der Einzelkomponenten mit der Packung der Mischung. Die Parameter der Packung der Mischung werden einerseits mathematisch über die Einheitszelle und andererseits aus der Auswertung von Übersichtsbildern (6.35a: 49,9 nm^2 und b: 54.9 nm^2) gewonnen. *a*, *b* und γ(*a*,*b*) geben die Parameter der jeweiligen Einheitszellen wieder. $A_{\text{Einheitszelle}}$ und A_{Mol} beschreiben die Fläche pro Einheitszelle und die Fläche pro Molekül. Die Parameter der Einheitszelle von **16** wurden aus *Jester et al.* entnommen.[25]

	Einzelkomponenten		$\text{Mischung}_{\text{ber.}}$	$\text{Mischung}_{\text{exp.}}$
	13	**16**	**13**+**16**	**13**+**16**
a [nm]	(10,4 ± 0,2)	(7,5 ±0,2)	(12,0 ± 0,2)	—
b [nm]	(10,4 ± 0,2)	(7,5 ±0,2)	(12,0 ± 0,2)	—
γ(*a*,*b*) [°]	(60 ± 2)°	(60 ± 2)°	(60 ± 2)°	—
$A_{\text{Einheitszelle}}$ [nm^2]	93,7	48,7	124,7	—
$A_{\text{Mol.}}$ [nm^2]	46,8	48,7	41,6	49,9/54,9

Dementsprechend werden bei einer im Vergleich zum zuvor beschriebenen Adsorptionsprozess verringerten Temperatur (Adsorption bei 60 °C) sowohl phasenseparierte Domänen beider Komponenten (markiert duch weiße Ziffern **13** und **16** in Abb. 6.37b), als auch eine kleine gemischte Phase der Komponenten (weiße Ziffern $\mathbf{13}_2\mathbf{16}$ in Abb. 6.37b, wenngleich mit einigen Defekten) beobachtet. Die Domänengrenzen sind jeweils als weiß gepunktete Linien in Abb. 6.37b markiert. An einer dieser Domänengrenzen zu einem dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenbereich wird ein defektes (offenkettiges) Molekül von **16** beobachtet (Pfeil 2 in Abb. 6.37b). Darüber hinaus werden an der Domänengrenze der molekularen Sechsecke zu einer dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenregion (um die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zu maximieren) zwei deformierte molekulare Hexagone beobachtet, bei denen eine Eckeneinheit zum intramolekularen Raum orientiert ist (Pfeil 3 in Abb. 6.37b). Dunkle Oberflächenregionen innerhalb dieser geklappten Hexagone deuten darauf hin, dass ihr intramolekularer Raum auch von interdigitierenden Seitenketten gegenüberliegender Kanten ausgefüllt wird und somit ein energetischer Kompromiss zwischen Wechselwirkungsmaximierung und Adsorption an einer Domänengrenze resultiert.

Wie bereits zu Abb. 6.35 und Abb. 6.36a beschrieben, können größere Domänen der gemischten Phase bei Aufbringung eines Tropfens der vorgemischten Lösung beider Komponenten bei Raumtemperatur auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche beobachtet werden (weiße Ziffern **13**$_2$**16** in Abb. 6.37c). Die Abbildungen verdeutlichen die Temperabhängigkeit der binären Mischung. Auch in diesem Übersichtsbild der Mischung werden die (für diese Kokristalle) typischen Defekte (fehlendes Molekül markiert durch Pfeil 4 in Abb. 6.37c) beobachtet. Dieses von der Temperatur der Adsorption abhängige Verhalten lässt den Schluss zu, dass die binäre Mischung der Plattform **13** und der molekularen Hexagone **16** metastabil ist. Die Mischphase ist demnach weniger stabil, als die beiden supramolekularen Packungen der reinen Verbindungen auf dem Graphittemplat.

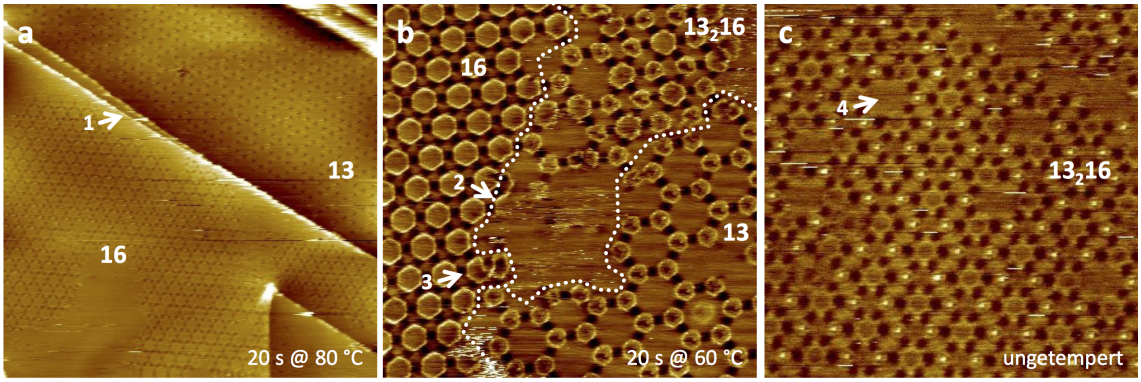


Abbildung 6.37: (a)-(c) STM-Bild einer binären Mischung von **13** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer vorgemischten Lösung von **13** und **16** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 40$ pA, Bildgröße 235×235 nm^2 (interne Scannerkalibration), 20 s bei 80 °C getempert; (b) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße $90{,}0 \times 90{,}0$ nm^2 (interne Scannerkalibration), 20 s bei 60 °C getempert; (c) $c_{13} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 10$ pA, Bildgröße $90{,}0 \times 90{,}0$ nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur. Pfeil 1 in (a) zeigt zwei natürliche Stufenkanten des Graphittemplats. Pfeil 2 in (b) kennzeichnet ein defektes (offenkettiges, nicht zyklisches) Molekül von **16**. Pfeil 3 markiert zwei eingeklappte molekulare Hexagone. Pfeil 4 in (c) zeigt repräsentativ auf einen im Bild mehrfach beobachteten Packungsdefekt in der Mischung. Weiße Zahlen in den STM-Bildern in (a)-(c) kennzeichnen Domänen der Einzelkomponenten (**13** und **16**) und der Mischung (**13**$_2$**16**). Abbildung angepasst aus Masterarbeit *T. Keller*.[262]

6.3.3 Fulleren-Einheiten

Nach Aufbringen einer Lösung von **14** und **16** ($c_{14} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{14}:c_{16} = 1:1) in TCB auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche bei Raumtemperatur[2] werden hochgeordnete Domänen eines porösen Kagomé-Musters mit lateralen Domänengrößen über 85^2 nm^2 beobachtet. Je nach Molekül erscheinen – vergleichbar zur Packung von **14** – 30-90 % der schnellen Scanlinien in direkter Umgebung eines molekularen Rückgrats

[2] Auf Basis der Ergebnisse der temperabhängigkeit der Mischung von **13** und **16** wurde auf ein Erwärmen der Probe vor der Messung verzichtet, da hierbei eine Phasenseperation der einzelnen Komponente, analog zur Mischung von **13** und **16**, auf der Oberfläche vermutet wird. Dieselbe Präparationsmethode wird im folgenden Experminet der binären Mischung von **15** und **16** ebenfalls angewandt.

von **14** mit maximaler Helligkeit (weiße gestrichelte Kreise und Pfeil 1 und 4 in Abb. 6.38a und b). Diese Kontrastvariationen können (wie bereits in Kapitel 6.2.4 beschrieben) der in Grenzen frei beweglichen Fulleren-Einheit zugeordnet werden und ermöglichen die Unterscheidung der beiden Moleküle auf der Oberfläche. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen mittelhell im STM-Bild und sind nur schwer vom unterliegenden HOPG-Templat zu unterscheiden. Weiterhin werden auch Defekte wie fehlende Moleküle (Pfeil 2 in Abb. 6.38a) und Liniendefekte (weiß gestrichelte Linie und Pfeil 3 in Abb. 6.38a) innerhalb der gemischten Phase beobachtet. Diese Packungsdefekte sind vergleichbar mit denen der zuvor beschriebenen Mischungen von **12**/**16** sowie **13**/**16**. Die Domänen sind dabei von dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenbereichen umgeben.

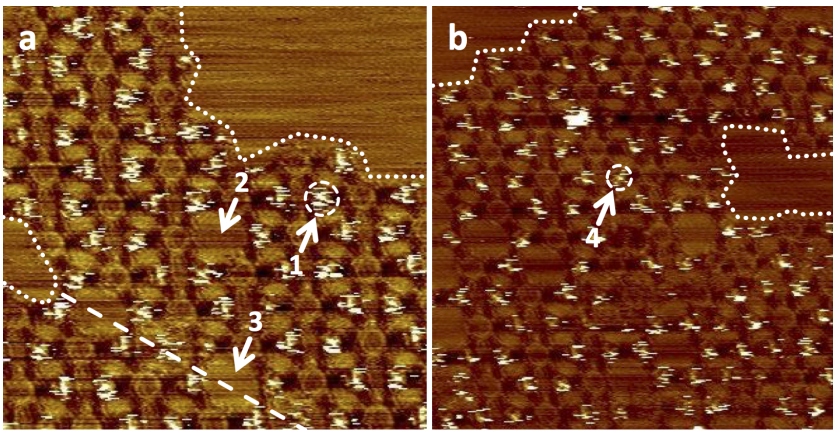


Abbildung 6.38: (a)-(b) Übersichtsbilder eines Kokristalls von **14** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **14** und **16** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c_{14} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{14}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 42$ pA, Bildgröße $82{,}7 \times 82{,}7$ nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur, (b) $c_{14} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{14}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 42$ pA, Bildgröße $93{,}1 \times 93{,}1$ nm^2 (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur. Die Pfeile 1 (a) und 4 (b) markieren repräsentativ zwei Kontrastvariationen, welche der in Grenzen frei beweglichen Fulleren-Einheit zugeordnet werden können. Pfeil 2 kennzeichnet ein fehlendes Molekül innerhalb des Kokristalls. Pfeil 3 markiert eine hexagonale Nanopore, die auf einen Liniendefekt (weiß gestrichelte Linie in (a)) aufgrund von Homo-Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von **14** zurückzuführen ist. Weiß gepunktete Linien in (a) und (b) kennzeichen Domänengrenzen der gemischten Phase und dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenbereichen.

Der Packung wird eine (zu den Mischungen von **12**/**16** und **13**/**16**) identische Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen von **14** (mit Rückgratorientierungen c_A und c_C, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$) und einem Molekül **16** (A_2B-Mischung, Abb. 6.39), zugeordnet. Dies unterstreicht erneut die Planbarkeit der supramolekularen Packungen sowie den modularen Ansatz der Austauschbarkeit des intraannularen Substituenten ohne Zusammenbruch des übergeordneten Packungskonzepts. Auch die mittleren Abstände zweier benachbarter dreidimensionaler Substituenten bleiben unverändert ($\frac{a}{\sqrt{3}} = (6{,}9 \pm 0{,}1)$ nm). Weiterhin führt auch die Flexibilität in der kovalenten Verknüpfung des MSW-Rückgrats und des Fulleren-Substituenten zu keinem Zeitpunkt zu einem mechanischen Kontakt zweier Fullerene

auf der Oberfläche, was sich auch durch räumlich getrennte Kontrastvariationen in den STM-Bildern bestätigt. Zudem wird in diesem Kokristall die unspezifische Koadsorption von **14** in intermolekulare Nanoporen aufgrund der Porengröße der Mischung erneut verhindert. Diese (vergrößerten) Abstände zweier dreidimensionaler Einheiten, gepaart mit Verlässlichkeit und Planbarkeit der Packung, können in Zukunft genutzt werden, um kooperative Phänomene zweier benachbarter Substituenten zu verhindern.

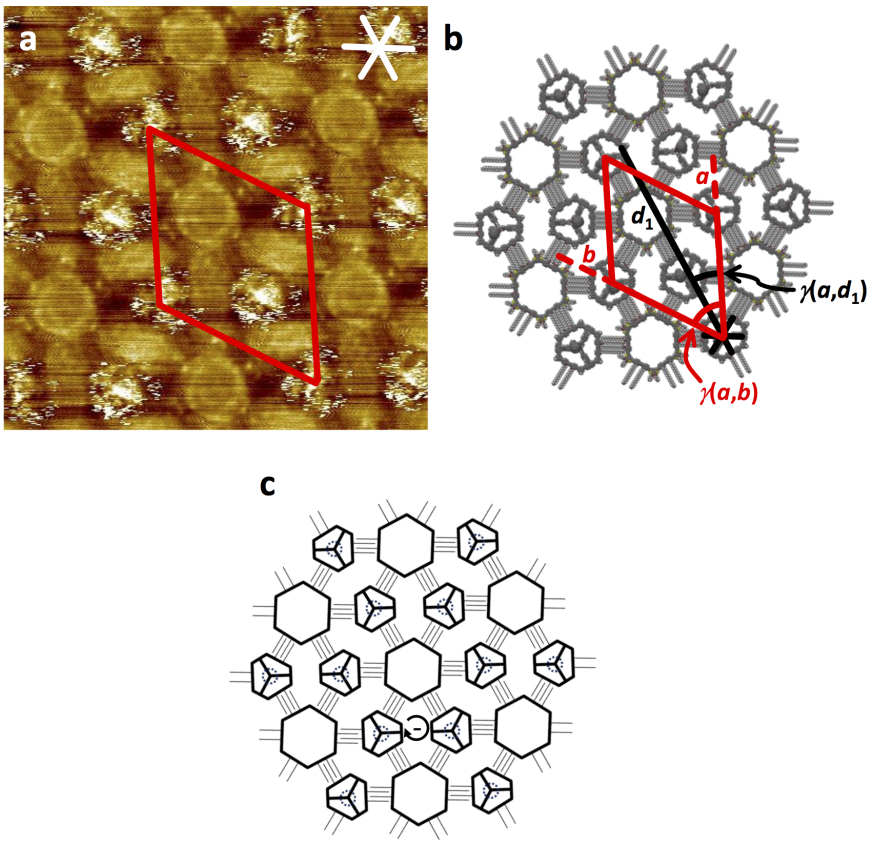


Abbildung 6.39: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell und (c) schematisches Modell der binären Mischung von **14** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **14** und **16** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{14} = c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{14}:c_{16} = 1:1, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 42$ pA, $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$, Bildgröße $30 \times 30\,\text{nm}^2$, Adsorption bei Raumtemperatur. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats.[245]

6.3.4 Perylenmonoimid-Einheiten

Wird eine Lösung von **15** und **16** ($c_{15} = 3 \times 10^{-7}$, $c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{13}:c_{16} = 3:1) in TCB auf HOPG (Adsorption bei Raumtemperatur[3]) aufgebracht, werden erneut hochgeordnete Domänen des bereits beschriebenen Kagomé-Musters mit Domänengrößen über

[3] Erneut wurde auf ein Erwärmen der Probe vor der Messung verzichtet, da hierbei eine Phasenseperation der einzelnen Komponente, analog zur Mischung von **13** und **16**, auf der Oberfläche vermutet wird.

$70 \times 70\,\mathrm{nm}^2$, umgeben von dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenbereichen, beobachtet. Auch in diesem Fall werden charakteristische Defekte, wie fehlende Moleküle (Pfeil 1 in Abb. 6.40), fehladsorbierte Moleküle (Pfeil 2 in Abb. 6.40, molekulares Hexagon auf dem Gitterplatz eines MSW), als auch ein eingeklapptes Hexagon (Pfeil 3 in Abb. 6.40) beobachtet.

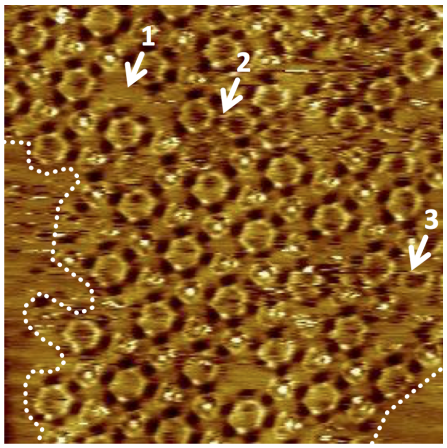


Abbildung 6.40: Übersichtsbilder eines Kokristalls von **15** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **15** und **16** in TCB. Bildparameter und Probenpräparation: $c_{15} = 3 \times 10^{-7}$, $c_{16} = 1 \times 10^{-7}\,\mathrm{M}$, c_{13}:$c_{16} = 3{:}1$, $V_S = -1{,}2\,\mathrm{V}$, $I_t = 30\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $80 \times 80\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration), Adsorption bei Raumtemperatur. Pfeil 1 kennzeichent ein fehlendes Molekül und Pfeil 2 ein fehladsorbiertes molekulares Hexagon innerhalb des Kokristalls. Pfeil 3 markiert ein eingeklapptes molekulares Hexagon **16**. Weiß gepunktete Linien kennzeichnen Domänengrenzen des Kokristalls zu dynamisch lösungsmittelbedeckten Oberflächenbereichen.[245]

Dieser Packung wird eine zu den Mischungen von **12**/**16**, **13**/**16** und **14**/**16** identische Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)\,\mathrm{nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen von **15** (mit Rückgratorientierungen c_A und c_C, $\gamma(c_A,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$) und einem Molekül **16** (A_2B-Mischung), zugeordnet. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen mittelhell im STM-Bild, während eine (zur Packung von reinem **15** identische) Kontrastvariation maximaler Helligkeit im Zentrum jedes MSW-Rückgrats beobachtet wird. Auch in diesem Fall kann so eine Unterscheidung der beiden Molekülspezies innerhalb des Kokristalls erfolgen. Dabei stören die Perylenmonoimidsubstituenten, die mit ungefähr 3 nm aus der Molekülebene in die Volumenphase orientiert sind, weder die Sichtbarkeit des MSW-Rückgrats, noch die des molekularen Hexagons **16**.

Dies bestätigt erneut die Zuverlässigkeit und Planbarkeit des Plattformansatzes für komplexe Nanostrukturen auf Festkörperoberflächen sowie die gewünschte und für zukünftige Anwendungen benötigte Separation funktionaler Einheiten auf der Oberfläche. Weiterhin werden durch die identischen Nanostrukturen sowohl die Unabhängigkeit der Packung von der intraannularen Einheit als auch die Verlässlichkeit des Entkopplungskonzepts selbst für große, oberflächenaffine Substituenten (wie beispielsweise ein alkylsub-

stituiertes Farbstoffmolekül) gezeigt. Darüber hinaus erlaubt der modulare Ansatz der kovalenten Verknüpfung der Speichenrad-Rückgrate mit dreidimensionalen Substituenten sowohl eine flexible Anbindung als auch die mechanische und elektronische Entkopplung eines PMI-Substituenten.

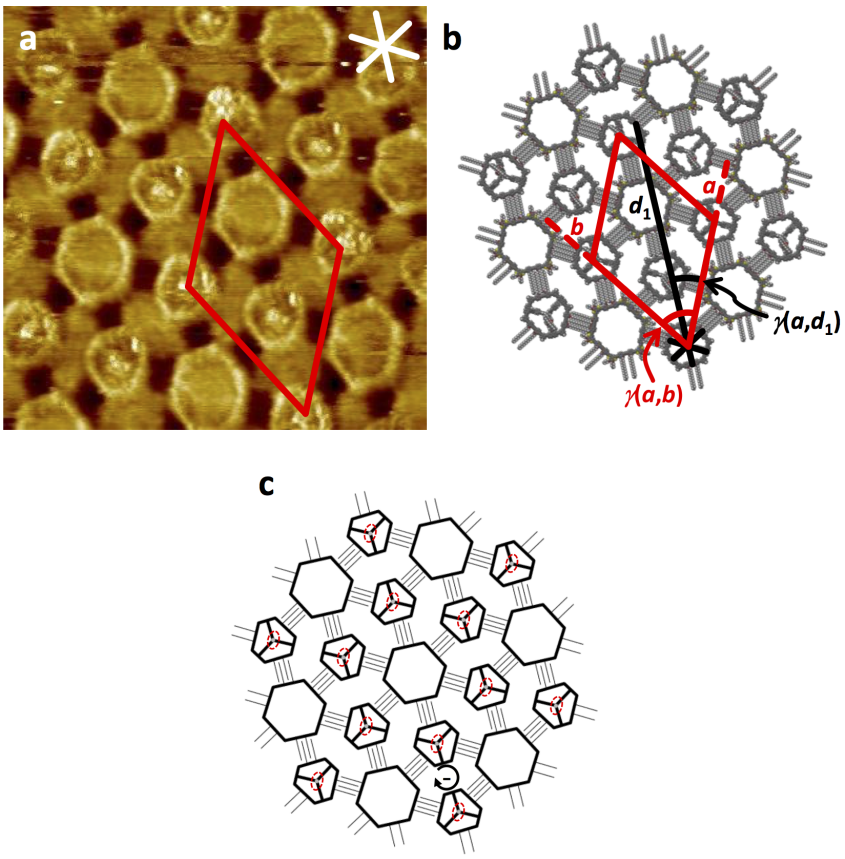


Abbildung 6.41: (a) Hochaufgelöstes STM-Bild, (b) supramolekulares Modell und (c) schematisches Modell der binären Mischung von **15** und **16** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **15** und **16** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c_{15} = 3 \times 10^{-7}$ M, $c_{16} = 1 \times 10^{-7}$ M, c_{15}:c_{16} = 3:1, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 30$ pA, $a = b = (12{,}0 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (25 \pm 2)°$, $\gamma(c_C,c_C) = 60°$, $c_C \parallel d_1$, Bildgröße 30×30 nm^2, Adsorption bei Raumtemperatur. Rote Linien in (a) und (b) beschreiben die Gittervektoren a und b und den Winkel $\gamma(a,b)$. Weiße und schwarze Linien in (a) und (b) beschreiben die Hauptachsen des HOPG-Templats.[245]

6.4 Monolagen tripodaler molekularer Sterne

Tripodale Moleküle ohne Ringsystem bieten einen synthetisch schnellen Zugang sowie ein vielseitiges Design zur Entkopplung funktionaler Einheiten von Festkörperoberflächen. Diese weisen, verglichen mit den zuvor beschriebenenen MSW-Rückgraten, eine Reduzierung der Präorganisation aufgrund höherer Rückgratflexibilität auf. Das vorliegende Moleküldesign besitzt eine Tetraphenylmethan-Zentraleinheit, welche die tetraedrische Grundform und damit die Dreidimensionalität des Systems gewährleistet. Eine der vier Phenyleneinheiten trägt dabei eine funktionale Einheit. Die verbleibenden Phenyleneinheiten der Zentraleinheit sind kovalent mit tetraalkoxylierten Bausteinen verbunden, welche einerseits die Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln fördern, andererseits aber auch die Adsorption der Moleküle auf die Festkörperoberfläche vermitteln. Eine der Fragestellungen hierbei ist, inwiefern diese Einheit zur Volumenphase orientiert ist, oder ob – analog zu **14** – eine gewisse Mobilität des Substituenten auftritt. Darüber hinaus könnte die Affinität des Substituenten zur Oberfläche sogar zu einem Zusammenbruch des Packungskonzepts führen. Im Folgenden werden die zwei tripodalen Moleküle **17** und **18** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche rastertunnelmikroskopisch untersucht. Für die Untersuchung von **17** und **18** wurde TCB als Lösungsmittel verwendet. Zusätzlich dazu wurde die Untersuchung von **17** auch in PHO und an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und Perfluorperhydrophenanthren durchgeführt. Bei **17** wird der Fokus auf die supramolekularen Packungen, deren lösungsmittel- und konzentrationsabhängigen Polymorphismus, insbesondere aber auf die Konformationen der tetraalkoxylierten Bausteine gelegt. Daran anschließend wird die Nanostruktur von **18** mit der von Molekül **17** verglichen und geprüft, ob eine Mobilität der Fulleren-Einheit, analog zu bereits beschriebenen Ergebnissen, vorliegt.

Die im Rahmen dieses Kapitels verwendeten Moleküle wurden von *G. Poluektov* im Arbeitskreis *S. Höger* synthetisiert und die rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen des Moleküls **17** wurde von *J. Gabriel* im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. Teile des Moleküldesigns, konzeptionelle und theoretische Arbeiten, die Anfertigung und die Überarbeitung von supramolekularen Modellen sowie weitere rastertunnelmikroskopische Arbeiten zu **17** und **18** wurden von mir im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

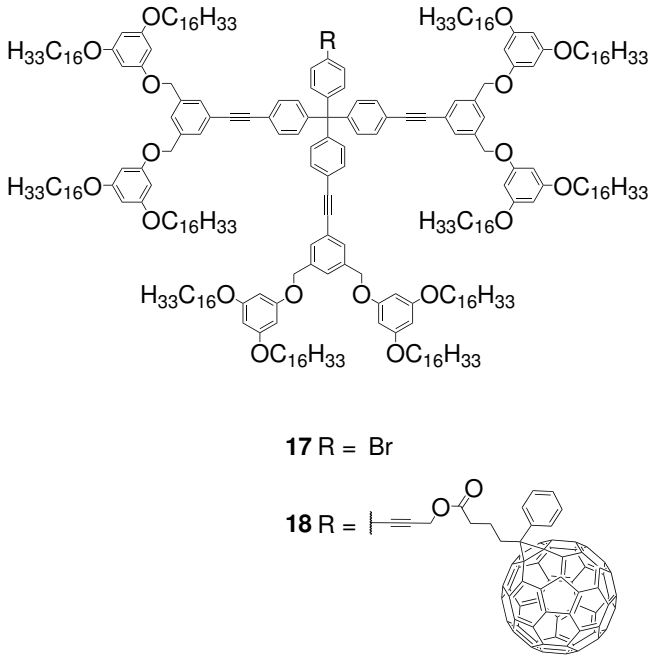


Abbildung 6.42: Strukturformeln des bromterminierten tripodalen Moleküls **17** und des fullerenterminierten tripodalen Moleküls **18**.

