

## Periodische Struktur eines einzelnen Blattes eines tuchartigen Makromoleküls – Untersuchung des „atomaren Tuchs“ mit Rastertunnelmikroskopie\*\*

Tomohide Takami,\* Hiroyuki Ozaki,\* Mayumi Kasuga, Takao Tsuchiya, Yasuhiro Mazaki, Daiji Fukushi, Ayumi Ogawa, Masayuki Uda und Masakazu Aono

Vor kurzem gelang uns die Herstellung eines einzelnen Blattes schärfen- oder tuchartiger Makromoleküle („atomare Schärpe“ bzw. „atomares Tuch“) durch Photopolymerisation von Diin- oder Tetraimnolekülen, die flach und dichtgepackt in einer aus der Gasphase abgeschiedenen Monoschicht auf einem gekühlten Graphitsubstrat angeordnet waren. Dieser Prozeß wurde mit Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie (PIES) überwacht.<sup>[1-3]</sup> Insbesondere erweckte das gemäß Abbildung 1 aus flachliegenden Alkylketten bestehende atomare Tuch, bei dem die Alkylketten abwechselnd durch Polydiacetylen(PD)- und Polyacetylen(PA)-Ketten quervernetzt sind, aufgrund seiner Molekülstuktur, seiner elektronischen Struktur und seiner elektrischen Eigenschaften unser Interesse. Man sollte für die Einheitsmasche des atomaren Tuchs wegen der speziellen, durch das Substrat unterstützten Konfiguration die Form eines Parallelogramms erwarten, obwohl sich hauptsächlich aufgrund der an den Kreuzungspunkten von Alkyl- und PA-Ketten in großer Zahl vorhandenen Wasserstoffatome beträchtliche Spannungen ergeben. Das atomare Tuch lässt sich auch als zweidimensionales, anisotropes Blatt oder als Anordnung eindimensionaler  $\pi$ -Elektronensysteme mit starrer Konformation betrachten. Beide Systeme sind nach üblichen Verfahren nicht ohne weiteres herstellbar. Der Nachweis und die Aufklärung der periodischen Struktur des atomaren Tuchs ist daher für

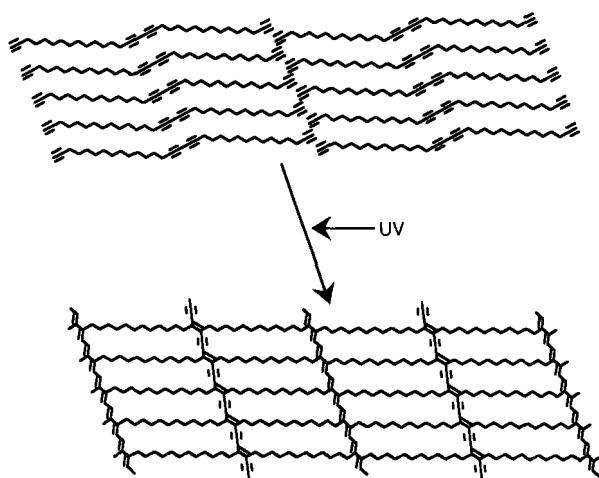


Abb. 1. Schematische Darstellung des atomaren Tuchs, das durch Photopolymerisation von in einer Monoschicht flachliegenden, dichtgepackten Molekülen von 1,15,17,31-Dotriacontatetraen hergestellt wurde.

Untersuchungen an diesem faszinierenden Material von grundlegender Bedeutung.

Mit PIES wurde bestätigt, daß 1) die Graphitoberfläche mit flachliegenden Alkylketten gerade bedeckt war und die Ausrichtung während der UV-Bestrahlung beibehalten wurde, 2) die  $\pi$ -MOs der Diacetylen- und Acetyleneinheiten des Monomers (1,15,17,31-Dotriacontatetraen (DTTY)) zu den langen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen aus PD- und PA-Ketten verändert wurden und 3) im Gegensatz zum Fall einer nicht bestrahlten Monoschicht die bestrahlte Monoschicht bei Erwärmen auf Raumtemperatur in Ultrahochvakuum (UHV) nicht sublimierte.<sup>[2]</sup> Zum direkten Beweis der Bildung der tuchartigen Struktur wurde das atomare Tuch mit Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht. Wir erhielten die Einheitsvektoren des atomaren Tuchs über die Analyse der periodischen Modulation des STM-Bildkontrasts anhand der Koinzidenz der Struktur des atomaren Tuchs mit der des Graphitsubstrats.

