

# Chemisch kontrollierte Leitfähigkeit: Torsionswinkelabhängigkeit in Biphenyldithiol-Einzelmolekülbruchkontakten\*\*

David Vonlanthen, Artem Mishchenko, Mark Elbing, Markus Neuburger, Thomas Wandlowski\* und Marcel Mayor\*

Professor Hans Kuhn zum 90. Geburtstag gewidmet

Dem Transport von Elektronen durch Moleküle wird heutzutage große Aufmerksamkeit gewidmet, da organische Strukturen als aktive Elemente elektronischer Nanobauteile vorgeschlagen werden.<sup>[1–5]</sup> In mehreren experimentellen Anordnungen ist es bereits möglich, einzelne Moleküle in elektronische Schaltkreise zu integrieren und deren Leitfähigkeit zu vermessen. Beispiele sind mechanisch kontrollierte Bruchkontakte (MCBJ)<sup>[6,7]</sup> oder molekulare Kontakte auf der Basis von Rastertunnelmikroskopie (STM),<sup>[8,9]</sup> die erste grundlegende Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen der Struktur und dem Transportverhalten einzelner Moleküle ermöglichten.<sup>[10–14]</sup> Es zeigte sich allerdings, dass derartige Experimente von verschiedenen Faktoren abhängig sind. Wichtige solche Faktoren sind 1) die Bildung reproduzierbarer und stabiler Kontakte zwischen beiden Elektroden und dem Molekül, 2) die chemische Struktur und die Konformation des kontaktierten Moleküls und 3) die Algorithmen, die anschließend verwendet werden, um die Messdaten zu verarbeiten. Weil sich mithilfe der chemischen Synthese die Punkte (1) und (2) weitgehend steuern lassen, hat sie eine zentrale Bedeutung erlangt, wenn es gilt, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erarbeiten oder maßgeschneiderte Moleküle für elektronische Bauteile zu entwerfen.

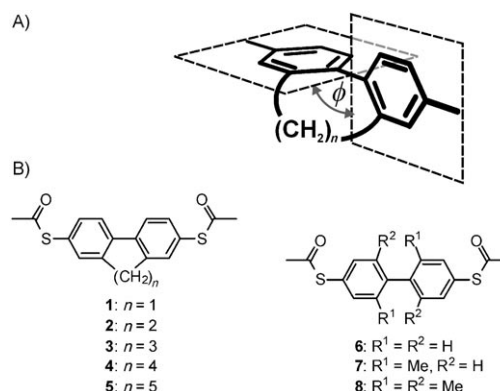
Biphenylderivate bestehen aus zwei aromatischen Ringen, die miteinander über eine C-C-Bindung verbunden sind. Sie haben als Modellverbindungen wegen ihrer praktischen Größe und ihrer kommerziellen Verfügbarkeit große

Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[15–17]</sup> Zusätzlich wurden solche Bausteine als mögliche Schalter diskutiert, weil beide  $\pi$ -Systeme entweder in einer Ebene liegen oder senkrecht aufeinander stehen können („Ein“- bzw. „Aus“-Stellung des molekularen Schalters).<sup>[18–20]</sup> Unlängst beschrieben Venkataraman und Mitarbeiter die gegenseitige Abhängigkeit von errechneter Konformation und gemessenem Einzelmolekül-Leitwert in einer Serie unterschiedlich substituierter Biphenyle mit terminalen Aminogruppen.<sup>[10]</sup> Trotz mehrerer variierender Faktoren, wie der Elektronendichte in den Phenylringen oder der Größe der Substituenten, wurde ein linearer Zusammenhang zwischen den Leitwerten und dem Quadrat des Cosinus des berechneten Torsionswinkels gefunden. Während solche kurzzeitig immobilisierten Diamine wesentlich zum Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beigetragen haben, bilden schwefelfunktionalisierte Strukturen stabilere Elektrode-Molekül-Kontakte.<sup>[21]</sup> Auch wurde unlängst vermehrt über Rechnungen an schwefelfunktionalisierten Biphenylen berichtet,<sup>[19,20]</sup> und es wurde sogar eine erste Untersuchung an Biphenyldithiol(BPDT)-Kontakten veröffentlicht.<sup>[18]</sup> Trotz des großen Interesses an einer Korrelation zwischen Torsionswinkel und Transporteigenschaften konnten bisher keine Verbindungen hergestellt werden, die eine systematische Variation des Torsionswinkels zulassen. Hier stellen wir unseren neuesten Ansatz vor, der die Einstellung des Torsionswinkels in Biphenylsystemen ermöglicht.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, sind die 2- und die 2'-Position des Biphenylsystems in den untersuchten Molekülen 1–5 durch Alkylketten unterschiedlicher Länge verbunden, wodurch der Torsionswinkel  $\Phi$  eingestellt wird. In dieser

