

Kombinierte lösungs- und oberflächengestützte Synthese eines vollständig kondensierten, kreuzförmigen Phthalocyanin-Pentamers

Luis M. Mateo⁺*, Tzu-Chao Hung⁺, Andreas Rank, Raffael Spachtholz, Felix Giselbrecht, Jonas Schön, Leo Gross,* Jascha Repp,* und Diego Peña*

In Anerkennung seiner Pionierarbeit auf dem Gebiet der Phthalocyaninchemie ist diese Arbeit Professor Tomás Torres gewidmet.

Zusammenfassung: Phthalocyanine (Pcs) sind eine Klasse technologisch bedeutender Tetrapyrrol-Makrozyklen, die vielfältige photophysikalische Eigenschaften besitzen und sich durch chemische Funktionalisierung hervorragend vernetzen lassen. Unter den verschiedenen Funktionalisierungsstrategien ist die Synthese mehrkerniger, vollständig vernetzter Pcs – benachbarte Makrozyklen, die nahtlos über gemeinsame aromatische Ringe zu einem kontinuierlichen π -System verbunden sind – besonders vielversprechend für die Erzeugung neuer, exotischer und atomar präziser Kohlenstoffgerüste. Die meist geringe Löslichkeit von Pcs erschwert jedoch typischerweise die Synthese von Oligomeren mit mehr als drei Einheiten. Zudem stellt die präzise Positionskontrolle einzelner Bausteine in großen, niedrigsymmetrischen Strukturen eine besondere Herausforderung dar. In dieser Arbeit wird die oberflächengestützte Synthese unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) genutzt, um eine Strategie zur Herstellung kreuzförmiger Pc-Pentamere vorzustellen. Dieses Pentamer, das zwei unterschiedliche Metallionen mit vordefinierter Positionierung enthält, zeigt auf Au(111) eine kleine Transportlücke von 1,15 eV.

Einführung

Phthalocyanine (Pcs) sind eine Klasse von Tetrapyrrol-Makrozyklen mit einer Vielzahl einzigartiger photophysikali-

scher Eigenschaften, darunter eine starke Absorption im UV-Vis/NIR-Spektrum, eine anpassbare Redoxaktivität, hervorragende elektrochemische Eigenschaften sowie eine vielseitige Chelatchemie.^[1] Diese Eigenschaften beruhen auf ihrem planaren, aromatischen Kern, der aus 18 stark delokalisierten π -Elektronen besteht.^[2–3] Aufgrund dieser Eigenschaften nehmen Pcs eine Schlüsselrolle in der Molekularmaterialwissenschaft ein und finden Anwendung in unterschiedlichen Bereichen wie der photodynamischen Therapie,^[4] chemischen Sensoren,^[5] Solarzellen,^[6] nichtlinearer Optik.^[7] Über ihre intrinsischen Eigenschaften hinaus können Pcs durch chemische Modifikationen gezielt angepasst werden, um spezifische Anforderungen zu erfüllen. Diese Modifikationen reichen von einfachen Veränderungen, (z.B. der Einführung elektronenziehender oder -donierender Gruppen),^[8] bis hin zu komplexeren Strategien wie der Erweiterung des π -Systems durch die Einführung π -konjugierter Gruppen^[9] oder durch die Synthese multinuklearer Verbindungen.^[10]

Bei multinuklearen Verbindungen sind Porphyrin (Por)-basierte Systeme weit verbreitet und führen zu faszinierenden Strukturen sowie komplexen photophysikalischen Eigenschaften.^[11] Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Pcs und Pors sind Pc-basierte multinukleare Systeme vergleichsweise weniger erforscht. Dies ist wahrscheinlich auf die schwierige synthetische Zugänglichkeit der benötigten Pc-Bausteine und die bekanntermaßen niedrige Löslichkeit von Pcs zurückzuführen.^[12] Dennoch wurden einige mehrkernige Pc-Systeme beschrieben, die hauptsächlich durch kovalente Verknüpfung von Pcs über Spirobrücken^[13] oder starre π -konjugierte Linker wie Alkine^[14,15] und Benzolringe^[16] realisiert wurden.

[*] L. M. Mateo⁺, D. Peña

Centro de Investigación en Química Biológica e Materiais Moleculares (CiQUS) and Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela 15782, Spain

E-mail: luismanuel.mateo@usc.es
diego.pena@usc.es

T.-C. Hung⁺, A. Rank, R. Spachtholz, F. Giselbrecht, J. Schön, J. Repp
Institute of Experimental and Applied Physics, University of Regensburg 93053, Regensburg, Germany
E-mail: jascha.repp@ur.de

L. Gross
IBM Research Europe – Zürich, Rüschlikon 8803, Switzerland
E-mail: LGR@zurich.ibm.com

D. Peña
Oportunius, Galician Innovation Agency (GAIN), Santiago de Compostela 15702, Spain

[†] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

Additional supporting information can be found online in the Supporting Information section

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License](#), die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

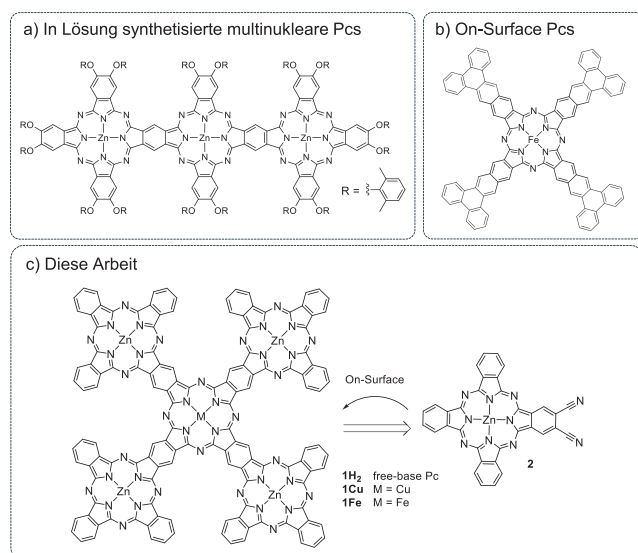


Abbildung 1. In-Lösung- und oberflächengestützte Synthese von multinuklearen und erweiterten Pc-Systemen. a) In Lösung synthetisierte multinukleare Pc,^[21] b) oberflächengestützt-synthetisierte Pc^[35] und c) die hier vorgeschlagene Kombination aus In-Lösung- und oberflächengestützte Synthese zur Herstellung eines kreuzförmigen multinuklearen Pc-Pentamers.

