

- aufgeklärt.^[11f] Unsere vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß Hydroxylamin nicht grundsätzlich notwendig ist, um den Typ der hier angesprochenen Ringspezies herzustellen, wobei die sukzessive Substitution von $\{\text{MoNO}\}^{3+} \leftrightarrow \{\text{MoO}\}^{4+}$ wie oben angedeutet für den Reaktionsablauf wesentliche Folgen haben kann.^[8]
- [11] a) K. von der Heide, K. A. Hoffmann, *Z. Anorg. Chem.* **1896**, *12*, 279–292; V. Kohlschlüter, K. A. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1898**, *307*, 323; Übersicht: E. Lassner, *J. Less Common. Met.* **1968**, *15*, 143–150; b) siehe z.B.: A. Müller, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 189–190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 183–184; *ibid.* **1977**, *89*, 479–480 bzw. **1977**, *16*, 468–469; A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Bögge, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *503*, 22–36, zit. Lit.; c) siehe z.B.: A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 555–556; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 535–536; A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *ibid.* **1979**, *91*, 158–159 bzw. **1979**, *18*, 168–169; d) P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *ibid.* **1989**, *101*, 1377–1378 bzw. **1989**, *28*, 1363–1364; S. Zhang, Y. Wei, Q. Yu, M. Shao, Y. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6440–6441, zit. Lit.; e) W. F. Jakob, B. Jezowska, *Roczniki. Chem.* **1931**, *11*, 229–253; f) K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1221–1224; A. Müller, W. Eltzner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Die Bestimmung der Formel und Ladung extrem großer, insbesondere gemischtvalenter und protonierter Cluster wie **2** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ist generell ein Problem, vor allem, wenn weitere geladene Strukturbausteine (relativ geringe Mengen Kationen sowie kleine Anionen in großen Hohlräumen) und sehr viele Kristallwassermoleküle wegen Fehlorderungen röntgenographisch nicht lokalisierbar sind. Formel und Ladung können gegebenenfalls nur mit Hilfe der Analysendaten bestimmt werden, die allerdings wegen der geringen Mengen der zusätzlichen Strukturbausteine und des großen und möglicherweise schwankenden Kristallwassergehalts ungenau sein könnten. Die isolierte Verbindung mit dem Cluster **1** nimmt z.B. neben NH_4^+ -Ionen geringe Mengen an Na^+ - und Cl^- -Ionen auf. Die reale Ladung von **1** sollte – 14 und damit etwas geringer sein als früher angegeben. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß die BVS-Mittelwerte für die 70 (**1**) und 80 (**2**) Mo-Zentren der peripheren unvollständigen Doppelkuben, die aus jeweils 4 Mo-Zentren der $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten, einer $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheit sowie 6 O-Zentren aufgespannt werden, für sechs analoge Strukturen bei 5.60 liegen, wobei die absoluten Abweichungen für die 56 bzw. 64 äußersten Ringpositionen ± 0.05 und für die 14 bzw. 16 äquatorialen Positionen ($\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten) ± 0.10 betragen. Dies entspricht formal 28 (für **1**) und 32 (für **2**) Mo^V-Zentren und stimmt mit den Folgerungen aus den EHMO-Berechnungen überein. Das Problem der Ladungsbestimmung wurde kürzlich auch von Pope und Mitarbeitern^[3] in einer wichtigen Veröffentlichung über ein großes Polyoxowolframat aufgezeigt, wobei die Bestimmung der Anionenladung bei dieser Verbindung einfacher war, da die Oxidationsstufen der Metallzentren eindeutig sind.
- [13] Die IR-Spektren der großen Cluster (Typ $\{\text{Mo}_{36}\}$,^[6] $\{\text{Mo}_{57}\}$,^[6] und bedingt auch $\{\text{Mo}_{154}\}$ ^[1a–c]) können durch Superposition schwach gekoppelter charakteristischer Schwingungen verschiedener $\{\text{Mo}_n\text{O}\}$ -Fragmente modelliert werden.^[14b] Dies vereinfacht den Nachweis funktioneller Gruppen, kompliziert jedoch die Unterscheidung von Spezies mit verschiedener Zahl dieser Fragmente wie bei **1** und **2**.
- [14] a) A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1296–1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1206–1208; b) A. Müller, M. Ohm, H. Bögge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] A. Müller, E. Diemann, B. Hollmann, H. Ratajczak, *Naturwissenschaften* **1996**, *83*, 321–322.
- [16] Die pinakoidalen Platten weisen im Kristallverband den kleineren der erwähnten Ringtypen auf, wobei Ringe mit den Zusammensetzungen $[(\text{Mo}_2)_{14}(\text{Mo}_8)_{14}(\text{Mo}_1)_{14}]$ und $[(\text{Mo}_2)_{13}(\text{Mo}_8)_{14}(\text{Mo}_1)_{14}]$ im Verhältnis 1:1 vorliegen. Strukturdaten: Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 31.007(2)$, $b = 32.818(2)$, $c = 47.325(3)$ Å; $\alpha = 90.59(1)^\circ$, $\beta = 90.11(1)^\circ$, $\gamma = 96.70(1)^\circ$; $V = 47826$ Å³; $Z = 2$; $R = 0.110$ für 57819 unabhängige Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$). Die rautenförmigen Platten enthalten im Kristallverband $\{\text{Mo}_{176}\}$ -Cluster mit einer anderen Packung sowie einem wesentlich höheren Kristallwassergehalt (ca. 600 H₂O). Strukturdaten: Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 29.205(2)$, $b = 64.040(4)$, $c = 74.622(3)$ Å; $\beta = 99.81(1)^\circ$; $V = 137522$ Å³; $Z = 4$; $R = 0.192$ für 63952 unabhängige Reflexe ($F_o > 4\sigma(F_o)$).
- [17] Anmerkung bei der Korrektur (30. März 1998): Das hier erhaltene Reaktionsgemisch ist noch relativ komplex, was sich aber vor dem Hintergrund relativiert, daß Generationen von Chemikern vergebens versucht haben, Kristalle aus Lösungen von Molybdänblau zu isolieren. Inzwischen ist es uns jedoch darüber hinaus gelungen, Synthesemethoden zu entwickeln, mit denen man innerhalb weniger Tage reine, kristalline Substanzen ohne amorphe Anteile isolieren kann. Es handelt sich um die hier angesprochenen Cluster des Typs $\{\text{Mo}_{154}\}$ ($R=0.057!$) und $\{\text{Mo}_{176}\}$, die neben H₂O- auch MeOH-Liganden aufweisen (unveröffentlichte Ergebnisse).

