

fachbindung (der Standardwert einer $C_{sp^3}-P^{III}$ -Einfachbindung beträgt 1.855 Å) und weicht damit von dem P1-C34-Abstand in **6b** (1.851(5) Å) ab.^[22] Das tricyclische Ringsystem in **5** hat in etwa die Form einer flachen Schüssel, wobei das C35-Atom als tiefster Punkt des Ringgerüsts 0.5 Å von der Ebene C13-C30-C34 entfernt ist. Die Pentacarbonylwolfram-Gruppe ist *endo*-ständig an P1 gebunden.

Experimentelles

Herstellung des Komplexes **5**: 0.62 g (1 mmol) **1** und 0.38 g (1 mmol) **2**, gelöst in 6 mL Toluol, wurden unter Rühren ca. 120 min auf 75 °C erhitzt. Das Reaktionsende wurde durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Lösung wurde im Vakuum (ca. 0.1 mbar) bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand durch Säulenchromatographie getrennt (SiO_2 , –15 °C, Petrolether:Diethylether = 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Diethylether bei –20 °C wurde **5** in Form gelber Kristalle erhalten. Ausb.: 0.48 g (51 %), Schmp.: 61 °C (Zers.); 1H -NMR (200.0 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.01 (s, 9H; $SiMe_3$), 0.19 (s, 9H; $SiMe_3$), 0.26 (s, 9H; $SiMe_3$), 1.73 (d, $^2J(P,H)$ = 10.0 Hz, 1H; $CH(SiMe_3)_2$), 3.37 (m, 1H; CH), 3.60 (dd, $^2J(P,H)$ = 17.0, $^4J(P,H)$ = 6.4 Hz, 1H; CH), 6.10 (m, 2H; sp^2-CH), 6.34 (m, 1H; sp^2-CH), 7.35 (m, 4H; Ph), 7.60 (m, 4H; Ph), 7.86 (m, 2H; Ph); $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, ext. TMS): δ = 0.9 (d, $J(P,C)$ = 2.4 Hz; $SiMe_3$), 2.4 (d, $J(P,C)$ = 2.6 Hz; $SiMe_3$), 2.5 (s; $SiMe_3$), 30.3 (d, $^1J(P,C)$ = 13.3 Hz; $CH(SiMe_3)_2$), 39.7 (m br; PCCN), 50.5 (dd, $J(P,C)$ = 22.1, $J(P,C)$ = 15.3 Hz; CHP), 54.2 (dd, $J(P,C)$ = 75.7, $J(P,C)$ = 18.5 Hz; CHP), 120.2 (dd, $J(P,C)$ = 12.8, $J(P,C)$ = 8.5 Hz; sp^2-CH), 124.1 (pt, $J(P,C)$ = 4.3 Hz; sp^2-CH), 125.1 (dd, $^1J(P,C)$ = 86.5, $^3J(P,C)$ = 4.9 Hz; sp^2-CP), 125.3 (d, $^1J(P,C)$ = 88.8 Hz; *ipso*-Ph), 126.2 (d, $^1J(P,C)$ = 80.4 Hz; *ipso*-Ph), 128.9 (d, $^3J(P,C)$ = 12.8 Hz; *m*-Ph), 129.2 (d, $^3J(P,C)$ = 12.0 Hz; *m*-Ph), 130.1 (pt, $J(P,C)$ = 3.6 Hz; sp^2-CH), 132.5 (d, $^2J(P,C)$ = 10.6 Hz; *o*-Ph), 132.6 (d, $^4J(P,C)$ = 4.4 Hz; *p*-Ph), 133.2 (d, $^4J(P,C)$ = 3.1 Hz; *p*-Ph), 134.0 (d, $^3J(P,C)$ = 11.2 Hz; *o*-Ph), 183.6 (dd, $^2J(P,C)$ = 16.4, $^2J(P,C)$ = 10.7 Hz; PCCN), 198.9 (d, $^2J(P,C)$ = 7.9 Hz; *cis*-CO), 202.5 (d, $^2J(P,C)$ = 23.4 Hz; *trans*-CO); $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81.0 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, ext. 85-proz. H_3PO_4): 46.4 (d, $^4J(P,P)$ = 5.1 Hz; PPh_3), 159.8 (d, $^1J(W,P)$ = 260.9 Hz; PW).

