

Spinzustandsmuster in oberflächenfixierten „Perlenschnüren“ aus Eisen(II)-Komplexen*

Mohammad S. Alam, Michael Stocker, Klaus Gieb, Paul Müller,* Marco Haryono, Katja Student und Andreas Grohmann*

In memoriam Dieter Sellmann

Die Miniaturisierung lithographischer Prozesse (Top-down-Ansatz) nähert sich den fundamentalen physikalischen Grenzen, was die bereits erhebliche Nachfrage nach neuartigen Methoden zur Entwicklung von Funktionsmaterialien noch forcieren wird.^[1] Die regelmäßige Anordnung molekularer Schalter auf Oberflächen zur Informationsspeicherung auf Einzelmolekülebene weckt großes Interesse auf dem Gebiet der molekularen Elektronik,^[2–4] und SCO-Verbindungen (SCO: Spin-Crossover) haben in diesem Zusammenhang erhebliches Potenzial.^[5,6] Spinzübergänge können in oktaedrisch koordinierten Komplexen der Übergangsmetalle mit Elektronenkonfigurationen des Zentralions von d⁴ bis d⁷ auftreten,^[7,8] wobei der Übergang durch verschiedene Stimuli wie Temperatur- oder Druckänderung oder Einstrahlung von Licht induziert werden kann.^[7,8] Der Spinzübergang ist entropiegetrieben und unterliegt im Festkörper starkem Einfluss durch intermolekulare Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrücken oder π-π-Stapelung. Kooperative Effekte innerhalb eines Ensembles aus SCO-Komplexen können die Folge sein. Bei starker Ausprägung dieser Effekte kann beim Spinzübergang Hysterese beobachtet werden; sie verleiht dem System Bistabilität und bedingt einen Gedächtniseffekt.^[5,7] Eine besonders schwierige Aufgabe ist die Entwicklung praktikabler Lese-/Schreibverfahren, die Schaltprozesse auf Einzelmolekülebene in reproduzierbarer Weise nutzbar machen. In diesem Zusammenhang steht die praktische Anwendung von SCO-Verbindungen mit ihrer kaum zu übertreffenden Speicherdichte allerdings noch aus. Zuverlässige Informationsspeicherung kann prinzipiell auch ohne Hysterese erzielt werden, wenn der Energieunterschied zwischen dem Low-spin- und dem High-spin-Zustand innerhalb des SCO-Ensembles ausreichend groß ist (im Bereich mehrerer kT). Mittlerweile ist eine Vielzahl von Spin-Crossover-Verbindungen bekannt,^[7] wobei Eisen(II)-Verbindungen sowohl in Lösung als auch im Festkörper den größten Anteil aus-

machen. Üblicherweise befindet sich das Eisen(II)-Ion dabei in einer quasiokttaedrischen N₆-Koordinationsumgebung. Der Übergang erfolgt zwischen dem Low-spin- (LS, ¹A_{1g}/t_{2g}⁶, S = 0) und dem High-spin-Zustand (HS, ⁵T_{2g}/t_{2g}⁴e_g², S = 2). In der Vergangenheit wurden SCO-Systeme durch Mößbauer- und UV/Vis-Spektroskopie, Messung der magnetischen Suszeptibilität und Beugungsmethoden am Festkörper charakterisiert.^[5,8] Es wurde schon häufig versucht, geeignete Verbindungen als SCO-Materialien in Form von dünnen Filmen, Multilagen oder Nanokristallen anzugeordnen.^[9] Aktuelle Ansätze verfolgen den sequenziellen Aufbau von Koordinationspolymeren auf Metall- oder Biopolymeroberflächen (wie Gold oder Chitosan) sowie die Präparation in Polymermatrices, in oberflächenfixierten, Eisen(II)-Koordinationspolymere enthaltenden Multilagen und in nanopartikulären Eisen(II)-Komplexen.^[9–15]

