

# Verschweißen, Organisieren und „Pflanzen“ von organischen Molekülen auf Substratoberflächen: Bottom-up-Ansätze in der Nanoarchitektonik\*\*

Stefan Hecht\*

## Stichwörter:

Einzelmoleküle · Nanomaterialien ·  
Rastersondenverfahren · Selbstorganisation

Das sich rasant entwickelnde Gebiet der Nanotechnologie<sup>[1]</sup> profitierte bislang hauptsächlich von der Entwicklung hochmoderner physikalischer Instrumente zur Visualisierung und Manipulation von Materialien auf atomarer Ebene.<sup>[2]</sup> Dank dieser apparativen Fortschritte gelang es, grundlegende Einblicke in die Dynamik und Reaktivität einzelner Moleküle<sup>[3]</sup> zu gewinnen und darauf aufbauend einen Bottom-up-Ansatz zur Nanofertigung zu entwickeln, der die Bauelementminiaturisierung als wesentliche Voraussetzung einer zukünftigen Elektronik verspricht.<sup>[1,4]</sup>

Der Fähigkeit, programmierte molekulare Objekte zu entwerfen und zu synthetisieren, wird beim Aufbau von funktionalen Strukturen im Nanometerbereich eine entscheidende Bedeutung zukommen. Ziel ist es, einen molekula-

ren Baukasten<sup>[5]</sup> aus Funktionsbausteinen zu entwickeln, die über die jeweils benötigten elektronischen oder magnetischen Eigenschaften verfügen, eine definierte Form annehmen und spezifische Anknüpfungspunkte wie reaktive Gruppen und Erkennungsmotive enthalten. Um solche Einzelbausteine in größere Systeme integrieren zu können, müssen allerdings einige Voraussetzungen erfüllt sein: 1) Die Oberfläche sollte lokal aktivierbar sein, entweder durch Auslösen einer chemischen Reaktion in einem einzelnen Molekül oder durch direkte Modifizierung des Substrats. 2) Die Moleküle sollten sich auf dem Substrat durch Selbstorganisation anordnen. 3) Die erzeugten Strukturen sollten stabil sein und permanent am Substrat haften. Jüngste Fortschritte

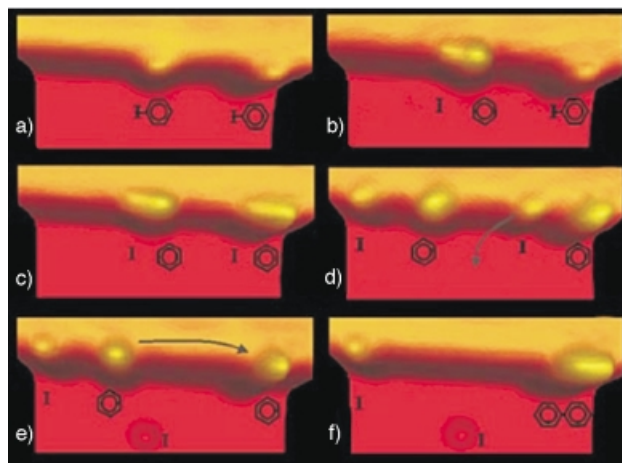
unter Anwendung von organischen Molekülen sollen hier aus Sicht der Synthesechemie vorgestellt werden.<sup>[6]</sup>

Wenngleich das Konzept, einen chemischen Vorgang lokal durch Tunnel-elektronen einer Rastertunnelmikroskopspitze (STM-Spitze) auszulösen, bereits vor einiger Zeit von Ho vorgeschlagen wurde,<sup>[7]</sup> gehören entsprechende Experimente, die eine solche Einzel-molekülreaktivität im Sinne eines klassischen Bindungsbildungsprozesses demonstrieren, bislang eher zur Seltenheit.<sup>[8]</sup> Ein Schlüsselexperiment beschrieben kürzlich Rieder et al., die an einer Stufenkante einer Cu(111)-Oberfläche mit Tieftemperatur-Ultrahochvakuum-STM eine Ullmann-Reaktion, d.h. die Homokupplung zweier Iodbenzolmoleküle zum Biphenyl, schrittweise

[\*] Dr. S. Hecht

Institut für Chemie/Organische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-838-52551  
E-mail: shecht@chemie.fu-berlin.de