Eingegangen am 9. November 2001 [Z18194]

- [1] O. I. Kolodiazni, *Phosphorus-Ylides*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] Zur Diskussion der Bindungssituation von **1** und der Formelschreibweise siehe Lit. [1].
- [3] Siehe jedoch Beispiele für Möglichkeiten einer zusätzlichen Aktivierung: a) reduktiv induzierte Dimerisierung von Komplex-gebundenem Benzol in $[\mu^6-(C_6H_6)Mn(CO)_3]^+$: R. L. Thompson, S. J. Geib, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8961; b) $[4+1]$ -Selbstaddition von Aryl(arylimino)phosphanen: E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2635.
- [4] J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 687.
- [5] G. Erker, P. Czisch, R. Benn, A. Rufinska, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 101.
- [6] R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492.
- [7] H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542.
- [8] G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, U. Schiemann, R. Streubel, J. F. Nixon, D. J. Wilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1659.
- [9] R. Streubel, U. Schiemann, N. Hoffmann, Y. Schiemann, P. G. Jones, D. Gudat, *Organometallics* **2000**, *19*, 475.
- [10] R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3686.
- [11] R. Streubel, U. Schiemann, N. H. Tran Huy, F. Mathey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3175.
- [12] R. Streubel, A. Ostrowski, S. Priemer, U. Rohde, J. Jeske, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 257.
- [13] H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 79.
- [14] R. Streubel, N. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [15] M. J. van Eis, C. M. D. Komen, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, M. Lutz, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1547.
- [16] F. Bickelhaupt, W. H. de Wolf, *Adv. Strain. Org. Chem.* **1993**, *3*, 185.
- [17] M. Schiffer, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3413.
- [18] **5**: MS (pos. FAB (NBA), ^{184}W): m/z (%): 888 (20) [$M^+ + H$], das ermittelte Isotopenmuster stimmt mit dem simulierten überein.
- [19] Kristallstruktur von **5** ($C_{35}H_{43}NO_3P_2Si_3W$): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.9277(12)$, $b = 13.3245(16)$, $c = 13.7618(16)$ Å, $\alpha = 90.325(6)$, $\beta = 91.388(6)$, $\gamma = 103.281(6)^\circ$, $V = 1934.9$ Å³, $Z = 2$, $m = 5.0$ mm⁻¹, $T = -140$ °C. Ein Kristall (gelbe Tafel, ca. $0.1 \times 0.1 \times 0.03$ mm) wurde in einem Perfluoropolyetheröl bei –140 °C auf einem Bruker-SMART-1000-CCD-Diffraktometer montiert. Die Intensitäten wurden bis $2\theta_{max} = 52^\circ$ gesammelt (M_{OK}). Von insgesamt 24130 Reflexen waren 7889 unabhängig ($R_{int} = 0.073$). Nach einer semiempirischen Absorptionskorrektur (SADABS) wurde die Struktur mit der Schweratom-Methode gelöst und mit voller Matrix sowie dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (G. M. Sheldrick, Programm SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany)). Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell oder als starre Methylgruppen verfeinert. Endgültiger $wR2 = 0.0808$ basierend auf F^2 für alle Daten, konventioneller $R(F)$ -Wert $R1 = 0.042$, 433 Parameter, $S = 0.922$, max. $\Delta\rho = 1.861/-1.953$ e Å⁻³. CCDC-173084 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über 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 CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997.
- [21] H. Wilkens, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2000.
- [22] F. A. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.

Ein *trans*-Platin(II)-Komplex als Einzelmolekülisolator**

Marcel Mayor,* Carsten von Hänisch, Heiko B. Weber,* Joachim Reichert und Detlef Beckmann

Der Einsatz von Einzelmolekülen als kleinste vorstellbare Bausteine in elektronischen Schaltkreisen wäre ein enormer Miniaturisierungsschritt. Dieses visionäre Konzept der „molekularen Elektronik“ geht auf theoretische Überlegungen in den 70er Jahren zurück.^[1] Für die weitere Entwicklung von solchen elektronischen Schaltkreisen ist ein tief greifendes Verständnis der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und physikalischen Eigenschaften von Einzelmolekülen notwendig.^[2] Mit diesen Zusammenhängen befassten sich zahlreiche Studien, die auf elektrochemischen und/oder