[\*] A. Mishchenko, Prof. Dr. T. Wandlowski  
Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern  
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)  
Fax: (+41) 31-631-53-84  
E-Mail: thomas.wandlowski@dcb.unibe.ch  
D. Vonlanthen, Dr. M. Neuburger, Prof. Dr. M. Mayor  
Departement für Chemie, Universität Basel  
St.-Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)  
Fax: (+41) 61-267-10-16  
E-Mail: marcel.mayor@unibas.ch  
Dr. M. Elbing, Prof. Dr. M. Mayor  
Institut für Nanotechnologie  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Dr. M. Elbing  
Elastogran GmbH, Lemförde (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds, von der DFG (Schwerpunktprogramm 1243), der Volkswagenstiftung, FUNMOLS und dem Schweizerischen NFS „Nanoscale Science“.

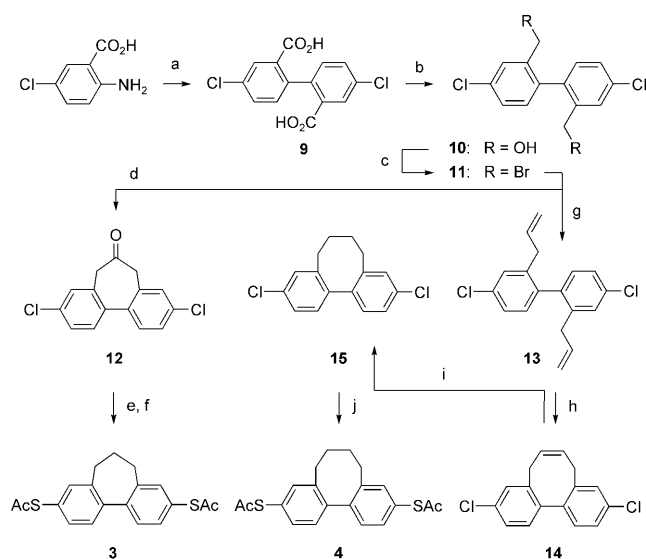


**Abbildung 1.** A) Der Torsionswinkel  $\Phi$  zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe wird über die Länge der verbrückenden Alkylkette eingestellt. B) Die eingesetzten Verbindungen 1–8.

Serie von Modellverbindungen wird ausschließlich die Länge dieser Alkylkette variiert, um die elektronischen Eigenschaften der Phenylringe so einheitlich wie möglich zu gestalten und Substituenteneffekte zu vermeiden. Dass solche Effekte erheblich sein können, wird durch eine unlängst erschienene Arbeit bestärkt, die den Einfluss von elektronenschiebenden Substituenten auf das Transportverhalten einzelner Moleküle untersucht.<sup>[22]</sup> Im Weiteren wird die Biphenylkonformation, ausgedrückt als Torsionswinkel  $\Phi$ , durch die Zahl an CH<sub>2</sub>-Einheiten in der intramolekularen Brücke festgelegt. Die erwartete Bewegung und mögliche Variation der Konformation jedes immobilisierten Moleküls im Bruchkontakt ist damit wesentlich vermindert. Die Schwefel-Ankergruppen der Verbindungen dieser Serie ermöglichen die Bildung eines stabilen Einzelmolekülkontakts. Schließlich zeigen die Verbindungen vorteilhafte Kristallisationseigenschaften, sodass Einkristalle für Röntgenstrukturanalysen gezüchtet werden können, um die Torsionswinkel  $\Phi$  sicher zu bestätigen.

Dieser Strategie folgend wurden zunächst die Biphenyle **1–5** mit  $n = 1–5$  angestrebt, in denen die Länge der Alkylkette und demnach auch der Torsionswinkel  $\Phi$  zunimmt. Zusätzlich wurden mit den bereits bekannten Verbindungen **6** und **7** sowie der Verbindung **8** auch Acetylsulfanyl-funktionalisierte Biphenylsysteme getestet. Der Torsionswinkel in diesen drei Verbindungen sollte durch das unterschiedliche Substitutionsmuster bestimmt sein.