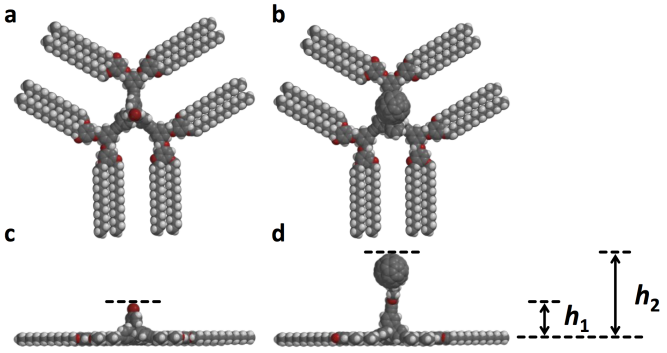
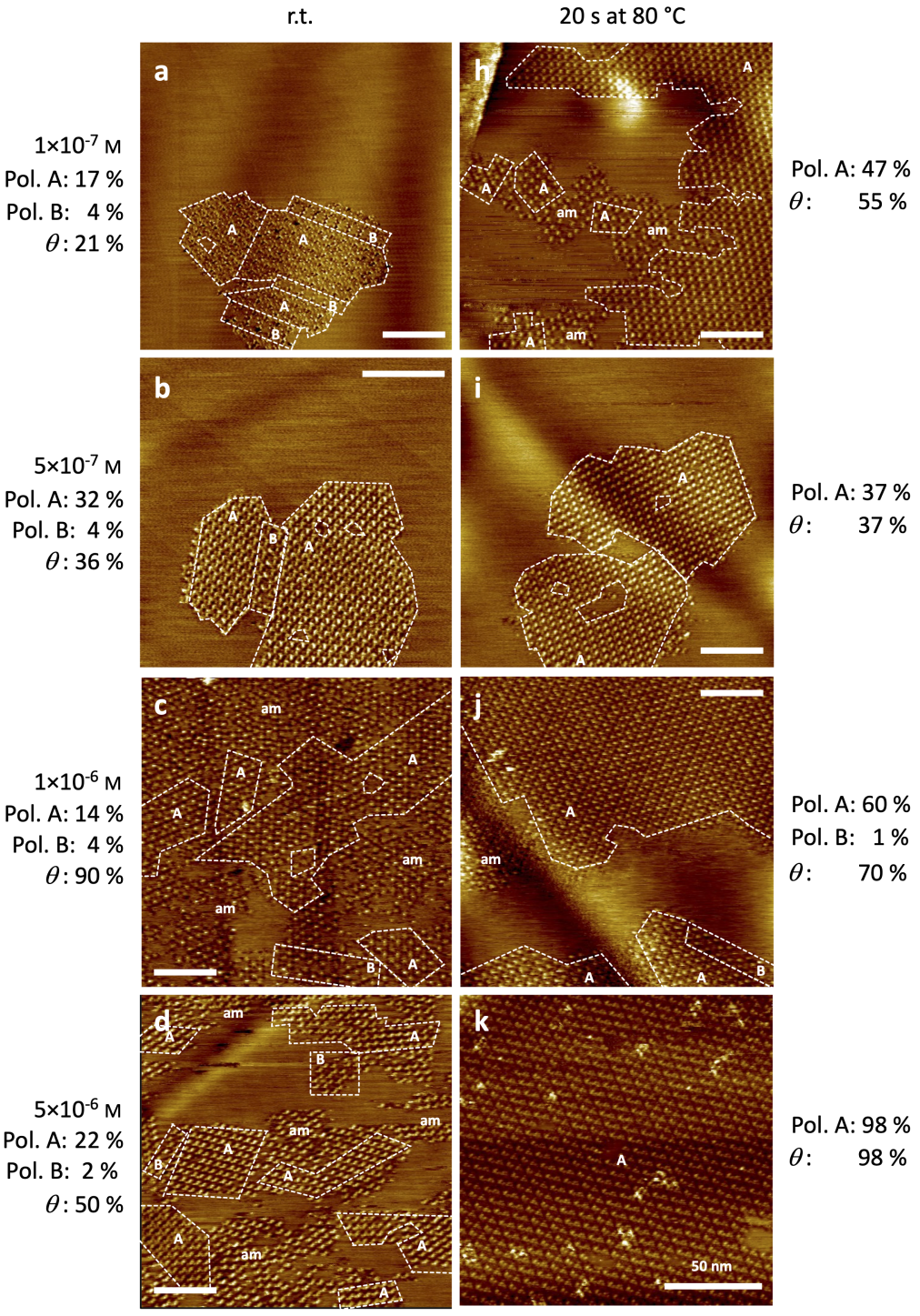


Abbildung 6.43: (a)-(d) Molekulare Modelle der Rückgrate von **17** (a,c) und **18** (b,d). (a) und (b) Draufsicht sowie (c) und (d) Seitenansichten der jeweiligen Moleküle mit zugehörigen maximalen Höhen der dreidimensionalen Substituenten. Die Höhen, gemessen von der Molekülebene, entsprechen: $h_1 = (0{,}9 \pm 0{,}1)$ nm für **17**, $h_2 = (2{,}5 \pm 0{,}1)$ nm für **18**.

6.4.1 Phasenverhalten eines Tripods in 1,2,4-Trichlorbenzol

Selbstassemblierte Monolagen des bromterminierten tripodalen Moleküls **17** werden an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB als Lösungsmittel rastertunnelmikroskopisch untersucht. Nach Auftropfen einer $c = 1 \times 10^{-7}$ M Lösung von **17** in TCB auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche bei Raumtemperatur wird eine Submonolagenbedeckung ($\theta = 21\%$) beobachtet. Innerhalb dieser Submonolage können zwei Polymorphe, ein reihenartiges Polymorph (Polymorph A) und ein bienenwabenartiges Polymorph (Polymorph B) unterschieden werden. Polymorph A dominiert (17 % der Gesamtoberfläche) über Polymorph B (4 % der Gesamtoberfläche). Mit steigender Konzentration ($c = 1 \times^{-6}$ - 10^{-4} M) steigt auch der Bedeckungsgrad der Oberfläche auf $\theta \mapsto 100\%$. Die maximale Oberflächenbedeckung mit Polymorph A wird bei $c = 5 \times 10^{-7}$ M mit einem Anteil von $\theta_{\text{Pol. A}} = 32\%$ an der Gesamtoberfläche beobachtet, wenngleich auf derselben Oberfläche sowohl Polymorph B ($\theta_{\text{Pol. B}} = 2$-$4\%$) als auch amorph adsorbierte Moleküle erfasst werden.

Wird nun ein Tropfen einer Lösung von **17** in TCB bei erhöhter Temperatur von 80 °C auf eine Oberfläche aufgebracht und die Probe nach 20 s bei dieser Temperatur und Abkühlen auf Raumtemperatur rastertunnelmikroskopisch untersucht, können vom ersten Experiment (Adsorption bei Raumtemperatur) abweichende Bedeckungsgrade und Oberflächenanteile der einzelnen Polymorphe beobachtet werden. Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-7}$ M steigt der Bedeckungsgrad auf $\theta = 55\%$ im Vergleich zur ungetemperten Probe an. Dies kann einerseits auf das Verdampfen des Lösungsmittels, andererseits aber auch auf die durch erhöhte Temperatur begünstigte Oberflächendiffusion zurückgeführt werden. Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-6}$ M ist die Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche, verglichen mit der ungetemperten Probe, deutlich ($\theta_{\text{Pol. A}} = 60\%$, $\theta_{\text{amorph}} = 9\%$) erhöht. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf $c = 5 \times 10^{-6}$ M führt zu einer maximalen Oberflächenbedeckung von Polymorph A ($\theta_{\text{Pol. A}} = 98\,\%$ der Gesamtoberfläche) und Domänengrößen $> 160 \times 160\,\text{nm}^2$. Dies kann erklärt werden durch die ausreichende Mobilität der adsorbierten Moleküle, die Tendenz, die thermodynamisch stabilste Packung und damit einhergehend auch die robustesten Interaktionsmotive auszubilden. Bei noch höheren Konzentrationen wird eine Abnahme der Domänengrößen des Polymorphs A und eine Zunahme der amorph bedeckten Oberflächenbereiche beobachtet. Auch bei Konzentrationen von $c = 1 \times 10^{-6}$-10^{-5} M werden kleine Domänen des bienenwabenartigen Polymorphs B beobachtet. Die relativen Häufigkeiten variieren mit den Konzentrationen der jeweiligen Spezies in Lösung. In keiner der beobachteten Konzentrationsbedingungen wird eines der Polymorphe ausschließlich beobachtet. Die Daten zeigen jedoch einen deutlichen Anstieg der kristallin bedeckten Oberflächenbereiche aufgrund des Temperprozesses, was auf eine erhöhte zweidimensionale Mobilität adsorbierter Spezies, sowie die Möglichkeit zur Reorganisation der Moleküle über den Ostwaldmechanismus (vgl. Kapitel 2.2) zurückzuführen ist.


r.t.
20 s at 80 °C
1×10-7 M
Pol. A: 17 %
Pol. B: 4 %
θ: 21 %
Pol. A: 47 %
θ: 55 %
5×10-7 M
Pol. A: 32 %
Pol. B: 4 %
θ: 36 %
Pol. A: 37 %
θ: 37 %
1×10-6 M
Pol. A: 14 %
Pol. B: 4 %
θ: 90 %
Pol. A: 60 %
Pol. B: 1 %
θ: 70 %
5×10-6 M
Pol. A: 22 %
Pol. B: 2 %
θ: 50 %
Pol. A: 98 %
θ: 98 %
50 nm

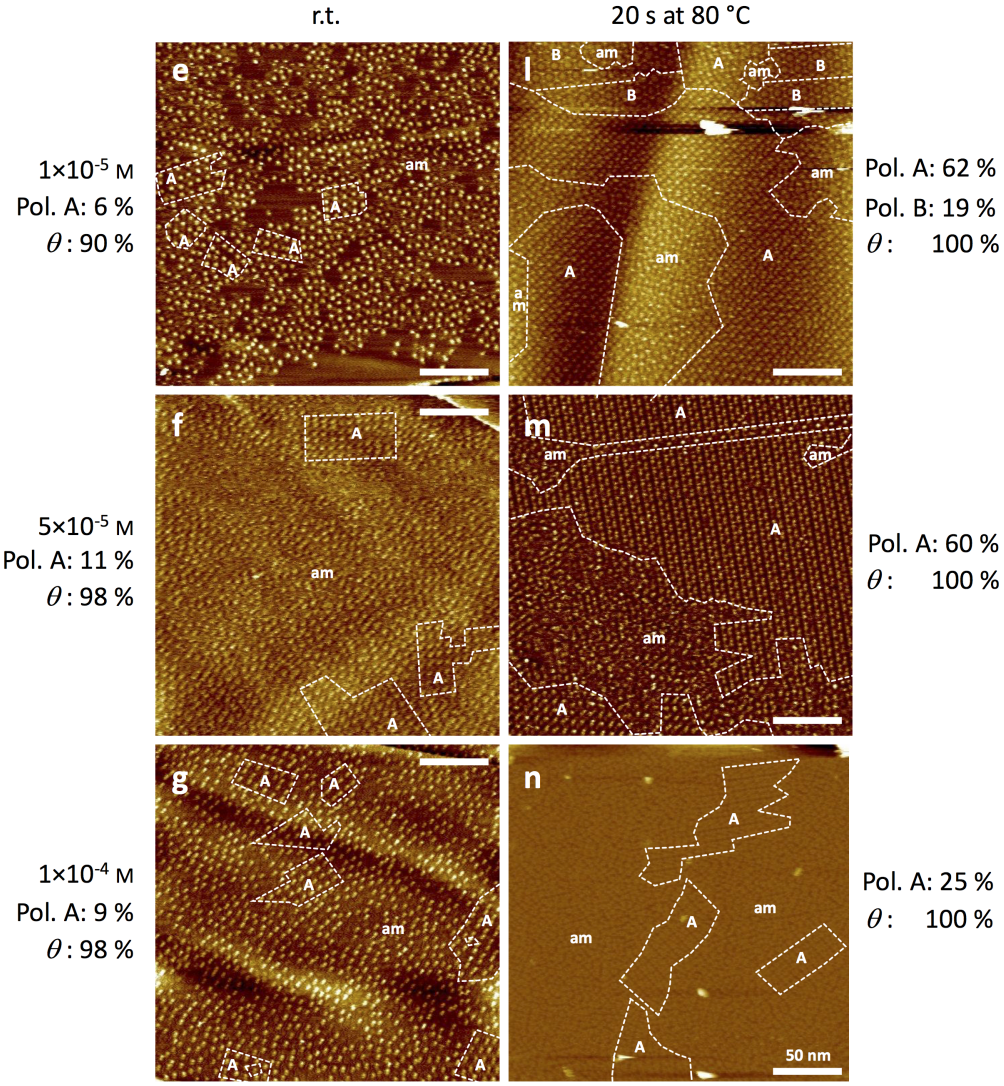


Abbildung 6.44: STM-Bilder einer Konzentrationsreihe ($c = 1 \times 10^{-7}$-10^{-4} M) selbstassemblierter Monolagen von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB nach Adsorption bei Raumtemperatur ((a)-(g)) und nach erfolgtem Temperprozess (20 s bei 80 °C, (h)-(n)). Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}84$ V, $I_t = 12$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (b) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}06$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 190×190 nm^2, (c) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1.2$ V, $I_t = 16$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (d) $c = 5 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}83$ V, $I_t = 14$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (e) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}08$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (f) $c = 5 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 9$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (g) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 12$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (h) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}08$ V, $I_t = 9$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (i) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}06$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (j) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (k) $c = 5 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}53$ V, $I_t = 30$ pA, Bildgröße 160×160 nm^2, (l) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}77$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (m) $c = 5 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (n) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -0{,}38$ V, $I_t = 14$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2. Weiß gestrichelte Kästen in (a)-(n) markieren verschiedene eindeutig identifizierbare Oberflächenbereiche (Polymorph A: A, Polymorph B: B und amorphe Oberflächenbereiche: am.). Durchgezogene weiße Linien in (a)-(n) zeigen Skalenbalken der Länge 50 nm. Bedeckungsgrade der Polymorphe A und B sowie der Gesamtbedeckungsgrad θ sind an den Bildseiten angegeben. STM-Bilder auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Gabriel*.[266]

Eine graphische Aufarbeitung der Messdaten zum Einfluss des Temperprozesses ist in Abb. 6.45 dargestellt. Diese Daten erlauben die Ableitung der besten Messbedingungen bei $c = 5 \times 10^{-6}$ M, da hier (im Fall der getemperten Proben) sowohl die Oberflächenbedeckung fast 100 % beträgt als auch der Anteil der 2D-kristallin bedeckten Oberfläche maximal (98 %) ist. Weiterhin lässt sich eine Korrelation zwischen der Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche und dem Temperprozess ableiten.

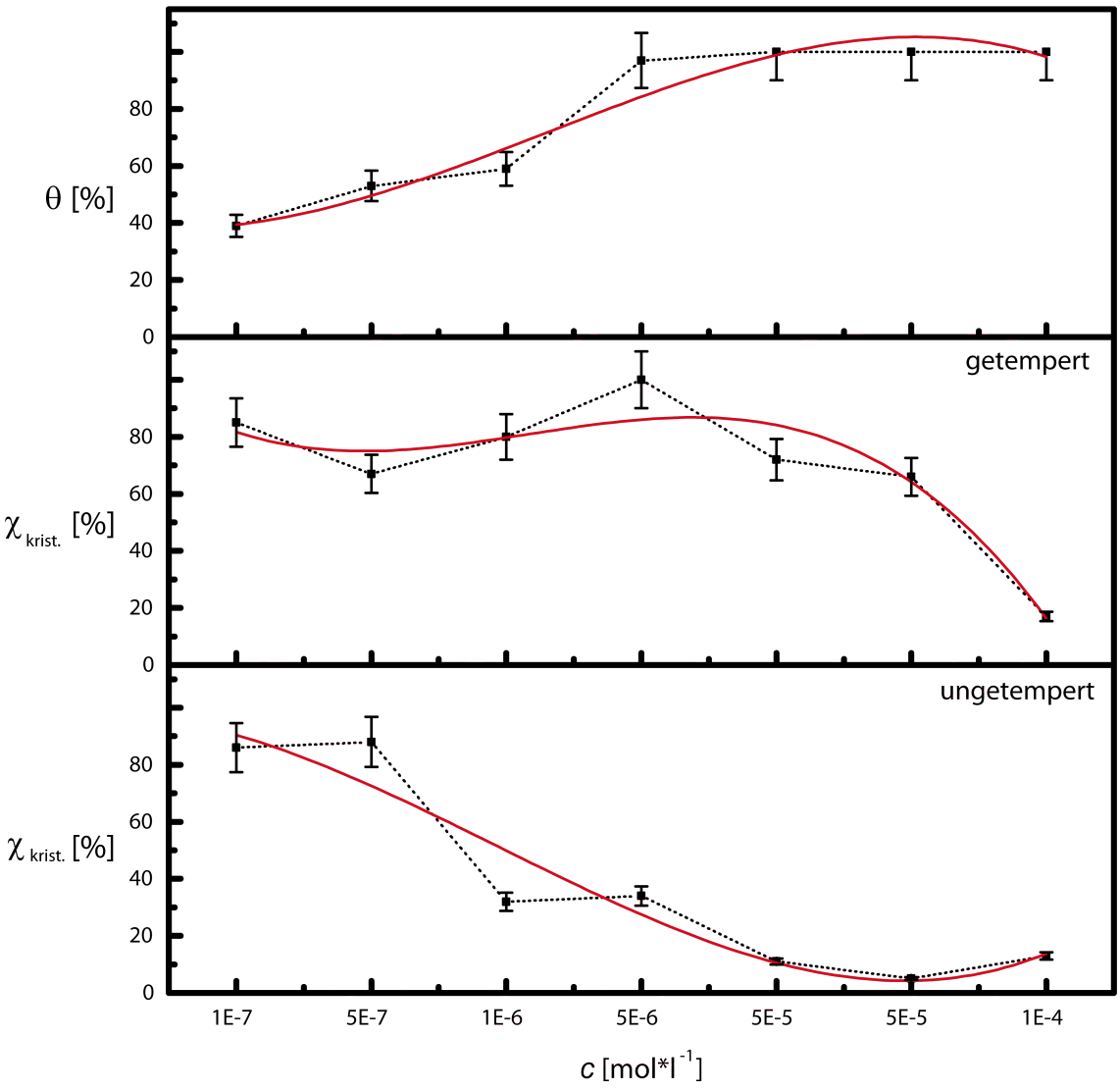


Abbildung 6.45: Graphische Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ (oben), der Konzentrationsabhängigkeit der kristallinen Anteile der bedeckten Oberfläche χ_{krist} bei getemperten Proben (mittig) sowie der Konzentrationsabhängigkeit der kristallinen Anteile der bedeckten Oberfläche χ_{krist} bei ungetemperten Proben (unten). Gepunktete schwarze Linien in allen Graphen bilden die direkten Verbindungen der Messpunkte und dienen der Führung des Auges. Rote Linien zeigen eine Polynominterpolation dritten Grades. Fehlerbalken in y-Richtung repräsentieren einen geschätzten zehnprozentigen Fehler ausgehend von der Auswertung der Übersichtsbilder. Bei einer Konzentration von $c = 5 \times 10^{-6}$ M erreichen θ und χ_{krist} der getemperten Probe das Maximum.

Um einen tieferen Einblick in die Konzentrationsabhängigkeit des Bedeckungsgrads zu erhalten, werden die Messdaten nochmals graphisch ausgewertet und eine Langmuir-Isotherme an die Messdaten angepasst (Abb. 6.46). Die Langmuir-Isotherme liefert bei einer Auftragung der Oberflächenbedeckung θ gegen die Konzentration *c* Erkenntnisse zur Adsorption der Moleküle. Hierbei handelt es sich um ein vereinfachtes Adsorptionsmodell, bei dem alle Adsorptionsplätze auf der Substratoberfläche als identisch angesehen werden. Weiterhin wird eine maximale Oberflächenbedeckung von $\theta = 1 \mathrel{\widehat{=}} 1$ ML und die Wechselwirkungsfreiheit adsorbierter Moleküle angenommen.

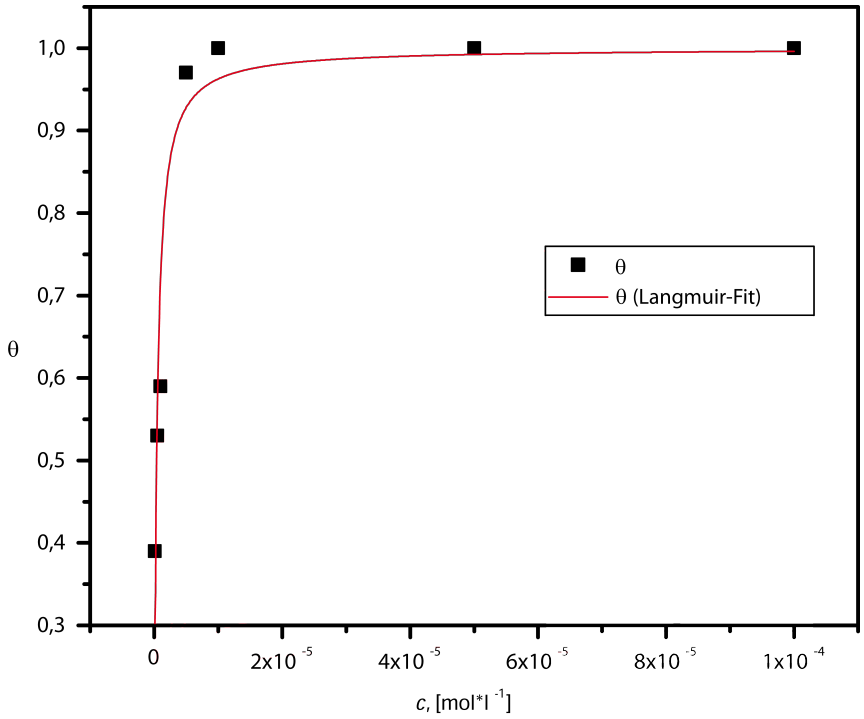


Abbildung 6.46: Graphische Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ gegen die Konzentration *c*. In schwarzer Farbe sind die Messpunkte aufgetragen, während die mathematische Näherung durch die Langmuir-Isotherme aus Gleichung 14 in roter Farbe gezeigt ist.

Diese Isotherme wird durch die Formel:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \tag{14}$$

mit *c* als der Gleichgewichtskonzentration und *K* als der Gleichgewichtskonstanten des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts dargestellt.

$$K = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}} \tag{15}$$

Die Gleichgewichtskonstante *K* liefert hierbei einen Einblick in die Affinität der Moleküle zur unterliegenden Substratoberfläche. Die Auftragung der Messwerte und anschließende Anpassung der Langmuir-Isotherme zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Gleichge-

wichtskonstante der berechneten Isotherme beträgt hierbei $K \approx 2{,}6 \times 10^6 \pm 7 \times 10^5$ und bestätigt damit eine hohe Affinität der Moleküle zum Substrat. Weiterhin muss bedacht werden, dass es sich bei den aufgetragenen Konzentrationen nicht um die Gleichgewichtskonzentrationen sondern um die Ausgangskonzentrationen von **17** vor der Adsorption handelt. Erstere liegen deutlich unter den Ausgangskonzentrationen, wodurch auf eine noch höhere Affinität geschlossen werden kann. Für ein hypothetisches Experiment, in dem eine typische Menge (1,5 μl) einer Lösung ($c = 5 \times 10^{-6}$ M) der betrachteten Moleküle auf eine Oberfläche von 1 cm^2 aufgebracht und eine Monolagenbedeckung beobachtet wird, sind bei einem Raumbedarf eines einzelnen adsorbierten Moleküls von 26 nm^2 pro Molekül (siehe Kapitel 6.4.2) bei idealen Verhältnissen 85 % der in Lösung befindlichen Moleküle adsorbiert. Damit verringert sich die Konzentration der über der Oberfläche stehenden Lösung deutlich auf $c \approx 7 \times 10^{-7}$ M. Weiterhin ist aus den experimentellen Messdaten (Abb. 6.44 und Abb. 6.45) zu entnehmen, dass keine Multilagenbildung vorliegt und die maximale Oberflächenbedeckung $\theta_{\text{max}} = 1$ ML entspricht.

6.4.2 Morphologie eines Tripods in Trichlorbenzol

Hochaufgelöste STM-Bilder einer Monolage von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB erlauben die Aufklärung beider beobachteten Polymorphe. Die Rückgrate der Moleküle erscheinen hell im STM-Bild und zeigen noch hellere, punktförmige Kontrastvariationen in den Zentren der Rückgrate (Pfeil 1 in Abb. 6.47a). Diese können den dreidimensionalen, in die Volumenphase orientierten Bromphenyl-Einheiten zugeordnet werden. Weiterhin werden drei Paare mittelheller, punktförmiger Kontrastvariationen in unmittelbarer Nähe der Zentraleinheit beobachtet, die den sechs alkoxykettentragenden Phenylenringen entsprechen. Der Packung von **17** (Polymorph A) wird die Einheitszelle $a = (6{,}6 \pm 0{,}3)$ nm, $b = (6{,}2 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (87 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen antiparalleler ($\uparrow\downarrow$) Orientierung ($c_1 \uparrow\downarrow a$, $c_1 \uparrow\downarrow c_2$, zugeordnet. Das Molekül im Zentrum der Einheitszelle ist dabei bei $e_1 = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,e_1) = (36 \pm 2)°$ lokalisiert. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (28 \pm 2)°$ relativ zur Hauptachsenrichtung d_1 orientiert. Die Fläche pro Molekül (berechnet aus der Einheitszelle) beträgt $A_{\text{Pol. A}} = (20 \pm 2)$ nm^2, und der kleinste Abstand zweier Arylbromid-Einheiten auf der Oberfläche beträgt $e_2 = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm. Wie durch die überlagerten Rückgratschemata in Abb. 6.47a gezeigt wird, sind die Rückgrate von **17** leicht aus ihrer C_3-symmetrischen, idealisierten Rückgratgeometrie ausgelenkt. Diese Positionen der Rückgrate und insbesondere der alkoxykettentragenden Aromaten sind in den STM-Daten klar erkennbar und wurden in das supramolekulare Modell übertragen. Die Alkoxyketten wurden gemäß dunkler Oberflächenbereiche im STM-Bild an die entsprechenden Rückgratbestandteile angefügt und entlang der Hauptachsen des HOPG orientiert. Diese Arbeitsschritte wurden für die Erstellung der folgenden Modelle der Polymorphe von **17** sowie der Interdigitationsschemata wiederholt. In Folge resultiert die im Modell gezeigte Packung von zehn von zwölf möglichen Alkoxyketten pro Rückgrat.

Die verbleibenden zwei Seitenketten zeigen in die über der Oberfläche stehende Lösung. Innerhalb der Packung nehmen die tetraalkoxylierten Bausteine unterschiedliche Konformationen ein. Die Alkoxyketten dieser Bausteine sind entweder alle entlang einer Hauptachsenrichtung oder entlang zweier Hauptachsenrichtungen des Templats mit einem Winkel von 120° orientiert. Dabei kann eine der Alkoxyketten einer solchen Einheit zur Volumenphase orientiert sein. Wie in Abb. 6.48a und c gezeigt, interagieren die Alkoxy-Seitenketten des Moleküls A mit Seitenketten benachbarter Rückgrate B-E so, dass Bündel von 8, 4, 6 und 2 Ketten gebildet werden. Diese wechselwirken in den Interdigitationsschemata ABAABBAB (entlang d_3), DDAADA (entlang d_3), CAAC (entlang d_1) und AE (entlang d_2) in einer Reihe abnehmender Robustheit der Wechselwirkungsmotive. Innerhalb der Nanostruktur werden zwei trapezförmige intermolekulare Nanoporen (weiß gepunktete Trapeze 2 und 3, Pfeile 4 und 5 und Pfeile 6 und 7 in Abb. 6.47a, c und e), begrenzt durch molekulare Rückgrate und adsorbierte Ketten, beobachtet. Diese trapezförmigen Nanoporen sind höchstwahrscheinlich dicht mit 10 interkalierten Lösungsmittelmolekülen gefüllt, wie im Kalottenmodell durch die Pfeile 4 und 5 in Abb. 6.47c und durch grüne Punkte im schematischen Modell gezeigt ist.

Wie bereits beschrieben, wird unter analogen Präparationsmethoden auch ein bienenwabenförmiges Polymorph (Polymorph B) beobachtet. Diesem Polymorph wird eine Einheitszelle mit den Parametern $a = b = (7{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen antiparalleler Orientierung ($c_1 \uparrow\downarrow c_2$), zugeordnet. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (21 \pm 2)°$ relativ zu einer der Hauptachsen des HOPG orientiert (Abb. 6.47b). Die Fläche pro Molekül in Polymorph B beträgt $A_{\text{Pol. B}} = (22 \pm 2)\,\text{nm}^2$. Wie bereits in Polymorph A weisen die Bromphenyleinheiten die gewünschte Adsorptionsgeometrie relativ zur Substratoberfläche auf und sind zur Volumenphase orientiert. Die Bromphenyleinheiten erscheinen dabei erneut als helle Kontrastvariationen im STM-Bild. Der Abstand zweier benachbarter Bromphenyleinheiten errechnet sich aus den Gittervektoren der Einheitszelle ($\frac{a}{\sqrt{3}}$) und beträgt $(4{,}1 \pm 0{,}2)$ nm. Alle zwölf Hexadecyloxyketten jedes Rückgrats sind entlang der Hauptachsen des HOPG adsorbiert und interdigitieren intermolekular (Abb. 6.47b). Innerhalb der Packung nehmen die tetraalkoxylierten Einheiten nur eine einzige Konformation, unabhängig von der relativen Orientierung des Rückgrats, ein (Abb. 6.48d). Die Hexadecyloxyketten eines jeden solchen Bausteins sind entlang zwei der Hautpachsenrichtungen des HOPG orientiert und weisen einen Winkel von 120° zueinander auf. Jedes Molekül A wechselwirkt dabei mit drei benachbarten Molekülen B. Die Alkoxyketten interdigitieren paarweise, was zu einem Packungsschema AABBAABB (Abb. 6.48b und d) führt. Diese Bündel von Alkoxyketten begrenzen die hexagonale, intermolekulare Nanopore. Diese ist vermutlich dicht von 15 Lösungsmittelmolekülen gefüllt, welche aber bei der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung unaufgelöst bleiben.