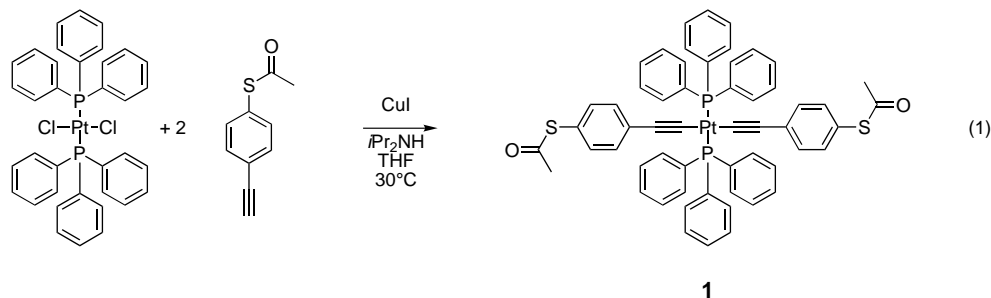
[*] Dr. M. Mayor, Dr. H. B. Weber, Dr. C. von Hänisch, J. Reichert, Dr. D. Beckmann
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Institut für Nanotechnologie
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-82-6369
E-mail: marcel.mayor@int.fzk.de

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

spektroskopischen Untersuchungen in Lösung an verschiedenen Typen von molekularen Drähten basierten; Beispiele sind Drähte aus monodispersen Oligomeren,^[4] insbesondere aus *trans*-Platin-verknüpften Oligo(tetraethinylethenen).^[5]

Der Elektronentransport durch Moleküle wurde an Einzelschicht-Molekülfilmen zwischen Metallelektroden untersucht.^[6] Untersuchungen an einzelnen oder wenigen Molekülen, z.B. zum Schaltverhalten von Molekülfilmen mit aufgetragenen Gold-Nanoclustern,^[7] wurden mit Rastertunnelmikroskopie durchgeführt.^[8] Es gab jedoch bisher nur wenige Experimente zum Elektronentransport durch Einzelmoleküle, die kovalent zwischen zwei Elektroden angebunden sind. Die Verwendung mechanisch kontrollierter Bruchkontakte hat sich als leistungsfähige Methode für solche Untersuchungen erwiesen.^[9] In einer früheren Arbeit untersuchten wir den Strom durch konjugierte organische Moleküle.^[10] Dabei konnte gezeigt werden, dass mithilfe von Bruchkontakten tatsächlich Einzelmoleküle beobachtet werden können. Überlegungen zur Erweiterung des „molekularen Baukastens“ um steife, stabförmige Moleküle mit maßgeschneidertem Leitungsverhalten führten uns zu *trans*-Acetylen-Platin(II)-Komplexen. Da die Acetylenkohlenstoff-Platin-Bindung nahezu keinen π -Charakter hat, wird der molekulare Stab in zwei unabhängige konjugierte Systeme geteilt, wodurch sich sein Widerstand stark erhöhen sollte.^[5]

Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung des Platin(II)-Komplexes **1** [Gl. (1)]. **1** weist eine stabförmige Struktur auf und besteht aus zwei konjugierten π -Systemen, die in *trans*-Stellung an ein Platin(II)-Zentrum koordiniert sind. Acetylgeschützte Schwefelfunktionen an



beiden Enden des Stabes ermöglichen dessen Immobilisierung zwischen zwei Goldelektroden. Entschützen von **1** an den Goldoberflächen eines mechanisch kontrollierten Bruchkontakts ergibt **1'**, das über die beiden Schwefelatome zwischen den Goldelektroden fixiert ist (Abbildung 1).

Die Synthese von **1** ist in Gleichung (1) gezeigt. *trans*-Bis(triphenylphosphane)platin(II)-chlorid wurde – analog zu einem in Lit. [5] beschriebenen Verfahren – in THF mit Diisopropylamin als Base und Kupferiodid als Katalysator mit (4-Ethynyl)phenylthioacetat bei 30 °C umgesetzt. Der resultierende elfenbeinfarbene Feststoff wurde mit MALDI-TOF-MS und ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektroskopie sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Langsames Verdampfen einer CHCl₃-Lösung ergab geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturuntersuchungen. Zwei Triplets im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** ($C\equiv C-Pt_\alpha$: $^2J_{P-C} = 6.2$ Hz, $C\equiv C-Pt_\beta$: $^3J_{P-C} = 5.4$ Hz) zeigen die *trans*-Stellung der Ethinylgruppen