Unser Ansatz sieht die Verwendung spinschaltbarer Eisen(II)-Komplexe mit Bis(pyrazolyl)pyridinliganden vor, in denen je nach Art des Substrates gewählte Substituenten als Oberflächenanker fungieren. Der Spinzustand der Adsorbate wurde mit Rastertunnelmikroskopie (STM) bei Raumtemperatur (298 K) in Einzelmolekülauflösung bestimmt. Die aktuelle Untersuchung stützt sich auf [Fe^{II}(L)₂](BF₄)₂ (**1**; L = Ligand), dessen Synthese, Festkörperstruktur und Spin-Crossover-Verhalten bereits detailliert beschrieben wurden.^[16] Die Festkörperstruktur des Dikations in **1** ist in Abbildung 1a dargestellt. Die magnetische Suszeptibilität von **1** ändert sich im Kristall abrupt bei 272 K (Abbildung 2a) wegen Übergangs vom diamagnetischen Low-spin- in den paramagnetischen High-spin-Zustand.^[16] Zu Vergleichszwecken haben wir auch ein Analogon von **1** untersucht, das über den gesamten untersuchten Temperaturbereich im High-spin-Zustand vorliegt (Komplex **2**, Abbildungen 1b und 2b).^[17] Die Möglichkeit, mit dem STM zu spektroskopieren (z.B. current-imaging tunneling spectroscopy, CITS),^[18] erlaubt uns, elektronische Zustände der Moleküle in Abhängigkeit von der Energie innerhalb einiger Elektronenvolt (eV) um das Fermi-Niveau zu untersuchen.^[19–23] Im Allgemeinen liefern CITS-Messungen direkte Informationen über die lokale Leitfähigkeit bei diesen Energien.

Wir haben die CITS-Methode bereits auf eine Reihe von Metallkomplexen angewendet.^[20–23] Wie wir hier zeigen werden, gelang uns sowohl für einzelne Komplexe von **1** und **2** als auch für ihre auf hochgeordnetem Pyrolysegraphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) aufgebrachten Cluster die Abbildung der Topographie in hoher Auflösung bei gleichzeitiger Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien.

[*] Dr. M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, Prof. Dr. P. Müller
Department Physik, Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: phm@physik.uni-erlangen.de

Dr. M. Haryono, K. Student, Prof. Dr. A. Grohmann
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: andreas.grohmann@chem.tu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 658, „Elementarprozesse in molekularen Schaltern auf Oberflächen“) für die Unterstützung dieser Arbeit.

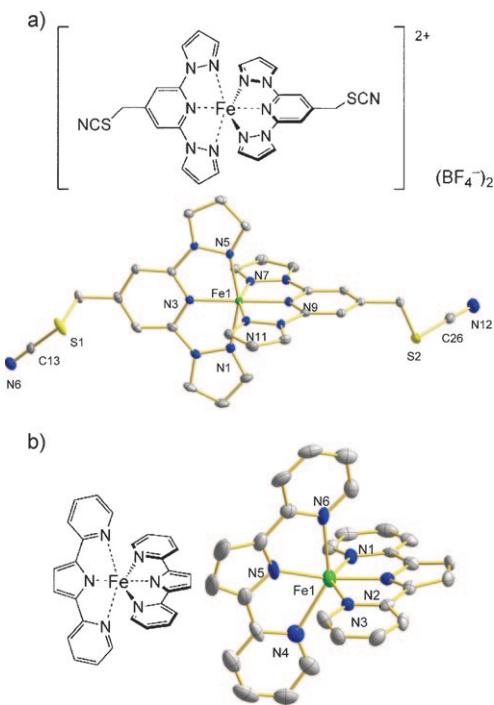


Abbildung 1. Strukturformeln und Molekülstrukturen der Eisen(II)-Komplexe **1** und **2** (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). a) Tetrafluoroborat-Salz des diktationischen Komplexes **1** (Low-Spin-Form); die Struktur wurde bei 100 K bestimmt; mittlerer Fe-N-Abstand: 1.951(1) Å. b) Der Neutralkomplex **2** (high spin); die Struktur wurde bei 150 K bestimmt; mittlerer Fe-N-Abstand: 2.213(3) Å.