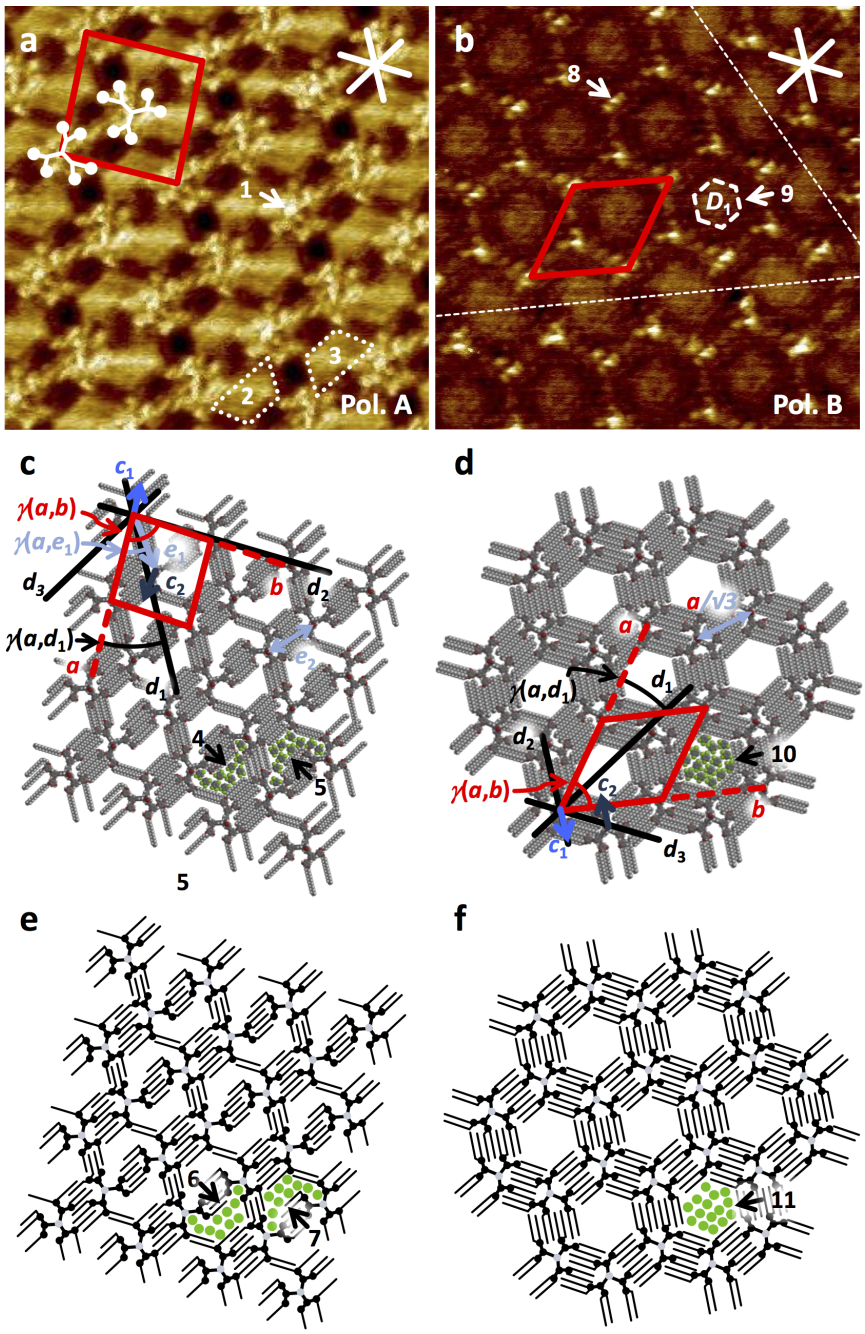


Abbildung 6.47: (a)-(b) Hochaufgelöste STM-Bilder, (c)-(d) supramolekulare Modelle und (e)-(f) schematische Modelle der Polymorphe A (a, c, e) und B (b, d, f) von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 5 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}58$ V, $I_t = 30$ pA; $a = (6{,}6 \pm 0{,}3)$ nm, $b = (6{,}2 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (87 \pm 2)°$, $\gamma(a,c) = (47 \pm 4)°$, $\gamma(a,d) = (28 \pm 2)°$, $c_1 \nparallel a$, $c_1 \nparallel c_2$, $e_1 = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,e_1) = (36 \pm 2)°$, $e_2 = (4{,}4 \pm 0{,}2)$ nm, $A_{\text{Pol. A}} = (20 \pm 2)$ nm^2; Bildgröße 22,1 $\times$ 22,1 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}78$ V, $I_t = 14$ pA; $a = b = (7{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (58 \pm 2)°$, $\gamma(a,d) = (21 \pm 2)°$, $c_1 \nparallel c_2$, $\frac{a}{\sqrt{3}} = (4{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $A_{\text{Pol. B}} = (22 \pm 2)$ nm^2, Bildgröße 31 $\times$ 31 nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote, weiße und schwarze Linien in (a)-(d) zeigen die Einheitszellen und die Hauptachsen (d_1-d_3) des HOPG. Weiß gestrichelte Linien in (b) zeigen Liniendefekte in der Packung. Bromphenyleinheiten erscheinen als helle, punktförmige Kontrastvariationen (Pfeile 1 und 8), und drei verschiedene lösungsmittelgefüllte Nanoporen trapezoider (Pfeile 2, 4, 6 und Pfeile 3, 5, 7) sowie hexagonaler Geometrie (Pfeile 9, 10, 11) sind unterscheidbar. Lösungsmittelmoleküle wurden zur Verdeutlichung der Porengröße eingefügt und nicht beobachtet. STM-Bilder auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Gabriel*.[266]

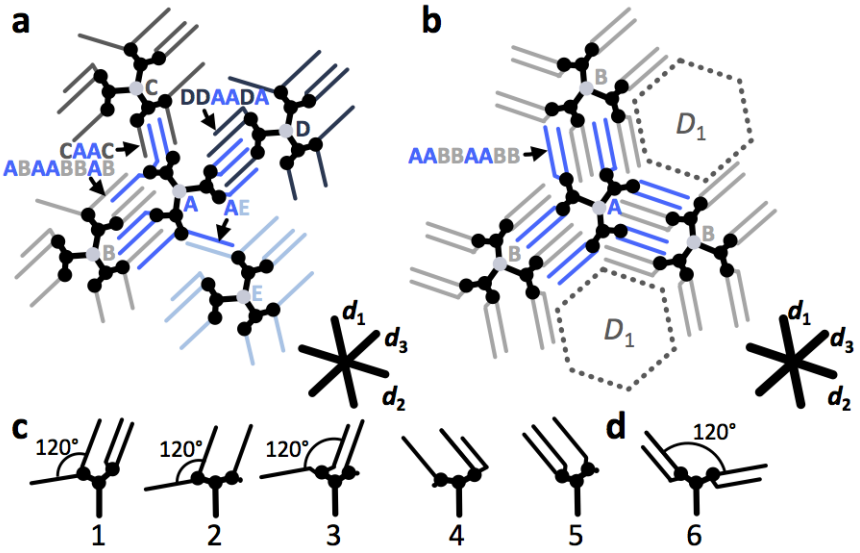


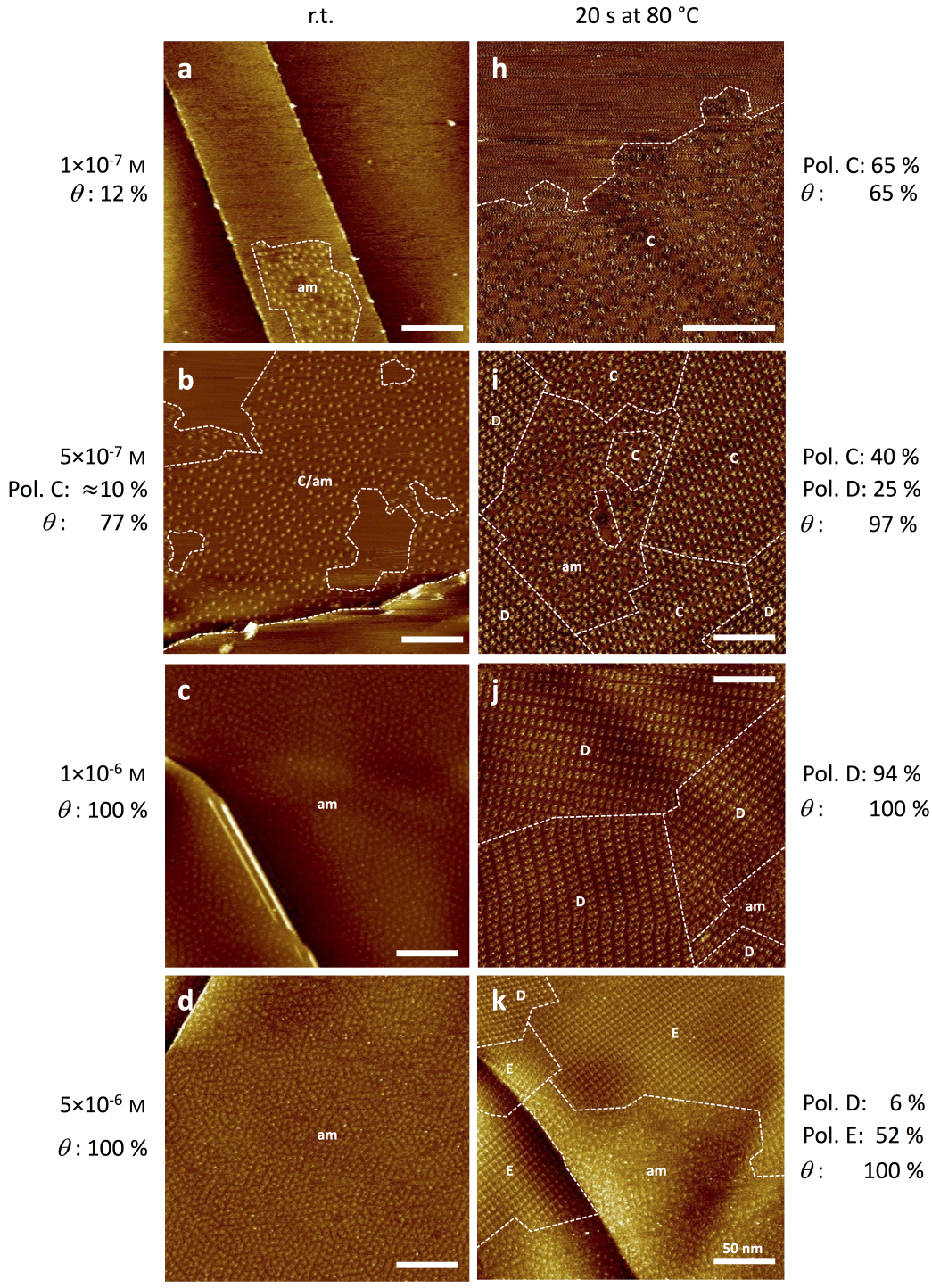
Abbildung 6.48: (a) Schematische Darstellung der Interdigitationsmuster der Seitenketten von Polymorph A (a) und Polymorph B (b) einer selbstassemblierten Monolage von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB, (c) und (d) Konformere der tetraalkoxylierten Bausteine. Konformere in (c) mit drei von vier und vier von vier auf HOPG adsorbierten Ketten. Konformere in (d) mit allen vier auf dem Substrat adsorbierten Ketten. Die in (c) und (d) gezeigten Konformere der tetraalkoxylierten Bausteine werden in den Polymorphen A und B beobachtet. Zur Beschreibung dieser wurde eine eigene Nomenklatur entwickelt: I: adsorbierte Kette, x: zur Volumenphase orientierte Kette, /Winkel[°]/: Änderung der Adsorptionsrichtung benachbarter Ketten, -: kleine Abstände, –: große Abstände benachbarter Ketten gleicher Orientierung. (c) 1: I/120°/I-II, 2: I/120°/I–Ix, 3: I/120°/IIx, 4: xI–II, 5: II-Ix, (d) 6: II/120°/II. Linien, kleine und große Punkte (in c und d) stellen entlang der Hauptachsen des Graphits adsorbierte Hexadecyloxy-Seitenketten, zur Volumenphase orientierte Ketten bzw. Phenyleneinheiten dar. Die Nomenklatur dient der Verdeutlichung und Nachvollziehbarkeit der tetraalkoxylierten Bausteine innerhalb der Packung.

6.4.3 Phasenverhalten eines Tripods in Phenyloctan

Die Verwendung eines anderen Lösungsmittels geht oftmals auch mit einer Veränderung der beobachteten Nanostruktur auf der Oberfläche einher. Dieses Phänomen wird als lösungsmittelabhängiger Polymorphismus bezeichnet. Eine Untersuchung dessen trägt zum allgemeinen Verständnis des Selbstassemblierungsprozesses sowie der Steuerung von Nanostrukturen strukturverwandter Moleküle bei.

Zu diesem Zweck werden selbstassemblierte Monolagen von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in PHO rastertunnelmikroskopisch untersucht. Nach Adsorption der Moleküle aus einer $c = 1 \times 10^{-7}$ M Lösung bei Raumtemperatur wird wie bereits bei den Versuchen in TCB eine Submonolagenbedeckung ($\theta = 12\%$) beobachtet. Die Oberfläche ist dabei jedoch amorph bedeckt und weist daher nur eine Nah-, aber keine Fernordnung auf. Die Gesamtbedeckung steigt im Konzentrationsbereich von $c = 1 \times 10^{-6}$-10^{-4} M sukzessive auf 100 % an (Abb. 6.49c-g). Wie bereits

bei den Untersuchungen in TCB werden keine Multilagen beobachtet. Die Oberfläche ist weiterhin zu großen Teilen von amorph adsorbierten Molekülen bedeckt. Bei Konzentrationen von $c = 5 \times 10^{-7}$ M (Adsorption bei Raumtemperatur) werden kleine 2D-kristalline Domänen von verzerrt hexagonalen Nanoporen (Polymorph C) detektiert. Diese kleinen Domänen sind jedoch von noch stärker verzerrten, hexagonalen Nanoporen, sowie weiteren Oberflächenbereichen geringerer Ordnung umgeben. Bei höheren Konzentrationen sind fast ausschließlich amorph bedeckte Oberflächenbereiche in den STM-Bildern zu erkennen. Wird nun ein Tropfen einer Lösung von **17** in PHO bei einer erhöhten Temperatur von 80 °C auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche aufgetropft, für 20 s auf dieser Temperatur gehalten und nach Abkühlen auf Raumtemperatur rastertunnelmikroskopisch untersucht, werden verschiedene Bedeckungsgrade und Polymorphe (C-E) beobachtet (Abb. 6.49). Verglichen mit der ungetemperten Probe erhöht sich bei $c = 1 \times 10^{-7}$ M die Gesamtbedeckung der Oberfläche auf $\theta = 65\%$ (Abb. 6.49h). Dieses Phänomen kann erneut sowohl mit dem Verdampfen des Lösungsmittels, als auch mit der gesteigerten Oberflächenmobilität der adsorbierten Moleküle erklärt werden. Auch die Ordnung der adsorbierten Moleküle ist deutlich erhöht. Es werden bienenwabenartige Nanostrukturen auf der Oberfläche beobachtet, deren hexagonale Nanoporen nicht regelmäßig sind. Diese Nanostruktur unterscheidet sich somit von dem in TCB beobachteten Polymorph B und wird im Folgenden als Polymorph C bezeichnet. Bei erhöhter Konzentration von $c = 5 \times 10^{-7}$ M erscheinen in den STM-Bildern zwei Polymorphe, das bienenwabenartige Polymorph C und ein dichteres, reihenartiges Polymorph D neben amorph bedeckten Oberflächenbereichen (Pol. C: 40 %, Pol. D: 25 %, amorph: 32 %, Abb. 6.49i). Der Anteil des Polymorphs D auf der Oberfläche erreicht sein Maximum bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-6}$ M mit einem Anteil von 94 % der bedeckten Oberfläche (Abb. 6.49j). Die restliche Oberfläche ist amorph bedeckt. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration auf $c = 5 \times 10^{-6}$ M nimmt der Anteil des Polymorphs D auf der Oberfläche ab und es bildet sich ein weiteres Polymorph (Polymorph E), sowie große amorph bedeckte Oberflächenbereiche aus (Pol. D: 6 %, Pol. E: 52 %, amorph: 42 %, Abb. 6.49k). Die maximale Bedeckung des Polymorphs E wird bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-5}$ M mit 54 % der bedeckten Oberfläche neben großen amorphen Oberflächenbereichen erreicht (Abb. 6.49l). Bei noch höheren Konzentrationen nehmen die Domänengrößen von Polymorph E ab und es werden zunehmend größere amorph bedeckte Oberflächenbereiche beobachtet (Abb. 6.49m-n).


r.t.
20 s at 80 °C
a
h
1×10-7 M
θ: 12 %
Pol. C: 65 %
θ: 65 %
am
C
b
i
5×10-7 M
Pol. C: ≈10 %
θ: 77 %
C/am
C
D
Pol. C: 40 %
Pol. D: 25 %
θ: 97 %
am
c
j
1×10-6 M
θ: 100 %
Pol. D: 94 %
θ: 100 %
am
D
d
k
5×10-6 M
θ: 100 %
Pol. D: 6 %
Pol. E: 52 %
θ: 100 %
E
am
50 nm

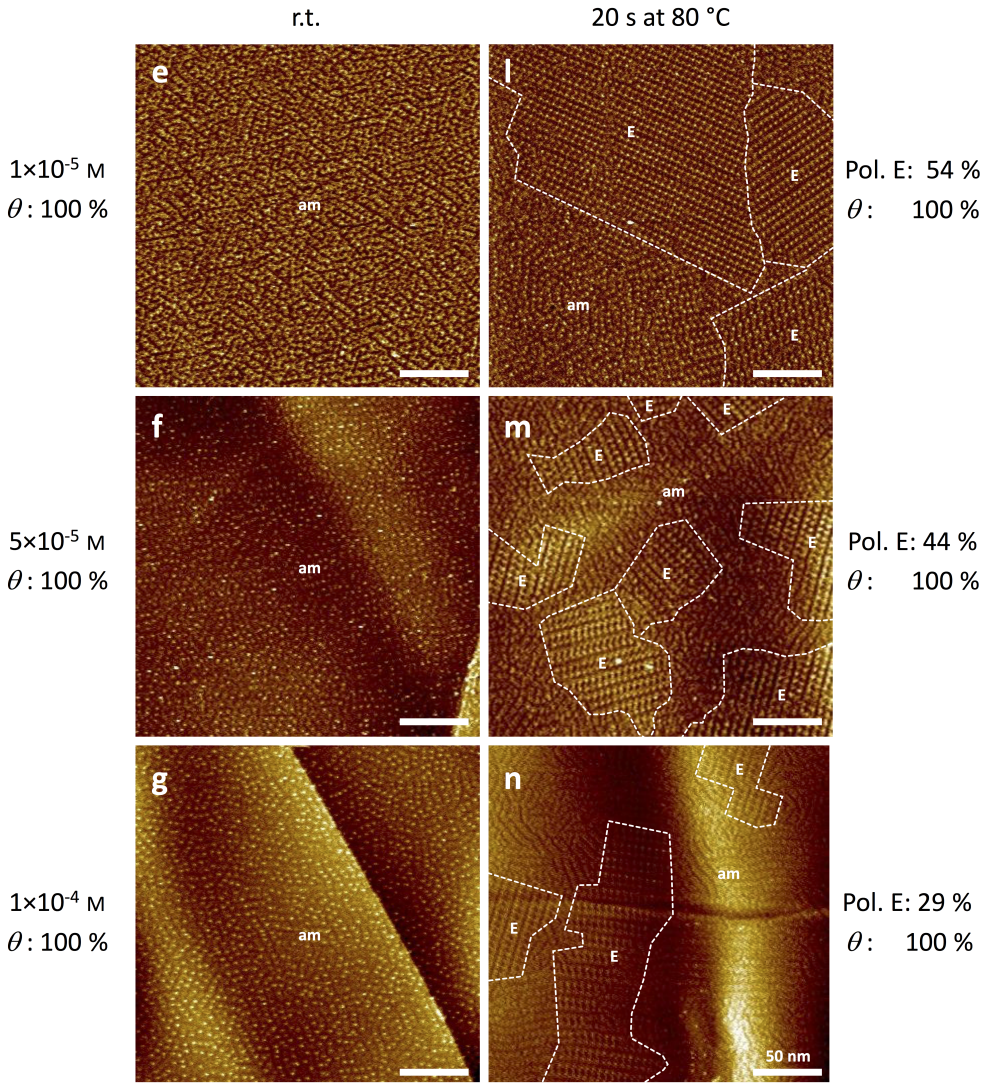


Abbildung 6.49: STM-Bilder einer Konzentrationsreihe ($c = 1 \times 10^{-7}$-10^{-4} M) selbstassemblierter Monolagen von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in PHO nach Adsorption bei Raumtemperatur ((a)-(g)) und nach erfolgtem Temperprozess (20 s bei 80 °C (h)-(n)). Bildparameter und Probenpräparation: (a) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}3$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (b) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -1{,}3$ V, $I_t = 13$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (c) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 21$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (d) $c = 5 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}96$ V, $I_t = 17$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (e) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 17$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (f) $c = 5 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}4$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (g) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -0{,}91$ V, $I_t = 2$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (h) $c = 1 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}54$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 130×130 nm^2, (i) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}52$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (j) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -0{,}7$ V, $I_t = 21$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (k) $c = 5 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 16$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (l) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}92$ V, $I_t = 2$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (m) $c = 5 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}2$ V, $I_t = 20$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2, (n) $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_S = -1{,}2$ V, $I_t = 4$ pA, Bildgröße 200×200 nm^2. Weiß gestrichelte Kästen in (a)-(n) markieren verschiedene eindeutig identifizierbare Oberflächenbereiche (Polymorph C: C, Polymorph D: D, Polymorph E: E und amorph: am.). Durchgezogene weiße Linien in (a)-(n) zeigen Skalenbalken der Länge 50 nm. Bedeckungsgrade der Polymorphe C, D und E sowie die Gesamtbedeckungsgrade θ sind an der Bildseite angegeben. STM-Bilder auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Gabriel*.[266]

Eine graphische Aufarbeitung der Messdaten zum Einfluss des Temperprozesses auf die Messgrößen in PHO ist in Abb. 6.50 dargestellt. Auch hier soll nun die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung χ sowie die Konzentrationsabhängigkeit der 2D-kristallin bedeckten Oberfläche in Bezug auf den Temperprozess untersucht werden. Analog zu den Experimenten in TCB werden zu diesem Zweck im Konzentrationsbereich von $c = 1 \times 10^{-7}$-1×10^{-4} M repräsentative Übersichtsbilder aufgenommen und hinsichtlich der Oberflächenbedeckung (θ) und des Anteils der kristallin bedeckten Oberfläche (χ_{krist}) untersucht.

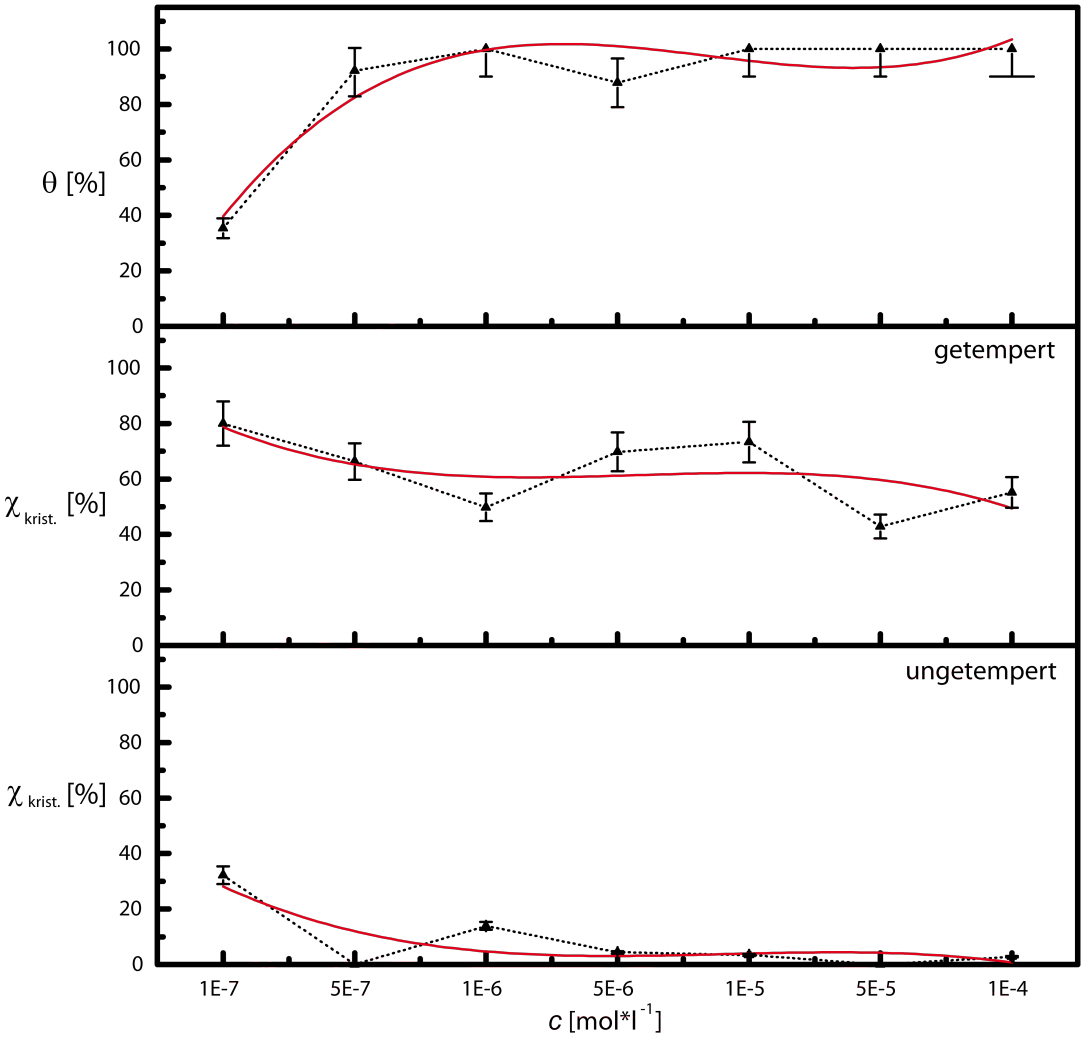


Abbildung 6.50: Graphische Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ (oben), der Konzentrationsabhängigkeit der kristallinen Anteile der bedeckten Oberfläche χ_{krist} bei getemperten Proben (mittig), sowie der Konzentrationsabhängigkeit der kristallinen Anteile der bedeckten Oberfläche χ_{krist} bei ungetemperten Proben (unten). Schwarz gepunktete Linien in allen Graphen bilden die direkten Verbindungen der Messpunkte um das Auge zu leiten. Rote Linien zeigen eine Polynominterpolation dritten Grades. Fehlerbalken in *y*-Richtung repräsentieren einen geschätzten zehnprozentigen Fehler ausgehend von der Auswertung der Übersichtsbilder.

Aus dem Bedeckungsgrad kann, analog zu den Ergebnissen in TCB, eine Korrelation der bedeckten Oberfläche zur Konzentration entsprechend einer Langmuir-Isotherme angenommen werden. Folglich beträgt die maximale Oberflächenbedeckung die einer Monolage. Ein Multilagenwachstum kann somit ausgeschlossen werden. Weiterhin kann aus den graphischen Auftragungen ein klarer Zusammenhang zwischen der kristallin bedeckten Oberfläche und dem Temperprozess abgeleitet werden. Grundsätzlich liegt χ_{krist} bei getemperten Proben deutlich höher als in ungetemperten Proben, was für eine erhöhte Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche bei erhöhter Temperatur (2D-Diffusion) spricht. Bei Letzterer werden auch vermehrte Desorptionsprozesse und eine energetisch günstigere Readsorption der Moleküle, gepaart mit der bereits erwähnten 2D-Diffusion beobachtet und folglich weniger amorph bedeckte Oberflächenbereiche beobachtet werden. Vergleicht man nun die Ergebnisse in TCB mit denen in PHO, so ist auffällig, dass bei ungetemperten Proben in PHO kaum 2D-kristalline Oberflächenbereiche ausgebildet werden. Generell wird über alle Experimente, mit Ausnahme der am höchsten konzentrierten Probe, ein höherer kristalliner Anteil in TCB beobachtet. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die bessere Stabilisierung der porösen Packungen durch interkalierte TCB-Moleküle. Weiterhin weisen die amorph bedeckten Oberflächenbereiche auf eine langsamere Kinetik (aufgrund der Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel TCB und PHO) des Adsorptionsprozesses bei ungetemperten Proben in PHO hin.[267] Darüber hinaus ist eine Koadsorption von PHO unter Stabiliserung der amorphen Phase durch van-der-Waals-Wechselwirkung mit umliegenden Alkoxyketten der Tripods denkbar.[179]

6.4.4 Morphologie eines Tripods in Phenyloctan

Hochaufgelöste STM-Bilder einer Monolage von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in PHO erlauben die Aufklärung der drei beobachteten Polymorphe C, D und E.