Eine weitere, synthetisch anspruchsvollere Strategie besteht in der Fusion der zugehörigen Heterostruktur mit dem Pc-Kern über multiple π -Bindungen, was zu vollständig planaren Strukturen mit optimaler π -Orbitalüberlappung und starker π -Konjugation führt. In diesem Zusammenhang wurden Pcs mit Pors^[17] und anderen Porphyrinoiden^[18–20] sowie mit weiteren Pcs fusioniert.^[10,21] Die letzteren, fusionierten mehrkernigen Pc-Systeme (Abbildung 1a, Wöhrles Trimer) zeigen außergewöhnlich lange Einsatzwellenlängen im UV-Vis-NIR-Spektrum (bis zu 942 nm, entsprechend 1,32 eV) und eine Verringerung der HOMO-LUMO-Energielücke (höchstbesetztes Molekülorbital – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) mit zunehmender Konjugation von Dimeren zu Trimeren.^[21] Diese Befunde haben die Suche nach größeren Oligomeren mit einer erhöhten Anzahl fusionierter Pc-Einheiten angeregt, von denen weitere Verringerungen der HOMO-LUMO-Energielücke und interessante photo-physikalische Eigenschaften erwartet werden. Wie bereits erwähnt, ist die Synthese solcher Oligomere jedoch durch Löslichkeitsprobleme und geringe Ausbeuten eingeschränkt. So konnte das in Abbildung 1a dargestellte Pc-Trimer nur mit einer Ausbeute von 0,9 % hergestellt werden, wobei voluminöse 2,6-Dimethylphenoxy-Gruppen verwendet wurden, um die π - π -Wechselwirkungen zu reduzieren und die Löslichkeit des Zielmoleküls zu verbessern.^[21] Im Zusammenhang mit der Herstellung solcher großen, aromatischen und schwer löslichen Nanostrukturen hat sich die oberflächengestützte Synthese unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) in den letzten zehn Jahren als besonders effektiver Ansatz erwiesen. Tatsächlich ermöglichte diese Strategie die Synthese einer Vielzahl planarer, schwer löslicher π -

konjugierter Systeme,^[22–27] darunter mehrere Beispiele auf Porphyrinoidbasis.^[28–34]

Neben der Möglichkeit, ansonsten unzugängliche Strukturen herzustellen,^[36–38] ermöglicht die Oberflächensynthese die direkte Charakterisierung der erhaltenen Nanostrukturen mittels lokaler Sondenverfahren wie Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die Kombination dieser Methoden ermöglicht eine detaillierte in situ Charakterisierung des Molekülgerüsts und der elektronischen Struktur mit atomarer Auflösung.^[39,40]

Tatsächlich wurden Pcs im Kontext der oberflächengestützten Chemie umfassend untersucht, wobei der Fokus hauptsächlich auf strukturellen Aspekten, dem Aggregationsverhalten und den photophysikalischen Eigenschaften von oberflächengestützten Pcs lag.^[41] Bemerkenswerterweise – und im starken Gegensatz zu Porphyrinen, die bisher nicht oberflächengestützt synthetisiert wurden – wurde die direkte oberflächengestützte Synthese von Pcs auf durch Cyclotetramerisation von 1,2-Benzodinitril (*Phthalonitril*)-Vorläufern berichtet. So zeigten Piantek und Mitarbeiter (unter Verwendung von ko-adsorbiertem Mn)^[42] sowie Bucher und Mitarbeiter (unter Verwendung von ko-adsorbiertem Fe),^[43] dass Pcs mittels Oberflächen-Cyclotetramerisation von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol synthetisiert werden können.^[42–45] Spätere Arbeiten von Lobo-Checa et al.,^[46] Wang et al.^[47] und Gottfried et al.^[35] haben gezeigt, dass diese Methode auch auf strukturell komplexere Phthalonitrile anwendbar ist, was die Synthese anspruchsvoller Pc-Derivate ermöglicht (vgl. Abbildung 1b).^[35]

Angesichts der erfolgreichen oberflächengestützten Cyclotetramerisierung von Phthalonitrilen hielten wir die Synthese eines kreuzförmigen Pc-Pentamers **1** für möglich, welche von Dicyano-Pc **2** ausgeht (Abbildung 1c).

Ziel dieser Strategie ist die Herstellung maßgeschneiderter nanoskaliger Pc-Oligomere, in denen zwei verschiedene Metalle in einem exakten stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 an atomar definierten Positionen eingebracht werden können. Zudem soll das Pentamer **1** die (durch die geringe Löslichkeit bedingten) Grenzen der klassischen Pc-Chemie in Lösung überwinden und den Zugang zu fusionierten multinuklearen Pcs jenseits der Wöhrle-Trimere ermöglichen (Abbildung 1a).^[21]

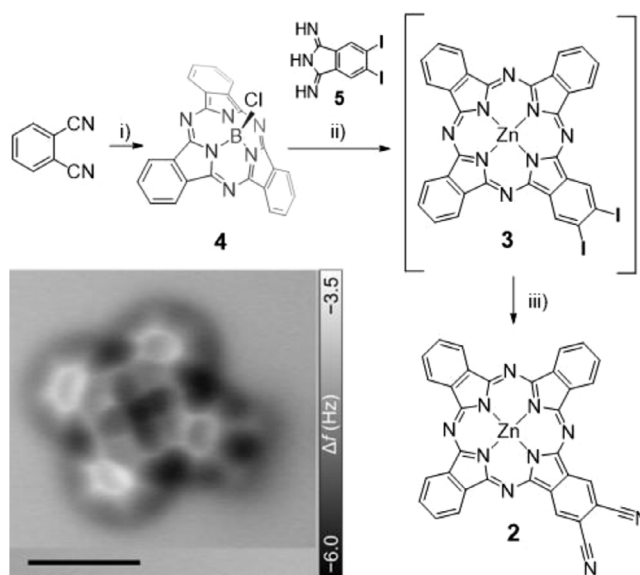
Hierfür wurde, unter Verwendung lösungsbasierter Chemie, ein A₃B-artiges Pc **2** synthetisiert, welches eine Phthalonitrilgruppe trägt, welche als Pc-Vorläufer auf der Oberfläche dient. Dieser Vorläufer soll auf Au(111), in Gegenwart von ko-adsorbierten Fe-Atomen, mittels Cyclotetramerisierung in das Pc-Pentamer **1Fe** umgewandelt werden (Abbildung 1c). Mittels bindungsauflösender AFM-Bildgebung mit einer CO-funktionalisierten Spitze^[39] wurde die erfolgreiche Bildung des angestrebten Pc-Pentamers **1Fe** nachgewiesen, bei dem die zentrale FePc-Einheit von vier ZnPc-Makrozyklen flankiert wird. Durch Kombination einer Kartierung des differentiellen Leitwerts (dI/dVs) und von Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) wurden die Grenzorbitale zugeordnet und eine HOMO-LUMO-Transportlücke von circa 1,15 eV für **1Fe** bestimmt, welche im Vergleich zum einzelnen ZnPc (~1,8 eV auf Au(111)) deutlich verringert ist.