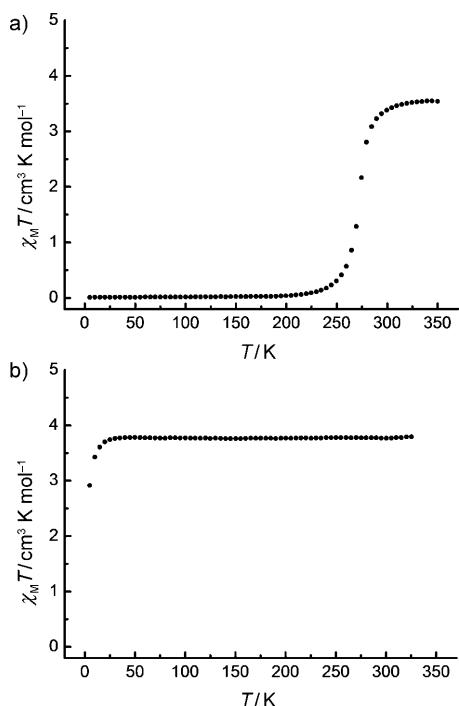


Abbildung 2. Am Festkörper bestimmte $\chi_M T/T$ -Diagramme für Komplex **1** und **2**. a) Komplex **1**, Spinübergang bei 272 K.^[16] b) Komplex **2**, kein Spinübergang.

Typische STM-Topographiebilder von Komplex **1** auf HOPG sind in Abbildung 3 gezeigt. Wir beobachten eine kettenähnliche Anordnung von Clustern, die jeweils aus zwei oder drei Molekülen bestehen (Abbildung 3a,b). Einige Aggregate spiegeln die Konturen des Substrats wider, während andere, an Defekten verankert, sich über Substratstufen erstrecken (Abbildung 3b). Abbildung 3c zeigt ein hochaufgelöstes STM-Bild zweier Koordinationseinheiten, die nebeneinander auf der Oberfläche angeordnet sind. Das darunter liegende HOPG-Gitter ist in der Abbildung ebenfalls sichtbar. Unsere Koordinationseinheiten können sich durch aromatische Fläche-Fläche- und Kante-Fläche-Wechselwirkungen anordnen und dadurch eine Struktur erzeugen, die als Terpyridin-Embrace-Motiv bekannt ist.^[24,25]

Wir nehmen an, dass im Fall von **1** solche π - π -Verzahnungen die Bildung mehrkerniger Komplexcluster verursachen, die sich anschließend unter Ausrichtung am HOPG-Substrat linear anordnen. Die genaue Position der Gegenionen ist noch ungeklärt, allerdings scheint sie, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen Einfluss auf das Anordnungsmuster zu haben, da der neutrale Komplex **2** das gleiche Verhalten bei der Anordnung auf HOPG zeigt (siehe Abbildung 5).

Abbildung 3d,e zeigt eine Konstantstrom-Topographie einer Einzelmolekulanordnung von **1** mit simultanen CITS-Messungen (Strombild bei 0.8 V). In der Topographieabbildung beträgt der Durchmesser eines einzelnen Punktes ungefähr 2 nm, was gut mit dem Durchmesser eines einzelnen Moleküls übereinstimmt, der aus Kristallstrukturdaten erhalten wurde.^[16] Das Strombild ist durch zwei deutliche Besonderheiten an diesen Positionen gekennzeichnet: Am dritten und fünften Punkt in der Linie der Komplexe (von oben gezählt) wird bei allen Vorspannungen ein Tunnelstrom sogar unterhalb des Wertes für die HOPG-Oberfläche detektiert (Abbildung 3 f); diese Änderung der Tunnelleitfähigkeit erstreckt sich über den gesamten Punkt. Alle weiteren Punktpositionen zeigen eine starke Zunahme des Tunnelstroms (Abbildung 3 f).

Die logische Schlussfolgerung ist, dass dieses Verhalten mit einem der Spinzustände, also low spin oder high spin, korreliert. Da der Durchmesser von Komplex **1** im HS-Zustand beträchtlich größer ist als im LS-Zustand, erwarten wir für den HS-Zustand des Moleküls eine geringere Leitfähigkeit als für den LS-Zustand, denn die Hybridisierung in diesem Fall sollte erheblich geringer sein. Diese Folgerung wird auch durch makroskopische Leitfähigkeitsmessungen eines ähnlichen Materials gestützt.^[26] Da die gezeigten Strombilder bei konstanter Vorspannung aufgenommen wurden, sollte eine geringere Leitfähigkeit einen „dunkleren“ Punkt zur Folge haben. Entsprechend erscheinen in den Spektroskopieabbildungen Moleküle im HS-Zustand „dunkel“ und Moleküle im LS-Zustand „hell“. Der Spinzustand innerhalb der Anordnung des Komplexes **1** kann demnach direkt durch CITS, also Leitfähigkeitsmessungen am Einzelmolekül, ausgelesen werden. Wiederholte Scans an derselben Position zeigten keine Änderung im spektroskopischen Kontrast. Wir schließen daraus, dass der Spinzustand einzelner lokalisierte Moleküle entweder durch das Substrat oder durch kompliziertere Mechanismen wie Gastaufnahme oder Desorption festgelegt ist^[27] und folglich zumindest in-

