

0.8058(1); Gd(3): 0.2813(1), 1/4, 0.2664(1); Gd(4): 0.7594(1), 1/4, 0.0207(1); Br(1): 0.9686(1), 1/4, 0.8678(1); Br(2): 0.1358(1), 1/4, 0.4443(1); Br(3): 0.2136(1), 3/4, 0.7238(1); C(1): 0.5491(9), 1/4, 0.6330(2); C(2): 0.3704(10), 1/4, 0.1049(6); B(1): 0.4647(12), 3/4, 0.0217(8).  $R_1 = 0.053$ ,  $wR_2 = 0.113$  (alle 2775 unabhängigen Reflexe). –  $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ :  $P2/m$ ;  $a = 860.2(2)$ ,  $b = 382.9(1)$  und  $c = 1022.0(2)$  pm,  $\beta = 112.53(3)^\circ$ . Ce(1): 0.2867(1), 0, 0.4836(1); Ce(2): 0.9433(1), 1/2, 0.1633(1); Ce(3): 0.3722(1), 1/2, 0.2223(1); Br(1): 0, 1/2, 1/2; Br(2): 0.6505(1), 0, 0.1868(1); C(1): 1/2, 1/2, 1/2; C(2): 0.1673(3), 0, 0.2264(3); B(1): 0.0928(4), 0, 0.0650(3).  $R_1 = 0.027$ ,  $wR_2 = 0.049$  (alle 2410 unabhängigen Reflexe). Die korrekte Zuordnung von B und C ist an  $R$ -Werten und anhand der jeweiligen Auslenkungsparameter eindeutig erkennbar. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401744 ( $\text{Ce}_6\text{Br}_3\text{C}_3\text{B}_2$ ), CSD-401745 ( $\text{Gd}_4\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ ) und CSD-401746 ( $\text{La}_3\text{Br}_2\text{C}_2\text{B}$ ) angefordert werden.

- [14] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Göttingen, 1992 und *SHELX-93*, Göttingen, 1993.  
 [15] C. K. Johnson, ORTEP-ORNL-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, 1971.  
 [16] P. Rogl, B. Rupp, I. Felner, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1993**, 110, 377.  
 [17] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1978**, 73, 198.  
 [18] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **1979**, 79, 154.  
 [19] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.  
 [20] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, 13, 1.  
 [21] J. Köhler, PC-Version eines Extended-Hückel-Programmes, unveröffentlicht, 1993.  
 [22] J. Bauer, M. Potel, P. Gougeon, J. Padiou, H. Noël, *Proc. 9th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements*, Royal Society of Chemistry, Dalton Division, Oxford, 1988.  
 [23] J. F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, 158, 239.

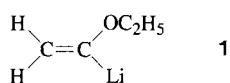
## $\alpha$ -Ethoxyvinylolithium: eine unerwartete polymere Struktur – tetramere Einheiten, verknüpft durch Li-C- $\pi$ -Wechselwirkungen\*\*

Klas Sorger, Walter Bauer, Paul von Ragué Schleyer\* und Dietmar Stalke

Professor Heinz Viehe zum 65. Geburtstag gewidmet

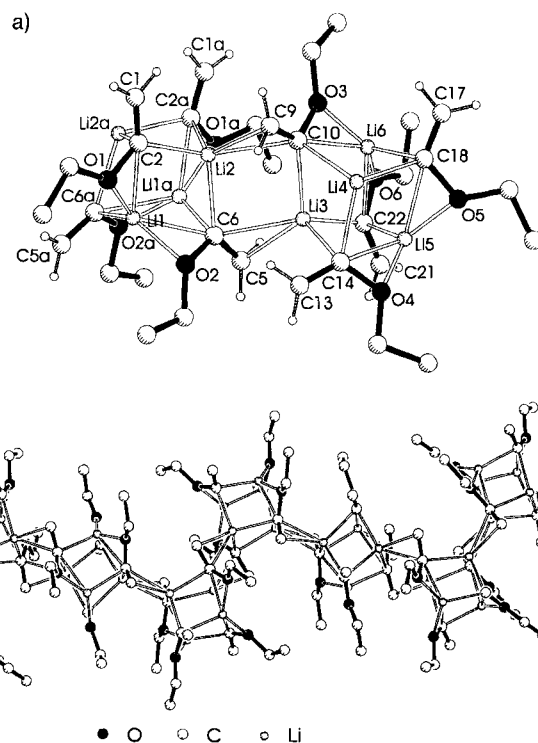
Als Syntheseäquivalent für ein Acyl-Anion hat  $\alpha$ -Ethoxyvinylolithium **1** erhebliche präparative Bedeutung<sup>[1]</sup>. Im folgenden berichten wir über die Kristallstruktur von unsolvatisiertem **1** sowie über NMR-Untersuchungen, die Aufschluß über seine Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit  $\alpha$ -Halogenatomen oder  $\alpha$ -Sauerstoffsubstituenten ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{CXLi}$ ) haben carbenoide Eigenschaften und sind durch verbrückendes Lithium und verlängerte C-X-Bindungen gekennzeichnet<sup>[2–5]</sup>.

$\alpha$ -Ethoxyvinylolithium **1** (hergestellt durch Zinn-Lithium-Austausch) konnte aus Hexan ohne Cosolventien kristallisiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, liegt es im Kristall in Form polymerer Ketten vor<sup>[6]</sup>. Die asymmetrische Einheit enthält sechs  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{OEt}$ -Moleküle, von denen vier ein verzerrt kubisches  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Tetramer bilden. Aus den übrigen zwei entsteht durch eine  $\text{C}_2$ -Achse ein zweites tetrameres Aggregat (Abb. 1 a).



Struktur in THF liefern. Lithiumorganische Verbindungen mit  $\alpha$ -Halogenatomen oder  $\alpha$ -Sauerstoffsubstituenten ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{CXLi}$ ) haben carbenoide Eigenschaften und sind durch verbrückendes Lithium und verlängerte C-X-Bindungen gekennzeichnet<sup>[2–5]</sup>.

$\alpha$ -Ethoxyvinylolithium **1** (hergestellt durch Zinn-Lithium-Austausch) konnte aus Hexan ohne Cosolventien kristallisiert werden. Wie Abbildung 1 zeigt, liegt es im Kristall in Form polymerer Ketten vor<sup>[6]</sup>. Die asymmetrische Einheit enthält sechs  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})\text{OEt}$ -Moleküle, von denen vier ein verzerrt kubisches  $\text{Li}_4\text{C}_4$ -Tetramer bilden. Aus den übrigen zwei entsteht durch eine  $\text{C}_2$ -Achse ein zweites tetrameres Aggregat (Abb. 1 a).



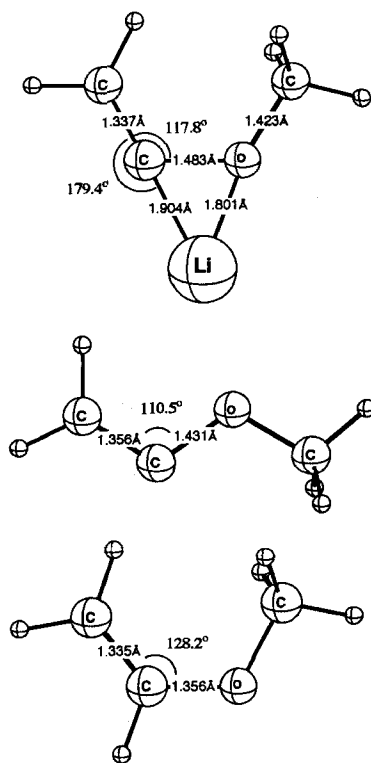


Abb. 2. Auf dem Becke3LYP/6-311 + G\*\*<sub>2</sub>-Niveau optimierte C<sub>s</sub>-symmetrische Geometrien (Energiminima) von monomerem α-Methoxyvinyl-Lithium (oben), dem s-trans-α-Methoxyvinyl-Anion (Mitte) und dem s-cis-Methylvinylether (unten). Die unterschiedlichen Konformationen und C-O-Bindungslängen sind bemerkenswert.

men und Pentakoordination an fünf C-Atome, von denen zwei π-gebunden sind.

Die Verknüpfung benachbarter tetramerer Einheiten durch Li-C<sub>vinyl</sub>-η<sup>2</sup>-Wechselwirkungen ist ungewöhnlich (Abb. 1 b)<sup>[11]</sup>. In kristallinem **1** sättigen Li-C-π-Kontakte die Koordinationssphäre der Lithium-Kationen ab und verknüpfen die Tetramere zu einer polymeren Kette. Im polymeren [(PhC≡CLi)<sub>4</sub>(tetramethylhexandiamin)<sub>2</sub>] dagegen werden die tetrameren Li<sub>4</sub>C<sub>4</sub>-Aggregate durch die Diaminliganden zu Spiralen verknüpft<sup>[12]</sup>. Da die π-Elektronen bei der Lithiierung (Ethylvinylether → **1**) zum terminalen C-Atom (C<sub>β</sub>) hin polarisiert werden<sup>[19]</sup>, sind die Abstände zwischen Lithium und C<sub>β</sub> deutlich kürzer [242.5(10)–244.8(10) pm] als die Li-C<sub>α</sub>-Abstände [251.5(10)–253.1(10) pm]. Beide Li-C-Abstände liegen allerdings im Bereich von Li-C-Bindungslängen, die üblicherweise für π-gebundenes Lithium gefunden werden<sup>[11, 13]</sup>.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Rechnungen<sup>[14]</sup> sind die durch Lithium überbrückten C-C-Doppelbindungen 1.4 pm (geringfügig, aber systematisch) länger als die nicht überbrückten [Mittelwert: 133.3(8) gegenüber 131.9(8) pm]. Auf dem Becke3LYP/6-311 + G\*\*<sub>2</sub>-Niveau<sup>[8]</sup> beträgt die Verlängerung der C-C-Doppelbindung des C<sub>2v</sub>-symmetrischen π-Komplexes aus Li<sup>+</sup> und Ethylen 1.2 pm.

Ein Tieftemperatur-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von α-Ethoxyvinyl-Lithium **1** zeigt, daß die Struktur im Kristall in [D<sub>8</sub>]THF-Lösung nicht vorliegt. Bei –90 °C wird ein aufgelöstes Sieben-Linien-Multiplett als Folge skalarer <sup>13</sup>C-<sup>6</sup>Li-Kopplung für das lithiierte C-Atom erhalten, was für ein statisches Tetramer spricht (<sup>1</sup>J<sub>13C, 6Li</sub> = 5.0 Hz)<sup>[15, 19]</sup>, in dem das lithiierte C-Atom mit drei äquivalenten Lithium-Kationen koppelt<sup>[15, 19]</sup>. Ein Te-

sind somit pentakoordiniert. Die gleichzeitige Koordination von Lithium an zwei Heteroatome wird auch in 1-Lithio-2-methoxybenzol gefunden, allerdings verbrückt Lithium hier ein anionisches C-Atom und ein β-O-Atom<sup>[10]</sup>.

Die beiden anderen Lithium-Kationen in jedem Tetramer – Li2 und Li2a bzw. Li3 und Li4 in der polymeren Kette – weisen *keinen* Kontakt zu Sauerstoffatomen auf, sondern koordinieren statt dessen über π-Wechselwirkungen an die C-C-Doppelbindungen von α-Ethoxyvinyl-Lithium-Einheiten benachbarter Tetramere (Abb. 1). Diese Li-Atome sind also an drei vinylische C-Atome σ-gebunden [C-Li: 223.4(10)–236.6(10) pm] und an eine C-C-π-Bindung η<sup>2</sup>-koordiniert. Im Kristall liegen somit zwei unterschiedliche Umgebungen für Lithium vor: Pentakoordination mit Kontakt zu zwei O-Atomen und Pentakoordination an fünf C-Atome, von denen zwei π-gebunden sind.

tramer **2**<sup>[16]</sup> mit durch Lithium überbrückten C-O-Bindungen wird durch <sup>6</sup>Li-<sup>1</sup>H-HOESY-Experimente<sup>[17]</sup> bestätigt: Unter gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart eines THF-Moleküls pro Lithiumatom finden sich <sup>6</sup>Li-Kreuzsignale mit fast identischen Intensitäten zu *allen* H-Atomen von **1** sowie zu den α-H-Atomen von THF.

Kurze Abstände zwischen Lithium und den Methylen- und sogar den Methyl-H-Atomen der Ethoxygruppe verdeutlichen, daß die C<sub>α</sub>-O-Bindung durch Lithium auch in Lösung überbrückt wird. Kurze Abstände zwischen Lithium und den THF-α-H-Atomen zeigen, daß auch THF an Lithium koordiniert.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des lithiierten C-Atoms in **1** relativ zu δ(<sup>13</sup>C(1)) von H<sub>2</sub>C=CHOEt ist mit Δδ = 60.7<sup>[18]</sup> stark tieffeldverschoben (Δδ-Werte dieser Größenordnung sind typisch für Carbenoide<sup>[4c, 5c, 19, 20]</sup>). Diese Tieffeldverschiebung übertrifft die des nicht carbenoiden tetrameren Vinyl-Lithiums<sup>[17]</sup> (Δδ = 54.4). Der C(Li)O-carbenoide Charakter von **1** wird damit sowohl durch die Verlängerung der C-O-Bindung als auch durch die <sup>13</sup>C-NMR-Charakteristika bestätigt.

### Experimentelles

n-Butyllithium (3.30 mmol, 2.06 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) wurde bei –40 °C zu einer Lösung von Tributyl(1-ethoxyvinyl)stannan [1.19 g, 3.30 mmol, hergestellt [1e] durch Reaktion von α-Ethoxyvinylkalium [21] mit Tributylzinnchlorid (Ausbeute: 90%)] in 17.0 mL Hexan gegeben. Nach 5 h bei 0 °C wurde der gebildete weiße Niederschlag durch Erwärmen (50 °C) in Lösung gebracht. Abkühlen auf 8 °C lieferte das Produkt, das aus Hexan bei Raumtemperatur umkristallisiert wurde. Nach kurzer Zeit kristallisierten lange, aber sehr dünne, farblose Nadeln, die unter diesen Bedingungen nur etwa 12 h beständig sind. Nach mehreren Versuchen konnte ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten werden, der bei –50 °C ausgewählt und zum Diffraktometer transportiert wurde [22]. <sup>1</sup>H-NMR [25] (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, c = 3.4, –50 °C): δ = 4.85 (s, 1 H, H<sub>trans</sub>), 3.96 (s, 1 H, H<sub>cis</sub>), 3.58 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 13.4 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.29 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 13.4 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR: siehe Lit. [18]; <sup>6</sup>Li-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, c = 3.4, –90 °C, Referenz: 1 M LiBr in [D<sub>8</sub>]THF): δ = –0.20 (s).