Ergebnisse und Diskussion

Lösungsbasierte Synthese von Dicyano-Pc 2

Die Synthese unsymmetrisch substituierter Pcs, wie etwa das Zielmolekül Dicyano-Pc **2**, gestaltet sich naturgemäß schwierig, da sie zu komplexen Gemischen und niedrigen Ausbeuten führt.^[12,48] Wie in Abbildung 1c dargestellt, besteht Verbindung **2** aus drei identischen (A) unsubstituierten Isoindolin-Einheiten und einer unterschiedlichen (B) 5,6-Dicyanoisoindolin-Einheit, wo-durch ein A₃B-artiges Pc entsteht.^[12] Inspiriert durch die Arbeit von Torres und Mitarbeitern^[12] verfolgten wir zunächst eine direkte Strategie: die statistische Cyclotetramerisierung von Phthalonitril und 4,5-Dicyanophthalonitril. Dieser Ansatz führte jedoch nicht zur Verbindung **2**, sondern zum symmetrischen, unsubstituierten A₄-Pc sowie zu stark polaren, unlöslichen und nicht identifizierten Nebenprodukten. Wir führen dieses Resultat auf den elektronenziehenden Charakter der Cyanogruppen im 4,5-Dicyanophthalonitril zurück, welcher die Reaktivität in der Cyclotetramerisierung herabsetzt. Um die Reaktivität zu verbessern, wandelten wir 4,5-Dicyanophthalonitril in das entsprechende 1,3-Diiminoisoindolin um, was sich als eine bewährte Strategie bei schlecht reaktiven Phthalonitrilen in gemischten Cyclotetramerisierungen etabliert hat.^[2] Dennoch erhielten wir lediglich Spuren des gewünschten Produktes **2**, welches aufgrund der großen Menge des unerwünschten symmetrischen A₄-Pcs nicht isoliert werden konnte.

Ange-sichts dieser Einschränkungen entschieden wir uns für den Ansatz der Ringvergrößerung von Subphthalocyaninen (SubPc), welcher sich für die Synthese von A₃B-artigen Pcs als geeignet erwiesen hat (Schema 1).^[49,50] Zusätzlich entschieden wir, die beiden Cyanogruppen erst *nach* der Bildung des Pc-Makrozyklus einzuführen, um i) die Reaktivität der entsprechenden Isoindolin-Einheit zu steigern, ii) die Löslichkeit des resultierenden Produkts zu verbessern und iii) die Bildung unerwünschter Zyklisierungsnebenprodukte zu unterdrücken. Zu diesem Zweck bereiteten wir zunächst das unsubstituierte Cl-SubPc **4** vor,^[51] das wir anschließend mit 5,6-Diiodo-1,3-diiminoisoindolin **5** und Zinkacetat umsetzten. Dies führte zu einer Mischung aus **3**, A₄-Pc und hochpolaren Nebenprodukten. Nach Entfernung der polaren Nebenprodukte mittels Flash-Säulenchromatographie wurde die (nicht trennbare) Mischung aus **3** und A₄-Pc direkt einer zweifachen Pd-katalysierten Cyanierungsreaktion unterzogen, wodurch eine Mischung aus **2** und A₄-Pc entstand, die durch Säulenchromatographie getrennt werden konnte. Die erfolgreiche Herstellung und Reinigung von **2** wurde mittels ¹H-NMR und MALDI-TOF-MS (siehe Zusatzinformation) sowie durch bindungsauflösende AFM-Bildgebung (siehe Schema 1) nachgewiesen. Das AFM-Bild zeigt die Cyanogruppen als lineare, helle Merkmale. Die verbundene Isoindolingrouppe erscheint im Vergleich zu den anderen Isoindolingroupen mit etwas dunklerem Kontrast, was auf eine nicht-planare Adsorptionsgeometrie zurückgeführt werden kann. Die wahrscheinliche Wechselwirkung der Cyanogruppen mit der Oberfläche zieht den entsprechenden Molekülarm zur Oberfläche hin.



Schema 1. Herstellung von **2** mittels einer SubPc-Ringexpansionsreaktion aus **4**. Reagenzien und Bedingungen: i) BCl₃, *o*-Dichlorobenzol, Rückfluss, 3 h, ii) Zn(OAc)₂, *N,N*-Dimethylethanolamin, 90°C, 72 h, iii) KCN, CuI, PPh₃, Pd(PPh₃)₄, THF, 70°C über Nacht. Bindungsauflösendes AFM-Bild von **2** auf einer Doppelschicht NaCl/Au(111) (*V*_S = 0 V, Δ*z* = +0.9 Å, Maßstabsbalken = 1 nm).

Oberflächengestützte Cyclotetramerisierung: Herstellung von **1**

Nach der erfolgreichen Herstellung des Dicyano-Pc **2** begannen wir mit der Erforschung seiner oberflächengestützten Cyclotetramerisierung zur Synthese des kreuzförmigen Pc-Pentamers **1**. Zu diesem Zweck wurde Pc **2** auf eine gereinigte Cu(111)-Oberfläche sublimiert, die bei etwa 8 K und unter Ultrahochvakuum- (UHV) Bedingungen gehalten wurde. Abbildung 2a zeigt ein Übersichts-STM-Bild einer solchen Probe nach Tempern bei etwa 520 K für 5 Minuten. Darin sind mehrere charakteristische Merkmale zu erkennen, wobei das Pc-Pentamer **1Cu** dank seiner typischen Kreuzform besonders hervorsticht. Zur Bestätigung der Ausbildung eines neuen zentralen Pc-Kerns, der durch je einen Benzolring mit den vier angrenzenden ZnPc-Makrozyklen verbunden ist (Abbildung 2a, Ausschnitt), wurde bindungsauflösende AFM-Bildgebung durchgeführt. Einige AFM-Aufnahmen zeigen am zentralen Metallion eine leicht abweichende Struktur, was möglicherweise auf das gleichzeitige Vorhandensein von **1Cu** und **1H₂** hindeutet (Abbildung S1).

Anhand der AFM-Daten (Abbildung 2a, Ausschnitt) fällt auch eine deutlich unterschiedliche Helligkeit der peripheren Benzolringe der vier ZnPcs auf, was darauf schließen lässt, dass **1Cu** nicht planar auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbiert. Zudem ist der untere ZnPc-Makrozyklus gegenüber der Oberfläche leicht geneigt. Dies weist darauf hin, dass **1Cu** stark mit dem darunterliegenden Substrat wechselwirkt und somit hybridisiert, wie es bei Molekülen auf Cu(111) üblich ist,^[52] was die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von **1Cu** auf Cu(111) erschwert.