Die Synthese der Biphenyldithiole (BPDTs) **1**, **2**, **6** und **7** wurde bereits früher beschrieben,<sup>[23]</sup> und die Route zu den tricyclischen BPDTs **3** und **4** ist in Schema 1 dargestellt. Der



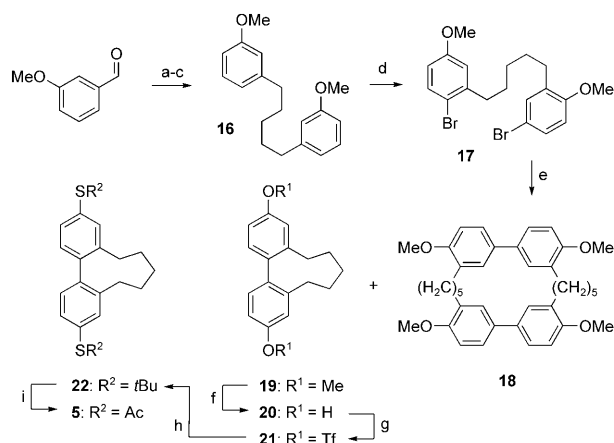
**Schema 1.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) NaNO<sub>2</sub>, HCl, 0 °C; dann CuSO<sub>4</sub>, HO-NH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH, H<sub>2</sub>O, 0 bis 70 °C, 84%; b) NaBH<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, THF; c) PBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 49% (über 2 Stufen); d) TosMIC, NaOH, TBAB, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, HCl, *t*BME/H<sub>2</sub>O, 77%; e) PMHS, (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 61%; f) NaSCH<sub>3</sub>, DMI; dann AcCl, 110 °C, 49%; g) CH<sub>2</sub>CHMgBr, CuI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –40 °C bis RT, 58%; h) Grubbs-Katalysator der ersten Generation, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 50 °C, 88%; i) H<sub>2</sub>, Pd/C (10%), RT, EtOAc, 95%; j) NaSCH<sub>3</sub>, DMI; dann AcCl, 110 °C, 32%. TBAB: Tetrabutylammoniumbromid, *t*BME: *tert*-Butylmethylether, DMI: 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, PMHS: Poly(methylhydrosiloxan), TosMIC: *p*-Toluolsulfonfylmethylisocyanid.

mehrfach verwendete zentrale Baustein **11** konnte in drei Synthesestufen zugänglich gemacht werden. Aus einer oxidativen Kupplung erhielt man das doppelt chlor- und carboxy-funktionalisierte Biphenyl **9**, das anschließend zum Diol **10** reduziert wurde. Eine nachfolgende Bromierung ergab **11** in einer Gesamtausbeute von 41% über die drei Syntheseschritte.

Um eine verbrückende Alkylkette mit drei Kohlenstoffatomen zu erhalten, wurde ein weiteres Kohlenstoffatom durch Cyclisierung von **11** mit dem Formaldehyd-Äquivalent TosMIC<sup>[24]</sup> eingeführt. Das Keton **12** wurde in einer Ausbeute von 77% gewonnen. Der Lewis-Säure-katalysierten Reduktion der Ketogruppe<sup>[25]</sup> folgte die Substitution beider Chloratome durch Methylthiolat. Das entstandene Methylsulfanylderivat wurde in situ in das gewünschte Acetylsulfanylfunktionalisierte Produkt **3** umgewandelt.<sup>[23,26]</sup>

Erneut ausgehend von dem zentralen Baustein **11** wurde das Diallylbiphenyl **13** durch eine kupferkatalysierte Grignard-Addition erhalten. Die Cyclisierung von **13** zu **14** gelang sehr gut, ohne dass dabei die literaturbekannten Schwierigkeiten beim Aufbau von Cyclooctanen durch Ringschlussmetathese (RCM) auftraten.<sup>[27,28]</sup> Vermutlich sind die beiden Alkylketten in **13** für die RCM konformativ prädisponiert. Die anschließende Hydrierung, gefolgt von einer analogen Reaktionssequenz wie bereits für **3** beschrieben, um die beiden Chloratome durch Acetylsulfanylgruppen zu ersetzen, ergab schließlich das butylenverbrückte BPDT **4**.

Die Cyclononan-Struktur in **5** wurde durch eine alternative Strategie aufgebaut. Wie in Schema 2 dargestellt, wurde die verbrückende Pentankette vor dem Biphenylrückgrat aufgebaut. Das Pentanderivat **16** mit Methoxyphenyl-Endgruppen wurde nach einem beschriebenen Verfahren erhalten.<sup>[29,30]</sup> Eine anschließende Bromierung<sup>[31]</sup> ergab den Baustein **17**, der durch mehrfache Kristallisation gereinigt wurde.