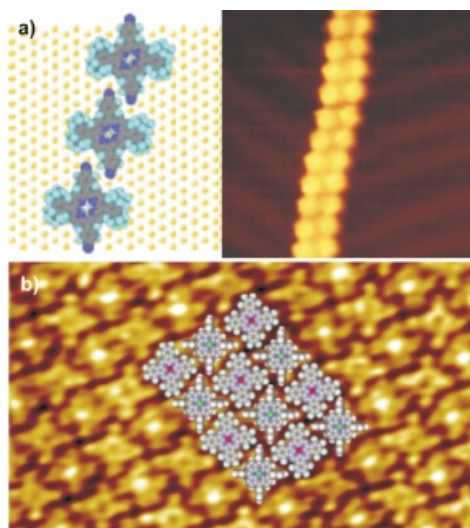
[\*\*] S.H. dankt Karl-Heinz Rieder (Freie Universität Berlin), Shiyoshi Yokoyama (Communications Research Laboratory, Iwanka), Kerry W. Hipps (Washington State University, Pullman), Yuji Okawa (Surface and Interface Laboratory, RIKEN, Wako) und Robert Wolkow (Stearie Institute for Molecular Sciences, Ottawa) für die Bereitstellung der STM-Aufnahmen. Für die finanzielle Unterstützung durch den Sofja Kovalevskaja-Preis der Alexander von Humboldt-Stiftung, gestiftet vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Zukunftsinvestitionsprogramms (ZIP) der Bundesregierung, sei herzlich gedankt.



**Abbildung 1.** STM-Aufnahmen der Oberflächen-Ullmann-Reaktion:<sup>[9]</sup> a) Adsorption zweier Iodbenzolmoleküle an einer Cu(111)-Stufenkante; b, c) aufeinander folgende Iodabstraktion durch Anlegen eines Spannungspulses (1.5 V); d) Entfernen des Iodid-Nebenproduktes; e) Annähern der beiden Phenylradikale; f) C-C-Verknüpfung durch Anregen mit einem zweiten Spannungspuls (0.5 V).

ausführten (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Zuerst wurde selektiv die schwächste Bindung im Molekül (die C-I-Bindung) durch Anlegen einer geeigneten Spannung gebrochen. Das Aufbrechen der C-I-Bindung wird dabei vermutlich durch einzelne Tunnelelektronen ausgelöst. Die gebildete Phenylradikalzwischenstufe wird sowohl durch  $\pi$ -Wechselwirkung mit der Oberfläche als auch durch  $\sigma$ -Wechselwirkung des Radikalzentrums mit einem Cu-Atom der Stufenkante stabilisiert. Zwei solcher „Oberflächen-cuprate“ werden in unmittelbare Nähe zueinander geschoben. Ein zweiter Spannungspuls induziert die Drehung der Phenylradikale in eine für die C-C-Verknüpfung passende Orientierung. Durch ein solches „Verschweißen“ könnten sich zwar im Prinzip auch komplexe Nanostrukturen schrittweise aufbauen lassen, allerdings wäre der Durchsatz naturgemäß niedrig.<sup>[10]</sup>

Wenngleich niemand mit Gewissheit sagen kann, wie sich der Bottom-up-Ansatz zur Nanofertigung in einen industriellen Prozess umsetzen lässt, wird zweifelsohne die Selbstorganisation als eine Methode zur Strukturierung großer Substratflächen von zentraler Bedeutung sein. Für die regelmäßige Anordnung von organischen Molekülen auf Substratoberflächen greift man auf supramolekulare Ansätze zurück.<sup>[11]</sup> Ein bedeutender Fortschritt war die Anordnung von definierten nanometergroßen regelmäßigen Mustern aus großen funktionalen Makrocyclen auf der Basis von spezifischen und gerichteten nichtkovalenten Wechselwirkungen. In einer eleganten Arbeit nutzten Yokoyama et al.<sup>[12]</sup> die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Cyangruppen, um Benzonitrileinheiten in entweder eine antiparallele Dimer- oder eine trigonale Trimeranordnung zu zwingen. Mit Porphyringerüsten, die die räumliche Anordnung der Cyanphenylsubstituenten gezielt vorgeben, werden diskrete trimere, tetramere oder kettenförmige Aggregate erhalten. Zum Beispiel bildet *trans*-5,15-Bis(4-cyanphenyl)-10,20-bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin (**1**) auf einer Au(111)-Oberfläche lineare supramolekulare Stränge (Abbildung 2a) von über 100 nm Länge, die wegen der Bildung von trimeren Motiven an einigen Stellen verzweigt sind. Auf ähnliche Weise erhielten Hipps