Rastertunnelmikroskopisch beobachteter Ausdruck von Chiralität durch achirale coadsorbierte Moleküle in chiralen Monoschichten**

Steven De Feyter, Petrus C. M. Grim, Markus Rücker, Peter Vanoppen, Christian Meiners, Michel Sieffert, Suresh Valiyaveetil, Klaus Müllen und Frans C. De Schryver*

Seit der Entdeckung der Spaltung des Natriumammonium-Salzes von racemischer Weinsäure in enantiomorphe Kristalle durch Pasteur vor 150 Jahren^[1] sind Chemiker vom Konzept der Chiralität fasziniert. Die Entwicklung der Rastersondenmethoden wie der Rastertunnelmikroskopie (STM)^[2] und der Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[3] ermöglichten die lokale Untersuchung von Monoschichten. Über die direkte Beobachtung supramolekularer Chiralität in zwei Dimensionen mit Rastersondentechniken wurde jedoch nur wenig berichtet. Eine spontane Brechung der chiralen Symmetrie durch achirale Moleküle in einem Langmuir-Blodgett (LB)-Film wurde von Viswanathan et al. mit AFM festgestellt.^[4] Enantiomorphe Monoschichtdomänen aus achiralen flüssigkristallinen,^[5] achiralen Purin-^[6] oder Didodecylbenzolmolekülen^[7] auf Graphit wurden mit STM beobachtet. Eckhardt et al. berichteten über die mit AFM verfolgte Trennung chiraler Phasen in Monoschichtkristallen aus racemischen Amphiphilen in LB-Filmen.^[8] Die direkte Beobachtung enantiomorpher Monoschicht-Kristalle aus flüssigkristallinen Enantiomeren sowie der Bildung coexistierender enantiomorpher Domänen aus einem Racemat mittels STM wurde von Stevens et al. beschrieben.^[9] Die spontane Spaltung in zwei