Die Probe wurde auf einer Spaltfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) in einem UHV-Elektronenspektrometer wie bereits beschrieben<sup>[2, 3]</sup> hergestellt. Kurzzeitiger Luftkontakt bei Raumtemperatur hatte keinen Einfluß auf die Probe, wie die PIES-Untersuchung ergab. Die STM-Apparatur (WA-Technology) befand sich in einer weiteren UHV-Kammer.<sup>[4]</sup> Eine STM-Spitze aus Wolframdraht (0.5 mm Durchmesser) wurde durch elektrochemisches Ätzen geschärft. Die STM-Bilder wurden bei Raumtemperatur im Topographiemodus bei konstantem Strom aufgenommen und anhand von unmittelbar vor und nach den Messungen am atomaren Tuch aufgenommenen Bildern von HOPG- und Si(111)-7 × 7-Oberflächen geeicht. Die Rasterzeit betrug für ein Bild mit 256 × 256 Punkten 30 s.

Die STM-Topographie des atomaren Tuchs ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Bild wurde mit einer den nichtbesetzten Zuständen entsprechenden Probenvorspannung von +0.2 V aufgenommen. Es ließen sich sechzehn diagonal von links oben nach rechts unten verlaufende helle Linien beobachten, deren Helligkeit sich im Wechsel veränderte.<sup>[5-7]</sup> Der Abstand zwischen nebeneinanderliegenden helleren und dunkleren Linien beträgt  $1.7 \pm 0.1$  nm. Unter Berücksichtigung der chemischen Struktur des atomaren Tuchs lässt sich dieser Wert dem Abstand zwischen nebenein-

[\*] Dr. T. Takami [+]

Surface and Interface Laboratory  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)  
Telefax: Int. + 22/217-5404  
E-mail: takami@rism.tohoku.ac.jp

Dr. H. Ozaki  
Department of Material Systems Engineering  
Faculty of Engineering  
Tokyo University of Agriculture and Technology  
Koganei, Tokyo 184 (Japan)  
Telefax: Int. + 423/85-7649  
E-mail: hiroyuki@cc.tuat.ac.jp

M. Kasuga, T. Tsuchiya, A. Ogawa  
Tokyo University of Agriculture and Technology

Dr. Y. Mazaki  
Kitasato University

D. Fukushi, Prof. M. Uda  
Waseda University

Dr. M. Aono  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), and ERATO  
Aono Atomcraft Project

[†] Derzeitige Adresse:

Research Institute for Scientific Measurements  
Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-0812 (Japan)

[\*\*] Wir danken Dr. N. Kanada und T. Sekiguchi (The University of Tokyo), Dr. T. Egawa (Hokkaido University), Prof. T. Ishida (University of Shizuoka) und Dr. H. Katagiri (Electrotechnical Laboratory) für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde teilweise von einem Special Researchers' Basic Science Program in RIKEN und einem Grant-in-Aid für Scientific Research on Priority Areas "Molecular Superstructure – Design and Creation –" (Nr. 262/08231219) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert. – Für eine Definition des Begriffs „atomares Tuch“ siehe Lit. [2,3] und Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1897–1952.