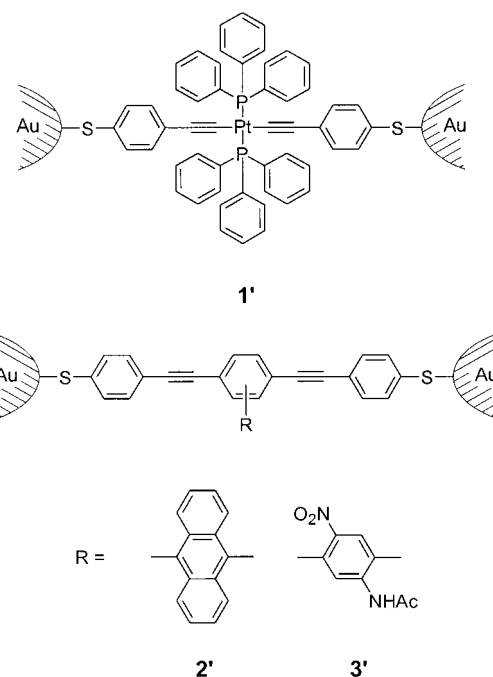


Abbildung 1. Organisch-anorganische Hybridstruktur von **1'** sowie die rein organischen Verbindungen **2'** und **3'**, immobilisiert zwischen zwei Goldelektroden.

an, was durch die Kristallstrukturbestimmung bestätigt wurde. Die Verbindung **1** kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$) mit einem Molekül pro Elementarzelle.^[11] Das Platinzentrum ist durch jeweils zwei *trans*-ständige PPh₃-Liganden und

Ethinyliganden quadratisch-planar koordiniert. Der intramolekulare S-S-Abstand im Kristall beträgt 184.3(3) pm (Abbildung 2).

Die Methode der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte erlaubt die Einstellung des Abstands zweier Goldelektroden mit einer Präzision im Sub-Ångström-Bereich.^[9b, 12] Zu Beginn des Experiments wird der Elektrodenabstand auf 10 nm eingestellt, und die Elektroden werden 30 s einer 5×10^{-4} M Lösung von **1** in THF ausgesetzt. Der Thioacetatrest wird dabei unter Bildung einer kovalenten Schwefel-Gold-Bindung auf der Goldoberfläche hydrolysiert.^[10, 13] Man erhält auf diesem Wege eine Goldoberfläche, die partiell mit Molekülen belegt ist, die mit einem Ende kovalent an die Oberfläche gebunden sind. Am anderen Ende des Moleküls ist die Schwefelfunktion nach wie vor acetylgeschützt. Die Schutzgruppe vermeidet auch die oxidative Bildung von Disulfiden und wird erst bei Kontakt mit der zweiten Goldelektrode abgespalten.^[13] Nach kurzer Benetzung mit einer Lösung von **1** wird der Bruchkontakt ausgiebig mit THF gespült und in ein Vakuum gebracht (5×10^{-7} mbar). Die beiden Goldelektroden werden langsam angenähert, und die Stromstärke wird bei einer angelegten Spannung von 4 V gemessen. Ein plötzlicher Anstieg der Stromstärke und ein Einrasten auf Stromstärken von ca.

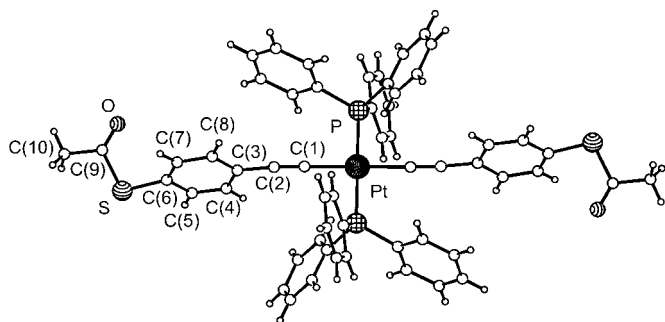


Abbildung 2. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in °: Pt-P 231.77(15), Pt-C(1) 202.7(6), C(1)-C(2) 117.9(9), C(2)-C(3) 145.0(8), C(6)-S 177.8(6), S-C(9) 178.7(6), C(9)-O 118.1(9), C(9)-C(10) 149.6(10); P-Pt-C(1) 90.94(17), P'-Pt-C(1) 89.06(17), Pt-C(1)-C(2) 174.4(6), C(1)-C(2)-C(3) 173.7(8), C(6)-S-C(9) 103.0(3), S-C(9)-C(10) 111.0(6), S-C(9)-O 123.4(5), O-C(9)-C(10) 125.6(7).