[*] Prof. Dr. F. C. De Schryver, Dr. S. De Feyter, Dr. P. C. M. Grim
Dr. M. Rücker, P. Vanoppen
Laboratory of Molecular Dynamics and Spectroscopy
Department of Chemistry, Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200 F, B-3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-327-989
E-mail: Frans.DeSchryver@chem.kuleuven.ac.be

C. Meiners, M. Sieffert, Dr. S. Valiyaveetil, Prof. Dr. K. Müllen
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-55021 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek (FWO) und vom Federales Diensten voor Wetenschappelijke, Technische en Culturele Aangelegenheden (DWTC) gefördert (IUAP-IV-11). S.D.F. dankt dem FWO und P.V. dem Vlaams Instituut voor de Bevordering van het Wetenschappelijk-Technologisch Onderzoek in de Industrie (IWT) für ein Postdoc-Stipendium.

Dimensionen wurde kürzlich durch Röntgenbeugungsexperimente unter streifendem Einfall gezeigt.^[10]

Zur Selbstorganisation chiraler physisorbierter Monoschichten auf einer Graphitoberfläche verwendeten wir kleine chirale organische Moleküle mit der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Das (*S*)-Enantiomer der chiralen Isophthalsäure 5-[10-(2-Methylbutoxy)decyloxy]isophthalsäure **ISA** (Abb. 1 A) wurde in 1-Heptanol gelöst, und ein kleiner Tropfen wurde auf die frisch durch Spaltung erhaltene Oberfläche von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) aufgetragen. Ein STM-Bild der resultierenden monomolekularen Schicht von (*S*)-**ISA**, die an der Basisfläche von HOPG adsorbiert ist, ist in Abbildung 1 B gezeigt. Darin ist eine dicht gepackte Anordnung von Molekülen auf der Graphitoberfläche mit submolekularer Auflösung zu erkennen; die aromatischen Isophthalsäure-Kopfgruppen der (*S*)-**ISA**-Moleküle treten deutlich als helle