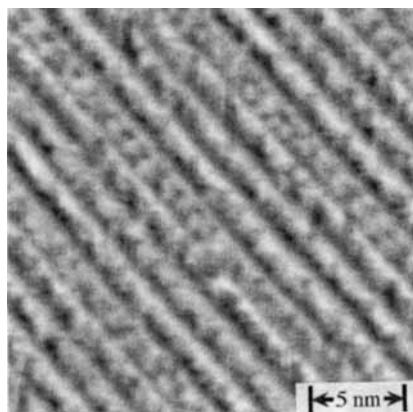


Abb. 2. UHV-STM-Bild des atomaren Tuchs auf Graphit. Probenvorspannung: +0.2 V, Tunnelstrom: 0.1 nA, Bildgröße: 20.0 nm x 20.0 nm.

anderliegenden PD- und PA-Ketten zuordnen, so daß der Abstand  $D$  zwischen zwei jeweils benachbarten PD- oder PA-Ketten 3.4 nm beträgt. Es fällt auf, daß bei jeder vierten Linie, d.h. mit der Periodizität  $2D = 6.8$  nm, eine Modulation des STM-Bildkontrasts auftritt. Ferner ist zwischen zwei der vier Linien eine interne Struktur zu beobachten: Man findet leitersprossenartige Strukturen mit einem mittleren Sprossenabstand von  $d = 1.4$  nm. Dieser Wert kommt dem Dreifachen der Breite von 0.47 nm einer flachliegenden Alkylkette nahe. Die Peak-Peak-Höhe des Topographen beträgt in Übereinstimmung mit der Dicke des atomaren Tuchs etwa 0.4 nm. Die tatsächliche Dicke läßt sich jedoch mit STM nicht bestimmen.

Die Abbildungen 3a und 3b geben ein Fourier-transformiertes Kraftspektrum des STM-Bildes (Abb. 2) bzw. dessen schematische Interpretation wieder. Aus der Analyse der Fourier-Transformierten ergeben sich die folgenden Aussagen: Erstens erhält man aus den intensiven Flecken in Abbildung 3a (große Punkte in Abbildung 3b) das aus Abbildung 2 ersichtliche Hauptintervall ( $D/2 = 1.7$  nm), den Abstand zwischen einer PD-Kette und der benachbarten PA-Kette. Zweitens sind weitere Flecken in Abbildung 3a (kleine Punkte in Abbildung 3b) mit dem zum Abstand  $2D = 6.8$  nm gehörenden Viertelintervall in einer Linie aufgereiht. Diese Periodizität läßt sich in Abbildung 2 als das Vier-Linien-Modulationsmuster des STM-Bildkontrasts beobachten. Drittens werden in Abbildung 3a zwei diffuse Flecke beobachtet, die in Abbildung 3b als Kreuze angegeben sind. Der halbe Abstand zwischen den diffusen Flecken entspricht dem Abstand der verdrillten Strukturen in Abbildung 2 ( $d = 1.4$  nm), dem Dreifachen der Breite der Alkylketten. Viertens weist der Winkel  $\theta$  zwischen den beiden an einem Punkt gezogenen Linien in Abbildung 3 den Wert  $71.7^\circ$  und das Verhältnis  $y/x$  den Wert 1.18 auf.

Die genannten Ergebnisse lassen sich durch Gitteranpassung zwischen dem atomaren Tuch und Graphit erklären, wobei Gleichung (a) relevant ist. Hierbei sind  $\mathbf{a}_g$  und  $\mathbf{b}_g$  die

$$p\mathbf{a} = i\mathbf{a}_g + j\mathbf{b}_g, \quad q\mathbf{b} = k\cdot\mathbf{a}_g + l\cdot\mathbf{b}_g \quad (a)$$

Einheitsvektoren von Graphit,  $\mathbf{a}$  und  $\mathbf{b}$  Vektoren für Wiederholungseinheiten des atomaren Tuchs entlang einer PD- oder PA-Kette bzw. einer  $-(\text{C}=\text{C}-\text{C}_{12}\text{H}_{24})_{2n}$ -Kette,  $p\mathbf{a}$  und  $q\mathbf{b}$  die Einheitsvektoren des Gesamtsystems aus atomarem Tuch und Graphit. Die Periodizitäten  $2D$  und  $d$  (entsprechend  $x/4$  bzw.  $y$