**Schema 2.** Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) Aceton, NaOH, EtOH. b) H<sub>2</sub>, Pd/C (10%), EtOAc, 1 atm, 52% (über 2 Stufen).<sup>[29]</sup> c) Hydrazin (85%), KOH, Triethylenglycol, 190–200 °C, 72%.<sup>[30]</sup> d) Br<sub>2</sub>, Pyridin, –10 °C bis RT, 42% (nach Kristallisation).<sup>[31]</sup> e) *t*BuLi, CuCN, LiBr, Methyl-THF, –60 °C; dann 1,3-Dinitrobenzol, 23% für **19**. f) BBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT. g) Tf<sub>2</sub>O, Pyridin, 4 °C bis RT. h) *t*BuSNa, [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>], Xantphos, *p*-Xylol, 140 °C, 52% (über 3 Stufen). i) BBr<sub>3</sub>, AcCl, Toluol, 61%. Tf<sub>2</sub>O: Trifluormethansulfonsäureanhydrid, dba: Dibenzylidenacetone, Xantphos: 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene.

Mithilfe der Lipshutz-Methode<sup>[32]</sup> wurden das unerwünschte Dimer **18** als Hauptprodukt (27 %) und das angestrebte pentylenverbrückte Biphenyl **19** (23 %) in beinahe gleichen Ausbeuten erhalten. Anschließend wurden die Methoxygruppen von **19** in die Triflatgruppen von **21** überführt. Die terminalen *tert*-Butylsulfanyl-Gruppen von **22** wurden mithilfe einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung eingeführt. Ein Austausch der Schutzgruppen<sup>[33,34]</sup> ergab schließlich **5** als acetylgeschütztes und pentylenverbrücktes BPDT.

Alle neuen Verbindungen und Zwischenstufen wurden mit <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Eine ausführliche Beschreibung der Synthesen aller Zielmoleküle wird an anderer Stelle veröffentlicht.<sup>[35]</sup>

Von besonderem Interesse war die Kristallstrukturanalyse der neuen BPDTs **1–8** nicht nur, um die Identität der Moleküle zu bestätigen, sondern auch, um den Zusammenhang zwischen der Länge der verbrückenden Alkylkette und dem resultierenden Torsionswinkel  $\Phi$  im Festkörper zu untersuchen. Während Kristallisationsversuche mit **1** und dem nichtsubstituierten BPDT **6** misslangen, konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der verbrückten BPDTs, **2–4** aus heißem Cyclohexan und von **5** aus kochendem Pentan mit anschließender Lagerung bei 4 °C gewonnen werden.<sup>[36]</sup> Die Kristallstruktur des dimethylierten BPDT **7** wurde bereits beschrieben; hier konnten überdies geeignete Einkristalle des tetramethylierten BPDT **8** aus Cyclohexan gewonnen werden.<sup>[35]</sup>

In Abbildung 2 sind die Kristallstrukturen der BPDTs **2–5** in der Reihenfolge zunehmender Länge der verbrückenden Alkylkette abgebildet. Zusätzlich sind die intramolekularen Schwefel-Schwefel-Abstände und die Torsionswinkel  $\Phi$  in Tabelle 1 aufgeführt. Die innerhalb der Serie äußerst ähnlichen Schwefel-Schwefel-Abstände zwischen 1.059 nm für **5** und 1.062 nm für **7** weisen auf einen geringen Einfluss der Alkylkettenlänge hin. Offensichtlich wird die sterische Hinderung, die durch die unterschiedlichen Alkylsubstituenten verursacht wird, durch die Anpassung des Torsionswinkels  $\Phi$  ausgeglichen. Dieser Torsionswinkel wurde zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe gemessen, wobei die Koordinaten aller sechs Kohlenstoffatome berücksichtigt wurden, um nach der Methode der kleinsten Abstandskquadrate die Ebene des jeweiligen Phenylrings zu bestimmen. Die derart erhaltenen Torsionswinkel  $\Phi$  (Tabelle 1) nehmen mit zunehmender Länge der verbrückenden Alkylkette zu. Während die Verlängerung um eine CH<sub>2</sub>-Einheit zwischen Fluoren **1** und Dihydrophenanthren **2** den Torsionswinkel um 15.7° steigert, wird der größte Zuwachs des Torsionswinkels – um fast 28° – zwischen **2** und dem C<sub>3</sub>-verbrückten BPDT-System **3** beobachtet. Die weitere Verlängerung der Alkylkette zu den C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-verbrückten Verbindungen **4** bzw. **5** resultiert in einer zusätzlichen Öffnung des Torsionswinkels um 13.1° bzw. 13.7°. Eine beinahe senkrechte Anordnung der beiden Phenylringe wurde in den Festkörperstrukturen der Dimethyl- und Tetramethyl-Derivate **7** und **8** gefunden ( $\Phi$  = 79.7° bzw. 89.0°). Eine starke Erhöhung der Rotationsbarriere gegenüber dem nichtsubstituierten BPDT **6** (2–3 kcal mol<sup>-1</sup>) wird für die methylierten Verbindungen **7** und **8** und insbesondere für die verbrückten Biphenylderivate **2–5** erwartet.<sup>[37]</sup> Trotz