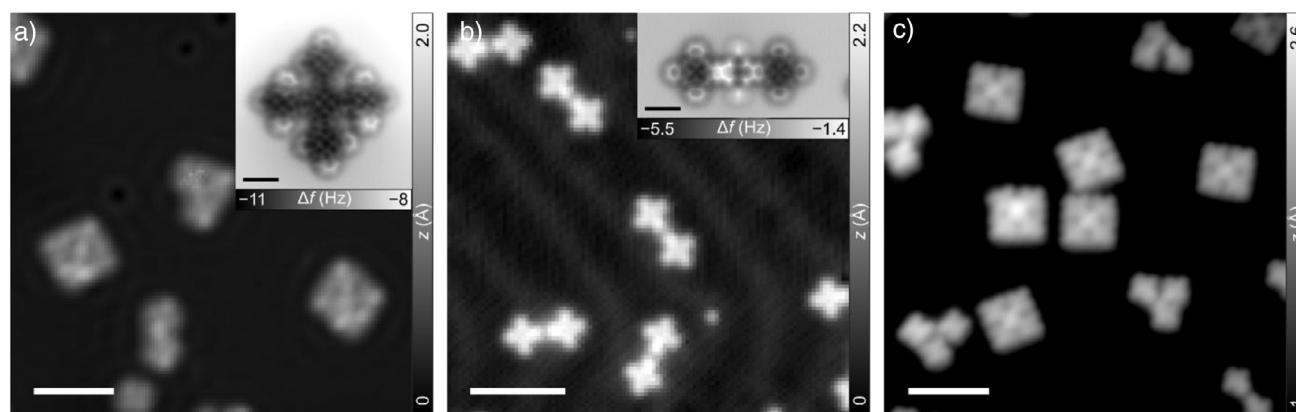


Abbildung 2. a) Übersichts-STM-Bild einer Probe von **2** auf Cu(111) nach Tempern bei ca. 520 K für 5 Minuten, welches die erfolgreiche oberflächengestützte Synthese von **1Cu** zeigt ($V_S = 0.2$ V, $I = 7$ pA). Einsatz: Bindungsauflösendes AFM-Bild von **1Cu** ($V_S = 0$ V, $\Delta z = -2.15$ Å). Das AFM-Bild legt nahe, dass die gesamte Pentamerstruktur nicht planar, sondern deformiert ist, was wir auf die Wechselwirkung mit dem Substrat zurückführen. b) Übersichts-STM-Bild einer Probe von **2** auf Au(111), ohne ko-adsorbierte Fe-atome, nach Tempern bei ca. 570 K für 5 Minuten. Auf der Oberfläche finden sich nur Dimere von **2** ($V_S = 0.2$ V, $I = 1$ pA). Einsatz: Bindungsauflösendes AFM-Bild eines solchen Dimers ($V_S = 0$ V, $\Delta z = -1.50$ Å). c) Übersichts-STM-Bild einer Probe von **2** auf Au(111) mit ko-adsorbierten Fe-Atomen, nach Tempern bei ca. 520 K für 10 Minuten. Mehrere Pentamere **1Fe** sind auf der Oberfläche zu finden. Für die STM-Bilder wurden metallische Spitzen verwendet. Maßstabsbalken in den STM-Bildern 5 nm. Maßstabsbalken in den AFM-Bildern und Einsätzen 1 nm.

Wang und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die direkte oberflächengestützte Synthese von AuPcs aus dicyano-substituierten Derivaten auf Au(111),^[47] welches weniger reaktiv ist als Cu(111). Bei Verwendung von Au(111) als Substrat und nach Tempern bei ca. 570 K für 5 Minuten konnten wir keine kreuzförmigen Cyclotetramerisierungsprodukte identifizieren. Stattdessen zeigte die Probe eine große Anzahl dimerähnlicher Strukturen, in denen zwei Einheiten von **2** sich über ihre dicyano-besetzten Isoindolin-Gruppen gegenüberstehen, wie im Übersicht-STM-Bild (Abbildung 2b) sowie im bindungsauflösenden AFM-Bild (Abbildung 2b, Ausschnitt und Abbildung S2) ersichtlich ist. Aufgrund der hohen Affinität der Cyanogruppe zu Gold sind cyanohaltige Verbindungen dafür bekannt, stabile metallorganische Strukturen zu bilden, die teilweise eine sehr geringe Mobilität und geringe Reaktivität aufweisen.^[53–55]

Erwähnenswert ist, dass die Bestandteile dieser dimerähnlichen Strukturen nicht kovalent gekoppelt sind, und die Reaktion nicht zum gewünschten Pc-Pentamer führte, was im Gegensatz zu anderen dicyano-Derivaten steht.^[47,56] Angesichts der Tatsache, dass nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Stickstoffatomen ($N \cdots N$) eher ungewöhnlich sind, vermuten wir, dass die beiden Einheiten von **2** über Koordination an Gold-Adatome verbunden sind.

Um die Bildung von Dimeren von **2** zu unterdrücken und damit die Synthese von **1Fe** zu ermöglichen, führten wir die Cyclotetramerisierung in Anwesenheit von ko-adsorbiert Fe-Atomen durch.^[35,44] Einzelne Fe-Atome wurden dazu gemeinsam mit der Probe von **2** auf Au(111) ko-adsorbiert (siehe Abbildung S3), welche anschließend bei ca. 520 K für 10 Minuten getempert wurde. Abbildung 2c zeigt ein Übersicht-STM-Bild nach dem Tempern, auf dem mehrere vierfach-symmetrische, kreuzförmige Strukturen zu erkennen sind, die als **1Fe** identifiziert wurden (siehe nächster Abschnitt). Für die oberflächengestützte Synthese von **1Fe**

wurde eine Ausbeute von etwa 18 % geschätzt. Die Ausbeute variierte je nach exakten Präparationsbedingungen der Probe (siehe Abbildung S4). Bemerkenswert ist, dass diese Ausbeute eine deutliche Verbesserung gegenüber den lösungsbasierten Synthesemethoden darstellt, die typischerweise im Bereich von 1–2 % liegen.^[10] Neben **1Fe** wurden weitere mutmaßliche Zwischenprodukte der Cyclotetramerisierung beobachtet, darunter Dimere, Trimere und andere Oligomere (siehe Abbildung S5 als Beispiel). Das bindungsauflösende AFM-Bild von **1Fe** (Abbildung 3a), das die Bildung eines zentralen Pc-Makrozyklus belegt, zeigt eine ähnliche Helligkeit aller Phenyl-Einheiten, was auf eine planare Molekülgeometrie hinweist, im Gegensatz zu **1Cu** auf Cu(111).