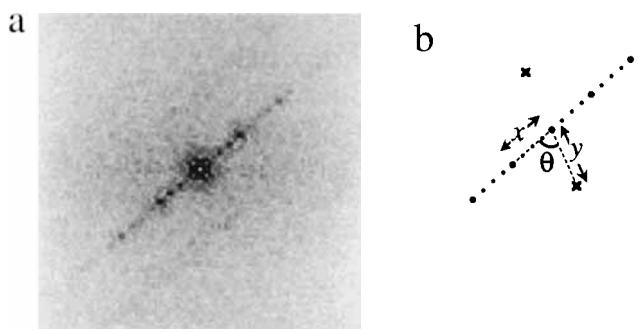


Abb. 3. a) Fourier-Transform-Kraftspektrum des in Abb. 2 gezeigten STM-Bildes; b) schematische Interpretation des Kraftspektrums.

in der Fourier-Transformierten) implizierten  $q=2$  und  $p=3$ . Durch Einsetzen der Werte von  $2D$ ,  $d$  und  $\theta$  ergibt sich die näherungsweise Entsprechung  $\begin{pmatrix} i & j \\ k & p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7 & -4 \\ 13 & 20 \end{pmatrix}$ , wie schematisch in Abbildung 4 gezeigt. Ferner können für den Fall, daß die eindimensionale Modulation des STM-Bildkontrasts mit der Periodizität  $2D$  der Punkt-Linie-Koinzidenz,<sup>[8]</sup> die nur

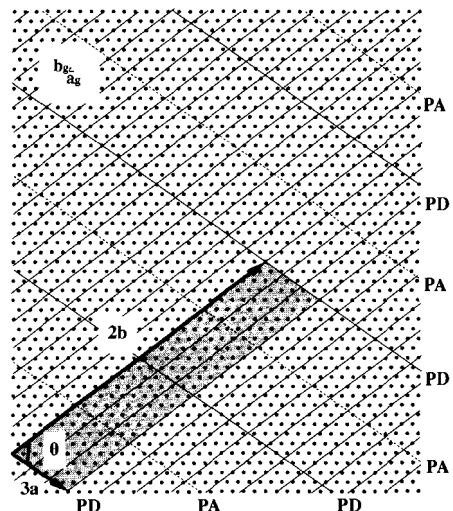


Abb. 4. Postulierte periodische Struktur des atomaren Tuchs auf einem Graphitgitter (schwarze Punkte). Die durchgezogenen und gestrichelten Linien entsprechen den PD- bzw. den PA-Ketten.

bei ganzzahligem  $j$  und  $l$  (oder  $i$  und  $k$ ) auftritt, zugeschrieben wird und alle Gitterpunkte der organischen Schicht auf die (1,0)- (oder 0,1)-Linien von Graphit gelegt werden, die Werte  $i$  und  $k$  durch Einführen von  $m = |\mathbf{b}| / |\mathbf{a}| = (1 / |\mathbf{a}|) / (1 / |\mathbf{b}|) = (3y \sin \theta) / (x \sin \theta/2) = 6y/x = 7.07$  in Gleichung (b) zu 7.01 bzw. 12.9 modifiziert werden. Gleichung (b) läßt sich aus der Geometrie einer Aufschicht auf einem hexagonalen

$$\begin{pmatrix} \frac{i}{p} \\ \frac{\sqrt{3}k}{2mq} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sin \theta} \begin{pmatrix} -\sin(\theta + \frac{\pi}{3}) & 1 \\ -\frac{3}{4} & -\sin(\theta - \frac{\pi}{3}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{j}{p} \\ \frac{\sqrt{3}l}{2mq} \end{pmatrix} \quad (b)$$

Substrat, deren Struktur durch Gleichung (a) ausgedrückt wird, ableiten. Auf diese Weise erhält man  $|\mathbf{a}| = 0.499$  nm und  $|\mathbf{b}| = 3.54$  nm; der erste Wert ähnelt der Länge der Wiederholungseinheit verschiedener PDs, die etwa 0.49 nm beträgt.<sup>[9]</sup>