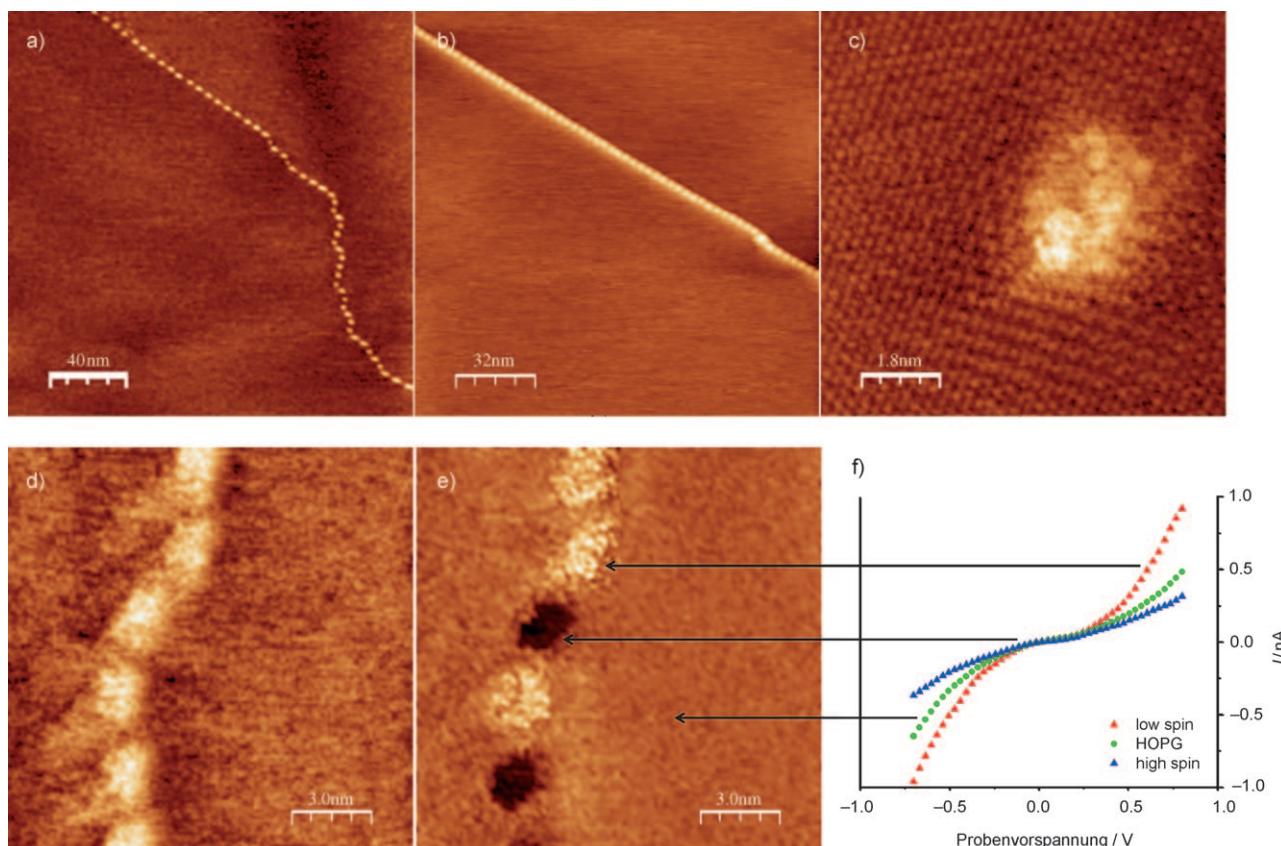


Abbildung 3. STM-Messungen an auf HOPG aufgebrachtem Komplex 1. a, b) Regelmäßige Ketten von Clustern. c) Dimer des Eisenkomplexes in molekularer Auflösung (Vorspannung: -100 mV ; 100 pA). Im Hintergrund ist das darunter liegende Graphitgitter zu sehen. d, e) Zeitgleich aufgenommene Topographie- (d) und CITS-Stromabbildung (e) einer Reihe von Einzelmolekülen von 1. Die Parameter für die Oberflächenabbildung sind -100 mV und 28 pA (CITS: Vorspannung 0.8 V). Bemerkenswert ist der erhebliche Kontrast des Strombildes. Zugleich zeigt die Topographie keinen Helligkeitsunterschied zwischen den Molekülen. f) I/U -Kennlinie für drei verschiedene Stellen (mit schwarzen Pfeilen markiert) des CITS-Strombildes.