0.2 nA zeigen an, dass das erste Molekül den Kontakt zwischen den beiden Elektroden schließt. Das beobachtete Stromstärkeplateau ist weitgehend unabhängig von geringen Änderungen des Elektrodenabstands. Werden die Elektroden weiter angenähert, so wird ein Anstieg der Stromstärke beobachtet, der durch den Kontakt der Elektroden mit weiteren Molekülen hervorgerufen wird. In einigen Fällen wurde eine Verdoppelung der Stromstärke gemessen, was dem Kontakt mit einem zweiten Molekül entspricht. Bei einer weiteren Annäherung beobachtet man einen drastischen Anstieg der Stromstärke. Kleinere Stromstärken als 0.2 nA wurden nach dem Einrasten zu keiner Zeit beobachtet.

Die Anordnung ist bei Raumtemperatur stabil, und es konnten reproduzierbare Strom-Spannungs(*I*-*U*)-Kennlinien aufgezeichnet werden. Bei Experimenten ohne Moleküle zwischen den Elektroden wurden instabile Gold-Vakuum-Gold-Anordnungen beobachtet, vermutlich aufgrund der hohen Beweglichkeit der Goldatome auf der Oberfläche. Ähnliche Befunde ergaben sich bei Untersuchungen der organischen Systeme **2'** und **3'**. Dort ergab eine vergleichende Betrachtung der *I*-*U*-Kennlinien und der Raumsymmetrie (zusammen mit weiteren Hinweisen), dass tatsächlich Einzelmoleküle beobachtet wurden.^[10] Wir schließen daher, dass auch in dem hier beschriebenen Experiment der Elektronentransport über ein Einzelmolekül in kovalentem Kontakt mit den beiden Goldelektroden stattfand.

Die mit **1'** im Bruchkontakt erhaltenen Kennlinien sind in Abbildung 3 gezeigt. Sie sind, wie wegen der symmetrischen Struktur von **1'** erwartet, symmetrisch bezüglich einer Spannungsumkehr. Die Stromstärke steigt exponentiell mit der angelegten Spannung, was dem klassische Verhalten eines Isolators entspricht. Der Widerstand der organisch-anorganischen Hybridverbindung **1'** zwischen Goldelektroden beträgt bei 5 V etwa 5–50 GΩ und liegt damit etwa drei Größenordnungen über dem der rein organischen Verbindungen **2'** und **3'**. Die *I*-*U*-Kennlinie kann gut mit dem Modell einer rechteckigen Tunnelbarriere beschrieben werden,^[14] wobei eine Barrierenhöhe von 2.5 eV die Messkurven am besten beschreibt (Kreise in Abbildung 3). Der Ursprung der Isolatoreigenschaften von **1'** kann durch den reinen σ-Charakter der Pt-C(sp)-Bindung zwischen dem Pt^{II}-Ion und

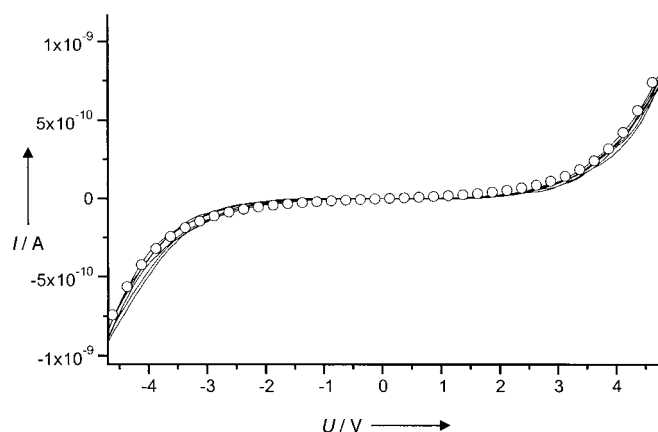


Abbildung 3. Strom-Spannungs-Kennlinien für die Gold-**1'**-Gold-Anordnung; gezeigt sind aufeinander folgende aufgenommene Kennlinien (durchgezogene Linien) und simulierte Stromstärken bei einer Barrierenhöhe von 2.5 eV (Kreise).

den Ethinyliganden erklärt werden.^[15] Bemerkenswert sind jedoch die Stabilität sowohl der Anordnung als auch des Isolatorverhaltens bis zu einer Spannung von 5 V.