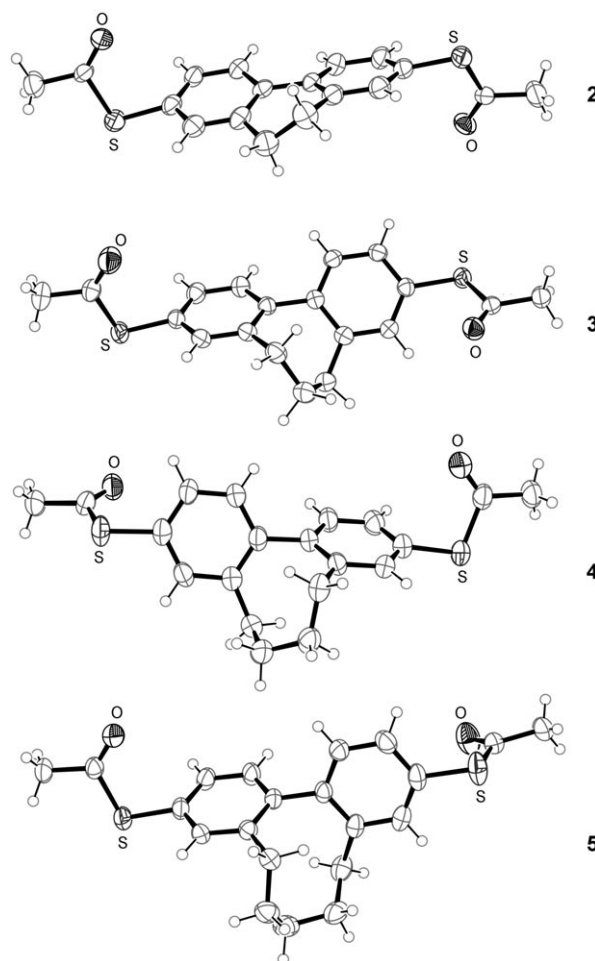


Abbildung 2. Kristallstrukturen der verbrückten BPDTs **2**, **3**, **4** und **5**.

der höheren Beweglichkeit in Lösung bleiben die aus den Festkörperstrukturen erhaltenen  $\Phi$ -Werte auch für diesen Zustand die besten Näherungen.

Besonders interessant sind die Leitfähigkeiten dieser BPDT-Derivate, die sich im wesentlichen im Torsionswinkel  $\Phi$  unterscheiden. Die BPDTs **1–8** wurden mithilfe von Bruchkontakten zwischen der Goldspitze und dem Goldsubstrat eines Rastertunnelmikroskops (STM) an der Festflüssig-Grenzfläche unter einer Argonatmosphäre untersucht.<sup>[9]</sup> Eine Lösung des jeweiligen BPDT-Derivats (250  $\mu$ M) in einer Mischung aus Mesitylen und Tetrahydrofuran (4:1) wurde in situ mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (125  $\mu$ M) behandelt, um die Acetylschutzgruppen zu entfernen. Die derart erhaltenen freien Thiole bildeten kovalente Schwefel-Gold-Bindungen, die das stabförmige Molekül im Bruchkontakt immobilisieren. Um die Moleküle in den Bruchkontakten von den synthetisierten Verbindungen **1–8** unterscheiden zu können, werden sie mit **1'–8'** bezeichnet. Drei verschiedene Spannungen (65, 100, 180 mV) wurden zwischen Spitze und Substrat angelegt, während der Bruchkontakt wiederholt geöffnet und geschlossen wurde, um eine Vielzahl von kurzzeitigen Einzelmolekülkontakten herzustellen. Für jede Verbindung wurden mehrere Tausend Bruchkontakte vermessen, wobei der Strom als Funktion des STM-

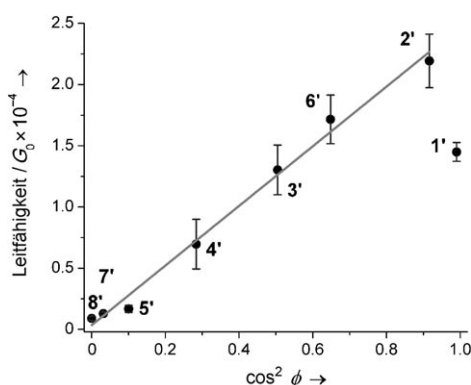
**Tabelle 1:** Molekülstrukturen und Eigenschaften von 1–8.