nerhalb des Zeitrahmens unserer Messung stabil bleibt. Entlang der einzelnen molekularen Ketten können nur statistisch verteilte Reihenfolgen „heller“ und „dunkler“ Punkte beobachtet werden, entsprechend dem jeweiligen HS- oder LS-Zustand des Eisen(II)-Ions,^[28] was darauf hindeutet, dass keine kooperativen Effekte bezüglich der Spinzustände in der eindimensionalen Anordnung auftreten.

In einigen Fällen konnten wir eine Zustandsänderung während unserer CITS-Messungen beobachten. Abbildung 4 zeigt einen Satz zweier aufeinander folgender CITS-Messungen an einer Clusterkette von Komplex 1. Jeder Cluster besteht aus zwei oder drei Molekülen. Es wurde keine molekulare Auflösung innerhalb der Cluster erreicht. Die zweite Messung wurde fünf Minuten nach der ersten durchgeführt. In Abbildung 4b sehen wir das Ende einer Clusterkette und haben somit eine eindeutige Ortsmarkierung. Vergleicht man den ersten und zweiten Cluster in den Abbildungen 4b und d, so haben diese ihren Spinzustand von LS nach HS (erster Cluster) bzw. von HS nach LS (zweiter Cluster) geändert. Diese Beobachtung schließt eine Oxidation ($\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$) während der spektralanalytischen Messung aus. Andererseits sind die spektroskopischen Eigenschaften in Bezug auf einen Anstieg der Temperatur bemerkenswert stabil. Lokales Erhitzen durch Infrarotlaser (808 nm , $P < 300\text{ mW}$) bedingt eine

Temperaturzunahme um mindestens 40 K , doch haben wir bei keinem derartigen Experiment unmittelbare Änderungen beobachtet.

Zwei wichtige Befunde möchten wir an dieser Stelle hervorheben: Erstens haben wir stets aus mehr als zwei Molekülen bestehende Cluster beobachtet, deren Spinzustand einheitlich ist. Zweitens kann sich der Zustand kleinerer Cluster während wiederholter CITS-Messungen von LS nach HS und umgekehrt ändern. Die optimistische Schlussfolgerung daraus ist, dass sogar Cluster einiger weniger Moleküle einen gewissen Grad an Kooperativität zeigen,^[29] was darauf schließen lässt, dass der Spinzustand ausreichende thermische Stabilität aufweist. Diese Schlussfolgerung wird durch sorgfältige temperaturabhängige Messungen geprüft werden müssen. Außerdem sind praktische Versuche zur Beschreibbarkeit erforderlich. Diese könnten auf photomagnetischen,^[30] elektrischen^[31] oder mechanischen Effekten beruhen.

Unsere Beobachtung, dass während mehrmaligen Scannens ein Schaltvorgang erfolgt, ist vor allem deshalb interessant, weil dies ein Anzeichen dafür sein könnte, dass bereits ein moderater Stromfluss genügt, um den Übergang vom LS zum HS-Zustand zu induzieren. Es ergibt sich unter Beachtung der diskutierten Einschränkungen, dass kleine Cluster