Die Ergebnisse demonstrieren das Potential des untersuchten Platin(II)-Komplexes für die Verwendung in einem elektronisch isolierenden Einzelmolekülkontakt. Die Messungen des Elektronentransports über Einzelmoleküle tragen zu einem detaillierteren Verständnis solcher Anordnungen bei und sollten damit die gezielte Entwicklung von elektronischen Schaltkreisen auf der Basis von wenigen Moleküle einen weiteren Schritt voranbringen.

Experimentelles

(4-Ethynyl)phenylthioacetat (30.5 mg, 173 mmol) wurde in N₂-gesättigtem THF (10 mL) gelöst. *trans*-Bis(triphenylphosphan)platin(II)-chlorid (60.7 mg, 76.8 mmol) und Kupferiodid (3.6 mg, 18.9 mmol) sowie anschließend Diisopropylamin (1 mL) wurden zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h bei 30 °C unter N₂ gerührt. Filtration durch Silica mit THF und anschließende Säulenchromatographie (Silica, CH₂Cl₂/Toluol 1:1–3:1) ergab **1** (12.6 mg, 11.8 mmol, 15%) als elfenbeinfarbenen Feststoff. Zers. bei 205 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.72–7.85 (m, 12H), 7.31–7.42 (m, 18H), 6.94 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 6.27 (d, *J* = 8 Hz, 4H), 2.33 (s, 6H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 194.75, 135.03 (t, C≡C-Pt_α, ²*J*_{P-C} = 6.2 Hz), 133.18, 131.56, 131.20, 130.81, 130.32, 129.05, 128.24, 127.91 (t, C≡C-Pt_β, ³*J*_{P-C} = 5.4 Hz), 123.22, 30.04; ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, CDCl₃): δ = 20.02 (s, *J*_{P-P} = 2630 Hz); MALDI-TOF-MS: 1071.55 [*M*⁺+H], 894.46 [*M*⁺–C≡CPhSAc], 719.38 [*M*⁺–2C≡CPhSAc].

Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte wurden durch Nanolithographie wie in Lit.^[12] beschrieben hergestellt. Der Abstand zwischen den Elektroden kann bei diesem Aufbau auf besser als 1 Å genau eingestellt werden. Mit einer 5 × 10^{–4} M Lösung von **1** in THF wurde 30 s benetzt, anschließend wurde der Kontaktbereich mit THF unter N₂ gespült. Die kontrollierte Annäherung und die Elektronentransportmessungen wurden in einer metallischen UHV-Kammer bei *p* = 5 × 10^{–7} mbar mit einem Keithley-6430-Messgerät durchgeführt.

Eingegangen am 27. September 2001 [Z17979]

[1] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277–283.

[2] a) K. Müllen, J. P. Rabe, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1998**, 852, 205–218; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 8.3, S. 104–113; c) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541–548.