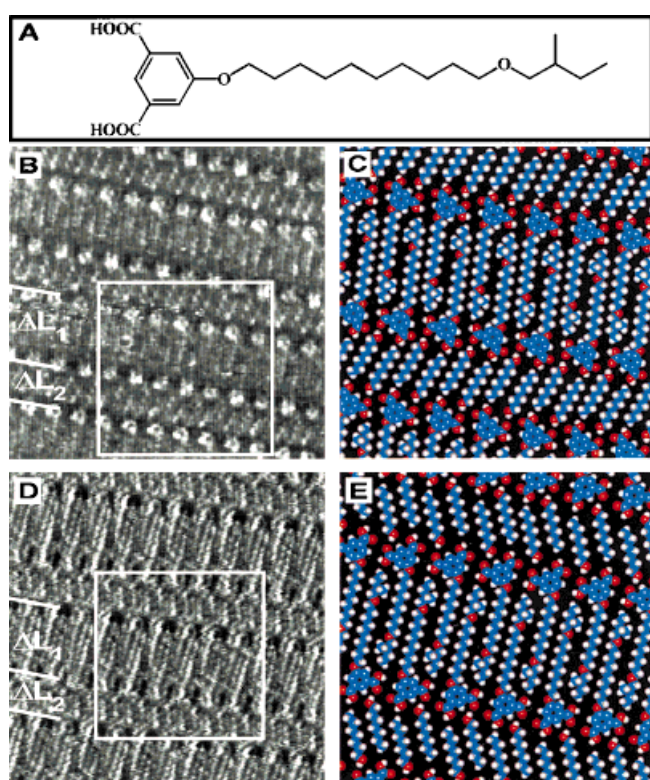


Abb. 1. A) Chemische Struktur von **ISA**. B) STM-Bild einer geordneten Monoschicht von (*S*)-**ISA**-Molekülen, die durch Physisorption an der 1-Heptanol/Graphit-Grenzfläche gebildet wurde. Bildgröße: $11.7 \times 11.7 \text{ nm}^2$. ΔL_1 ist die Breite einer Lamelle von miteinander verzahnten Reihen von (*S*)-**ISA**-Molekülen. Die Lamellenachse bildet mit der Normalen auf der Graphitachse, die mit der Ausrichtung der Alkoxyketten übereinstimmt, einen Winkel θ von $+3.5 \pm 0.7^\circ$ (positive Domäne). ΔL_2 entspricht der Breite einer aus 1-Heptanolmolekülen aufgebauten Lamelle. Die Längsrichtung der Lösungsmittelmoleküle bildet mit der Normalen auf der Lamellenachse einen Winkel φ von $+20 \pm 3^\circ$. C) Molekülmodell für die zweidimensionale Packung von (*S*)-**ISA**-Molekülen in dem Bereich, der im STM-Bild B gezeigt ist. D) STM-Bild einer geordneten Monoschicht von (*R*)-**ISA**-Molekülen, die durch Physisorption an der 1-Heptanol/Graphit-Grenzfläche gebildet wurde. Bildgröße: $11.5 \times 11.5 \text{ nm}^2$. ΔL_1 ist die Breite einer Lamelle von ineinander verzahnten Reihen von Molekülen. $\theta = -3.8 \pm 0.6^\circ$ (negative Domäne). ΔL_2 entspricht der Breite einer aus 1-Heptanolmolekülen aufgebauten Lamelle. $\varphi = -18 \pm 3^\circ$. E) Molekülmodell für die zweidimensionale Packung von (*R*)-**ISA**-Molekülen in dem im STM-Bild D gezeigten Bereich.

Bereiche hervor. Hell und dunkel beziehen sich auf den Schwarzweißkontrast in den Bildern, wobei weiß dem höchsten und schwarz dem niedrigsten gemessenen Tunnelstrom entspricht. Zwischen benachbarten Reihen von (*S*)-**ISA**-Kopfgruppen werden zwei Bereiche gefunden: Der größere ($\Delta L_1 = 30 \pm 1 \text{ \AA}$) entspricht der Länge der ausgerichteten (*S*)-**ISA**-Moleküle, der kleinere ($\Delta L_2 = 10 \pm 1 \text{ \AA}$) wird von 1-Heptanolmolekülen eingenommen. Diese sind coadsorbiert und durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den (*S*)-**ISA**-Kopfgruppen stabilisiert. Einen ähnlichen Befund erhielten Vanoppen et al. bei der Abbildung von achiralen alkoxy-substituierten Isophthalsäuremolekülen in Lösungsmitteln wie 1-Octanol oder 1-Undecanol.^[11] Grim et al. beschrieben diese Coabscheidung von Lösungsmittelmolekülen für ein Diacetylen-enthaltendes Isophthalsäurederivat,^[12] das anschließend auf der Graphitoberfläche photopolymerisiert werden kann.

Um die Struktur der monomolekularen adsorbierten Schicht genauer zu analysieren, wird diese mit der darunterliegenden Graphitoberfläche verglichen. Sofort nach der Abbildung einer adsorbierten Schicht wird die darunter befindliche Graphitoberfläche durch Erniedrigen der Gittervorspannung sichtbar gemacht. Diese Analyse zeigt, daß die Alkoxygruppen parallel zum Graphitsubstrat und in Richtung einer Graphitachse vorliegen. Die Reihen der (*S*)-**ISA**-Moleküle sind über die ganze Länge der Alkoxygruppen miteinander verzahnt, die stereogenen Zentren sind nicht atomar aufgelöst. Die Lamellenbreite ist ein Hinweis darauf, daß die Alkoxyketten dazu neigen, flach auf der Graphitoberfläche zu liegen, um die Adsorptionsenergie zu maximieren. Deshalb nehmen wir an, daß die Methylgruppe am stereogenen Kohlenstoffatom von der Graphitoberfläche weg weist. Die coadsorbierten Lösungsmittelmoleküle liegen nicht in Richtung einer Graphitachse. In diesem Bild beträgt der Winkel φ zwischen der Längsrichtung der Lösungsmittelmoleküle und einer imaginären Linie senkrecht zu einer Reihe von **ISA**-Kopfgruppen $20 \pm 3^\circ$. Abbildung 1 C zeigt ein Modell für die molekulare Anordnung auf der Grundlage der beobachteten Monoschichtstruktur. Der intralamellare Abstand zwischen zwei Kopfgruppen beträgt $9.60 \pm 0.05 \text{ \AA}$.