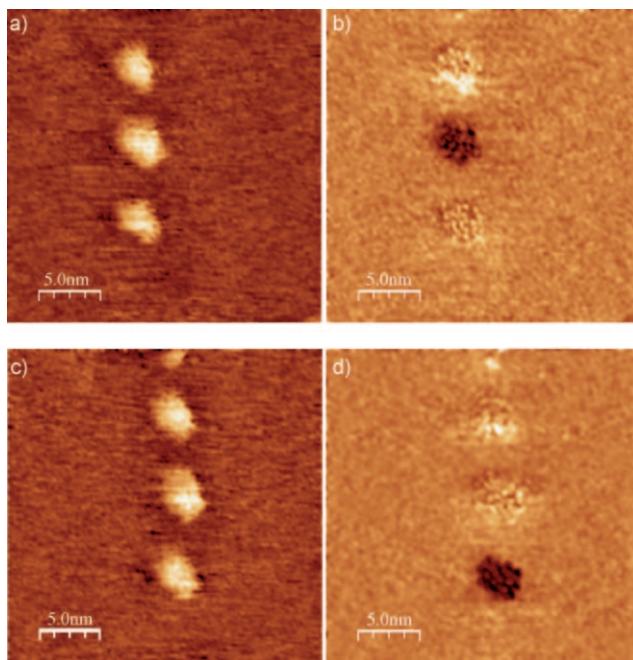


Abbildung 4. Zwei Paare (a,b; c,d) simultan aufgenommener STM-Toptographien (a,c) und CITS-Stombilder (b,d). Die Aufnahme der Bildpaare erfolgte im Abstand von 5 min an derselben Stelle eines isolierten linearen Aggregates von Clustern von **1**. Die Cluster in Position 1 und 2 (vom unteren Bildrand aus gezählt) ändern ihren Spinzustand. Details siehe Text.

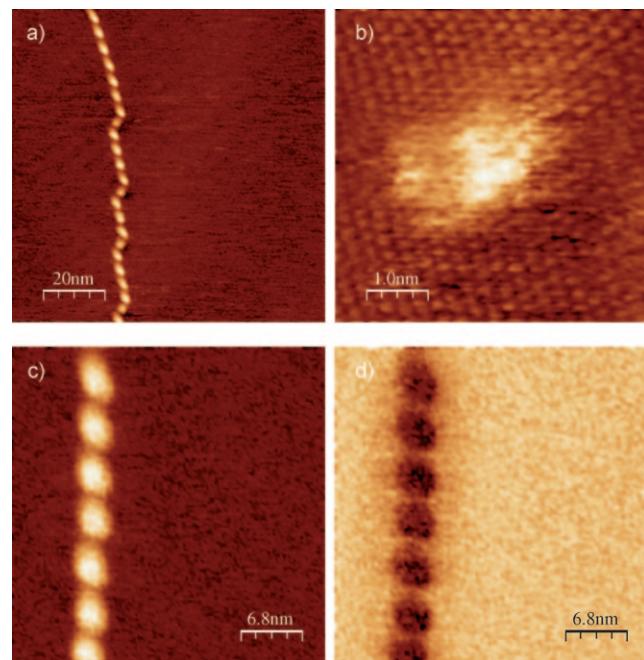


Abbildung 5. Konstantstrom-Toptographien von **2** auf HOPG. a) Kette von Molekülclustern. b) Mit molekularer Auflösung abgebildeter Cluster aus zwei Molekülen (Vorspannung: 100 mV; Stromsollwert: 100 pA). Im Hintergrund ist das darunter liegende Graphitgitter zu sehen. c,d) Zeitgleich aufgenommene Abbildungen der Topographie (c) und des CITS-Stroms (d) einer Clusterkette von **2** (Vorspannung 800 mV). Details siehe Text.

aus Spin-Crossover-Molekülen realistische Kandidaten für die magnetische Datenspeicherung bei Raumtemperatur sind – weit jenseits der Grenze des Superparamagnetismus.

Zum Vergleich haben wir auch Komplex **2** (Abbildung 1b) untersucht, der keinen Spinzübergang zeigt. Die temperaturabhängige Suszeptibilität im Festkörper von **2** ist in Abbildung 2b dargestellt. $\chi_M T$ erreicht bei ungefähr 40 K einen Wert von $3.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und bleibt über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant. Dieser Wert ist typisch für Eisen(II)-Komplexe im High-Spin-Zustand. Es gibt keine Anzeichen für einen Spinzübergang.