	Strukturen <sup>[a]</sup>	$\Phi$ [°] <sup>[b]</sup>	$d$ [nm] <sup>[c]</sup>	$G/G_0$
1		1.1 <sup>[38]</sup>	–	$1.45 \pm 0.1 \times 10^{-4}$
2		16.8	1.061 (2)	$2.19 \pm 0.2 \times 10^{-4}$
3		44.7	1.060 (9)	$1.30 \pm 0.2 \times 10^{-4}$
4		57.8	1.060 (5)	$6.97 \pm 1.7 \times 10^{-5}$
5		71.5	1.059 (4)	$1.68 \pm 0.3 \times 10^{-5}$
6		36.4 <sup>[19]</sup>	–	$1.72 \pm 0.2 \times 10^{-4}$
7		79.7 <sup>[23]</sup>	1.06 (2) <sup>[23]</sup>	$1.29 \pm 0.2 \times 10^{-5}$
8		89.0	1.061 (2)	$9.03 \pm 1.7 \times 10^{-6}$

[a] Synthetisiert mit R = Ac, immobilisiert mit R = Goldelektroden. [b]  $\Phi$  ist der Torsionswinkel zwischen den Ebenen der Phenylringe. [c]  $d$  ist der intramolekulare Abstand der Schwefelatome.

Spitzenabstands ermittelt wurde. Für die Leitwertanalysen wurden ausschließlich solche Signaturen berücksichtigt und mithilfe eines automatisierten Verfahrens bestimmt ( $20 \pm 10\%$ ), die typische Einzelmolekülstrom-Plateaus aufwiesen. Die erhaltenen Leitwerthistogramme zeigten jeweils eine charakteristische Häufigkeit eines bestimmten Leitwerts, der demjenigen des BPDT-Einzelmolekülkontakts entsprach. Eine weitergehende Beschreibung der Einzelmolekülmessungen sowie der verwendeten Analysealgorithmen wird an anderer Stelle folgen.<sup>[39]</sup>

Entsprechend der Theorie korreliert der Orbitalüberlapp von zwei benachbarten  $\pi$ -Systemen linear mit  $\cos$  und die Elektronentransmission mit  $\cos^2$  ihres Torsionswinkels (hier  $\Phi$ ).<sup>[40]</sup> In Abbildung 3 sind die Leitwerte ( $G/G_0$ ) aller ver-



**Abbildung 3:** Durchschnitt der Leitwerte der Histogramme der Bruchkontakte 1'–8', aufgetragen gegen  $\cos^2 \Phi$  mit den Torsionswinkeln aus den Röntgenstrukturanalysen.

messenen BPDTs gegen  $\cos^2 \Phi$  aufgetragen. Die Datenpunkte entsprechen dem wahrscheinlichsten Leitwert (Maxima) der jeweiligen Histogramme, die bei den drei angelegten Spannungen erhalten wurden.

Mit Ausnahme der Fluorenstruktur **1** zeigt die BPDT-Serie eine lineare Korrelation zwischen dem Leitwert des Einzelmolekülkontakts und  $\cos^2 \Phi$  mit den Torsionswinkeln aus den Kristallstrukturen. Interessanterweise ist der beobachtete Leitfähigkeitswert von **1** wesentlich kleiner als erwartet. Während eine zusätzliche Stabilisierung des HOMO, verursacht durch die erweiterte Delokalisation des Fluoren- $\pi$ -Systems, durch Rechnungen nicht bestätigt wurde,<sup>[41]</sup> bleiben die einzelne Methyleinheit in **1** und die damit verbundene Verbiegung der Biphenylachse die einzigen strukturellen Besonderheiten, die die beobachtete Abnahme des Leitwerts verursachen könnten.

Zusammengefasst haben wir die Synthesen und Strukturanalysen einer Familie von BPDTs beschrieben, deren Torsionswinkel  $\Phi$  durch eine verbrückende Alkylkette festgelegt werden. Die Serie wird durch drei Derivate mit unterschiedlich vielen Methylgruppen in den 2,2',6,6'-Positionen vervollständigt, deren  $\Phi$ -Werte durch sterische Effekte bestimmt werden. Eine Untersuchung der Leitfähigkeit einzelner BPDT-Moleküle in der Serie zeigt eine lineare Korrelation mit  $\cos^2 \Phi$  des Torsionswinkels zwischen den Ebenen der beiden Phenylringe für die getrennten  $\pi$ -Systeme. Ein vergleichbarer Trend, allerdings bei höheren Leitwerten, wurde bereits für unterschiedlich substituierte Biphenyle mit terminalen Aminofunktionen beschrieben.<sup>[10]</sup> Im Unterschied zu diesen Befunden beobachten wir für das planare Fluorenderivat **1** eine reduzierte Leitfähigkeit, was neben der Planarität des  $\pi$ -Systems auf weitere, ebenso wichtige Einflüsse auf die Transporteffizienz schließen lässt. Während sich dieses Manuskript in Vorbereitung befand, berichteten Haiss und Mitarbeiter über Transportuntersuchungen mit verschiedenen BPDTs.<sup>[18]</sup> Sie ermittelten überraschend niedrige Leitwerte, konnten aber keine klare Leitwert-Konformations-Korrelation finden.