Bei genauerer Betrachtung zeigt der Kern des zentralen Pcs eine kreuzförmige Struktur, während die Kerne der äußeren Pc-Einheiten einen Kontrast mit einer zentralen quadratischen Vertiefung aufweisen. Diese charakteristischen Strukturen deuten darauf hin, dass die inneren und äußeren Pc-Kerne, wie erwartet, verschiedene zentrale Metallionen tragen, nämlich Zn^{2+} in den peripheren Pcs und Fe^{2+} im zentralen Pc.^[57,58]

Schließlich zeigt eine Karte des differentiellen Leitwerts (dI/dV_S -Kartierung, Abbildung 3b), die simultan zur einer AFM-Bildgebung bei konstanter Höhe aufgenommen wurde, eine Resonanz am Fermi-niveau, die im Zentrum des neu gebildeten Pc lokalisiert ist. Diese kann der Wechselwirkung zwischen dem von Null verschiedenen Spin am Fe-Atom und den Leitungselektronen des Au(111)-Substrats zugeordnet werden, also einem Kondo-Peak.^[59–61]

Elektronische Eigenschaften von **1Fe**

Nach der erfolgreichen oberflächengestützten Synthese von **1Fe** widmeten wir uns den elektronischen Eigenschaften. Da

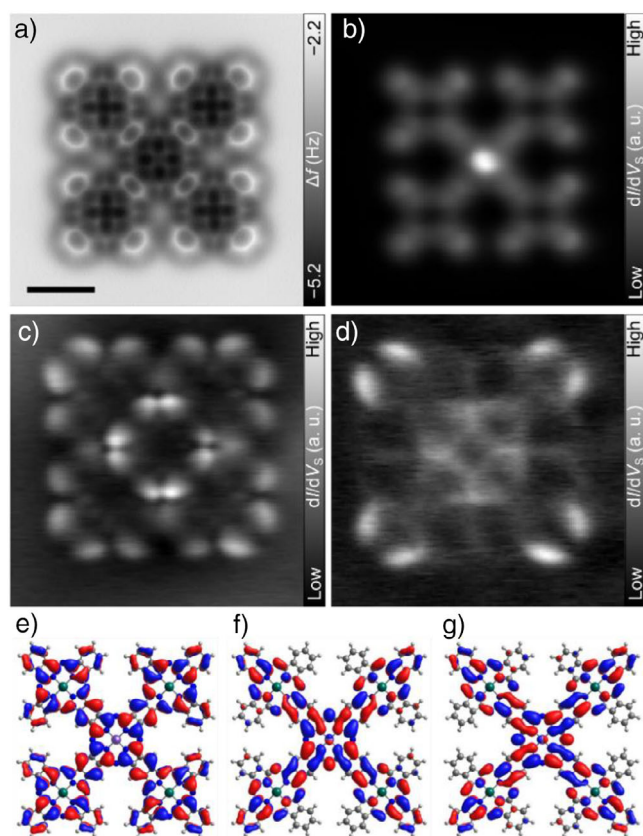


Abbildung 3. a) Bindungsaufösendes AFM-Bild von **1Fe** auf Au(111). b) dI/dV_S -Signal bei konstanter Höhe, simultan zu a) aufgenommen, zeigt eine Resonanz am Fermi-niveau im Zentrum des Pentamers, was die Bildung einer FePc-Einheit belegt ($V_S = 0$ V, $\Delta z = -1.5$ Å). c, d) dI/dV_S -Signal bei konstantem Strom, aufgenommen bei $V_S = -0.35$ V und $+0.80$ V, e) Mittels DFT berechnetes HOMO, f) und g) entartete LUMOs von **1Fe**. Maßstabsbalken = 1 nm, gilt für die Panels a)-d).

1Fe ein π -verlängertes pentamerer Gegenstück zu Wöhrls Trimeren (Abbildung 1a) darstellt, erwarten wir im Vergleich zu diesen Verbindungen eine Verringerung der HOMO-LUMO-Energielücke.^[10,21] Um die elektronischen Eigenschaften aufzuklären und damit die HOMO-LUMO-Energielücke abzuschätzen, kombinierten wir Rastertunnelspektroskopie (STS) und eine dI/dV_S -Kartierung bei konstantem Strom mit Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Wir führten STS-Messungen an verschiedenen Positionen des Moleküls durch (siehe Abbildung S6). Dabei stellten wir jedoch fest, dass die Spektren sehr ähnlich sind und überwiegend von den Merkmalen von Au(111) dominiert werden, sodass der Kondo-Peak das einzige klar unterscheidbare Merkmal darstellt. Wir führen dieses Ergebnis auf die Hybridisierung des großen π -Systems von **1Fe** mit der darunterliegenden Oberfläche zurück. Um die elektronischen Eigenschaften von **1Fe** aufzulösen, führten wir eine dI/dV_S -Kartierung bei Spannungen der Ionenresonanzen durch. Dabei beobachteten wir eine positive Ionenresonanz (PIR)^[62] bei $V_S = -0.35$ V (Abbildung 3c), bei der sechzehn Intensitätsmaxima am Rand und weitere acht Maxima im

Zentrum des kreuzförmigen Pentamers erscheinen. Das entsprechende, durch DFT berechnete HOMO, das in Abbildung 3e gezeigt wird, stimmt mit der experimentellen dI/dV_S -Karte überein, wobei Knotenebenen entlang der beiden (zueinander senkrechten) Molekülachsen entlang der drei Pc-Kerne (Zn-Fe-Zn) beobachtbar sind. Andererseits fanden wir eine negative Ionenresonanz (NIR) bei $V_S = 0.80$ V (Abbildung 3d), bei der eine schwache Struktur am zentralen Pc zusammen mit acht deutlichen Maxima an den äußersten Benzolringen (jeweils zwei Maxima pro Benzolring) sichtbar ist. Die exzellente Übereinstimmung der NIR mit der Überlagerung der entsprechenden, durch DFT berechneten entarteten LUMOs (Abbildung 3f,g) erlaubt die Zuordnung dieses Zustands zum LUMO von **1Fe**. Daraus lässt sich eine resultierende HOMO-LUMO-Transportlücke des adsorbierten Moleküls von etwa $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \approx 1.15$ eV abschätzen, welche gegenüber ZnPc auf Au(111) (~ 1.8 eV, siehe Abbildung S7) deutlich verringert ist, was auf eine starke und effiziente Konjugation der π -Systeme der einzelnen Pcs hinweist. Tatsächlich lässt sich die Beziehung zwischen der Energielücke und der Erweiterung der π -Konjugation in der Reihe von ZnPc über das Dimer von **2**, einem unvollständigen Nebenprodukt der Cyclotetramerisierung (siehe Abbildungen S2 und S5), bis hin zum Endprodukt **1Fe** verfolgen, wie in Tabelle S1 zusammengefasst. Konkret sind die Energielücken von ZnPc und dem Dimer von **2** ähnlich (1,8 eV), während sich die Energielücke des unvollständigen Nebenprodukts der Cyclotetramerisierung auf 1,45 eV reduziert. Dieser Trend deutet auf eine fehlende Kopplung im Dimer entsprechend der nichtkovalenten Bindung innerhalb des Dimers von **2**, eine partielle Kopplung im unvollständigen Nebenprodukt und eine exzellente Kopplung in **1Fe** hin, was zu einer Reduktion der HOMO-LUMO-Lücke um mehr als 30 % von 1,8 eV auf 1,15 eV führt.