Unter Verwendung derselben Methoden wie bei **1** wurden STM- und CITS-Messungen an Proben von **2** durchgeführt. Abbildung 5a zeigt eine Kette von Clustern von **2**, ähnlich denjenigen aus Clustern von **1** (Abbildung 3a,b). Abbildung 5b zeigt einen Cluster in molekularer Auflösung. Der Durchmesser des Punktes beträgt ungefähr 2.2 nm, was einen aus zwei oder drei Molekülen zusammengesetzten Cluster anzeigt. Abbildung 5c,d zeigt gleichzeitig aufgenommene Topographie- und CITS-Bilder. Die Ausdehnung eines einzelnen Punktes in der Topographieabbildung beträgt ungefähr 4 nm und entspricht folglich einem Cluster aus vier Molekülen. Offensichtlich ist die Leitfähigkeit aller Cluster erheblich kleiner als die des HOPG-Substrates und korreliert gut mit der Tatsache, dass sich alle Komplexe im High-Spin-Zustand befinden. „Helle“ Punkte wurden nicht gefunden.

Wir konnten zeigen, dass **1** und **2** auf HOPG bei Raumtemperatur zu vorwiegend perl schnurartigen, mehrere Mikrometer langen Strukturen aggregieren, die sogar über

Stufenränder des Substrates wachsen. Einzelmoleküle können nachgewiesen und mit molekularer Auflösung abgebildet werden. HS- und LS-Zustand des Eisen(II)-Ions in **1** stehen in starkem Gegensatz: Die lokale Tunnelleitfähigkeit des LS-Zustandes ist mindestens dreimal so groß wie die des HS-Zustandes. Ein gewisses Ausmaß an Kooperativität ist auch in sehr kleinen Aggregaten von **1** auf der Oberfläche gegeben. Bei **2** ergaben unsere Leitfähigkeitsmessungen, dass ausschließlich der HS-Zustand vorliegt. Dies ist in Einklang mit den magnetischen Messungen am Festkörper, in dem die Moleküle temperaturunabhängig im HS-Zustand vorliegen. Der markante Unterschied in der molekularen Leitfähigkeit zwischen den Spinzuständen von Eisen(II) ist vielversprechend für neue Methoden zur Datenspeicherung mit sehr hoher Informationsdichte, sofern hinreichende Temperaturstabilität besteht. Derzeitige Arbeiten befassen sich mit der Durchstimmbarkeit von Eisen(II)-SCO-Komplexen, ihrer kontrollierten Selbstorganisation und Adressierbarkeit auf Oberflächen.

Experimentelles

Die STM-Untersuchungen wurden mit einem selbstgebauten STM-Kopf mit niedriger Drift durchgeführt. Die Ansteuerung erfolgte mit selbstentwickelter Elektronik und Software. Bei allen Messungen wurde vor der Messung ein Tropfen einer Lösung von **1** (10^{-8} M) in Acetonitril oder **2** (10^{-8} M) in Tetrahydrofuran auf frisch abgezogenes Graphit aufgebracht. Die Ortsauflösung der STM-Bilder wurde am Graphitgitter kalibriert. Alle Topographien wurden im Konstantstrom-Modus aufgenommen. Für STM-Messungen wurden typi-

scherweise Tunnelströme zwischen 5 und 100 pA verwendet. Die Vorspannung für die Topographieabbildung lag zwischen ± 50 und ± 100 mV. Die Scanfrequenz wurde zwischen 2 und 5 Hz variiert. Die Topographien wurden mit einer Auflösung von 256×256 , die CITS-Messungen mit einer Auflösung von 128×128 Punkten aufgenommen. CITS-Messungen wurden bei jeweils zeitgleicher Topographie-Bestimmung anhand der Methode des unterbrochenen Regelkreises durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Regelkreis bei festem Spitzens-Proben-Abstand geöffnet und sodann eine Vorspannungsrampe über den relevanten Bereich durchlaufen. In jedem Pixel der Topographieabbildung wird eine I/U -Kennlinie aufgenommen. So entsteht eine vierdimensionale Abbildung des Stroms in Abhängigkeit von Spannung und Ort. Dieser Datensatz wird normalerweise in einen Satz Strombilder zerlegt, d.h., zu jedem gemessenen Wert der Vorspannung wird ein Bild der örtlichen Stromverteilung erstellt. Die Spannung wurde typischerweise in 100 diskreten Spannungsschritten zwischen -0.8 und 0.8 V, relativ zum Potential der Spitze, variiert. Es wurden Tunnelwiderstände von ca. $2\text{ G}\Omega$ eingestellt. Wir verwendeten Spitzen aus mechanisch geschnittenem Pt/Ir(90:10)-Draht mit einem Durchmesser von 0.25 mm. Die Abbildungen 3–5 wurden mit dem Programm WSxM erstellt.^[32]