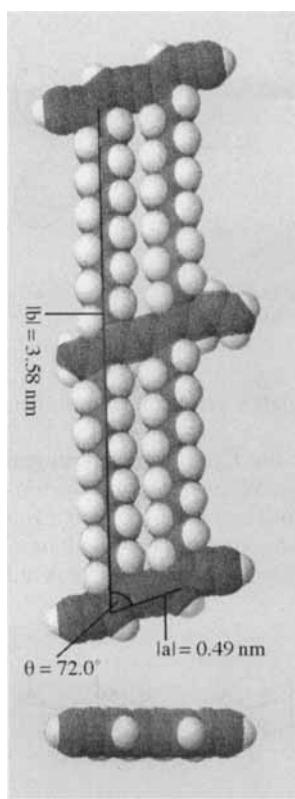


Abb. 5. Durch MM2-Rechnung erhaltene Struktur einer Einheitsmasche dem atomaren Tuch entsprechenden Modelloligomermoleküls.

die neuen kovalenten Bindungen zwischen Molekülen in einer aus der Gasphase abgeschiedenen Monoschicht ein und stellten ein einzelnes Blatt eines zweidimensionalen Makromoleküls her: Die Zentren und Enden von kettenförmigen Molekülen wurden über PD-Ketten fixiert und mit PA-Ketten aneinander gehetztet, wobei kondensierte Parallelogramme ohne freie Methylenen, jedoch mit veränderten Bindungslängen und -winkeln der Alkylketten (siehe Abb. 1) gebildet wurden. Die durch PIES erfaßte drastische Umordnung der kovalenten Bindungen<sup>[2]</sup> führt zu den folgenden Ergebnissen.

Erstens kann das atomare Tuch mit Graphit nicht in allen Richtungen kommensurabel sein. Tatsächlich stimmt das atomare Tuch, da  $i$  – auch  $j$  – sehr nahe einer ganzen Zahl (7) liegt, fast Punkt für Punkt mit Graphit längs der  $a$ -Achse überein. Andererseits besteht längs der  $b$ -Achse – da  $k$  von der Ganzzahligkeit (13) beträchtlich abweicht – keine Punkt-Punkt-Übereinstimmung, sondern nur eine Punkt-Linie-Übereinstimmung. Mit anderen Worten: Die Periodizität der PD- und der PA-Ketten ist mit Graphit näherungsweise kommensurabel, während die  $-(C=C-C_{12}H_{24})_{2n}$ -Ketten dies nicht sind. Weder Richtung noch Periodizität von  $-C_{12}H_{24}$  stimmen mit den entsprechenden Größen von Graphit ( $\mathbf{a}_g$  und  $|\mathbf{a}_g|$ ) überein. Zweitens führt die Zweidimensionalität des atomaren Tuchs zu einer geringen örtlichen Fluktuation oder Unregelmäßigkeit in der Periodizität: Das zweidimensionale Makromolekülnetzwerk auf einem Graphitgitter verzerrt wahrscheinlich die flexiblen Bereiche, um dadurch die Gesamtenergie des Systems zu reduzieren. Drittens führt

Eichhorst-Gerner et al. stellten ein eindimensionales, über Wasserstoffbrücken verbundenes Netz mit einem Donor-Acceptor-Komplex aus 5-Alkoxyisophthalsäure und 2,5-Dimethylpyrazin auf einer Flüssigkeit/Graphit-Grenzfläche her und erhielten hiervon ein STM-Bild mit submolekularer Auflösung.<sup>[10]</sup> In diesem Netzwerk wurden die Wasserstoffbrücken ohne Veränderung des Alkylgerüsts eingeführt, und die Methylenen blieben frei. Folglich stimmt die Richtung der Zickzackketten mit der von Vektor  $\mathbf{a}_g$  überein, und die Länge der Wiederholungseinheit ist etwa gleich  $|\mathbf{a}_g|$ . Dies ist der Grund dafür, daß die STM-Bilder der Ketten aufgelöst sind. Gewöhnlich ist dies bei STM-Bildern von Verbindungen wie Alkanen, Alkanolen, Fettsäuren und Dialkylbenzol-Derivaten auf HOPG der Fall, wobei diese mit submolekularer oder atomarer Auflösung beobachtet werden können.<sup>[11–13]</sup> Im Gegensatz hierzu führen wir