Beobachtetes Nebenprodukt: Di-Eisen-Pentamer

Wie oben erwähnt, wurden bei der oberflächengestützten Cyclotetramerisierung von **2** auf Au(111) mehrere Nebenprodukte beobachtet. Eines dieser Produkte ist besonders interessant und wird im Folgenden ausführlicher diskutiert.

Wie in Abbildung 4a zu sehen ist, zeigt das STM-Bild bei geringer Spannung bei einigen der kreuzförmigen Pentamere nicht an allen vier peripheren Pcs dieselbe Helligkeit im Zentrum. Tatsächlich zeigt eines dieser mutmaßlichen ZnPcs (oben links) einen hellen Fleck in der Kavität. Das bindungsaufösende AFM-Bild, dargestellt in Abbildung 4b, offenbart eine kreuzförmige Struktur im Zentrum des oben links liegenden Pcs, wie auch beim zentralen Pc. Obwohl diese Unterschiede subtil sind und eine eindeutige Identifikation des substituierten Metallkerns darauf basierend schwer ist, deutet das entsprechende dI/dV_S -Signal am Fermi-niveau in Abbildung 4c darauf hin, dass das obengenannte periphere Pc ein Fe^{2+} -Metallion anstelle von Zn^{2+} beherbergt (Abbildung 4d), wie oben bereits erwähnt (vgl. Abbildung 3). Die wahrscheinlichste Ursache dieser Struktur sind Spuren von **2H₂** in der Probe von **2**, welche mittels NMR oder

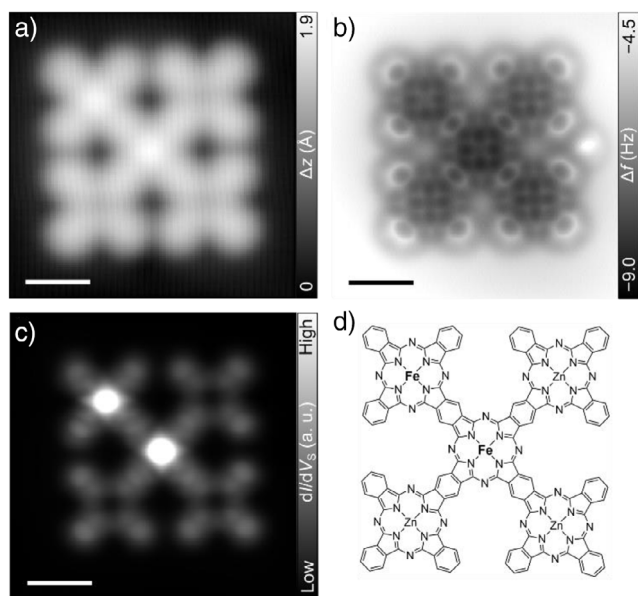


Abbildung 4. a) STM-Bild bei niedriger Spannung ($V_S = 0.2$ V, $I = 1$ pA), b) Bindungsaufauflösendes AFM-Bild und c) dI/dV_S -Signal bei konstanter Höhe, simultan zu b) aufgenommen, die zeigt, dass die oben links liegende Einheit des Pentamers ein Eisen-Metallion statt Zink beherbergt ($V_S = 0$ V, $\Delta z = -1.75$ Å). d) Chemische Struktur des Di-Eisen-Pentamers. Alle Maßstabsbalken entsprechen 1 nm.

MALDI-MS nicht nachgewiesen werden konnten (siehe Abbildungen S17–S20 in der Zusatzinformation), und die eine Selbstmetallierung mit den ko-evaporierten Fe-Atomen erfahren haben.^[63] Eine weitere mögliche Ursache ist die Transmetallierung von ZnPc zu FePc, welche nach unserem Kenntnisstand bisher nicht berichtet wurde, wodurch wir diese Hypothese als eher unwahrscheinlich einstufen. Interessanterweise fanden wir keine Beispiele mit drei Fe^{2+} -Metallionen, was die geringe Wahrscheinlichkeit des Transmetallierungsszenarios unterstreicht.

Unabhängig von der Herkunft eröffnet der Nachweis und die Charakterisierung einer solchen Struktur (mit einem Zn:Fe-Verhältnis von 3:2), deren gezielte Synthese als äußerst schwierig erscheint, die Möglichkeit zur Untersuchung exotischer, auf Pc basierender Architekturen.

Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit präsentieren wir eine kombinierte lösungs- und oberflächengestützten Synthese vollständig kondensierter, kreuzförmiger Pc-Nanostrukturen **1**, die aus fünf kondensierten Pc-Kernen bestehen. Diese Verbindungen stellen wesentliche Erweiterungen mit delokalisiertem π -System zu Wöhrels Trimeren dar und sind, nach unserem Kenntnisstand, die größten wohldefinierten und kondensierten Pc-Oligomere mit positionsgenauer Kontrolle über unterschiedliche Metallkerne. Das unsymmetrisch substituierte dicyano Pc **2**, das als adsorbierter Pc-Vorläufer fungiert, wird mittels einer SubPc-Ringexpansionsreaktion, gefolgt von einer zweifachen Pd-katalysierten Cyanierungsreaktion, erhalten. Das so erhal-

tene Pc **2** konnte anschließend sowohl auf Cu(111) als auch auf Au(111) zyklotetramerisiert werden.