Der Vergleich zwischen der Richtung der Lamellenachsen (einer beliebigen Linie parallel zu einer Reihe von (*S*)-**ISA**-Kopfgruppen) und dem darunterliegenden Graphitsubstrat zeigt, daß die Lamellenachse mit der Normalen auf der Graphitachse, die mit der Ausrichtung der Alkoxyketten übereinstimmt, einen Winkel θ von $+3.5 \pm 0.7^\circ$ bildet. Wir nennen diese Domänen positiv/negativ, wenn θ , ungeachtet der Orientierung der coadsorbierten Lösungsmittelmoleküle, positiv/negativ^[13] ist. In den Bildern mit dem (*S*)-Enantiomer ist θ positiv. Das Modell in Abbildung 2 A zeigt einige (*S*)-**ISA**-Moleküle sowie das darunterliegende Graphitsubstrat. Das Fehlen von negativen Domänen weist darauf hin, daß das (*S*)-Enantiomer hinsichtlich der Packung der (*S*)-**ISA**-Lamellen eine enantiomorphe Monoschicht gebildet hat.

(*R*)-**ISA** wurde ebenfalls in 1-Heptanol gelöst und auf die Graphitoberfläche aufgetragen. Der Vergleich der Monoschichtstruktur mit der darunterliegenden Graphitoberfläche zeigt eindeutig negative Domänen ($\theta = -3.8 \pm 0.6^\circ$). Das STM-Bild von (*R*)-**ISA** (Abb. 1 D) läßt erkennen, daß die

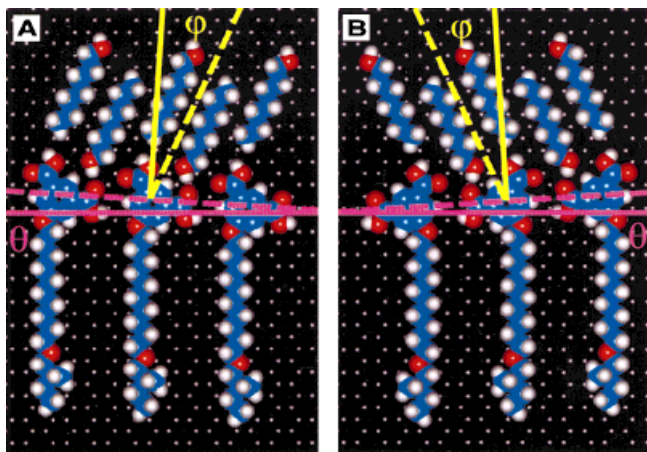


Abb. 2. Molekülmodell für die molekulare Anordnung auf dem Graphitsubstrat A) in einer positiven Domäne und B) in einer negativen Domäne. θ ist der Winkel zwischen der Lamellenachse (purpurfarbene gestrichelte Linie) und der Normalen auf der Graphitachse, die mit der Längsrichtung der Alkoxyketten übereinstimmt (purpurfarbene durchgezogene Linie). φ ist der Winkel zwischen der Längsrichtung der Lösungsmittelmoleküle (gelbe gestrichelte Linie) und der Normalen (gelbe durchgezogene Linie) auf der Lamellenachse.

Reihen aus den Alkoxyketten wie bei der Schicht aus (*S*)-ISA miteinander verzahnt sind. Der intralamellare Abstand zwischen zwei Kopfgruppen beträgt 9.60 ± 0.05 Å. Zwischen benachbarten Lamellen aus chiralen Molekülen sind 1-Heptanolmoleküle coadsorbiert, der oben definierte Winkel φ beträgt $-18 \pm 3^\circ$. Abbildung 1 E zeigt ein Modell für diese molekulare Anordnung. In Abbildung 2 B ist ein Modell für einige (*R*)-ISA-Moleküle auf einer Graphitoberfläche dargestellt.

Abgesehen von der Packung der Lösungsmittelmoleküle ist das Vorzeichen des Winkels θ zwischen der Lamellenachse und der Normalen auf der Graphitachse, die sich mit der Ausrichtung der Alkoxyketten deckt, der einzige Unterschied zwischen positiven Domänen (nur mit (*S*)-ISA erhalten) und negativen Domänen (nur mit (*R*)-ISA erhalten). Die aus (*S*)-ISA- oder (*R*)-ISA-Molekülen aufgebauten Lamellen bilden positive bzw. negative, zueinander enantiomorphe Domänen.