Bei einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-7}$-5×10^{-7} M wird eine poröse Packung der Moleküle (Polymorph C) beobachtet (Abb. 6.51a). Die Rückgrate der Moleküle erscheinen erneut hell im STM-Bild und weisen noch hellere, punktförmige Kontrastvariationen im Zentrum jedes Rückgrats auf. Diese Kontrastvariationen lassen erneut auf die gewünschte Adsorptionsgeometrie der Moleküle relativ zur Oberfläche schließen und können den zur Volumenphase orientierten Bromphenyl-Einheiten zugeordnet werden (Pfeil 1, Abb. 6.51a). Die sechs alkoxykettentragenden Phenyleneinheiten werden als mittelhelle, punktförmigen Kontrastvariationen in direkter Umgebung der Zentraleinheit beobachtet. Der Packung von **17** (Polymorph C) in PHO wird die Einheitszelle mit den Parametern $a = (7{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (7{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (75 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen antiparalleler Orientierung ($c_1 \uparrow\downarrow b$, $c_1 \uparrow\downarrow c_2$), zugeordnet. Das Molekül im Zentrum der Einheitszelle ist mit $e_1 = (4{,}9 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(b,e_1) = (33 \pm 2)°$ relativ zur markierten

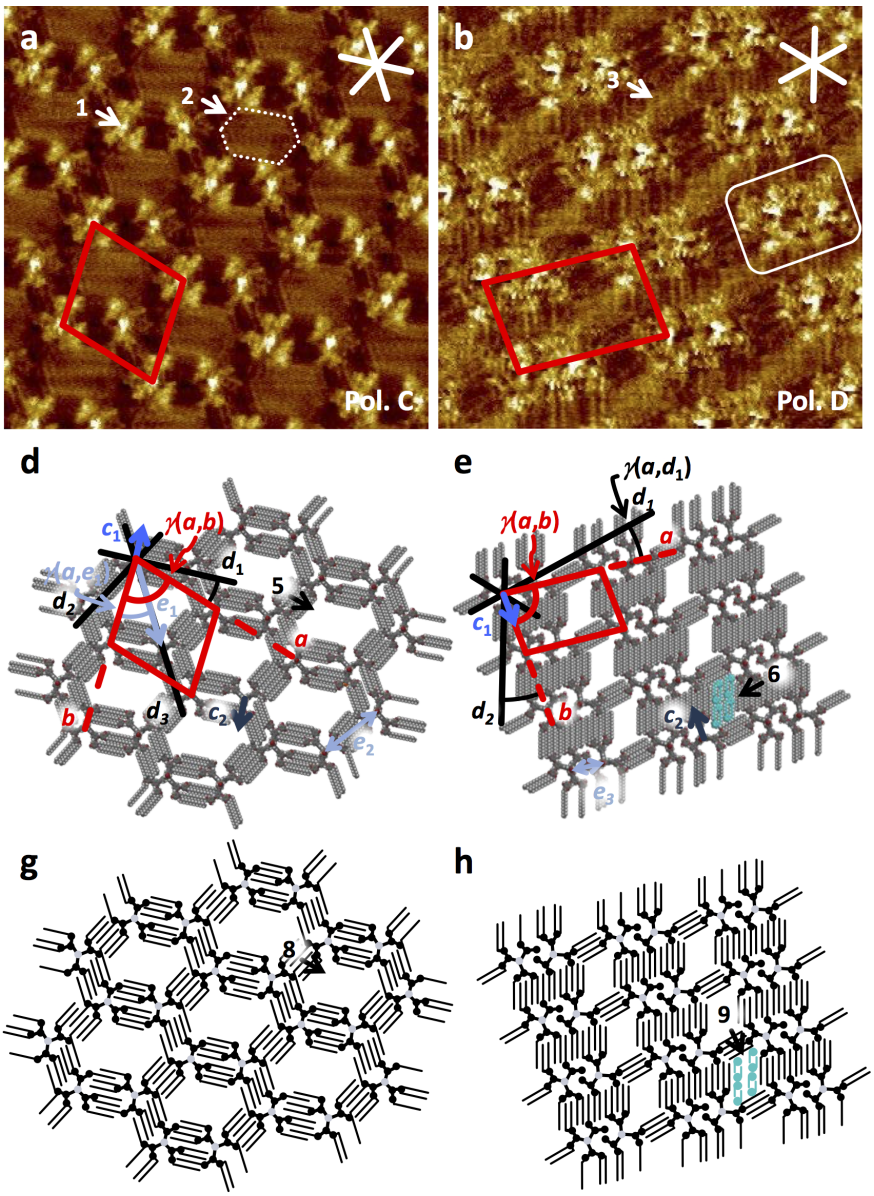
Einheitszelle orientiert. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (19 \pm 2)°$ relativ zur Hauptachsenrichtung d_1 des unterliegenden Substrats ausgerichtet. Die Fläche pro Molekül (berechnet aus der Einheitszelle) beträgt $A_{\text{Pol. C}} = (25 \pm 2)\,\text{nm}^2$, der kleinste Abstand zweier Arylbromid-Einheiten ist gegeben als $e_2 = (3{,}7 \pm 0{,}2)\,\text{nm}$. Wie bereits für die Packungen in TCB beobachtet, sind auch in diesem Fall die Rückgrate der Moleküle aus ihrer C_3-symmetrischen Idealgeometrie ausgelenkt. In dieser Struktur müssten die drei zur Oberfläche weisenden linearen Substituenten nach Adsorption Winkel von 120° zueinander einnehmen. Darüber hinaus sind für jeden der sechs 3,5-Dialkoxyphenoxymethylen-Bausteine schon alleine zwei Konformere hinsichtlich der O-C-C-(Rückgrat)-Bindung möglich. Eine ähnliche Vielzahl an Konformeren ist auch die langen Alkoxysubstituenten erwartet. Das Rückgrat weicht daher von seiner idealisierten Rückgratgeometrie ab. Innerhalb dieser Packung sind zehn der zwölf möglichen Alkoxyketten pro Rückgrat auf dem HOPG-Substrat adsorbiert (Abb. 6.52a). Die verbleibenden Alkoxyketten der Moleküle zeigen in die über der Oberfläche stehende Lösung. Innerhalb der Packung nehmen die tetraalkoxylierten Bausteine drei unterschiedliche Konformationen ein. Ihre Alkoxyketten sind entweder alle entlang einer Hauptachse des Templats oder entlang zweier Hauptachsenrichtungen mit einem Winkel von 120° orientiert (Abb. 6.52d). Es sind entweder alle Ketten auf dem Substrat adsorbiert, oder eine Kette einer solchen Einheit zeigt in die Volumenphase. Die Alkoxyketten des Moleküls A wechselwirken dabei mit Seitenketten dreier benachbarter Rückgrate B-D, sodass Bündel von 6, 6 und 8 Ketten gebildet werden. Innerhalb dieser Bündel wechselwirken die Ketten in den Interdigitationsschemata AABABB (entlang d_2), ACCAAC (entlang d_3) und DADDAADA (entlang d_1) (Abb. 6.52a). In der Nanostruktur wird eine verzerrt hexagonale Nanopore (weiß gepunktetes Hexagon und Pfeile 5 und 7 in Abb. 6.51a,d und g), die vermutlich mit dynamisch adsorbierten Lösungsmittelmolekülen gefüllt ist, beobachtet.

Bei höheren Konzentrationen von $c = 5 \times 10^{-7}$-5×10^{-5} M wird ein Polymorph (Polymorph D) mit dicht gepackten Paaren (weißer Kasten in Abb. 6.51b) antiparallel orientierter Moleküle umgeben von parallelogrammförmigen Poren beobachtet. Die gewünschte Adsorptionsgeometrie der Moleküle wird erneut durch helle, punktförmige Kontrastvariationen im Zentrum der Rückgrate bestätigt, die den Arylbromid-Einheiten zugeordnet werden können. Wie bereits bei den vorangegangenen Messungen werden auch in diesem Fall sechs mittelhelle, punktförmige Kontrastvariationen in direkter Umgebung jeder Zentraleinheit beobachtet, die den alkoxykettentragenden Phenyleneinheiten entsprechen. Der selbstassemblierten Monolage von **17** (Polymorph D) wird eine Einheitszelle bestehend aus $a = (7{,}5 \pm 0{,}2)\,\text{nm}$, $b = (4{,}7 \pm 0{,}2)\,\text{nm}$, $\gamma(a,b) = (82 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen antiparalleler Orientierung ($c_1 \parallel b$, $c_1 \,\text{⇅}\, c_2$), zugeordnet. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (14 \pm 2)°$ relativ zur Hauptachsenrichtung d_1 des unterliegenden Substrats orientiert. Die Fläche pro Molekül beträgt $A_{\text{Pol. D}} = (17{,}5 \pm 2)\,\text{nm}^2$. Die deutliche Reduktion (um 7,5 nm^2) der Fläche pro Molekül erklärt den in Abb. 6.51 gezeigten konzentrationsabhängigen Polymorphismus in PHO und die Beobachtung dieses Polymorphs bei

im Vergleich zu Polymorph C erhöhten Konzentrationen. Die geringste laterale Entfernung zweier Arylbromideinheiten ist gegeben durch den Abstand der dicht gepackten Paare und beträgt $e_3 = (2{,}3 \pm 0{,}2)$ nm. Pro Rückgrat von **17** sind in diesem Polymorph 8,5 (Molekül mit Ausrichtung c_1: 8 Ketten, Molekül mit c_2: 9 Ketten) der zwölf möglichen Ketten entlang der Hauptachsen des Templats adsorbiert, was mit der verringerten Fläche pro Molekül und der damit einhergehenden dichteren Packung korreliert. Die verbleibenden Seitenketten zeigen erneut in Lösung. Die Alkoxyketten der tetraalkoxylierten Bausteine sind entweder entlang einer oder zweier Hauptachsen des Graphits adsorbiert – im zweiten Fall mit einem Winkel von 120° zueinander. Pro Baustein sind – je nach Packung – eine bis vier Ketten auf dem Substrat adsorbiert (Abb. 6.52e), während die verbleibenden Ketten in die Volumenphase zeigen. Zur Beschreibung der Interdigitationsschemata muss die Umgebung der Alkoxyketten eines solchen Dimers (das aus Molekül A und B in Abb. 6.52b besteht) betrachtet werden. Jedes dieser Dimere wechselwirkt über interdigitierende Ketten mit vier angrenzenden Dimeren (6 Molekülen, C, D, E, F, G und H) unter Ausbildung von Bündeln von 13, 13, 4 und 4 adsorbierten Alkoxyketten mit den Interdigitationsschemata AHHAAHBBGGBGG, BBEBBEEADDAAD, CCAA und BBFF entlang zweier Hauptachsen des Graphits. Innerhalb der Packung wird eine parallelogrammförmige, durch Alkoxyketten und molekulare Rückgrate begrenzte Nanopore beobachtet. Diese ist höchstwahrscheinlich mit 8 Lösungsmittelmolekülen, die als streifenförmige Kontrastvariation im STM-Bild (Pfeil 3 in Abb. 6.51b) erscheinen, vollständig gefüllt. Letztere sind im raumfüllenden Modell (Pfeil 6 in Abb. 6.51e) sowie im schematischen Modell (Pfeil 9 in Abb. 6.51h) in Hellblau gezeigt.

Wird nun die Konzentration von **17** in PHO an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** weiter erhöht, nimmt der Anteil des Polymorphs D ab einer Konzentration von $c = 1 \times 10^{-6}$ M immer weiter ab. Gleichzeitig nimmt aber der Anteil eines weiteren, reihenförmigen Polymorphs (Polymorph E) ab $c \geq 1 \times 10^{-6}$ M mit steigender Konzentration zu (Abb. 6.49j-l). Die Kontrastvariationen werden für dieses Polymorph in analoger Weise beobachtet, und die korrekte Adsorptionsgeometrie wird relativ zur Substratoberfläche bestätigt. Der Packung wird eine schiefwinklige Einheitszelle mit den Parametern $a = (8{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (3{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (83 \pm 2)°$, bestehend aus zwei Molekülen antiparalleler Orientierung ($c_1 \Updownarrow c_2$), zugeordnet. Die Rückgrate der Moleküle sind dabei mit $\gamma(c_1,a) = (20 \pm 2)°$ relativ zum Gittervektor a verkippt. Moleküle gleicher Ausrichtung sind in Reihen so angeordnet, dass Reihen unterschiedlicher Rückgratausrichtung alternieren. Diese Reihen sind zu einer Seite durch interdigitierende Seitenketten und zur anderen Seite durch zueinander hin zeigende tetraalkylierte Bausteine begrenzt. Das Molekül im Zentrum der Einheitszelle ist bei $e_1 = (3{,}9 \pm 0{,}2)$ nm und $\gamma(a,e_1) = (27 \pm 2)°$ lokalisiert. Die Einheitszelle ist mit $\gamma(a,d_1) = (17 \pm 2)°$ relativ zur Hauptachse d_1 des Graphits orientiert. Die Fläche pro Molekül dieses Polymorphs beträgt $A_{\text{Pol. E}} = (13{,}6 \pm 2)$ nm^2 und ist damit gegenüber Polymorph C und D um 11,4 nm^2 und 3,9 nm^2 verglichen mit Polymorph C und D verringert, was mit der häufigeren Beobach-

tung der dichteren Packung bei erhöhter Konzentration einhergeht. Der kleinste Abstand zweier Arylbromideinheiten ist als der Abstand zweier Zentraleinheiten unterschiedlicher Reihen gegeben als $e_4 = (3{,}3 \pm 0{,}2)$ nm und enspricht damit dem Abstand der dreidimensionalen Bausteine zweier gleich orientierter Moleküle in einer Reihe. Pro Rückgrat von **17** sind sechs der zwölf möglichen Ketten auf dem HOPG-Substrat adsorbiert (Abb. 6.51f und i), was mit der höheren Packungsdichte verglichen mit den Polymorphen C und D (s. o.) einhergeht. Zur Beschreibung des Interdigitationsschemas müssen die Ketten zwischen den eindimensionalen molekularen Reihen unterschiedlicher Rückgratorientierungen betrachtet werden (Abb. 6.52c und f). Hier packen die Alkoxyketten dicht und interdigitieren in einer ABAABBBA-Reihenfolge (6.52c) in einem sich wiederholenden Motiv. Die Alkoxyketten der tetraalkoxylierten Bausteine sind dabei entlang einer der Hauptachsen des Graphit-Templats orientiert. Des Weiteren werden zwei weniger robuste Packungsmotive zwischen den eindimensionalen Reihen der Moleküle gleicher Ausrichtung B und C beobachtet. Die Alkoxyketten füllen den ansonsten lösungsmittelbedeckten Bereich zwischen diesesn Reihen dicht und interdigitieren in einer CB-Reihenfolge (6.52c). Die Ketten der Bausteine weisen dabei einen Winkel von 60 ° zueinander auf. Je nach genauer Position sind jeweils eine bis hin drei Ketten der Trihexadexyloxybenzyloxy-Gruppen zur Lösungsmittelphase orientiert (Abb. 6.52f). Der verbleibende intermolekulare Raum, welcher nicht durch Alkoxyketten oder Rückgrate bedeckt ist, ist erneut (dynamisch) mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt, wenngleich diese nicht im STM-Bild beobachtet werden.


a
1
2
Pol. C
b
3
Pol. D
d
e
g
h
5
6
8
9

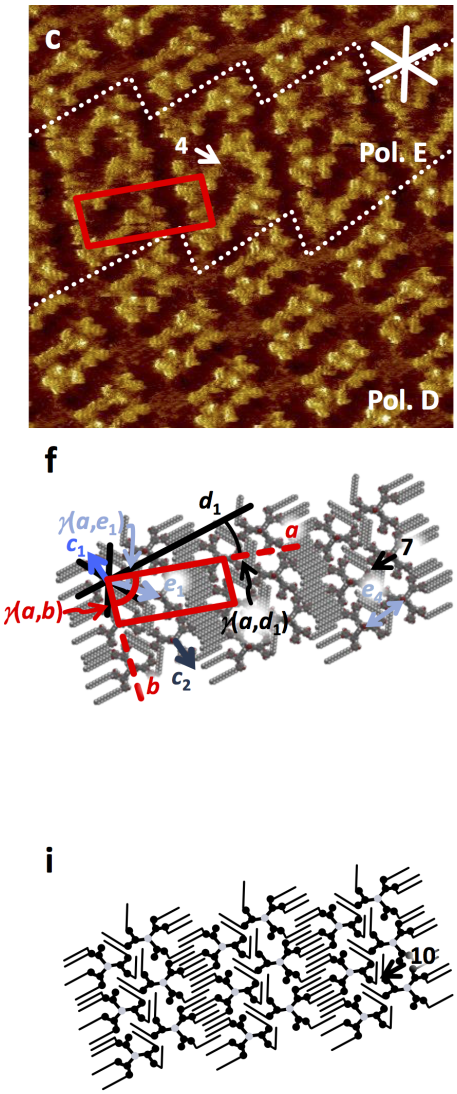


Abbildung 6.51: (a)-(c) Hochaufgelöste STM-Bilder, (d)-(f) supramolekulare Modelle und (g)-(i) schematische Modelle der Polymorphe C (a,d,g), D (b,e,h) und E (c,f,i) von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in PHO. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 5 \times 10^{-7}$ M, $V_S = -0{,}43$ V, $I_t = 3$ pA; $a = (7{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (7{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (75 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (19 \pm 2)°$, $c_1 \upharpoonleft\downharpoonright b$, $c_1 \upharpoonleft\downharpoonright c_2$, $e_1 = (4{,}9 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(b,e_1) = (33 \pm 2)°$, $e_2 = (3{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $A_{\text{Pol. C}} = (25 \pm 2)$ nm^2; Bildgröße $29{,}0 \times 29{,}0$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C; (b) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}0$ V, $I_t = 43$ pA; $a = (7{,}5 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (4{,}7 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (82 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (14 \pm 2)°$, $c_1 \parallel b$, $c_1 \upharpoonleft\downharpoonright c_2$, $e_3 = (2{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $A_{\text{Pol. D}} = (17{,}5 \pm 2)$ nm^2; Bildgröße $20{,}0 \times 20{,}0$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C; (c) $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_S = -1{,}1$ V, $I_t = 67$ pA; $a = (8{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $b = (3{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (83 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (17 \pm 2)°$, $c_1 \upharpoonleft\downharpoonright c_2$, $\gamma(a,e_1) = (27 \pm 2)°$, $e_4 = (3{,}3 \pm 0{,}2)$ nm, $A_{\text{Pol. E}} = (13{,}6 \pm 2)$ nm^2, Bildgröße $20{,}0 \times 20{,}0$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote, weiße und schwarze Linien in (a)-(f) zeigen die Einheitszelle und die Hauptachsen des HOPG. Weiß gestrichelte Linien in (c) markieren Domänengrenzen. Bromphenyleinheiten erscheinen als helle Punkte in (a)-(c). Zwei lösungsmittelgefüllte Nanoporen hexagonaler (weiß gestricheltes, verzerrtes Hexagon in (a), Pfeile 2, 5, 8) und rhomboider (Pfeile 3, 6, 9) Geometrie sind unterscheidbar. Ein fehlender tetraalkoxylierter Baustein (höchstwahrscheinlich aufgrund von licht- und wärmeinduzierter Degeneration des Moleküls in Lösung) ist durch Pfeil 4 in (c) markiert. Interkalierte Lösungsmittelmoleküle in Polymorph D (b,e,h) sind im supramolekularen (e) und schematischen Modell (h) in türkis dargestellt. STM-Bilder auch abgebildet in Bachelorarbeit *J. Gabriel*.[266]

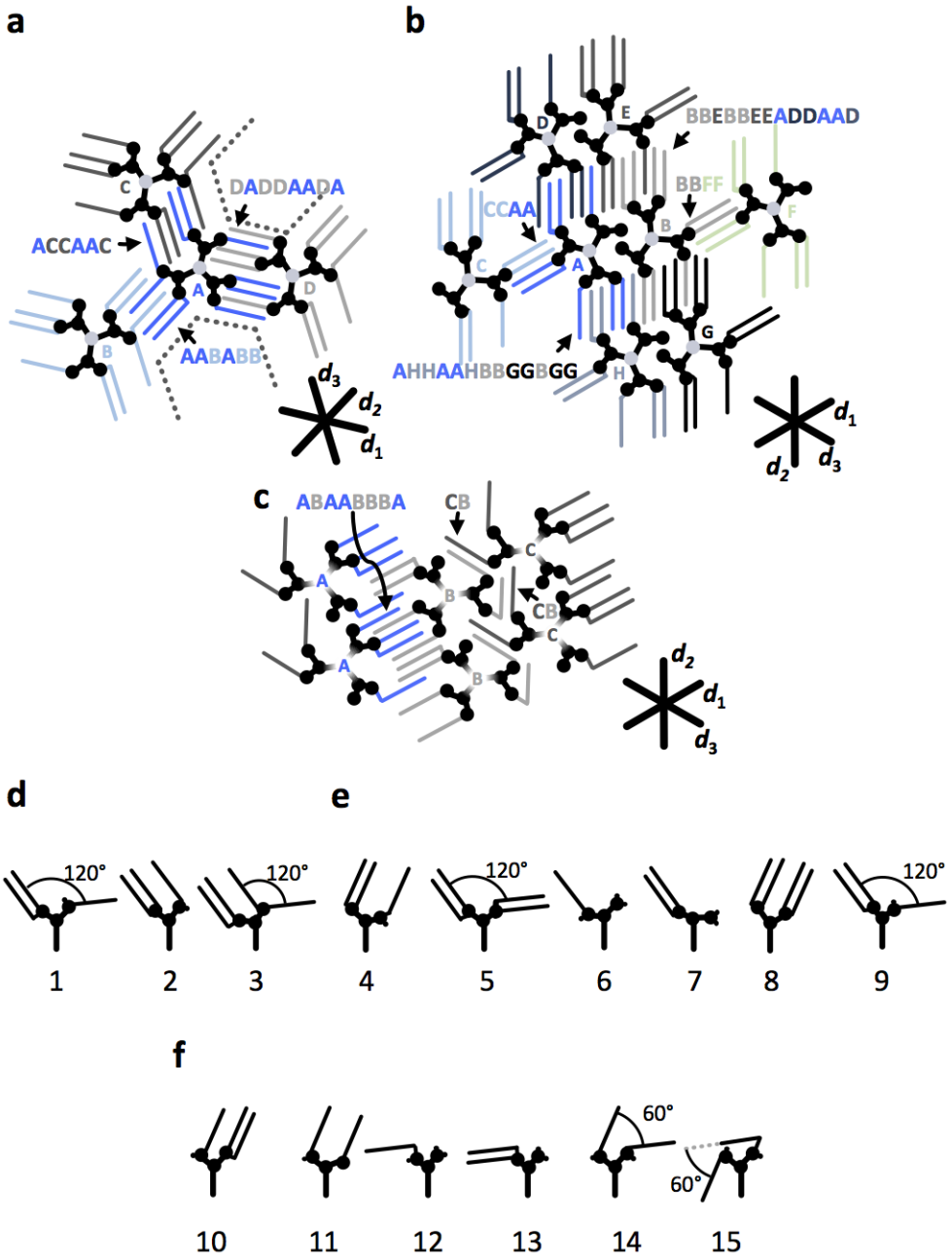


Abbildung 6.52: (a) Schematische Darstellung der Interdigitationsmuster der Seitenketten von Polymorph C (a), Polymorph D (b) und Polymorph E (c) einer selbstassemblierten Monolage von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in PHO. Konformere in (d) mit drei von vier und vier von vier auf HOPG adsorbierten Ketten. Konformere in (e) mit einer bis vier auf HOPG adsorbierten Ketten und Konformere in (f) mit einer bis drei von vier auf HOPG adsorbierten Hexadecyloxyketten. Die in (d), (e) und (f) gezeigten Konformere der tetraalkoxylierten Bausteine werden in den Polymorphen C, D und E beobachtet. Zur Beschreibung dieser wurde eine eigene Nomenklatur entwickelt: I: adsorbierte Kette, x: zur Volumenphase orientierte Kette, /Winkel[°]/: Änderung der Adsorptionsrichtung benachbarter Ketten, -: kleine Abstände, –: große Abstände benachbarter Ketten gleicher Orientierung. (d) 1: II/120°/xI, 2: II-Ix, 3: II-I/120°/I, (e) 4: II–Ix, 5: II/120°/II, 6: xIxx, 7: IIxx, 8: II-II, 9: II/120°/xI, (f) 10: xI-II, 11: xI–Ix, 12: xIxx, 13: IIxx, 14: xI/60°/Ix, 15: Ix/60°/Ix. Linien und kleine und große Punkte stellen entlang der Hauptachsen des Graphits adsorbierte Hexadecyloxy-Seitenketten und zur Volumenphase orientierte Ketten bzw. Phenyleneinheiten dar.

6.4.5 Packungssteuerung durch solvophobe Wechselwirkungen

Zur Durchführung von Reaktionen an auf Festkörperoberflächen adsorbierten Molekülen müssen die packungsstabilisierenden Wechselwirkungen gegenüber den Reaktionsbedingungen und zugesetzten Reaktanden inert sein. Zu diesem Zweck ist einerseits eine kovalente Vernetzung der Adsorbatstrukturen zum Beispiel durch dynamisch kovalente Chemie (DCvC) denkbar.[268] Die Darstellung defektarmer Oberlfächenstrukturen mittels DCvC ist jedoch nur schwer realisierbar. Andererseits wäre auch eine kovalente Anbindung der Moleküle mittels Chemisorption, beispielsweise über Thiolgruppen auf Goldoberflächen oder Diazoniumionen auf Graphit (*grafting*), möglich.[77,269] Eine solche Anbindung würde jedoch die Ausbildung hochgeordneter selbstassemblierter Monolagen im Falle der Thiole erschweren, da nach Ausbildung der ersten kovalenten Bindung zum Substrat nur noch komplexe Diffusionsprozesse auf der Oberfläche möglich sind, und im Fall des *graftings* auf Graphit wäre überhaupt keine 2D-Diffusion möglich. Auch die Ausbildung einer robusten physisorbierten Monolage, die das Abdampfen des Lösungsmittels unter Erhalt der Nanostruktur erlaubt, wäre denkbar. STM-Experimente an Luft sind jedoch anspruchsvoller als Experimente an der Fest-Flüssig-Grenzfläche. Dies ist auf den unter Umgebungsbedingungen unvermeidlichen Wasserfilm und den daraus resultierenden Meniskus zwischen Probe und Spitze zurückzuführen. Zur Vermeidung solcher unerwünschten Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe könnte die Probe nach erfolgter Evaporation des Lösungsmittels mit einem Nichtlösungsmittel überschichtet werden. Solche Experimente könnten zukünftig als Modellsysteme zur Durchführung chemischer Reaktionen wie beispielsweise Click-Chemie an freien Acetylenen dreidimensionaler Moleküle mit ähnlichem Rückgrat dienen. Weiterhin ist auch die Anbindung geeigneter Biomakromoleküle zur Aufklärung der Tertiärstruktur dieser Verbindungen denkbar, da Wechselwirkungen der physisorbierten Spezies zur Oberfläche die Aufklärung bisher erschwerten.[270,271] Auch die Anbringung eines kurzen DNA-Einzelstrangs zur Anbindung eines komplementären Strangs aus einer Lösung wäre eine Möglichkeit, die einen Austausch des Lösungsmittels notwendig macht.[272] Dies könnte, gepaart mit Rastersondenmethoden, neue Möglichkeiten zur Genkartierung eröffnen.