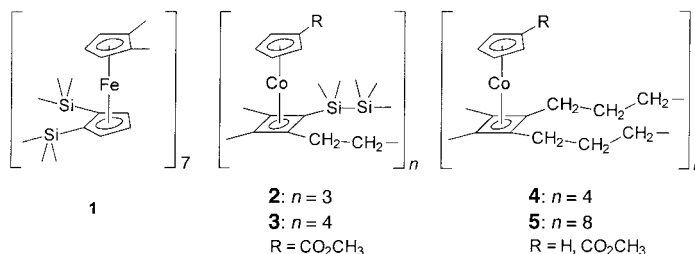
- [3] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1266–1272.
- [4] a) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; Beispiele: b) Oligo(thiophene): P. Bäuerle in Lit. [4a], Kap. 2, S. 105–197; c) Oligo(arylenethiynylene): Lit. [2a]; d) Oligo(polythiophenyl)arylendiethynylene: M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2468–2471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2370–2372; M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11231–11232; e) Oligo(arylene): P. Liess, V. Hensel, A. D. Schlüter, *Liebigs Ann.* **1996**, 1037–1040; W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.* **1959**, *29*, 164–189.
- [5] P. Siemsen, U. Gubler, C. Bosshard, P. Günter, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1333–1341.
- [6] a) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550–1552; b) R. M. Metzger, B. Chen, U. Höpfner, M. V. Lakshminantham, D. Vuillaume, T. Kawai, X. Wu, H. Tachibana, T. V. Hughes, H. Sakurai, J. W. Baldwin, C. Hosch, M. P. Cava, L. Brehmer, G. J. Ashwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455–10466; c) C. M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K. von Klitzing, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3331–3333.
- [7] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature* **2000**, *408*, 67–69.
- [8] a) S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2530–2533; b) C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlitter, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2102–2105.
- [9] a) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Mullen, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252–254; b) C. Kegueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505–12513.
- [10] a) J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht; b) H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, H. von Löhneysen, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [11] **1**: $a = 964.8(2)$, $b = 1079.9(2)$, $c = 1271.7(3)$ pm, $\alpha = 76.69(3)$, $\beta = 75.67(3)$, $\gamma = 64.67(3)^\circ$, $V = 1148.6(4) \times 10^6$ pm³; triklin, $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.547$ g cm⁻³, $\mu = 3.258$ mm⁻¹, STOE IPDS2, Mo_{K α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 200$ K, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$; 5297 gemessene, 3692 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0312$), 3690 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 , 286 Parameter (Pt, P, S, O, C anisotrop verfeinert, H-Atomlagen wurden berechnet); $R1 = 0.0401$; $wR2 = 0.1058$ (alle Daten); GOF = 1.058; max. Restelektronendichte 1.032 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-169386“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 108–111.
- [13] J. M. Tour, L. R. Jones II, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [14] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793–1803.
- [15] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1993**, Kap. 14.1, S. 249–253.

Gürtelförmige Makrocyclen mit vier und acht (Cyclopentadienyl)(cyclobutadienyl)cobalt-Bausteinen durch stufenweise Oligomerisierung von 1,6-Cyclodecadiin-Einheiten**

Rolf J. Schaller, Rolf Gleiter,* Jasmin Hofmann und Frank Rominger

Professor Walter Siebert zum 65. Geburtstag gewidmet

Ein Teilgebiet der Supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit der Synthese und den Eigenschaften von Makrocyclen.^[1] Durch Kombination von Brücken und Ringen können gürtelförmige Makrocyclen mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgebaut werden.^[2] Sie reichen von reinen Kohlenwasserstoffen wie Deltaphan^[3a] und Collaren^[3b] zu Polyazamakrocyclen,^[3c] Cyclodextrinen^[3d] und Calixarenen,^[3e] um nur einige Beispiele zu nennen. Je nachdem, wie die Ringe und Brücken beschaffen sind, lässt sich das Acceptorverhalten im Innern des Gürtels steuern. Besonders interessant sind gürtelförmige Cyclophane, die redoxaktive π -Systeme enthalten. Bisher wurden zwei dieser Systeme mit Ferrocen (**1**)^[4] und (η^5 -Cyclopentadienyl)(cyclobutadienyl)cobalt [CpCo(cbd)]^[5] (**2** und **3**) als Bauelemente beschrieben. Beide wurden durch eine Eintopfreaktion erhalten, die weder eine Steuerung der Ringgröße noch eine Variation der Liganden ermöglicht. Wir berichten nun über den gezielten Aufbau gürtelförmiger Makrocyclen mit [CpCo(cbd)] als π -Systeme und Trimethylen-Einheiten als Brücken.



Die Schlüsselverbindung beim systematischen Aufbau von Systemen wie **4** und **5** war das heptacyclische, dreifach {CpCo}-stabilisierte Cyclobutadien-Derivat **6**, das sich aus **7** durch eine Cobalt-vermittelte Dimerisierung herstellen ließ (Schema 1). Als Ausgangsverbindung diente das Diol **8**, dessen Synthese aus 5-Cyclodecinol bereits beschrieben wurde.^[6] Schema 2 zeigt eine Synthesesequenz, die die

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. R. J. Schaller, J. Hofmann, Dr. F. Rominger
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-mail: rolf.gleiter@urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.