Während die Tetramerisierungsreaktion auf Cu(111) ohne ko-adsorbierte Atome ablief und **1Cu** ergab, erforderte die entsprechende Reaktion auf Au(111) das Vorhandensein ko-adsorbierter Fe-Atome, was zum Fe^{2+} -metallierten Analogon **1Fe** führte. Durch die Kombination von dI/dV_S -Kartierung bei konstantem Strom mit DFT-Rechnungen konnten wir die PIR und NIR identifizieren und daraus eine geschätzte HOMO-LUMO-Energielücke des adsorbierten Moleküls von $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} \approx 1,15$ eV extrahieren, die gegenüber ZnPc auf Au(111) ($\sim 1,8$ eV) deutlich reduziert ist. Die hier vorgestellte Strategie ermöglicht prinzipiell die oberflächengestützte Synthese verschiedener Pc-Pentamere durch Austausch des zentralen Metallions in **2** oder durch Verwendung eines anderen ko-evaporierten Metalls auf Au(111). So können gezielt unterschiedliche Pentamere mit einer exakten 4:1-Stöchiometrie der Metallionen – ganz nach Wunsch auswählbar – erzielt werden.

Darüber hinaus eröffnet diese Arbeit die Möglichkeit zur Synthese größerer Pc-Oligomere durch Einführung von zwei zusätzlichen Cyano-Gruppen in der *trans*-Position von **2**. Insbesondere sind zweidimensional erweiterte Analoga zu **1** denkbar, deren oberflächengestützte Polymerisation möglicherweise zu einem molekularen Lieb-Gitter führen könnte.

Zusatzinformation

Die Autoren haben in der Supporting Information weitere Literaturangaben zitiert.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Dr. Elena Cañizares für wertvolle und anregende Diskussionen. Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung durch den spanischen Forschungsfonds PID2022-140845OBC62 (MICIU/AEI/10.13039/501100011033 und ERDF), die Xunta de Galicia (Centro de Investigación do Sistema Universitario de Galicia, 2023–2027, ED431G 2023/03) sowie durch die Europäische Union (ERC Synergy Grant MoDAM Nr. 951519). L.M.M. dankt für die Förderung durch MCIN/AEI mit Kofinanzierung der Europäischen Union (NextGenerationEU/PRTR) im Rahmen des Juan de la Cierva-Stipendiums (FJC2021-047965-I). Eine erste Version dieser deutschen Übersetzung des englischen Originaltextes wurde mithilfe von Perplexity AI erstellt.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie stützen, sind auf begründete Anfrage beim korrespondierenden Autor erhältlich.

Schlüsselwörter: Cyclotetramerisierung • In-Lösung Synthese • oberflächengestützte Synthese • Phthalocyanin • Rastersondenmikroskopie

- [1] L. Breloy, O. Yavuz, I. Yilmaz, Y. Yagci, D.-L. Versace, *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 4291–4316, <https://doi.org/10.1039/D1PY00462J>.
- [2] N. B. McKeown, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 61–124.
- [3] R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016, <https://doi.org/10.1039/jr9340001016>.
- [4] P.-C. Lo, M. S. Rodríguez-Morgade, R. K. Pandey, D. K. P. Ng, T. Torres, F. Dumoulin, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1041–1056, <https://doi.org/10.1039/C9CS00129H>.
- [5] D. Gounden, N. Nombona, W. E. van Zyl, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *420*, 213359, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213359>.
- [6] M. Urbani, M.-E. Ragoussi, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *381*, 1–64, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>.
- [7] M. Yahya, Y. Nural, Z. Seferoğlu, *Dyes Pigm.* **2022**, *198*, 109960, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109960>.
- [8] E. A. Kuzmina, T. V. Dubinina, L. G. Tomilova, *New J. Chem.* **2019**, *43*, 9314–9327, <https://doi.org/10.1039/C9NJ01755K>.
- [9] H. Ali, J. E. van Lier, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1157–1160, [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00013-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00013-0).
- [10] S. G. Makarov, O. N. Suvorova, D. Wöhrle, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2011**, *15*, 791–808, <https://doi.org/10.1142/S1088424611003835>.
- [11] T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 943–969, <https://doi.org/10.1039/C3CS60443H>.
- [12] M. S. Rodríguez-Morgade, G. De La Torre, T. Torres, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 125–160.
- [13] W. A. Nevin, W. Liu, S. Greenberg, M. R. Hempstead, S. M. Marcuccio, M. Melnik, C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 891–899, <https://doi.org/10.1021/ic00253a023>.
- [14] M. J. Cook, M. J. Heeney, *Chem. - Eur. J.* **2000**, *6*, 3958–3967, [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20001103\)6:21\(3958::AID-CHEM3958\)3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20001103)6:21(3958::AID-CHEM3958)3.0.CO;2-Y).
- [15] E. M. Maya, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5*, 2004–2013, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990702\)5:7\(2004::AID-CHEM2004\)3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990702)5:7(2004::AID-CHEM2004)3.0.CO;2-P).
- [16] G. Bottari, T. Torres, *Chem. Commun.* **2004**, 2668, <https://doi.org/10.1039/b411960f>.
- [17] Y. Zhang, Z. Xue, D. Qi, K. Wang, H. Liu, J. Jiang, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 15017–15021, <https://doi.org/10.1002/chem.201703787>.
- [18] G. de la Torre, M. V. Martínez-Díaz, P. R. Ashton, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8888–8893, <https://doi.org/10.1021/jo981118p>.
- [19] Y. Zhang, J. Oh, K. Wang, C. Chen, W. Cao, K. H. Park, D. Kim, J. Jiang, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 4492–4499, <https://doi.org/10.1002/chem.201504837>.
- [20] Y. Zhang, L. Zhao, K. Wang, J. Jiang, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 104–109, <https://doi.org/10.1039/C6QI00496B>.
- [21] S. G. Makarov, O. N. Suvorova, C. Litwinski, E. A. Ermilov, B. Röder, O. Tsaryova, T. Dülcks, D. Wöhrle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 546–552, <https://doi.org/10.1002/ejic.200600843>.
- [22] S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717–4776, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00601>.
- [23] R. Lindner, A. Kühnle, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 1582–1592, <https://doi.org/10.1002/cphc.201500161>.
- [24] Q. Sun, R. Zhang, J. Qiu, R. Liu, W. Xu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705630, <https://doi.org/10.1002/adma.201705630>.
- [25] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Englund, A. Cobas, P. Piątkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10256–10259, <https://doi.org/10.1039/C8CC05353G>.
- [26] C. Moreno, M. Vilas-Varela, B. Kretz, A. Garcia-Lekue, M. V. Costache, M. Paradinas, M. Panighel, G. Ceballos, S. O. Valenzuela, D. Peña, A. Mugarza, *Science* **2018**, *360*, 199–203, <https://doi.org/10.1126/science.aar2009>.
- [27] K. Eimre, J. I. Urgel, H. Hayashi, M. Di Giovannantonio, P. Ruffieux, S. Sato, S. Otomo, Y. S. Chan, N. Aratani, D. Passerone, O. Gröning, H. Yamada, R. Fasel, C. A. Pignedoli, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 511, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-27961-1>.
- [28] L. M. Mateo, Q. Sun, S.-X. Liu, J. J. Bergkamp, K. Eimre, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, S. Decurtins, G. Bottari, R. Fasel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1334–1339, <https://doi.org/10.1002/anie.201913024>.
- [29] Q. Sun, L. M. Mateo, R. Robles, P. Ruffieux, N. Lorente, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18109–18117, <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07781>.
- [30] Q. Sun, L. M. Mateo, R. Robles, N. Lorente, P. Ruffieux, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16208–16214, <https://doi.org/10.1002/anie.202105350>.
- [31] Q. Sun, L. M. Mateo, R. Robles, P. Ruffieux, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel, N. Lorente, *Adv. Sci. (Weinh)* **2022**, *9*, e2105906.
- [32] J. Li, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Vilas-Varela, D. G. de Oteyza, D. Peña, M. Corso, J. I. Pascual, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaq0582.
- [33] S. Kawai, A. Ishikawa, S.-i. Ishida, T. Yamakado, Y. Ma, K. Sun, Y. Tateyama, R. Pawlak, E. Meyer, S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114697, <https://doi.org/10.1002/anie.202114697>.
- [34] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691, <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.346>.
- [35] L. J. Heuplick, Q. Fan, D. A. Astvatsaturov, T. V. Dubinina, J. M. Gottfried, *Commun. Chem.* **2024**, *7*, 292, <https://doi.org/10.1038/s42004-024-01351-8>.
- [36] S. Mishra, D. Beyer, K. Eimre, S. Kezilebieke, R. Berger, O. Gröning, C. A. Pignedoli, K. Müllen, P. Liljeroth, P. Ruffieux, X. Feng, R. Fasel, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 22–28, <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0577-9>.
- [37] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308–311.
- [38] T. Wang, A. Berdonces-Layunta, N. Friedrich, M. Vilas-Varela, J. P. Calupitan, J. I. Pascual, D. Peña, D. Casanova, M. Corso, D. G. de Oteyza, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4522–4529, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12618>.
- [39] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, *325*, 1110–1114, <https://doi.org/10.1126/science.1176210>.
- [40] L. Gross, B. Schuler, N. Pavliček, S. Fatayer, Z. Majzik, N. Moll, D. Peña, G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888–3908, <https://doi.org/10.1002/anie.201703509>.
- [41] J. M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259–379, <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.04.001>.