In einem ersten Experiment zur Evaporation des Lösungsmittels werden ein Tropfen einer $c = 1 \times 10^{-6}$ M Lösung von **17** in TCB bei einer erhöhten Temperatur von 50 °C für 10 min auf eine frisch gespaltene HOPG-Oberfläche aufgebracht und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur langsam verdampft. Nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels und Abkühlen auf Raumtemperatur an der Fest-Luft-Grenzfläche wird die Probe rastertunnelmikroskopisch untersucht. Die auf diese Weise erhaltenen STM-Bilder (Abb. 6.53a-d) zeigen große Domänen von **17**, jedoch mit vergleichsweise geringer Auflösung. Es sind wenige Moleküle als mittelhelle, punktförmige Kontrastvariationen zu erkennen; der Großteil der molekülbedeckten Oberfläche hingegen wird als mittelhelle Kontrastvariationen in der schnellen Scanrichtung dargestellt. Diese Streifenartefakte können auf eine

durch die Spitze induzierte Störung der Packung zurückgeführt werden. Diese korreliert mit der Meniskusbildung zwischen Spitze und Probe, die entweder von verbleibendem Restlösungsmittel oder einer dünnen Wasserschicht auf der Oberfläche (wie unter Umgebungsbedingungen üblich) verursacht wird (vgl. Kapitel 2.4.2). Innerhalb der deutlich sichtbaren Moleküle sind bienenwabenförmige Nanoporen (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.53a) zu erkennen, die eindeutig durch Detailbilder (6.53b-d) bestätigt werden. Trotz mehrerer präparierter Proben und verwendeter Spitzen konnten keine STM-Bilder höherer Auflösung erhalten werden.

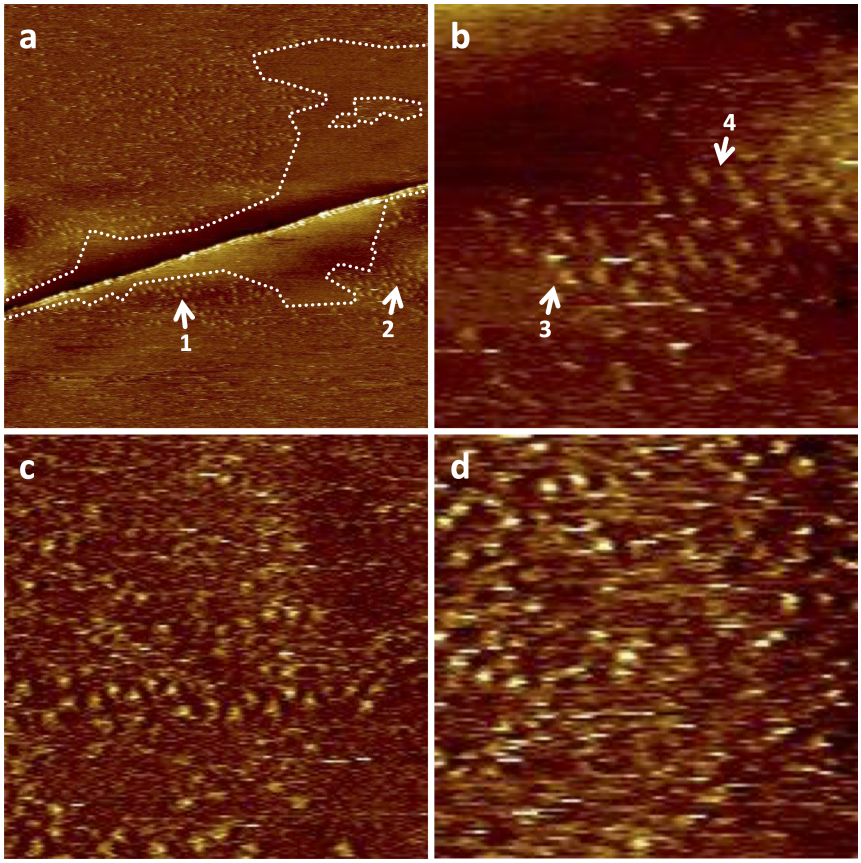


Abbildung 6.53: (a) Übersichtsbild und (b)-(d) STM-Bilder von **17** an der Fest-Luft-Grenzfläche. Bildparameter und Probenpräparation: (a) V_S = -1,3 V, I_t = 12 pA, Bildgröße $243 \times 243\,nm^2$ (interne Scannerkalibration); (b) $V_S = -1{,}3$ V, I_t = 12 pA, Bildgröße $65 \times 65\,nm^2$ (interne Scannerkalibration); (c) $V_S = -1{,}4$ V, I_t = 14 pA, Bildgröße $90 \times 90\,nm^2$ (interne Scannerkalibration); (d) $V_S = -1{,}2$ V, I_t = 14 pA, Bildgröße $66 \times 66\,nm^2$ (interne Scannerkalibration). Die Probenpräparation erfolgt durch Auftropfen (2 μl) einer $c = 1 \times 10^{-6}$ M Lösung von **17** in TCB auf eine frisch gespaltene Graphitoberfläche. Nach Ausdampfen des Lösungsmittels bei 50 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe rastertunnelmikroskopisch untersucht. Die Pfeile 1, 2, 3 und 4 in (a) und (b) kennzeichnen hexagonale Nanoporen, welche Polymorph B zugeordnet werden können. Weiß gestrichelte Linien in (a) zeigen Domänengrenzen.

Um diese unerwünschten Wechselwirkungen der Spitze mit dem Wasserfilm der Oberfläche zu vermeiden, wird die Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 40 °C mit Perfluorperhydrophenanthren ($C_{14}F_{24}$) überschichtet. Dieses ist weder elektrisch leitfä-

hig noch bei Raumtemperatur leicht flüchtig, sodass rastertunnelmikroskopische Messungen (bei der die Spitze in den Lösungsmitteltropfen eintaucht) möglich sind. In den STM-Bildern werden Domänen hexagonal gepackter Moleküle von über $150 \times 150\,\mathrm{nm}^2$ lateraler Größe (Abb. 6.54a und b) beobachtet.

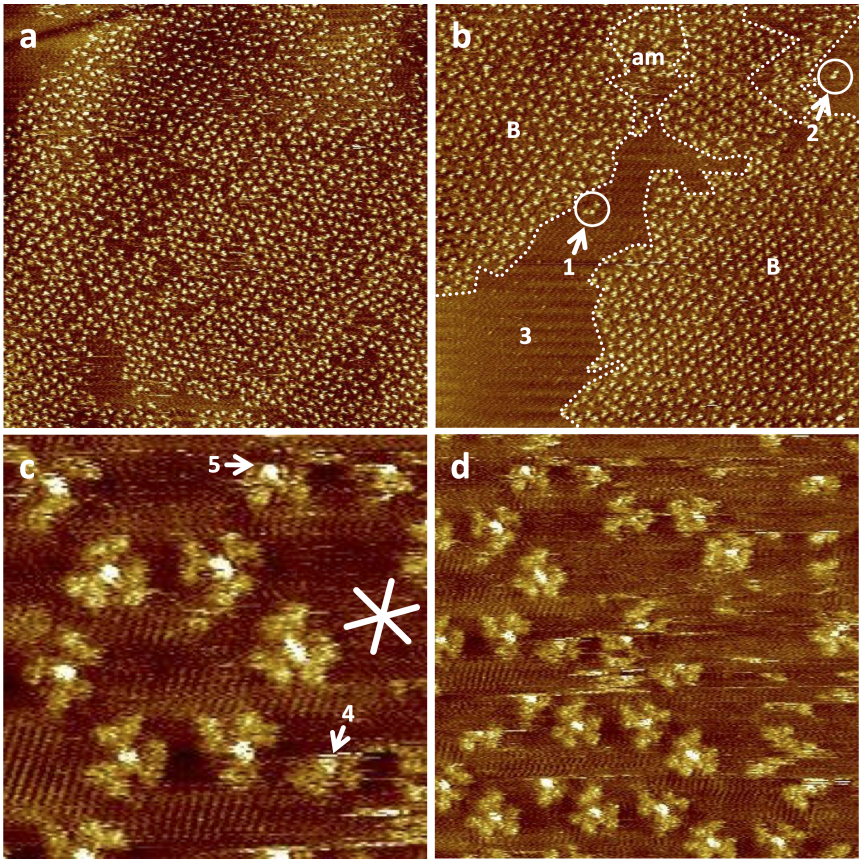


Abbildung 6.54: (a)-(b) Übersichtsbilder und (c)-(d) hochaufgelöste STM-Bilder von **17** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und Perfluorperhydrophenanthren. Bildparameter und Probenpräparation: (a) $V_S = -1{,}1\,\mathrm{V}$, $I_t = 14\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $270 \times 270\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration); (b) $V_S = -1{,}1\,\mathrm{V}$, $I_t = 14\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $255 \times 255\,\mathrm{nm}^2$ (interne Scannerkalibration); (c) $V_S = -1{,}2\,\mathrm{V}$, $I_t = 14\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $18{,}2 \times 18{,}2\,\mathrm{nm}^2$; (d) $V_S = -1{,}2\,\mathrm{V}$, $I_t = 14\,\mathrm{pA}$, Bildgröße $15{,}3 \times 15{,}3\,\mathrm{nm}^2$. Die Probenpräparation erfolgt durch Auftropfen einer $c = 1 \times 10^{-6}\,\mathrm{M}$ Lösung von **17** in TCB auf eine frisch gespaltene Graphitoberfläche. Nach vollständigem Ausdampfen des Lösungsmittels bei 40 °C wird die Probe mit Perfluorperhydrophenanthren ($C_{14}F_{24}$) überschichtet und daraufhin bei Raumtemperatur im STM untersucht. Weiß gestrichelte Linien in (b) markieren Domänengrenzen. Cluster aus zwei und drei Molekülen sind durch Pfeile 1 und 2 und weiße Kreise in (b) gekennzeichnet. Oberflächenbereiche in (b) sind markiert durch B: Polymorph B, am: amorph bedeckte Oberfläche, 3: unbedeckte Oberfläche. Pfeile 4 und 5 in (c) markieren Moleküle, die ihre Position von einer Scanlinie zur anderen ändern. Der weiße Stern in (c) kennzeichnet die Hauptachsen des HOPG-Templats.

Zudem können auch submolekulare Strukturen, wie die zentrale Bromphenyleinheit oder die aromatischen Einheiten der tetraalkoxylierten Bausteine eindeutig zugeordnet werden. Cluster aus zwei und drei Molekülen (Pfeile 1 und 2 in Abb. 6.54a) sind auf der Oberfläche auf der Zeitskala der Bildaufnahme immobilisiert. Die Pfeile 4 und 5 in Abb. 6.54c markieren Moleküle von **17**, die selbst bei $I_t = 14\,\mathrm{pA}$ und damit einer schwachen Spitze-

Probe-Wechselwirkung ihre Position von einer Scanlinie zur anderen (langsame Scanrichtung von unten nach oben) ändern. An der Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **17** in TCB dominiert Polymorph A über Polymorph B (über einen Konzentrationsbereich von $c = 1 \times 10^{-4}$-10^{-7} M) und nur kleine Domänen von Polymorph B ($\approx 40^2$ nm^2) werden beobachtet.

Die fast ausschließliche Beobachtung des Polymorphs B nach Zugabe des Nichtlösungsmittels $C_{14}F_{24}$ kann durch eine reduzierte Löslichkeit der Alkoxy-Seitenketten begründet werden. Dies führt zu einer Destabilisierung des Polymorphs A (bei dem zwei der zwölf Alkoxyketten pro Molekül zur Volumenphase orientiert sind; Abb. 6.55a und c) gegenüber Polymorph B (bei dem alle Alkoxy-Seitenketten auf dem Substrat adsorbiert sind, Abb. 6.55b und d).

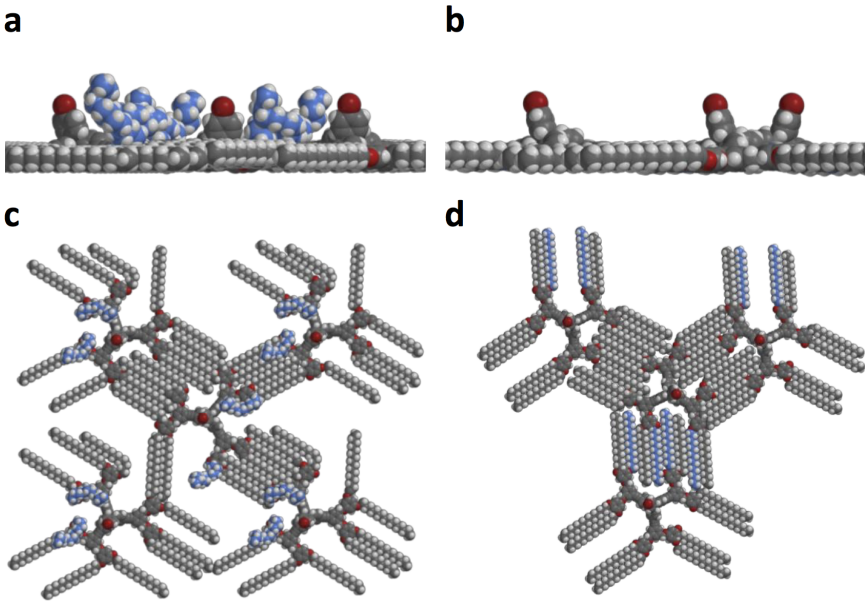


Abbildung 6.55: (a)-(d) Supramolekulare Modelle der Polymorphe A (a und c) und B (b und d). (a) Seitenansicht und (c) Draufsicht auf die Packung von Polymorph A, (b) Seitenansicht und (d) Draufsicht auf die Packung von Polymorph B. Blaue Alkylketten innerhalb der Packung, gezeigt in (a) und (c), sind zur Volumenphase orientiert und nicht auf dem unterliegenden Graphittemplat adsorbiert. Blaue Seitenketten in (b) und (d) zeigen die Adsorption dieser Seitenketten unter Änderung der Packung zu Polymorph B.

Die Beobachtung wird der Solvophobie des Moleküls bei gleichzeitiger Möglichkeit der Moleküle zur Oberflächendiffusion zugeordnet. Dabei ist nur eine geringfügige Änderung der Gitterkonstanten nötig, um den Übergang zwischen beiden Polymorphen zu induzieren. Dieser Prozess kann auch mit einem Schaltprozess auf der Oberfläche verglichen werden, da sowohl die Oberflächenstruktur in 2D, als auch die intermolekularen Abstände zweier dreidimensionaler Einheiten beeinflusst werden. Der Polymorphismus ist ein Resultat von Solvophobie der zur Volumenphase orientierten Alkoxyketten und dem fluorierten Lösungsmittel. Auch die Persistenz der Monolage (Inertheit) hinsichtlich der Ablö-

sung, jedoch nicht gegenüber einer Strukturänderung ist eine weitere Besonderheit, die bisher nur in seltenen Fällen und für kleine Moleküle beobachtet wurde.[273] Es handelt sich um Grenzflächenminimierung bei gleichzeitiger Maximierung der Wechselwirkung chemisch ähnlicher Spezies. Allgemein sollte daraus gefolgert werden können, dass jedes hypothetische System mit zwei oder mehr Polymorphen genau dann sensibel auf eine Nichtlösungsmittelumgebung reagieren würde, wenn Polymorph A (a_1, b_1 und $\gamma(a_1,b_1)$ mit *n*-x adsorbierten Ketten auf dem Substrat und Polymorph B (a_2, b_2 und $\gamma(a_2,b_2)$ mit *n* adsorbierten Ketten einem Nichtlösungsmittel ausgesetzt wäre. Ein generelles Verfahren für die Probenvorbereitung der Austrocknung mit anschließender Überschichtung ist in Abb. 6.56a-c gezeigt.

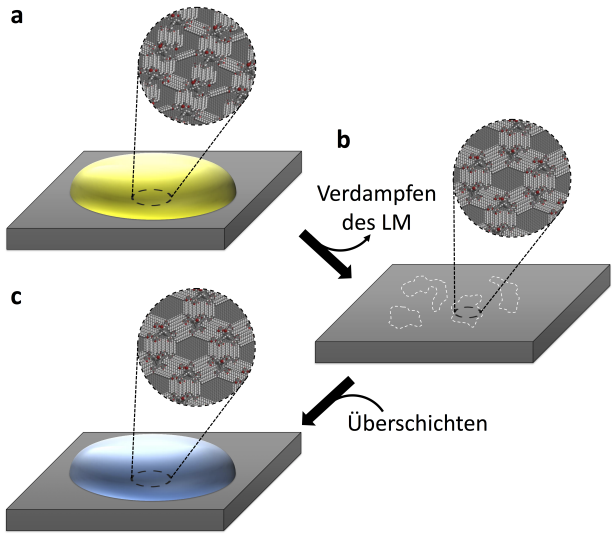


Abbildung 6.56: (a)-(c) Schematische Darstellung der Verdampfung des Lösungsmittels und der Überschichtung der Oberfläche mit einem Nichtlösungsmittel. (a) Schematische Darstellung der der Oberfläche (grau) mit Lösungsmitteltropfen (gelb) und Oberflächenstruktur, (b) schematische Darstellung der kleinen Domänen der hexagonalen Packung nach Verdampfen des Lösungsmittels und (c) schematische Darstellung der Oberflächenstruktur nach Überschichten des Oberfläche mit Perfluorperhydrophenanthren (blau). Kleine Domänen der Packung in (b) sind durch weiß gestrichelte Linien angedeutet.

6.4.6 Morphologie eines fullerensubstituierten Tripods

Im Fall des fullerensubstituierten MSW **14** konnte eine eingeschränkte Mobilität der Fullereneinheit über der Oberfläche aufgrund der flexiblen kovalenten Anbindung beobachtet werden. Das sternförmige Molekül **18** weist dabei dieselbe dreidimensionale Einheit sowie identische kovalente Anbindung der Fulleren-Einheit wie **14** auf. Dies führte nun zu der Frage, ob für **18** eine zu **14** identische Beweglichkeit des Fullerensubstituenten oder Aufgrund der unterschiedlichen Molekülgeometrien und daraus resultierenden Peripherien der dreidimensionalen Einheiten auf der Oberfläche eine ortsfeste Adsorption des Substituenten beobachtet werden würde.

Beim Auftropfen einer $c = 1 \times 10^{-5}$ M Lösung von **18** in TCB auf HOPG, wird ein schiefwinkliges Polymorph beobachetet. Dieses weist (im Rahmen der Messgenauigkeit) vergleichbare Gitterkonstanten ($a = (6{,}7 \pm 0{,}3)$ nm, $b = (6{,}3 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (84 \pm 2)°$) zu dem für **17** beobachteten Polymorph A auf. Auch in diesem Fall werden mittelhelle Kontrastvariationen beobachtet, die den sechs aromatischen Einheiten zugeordnet werden können. Die durch interdigitierende Alkoxyketten bedeckten Oberflächenregionen erscheinen hingegen als dunkle Bereiche im STM-Bild. Des Weiteren erscheinen (je nach Molekül) 10-90 % der schnellen Scanlinien bei $V_S = -0{,}8$ V und $I_t = 4$ pA in unmittelbarer Nähe der Zentraleinheiten mit maximaler Helligkeit (markiert durch hell- und dunkelblau gestrichelte Kreise in Abb. 6.58a). Diese liegen jedoch nicht zentral über den sp^3-Zentren der Tetraphenylmethan-Einheiten, sondern sind alternierend um 1 nm in Richtung des durch adsorbierte Alkoxyketten am wenigsten gehinderten Oberflächenbereichs verschoben. Die durch die Pfeile 3 und 4 in Abb. 6.58a markierten Fulleren-Einheiten sind jedoch nicht zur am wenigsten gehinderten Oberflächenregion verschoben, sondern zeigen Fehlstellen in der Packung. Die diffuse und versetzte Natur der Fulleren-Einheit im STM-Bild deutet einerseits auf eine dynamische Bewegung des Fullerens hin, andererseits spielen für dessen genaue Positionierung auch die Verkippung der formtreuen Zentraleinheit, die Freiheitsgrade der flexiblen Butylkette und eine mögliche Adsorption der Fullerene in der Bay-Region des sternförmigen Moleküls eine Rolle. Die Bewegung der Fulleren-Einheiten ist analog zur MD-Simulation von **15** theoretisch möglich (Abb. 6.26), wenngleich es in diesem Fall eine bevorzugte, energetisch günstige Einrastposition des Fullerens auf der Oberfläche zu geben scheint.

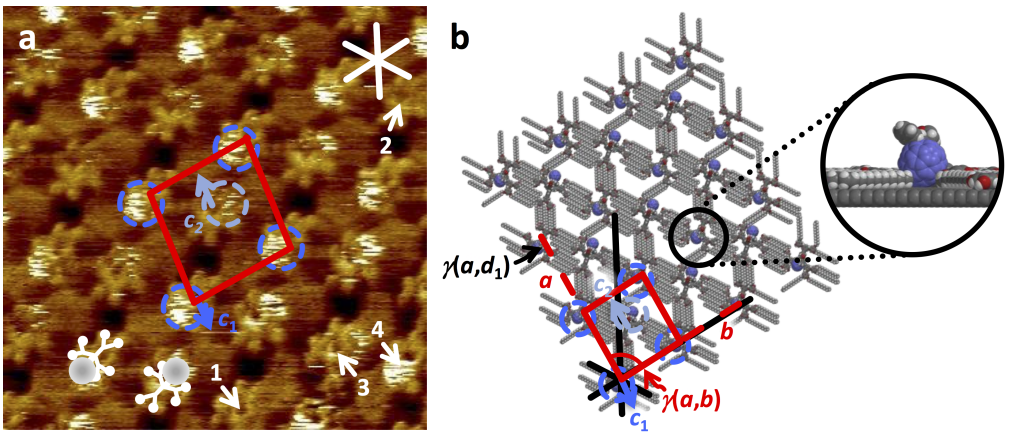


Abbildung 6.57: (a) STM-Bild, (b) supramolekulares Modell von **18** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **18** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}8$ V, $I_t = 4$ pA; $a = (6{,}7 \pm 0{,}3)$ nm, $b = (6{,}3 \pm 0{,}3)$ nm, $\gamma(a,b) = (84 \pm 2)°$, $\gamma(a,d_1) = (26 \pm 2)°$, $c_1 \nparallel a$, $c_1 \nparallel c_2$, Bildgröße $25{,}0 \times 25{,}0$ nm^2, getempert für 20 s bei 80 °C. Rote, weiße und schwarze Linien in (a)-(b) zeigen die Einheitszelle und die Hauptachsen des HOPG. Schematische Modelle der Rückgrate verschiedener Rückgratausrichtungen in (a) zeigen die Adsorptionspositionen der Fulleren-Einheiten. Pfeile 1 und 2 zeigen Moleküle, deren Fulleren-Einheiten nicht sichtbar sind. Die Pfeile 3 und 4 zeigen Fehlorientierungen der Fulleren-Einheiten. Schematische Rückgratmodelle in (a) sind in weißer Farbe über das STM-Bild gelegt.

Bei erhöhten Biasspannungen bleiben die Plattformeinheiten unsichtbar und das STM-Bild wird von hellen Punkten dominiert, die den Fulleren-Einheiten zugeordnet werden können. Diese Kontrastvariationen spiegeln erneut die Gitterkonstanten des für **17** beobachteten Polymorphs A wider (Abb. 6.58a).

Weiterhin wurde bei einer Konzentration $c = 1 \times 10^{-5}$ M von **18** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **18** in TCB auch eine, dem bienenwabenartigen Polymorph B von **17** entsprechende Packung – wenngleich mit geringerer Häufigkeit – beobachtet (Abb. 6.58b). Dieser Packung von **18** wird eine zu Polymorph B (von **17**) identische Einheitszelle, bestehend aus $a = b = (7{,}1 \pm 0{,}2)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)°$ und $\gamma(a,d_1) = (21 \pm 2)°$, zugeordnet. Trotz vergleichbarer Abbildungsbedingungen ($V_S = -0{,}9$ V und $I_t = 9$ pA), sowie submolekularer Auflösung, werden keine hellen, diffusen Kontrastvariationen (die den auf HOPG adsorbierten Fulleren-Einheiten entsprechen) beobachtet. Dies kann auf eine sterische Hinderung der Bay-Region des sternförmigen Rückgrats aufgrund adsorbierter Alkoxyketten innerhalb des Polymorphs B zurückgeführt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass Fullerene, welche in die Volumenphase zeigen und somit vom unterliegenden Substrat entkoppelt sind im STM-Bild nicht sichtbar sind. Erste vorläufige Experimente weisen darauf hin, dass kein Lösungsmittelwechsel möglich ist.

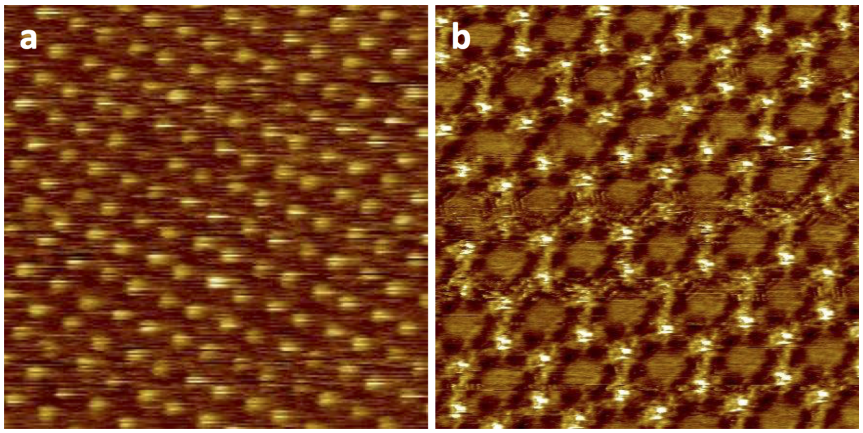


Abbildung 6.58: (a)-(b) Übersichtsbilder der supramolekularen Packungen von **18** ((a) Polymorph A und (b) Polymorph B) an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **18** in TCB. Bildparameter, Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: (a) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -1{,}4$ V, $I_t = 8$ pA, Bildgröße $66{,}9 \times 66{,}9$ nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C; (b) $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_S = -0{,}9$ V, $I_t = 9$ pA, Bildgröße $42{,}2 \times 42{,}2$ nm^2 (interne Scannerkalibration), getempert für 20 s bei 80 °C.

6.5 Fazit: Periodisch funktionalisierte Oberflächen

Bicyclophane unterschiedlicher Größe (das längste lineare konjugierte System ist ein Quinquephenylen, Sexiphenylen oder Septiphenylen) mit verschiedenen Zentraleinheiten wurden untersucht. Eine Ausrichtung letzterer entlang der Oberflächennormalen wurde nur im Fall der Quinquephenylene beobachtet, da nur dort die Zentralbausteine an der Rotation gehindert sind.

Größere Gitterkonstanten, und damit einhergehend größere Abstände der in die Volumenphase weisenden Funktionalitäten zueinander werden mit Speichenrädern mit dreidimensionalen Zentraleinheiten erwartet. Generell ist dabei eine starre und flexible Anbringungen von Substituenten möglich. Im Fall des fullerensubstituierten MSW kann sich der Substituent aufgrund der Butylkette in einem definierten Volumen über der Oberfläche frei bewegen. Eine starre Anbindung und damit einhergende Entkopplung konnte anhand des PMI-substituierten MSW gezeigt werden. Eine Vergrößerung der lateralen Abstände zweier funktionaler Einheiten konnte in Kokristallen mit molekularen Sechsecken erreicht werden.

Sternförmige, alkoxysubstituierte Ständermoleküle bilden robuste Packungen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche aus, bei der eine Eintrocknung und ein Wechsel des Lösungsmittels möglich ist und aufgrund solvophober Wechselwirkungen zu einer Packungsänderung führt. Durch diese Experimente ist eine Anbindung von Gästen, die anderenfalls zu einer Ablösung der Monolage führen würden, bereitet worden. Im Fall des fullerensubstituierten Tripods wird eine Adsorption der ansonsten flexibel angebundenen Fulleren-Einheit in Bindungstaschen beobachtet.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung selbstassemblierter Monolagen organischer Moleküle auf Festkörperoberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie. Dabei wurden folgende Teilaspekte untersucht:

- Interkalation von Lösungsmittel und PAHs in Nanoporen molekularer Vierecke
- Speichenräder unterschiedlicher Symmetrie mit Carbonsäuren und Alkoxyketten
- Moleküle mit Ausdehnung in die dritte Dimension und verschiedenen Substituenten

Zunächst wurden quadratische Arylene-Alkinylene und deren Selbstassemblierung auf HOPG untersucht. Die Rückgrate der Moleküle tragen sowohl lange als auch kurze Alkoxyketten an den gegenüberliegenden Kanten des Makrozyklus und weisen infolgedessen eine reduzierte Symmetrie (D_{2h} anstelle von D_{4h}) auf. Es hat sich gezeigt, dass nach der Adsorption der Moleküle auf das Graphittemplat ausschließlich Ketten gleicher Länge interdigitieren. Dieses Phänomen wird als narzisstische Selbstsortierung bezeichnet. Die ausgebildeten supramolekularen Strukturen weisen intra- und intermolekulare Nanoporen auf, in denen Cluster aus ansonsten dynamisch adsorbierenden und ungehindert beweglichen Lösungsmittelmolekülen immobilisiert sind. Folglich eignet sich diese Nanostruktur als 2D Wirt (Schablone).