wahrscheinlich diese Situation zu der offensichtlich beobachteten Periodizität  $2D$  ( $x/4$ ), jedoch ziemlich zweifelhaften Periodizität  $d$  ( $y$ ) in Abbildung 2 (Abb. 3). Es überrascht, daß nach einer derart drastischen Umsetzung PD/PA und Graphit immer noch kommensurabel sind. Zur Aufklärung von Einzelheiten wären Untersuchungen der Struktur der DTTY-Monoschicht wünschenswert; hierbei treten jedoch Schwierigkeiten auf, da die Monomermonoschicht sehr leicht im UHV bei Raumtemperatur sublimiert und ferner DTTY bei Raumbeleuchtung photopolymerisiert.

Die auf diese Weise durch STM bestimmte periodische Struktur des atomaren Tuchs kann durch eine MM2-Rechnung gestützt werden. Abbildung 5 zeigt die berechnete Struktur eines der Einheitsmasche des atomaren Tuchs entsprechenden Modelloligomermoleküls. Die Werte von  $|\mathbf{a}|$ ,  $|\mathbf{b}|$  und  $\theta$  stimmen mit den beobachteten Werten für das atomare Tuch gut überein.

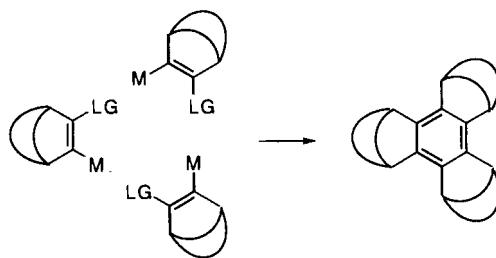
Wir untersuchten also das atomare Tuch, ein einzelnes Blatt eines tuchartigen Makromoleküls, durch STM. Die periodischen Strukturen und die Kontrastmodulation der STM-Bilder lassen sich durch Gitterübereinstimmungen zwischen dem atomaren Tuch und Graphit erklären. Die Längen der Einheitsvektoren des atomaren Tuchs ergeben sich zu 0.499 nm und 3.53 nm. Der Winkel zwischen den Vektoren beträgt 71.7°. Diese Ergebnisse sind vielversprechend in bezug auf die Fähigkeit von STM zur Bestimmung der Struktur zweidimensionaler Makromoleküle (organische monoatomare Schicht) auf kristallinen Oberflächen.

Eingegangen am 20. Januar,  
veränderte Fassung am 30. Juni 1997 [Z10008]