Während der Biphenylbaustein **7** bereits als eine  $\pi$ -Systeme trennende Einheit in einem Einzelmolekül-Gleichrichter eingesetzt wurde,<sup>[42]</sup> integrieren wir gegenwärtig die Biphenylbausteine mit festgelegten Torsionswinkeln in Modellverbindungen, um Beziehungen zwischen der Struktur und den nichtlinear-optischen Eigenschaften zu untersuchen.<sup>[43]</sup> Außerdem arbeiten wir an neuen Schaltsystemen, deren Leitwertunterschiede auf verschiedenen Torsionswinkeln beruhen.

Eingegangen am 17. Juli 2009

Online veröffentlicht am 21. Oktober 2009

**Stichwörter:** Biphenyldithiole · Leitfähigkeit · Metathese · Molekulare Elektronik · Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

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

[2] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384.

[3] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.

[4] N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 173.



- [5] N. Weibel, S. Grunder, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2343.
- [6] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252.
- [7] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804.
- [8] B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221.
- [9] C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 318.
- [10] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, *442*, 904.
- [11] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, T. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881.
- [12] M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6014; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834.
- [13] E. Lörtscher, M. Elbing, M. Tschudy, C. von Hänisch, H. B. Weber, M. Mayor, H. Riel, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2252.
- [14] Z. Li, I. Pobelov, B. Han, T. Wandlowski, A. Blaszczyk, M. Mayor, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 044018.
- [15] J. Wang, G. Cooper, D. Tulumello, A. P. Hitchcock, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10886.
- [16] H.-S. Im, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 7337.
- [17] S. Ando, T. Hironaka, H. Kurosu, I. Ando, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 241.
- [18] W. Haiss, C. Wang, R. Jitchati, I. Grace, M. Santiago, A. S. Batsanov, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, P. S. Jensen, R. J. Nichols, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 374119.
- [19] F. Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, G. Schön, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155312.
- [20] H. Kondo, J. Nara, H. Kino, T. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 064701.
- [21] Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13225.
- [22] L. Venkataraman, Y. S. Park, A. C. Whalley, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 502.
- [23] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszczyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307.
- [24] O. Possel, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4229.
- [25] S. Chandrasekhar, C. R. Reddy, B. N. Babu, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9080.
- [26] L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4376.
- [27] A. Michaut, J. Rodriguez, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5740.
- [28] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310.
- [29] W. M. Weber, L. A. Hunsaker, S. F. Abcouwer, L. M. Deck, D. L. Vander Jagt, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3811.
- [30] R. W. McDonald, W. Bunjobpon, T. Liu, S. Fessler, O. E. Pardo, I. Freer, M. Glaser, M. J. Seckl, J. Robins, *Anti-Cancer Drug Des.* **2001**, *16*, 261.
- [31] V. B. Birman, A. L. Rheingold, K.-C. Lam, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 125.
- [32] a) D. R. Spring, S. Krishnan, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5656; b) B. H. Lipshutz, F. Kayser, Z.-P. Liu, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1842.
- [33] N. Stühr-Hansen, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 641.
- [34] S. Grunder, R. Huber, V. Horhoiu, M. T. Gonzalez, C. Schönenberger, M. Calame, M. Mayor, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8337.
- [35] D. Vonlanthen, J. Rotzler, M. Neuburger, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, DOI: 10.1002/ejoc.200900805.