Bereits bei geringfügigen Änderungen der Porengeometrien und/oder der Alkoxykettenperipherie variiert die Anzahl interkalierter Lösungsmittelmoleküle in den intra- und intermolekularen Nanoporen. Die Größe und Form der intermolekularen Poren war dabei – bis zu einem gewissen Grad – durch die Längen der Alkoxy-Seitenketten (vermittelt durch Interdigitation von Seitenketten gleicher Länge) einstellbar. Darüber hinaus konnten erfolgreich Gastmoleküle (alkoxysubstituierte Kekulen- und Octulen-Derivate) in die intramolekulare Nanopore interkaliert werden. Eine Besonderheit dabei war, dass die Rotation des Kekulen-Derivats innerhalb der Nanopore gehindert war, sodass zwei diskrete Orientierungen unterschieden werden konnten (eine derart definierte relative Anordnung von Nanographenen ist in vergleichbarer Literatur bisher kaum aufgetreten).

Darüber hinaus wurden Paare (Ester und Säure) von molekularen Speichenrädern reduzierter Symmetrie (D_{3h}, Ester/Säure in 1,3,5-Position und C_S, Ester/Säure in 1,2,4-Position) rastertunnelmikroskopisch untersucht, wodurch erstmals ein eindeutiger Strukturbeweis der Verbindungen erbracht wurde. Die säuresubstituierten Speichenräder können dabei als riesige Homologe von Trimesinsäure und Trimellitsäure angesehen werden. Alle Speichenräder bilden selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und Octansäure aus. Dabei werden dieselben bienenwabenartigen Packungen für den D_{3h}-symmetrischen Ester und seine korrespondierende Säure beob-

achtet. Im Fall der symmetrischen Säure können Rückschlüsse auf die Balance zwischen verschiedenen supramolekularen Wechselwirkungsmotiven innerhalb eines Moleküls gezogen werden. Dass die hier gebildete Nanostruktur maßgeblich von interdigitierenden Alkoxyketten und nicht von der Ausbildung von Säuredimeren bestimmt wird, stellt dabei eine Besonderheit dar und unterscheidet sich infolgedessen deutlich von der Packung seines kleineren Analogons, der Trimesinsäure.

Die Packung der C_S-symmetrischen Säure weist auch eine geringere Symmetrie als die Nanostruktur des höher symmetrischen Analogons auf.

Innerhalb der Monolage des C_S-symmetrischen Esters werden Alkoxyketten, die entlang der *armchair*-Richtung des unterliegenden Graphittemplats orientiert sind, beobachtet. Die Packung der Rückgrate wird stabilisiert über die entlang der Hauptachsen orientierten Seitenketten und dient als Templat für die Adsorption der entlang *armchair* orientierten Ketten. Überdies konnte eine quantenchemische Rechnung mittels GFN-FF-Methoden diese unerwartete Beobachtung bestätigen.

Weiterhin konnte der Kontrast innerhalb der submolekular aufgelösten Rückgrate (der D_{3h}- und C_S-symmetrischen Spezies) in den STM-Bildern aufgrund der exakten Adsorptionsgeometrie der Rückgrate und der daraus resultierenden elektronischen An- und Entkopplung einzelner Phenylengruppen erklärt werden. In diesen STM-Bildern konnte eine Lösungsmittelinterkalation von Octansäuredimeren – vergleichbar mit der Interkalation von TCB im ersten Abschnitt der Arbeit – beobachtet und dazugehörige Modelle entwickelt werden.

Zur Überprüfung der Eignung gespannter Bicyclophane mit verschiedenen intraannularen Substitutionen für die Ansprechung der Volumenphase über dem Substrat wurden selbstassemblierte Monolagen dieser Verbindungen rastertunnelmikroskopisch untersucht. Alle untersuchten Bicyclophane bilden 2D-kristalline Nanostrukturen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der entsprechenden Verbindung in PHO aus. Hierbei konnte gezeigt werden, dass diese Nanostrukturen ausschließlich von der Größe der Rückgrate sowie der Alkoxykettenperipherie, nicht aber von der intraannularen Substitution abhängig waren. Aufgrund der durch die Struktur vorgegebenen, senkrecht zur Oberfläche orientierten Zentraleinheiten, sowie deren voraussagbaren Nanostrukturen, eignen sich diese Moleküle als Plattformen zur zukünftigen mechanischen und elektronischen Entkopplung funktionaler Einheiten wie chemisch oder mechanisch aktiver Spezies.

Eine weitere Herangehensweise zur präzisen Entkopplung funktionaler Einheiten innerhalb einer planbaren Nanostruktur bietet die Verbindung zweier Konzepte. Zur Planbar-

keit der Packung wird das Konzept der molekularen Speichenräder aufgegriffen und mit der dreidimensionalen Struktur einer tripodalen Zentraleinheit verbunden. Die supramolekularen Packungen dieser molekularen Speichenräder mit dreidimensionalen Bausteinen als Naben sind unabhängig von der intraannularen Substitution. Der Nachweis hierfür wurde mittels einer binären Mischung erbracht und mit einem mathematischen Modell gestützt. Zudem konnte mithilfe quantenchemischer Methoden die starre sowie flexible Anbindung sterisch anspruchsvoller Substituenten untermauert werden. Die zum Ziel gesetzte Vergrößerung der Abstände zweier funktionaler Einheiten innerhalb der Nanostrukturen konnte durch eine binäre Mischung zweier in Symmetrie und Größe komplementärer Moleküle erfolgreich umgesetzt werden. Hieraus ergab sich ein belastbares Konzept zur Entkopplung großer, sterisch anspruchsvoller Substituenten bei gleichzeitiger präziser Kontrolle über die intermolekularen Abstände.

Weiterhin wurde ein auf tripodalen Molekülen basierendes Konzept der Entkopplung sterisch anspruchsvoller Substituenten verfolgt. Hierfür wurden der konzentrations- und lösungsmittelabhängige Polymorphismus eines solchen Moleküls mit Bromsubstituent analysiert und die komplexen Nanostrukturen aufgeklärt. Erneut zeigte sich, dass die Ausbildung der Packung der tripodalen Moleküle unabhängig von der Substitution der Zentraleinheit ist, da ein Molekül mit Fullerensubstituent die gleiche Packung ausbildet. Da die Monolage des bromsubstituierten Moleküls in TCB auch nach Ausdampfen des Lösungsmittels erhalten blieb, konnten rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an der Fest-Luft-Grenzfläche sowie nach Überschichten mit einem perfluorierten Nichtlösungsmittel an der Fest-Flüssig-Grenzfläche durchgeführt werden. Dabei konnte eine Transformation der Oberflächenstruktur festgestellt werden, die mit einer günstigen Adsorption der Alkoxyketten begründet werden konnte. Dies liefert die Grundlage zur Durchführbarkeit oberflächennaher Reaktionen ohne Ablösung der Monolage.

7.2 Ausblick

Für zukünftige Projekte bieten intramolekulare Nanoporen von Arylen-Alkinylen-Makrozyklen die Möglichkeit zur Immobilisierung ansonsten nicht (oder nur schlecht) adsorbierender Moleküle und eignen sich somit als Sekundärtemplat (Abb. 7.1a). Diese Immobilisierung eröffnet darüber hinaus auch das Potential zur Untersuchung oberflächennaher Reaktionen. Als Beispiel hierfür wäre die Koadsorption und Interkalation von [4]Chrysaoren-Derivaten in intramolekulare Poren molekularer Vierecke anzuführen (Abb. 7.1b). Diese könnten nach erfolgter Koadsorption, mittels Zugabe von I_2 zur auf das HOPG-Templat aufgetropften Lösung, unter Einlagerung eines I^--Ions in die intramolekulare Pore oxidiert werden (Abb. 7.1c).[274] Diese bereits in Lösung durchgeführte Reaktion könnte dabei rastertunnelmikroskopisch verfolgt werden.

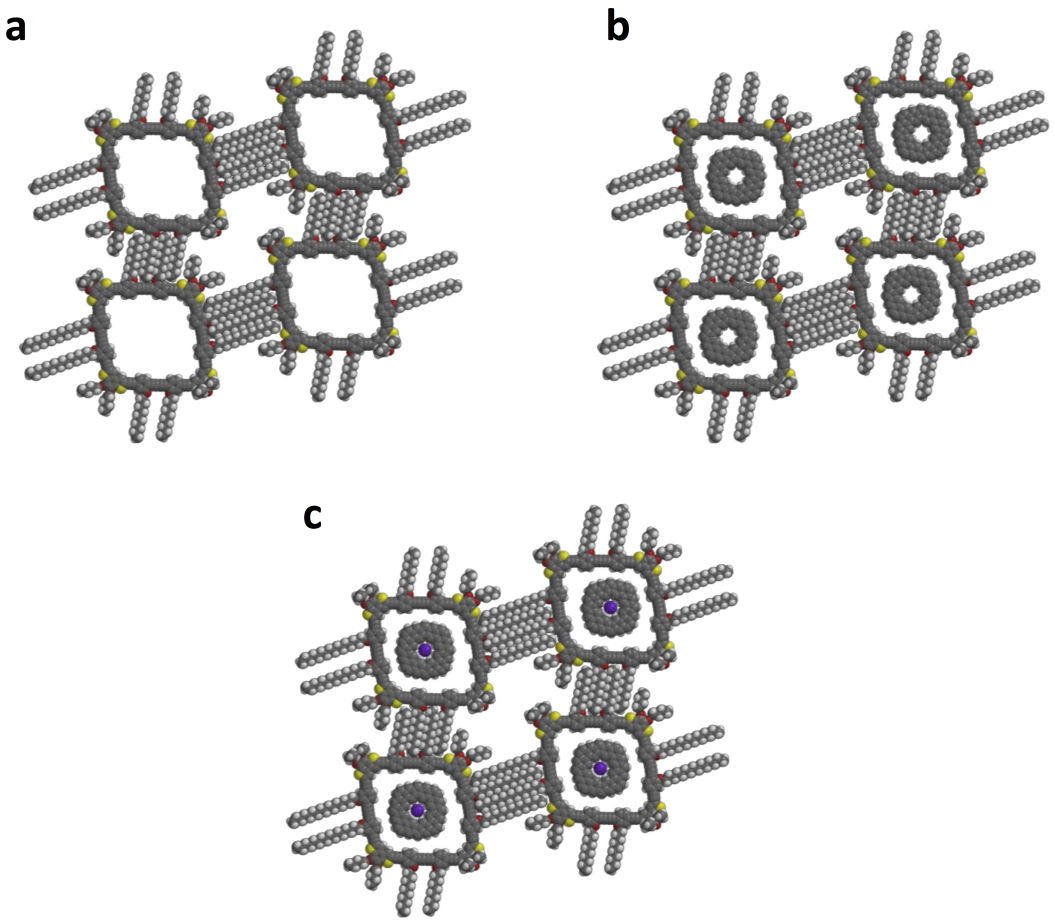


Abbildung 7.1: (a) Sekundärtemplat molekularer Vierecke, (b) Interkalation von Chrysaoren in die intramolekularen Nanoporen der Vierecke und (c) Oxidation des Chrysaorens und Interkalation eines I^- in die intramolekulare Nanopore des Chrysaorens. Löslichkeitsfördernde Gruppen am Chrysaoren zur Klarheit der Abbildung nicht dargestellt.

Darüber hinaus wäre auch eine Immobilisierung von Clustern kleiner Molekülen wie beispielsweise Trimesinsäure oder Isophtalsäure in intramolekularen Nanoporen formtreuer Makrozyklen unterschiedlicher Symmetrie in einem multi-schalenartigen Aufbau denkbar (Abb. 7.2a). Dabei könnten molekulare Polygone unterschiedlicher Kantenlänge und infolgedessen auch unterschiedlicher intramolekularer Porengrößen verwendet werden, um den Einfluss eines möglichen Randeffekts des konjugierten Makrozyklusrückgrats zu untersuchen (Abb. 7.2b). Darüber hinaus können parallel zum Experiment neue quantenchemische Rechnungen an diesen Systemen durchgeführt werden. Ein solcher interdisziplinärer Ansatz könnte einerseits die Vorhersagbarkeit von Nanostrukturen in begrenzten Räumen, andererseits aber auch die Güte der Rechnungen verbessern. Auf diese Weise könnten Einblicke in die Adsorption von Molekülen in begrenzten Räumen (*confined spaces*) erhalten werden.

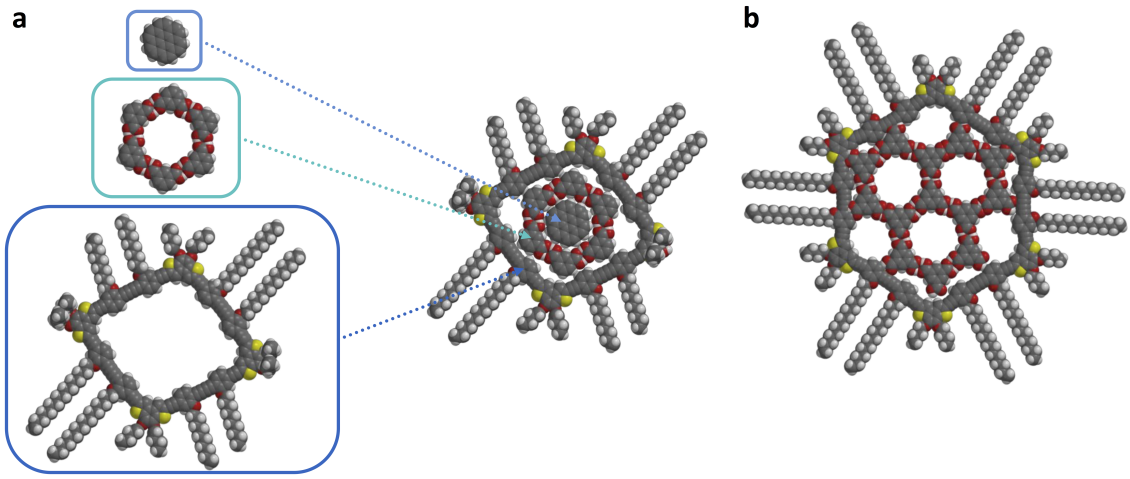


Abbildung 7.2: (a) Multi-schalenartige Interkalation von Isophtalsäure in die intramolekulare Pore molekularer Vierecke und weiterer Interkalation von Coronen in die intermolekulare Nanopore der interkalierten Isophtalsäure. (b) Exemplarische Darstellung der Immobilisierung eines möglichen Trimesinsäureclusters in der intramolekularen Nanopore des molekularen Hexagons **16**.

Weiterhin wäre die Synthese und rastertunnelmikroskopische Untersuchung von Speichenrädern reduzierter Symmetrie mit verschiedenen funktionellen Gruppen (in 1,3,5-Position) von großem Interesse. Besonders Speichenräder mit Aldehyd-Gruppen (darzustellen mittels Reduktion der korrespondierenden Säuren oder Estern) in diesen Positionen und die daraus resultierende Möglichkeit der kovalenten Vernetzung mittels dynamisch kovalenter Chemie (DCvC) wäre besonders lohnend (Abb. 7.3). Um solche vernetzten Strukturen darzustellen, müsste nach Ausbildung der Monolage der Speichenräder mit Aldehyd-Gruppen ein aliphatisches α,ω-Diamin zugetropft werden, was zur Ausbildung robuster, nanoporöser Filme führen und den Übergang von adsorbierten Molekülen zu Materialien bedeuten könnten.

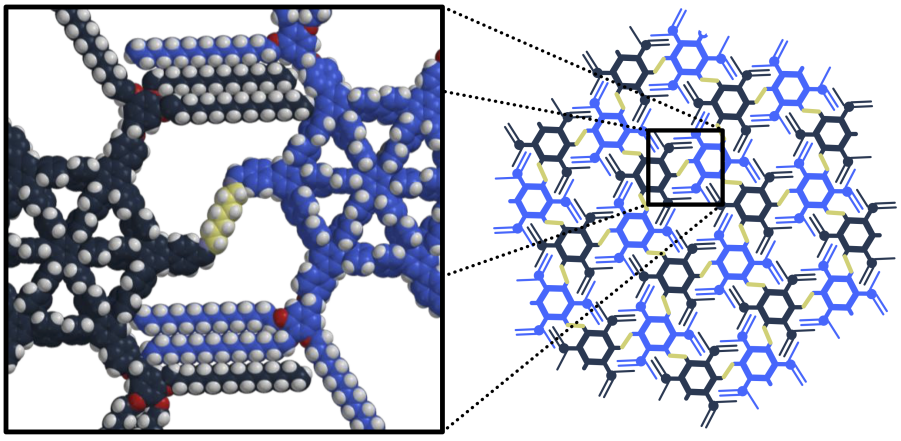


Abbildung 7.3: Kovalente Vernetzung einer Monolage molekularer Speichenräder unter Verwendung dynamisch kovalenter Chemie. Dargestellt ist die Vernetzung aldehydtragender Speichenräder durch 1,7-Diaminoheptan (links) und eine schematische Darstellung eines solchen Netzwerks (rechts).

Das neue Design (Abb. 7.4a und c) eines hexagonalen Makrozyklus mit dreidimensionaler intraannularer Einheit ist in Abb. 7.4a gegeben. Dieser ist in seiner Symmetrie und Substitution komplementär zu dem in dieser Arbeit verwendeten Moleküldesign von **13** (Kapitel 6.2). Eine binäre Mischung der beiden Komponenten verspricht die Ausbildung eines regelmäßigen Kokristalls mit verschiedenen, von der Oberfläche entkoppelten, funktionalen Einheiten. Eine solche Mischung eröffnet die Möglichkeit der Untersuchung von entkoppelten Donor-Akzeptor-Systemen auf der Oberfläche. Ein Beispiel einer solchen Mischung ist in Abb. 7.4b gezeigt.

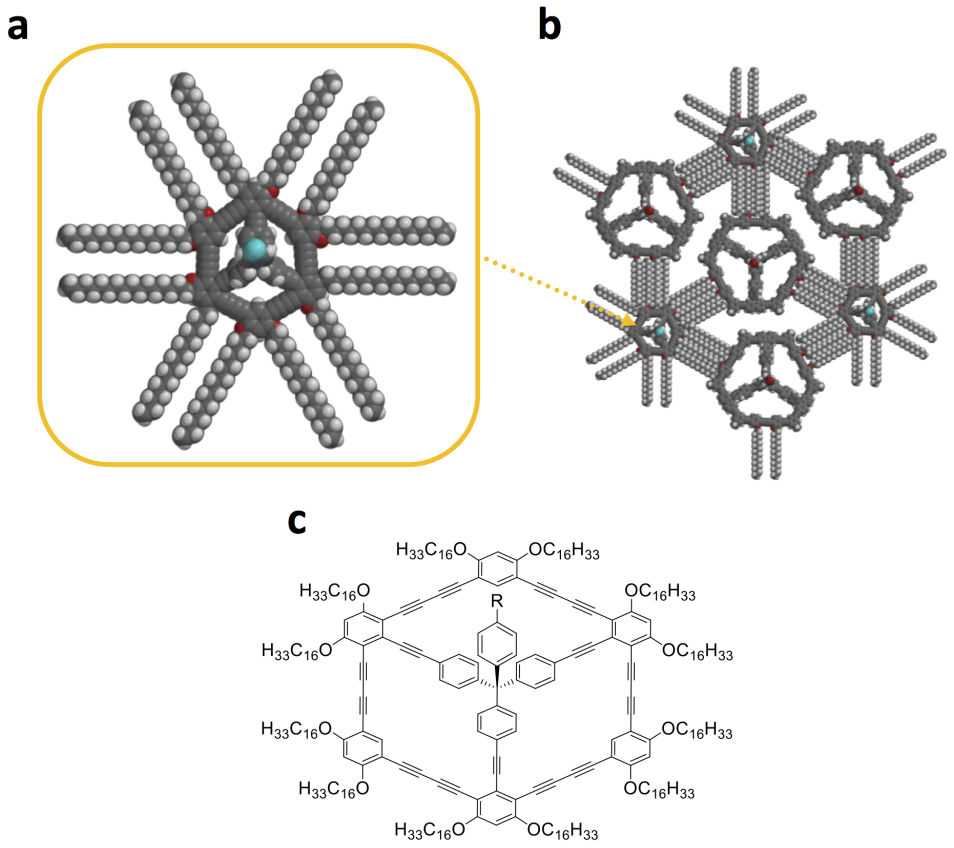


Abbildung 7.4: (a) Neuartiges, synthetisch vereinfachtes Design eines Makrozyklus mit dreidimensionaler Zentraleinheit und (b) möglicher Kokristall mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Makrozyklusdesign. Die entkoppelten Einheiten sind in hellblau (neues Design) und in rot (altes Design) markiert.

Ein Wechsel des Lösungsmittels unter Erhalt der Monolage dreidimensionaler Moleküle (analog zu Kapitel 6.4.5) auf der Oberfläche eröffnet ebenfalls eine Reihe neuer Forschungsaktivitäten, so könnte diese zur Anbindung kleiner Proteine aus wässriger Lösung genutzt werden. Dies könnte zum einen zur Ausbildung hochsensibler Sensoroberflächen, zum anderen aber auch zur Aufklärung der Tertiärstruktur dieser Verbindungen (ohne Einfluss der Oberfläche) mittels Rasterkraftmikroskopie genutzt werden. Als Beispiel hierfür kann die Anbindung von Streptavidin aus wässriger Lösung an eine mittels dreidimensionaler Einheiten funktionalisierte Biotin-reiche Oberfläche angeführt werden

(Abb. 7.5).

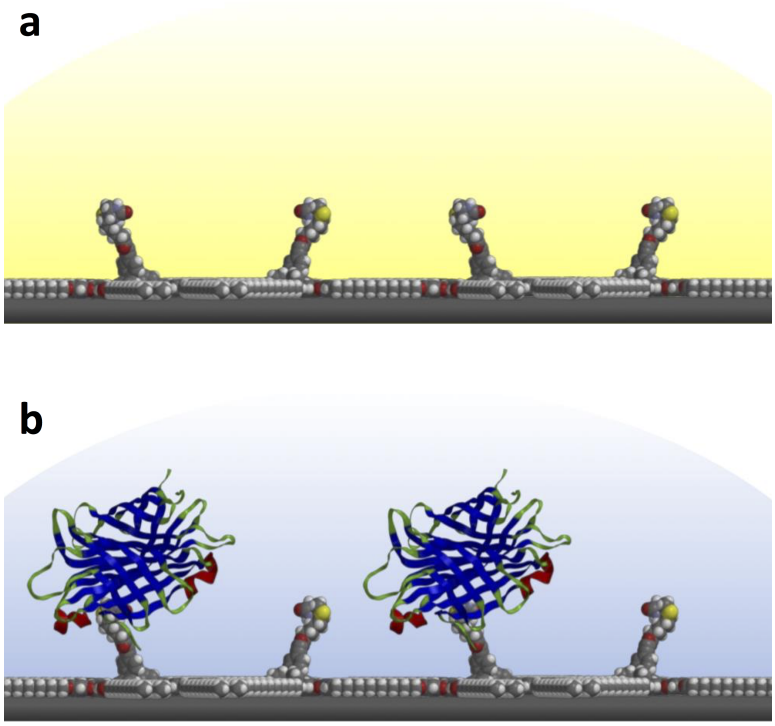


Abbildung 7.5: (a) Schematische Darstellung einer Monolage tripodaler Moleküle mit entkoppelter Biotin-Einheit an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung des entsprechenden Moleküls in TCB, (b) mögliche Anbindung kleiner Proteine (hier Biotin) aus wässriger Lösung nach erfolgtem Wechsel des Lösungsmittels.

8 Literatur

[1] J.-M. Lehn, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2378–2379.

[2] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, *260*, 1762–1763.

[3] H.-W. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 8766–8775.

[4] J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4763–4768.

[5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.

[6] K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *36*, 237–287.

[7] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.

[8] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889–2892.

[9] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803–809.

[10] M. J. Serpe, S. L. Craig, *Langmuir* **2007**, *23*, 1626–1634.

[11] S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1320–1329.

[12] E. E. Watson, S. Angerani, P. M. Sabale, N. Winssinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4467–4482.

[13] K. S. Mali, N. Pearce, S. De Feyter, N. R. Champness, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2520–2542.

[14] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.

[15] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139–150.

[16] H. Yang, B. Yuan, X. Zhang, O. A. Scherman, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2106–2115.

[17] K. S. Mali, J. Adisoejoso, E. Ghijsens, I. De Cat, S. De Feyter, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1309–1320.

[18] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.

[19] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.

[20] W. Shi, C. Liu, A. Lei, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2761–2776.

[21] D. D. Bly, *Science* **1970**, *168*, 527–533.

[22] T. Williams, *J. Mater. Sci.* **1970**, *5*, 811–820.

[23] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732–16735.

[24] A. Summerfield, M. Baldoni, D. V. Kondratuk, H. L. Anderson, S. Whitelam, J. P. Garrahan, E. Besley, P. H. Beton, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2932.

[25] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062–11065.

[26] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Lei, P. Szabelski, W. Rżysko, K. Inukai, M. O. Blunt, Y. Tobe, S. De Feyter, *ACS Nano* **2012**, *6*, 897–903.

[27] U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605–1644.

[28] Y. Yamaguchi, T. Ochi, S. Miyamura, T. Tanaka, S. Kobayashi, T. Wakamiya, Y. Matsubara, Z. ichi Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4504–4505.

[29] W. Zhang, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4416–4439.

[30] S. Furukawa, H. Uji-i, K. Tahara, T. Ichikawa, M. Sonoda, F. C. De Schryver, Y. Tobe, S. De Feyter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3502–3503.

[31] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199–218.

[32] M. Lackinger, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7872–7885.

[33] S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717–4776.

[34] L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222–6231.

[35] J. A. Collins, C. Xirouchaki, R. E. Palmer, J. K. Heath, C. H. Jones, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 197–208.

[36] R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, O. Magnussen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1485–1490.

[37] N. T. N. Ha, T. G. Gopakumar, M. Hietschold, *Surf. Sci.* **2013**, *607*, 68–73.

[38] A. B. Grommet, M. Feller, R. Klajn, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 256–271.

[39] J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.

[40] S. O. Kang, J. M. Llinares, V. W. Day, K. Bowman-James, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3980–4003.

[41] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471.

[42] T. Murase, K. Otsuka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7864–7865.

[43] K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang, D. Jiang, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8814–8933.

[44] J. Jiang, Y. Zhao, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3255–3265.

[45] J. A. Mason, J. Oktawiec, M. K. Taylor, M. R. Hudson, J. Rodriguez, J. E. Bachman, M. I. Gonzalez, A. Cervellino, A. Guagliardi, C. M. Brown, P. L. Llewellyn, N. Masciocchi, J. R. Long, *Nature* **2015**, *527*, 357–361.

[46] H.-Y. Li, S.-N. Zhao, S.-Q. Zang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6364–6401.

[47] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243–4266.

[48] K. Tahara, J. Gotoda, C. N. Carroll, K. Hirose, S. De Feyter, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6806–6816.

[49] I. De Cat, C. Gobbo, B. Van Averbeke, R. Lazzaroni, S. De Feyter, J. van Esch, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20942–20950.

[50] O. Ivasenko, D. F. Perepichka, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 191–206.

[51] K. Tahara, S. Furukawa, H. Uji-i, T. Uchino, T. Ichikawa, J. Zhang, W. Mamdouh, M. Sonoda, F. C. De Schryver, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16613–16625.

[52] S. Lei, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. Van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2964–2968.