Die 1-Heptanolmoleküle sind, wie bereits erwähnt, sowohl in positiven als auch in negativen Domänen nicht senkrecht zur Lamellenachse der Isophthalsäuremoleküle orientiert, und das Vorzeichen des Winkels φ hängt von den Domänen ab, in denen diese Moleküle coadsorbiert sind. In sämtlichen STM-Bildern findet man in den von (*S*)-ISA-Molekülen gebildenden positiven Domänen für φ einen positiven Wert, in den von (*R*)-ISA-Molekülen gebildeten negativen Domänen einen negativen, was schematisch in Abbildung 2 dargestellt ist.^[14] Der Absolutwert dieses Winkels variiert von 7° bis 25° . Der Ursprung für diese Variationen könnte zu finden sein im Unterschied der relativen Positionen von ISA-Kopfgruppen in zwei benachbarten Lamellen, zwischen denen die Lösungsmittelmoleküle adsorbiert sind, der zu geringfügig unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen führt. Zur Optimierung der Wasserstoffbrückenbindungen werden die Lösungsmittelmoleküle sich so orientieren, daß eine maximale Stabilisierung erreicht wird.

Genau genommen sind positive und negative Domänen nicht vollständig enantiomorph, da die Beträge der Winkel φ

nicht gleich sind. Deshalb ist es eher angebracht, bei der Beschreibung dieses Systems den Ausdruck „quasi-enantiomorph“ zu verwenden. Der Zusammenhang zwischen den Vorzeichen von θ und φ ermöglicht es jedoch, eine Domäne eindeutig als positiv (bestehend aus (*S*)-Enantiomer) oder negativ (bestehend aus (*R*)-Enantiomer) einzuordnen, ohne sich auf das darunterliegende Graphitsubstrat zu beziehen. Es handelt sich hier somit um den ersten Fall, bei dem die Orientierung von achiralen coadsorbierten Molekülen die Chiralität der Domänen widerspiegelt.

STM-Aufnahmen mit dem Racemat (*RS*)-ISA zeigen nebeneinander vorliegende positive und negative Domänen (Abb. 3). Der Einschub in Abbildung 3 zeigt eine vergrößerte Darstellung der Domänengrenze, die linke Domäne ist negativ, die rechte positiv. Die zweidimensionale Packung der Isophthalsäuremoleküle innerhalb der positiven und negativen Domänen ist identisch zur adsorbierten Schicht aus (*S*)-ISA bzw. (*R*)-ISA. Dies legt nahe, daß das Racemat eine physisorbierte Monoschicht aus chiralen getrennten quasi-enantiomorphen Domänen bildet.

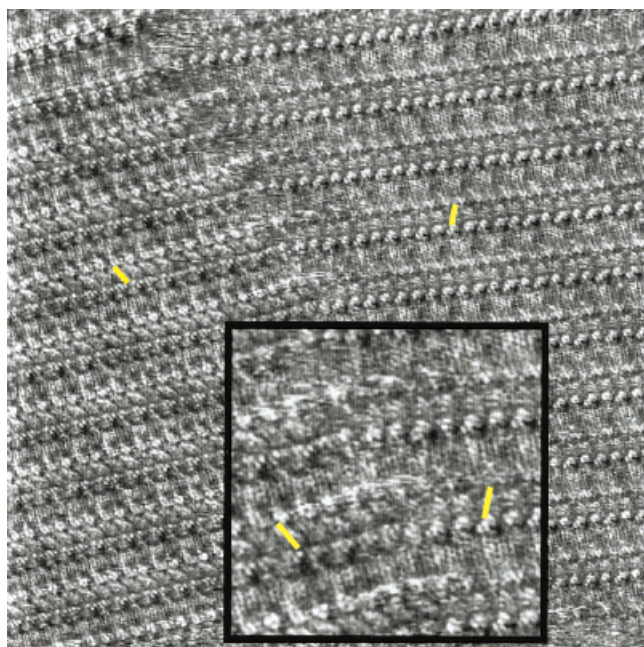


Abb. 3. STM-Bild einer geordneten Monoschicht, die nach dem Auftragen der Lösung von (*RS*)-ISA auf die Graphitoberfläche entstand. Bildgröße: 37×37 nm². Der Einschub zeigt vergrößert einen Teil der Domänengrenze (13.7×13.7 nm²). Auf der linken Seite des Bildes ist eine negative Domäne und auf der rechten eine positive zu sehen. Die Orientierung der coadsorbierten Lösungsmittelmoleküle, die durch gelbe Linien angedeutet ist, spiegelt die Chiralität der jeweiligen Domänen wider.