Eingegangen am 30. März 1995 [Z 7849]

**Stichworte:** Acyl-Anionen · Carbenoide · Lithiumverbindungen

- a) Übersicht: O. W. Lever, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1943 (dort S. 1958, zit. Lit.); b) U. Schöllkopf, P. Häsle, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1972**, 763, 208; c) I. Hoppe, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1474; d) J. E. Baldwin, G. A. Höfle, O. W. Lever, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7125; e) J. A. Soderquist, A. Hassner, *ibid.* **1980**, 102, 1577; f) T. Takahashi, H. Yamada, J. Tsuji, *ibid.* **1981**, 103, 5259; g) M. Shimano, A. I. Meyers, *ibid.* **1994**, 116, 10815; h) R. R. Schmidt, R. Betz, *Synthesis* **1982**, 748; i) P. G. McDougal, J. G. Rico, D. Van Derveen, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4492; j) R. K. Boeckman, Jr., K. J. Bruza, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3997; k) S. J. Gould, B. D. Remillard, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4353; l) E. J. Corey, D. L. Boger, *ibid.* **1978**, 13; m) P. Lesimple, J.-M. Beau, G. Jaurand, P. Sinay, *ibid.* **1986**, 27, 6201.
- a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883; b) *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7747; siehe auch B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 99, und B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, 161, 388.
- a) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 579; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6467.
- a) G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1032, zit. Lit.; b) G. Boche, K. Harms,

- M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393; c) A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023, zit. Lit.
- [5] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6377; b) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmel, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2265; c) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, 126, 1873; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, 8, 1688; e) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1887.
- [6] Kristallstrukturdaten von polymerem **1**:  $[\text{LiC}_4\text{H}_7\text{O}]_n$  in der asymmetrischen Einheit,  $M = 468.22$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 3322(2)$ ,  $b = 976.7(7)$ ,  $c = 2491(2)$  pm,  $\beta = 130.47(3)^\circ$ ,  $V = 6.149(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.011$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2016$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.066$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153$  K; Röntgenstrukturanalyse mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator. Die Intensitäten eines in einem Öltropfen bei tiefer Temperatur versiegelten Kristalls [22] (Kristallgröße  $0.9 \times 0.1 \times 0.05$  mm) wurden nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  gesammelt. 5121 Reflexe, davon 4028 unabhängig; 4024 Reflexe wurden für die Verfeinerung von 368 Parametern verwendet.  $R$ -Werte:  $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.079$  und  $\omega R_2 = 0.230$  (alle Daten) mit  $R_1 = \Sigma \|F_o\| - |F_c| / \Sigma |F_o|$  und  $\omega R_2 = (\Sigma \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma \omega(F_o^2)^3)^{0.5}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-90 [23]); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93 [24]). Die Positionen der H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen wurden unter der Bedingung gleicher C-H-Bindungslängen frei, alle anderen H-Atom-Positionen nach einem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 2617.
- [8] GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomberts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1993**.
- [9] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129; b) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19d, **1993**, S. 1.
- [10] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, P. G. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 1.
- [11] Zu den Strukturen lithiumorganischer Verbindungen siehe: a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 355; *ibid.* **1984**, 56, 151; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2168; R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *ibid.* **1995**, 107, 1642 bzw. **1995**, 34, 1492.
- [12] B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 496.
- [13] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 434.
- [14] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, K. H. Raghavachari, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 73.
- [15] W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), JAI Press, Greenwich, CT, **1992**, S. 89.
- [16] Der Li-O<sub>alkoxy</sub>-Bindungsaustausch muß auf der NMR-Zeitskala rasch sein.
- [17] W. Bauer, F. Hampel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 903, zit. Lit.
- [18] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4959.
- [19] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308.
- [20]  $\Delta\delta$ -Werte von 56.6 und 57.2 wurden für die eng verwandten Verbindungen  $\alpha$ -Lithio-2,3-dihydrofuran und  $\alpha$ -Lithio-2,3-dihydro-4H-pyran ermittelt, deren carbenoide Natur bereits bekannt ist [5c]; siehe Lit. [18].
- [21] H. D. Verkruisje, L. Brandsma, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 99.
- [22] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [23] SHELXS-90: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.
- [25] <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen der vinyliischen Protonen in **1**: R. Knorr, T. von Roman, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 366.

## Diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie durch ein einzelnes Molekül – Rastertunnelspektroskopie mit submolekularer Auflösung an einem alkylierten, *peri*-kondensierten Hexabenzocoronen\*\*

Andreas Stabel, Peter Herwig, Klaus Müllen\* und Jürgen P. Rabe\*

Die Spektroskopie einzelner Moleküle in definierter Umgebung ist von besonderer Bedeutung, nicht zuletzt im Hinblick auf eine mögliche Elektronik auf der Basis einzelner Moleküle<sup>[1]</sup>. Mit Hilfe der Laserspektroskopie kann ein Einzelmolekül aus einer Vielzahl identischer, in einer amorphen Matrix verteilter Moleküle aufgrund seiner spezifischen Umgebung selektiert werden<sup>[2]</sup>. Selektiert werden die in extrem hoher Verdünnung vorliegenden Einzelmoleküle durch eine optische Spektroskopie an einem kleinen Probenvolumen. Im optischen Nahfeldmikroskop kann dieses Volumen im Bereich von nur 100 nm<sup>3</sup> liegen, wodurch eine hinreichende Diskriminierung gegen den Untergrund möglich ist<sup>[3]</sup>. Allerdings ermöglichen es diese Methoden nicht, das spektroskopierte Molekül räumlich zu lokalisieren. Eine Methode, die diese Schwierigkeit umgeht, besteht in der Lumineszenzanregung einzelner Moleküle mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM)<sup>[4]</sup>. Eine weitere Methode ist die Rastertunnelspektroskopie (RTS) einzelner Moleküle. Bei submolekularer Auflösung bietet diese Methode gleichzeitig einen Weg zur chemischen Identifizierung einzelner molekularer Segmente. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, zunächst die Moleküle an einer Festkörperoberfläche zu immobilisieren, dort tunneltmikroskopisch zu charakterisieren und dann in situ im Tunneltmikroskop zu spektroskopieren. Während die tunneltmikroskopische Untersuchung von Molekülen mittlerweile zu einer sehr präzisen und allgemein verwendbaren Methode geworden ist<sup>[5]</sup>, gibt es nur relativ wenige aussagekräftige Arbeiten zur orts aufgelösten Tunnelspektroskopie. Zu diesen gehören vor allem die Arbeiten an Si und GaAs im Ultrahochvakuum<sup>[6]</sup>, für die auch bereits detaillierte spektroskopische Untersuchungen mit klassischen oberflächenphysikalischen Methoden vorlagen. Verlässliche tunneltmikroskopische Ergebnisse von molekularen Systemen liegen in der Regel ohne gleichzeitige molekulare Abbildung vor<sup>[7, 8]</sup>. Diese Einschränkung rührt nicht zuletzt daher, daß die Reproduzierbarkeit der Tunnelspektren bei höchstauflösenden Tunnelspitzen relativ schlecht ist<sup>[9]</sup>. Ein möglicher Grund dafür ist der große Einfluß, den etwa ein einzelnes, ungewöhnlich gebundenes Atom am Ende der Tunnelspitze auf die Tunnelspektroskopie ausübt. Dagegen nimmt der Einfluß eines solchen einzelnen Atoms bei einer stumpferen Spitze ab, wodurch die Reproduzierbarkeit der Spektroskopie zunimmt. Daher liegt der Preis für eine gute Reproduzierbarkeit der Tunnelspektren in einer geringeren räumlichen Auflösung und damit in der Limitierung auf ausgedehnte Molekülbereiche.

[\*] Prof. Dr. J. P. Rabe

Institut für Physik der Humboldt-Universität  
Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/2803-232

Prof. Dr. K. Müllen, Dr. A. Stabel, Dipl.-Chem. P. Herwig  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-100

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt „Muster selbstorganisierender Moleküle“) sowie vom European Strategic Program for Research and Development in Information Technologies (Long Term Research Projects TOPFIT und PRONANO). A.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.