[53] J. Vollmeyer, F. Eberhagen, S. Höger, S.-S. Jester, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 2774–2782.

[54] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vierte vollständig überarbeitete Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[55] M. Brogly, „Forces Involved in Adhesion“ in *Handbook of Adhesion Technology*, Springer, Berlin Heidelberg, **2011**, S. 39–63.

[56] H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058–1072.

[57] J. Weckesser, J. V. Barth, K. Kern, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5351–5354.

[58] R. L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 614–618.

[59] J. Tersoff, A. W. Denier van der Gon, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 266–269.

[60] G. Ehrlich, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 1039–1049.

[61] C. Schoenenberger, J. A. M. Sondag-Huethorst, J. Jorritsma, L. G. J. Fokkink, *Langmuir* **1994**, *10*, 611–614.

[62] S. J. Stranick, A. N. Parikh, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11136–11142.

[63] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3*, Springer, Berlin Heidelberg, **2016**.

[64] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.

[65] V. Palermo, P. Samorì, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4428–4432.

[66] R. Hahn, F. Bohle, S. Kotte, T. J. Keller, S.-S. Jester, A. Hansen, S. Grimme, B. Esser, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3477–3483.

[67] H. Cao, A. Minoia, I. De Cat, J. Seibel, D. Waghray, Z. Li, D. Cornil, K. S. Mali, R. Lazzaroni, W. Dehaen, S. De Feyter, *Nanoscale* **2017**, *9*, 18075–18080.

[68] P. Kundu, E. A. Anumol, C. Nethravathi, N. Ravishankar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19256–19269.

[69] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken, *Rep. Prog. Phys.* **1984**, *47*, 399–459.

[70] D. Skomski, J. Jo, C. D. Tempas, S. Kim, D. Lee, S. L. Tait, *Langmuir* **2014**, *30*, 10050–10056.

[71] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.

[72] Y. Wang, J. Kröger, R. Berndt, H. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12546–12547.

[73] H. Kim, N. Kim, J. Ryu, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 4107–4148.

[74] L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.

[75] J. A. A. W. Elemans, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8932–8951.

[76] A. Stabel, R. Heinz, F. C. De Schryver, J. P. Rabe, *J. Phys. Chem* **1995**, *99*, 505–507.

[77] J. Greenwood, T. H. Phan, Y. Fujita, Z. Li, O. Ivasenko, W. Vanderlinden, H. Van Gorp, W. Frederickx, G. Lu, K. Tahara, Y. Tobe, H. Uji-i, S. F. L. Mertens, S. De Feyter, *ACS Nano* **2015**, *9*, 5520–5535.

[78] L. Verstraete, J. Greenwood, B. E. Hirsch, S. De Feyter, *ACS Nano* **2016**, *10*, 10706–10715.

[79] T. J. Keller, J. Bahr, K. Gratzfeld, N. Schönfelder, M. A. Majewski, M. Stępień, S. Höger, S.-S. Jester, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1848–1855.

[80] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.

[81] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2007**.

[82] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1998–2001.

[83] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.

[84] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57–59.

[85] H. Glowatzki, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, **2009**.

[86] C. J. Chen, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 8841–8857.

[87] C. J. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 448–451.

[88] A. Baratoff, *Physica B+C* **1984**, *127*, 143–150.

[89] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, *43*, 999–1011.

[90] L. W. Nordheim, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1928**, *121*, 626–639.

[91] E. L. Murphy, R. H. Good, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1464–1473.

[92] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120–123.

[93] R. H. Munnig Schmidt, G. Schitter, A. Rankers, J. van Eijk, *The Design of High Performance Mechatronics: High-Tech Functionality by Multidisciplinary System Integration*, IOS Press, Amsterdam, **2014**.

[94] G. Binnig, D. P. E. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, *57*, 1688–1689.

[95] L. E. C. van de Leemput, H. van Kempen, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55*, 1165–1240.

[96] A. Bryant, D. P. E. Smith, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 832–834.

[97] D. Sarid, T. D. Henson, N. R. Armstrong, L. S. Bell, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *52*, 2252–2254.

[98] J. T. Woodward, J. A. Zasadzinski, *Langmuir* **1994**, *10*, 1340–1344.

[99] B. W. Hoogenboom, *AFM in Liquids*, S. 83–89, Springer, Dordrecht, **2012**.

[100] L. Feng, X. Lin, L. Meng, J.-C. Nie, J. Ni, L. He, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 113113.

[101] S. Lei, S. De Feyter, „STM, STS and Bias-Dependent Imaging on Organic Monolayers at the Solid–Liquid Interface“ in *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin Heidelberg, **2008**, S. 269–312.

[102] L. C. Giancarlo, G. W. Flynn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 297–336.

[103] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.

[104] C. Seifert, D. Skuridina, X. Dou, K. Müllen, N. Severin, J. P. Rabe, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 245429.

[105] D. P. E. Smith, J. K. H. Hörber, G. Binnig, H. Nejoh, *Nature* **1990**, *344*, 641–644.

[106] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr., M. M. Dovek, J. E. Frommer, J. S. Foster, *Nature* **1989**, *338*, 137–139.

[107] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.

[108] J. D. C. González, M. Iyoda, J. P. Rabe, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14717.

[109] R. Lazzaroni, A. Calderone, J. L. Brédas, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 99–105.

[110] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, A. Black, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13747–13759.

[111] L. Giancarlo, D. Cyr, K. Muyskens, G. W. Flynn, *Langmuir* **1998**, *14*, 1465–1471.

[112] D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer, N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1189–1192.

[113] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.

[114] Y. Xue, X. Li, H. Li, W. Zhang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4348.

[115] H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.

[116] G. E. Poirier, E. D. Pylant, *Science* **1996**, *272*, 1145–1148.

[117] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.

[118] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.

[119] Y. F. Miura, M. Takenaga, T. Koini, M. Graupe, N. Garg, R. L. Graham, T. R. Lee, *Langmuir* **1998**, *14*, 5821–5825.

[120] X. Torrelles, C. Vericat, M. E. Vela, M. H. Fonticelli, M. A. D. Millone, R. Felici, T.-L. Lee, J. Zegenhagen, G. Muñoz, J. A. Martín-Gago, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5586–5594.

[121] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.

[122] T. Frederiksen, C. Munuera, C. Ocal, M. Brandbyge, M. Paulsson, D. Sanchez-Portal, A. Arnau, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2073–2080.

[123] G. M. Whitesides, J. K. Kriebel, J. C. Love, *Sci. Prog.* **2005**, *88*, 17–48.

[124] P. Fenter, A. Eberhardt, K. S. Liang, P. Eisenberger, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1600–1608.

[125] M. Hillenkamp, S.-S. Jester, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6764–6771.

[126] T. Bürgi, *Nanoscale* **2015**, *7*, 15553–15567.

[127] C. Nicosia, J. Huskens, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 32–45.

[128] J. Yu, D. Losic, M. Marshall, T. Böcking, J. J. Gooding, J. G. Shapter, *Soft Matter* **2006**, *2*, 1081–1088.

[129] J. P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, *Appl. Phys. A* **1994**, *59*, 135–138.

[130] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408–2415.

[131] A. L. Harris, L. Rothberg, L. H. Dubois, N. J. Levinos, L. Dhar, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2086–2089.

[132] T. P. Ang, T. S. A. Wee, W. S. Chin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11001–11010.

[133] J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1924**, *106*, 749–773.

[134] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.

[135] E. J. Freise, *Nature* **1962**, *193*, 671–672.

[136] D. Tománek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz, J. Clarke, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 7790–7793.

[137] D. Tománek, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 8327–8336.

[138] F. Atamny, O. Spillecke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4113–4118.

[139] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.

[140] A. J. Groszek, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1970**, *314*, 473–498.

[141] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28–30.

[142] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427.

[143] L. Eng, H. Fuchs, S. Buchholz, J. Rabe, *Ultramicroscopy* **1992**, *42-44*, 1059–1066.

[144] R. Hentschke, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6213–6221.

[145] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124709.

[146] J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Phys. Scr.* **1993**, *T49A*, 260–263.

[147] M. Hibino, H. Tsuchiya, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1484–1491.

[148] Q. Chen, H.-J. Yan, C.-J. Yan, G.-B. Pan, L.-J. Wan, G.-Y. Wen, D.-Q. Zhang, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1256–1266.

[149] S. Yin, C. Wang, X. Qiu, B. Xu, C. Bai, *Surf. Interface Anal.* **2001**, *32*, 248–252.

[150] J.-P. Bucher, H. Roeder, K. Kern, *Surf. Sci.* **1993**, *289*, 370–380.

[151] M. Surin, P. Leclère, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. De Schryver, O. Henze, W. J. Feast, R. Lazzaroni, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7898–7908.

[152] G. Wang, S. Lei, S. De Feyter, R. Feldman, J. E. Parker, S. M. Clarke, *Langmuir* **2008**, *24*, 2501–2508.

[153] K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1492–1495.

[154] J. J. Stapleton, P. Harder, T. A. Daniel, M. D. Reinard, Y. Yao, D. W. Price, J. M. Tour, D. L. Allara, *Langmuir* **2003**, *19*, 8245–8255.

[155] P. V. James, P. K. Sudeep, C. H. Suresh, K. G. Thomas, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4329–4337.

[156] Z.-F. Shi, L.-J. Wang, H. Wang, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 595–598.

[157] A. R. Ramesh, K. G. Thomas, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3457–3459.

[158] K. Yoosaf, P. V. James, A. R. Ramesh, C. H. Suresh, K. G. Thomas, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14933–14936.

[159] C. L. Pint, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 921–932.

[160] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816–1821.

[161] G. Jeschke, M. Sajid, M. Schulte, N. Ramezanian, A. Volkov, H. Zimmermann, A. Godt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107–10117.

[162] S.-B. Lei, K. Deng, Y.-L. Yang, Q.-D. Zeng, C. Wang, Z. Ma, P. Wang, Y. Zhou, Q.-L. Fan, W. Huang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4552–4560.

[163] P. Wilhelm, J. Vogelsang, G. Poluektov, N. Schönfelder, T. J. Keller, S.-S. Jester, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1234–1238.

[164] P. Wilhelm, J. Vogelsang, S. Höger, J. M. Lupton, *Nano Lett.* **2019**, *19*, 5483–5488.

[165] D. P. Goronzy, M. Ebrahimi, F. Rosei, Arramel, Y. Fang, S. De Feyter, S. L. Tait, C. Wang, P. H. Beton, A. T. S. Wee, P. S. Weiss, D. F. Perepichka, *ACS Nano* **2018**, *12*, 7445–7481.

[166] S. Höger, K. Bonrad, A. Mourran, U. Beginn, M. Möller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5651–5659.

[167] S. Rosselli, A.-D. Ramminger, T. Wagner, B. Silier, S. Wiegand, W. Häußler, G. Lieser, V. Scheumann, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3137–3141.

[168] D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuischert, F. Charra, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7404–7407.

[169] K. Tahara, H. Yamaga, E. Ghijsens, K. Inukai, J. Adisoejoso, M. O. Blunt, S. De Feyter, Y. Tobe, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 714–719.

[170] D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6802–6806.

[171] Y. Liu, A. Narita, J. Teyssandier, M. Wagner, S. De Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15539–15542.

[172] S. Lei, A. Ver Heyen, S. De Feyter, M. Surin, R. Lazzaroni, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, P. Lindner, D. Mössinger, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2518–2535.

[173] A. Idelson, C. Sterzenbach, S.-S. Jester, C. Tschierske, U. Baumeister, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4429–4434.

[174] D. Würsch, R. May, G. Wiederer, S.-S. Jester, S. Höger, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 352–355.

[175] Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, A. Nagano, K. Adachi, S. Araki, M. Sonoda, K. Hirose, K. Naemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5350–5364.

[176] B. Venkataraman, J. J. Breen, G. W. Flynn, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6608–6619.

[177] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, G. W. Flynn, *Langmuir* **2005**, *21*, 4984–4988.

[178] L. Kampschulte, M. Lackinger, A.-K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittel, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10829–10836.

[179] K. Tahara, R. Nakayama, M. Maeda, S. De Feyter, Y. Tobe, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 27020–27029.

[180] S. De Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveettil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1223–1226.

[181] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 038301.

[182] S. Schuster, M. Füser, A. Asyuda, P. Cyganik, A. Terfort, M. Zharnikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 9098–9105.

[183] D. T. Valley, M. Onstott, S. Malyk, A. V. Benderskii, *Langmuir* **2013**, *29*, 11623–11631.

[184] Z. Wang, M. J. Cook, A.-M. Nygård, D. A. Russell, *Langmuir* **2003**, *19*, 3779–3784.

[185] C. Gahl, R. Schmidt, D. Brete, E. R. McNellis, W. Freyer, R. Carley, K. Reuter, M. Weinelt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1831–1838.

[186] T. Weidner, F. Bretthauer, N. Ballav, H. Motschmann, H. Orendi, C. Bruhn, U. Siemeling, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*, 11691–11700.

[187] T. Moldt, D. Brete, D. Przyrembel, S. Das, J. R. Goldman, P. K. Kundu, C. Gahl, R. Klajn, M. Weinelt, *Langmuir* **2015**, *31*, 1048–1057.

[188] M. Schulze, M. Utecht, T. Moldt, D. Przyrembel, C. Gahl, M. Weinelt, P. Saalfrank, P. Tegeder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18079–18086.

[189] K. Tamada, H. Akiyama, T.-X. Wei, S.-A. Kim, *Langmuir* **2003**, *19*, 2306–2312.

[190] S. Kuhn, B. Baisch, U. Jung, T. Johannsen, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4481–4487.

[191] M. Hammerich, T. Rusch, N. R. Krekiehn, A. Bloedorn, O. M. Magnussen, R. Herges, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 1870–1874.

[192] T. R. Rusch, M. Hammerich, R. Herges, O. M. Magnussen, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 9511–9514.

[193] R. Löw, T. Rusch, T. Moje, F. Röhricht, O. M. Magnussen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1815–1821.

[194] B. Baisch, D. Raffa, U. Jung, O. M. Magnussen, C. Nicolas, J. Lacour, J. Kubitschke, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 442–443.

[195] T. R. Rusch, A. Schlimm, N. R. Krekiehn, T. Tellkamp, Š. Budzák, D. Jacquemin, F. Tuczek, R. Herges, O. M. Magnussen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 17192–17196.

[196] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem* **2006**, *71*, 1362–1369.

[197] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511–2515.

[198] J. A. Mann, W. R. Dichtel, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7193–7199.

[199] S.-E. Zhu, Y.-M. Kuang, F. Geng, J.-Z. Zhu, C.-Z. Wang, Y.-J. Yu, Y. Luo, Y. Xiao, K.-Q. Liu, Q.-S. Meng, L. Zhang, S. Jiang, Y. Zhang, G.-W. Wang, Z.-C. Dong, J. G. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15794–15800.

[200] J. A. Mann, J. Rodríguez-López, H. D. Abruña, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17614–17617.

[201] J. Homberg, M. Lindner, L. Gerhard, K. Edelmann, T. Frauhammer, Y. Nahas, M. Valášek, M. Mayor, W. Wulfhekel, *Nanoscale* **2019**, *11*, 9015–9022.

[202] M. Lindner, M. Valášek, J. Homberg, K. Edelmann, L. Gerhard, W. Wulfhekel, O. Fuhr, T. Wächter, M. Zharnikov, V. Kolivoška, L. Pospíšil, G. Mészáros, M. Hromadová, M. Mayor, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13218–13235.

[203] S. Katano, Y. Kim, T. Kitagawa, M. Kawai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14229–14233.

[204] T. C. Pijper, O. Ivashenko, M. Walko, P. Rudolf, W. R. Browne, B. L. Feringa, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3648–3657.

[205] Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13479–13489.

[206] H. Jian, J. M. Tour, *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 5091–5103.

[207] J. Šebera, V. Kolivoška, M. Valášek, J. Gasior, R. Sokolová, G. Mészáros, W. Hong, M. Mayor, M. Hromadová, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 12885–12894.

[208] L. Gerhard, K. Edelmann, J. Homberg, M. Valášek, S. G. Bahoosh, M. Lukas, F. Pauly, M. Mayor, W. Wulfhekel, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14672.

[209] M. Lukas, K. Dössel, A. Schramm, O. Fuhr, C. Stroh, M. Mayor, K. Fink, H. v. Löhneysen, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6170–6180.

[210] M. Garrido, J. Calbo, L. Rodríguez-Pérez, J. Aragó, E. Ortí, M. Á. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12402–12405.

[211] K. Nikitin, E. Lestini, M. Lazzari, S. Altobello, D. Fitzmaurice, *Langmuir* **2007**, *23*, 12147–12153.

[212] A. Schramm, C. Stroh, K. Dössel, M. Lukas, O. Fuhr, H. v. Löhneysen, M. Mayor, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1076–1078.

[213] A. V. Rukavishnikov, A. Phadke, M. D. Lee, D. H. LaMunyon, P. A. Petukhov, J. F. W. Keana, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6353–6356.

[214] Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, C. Jin, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem* **2003**, *68*, 4862–4869.

[215] A. Cupo, P. M. Das, C.-C. Chien, G. Danda, N. Kharche, D. Tristant, M. Drndić, V. Meunier, *ACS Nano* **2017**, *11*, 7494–7507.

[216] J. Teyssandier, S. De Feyter, K. S. Mali, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 11465–11487.

[217] B. Schmaltz, A. Rouhanipour, H. J. Räder, W. Pisula, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 720–724.

[218] M. S. Baviloliaei, L. Diekhöner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11265–11269.

[219] J. Adisoejoso, K. Tahara, S. Okuhata, S. Lei, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7353–7357.

[220] E. K. Sigmund, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2011**.

[221] F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045423.

[222] P. Samorí, N. Severin, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9454–9457.

[223] X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M. A. Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, A. Bachtold, A. H. MacDonald, D. K. Efetov, *Nature* **2019**, *574*, 653–657.

[224] S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **2002**, *3*, 25–31.

[225] G. Velpula, J. Teyssandier, S. De Feyter, K. S. Mali, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10903–10913.

[226] L. Yan, G. Kuang, N. Lin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10570–10573.

[227] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Langmuir* **2004**, *20*, 9403–9407.

[228] S.-L. Lee, Y. Fang, G. Velpula, F. P. Cometto, M. Lingenfelder, K. Müllen, K. S. Mali, S. De Feyter, *ACS Nano* **2015**, *9*, 11608–11617.

[229] T. J. Keller, C. Sterzenbach, J. Bahr, T. L. Schneiders, M. Bursch, J. Kohn, T. Eder, J. M. Lupton, S. Grimme, S. Höger, S.-S. Jester, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9352–9358.

[230] A. Wawkuschewski, H.-J. Cantow, S. N. Magonov, M. Möller, W. Liang, M.-H. Whangbo, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 821–826.

[231] S. Spicher, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15665–15673.

[232] G. Ohlendorf, C. W. Mahler, S.-S. Jester, G. Schnakenburg, S. Grimme, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12086–12090.

[233] S. Henzel, S. Becker, D. Hennen, T. J. Keller, J. Bahr, S.-S. Jester, S. Höger, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 803–811.

[234] F. Schlosser, V. Stepanenko, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8350–8352.

[235] J. Kumawat, P. Trivedi, V. K. Gupta, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 24501–24510.

[236] A. Bordet, S. El Sayed, M. Sanger, K. J. Boniface, D. Kalsi, K. L. Luska, P. G. Jessop, W. Leitner, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 916–922.

[237] M. Valášek, M. Mayor, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13538–13548.

[238] T. Kitagawa, H. Matsubara, K. Komatsu, K. Hirai, T. Okazaki, T. Hase, *Langmuir* **2013**, *29*, 4275–4282.

[239] N. L. Schneider, F. Matino, G. Schull, S. Gabutti, M. Mayor, R. Berndt, *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 153403.

[240] J. Yang, S. J. L. Petitjean, M. Koehler, Q. Zhang, A. C. Dumitru, W. Chen, S. Derclaye, S. P. Vincent, P. Soumillion, D. Alsteens, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4541.

[241] J. Shang, Y. Wan, C. Luo, G. Ye, Q. Geng, A. Auerbach, F. Li, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2020**, *117*, 11727–11734.

[242] D. J. Benton, A. G. Wrobel, P. Xu, C. Roustan, S. R. Martin, P. B. Rosenthal, J. J. Skehel, S. J. Gamblin, *Nature* **2020**, *588*, 327–330.

[243] A. C. Jochemich, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2015**.

[244] G. Poluektov, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2018**.

[245] G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S.-S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27264–27270.

[246] J. Streeck, Bachelorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2018**.

[247] J. M. Cowley, *Phys. Rev.* **1950**, *77*, 669–675.

[248] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, **1990**.

[249] A. Bergbreiter, H. E. Hoster, S. Sakong, A. Groß, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5127–5132.

[250] B. Sadigh, M. Asta, V. Ozoliņš, A. K. Schmid, N. C. Bartelt, A. A. Quong, R. Q. Hwang, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1379–1382.

[251] L. Kampschulte, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Lackinger, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14074–14078.

[252] B. Grünbaum, G. C. Shephard, *Tilings and Patterns*, W. H. Freeman & Co., **1986**.

[253] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 095501.

[254] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput Mol Sci.* **2021**, *11*, 11:e1493.

[255] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4250–4261.

[256] J. A. Stroscio, D. M. Eigler, *Science* **1991**, *254*, 1319–1326.

[257] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, C. Joachim, *Science* **1996**, *271*, 181–184.

[258] P. A. Sloan, M. F. G. Hedouin, R. E. Palmer, M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 118301.

[259] S. J. H. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11556–11560.

[260] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2579–2582.

[261] K. Morgenstern, N. Lorente, K.-H. Rieder, *Phys. Status Solidi B* **2013**, *250*, 1671–1751.

[262] T. J. Keller, Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2017**.

[263] S. Conti, M. Cecchini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31480–31493.

[264] K. S. Mali, B. Van Averbeke, T. Bhinde, A. Y. Brewer, T. Arnold, R. Lazzaroni, S. M. Clarke, S. De Feyter, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9122–9137.

[265] C. R. Taylor, G. M. Day, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 892–904.

[266] J. Gabriel, Bachelorarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, **2020**.

[267] K. S. Mali, M. G. Schwab, X. Feng, K. Müllen, S. De Feyter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12495–12503.

[268] J. Hu, S. K. Gupta, J. Ozdemir, M. H. Beyzavi, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 6239–6269.

[269] R. Steeno, M. C. R. González, S. Eyley, W. Thielemans, K. S. Mali, S. De Feyter, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 5246–5255.

[270] T. Hoffmann, K. M. Tych, M. L. Hughes, D. J. Brockwell, L. Dougan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15767–15780.

[271] K. M. Tych, M. L. Hughes, J. Bourke, Y. Taniguchi, M. Kawakami, D. J. Brockwell, L. Dougan, *Phys. Rev. E* **2015**, *91*, 012710.

[272] N. Severin, J. Barner, A. A. Kalachev, J. P. Rabe, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 577–579.

[273] N. Severin, I. M. Okhapkin, A. R. Khokhlov, J. P. Rabe, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1018–1022.

[274] H. Gregolińska, M. Majewski, P. J. Chmielewski, J. Gregoliński, A. Chien, J. Zhou, Y.-L. Wu, Y. J. Bae, M. R. Wasielewski, P. M. Zimmerman, M. Stępień, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14474–14480.

9 Abbildungsverzeichnis

2.1 Wachstumsmodi von Nanostrukturen 7
2.2 Eindimensionales Tunneln 8
2.3 Schematische Darstellung der grundlegenden Annahmen im Tersoff-Hamann-Modell 10
2.4 Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops. 13
2.5 Messmodi 14
2.6 Schematischer Aufbau eines STM für Fest-Flüssig-Experimente. 15
2.7 Tunnelprozesse unter Berücksichtigung der Grenzorbitale 16
2.8 Energieniveaudiagramme hypothetischer Messszenarien. 18
2.9 Phasen der Ausbildung selbstassemblierter Alkanthiolmonolagen. 20
2.10 Kristallstruktur des HOPG. 22
2.11 Schematische Darstellung der Physisorption von Alkanen auf HOPG. . . . 23
2.12 Einfluss der Molekülsymmetrie auf Nanostrukturen. 25
2.13 Interdigitation zweier benachbarter Makrozyklus-Seiten. 29
2.14 Schematischer Aufbau eines Plattform-Moleküls. 31
4.1 Strukturformeln der molekularen Quadrate **1a**/**b** und der Kekulen- und Octulen-Derivate **2** und **3**. 34
4.2 Übersichtsbilder von Monolagen von **1a**. 36
4.3 Schematische Darstellung der möglichen supramolekularen Packungen molekularer Vierecke. 37
4.4 Interkalation von Lösungsmittel in die Packung von **1a**. 38
4.5 Interkalation von Lösungsmittel in die Packung von **1b**. 40
4.6 Interkalation von Lösungsmittel in die Packung von **1b** (Polymorph B). . . . 42
4.7 Selbstassemblierte Monolagen des Kekulen-Derivats **2**. 43
4.8 Selbstassemblierte Monolagen des Octulen-Derivats **3**. 44
4.9 Interkalation von Kekulen in intramolekulare Nanoporen von **1a**. 46
4.10 Interkalation von Octulen in intramolekulare Nanoporen von **1a** 47
4.11 Grenzen der Interkalation von Octulen in intramolekulare Nanoporen von **1a**. 48
5.1 Strukturformeln der molekularen Speichenräder **4a**/**b** und **5a**/**b**. 50
5.2 Präparationsabhängigkeit der Ausbildung supramolekularer Monolagen des D_{3h}-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 51
5.3 Supramolekulare Packung des D_{3h}-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 52
5.4 Interkalation von Octansäure in die kleine intermolekulare Nanopore und Diskussion des Kontrastmechanismus der Rückgrate des D_{3h}-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 55

5.5 Hypothetische supramolekulare Packung der interkalierten OA-Moleküle in intermolekulare hexagonale Nanoporen und Enantiomer der supramolekularen Packung des D_{3h}-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 56
5.6 Supramolekulare Packung der D_{3h}-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäure. 57
5.7 Ausrichtung benachbarter Säuregruppen innerhalb der kleinen intermolekularen Nanopore. 58
5.8 Übersichtsbild und Ausrichtung der Domänen des C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 59
5.9 Supramolekulare Packung des C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 60
5.10 Rückgratorientierung und Ketten entlang der *armchair*-Richtung innerhalb der Packung des C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. . . 61
5.11 Interkalation von Lösungsmittel in die Packung des C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 63
5.12 Quantenchemische Rechnung eines Ausschnitts aus der Monolage des C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäureesters. 64
5.13 Supramolekulare Packung der C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäure. 66
5.14 Betrachtung der Domänengrenzen der C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäure mit zyklischen Carbonsäuretrimeren. 67
5.15 Metastabile Überstrukturen der C_S-symmetrischen Speichenrad-Tricarbonsäure. 68
6.1 Strukturformel des *Ohlendorf*-Bicyclophans 70
6.2 Strukturformeln der Bicyclophane **6**-**11** 71
6.3 Supramolekulare Packungen von Bicyclophanen unterschiedlicher Größe. . 73
6.4 Supramolekulare Packungen der Bicyclophane mit Carbazol- und Fluorenon-Einheiten. 77
6.5 Kontrastmechanismus und Diskussion der Adsorptionsgeometrien der Bicyclophane mit Carbazol- und Fluorenoneinheiten. 78
6.6 Supramolekulare Packungen der Bicyclophane mit zur Volumenphase orientierten Zentraleinheiten. 80
6.7 Seitenansicht und Draufsicht auf einzelne Moleküle aus der Packung der Bicyclophane mit zur Volumenphase orientierten Einheiten. 81
6.8 Einfluss der Messbedingungen auf die Packung der Bicyclophane mit zur Volumenphase orientierten Einheiten. 81
6.9 Strukturformeln der polygonalen Arylen-Alkinylen-Makrozyklen 84
6.10 Draufsichten und Seitenansichten der Arylen-Alkinylen-Makrozyklen und MSWs mit dreidimensionalen Einheiten und zugehörigne Höhen. 85
6.11 Übersichtsbilder von Monolagen des Arylen-Alkinylen-Makrozyklus **12**. . . . 86
6.12 Supramolekulare Packung des D_{3h}-symmetrischen Makrozyklus. 87