- [36] Die Einkristalle wurden bei 173 K mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer vermessen. **2**: C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 328.46$ ,  $F(000) = 172$ , farbloses Plättchen,  $0.13 \times 0.17 \times 0.45$  mm<sup>3</sup>, triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $a = 5.35720(10)$  Å,  $b = 7.7276(2)$  Å,  $c = 10.5083(3)$  Å,  $\alpha = 105.7574(15)^\circ$ ,  $\beta = 101.6766(14)^\circ$ ,  $\gamma = 101.2325(12)^\circ$ ,  $V = 395.356(18)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.379$  g cm<sup>-3</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 27.891^\circ$ . Min./max. Transmission 0.94/0.96,  $\mu = 0.340$  mm<sup>-1</sup>. Insgesamt 3582 Reflexe; von 1880 unabhängigen Reflexen (gemittelt  $r = 0.014$ ) wurden 1863 beobachtet ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) und zur Verfeinerung von 181 Parametern verwendet.  $R = 0.0448$  (beobachtete Daten),  $wR = 0.1222$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 0.9049$ . Min./max. Restelektronendichte  $-0.31/0.47$  e Å<sup>-3</sup>. **3**: C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 342.48$ ,  $F(000) = 720$ , farbloses Plättchen,  $0.20 \times 0.21 \times 0.32$  mm<sup>3</sup>, monoklin,  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 9.1998(2)$  Å,  $b = 11.6924(2)$  Å,  $c = 15.8287(3)$  Å,  $\beta = 100.7106(11)^\circ$ ,  $V = 1672.99(6)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.360$  g cm<sup>-3</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 27.892^\circ$ . Min./max. Transmission 0.93/0.94,  $\mu = 0.325$  mm<sup>-1</sup>. Insgesamt 13885 Reflexe; von 3989 unabhängigen Reflexen (gemittelt  $r = 0.032$ ) wurden 2803 beobachtet ( $I > 3.0\sigma(I)$ ) und zur Verfeinerung von 209 Parametern verwendet.  $R = 0.0385$  (beobachtete Daten),  $wR = 0.0566$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 1.0661$ . Min./max. Restelektronendichte  $-0.24/0.45$  e Å<sup>-3</sup>. **4**: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 356.51$ ,  $F(000) = 1504$ , gelbes Plättchen,  $0.09 \times 0.13 \times 0.18$  mm<sup>3</sup>, orthorhombisch,  $Pcab$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 8.4569(4)$  Å,  $b = 18.7305(9)$  Å,  $c = 22.2638(8)$  Å,  $V = 3526.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.343$  g cm<sup>-3</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 25.995^\circ$ . Min./max. Transmission 0.96/0.97,  $\mu = 0.311$  mm<sup>-1</sup>. Insgesamt 15661 Reflexe; von 3460 unabhängigen Reflexen (gemittelt  $r = 0.056$ ) wurden 2218 beobachtet ( $I > 0.7\sigma(I)$ ) und zur Verfeinerung von 217 Parametern verwendet.  $R = 0.0741$  (beobachtete Daten),  $wR = 0.1095$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 1.0820$ . Min./max. Restelektronendichte  $-0.25/0.94$  e Å<sup>-3</sup>. **5**: C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>,  $M_r = 370.54$ ,  $F(000) = 1568$ , farbloses Plättchen,  $0.02 \times 0.11 \times 0.31$  mm<sup>3</sup>, orthorhombisch,  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 18.3952(5)$  Å,  $b = 9.0436(3)$  Å,  $c = 22.8905(7)$  Å,  $V = 3808.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.293$  g cm<sup>-3</sup>,  $\Theta_{\text{max}} = 28.919^\circ$ . Min./max. Transmission 0.97/0.99,  $\mu = 0.291$  mm<sup>-1</sup>. Insgesamt 38703 Reflexe; von 5009 unabhängigen Reflexen (gemittelt  $r = 0.038$ ) wurden 2572 beobachtet ( $I > 2.5\sigma(I)$ ) und zur Verfeinerung von 226 Parametern verwendet.  $R = 0.0353$  (beobachtete Daten),  $wR = 0.0662$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 1.1235$ . Min./max. Restelektronendichte  $-0.22/0.31$  e Å<sup>-3</sup>. CCDC-746117 (**2**), -746118 (**3**), -746119 (**4**) und -746121 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [37] F. Grein, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3823.
- [38] R. E. Gerkin, A. P. Lundstedt, W. J. Reppart, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 1892.
- [39] a) A. Mishchenko, D. Vonlanthen, V. Meded, M. Bürkle, C. Li, I. Pobelov, A. Bagrets, J. K. Viljas, F. Pauly, F. Evers, M. Mayor, T. Wandlowski, noch unveröffentlicht; b) A. Mishchenko, C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] S. Woitellier, J. P. Launay, C. Joachim, *Chem. Phys.* **1989**, *131*, 481.
- [41] Die Rechnungen wurden mit Hyperchem (Version 7.5) ausgeführt. Die HOMO- und LUMO-Energien wurden mit semiempirischen Methoden (AM1, PM3 und Extended-Hückel) in der Gasphase berechnet, wobei die Konformationskoordinaten der Kristallstrukturen verwendet wurden.
- [42] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 8815.
- [43] J. Rotzler, D. Vonlanthen, M. Mayor, A. Barsella, A. Boeglin, A. Fort, unveröffentlichte Ergebnisse.