Eingegangen am 9. September 2009
Online veröffentlicht am 29. Dezember 2009

Stichwörter: Eisen · Molekulare Elektronik · Oberflächenanalyse · Rastersondenverfahren · Spin-Crossover

- [1] *Theory and applications of molecular paramagnetism* (Hrsg.: E. A. Boudreaux, L. N. Mulay), Wiley, New York, **1976**.
- [2] J. M. Seminario, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 111–113.
- [3] A. M. Bratkovsky, *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology*, Vol. 9 (Hrsg.: William A. Goddard III), CRC, Boca Raton, USA, **2007**, S. 1–42.
- [4] K. Szacilowski, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3481–3548.
- [5] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [6] a) J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221–249; b) J.-F. Létard, N. Daro, O. Nguyen, Patent FR 0512476, **2005**; c) J.-F. Létard, N. Daro, O. Nguyen, Patent WO 2007/065996, **2007**; d) T. Forestier, S. Moronet, N. Daro, T. Nishihara, S.-I. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327–4329; e) T. Forestier, A. Kaiba, S. Pechev, D. Denux, P. Guionneau, C. Etrillard, N. Daro, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6122–6130.
- [7] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1–47.
- [8] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [9] a) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaès, *Thin Solids Films* **1998**, *327*–*329*, 435–438; b) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot, P. Delhaès, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890–5895; c) M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gütlich, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2513–2519; d) A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2399–2413; e) A. Nakamoto, Y. Ono, N. Kojima, D. Matsumura, T. Yokoyama, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 336–337; f) G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. C. Muñoz, J. A. Real, A. Boussekou, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6721–6732; g) I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibáñez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6533–6537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6433–6437; h) F. Volatron, L. Catala, E. Rivière, A. Gloter, O. Stéphan, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6584–6586.
- [10] C. Rajadurai, F. Schramm, S. Brink, O. Fuhr, M. Ghafari, R. Kruck, M. Ruben, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10019–10021.
- [11] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3110–3114.
- [12] S. Cobo, M. Gábor, J. A. Real, A. Boussekou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918–5921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789.
- [13] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibáñez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361.
- [14] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnar, A. Boussekou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8360–8364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8236–8240.
- [15] A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütlich, *J. Mol. Struct.* **2009**, *924*–926, 9–19.
- [16] M. Haryono, F. W. Heinemann, K. Petukhov, K. Gieb, P. Müller, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2136–2143.
- [17] F. Hein, U. Beierlein, *Pharm. Zentralhalle Dtschl.* **1957**, *96*, 401–421.
- [18] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 1972–1975.
- [19] *Scanning Tunneling Microscopy* (Hrsg.: J. A. Stroscio, W. J. Kaiser), Academic Press, New York, **1993**.
- [20] M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, J. Kortus, M. Ruben, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8109–8113; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7896–7800.
- [21] K. Petukhov, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, L. K. Thompson, M. Ruben, R. W. Saalfrank, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2387–2398.
- [22] M. S. Alam, V. Dremov, P. Müller, A. V. Postnikov, S. S. Mal, F. Hussain, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2866–2872.
- [23] M. Ruben, J.-M. Lehn, P. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1056–1067.
- [24] J. McMurtrie, I. Dance, *CrystEngComm* **2005**, *7*, 216–229.
- [25] E. C. Constable, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 246–253.
- [26] L. Salmon, G. Molnár, S. Cobo, P. Oulié, M. Etienne, T. Mahfoud, P. Demont, A. Eguchi, H. Watanabe, K. Tanaka, A. Boussekou, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1283–1289.
- [27] a) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4861–4865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4767–4771; b) P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10998–11009.
- [28] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [29] Diese Beobachtung stützt das Vorhandensein einer „Terpyridin-Embrace-Packung“ (siehe Text und Lit. [24, 25]) in Clustern von **1** auf HOPG. Diese Art intermolekularer Wechselwirkung wird auch für den besonders hohen Grad an Kooperativität von Eisen(II)-SCO-Komplexen im Kristall verantwortlich gemacht: R. Pritchard, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2007**, 577–579.
- [30] S. Bonhommeau, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1655–1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1625–1629.
- [31] J. Repp, G. Meyer, F. E. Olsson, M. Person, *Science* **2004**, *305*, 493–497.
- [32] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705–013708.