- [42] M. Piantek, D. Serrate, M. Moro-Lagares, P. Algarabel, J. I. Pascual, M. R. Ibarra, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17895–17899, <https://doi.org/10.1021/jp506652j>.
- [43] S. Kezilebieke, A. Amokrane, M. Abel, J.-P. Bucher, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3175–3182, <https://doi.org/10.1021/jz5015696>.
- [44] Y. Zhao, B. Yuan, C. Li, P. Zhang, Y. Mai, D. Guan, Y. Li, H. Zheng, C. Liu, S. Wang, J. Jia, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2394–2397, <https://doi.org/10.1002/cphc.201900238>.
- [45] M. Koudia, M. Abel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8565–8567, <https://doi.org/10.1039/C4CC02792B>.
- [46] A. Domínguez-Celorio, C. García-Fernández, S. Quiroga, P. Koval, V. Langlais, D. Peña, D. Sánchez-Portal, D. Serrate, J. Lobo-Checa, *Nanoscale* **2022**, *14*, 8069–8077, <https://doi.org/10.1039/D2NR00721E>.
- [47] Z. Wang, X. Liu, Y. Lu, Z. Wang, C. Bortolini, M. Chen, S. Wei, W. Li, J. Zhu, H. Ju, F. Rosei, M. Dong, L. Wang, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 1406–1410, <https://doi.org/10.1039/C9QM00070D>.
- [48] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 2821–2830, [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200008\)2000:16\(2821::AID-EJOC2821\)3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200008)2000:16(2821::AID-EJOC2821)3.0.CO;2-2).
- [49] A. Weitemeyer, H. Kliesch, D. Woehle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4900–4904, <https://doi.org/10.1021/jo00120a038>.
- [50] N. Kobayashi, T. Ishizaki, K. Ishii, H. Konami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9096–9110, <https://doi.org/10.1021/ja983325c>.
- [51] G. E. Morse, T. P. Bender, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5055–5068, <https://doi.org/10.1021/am3015197>.
- [52] J. Schaffert, M. C. Cottin, A. Sonntag, C. A. Bobisch, R. Möller, J. P. Gauyacq, N. Lorente, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 075410, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.075410>.
- [53] C. Dobler, C. Tönshoff, H. F. Bettinger, T. Chassé, M. B. Casu, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13660–13665, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02077>.
- [54] Z. Yang, M. Corso, R. Robles, C. Lotze, R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, K. J. Franke, J. I. Pascual, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10715–10722, <https://doi.org/10.1021/nn504431e>.
- [55] J. Meyer, A. Nickel, R. Ohmann, Lokamani, C. Toher, D. A. Ryndyk, Y. Garmshausen, S. Hecht, F. Moresco, G. Cuniberti, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12621–12624, <https://doi.org/10.1039/C5CC02723C>.
- [56] Q. Wang, X. Liu, T. Lu, M. Fu, M. Zhang, T. Wang, L. Yu, L. Wang, Z. Wang, *J. Chem. Phys.* **2024**, *161*, 211101.
- [57] B. de la Torre, M. Švec, P. Hapala, J. Redondo, O. Krejčí, R. Lo, D. Manna, A. Sarmah, D. Nachtigallová, J. Tuček, P. Błoński, M. Otyepka, R. Zbořil, P. Hobza, P. Jelínek, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2831, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05163-y>.
- [58] P. Chen, D. Fan, A. Selloni, E. A. Carter, C. B. Arnold, Y. Zhang, A. S. Gross, J. R. Chelikowsky, N. Yao, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1460, <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37023-9>.
- [59] L. Colazzo, C. Urdaniz, Y. Jung, L. Fang, S.-h. Phark, C. Wolf, W.-D. Schneider, A. Heinrich, W.-J. Jang, *Nano Lett.* **2025**, *25*, 1883–1889, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c05391>.
- [60] E. Minamitani, N. Tsukahara, D. Matsunaka, Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 086602, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.086602>.
- [61] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, H. J. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 106402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.106402>.
- [62] J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 026803, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.026803>.
- [63] D.-L. Bao, Y.-Y. Zhang, S. Du, S. T. Pantelides, H.-J. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6678–6683, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00086>.

Manuskript erhalten: 07. Oktober 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 05. November 2025

Manuskript akzeptiert: 07. November 2025

Endgültige Fassung online: ■ ■ ■ ■ ■