**Stichwörter:** Kohlenwasserstoffe • Monoschichten • Oberflächenchemie • Polymere • Rastertunnelmikroskopie

- [1] H. Ozaki, T. Funaki, Y. Mazaki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5596–5597.
- [2] H. Ozaki, M. Kasuga, T. Tsuchiya, T. Funaki, Y. Mazaki, M. Aoki, S. Masuda, Y. Harada, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 1226–1228.
- [3] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *76*, 377–382.
- [4] T. Takami, D. Fukushima, T. Nakayama, M. Uda, M. Aono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 3688–3695.
- [5] Wir führten ab-initio-Rechnungen an einigen Oligomermodellen für das atomare Tuch durch. Die Ergebnisse zeigten, daß das LUMO im wesentlichen den PD-Ketten und das HOMO den PA-Ketten zuzuordnen ist. Wird das in Abbildung 2 gezeigte Bild hauptsächlich auf das LUMO zurückgeführt, dann entsprechen die helleren Linien den PD-Ketten und die dunkleren Linien den PA-Ketten. Diese versuchsweise Zuordnung spielt jedoch für die folgende Diskussion der Struktur des atomaren Tuchs keine Rolle.
- [6] Wir verglichen unsere STM-Bilder mit den in C. R. Clemmer, T. P. Beebe, Jr., *Science* **1991**, *251*, 640–642 und H. Chang, A. J. Bard, *Langmuir* **1991**, *7*, 1143–1153, gezeigten Bildern von Artefakten, die Terrassenstufen, Versetzungen und HOPG-Bruchstücken zugeschrieben wurden. Unser STM-Bild weist jedoch im Unterschied zu den Bildern der Artefakte eine lange Periodizität auf.
- [7] Durch Ändern der Vorspannung wurden umgekehrte STM-Bilder, d.h. PD- und PA-Ketten dunkel und Alkylketten hell, beobachtet. Dennoch gab es für die Alkylketten außer einer Änderung des Bildkontrasts, die von den PD- und PA-Ketten mit der Periodizität  $2D$  herrührte, kein charakteristisches Merkmal. Es wurde auch kein von Graphit herrührendes Bild beobachtet.
- [8] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata, T. Kobayashi, *J. Cryst. Growth* **1995**, *146*, 636–640.
- [9] V. Enkelmann *Polydiacetylenes in Advances in Polymer Science*, Vol. 63 (Hrsg.: H.-J. Cantow), Springer, Berlin, **1984**, S. 91–136.

- [10] K. Eichhorst-Gerner, A. Stabel, G. Moessner, D. Declerq, S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1599–1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1492–1495.  
 [11] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28–30; G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, Y. H. Yeo, D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 1107–1110.  
 [12] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424–427; S. Buchholz, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 188–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 189–191; J. P. Rabe, D. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339–349, zit. Lit.  
 [13] M. Hibino, A. Sumi, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 3354–3359.



Schema 1. Stille-Kupplung von polycyclischen Olefinen zu dreifach anellierten Benzolen. M = Metall, Organometallgruppe; LG = Abgangsgruppe.

## Cyclotrimerisierung von Brom(stannyly)alkenen zu dreifach anellierten Benzolen\*\*

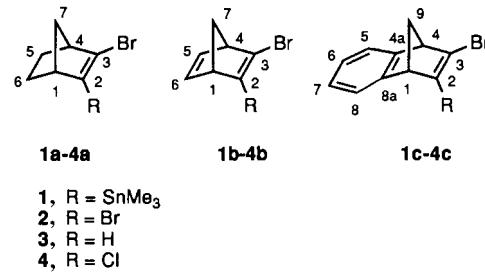
Richard Durr, Sergio Cossu, Vittorio Lucchini und Ottorino De Lucchi\*

Dreifach anellierte Benzole stoßen sowohl als aromatische Verbindungen mit alternierenden Bindungslängen<sup>[1]</sup> als auch als potentielle Vorstufen für wichtige Fullerene-Fragmente<sup>[2]</sup> auf wachsendes Interesse. Abgesehen von den einfachsten Verbindungen dieses Typs (Triphenylen und Tricycloalkyl-derivate)<sup>[3]</sup> werden dreifach anellierte Benzole aus polycyclischen Verbindungen auf zwei Arten hergestellt: aus Chloralkenen mit einer starken Base<sup>[4]</sup> oder aus Dibromalkenen durch Halogen-Metall-Austausch.<sup>[5]</sup> In beiden Fällen sind die Ausbeuten sehr niedrig – gewöhnlich  $\leq 10\%$  –, und es entstehen erhebliche Mengen an Polymeren. Auch die Verwendung von Metallen wie Nickel als Template<sup>[6]</sup> führt zu unberechenbaren Resultaten. Die schlechten Ausbeuten können den tatsächlichen Wert dieser Verbindungen als Vorstufen für Fullerene-Teilstrukturen und möglicherweise auch von Fullerenen erheblich beeinträchtigen, und für die Entwicklung von Synthesewegen zu diesen Verbindungen werden zweifellos neue Verfahren zur aromatischen Cyclotrimerisierung geeigneter Vorstufen benötigt. Wir beschreiben hier eine einfache Methode, die die Trimere unter sehr milden Reaktionsbedingungen und in reproduzierbar hohen Ausbeuten liefert.

Wir hatten beabsichtigt, die Stille-Kupplung<sup>[7]</sup> auf Olefine anzuwenden, die an einem Kohlenstoffatom ein geeignetes Metallatom M und an dem anderen eine Abgangsgruppe LG tragen, und dabei auf eine Trimerisierung zum dreifach anellierten aromatischen Produkt (Schema 1) anstelle der unkontrollierten Polymerisation gehofft. Es stellte sich schließlich heraus, daß Olefine, die als „Metall“ eine Trimethylstannylgruppe und als Abgangsgruppe ein Bromatom

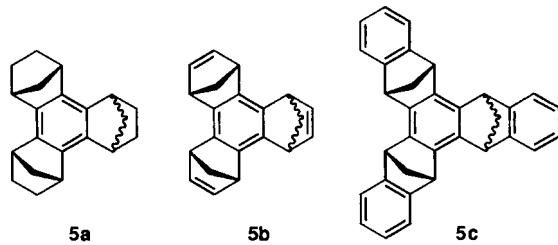
enthalten, mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  glatt Cyclotrimere in hohen Ausbeuten geben.

Die Ausgangsverbindungen für die Cyclotrimerisierungen sind Brom(trimethylstannyl)alkene. Wir wählten die Norbornene **1a–c**, weil diese aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen aufgebauten Verbindungen mögliche Vorstufen von Fullerene-Teilstrukturen sind, wenn sich die Cyclotrimere entsprechend umlagern können.



- 1a–4a**  
**1, R = SnMe<sub>3</sub>**  
**2, R = Br**  
**3, R = H**  
**4, R = Cl**

Die Brom(stannyly)derivate **1a–c**<sup>[8]</sup> wurden in hohen Ausbeuten unter Standardbedingungen aus den Dibromverbindungen **2a–c**<sup>[9]</sup> durch Halogen-Metall-Austausch mit *n*-Butyllithium in THF und anschließende Umsetzung mit Trimethylzinnchlorid erhalten. Wurde die Lösung einer der Verbindungen **1a–c** in THF zu einer äquimolaren Menge an  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in THF gegeben, so fand eine rasche, an einem Farbumschlag von Blau nach Braun zu erkennende Reaktion statt, und die cyclotrimerisierten Produkte **5a–c**<sup>[10]</sup> wurden – jeweils als statistisches (3:1) *anti/syn*-Isomerengemisch – in bis zu 80 % Ausbeute erhalten.



**5a**                    **5b**                    **5c**

Die zu **5a–c** führenden Reaktionen gleichen sich in ihrem Verlauf nicht vollständig: Während **5a** und **5b** nahezu rein aus **1a** bzw. **1b** erhalten wurden, entstand aus **1c** auch eine kleinere Menge der Dimere **6c** und **6'c**<sup>[11]</sup> (15%). Anders als bei anderen Verfahren zur Cyclotrimerisierung<sup>[4,5]</sup> wurden hier in keinem Fall Polymere gebildet. Die isomeren Dimere **6c** und **6'c** entstehen etwa im Verhältnis 1:1. Die zentrosymmetrische Struktur von **6c** und die *C*<sub>2</sub>-symmetrische Struktur von **6'c** machen eine Zuordnung der NMR-Signale durch

[\*] Prof. Dr. O. De Lucchi, Dr. R. Durr, Dr. S. Cossu  
 Dipartimento di Chimica, Università Ca' Foscari di Venezia  
 Dorsoduro 2137, I-30123 Venezia (Italien)  
 Telefax: Int. + 41/529-8517  
 E-mail: delucchi@unive.it

Prof. Dr. V. Lucchini  
 Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia  
 [\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNR (Rom) gefördert. Wir danken der Regione Veneto, Dipartimento per l'Industria e l'Energia, für die Finanzierung eines Varian-Unity-400-NMR-Gerätes und Prof. Dr. Metin Balci für eine Probe Dibrombenzonorbornadien.