6.13 Identifizierung der Konformere A-D des Rückgrats des D_{3h}-symmetrischen Makrozyklus. 88
6.14 Statistische Betrachtung der erwarteten Verteilung der Konformere. 90
6.15 Statistik der Konformerenverteilung des D_{3h}-symmetrischen Makrozyklus. . 91
6.16 Übersichtsbilder von Monolagen des MSW mit Propargylalkohol-Substituent. 92
6.17 Supramolekulare Packung des MSW mit Propargylalkohol-Substituent. . . . 93
6.18 Hypothetische Ordnung in Zweikomponentensystemen isomorpher Makrozyklen. 95
6.19 Supramolekulare Packung des Zweikomponentensystems isomorpher Makrozyklen. 96
6.20 Identifizierung der verschiedenen hexagonalen Nanoporen des Zweikomponentensystems isomorpher Makrozyklen. 97
6.21 Permutation möglicher Fliesenmuster des Zweikomponentensystems isomorpher Makrozyklen. 98
6.22 Übersichtsbilder des MSW mit Fulleren-Substituent. 99
6.23 Supramolekulare Packung des MSW mit Fulleren-Substituent. 100
6.24 Spannungsabhängigkeit des Kontrasts des MSW mit Fulleren-Substituent. 101
6.25 Energieniveauschemata des MSW mit Fulleren-Substituent. 102
6.26 Ausschnitte aus der MD-Simulation des MSW mit Fulleren-Substituent auf einem Graphenausschnitt. 104
6.27 Ausschnitte aus der MD-Simulation des MSW mit PMI-Substituent auf einem Graphenausschnitt. 105
6.28 Übersichtsbilder des MSW mit PMI-Substituent. 106
6.29 Supramolekulare Packung des MSW mit PMI-Substituent. 106
6.30 Energieniveauschemata des MSW mit PMI-Substituent. 107
6.31 Vorspannungsabhängigkeit des Bildkontrasts des MSW mit PMI-Substituent. 108
6.32 STS-Spektren des MSW mit PMI-Substituent. 109
6.33 Übersichtsbilder des Kokristalls des D_{3h}-symmetrischen Makrozyklus mit einem molekularen Hexagon. 111
6.34 Supramolekulare Packung des Kokristalls eines D_{3h}-symmetrischen Makrozyklus mit einem molekularen Hexagon. 112
6.35 Übersichtsbilder des Kokristalls des MSW mit Propargylalkohol-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 113
6.36 Supramolekulare Packung des Kokristalls des MSW mit Propargylalkohol-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 114
6.37 Temperabhängigkeit des Kokristalls des MSW mit Propargylalkohol-Substituent und eines molekularen Hexagons. 117
6.38 Übersichtsbilder des Kokristalls des MSW mit Fulleren-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 118

6.39 Supramolekulare Packung des Kokristalls des MSW mit Fulleren-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 119
6.40 Übersichtsbild des Kokristalls des MSW mit PMI-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 120
6.41 Supramolekulare Packung des Kokristalls des MSW mit PMI-Substituent mit einem molekularen Hexagon. 121
6.42 Strukturformeln der tripodalen Moleküle **17** und **18**. 123
6.43 Draufsichten und Seitenansichten mit zugehörigen Höhen der dreidimensionalen Substituenten der tripodalen Moleküle. 123
6.44 Konzentrations- und Temperabhängigkeit der selbstassemblierten Monolage des bromsubstituierten tripodalen Moleküls. 126
6.45 Graphische Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung und der kristallin bedeckten Oberflächenbereiche des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit TCB als Lösungsmittel. 127
6.46 Genäherte Langmuir-Isotherme von einer Konzentrationsreihe des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit TCB als Lösungsmittel. 128
6.47 Supramolekulare Packungen des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit TCB als Lösungsmittel. 131
6.48 Schematische Darstellung der Interdigitationsmuster des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit TCB als Lösungsmittel. 132
6.49 Konzentrations- und Temperabhängigkeit der selbstassemblierten Monolage des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit PHO als Lösungsmittel. 135
6.50 Graphische Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenbedeckung und der kristallin bedeckten Oberflächenbereiche des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit PHO als Lösungsmittel. 136
6.51 Supramolekulare Packungen des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit PHO als Lösungsmittel. 142
6.52 Schematische Darstellung der Interdigitationsmuster des bromsubstituierten tripodalen Moleküls mit PHO als Lösungsmittel. 143
6.53 Selbstassemblierte Monolagen des bromsubstituierten tripodalen Moleküls (nach Austrocknen) an der Fest-Luft-Grenzfläche. 145
6.54 Selbstassemblierte Monolagen des bromsubstituierten tripodalen Moleküls nach Eintrocknen des Lösungsmittels und Überschichten mit einem Nichtlösungsmittel. 146
6.55 Vergleich der Packungen von Polymorph A und B in Bezug auf zur Volumenphase orientierte Ketten. 147
6.56 Schematische Darstellung des Austrocknungsprozesses. 148
6.57 Supramolekulare Packung des fullerensubstituierten tripodalen Moleküls. . 149
6.58 Übersichtsbilder des fullerensubstituierten tripodalen Moleküls. 150

7.1 Mögliche Interkalation von Chrysaoren mit anschließender Oxidation des Chrysaorens durch Zugabe von I_2. 155
7.2 Denkbare *multi-shell*-Interkalation und Immobilisierung von Molekülclustern in intramolekularen Nanoporen. 156
7.3 Mögliche kovalente Vernetzung dreizähliger Speichenräder. 156
7.4 Neuartiges Plattformmoleküldesign. 157
7.5 Lösungsmittelwechsel mit anschließender Anbindung kleiner Proteine aus wässriger Lösung an tripodale Moleküle. 158

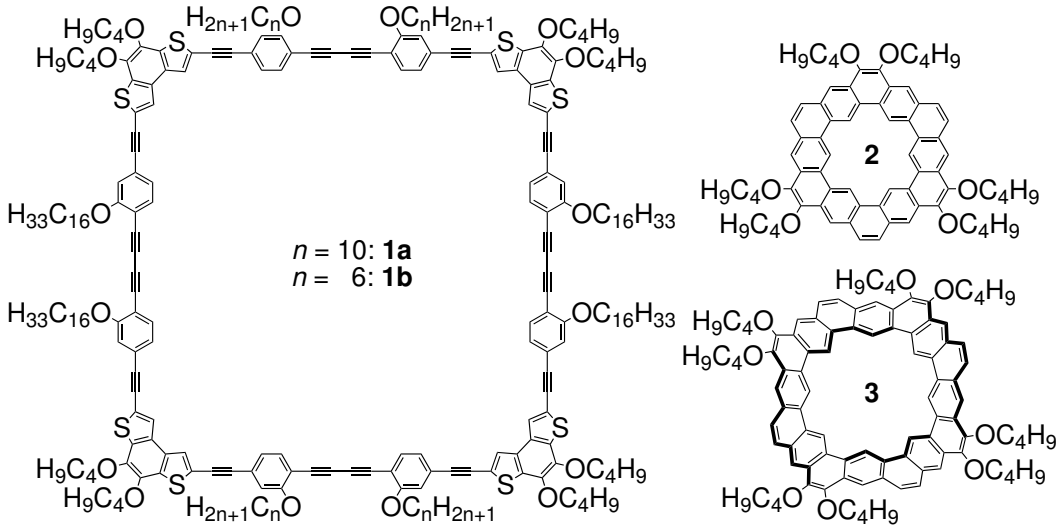
10 Anhang

10.1 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

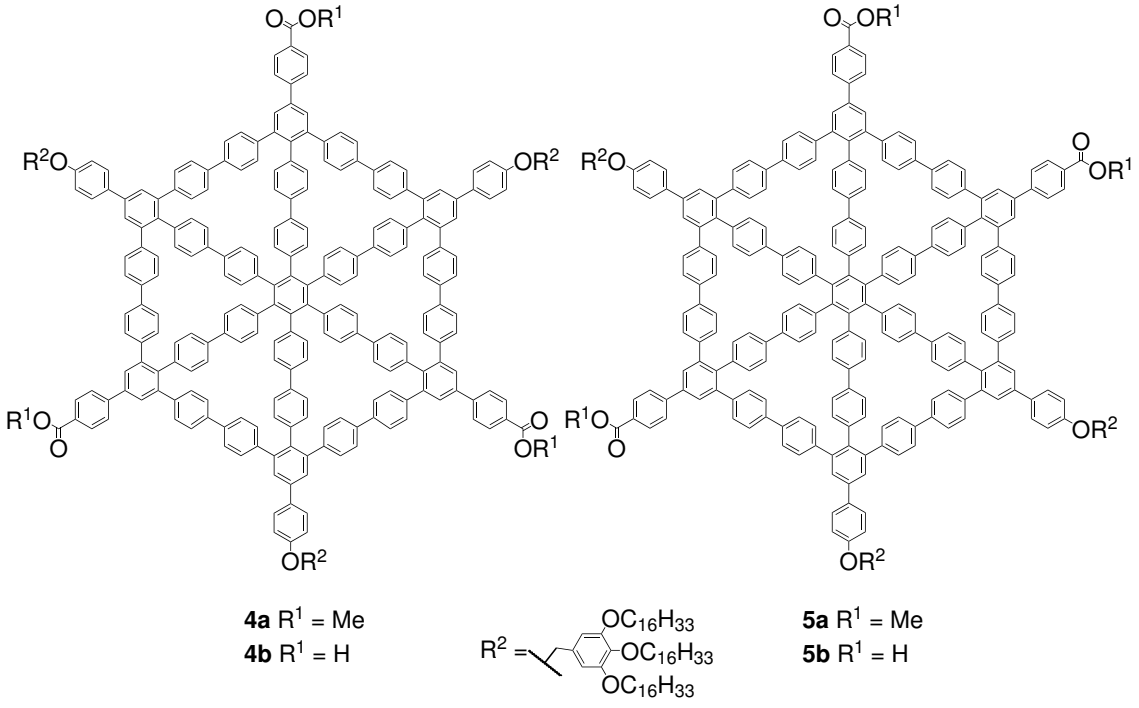
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
Å	Angström
am.	amorph
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BTB	1,3,5-Tris-(4-carboxyphenyl)-benzol
c	Konzentration
c	(bezogen auf Rückgrate) Rückgratausrichtung
DCvC	*dynamic covalent chemistry* (engl.), Dynamisch kovalente Chemie
DOS	*density of states* (engl.), Zustandsdichte
E_F	Ferminiveau
E_μ, E_ν	Energie der Zustände ψ_μ und ψ_ν
ESB	Ehrlich-Schöbel-Barriere
eV	Elektronenvolt
$f(E)$	Fermifunktion
GBSA	*Generalized Born Surface Area* (engl.), Solvatationsmodell
GFN-FF	*generic force field* (engl.), generisches Kraftfeld
$\hbar$	reduziertes plancksches Wirkungsquantum
H-Brücke	Wasserstoffbrücke
HOMO	*highest occupied molecular orbital* (engl.), höchstes besetztes Orbital eines Moleküls
HOPG	*highly oriented pyrolytic graphite* (engl.), hochorientierter pyrolytischer Graphit
hRMDS	heavy atom root-mean-square deviation (engl.)
I_t	Tunnelstrom
K	Gleichgewichtskonstante
LDOS	*local density of states* (engl.), lokale Zustandsdichte
LM	Lösungsmittel
LUMO	*lowest unoccupied molecular orbital* (engl.), nidrigestes unbesetztes Orbital eines Moleküls
m	Masse
M	molar
ML	*monolayer* (engl.), Monolage
$M_{\mu,\nu}$	Tunnelmatrixelement
MSW	*molecular spoked wheel* (engl.), molekulares Speichenrad
N_{occ}	besetzte Adsorptionsplätze
N_{ges}, N_{tot}	Gesamtzahl der Adsorptionsplätze
OF	Oberfläche
OA	octanoic acid (engl.), Octansäure

OLED	*organic light-emitting diode* (engl.), organische Leuchtdiode
OFET	*organic field-effect transistor* (engl.), organischer Feldeffekttransistor
OPE	Oligo(p-phenylen-ethinylen)
OPEB	Oligo(phenylen-ethinylen-butadiinylen)
P	*parallel* (engl.) parallele Konformation, bezogen auf Alkane auf Graphit
PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon (engl.), Polyzaklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PEB	Phenylen-Ethinylen-Butadiinylen
$PC_{61}BA$	[6,6]-Phenyl-C_{61}Buttersäure
PHO	Phenyloctan
PMI	Perylenmonoimid(derivat)
S	*stacked* (engl.) gestaffelte Konformation, bezogen auf Alkane auf Graphit
s	Sekunde/n
SAM	*self-assembled monolayer* (engl.), selbstassemblierte Monolage
SAMn	*self-assembled molecular networks* (engl.), selbstassemblierte molekulare Netzwerke
SnPc	Zinn-Phtalocyanin
STM	*scanning tunneling microscope* (engl.), Rastertunnelmikroskop
STS	*scanning tunneling spectroscopy* (engl.) Rastertunnelspektroskopie
TATA	Triazatriangulen
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
THF	Tetrahydrofuran
TMA	*trimesic acid* (engl.), Trimesinsäure, 1,3,5 Benzoltricarbonsäure
V_S, V_B	*sample bias* (engl.), Biasspannung
vs.	*versus*
WW	Wechselwirkung
$\gamma(x,y)$	Winkel zwischen *x* und *y*
Θ	Bedeckungsgrad
κ	Abklingkonstante
$\rho(\vec{r}_0, E_F)$	Zustandsdichte
Φ	Austrittsarbeit
$\chi_{\text{krist.}}$	kristalliner Anteil der bedeckten Oberfläche
ψ	Wellenfunktion
$\lvert\psi\rvert^2$	Betragsquadrat der Wellenfunktion
ψ_μ, ψ_ν	Zustände der Spitze und der Probenoberfläche
I	adsorbierte Kette
/Winkel[°]/	Richtungsänderung Ketten
–	großer Abstand zweier Ketten gleicher Orientierung
-	kleiner Abstand zweier Ketten gleicher Orientierung
x	Ketten zur Volumenphase orientiert
$\uparrow\downarrow$	antiparallel

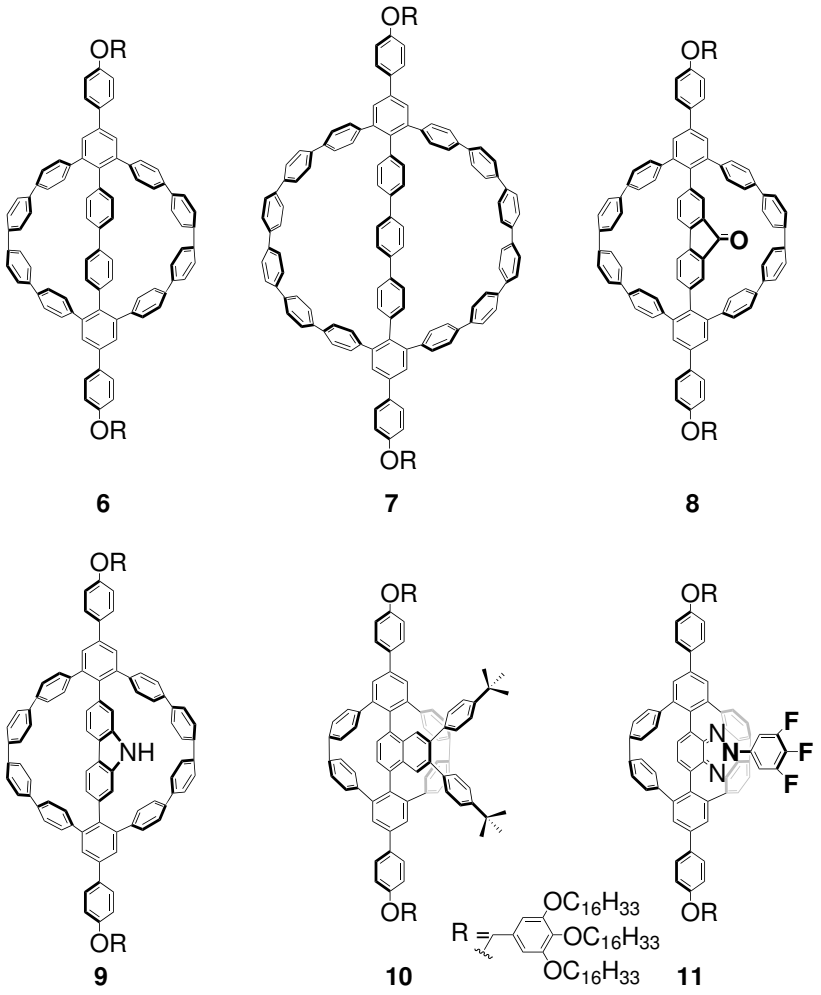
10.2 Strukturübersicht



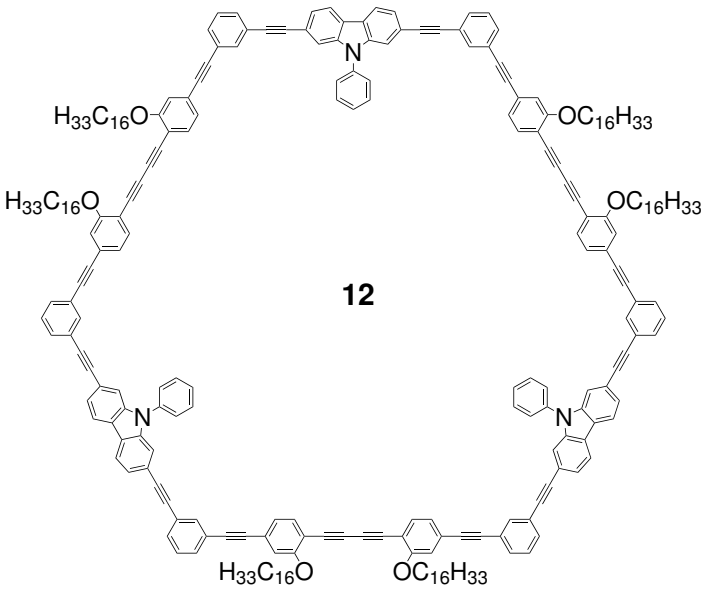
Strukturformeln der molekularen Quadrate **1a**/**b** und der Kekulen- und Octulen-Derivate **2** und **3**.

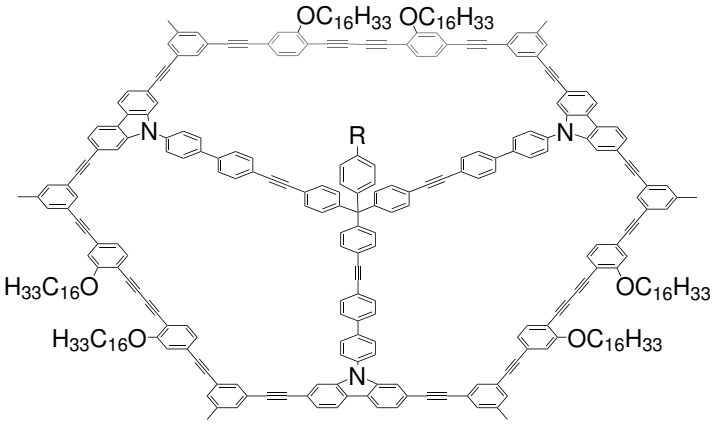


Strukturformeln der molekularen Speichenräder **4a**/**b** und **5a**/**b**.



Strukturformeln der Bicyclophane **6** und **7** mit Oligophenylen-Zentraleinheiten, **8** und **9** mit Fluorenon- und Carbazol-Zentraleinheit und **10** und **11** mit Di(^{t}butylphenyl)naphthalin und 3,4,5-Trifluorophenylbenzotriazol-Einheit.



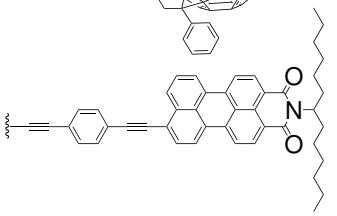


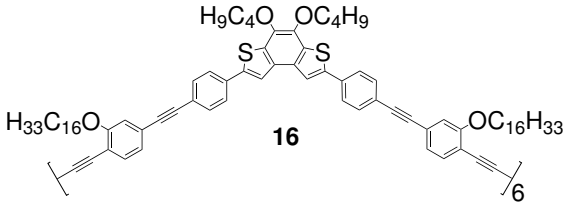
13 R =



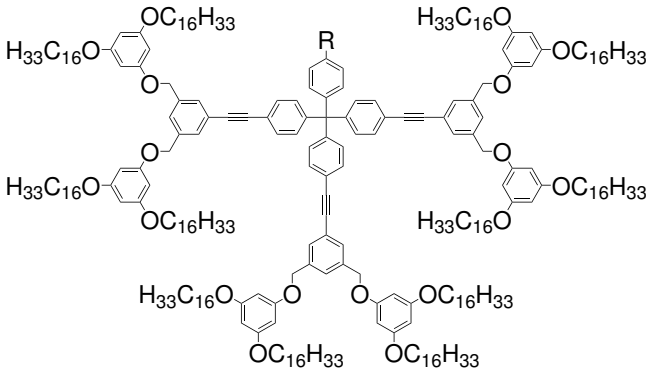
14 R =

15 R =

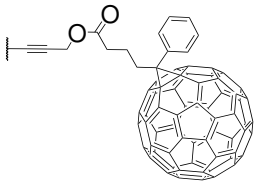




Strukturformeln der polygonalen Arylen-Alkinylen-Makrozyklen **12** und **16**, sowie der molekularen Speichenräder **13**-**15** mit dazu orthogonalen Einheiten (**13**: Propargylalkohol, **14**: Fullerenderivat, **15**: dialkyliertes Perylenmonoimid



17 R = Br

18 R = 

Strukturformeln des bromterminierten tripodalen Moleküls **17** und des fullerenterminierten tripodalen Moleküls **18**.

Intern genutzte Abkürzungen der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen:

1a	NiS165
1b	NiS166
2	MS1
3	MS2
4a	CST-TS-16
4b	CST-TS-18
5a	CST-TS-17
5b	CST230
6	DH19
7	SB122
8	SHE107
9	SHE164
10	SHE61-1
11	SHE211
12	AJ54
13	GP331
14	GP364
15	AK72
16	GP264
17	GP279
18	GP320

10.3 Experimentelle Details

Alle STM-Experimente dieser Arbeit wurden mit einem Agilent 5500 AFM/STM durchgeführt, das auf einer aktiven Schwingungsisolationsplatte (Halcyonics) in einer Box zur akustischen Dämpfung platziert ist. Beim verwendeten Graphit handelte es sich um HOPG der Qualität ZYB (Anfatec). Die HOPG-Oberfläche wurde vor der Messung durch mechanisches Spalten der oberen Schichten mittels Klebefilm vorbereitet. In einem typischen Experiment wurden 0,2 μl einer Lösung der entsprechenden Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel auf die vorbereitete HOPG-Oberfläche bei (falls nicht anderweiteig angegeben) erhöhter Temperatur (80 °C) aufbracht und 20 s bei dieser Temperatur gehalten. Sobald die Probe Raumtemperatur erlangt hatte, erfolgte die STM-Messung unter Umgebungsbedingungen mit Vorspannungen von -1,9 V bis +1,1 V und Tunnelstrom-Sollwerten von 2 pA bis 80 pA.

Alle STM-Bilder (sofern nicht anders angegeben) wurden durch die anschließende sofortige Aufnahme eines weiteren Bildes bei reduzierter Vorspannung (sodass das Atomgitter der HOPG-Oberfläche zu sehen ist) kalibriert. Die Datenaufbereitung (auch für die Bildkalibrierung) erfolgte mit dem Programm SPIP 5 (Image Metrology). Supramolekulare Modelle wurden (sofern nicht anders angegeben) mit der Software Spartan'08, '14, '16 und '18 (Wavefunction) erstellt. Die Geometrien der molekularen Rückgrate wurden mit Hilfe der integrierten Kraftfeld-Methoden (basierend auf dem Merck Molecular Force Field (MMFF)) an der Oberfläche einer ortsfest fixierten Graphenschicht optimiert. Die Alkyl-/Alkoxy-Seitenketten wurden entsprechend der gemessenen Parameter der STM-Bilder angefügt.

10.4 Lizenzen

Die Inhalte der Veröffentlichungen „Nanopatterns of arylene–alkynylene squares on graphite: self-sorting and intercalation“ von *Keller et al.* (Kapitel 4 in dieser Arbeit), „Nanopatterns of molecular spoked wheels as giant homologues of benzene tricarboxylic acids“ von *Keller et al.* (Kapitel 5 in dieser Arbeit), „Highly Strained Nanoscale Bicyclophane Monolayers Entering the Third Dimension: A Combined Synthetic and Scanning Tunneling Microscopy Investigation“ von *Henzel et al.* (Kapitel 6.1 in dieser Arbeit) und „Supramolecular Nanopatterns of Molecular Spoked Wheels with Orthogonal Pillars: The Observation of a Fullerene Haze“ von *Poluektov et al.* (Kapitel 6.2 und 6.3 in dieser Arbeit), bei denen ich als (Co-)Autor mitgewirkt habe, wurden unter Verwendung der Creative Commons CC BY Lizenz und Angabe der Quelle genutzt.

Links zu den Artikelseiten:

- https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/15/180
- https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/sc/d1sc01381e
- https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cplu.202000711
- https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202111869

11 Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden selbstassemblierte Monolagen organischer Moleküle an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von Graphit mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Die Arbeit verfolgte das Ziel, das Verständnis der Oberflächenadsorption im Hinblick auf Struktur, Komplexität und Funktionalität zu erweitern. Hierfür wurden Interkalationsprozesse, unterschiedliche Arten der Wechselwirkungen und eine Ausdehnung der Adsorbatfilme in die dritte Dimension als wesentliche Aspekte erkannt und im Detail beleuchtet.

Zunächst wurden quadratische Arylen-Alkinylene als Modell für ein System mit intra- und intermolekularen Nanoporen betrachtet. Letztere dienen als Schablonen für Lösungsmittelmoleküle, die hierin feste Cluster bestimmter Molekülzahlen ausbilden. Sie werden von größeren Gastmolekülen, wie z. B. Circulen-Derivaten, aufgrund entsprechend höherer Oberflächenaffinität verdrängt.

Darüber hinaus wurde die Balance der Wechselwirkungen bei Systemen, die konkurrierende funktionelle Einheiten tragen, betrachtet. Die nun untersuchten Carbonsäuren D_{3h}- und C_S-symmetrischer Speichenräder können als höhere Homologe der Benzoltricarbonsäuren betrachtet werden. Da sie darüber hinaus lange Alkoxyketten tragen, war unklar, welches packungsbildende Motiv dominieren würde. Im Ergebnis bilden D_{3h}-symmetrische Speichenrad-Carbonsäureester und auch ihre freien Carbonsäuren biporöse Bienenwabenmuster identischer Symmetrien und Gitterkonstanten aus. Die langen Alkoxyketten sind entlang der HOPG-Hauptachsen vororientiert, können entlang dieser robust packen, und die Homodimerisierung der Carbonsäuren bleibt aus. Letztere wird hingegen beim C_S-symmetrischen System aufgrund der fehlenden Symmetrieübereinstimmung von Adsorbat und Substrat möglich. Nebenergebnisse sind ungewöhnliche, entlang der armchair-Richtung orientierte Alkylketten, interkalierte Solvensspezies und letztlich die Zuordnung der Isomere anhand submolekular aufgelöster Bildgebung.

Der finale Teil der Arbeit zielte auf die Adressierung der Volumenphase ab, die an drei Modellsystemen in jeweils unterschiedlichen Aspekten untersucht wurde. Bei Bicyclophanen wurde gezeigt, dass der intraannulare Substituent ohne Packungsänderung austauschbar ist, jedoch die dreidimensionale Natur bei Systemvergrößerung verloren geht. Beides gelang mittels molekularer Speichenräder mit zentraler Tetraphenylmethan-Einheit: Sie verknüpfen Konzepte der wahlweise starren und flexiblen Anordnung großer, sterisch anspruchsvoller Substituenten in die Volumenphase bei gleichzeitiger präziser Kontrolle über die intermolekularen Abstände. Tripodale Sterne sind synthetisch wesentlich einfacher zugänglich und ermöglichen ebenfalls eine robuste Entkopplung von der Oberfläche, bilden aber wesentlich robustere Filme. Der Austausch des Lösungsmittels liefert die Grundlage für zukünftige oberflächennahe Reaktionen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche.