

**Elektrischer Strom durch ein Molekül – Einfluss der Position der Ankergruppen\*\***

Marcel Mayor,\* Heiko B. Weber,\* Joachim Reichert,  
Mark Elbing, Carsten von Hänisch, Detlef Beckmann  
und Matthias Fischer

Untersuchungen zum Elektronentransport durch Einzelmoleküle sind erst seit kurzem möglich, und ihre Interpretation ist eine interessante wissenschaftliche Herausforderung. Dieses Interesse wird durch die Möglichkeit erhöht, elektronische Schaltkreise aus Molekülen aufzubauen, eine Vision, die häufig als „molekulare Elektronik“ bezeichnet wird.<sup>[1]</sup> Tunnelströme wurden bisher an molekularen Filmen erforscht, einerseits auf Oberflächen mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM),<sup>[2]</sup> andererseits unter Verwendung von Elektrodenpaaren, die aus gekreuzten Drahtkontakten<sup>[3]</sup> oder Quecksilbertropfen mit metallischen Oberflächen als Gegenelektrode<sup>[4]</sup> bestanden. Der elektrische Kontakt über Einzelmoleküle wurde entweder an verdünnten molekularen Filmen mit der STM<sup>[5]</sup> oder aber mithilfe mechanisch kontrollierter Bruchkontakte (MCBs) hergestellt.<sup>[6–9]</sup> Letztere Methode hat sich als besonders leistungsfähig für die Untersuchung von Einzelmolekülen erwiesen, die kovalent an zwei Elektroden gebunden sind, wie durch den Vergleich der elektronischen Eigenschaften von Molekülen gezeigt werden konnte, die sich in ihrer Symmetrie entlang der Molekülachse unterscheiden.<sup>[8]</sup> Dabei hängen die gemessenen Strom-Spannungs(*I-U*)-Kennlinien nicht nur von den Moleküleigenschaften ab, sondern auch von der Konfiguration des mikroskopischen Kontakts. Die ziemlich starke kovalente Anbindung an die im atomaren Maßstab ungeordneten metallischen Elektroden führt zu Schwankungen von Probe zu Probe, die sowohl für kontrollierte wissenschaftliche Studien als auch für die maßgeschneiderte Anpassung der elektronischen Eigenschaften unerwünscht sind. Hier beschreiben wir eine Strategie zur elektronischen Entkopplung der Moleküleigenschaften von den ungeordneten Elektroden, indem die relative Position der Thiol-Ankergruppen am molekularen Stab variiert wird (*meta* statt *para*). Bei stäbchenförmigen  $\pi$ -Systemen ist die elektronische Kommunikation in *meta*-Position wegen der mangelnden Konjugation geringer als in *para*-Position, wie beispielsweise aus elektrochemischen Untersuchungen<sup>[10]</sup> und theoretischen Studien<sup>[11]</sup> bekannt ist. Wir bestätigen hier die Gültigkeit dieser Aussage in Bezug auf die Ankergruppen

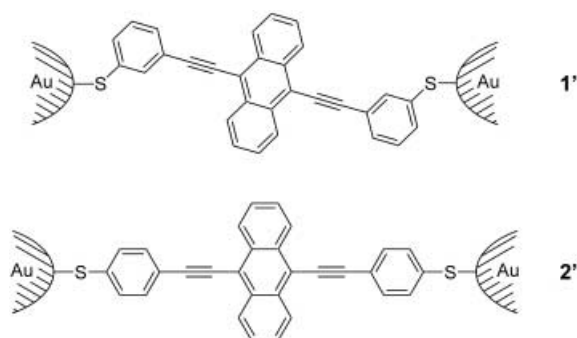
[\*] Dr. M. Mayor, Dr. H. B. Weber, Dr. J. Reichert, M. Elbing,  
Dr. C. von Hänisch, Dr. D. Beckmann, M. Fischer  
Institut für Nanotechnologie  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 7247-82-5685  
E-mail: marcel.mayor@int.fzk.de  
heiko.weber@int.fzk.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Strategiefonds der Helmholtz-Gemeinschaft gefördert.

einzelner immobilisierter molekularer Stäbe zwischen zwei Elektroden.

In einem weiteren, ergänzenden Ansatz wurde der Stromfluss unterdrückt, indem das  $\pi$ -System intern durch ein *trans*-Pt<sup>II</sup>-Ion unterbrochen wurde. Dadurch konnte der Widerstand der Molekül-Bruchkontakt-Anordnung erheblich erhöht werden.<sup>[9]</sup>

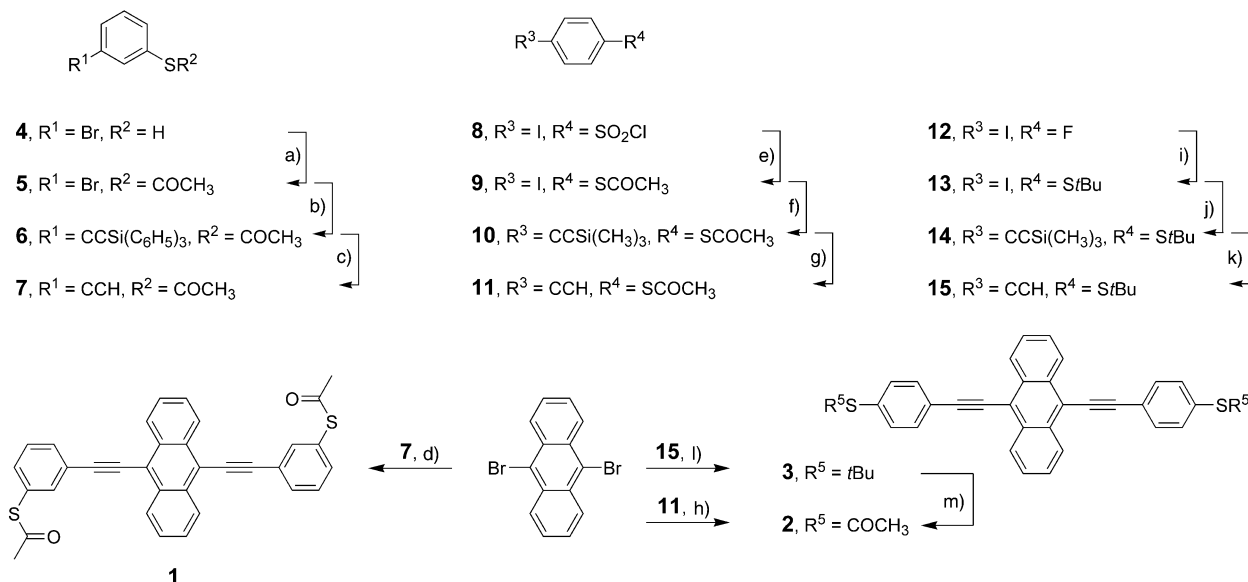
Hier beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung der molekularen Stäbe **1** und **2**, die aus einer 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracen-Einheit und Acetyl-geschützten Thiol-Ankergruppen in *meta*- bzw. *para*-Position aufgebaut sind (siehe Schema 1). Die Einzelmolekülkontakte wurden ebenso wie in unseren früheren Experimenten<sup>[8]</sup> durch Entschützen der Acetylsulfanylgruppen an der Goldoberfläche der Elektroden des MCB und daraus resultierendes Immobilisieren der molekularen Stäbe (als **1'** bzw. **2'**) gebildet.



Schema 1 zeigt die Synthese der Verbindungen **1** und **2**. Schützen von 3-Bromthiophenol (**4**) mit Essigsäureanhydrid führte zum Acetyl-geschützten 3-Bromthiophenol **5**. In einer

Sonogashira-Kupplung wurde Brom in **5** durch Triphenylsilyl(THPS)ethynyl ersetzt. Abspalten der THPS-Schutzgruppe von **6** mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und anschließendes Schützen der Thiolgruppe mit Essigsäureanhydrid gaben das Ethynylbenzol **7**. Im nächsten Schritt wurden beide Bromatome von 9,10-Dibromanthracen durch **7** in einer durch [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und CuI katalysierten Sonogashira-Kupplung verdrängt. Die stark fluoreszierende Zielverbindung **1** wurde als orangefarbener Feststoff nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 3 % erhalten. **1** ist in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> löslich.

Der molekulare Stab **2**, der die Schwefel-Ankergruppen in *para*-Position trägt, wurde auf zwei Wegen hergestellt. In Anlehnung an die Synthese von **1** wurde zunächst nach einer bekannten Vorschrift<sup>[12]</sup> 1-Acetylsulfanyl-4-ethynylbenzol (**11**) aus 4-Iodobenzolsulfonsäurechlorid (**8**) synthetisiert und anschließend in das Acetyl-geschützte 4-Iodthiophenol **9** überführt. Da Iod eine bessere Abgangsgruppe als Brom ist, konnten für die Sonogashira-Kupplung von **9** mildere Bedingungen als für die von **5** angewendet werden. Ausgehend von Trimethylsilyl(TMS)-geschütztem Acetylen wurde so das TMS-geschützte Ethynylbenzol **10** erhalten. Ähnliche Reaktionsbedingungen wie oben für **6** beschrieben führten zur Entschützen von **10** zu **11**. Unter Sonogashira-Kupplungsbedingungen ähnlich denen für **7** wurden beide Bromatome in 9,10-Dibromanthracen durch **11** verdrängt; nach Säulenchromatographie wurde der molekulare Stab **2** in 5 % Ausbeute erhalten. **2** ist ebenfalls stark fluoreszierend und ähnelt in seinem Löslichkeitsverhalten **1**. In der Hoffnung, größere Mengen an **2** zu erhalten, entwarfen wir einen alternativen Syntheseweg. Dieser sollte zugleich die Verbindung **3** als Modellverbindung für die Röntgenstrukturanalyse liefern, da trotz zahlreicher Versuche keine Kristalle von **2** erhalten



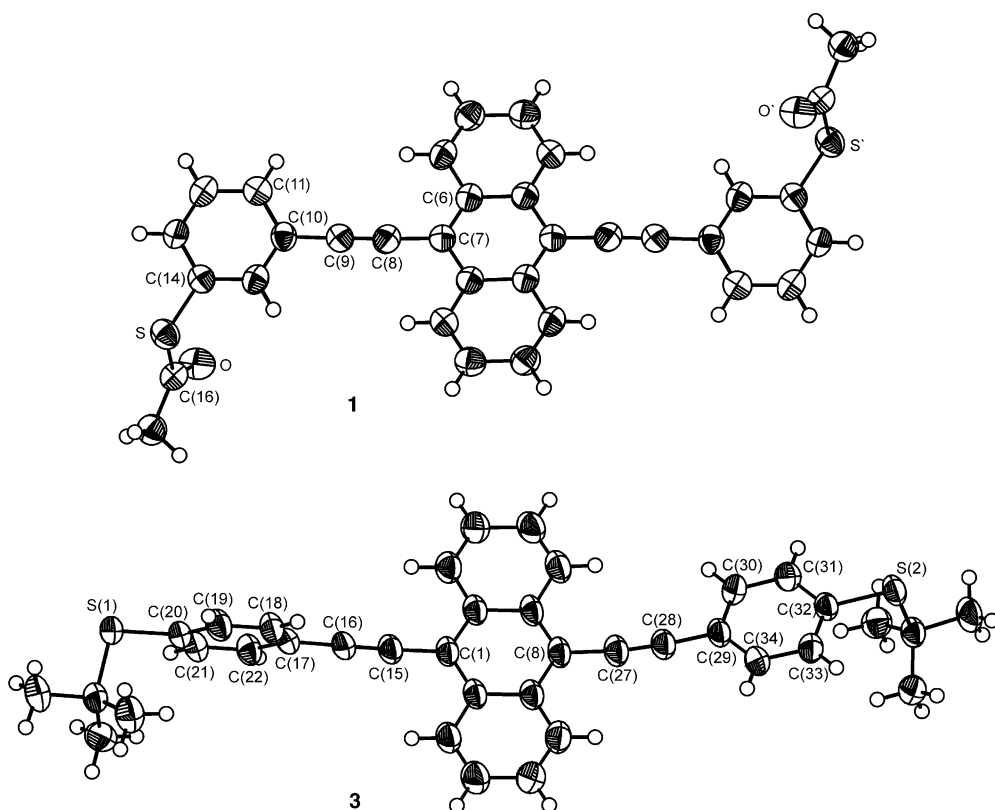
**Schema 1.** Synthese der Acetyl-geschützten stabförmigen Verbindungen **1** und **2**. a) Ac<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, RT, 93 %; b) HCCSi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PPh<sub>3</sub>, CuI, *i*Pr<sub>2</sub>NH, Rückfluss, 38 %; c) TBAF, THF, AcOH, Ac<sub>2</sub>O, 0 °C, 68 %; d) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 90 °C, 3 %; e) 1. Zn, Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>, 75 °C; 2. AcCl, 50 °C, 98 %; f) HCCSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, 40 °C, 98 %; g) TBAF, THF, AcOH, Ac<sub>2</sub>O, 0 °C, 69 %; h) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], CuI, Et<sub>3</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 90 °C, 5 %; i) NaSi<sup>t</sup>Bu, DMF, 70 °C, 44 %; j) HCCSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, *i*Pr<sub>2</sub>NH, Raumtemperatur (RT), 93 %; k) TBAF, THF, 0 °C, 100 %; l) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], CuI, Et<sub>2</sub>NH, Rückfluss, 71 %; m) BBr<sub>3</sub>, AcCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, RT, 49 %.

werden konnten, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren. Nucleophile Substitution von Fluor in **12** durch Natrium-*tert*-butylthiolat gab 1-*tert*-Butylsulfanyl-4-iodbenzol (**13**). Wie bei **9** wurde TMS-geschütztes Acetylen eingeführt; durch Entschützen erhielten wir das Ethinylbenzol **15**. Der *tert*-Butyl-geschützte Stab **3** wurde durch Austausch beider Bromatome in 9,10-Dibromanthracen durch **15** erhalten. Im letzten Schritt wurden die *tert*-Butylsulfanylgruppen durch Reaktion mit Bortribromid<sup>[13]</sup> in Gegenwart von Acetylchlorid in die Acetylsulfanylgruppen umgewandelt, was den Stab **2** in einer Ausbeute von 49 % lieferte.

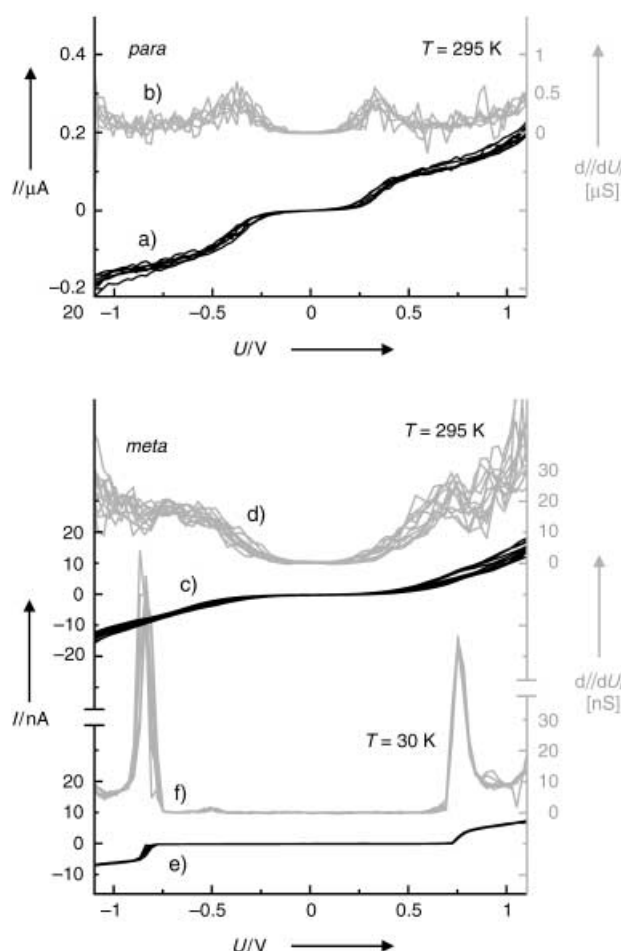
Alle neuen Verbindungen wurden massenspektrometrisch, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert. Außerdem wurden die Strukturen der Stäbe **1** und **3** röntgenographisch bestimmt (Abbildung 1).<sup>[14]</sup> Langsames Verdampfen einer Lösung von **1** in Chloroform und einer Lösung von **3** in Diethylether ergab für die Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle. Die inversionssymmetrische Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . In ihr sind die Phenylringe und die Anthracen-Untereinheit nahezu coplanar angeordnet (Winkel C(6)–C(7)–C(10)–C(11): 9.1(1)°, und der intramolekulare Schwefel–Schwefel-Abstand beträgt 1.78(2) nm. Verbindung **3** dagegen kristallisiert monoklin (Raumgruppe *C*2/c). Überraschenderweise ist ihre Molekülstruktur nicht inversionssymmetrisch, und es werden zwei unterschiedliche

*tert*BuS-Phenyl-Gruppen gefunden. Während der Phenylring C(17)–C(22) relativ zur Anthracen-Einheit um 78.2(1)° verdreht ist, weicht der Phenylring C(29)–C(34) nur um 8.1(1)° von der Anthracen-Ebene ab. Diese unterschiedlichen Anordnungen der Substituenten sind wahrscheinlich eine Folge von Packungseffekten im Kristall, da NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung keinerlei Hinweise auf unterscheidbare Phenyl- oder *tert*-Butyl-Gruppen lieferten. Der S–S-Abstand ist mit 1.99(2) nm etwas kürzer als der berechnete Wert von 2.18 nm für ein ideales lineares Molekül.<sup>[15]</sup>

Das Elektronentransportverhalten wurde mit der MCB-Technik untersucht, wozu in mehreren Experimenten die Acetyl-geschützten molekularen Stäbe **1** und **2** aus  $5 \times 10^{-4}$  M THF-Lösungen zwischen zwei Goldelektroden immobilisiert wurden. Details der Vorgehensweise für die Immobilisierung sowie Strom-Spannungs-Kurven von **2** wurden bereits beschrieben.<sup>[8,9]</sup> Der in *para*-Position fixierte Stab **2** lieferte bei Raumtemperatur *I*–*U*-Kennlinien, die bei Vorliegen eines stabilen Molekülkontakts reproduzierbar waren. Bei der Wiederholung der Versuche fand man jedoch teilweise Schwankungen von Probe zu Probe, die in der Natur von Einzelmolekül-Experimenten begründet sind. Abbildung 2a zeigt ein typisches Beispiel. Häufig wurde eine breite, stufenartige Erhöhung der Stromstärke beobachtet; bei *U* = 1 V wurden für unterschiedliche Molekülkontakte Strom-



**Abbildung 1.** Strukturen von **1** und **3** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: **1**: S–C(14) 176.6(3), S–C(16) 177.6(4), C(16)–O 119.8(4), C(7)–C(8) 141.3(5), C(8)–C(9) 119.7(5), C(9)–C(10) 142.8(5); C(14)–S–C(16) 101.2(2), C(7)–C(8)–C(9) 178.0(4), C(8)–C(9)–C(10) 179.5(4); **3**: C(1)–C(15) 144.4(4), C(15)–C(16) 119.8(4), C(16)–C(17) 144.6(4), C(8)–C(27) 143.9(4), C(27)–C(28) 120.1(4), C(28)–C(29) 144.1(4); C(1)–C(15)–C(16) 175.1(3), C(15)–C(16)–C(17) 177.0(3), C(8)–C(27)–C(28) 173.6(3), C(27)–C(28)–C(29) 175.1(3).



**Abbildung 2.**  $I$ - $U$ -Kennlinien (a, c, e), die bei stabilem Molekülkontakt in einem MCB reproduzierbar aufgenommen wurden, und deren numerische Ableitung  $dI/dU$  (b, d, f). a, b) Für Au-2'-Au bei Raumtemperatur, c, d) für Au-1'-Au bei Raumtemperatur, e, f) für Au-1'-Au bei  $T \approx 30$  K.

stärken im Bereich von 0.2 bis 1  $\mu$ A gemessen. Bei der Immobilisierung von **1** zwischen den Au-Elektroden des Bruchkontakts resultierte ebenfalls eine stabile Anordnung (**1'**), die die Aufnahme reproduzierbarer Strom-Spannungs-Kennlinien bei Raumtemperatur erlaubte (Abbildung 2c). Die gemessenen Ströme für **1'** waren jedoch mit etwa 10 nA bei  $U = 1$  V fast zwei Größenordnungen kleiner als die für **2'** unter ähnlichen Bedingungen bestimmten. Die Strom-Spannungs-Kurven von **1'** enthielten kaum sichtbare und weniger gut aufgelöste, treppenartige Stufen bei  $U \approx 0.75$  V, die besser in der ersten Ableitung als breites Maximum sichtbar werden (Abbildung 2d). Diese Stufen rühren vermutlich von resonantem Tunneltransport durch das HOMO her, wie dies bereits für **2'** berechnet wurde.<sup>[16]</sup> Daneben erlaubten uns kürzlich erzielte Fortschritte in der Anwendung der MCB-Technik,<sup>[17]</sup> **1'** auch bei Temperaturen von ca. 30 K zu untersuchen (Abbildung 2e). Die  $I$ - $U$ -Kennlinien aus diesen Tieftemperaturmessungen zeigen sehr schön aufgelöste treppenartige Merkmale bei  $U \approx 0.75$  V. Dieser klare Unterschied deutet darauf hin, dass der Molekülkontakt bei Raumtemperatur beträchtlich fluktuiert und die Messung eine Mittelung

über mehrere mikroskopische Konfigurationen darstellt. Die Leitfähigkeit nimmt aber gegenüber der bei Raumtemperatur nicht exponentiell ab, was darauf schließen lässt, dass nicht thermisch aktiviertes Hüpfen, sondern hauptsächlich Tunnel-effekte den Elektronentransport bestimmen.<sup>[18]</sup>

Der Vergleich zwischen **1'** und **2'** führt zu folgenden Schlussfolgerungen: a) Der Leitwert hängt von der Molekülstruktur ab und kann gezielt auf molekularer Ebene eingestellt werden, indem die Position der Ankergruppen bei der Synthese geeignet gewählt wird. b) Die Verminderung der Stromstärke bei **1'** mit den Ankergruppen in *meta*-Stellung gegenüber **2'** ist besonders wertvoll für den Aufbau stabiler Molekülkontakte, da eine reduzierte Stromstärke eine höhere Stabilität bewirkt. Dennoch sind die Daten bei Raumtemperatur immer noch relativ starken Schwankungen unterworfen. c) Der Stromtransport erfolgt offenbar tatsächlich dominierend durch die Au-S-C-Bindung und nicht durch „Springen“ der Elektronen vom Metall auf das  $\pi$ -System des Moleküls. d) Unseren bisherigen Daten zufolge scheint sich bei einer *meta*-Anbindung die Reproduzierbarkeit der  $I$ - $U$ -Messung zu erhöhen, da das Molekül elektronisch weniger stark an die ungeordneten Elektroden gekoppelt ist.

Darüber hinaus bestätigen die Tieftemperaturuntersuchungen<sup>[17]</sup> das Auftreten von hochsymmetrischen  $I$ - $U$ -Kennlinien und weisen so auf eine gleichartige Kontaktierung der Moleküle an beide Elektroden hin.

Diese Resultate belegen, dass elektronische Eigenschaften durch gezielt entworfene Molekülstrukturen eingestellt werden können. Hier haben wir den Einfluss der Position der Ankergruppen beschrieben. Sicherlich lassen sich weitere elektronische Funktionen durch maßgeschneiderte Moleküle erzielen. Gegenwärtig beschäftigen wir uns mit Systemen, die aufgrund ihrer Molekülstruktur die Funktion von Schaltern und Gleichrichtern übernehmen könnten.

## Experimentelles

9,10-Bis[3-(acetylsulfanyl)phenyl]ethynyl]anthracen **1**: 9,10-Dibromanthracen (0.200 g, 0.595 mmol) wurde in Ar-gesättigtem Triethylamin (1 mL) und Toluol (15 mL) gelöst. Danach wurden nacheinander Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) (0.0688 g; 0.0595 mmol), Kupferiodid (0.017 g; 0.0893 mmol) und das Thioacetat **7** (0.262 g, 1.488 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde in Ar-Atmosphäre 25 h bei 90°C gerührt und nach dem Abkühlen in 2N Salzsäure/Eis gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Toluol extrahiert, die organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/ $CH_2Cl_2$ ) ergab **1** (0.010 g, 0.019 mmol, 3%) als orangefarbenen Feststoff. Schmp.: 203–205°C (Zers.);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.65$ – $8.69$  (m, 4H), 7.80–7.83 (m, 4H), 7.64–7.68 (m, 4H), 7.46–7.52 (m, 4H), 2.49 ppm (s, 6H);  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 193.61$  (CO), 137.34, 134.77, 132.65, 132.15, 129.42, 128.55, 127.23, 127.05, 124.64, 118.36 ( $C_{arom.}$ ), 101.31, 87.53 ( $C \equiv C$ ), 30.34 ppm ( $CH_3$ ); MALDI-TOF-MS:  $m/z$ : 525.81 [ $M^+$ ], 514.75, 505.75, 451.70 [ $M^+$ -SAC], 409.70. Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{34}H_{22}O_2S_2$ : C 77.54, H 4.21; gefunden: C 77.17, H 4.35.

9,10-Bis[4-(acetylsulfanyl)phenyl]ethynyl]anthracen **2**: Das *tert*-Butyl-substituierte Anthracen **3** (0.0234 g, 0.042 mmol) wurde in einer Mischung aus wasserfreiem, Ar-gesättigtem  $CH_2Cl_2$  (1.5 mL) und wasserfreiem, Ar-gesättigtem Toluol (1.5 mL) gelöst. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt. Nach der Zugabe von Acetylchlorid (0.1256 g, ca. 0.12 mL, 1.6 mmol) wurde eine Bortribromidlösung

(1.0 M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.09 mL, 0.09 mmol) zugetropft. Nach dem Entfernen des Eisbads wurde die Reaktion 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in Eiswasser (etwa 100 mL) gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert, die Etherphase mit Wasser neutral gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und die Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan 2/1) und anschließendes Waschen mit Diethylether ergab **2** (0.0108 g, 0.021 mmol, 49%) als gelbroten Feststoff. Schmp.: 248–249 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.65–8.69 (m, 4H), 7.81 (d,  $J$  = 8 Hz, 4H), 7.65–7.68 (m, 4H), 7.51 (d,  $J$  = 8 Hz, 4H), 2.48 ppm (s, 6H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 193.43 (CO), 134.47, 132.26, 132.17, 128.63, 127.21, 127.06, 124.57, 118.41 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 101.74, 88.14 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 30.38 ppm ( $\text{CH}_3$ ); MALDI-TOF-MS: 525.91 [ $M^+$ ], 452.80 [ $M^+$ -SAc]. Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ : C 77.54, H 4.21; gefunden: C 77.38, H 4.32.

Eingegangen am 23. Juni 2003 [Z52179]

**Stichwörter:** Ankergruppenposition · Einzelmolekül-Untersuchungen · Elektronentransport · Molekulare Elektronik · Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

- [1] a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541–548; b) M. A. Reed, J. M. Tour, *Sci. Am.* **2000**, 282, 86–93; c) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556–4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378–4400; d) M. Mayor, H. B. Weber, *Chimia* **2002**, 56, 494–499.
- [2] F.-R. F. Fan, J. Yang, S. M. Dirk, D. W. Price, D. Kosynkin, J. M. Tour, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2454–2455.
- [3] a) J. G. Kushmerick, D. B. Holt, S. K. Pollack, M. A. Ratner, J. C. Yang, T. L. Schull, J. Naciri, M. H. Moore, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10654–10655; b) J. G. Kushmerick, D. B. Holt, J. C. Yang, J. Naciri, M. H. Moore, R. Shashidhar, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 086802/1–086802/4; c) T. L. Schull, J. G. Kushmerick, C. H. Patterson, C. George, M. H. Moore, S. K. Pollack, R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3202–3203.
- [4] R. E. Holmlin, R. F. Ismagilov, R. Haag, V. Mujica, M. A. Ratner, M. A. Rampi, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2375–2378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2316–2320.
- [5] a) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, 271, 1705–1707; b) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapelton, D. W. Price, Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, 292, 2303–2307; c) L. Patrone, S. Palacin, J. P. Bourgoin, J. Lagoute, T. Zambelli, S. Gauthier, *Chem. Phys.* **2002**, 281, 325–332.
- [6] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252–254.
- [7] a) C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 12505–12513; b) C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, *Nanotechnology* **1999**, 10, 8–13.
- [8] a) J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 176804/1–176804/4; b) H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. von Löhneysen, *Chem. Phys.* **2002**, 281, 113–125; c) siehe auch H. B. Weber, M. Mayor, *Phys. Unserer Zeit* **2003**, 34, 272–278.
- [9] M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1228–1231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1183–1186.
- [10] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2002**, 960, 16–28.
- [11] S. N. Yaliraki, M. A. Ratner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2002**, 960, 153–162.
- [12] D. T. Gryko, C. Clausen, K. M. Roth, N. Dontha, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7345–7355.
- [13] N. Stühr-Hansen, J. B. Christensen, N. Harrit, T. Bjørnholm, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1275–1282.
- [14] **1**:  $a = 629.7(1)$ ,  $b = 909.0(2)$ ,  $c = 1108.5(2)$  pm,  $\alpha = 85.83(3)$ ,  $\beta = 89.55(3)$ ,  $\gamma = 79.36(3)^\circ$ ,  $V = 621.9(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; triklin  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.247$  mm<sup>-1</sup>, STOE IPDS2, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ; 2929 Reflexe gemessen, davon 1542 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0733$ ), 1321 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden und verfeinert gegen  $F^2$ , 172 Parameter (S, O, C anisotrop verfeinert, H-Atomlagen berechnet);  $R1 = 0.0602$ ,  $wR2 = 0.1806$  (alle Daten); GOF: 1.057; max. Restelektronendichte  $0.305$  e Å<sup>-3</sup>. **3**:  $a = 2691.8(5)$ ,  $b = 594.7(1)$ ,  $c = 3779.9(8)$  pm,  $\beta = 96.88(3)^\circ$ ,  $V = 6007(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; monoklin  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.227$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.203$  mm<sup>-1</sup>, STOE IPDS2, MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $2\theta_{\text{max}} = 48^\circ$ ; 9082 Reflexe gemessen, davon 4476 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0661$ ), 3156 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen  $F^2$ , 361 Parameter (S, C anisotrop verfeinert, H-Atomlagen wurden);  $R1 = 0.0540$ ,  $wR2 = 0.1438$  (alle Daten); GOF: 0.928; max. Restelektronendichte  $0.262$  e Å<sup>-3</sup>. CCDC-210255 (**1**) und CCDC-210256 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] MM + -Berechnungen für **3**.
- [16] J. Heurich, J. C. Cuevas, W. Wenzel, G. Schön, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 256803/1–256803/4.
- [17] J. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 4137–4139.
- [18] Messungen bei vier weiteren Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 30 K wurden ebenfalls durchgeführt, sind hier aber nicht gezeigt. Dabei wurde eine kontinuierliche Verbesserung der Datenqualität mit abnehmender Temperatur beobachtet.