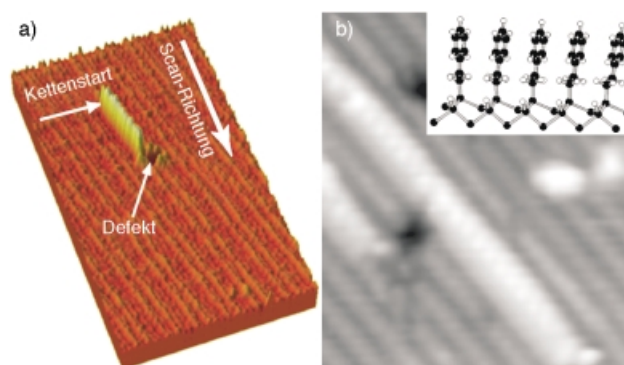
**Abbildung 2.** STM-Aufnahmen von selbstorganisierten Makrocyclen auf Au(111): a) Die antiparallele Anordnung der Cyanphenylgruppen in **1** führt zur Bildung von linearen Strängen;<sup>[12]</sup> b) alternierende Anordnung einer Mischung aus **2** und **3**.<sup>[13]</sup>

et al. hochsymmetrische gemischte Anordnungen aus Nickel(II)-tetraphenylporphyrin (**2**) und Cobalt(II)-hexadecafluorophthalocyanin (**3**) (Abbildung 2b).<sup>[13]</sup> In diesem Fall sind hauptsächlich kollektive H-F-Wechselwirkungen an der bis zu 100 nm weit reichenden Fernordnung beteiligt.

Die Funktionalität der selbstorganisierten Moleküle verspricht interessante Eigenschaften des resultierenden Materials für Anwendungen in der Elektronik und Sensorik. Um die Stabilität der Strukturen sicherzustellen, sollten die Aggregate in nachfolgenden Schritten kovalent vernetzt werden. Eine solche Stabilisierung gelang vor kurzem Oka-

wa und Aono durch lokale Polymerisation einer Diacetylenkette in selbstorganisierten Monoschichten aus 10,12-Nonacosadiincarbonsäure auf Graphit (Abbildung 3a).<sup>[14]</sup> Dazu wurde mit einer STM-Spitze durch Anlegen eines positiven Spannungspulses ein Defekt erzeugt und anschließend durch einen entgegengesetzten Spannungspuls an einer anderen Stelle der Diacetylenmonoschicht die Polymerisation einer einzelnen Kette initiiert. Die Polymerisation bricht am Defekt ab. Das Experiment kombiniert die Vorteile von topochemischen Reaktionen zur Strukturierung von Substratoberflächen im Nanometerbereich<sup>[15]</sup> mit der Fähigkeit zur lokalen Reaktivitätsinduktion (siehe oben). Eine Fixierung des vernetzten Aggregats durch kovalente Bindungen zur Substratoberfläche gelingt mit diesem Ansatz jedoch nicht.

Ein konzeptionell unterschiedlicher Ansatz beruht auf dem dirigierenden Templateffekt einer Oberfläche, der einen anisotropen Wachstumsprozess ermöglicht. Dabei lässt sich die Oberfläche permanent und geordnet funktionalisieren, ohne die Reaktanten zuvor in eine definierte Anordnung bringen zu müssen. Der Ansatz wurde von Wolkow et al. durch Herstellung von molekularen Linien auf H-terminierten Si(100)-Oberflächen in die Praxis umgesetzt (Abbildung 3b).<sup>[16]</sup> Auf einem Substrat werden Oberflächenradikale („dangling bonds“) erzeugt und einer



**Abbildung 3.** STM-Aufnahmen von gewachsenen Nanostrukturen: a) Polymerisation von Diacetylenketten in einer selbstorganisierten Monoschicht auf Graphit. Das Kettenwachstum wird mit einer STM-Spitze initiiert (-4 V) und durch einen absichtlich platzierten Defekt abgebrochen (+5 V).<sup>[14]</sup> b) selbstdirigierendes Wachstum von Styrollinien auf einer H-terminierten Si(100)-Oberfläche, initiiert durch lokalisierte Oberflächenradikale („dangling bonds“).<sup>[16]</sup>

Styrolatmosphäre ausgesetzt. Dabei gebildete Benzylradikale stabilisieren sich durch H-Abstraktion von den unmittelbar benachbarten Si-H-Gruppen unter Regenerierung erneuter Oberflächenradikale. Dieser Oberflächenpolymerisationsprozess führt zur Bildung von definierten Linien aus einzeln „gepflanzten“ Phenyleinheiten, deren  $\pi$ - $\pi$ -Stapelanordnung auf eine mögliche Anwendung als molekulare Drähte hindeutet.