Kontrollexperimente mit einem in 1-Octanol gelösten achiralen Isophthalsäurederivat (5-Octadecyloxyisophthalsäure) ergaben, daß sowohl positive als auch negative Domänen gebildet werden. Die Alkoholmoleküle spiegelten die Chiralität der Domänen nicht wider, da für φ sogar innerhalb derselben Domäne sowohl positive als auch negative Werte erhalten werden (ohne Bild). 5-[10-(Butoxy)decyloxy]isophthalsäure, ein achirales Analogon von ISA, ist

keine adäquate Vergleichsverbindung, da unterschiedliche Monoschichtstrukturen festgestellt wurden (ohne Bild).^[15]

Wir konnten zeigen, daß nicht nur die molekulare Chiralität auf einen chiralen supramolekularen Packungsmodus übertragen wird, sondern daß auch achirale coadsorbierte Lösungsmittelmoleküle die Chiralität der Monoschicht widerspiegeln.

Experimentelles

(R)-, (S)- und (RS)-ISA wurden aus den entsprechenden Enantiomeren bzw. aus dem Racemat von 2-Methyl-1-butanol hergestellt. (R)-2-Methyl-1-butanol wurde aus (R)-2-Methyl-1-buttersäure^[16] (*R:S* ≈ 92:8 laut GC und Drehwert) unter Erhaltung der Konfiguration hergestellt, wie in Lit.^[17] beschrieben. (S)-2-Methyl-1-butanol wurde von der Firma Fluka bezogen (*S:R* ≈ 99:1 laut GC). Die Enantiomerenverhältnisse von (R)- und (S)-ISA wurden als identisch mit denen der entsprechenden Ausgangsalkohole angenommen, da im Verlauf der Synthese keine Racemisierung nachgewiesen werden konnte. Über Einzelheiten der Herstellung und die spektroskopischen Daten wird an anderer Stelle berichtet.

Vor der STM-Aufnahme wurde die Verbindung mit einer Konzentration von etwa 5 mg mL⁻¹ in 1-Heptanol (Aldrich, 99%) gelöst. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf die Basisfläche einer Probe HOPG (ZYG-Grad, Advanced Ceramics Inc., Cleveland, OH) aufgetragen. Die Sondenspitze wurde in die Lösung getaucht und an die Flüssigkeit/Feststoff-Grenzfläche herangeführt. Die STM-Bilder wurden im Modus mit variablem Strom (konstante Höhe der Sondenspitze) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen. STM-Bilder, die bei niedrigen Gittervorspannungen erhalten wurden, zeigten zuverlässig die atomare Struktur von HOPG und lieferten so einen internen Kalibrierstandard für die Untersuchungen der Monoschichten. Zur Durchführung der STM-Experimente wurde ein Discoverer-Rastertunnelmikroskop (Topometrix Inc., Santa Barbara, CA) und ein externer Puls/Funktions-Generator (Model HP8111A) verwendet. Die Sondenspitzen wurden aus Platin/Iridium(80/20)-Draht mit 0.2 mm Durchmesser in wäßriger 2N KOH/6N NaCN-Lösung elektrochemisch geätzt. Typischerweise wurden ein Tunnelstrom von 0.5–1 nA und eine Gittervorspannung von 0.2–1 V (Probe negativ) verwendet. Die STM-Bilder wurden bezüglich der Geräterift korrigiert.

Eingegangen am 15. August 1997 [Z10823]

Stichwörter: Chiralität • Monoschichten • Rastertunnelmikroskopie

- [1] L. Pasteur, *C.R. Seances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57–61.
- [3] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930–933.
- [4] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwarz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [5] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [6] S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419–424.
- [7] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2096–2099.
- [8] C. J. Eckhardt, N. M. Peachy, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [9] a) F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955–957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900–901; b) D. M. Walba, F. Stevens, N. A. Clark, D. C. Parks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 591–597.
- [10] a) P. Nassoy, M. Goldman, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460; b) I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leisorowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933–942.
- [11] P. Vanoppen, P. C. M. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19636–19641.

- [12] P. C. M. Grim, S. De Feyter, A. Gesquière, P. Vanoppen, M. Rücker, S. Valiyaveetil, G. Moessner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2713–2715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2601–2603.
- [13] Positiv ist definiert als Drehung von der Normalen zur Orientierung der organisierten Struktur im Uhrzeigersinn. Die Normale kann auf die Graphitachse (θ) oder die Lamellenachse (φ) bezogen werden (Abb. 2).
- [14] Unsere Schlußfolgerungen basieren auf etwa 50 STM-Aufnahmen für jedes Enantiomer. Keines der erhaltenen STM-Bilder steht mit den im Text ausgeführten Ergebnissen im Widerspruch.
- [15] Diese Verbindung bildet zwei Typen von Monoschichtstrukturen. Einige Domänen sind vollkommen ungeordnet und enthalten ringartige Strukturen, einzelne kleine Lamellen usw. Andere Domänen sind aus Lamellen aufgebaut, aber die Lamellenbreite (20 ± 1 Å) und der intralamellare Abstand zwischen zwei Kopfgruppen (8.4 ± 0.2 Å) sind viel kleiner als die Werte, die für ISA-Moleküle erhalten wurden. Der Winkel zwischen der Längsrichtung der ausgerichteten Alkoxyketten und der Lamellenachse beträgt ca. $43 \pm 2^\circ$. Es wurde keine Coabscheidung von Lösungsmittelmolekülen beobachtet. Diese großen Abweichungen sind vermutlich auf die Etherfunktion in der Alkylkette und das Fehlen eines stereogenen Zentrums zurückzuführen. Bei ISA zwingen diese stereogenen Zentren wahrscheinlich aufgrund sterischer Hinderung die Seitenketten in eine gestreckte Konformation und in eine zur Lamellenachse nahezu senkrechte Orientierung.
- [16] K. Freudenberg, W. Lwowski, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 594, 76.
- [17] M. Hjalmarsson, H.-E. Högborg, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1985**, 39, 793.

Ein dendritischer Makrocyclus als organisches High-spin-Polyradikal mit $S = 10$ -Grundzustand**

Andrzej Rajca,* Jirawat Wongsriratanakul, Suchada Rajca und Ronald Cerny

Organische Moleküle im High-spin-Zustand haben eine große Zahl ferromagnetisch gekoppelter ungepaarter Elektronen.^[1] Beim Design und bei der Synthese solcher Verbindungen besteht die Herausforderung darin, die starken, über die Bindungen erfolgenden (Through-bond-)Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilen des Moleküls aufrechtzuerhalten.^[1d, 2] Durch hocheffiziente Bildung ungepaarter Elektronen und/oder mehrere Möglichkeiten zur ferromagnetischen Kopplung wurden organische Verbindungen mit einer Spinquantenzahl $S > 5$ erhalten.^[3–6] Das organische Molekül mit der bisher höchsten Spinquantenzahl, ein Nonacarbon mit $S = 9$, wurde 1993 von Iwamura und Mitarbeitern beschrieben.^[3]

Das Polyradikal **1** wurde als „organischer Spincluster“ konzipiert.^[6, 7] Da die ferromagnetische Kopplung über eine 1,3-Phenyleneinheit deutlich stärker als über eine 3,4'-Biphenyleneinheit erfolgt, können den ungepaarten Elektronen in

[*] Prof. A. Rajca, J. Wongsriratanakul, Dr. S. Rajca, Prof. R. Cerny
Department of Chemistry
University of Nebraska
Lincoln, NE 68588 (USA)
Fax: (+1) 402-472-9402
E-mail: arajca@unlinfo.unl.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9510096) gefördert. Wir danken Dr. Richard Schoemaker für die NMR-Messungen und Frau Nissakorn Thongkon für Hilfe bei der Synthese.