Die hier vorgestellten Beispiele für die Bottom-up-Fertigung von Nanomaterialien stellen zweifelsohne ermutigende Ansätze dar. Eine enge Zusammenarbeit von Physik und Chemie vorausgesetzt, sollten sie dazu beitragen, eines der großen Ziele der gegenwärtigen Forschung, die Entwicklung einer funktionsfähigen Nanotechnologie, zu erreichen.

- 
- [1] a) *Sci. Am.* **2001**, 285, 32–91 (Themenheft „Nanotechnology“); b) *Chem. Eng. News* **2000**, 78(42), 24–42.
- [2] a) A. Yazdani, C. M. Lieber, *Nature* **1999**, 401, 227–230; b) G. S. McCarthy, P. S. Weiss, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1983–1990; c) S. Bunk, *Nature* **2001**, 410, 127–129.
- [3] a) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, 283, 1683–1688 (Themenheft „Single Molecules“); b) H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2552–2554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2451–2453.
- [4] a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541–548; b) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791–804.
- [5] *Modular Chemistry* (Hrsg.: J. Michl), Kluwer, Dordrecht, **1997**.
- [6] Viele anorganische Bausteine, darunter unterschiedliche Arten von Nanodrähten, wurden beschrieben. Siehe z.B.: a) M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, 415, 617–620; b) M. R. Diehl, S. N. Yaliraki, R. A. Beckman, M. Barahona, J. R. Heath, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 363–366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 353–356; c) Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K.-H. Kim, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 294, 1313–1317; d) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, 294, 1317–1320; e) Y. Cui, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 291, 851–853; f) Y. Huang, X. F. Duan, Q. Q. Wei, C. M. Lieber, *Science* **2001**, 291, 630–633; g) V. Deruycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Nano Lett.* **2001**, 1, 453–456.
- [7] W. Ho, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 567–573.
- [8] a) H. J. Lee, W. Ho, *Science* **1999**, 286, 1719–1722; b) auf ähnliche Weise gelang kürzlich die kovalente Verknüpfung von großen zylindrischen Nanoobjekten aus dendritischen Polymeren durch kraftmikroskopische Manipulation und anschließende photochemische Vernetzung: J. Barner, F. Mallwitz, L. Shu, A. D. Schlüter, J. P. Rabe, *Angew. Chem.*; *Angew. Chem. Int. Ed.*, im Druck.
- [9] a) S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777–2780; b) S. W. Hla, G. Meyer, K.-H. Rieder, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 361–366.
- [10] In der AFM-Nanolithographie konnte dieses Problem durch Anwendung von Multispitzen teilweise gelöst werden. Siehe z.B.: M. Lutwyche, C. Andreoli, G. Binnig, J. Brugger, U. Drechsler, W. Häberle, H. Rohrer, H. Rothuizen, P. Vettiger, G. Yaralioglu, C. Quate, *Sens. Actuators A* **1999**, 73, 89–94.
- [11] *Science* **2002**, 295, 2400–2421 (Themenheft „Supramolecular Chemistry and Self-Assembly“).
- [12] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, 413, 619–621.
- [13] K. W. Hipps, L. Scudiero, D. E. Barlow, M. P. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2126–2127.
- [14] Y. Okawa, M. Aono, *Nature* **2001**, 409, 683–684.
- [15] Verwandte Ansätze zur topochemischen Musterung großer Flächen: a) S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyyevettill, K. Müllen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 520–531; b) S. De Feyter, J. Hofkens, M. Van der Auweraer, R. J. M. Nolte, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Commun.* **2001**, 585–592; c) M. M. S. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, A. Gesquière, M. Sieffert, M. Klappper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2001**, 1, 353–359. Ähnliche Ansätze wurden in den Materialwissenschaften u.a. zur Herstellung von polymeren funktionalen Vesikeln angewendet: S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 229–239.
- [16] G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, R. A. Wolkow, *Nature* **2000**, 406, 48–51.