

Einzelmolekül-Spenschalter auf Basis spannungsinduzierter Verzerrung der Koordinationssphäre

Gero D. Harzmann, Riccardo Frisenda, Herre S. J. van der Zant* und Marcel Mayor*

Abstract: Wir berichten hier über ein neuartiges Einzelmolekül-Schaltkonzept, das auf dem Koordinationssphären-abhängigen Spinzustand von Fe^{II} -Komplexen beruht. Die lotrechte Anordnung zweier Terpyridin(tpy)-Liganden eines heteroleptischen Komplexes wird durch das angelegte elektrische Feld verzerrt. Während der eine Ligand den Komplex zwischen beiden Elektroden fixiert, erfährt der zweite Ligand durch ein intrinsisches Dipolmoment das angelegte elektrische Feld, was zur Verzerrung der Koordinationssphäre und dadurch zum Spinübergang führt. Eine Serie von Komplexen mit unterschiedlichen Dipolmomenten wurde hergestellt und auf ihre Transporteigenschaften in mechanisch kontrollierten Bruchkontakte untersucht. Die statistische Auswertung stützt die Hypothese des Schaltmechanismus, bei dem mit zunehmender Stärke des Dipolmomentes des Eisenkomplexes die Anzahl der Einzelmolekülkontakte mit spannungsabhängigen Bistabilitäten zunimmt. Ein konstanter Schwellwert der E-Feldstärke, die zum Schalten eines Kontaktes erforderlich ist, spricht ebenfalls für den postulierten Schaltmechanismus.

Die Vision, die Winzigkeit und Vielfalt molekulärer Strukturen für die Realisierung funktionaler Bausteine in elektrischen Schaltkreisen zu nutzen, wurde erstmals von Aviram und Ratner in ihrer Veröffentlichung über einen hypothetischen molekularen Gleichrichter formuliert.^[1] Die Verwendung von Molekülen zum Einstellen der elektronischen Eigenschaften von Bauteilen wurde bereits zuvor im visionären Konzept „Molecular Engineering“ von Kuhn und Möbius beschrieben.^[2] Seither berichteten zahlreiche For-

schungsgruppen über Transporteigenschaften von Einzelmolekülen, und elektronische Eigenschaften wie Leitfähigkeit oder Gleichrichtung wurden mit den Molekülstrukturen korreliert.^[3–7] Eine interessante Funktion ist das Schalten zwischen zwei Transportzuständen, da dies auch die Realisierung winziger Speichereinheiten ermöglichen könnte.^[8,9] Das Ansteuern von Einzelmolekül-Schaltern ist aber anspruchsvoll, und meist ist der schaltende Stimulus wesentlich größer als der molekulare Kontakt (z.B. Licht,^[10] Gate-Elektrode,^[11] elektrochemisches Potential^[12]). Reizvoll wären molekulare Kontakte, die auf die angelegte Spannung oder die Stromstärke reagieren und somit keinen weiteren Kontakt benötigen. Abgesehen vom einfachsten molekularen Schalter, der auf dem Prinzip einer irreversibel durchbrennenden Sicherung beruht, wurde über reversibles spannungsabhängiges Schalten bisher selten berichtet, und häufig ist der zugrunde liegende Schaltmechanismus nicht gänzlich verstanden. Beispiele sind die Dinitrobipyridinstrukturen von Tour et al.^[13] oder die NDR-Kontakte (NDR = negative differential resistance) von Reed et al.^[14]

Hier stellen wir ein neues Konzept des spannungsinduzierten Schaltens in molekularen Kontakten vor, das auf dem Spinübergang (Spin Crossover, SCO) von Koordinationsverbindungen beruht. Vom elektrischen Feld abhängige SCO-Phänomene in Einzelmolekülkontakten wurden bereits postuliert,^[15] und im Rahmen von Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie(STM)-Experimenten an Fe-Phen-Komplexen entweder in Doppelagen^[16] oder auf einer Isolationsschicht vom Substrat entkoppelt^[17] untersucht. SCO-Komplexe wurden auf Oberflächen in verschiedenen Konzentrationen, von Sub-Monolagen^[18] bis zu dünnen Filmen,^[19–21] studiert. Zudem wurden SCO-Verbindungen schon als funktionale Bausteine in Nanokristallen,^[22] Nanopartikel-Anordnungen,^[23] Multilagen^[24] sowie im Rahmen von mechanisch ineinander verzahnten Bauteilen^[25] oder als mechanische Drucksensoren verwendet.^[26] Die vielfältige Verwendung von SCO-Verbindungen^[27,28] sowie zugrunde liegende Theorien^[29] wurden bereits zusammengefasst. Auch über molekulare Kontakte, die auf Metallterpyridinen oder strukturell verwandten Komplexen beruhen, wurde berichtet, z.B. über Kondo-Studien an Fe- und Co-Komplexen^[30,31] oder über einen Ru-Komplex, der strukturell an ein Kardangelenk erinnert.^[32]

Der hier untersuchte Einzelmolekül-Schaltmechanismus beruht auf der Empfindlichkeit des Spinzustandes der Metallionen von $[\text{Fe}^{II}(\text{tpy})_2]$ -Komplexen (tpy = Terpyridin) in Bezug auf die räumliche Anordnung der umgebenden Liganden (Abbildung 1). Das oktaedrisch koordinierte Fe^{2+} -Ion ergibt fünf Spin-entartete Energieniveaus. Bei einer nahezu perfekt oktaedrischen Koordinationssphäre ist die Ligan-

[*] Dr. G. D. Harzmann,^[+] Prof. Dr. M. Mayor
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: marcel.mayor@unibas.ch

Prof. Dr. M. Mayor
Institut für Nanotechnologie (INT)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
und
Lehn Institute of Functional Materials (LIFM), Sun Yat-Sen University
(SYSU)
Guangzhou (China)

R. Frisenda,^[+] Prof. Dr. H. S. J. van der Zant
Kavli Institute of Nanoscience
Department of Quantum Nanoscience
Delft University of Technology
Postfach 5046, 2600 GA Delft (Niederlande)
E-Mail: h.s.j.vanderzant@tudelft.nl

[+] Beide Autoren haben in gleichem Maße zu dem Manuskript beigetragen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505447> zu finden.

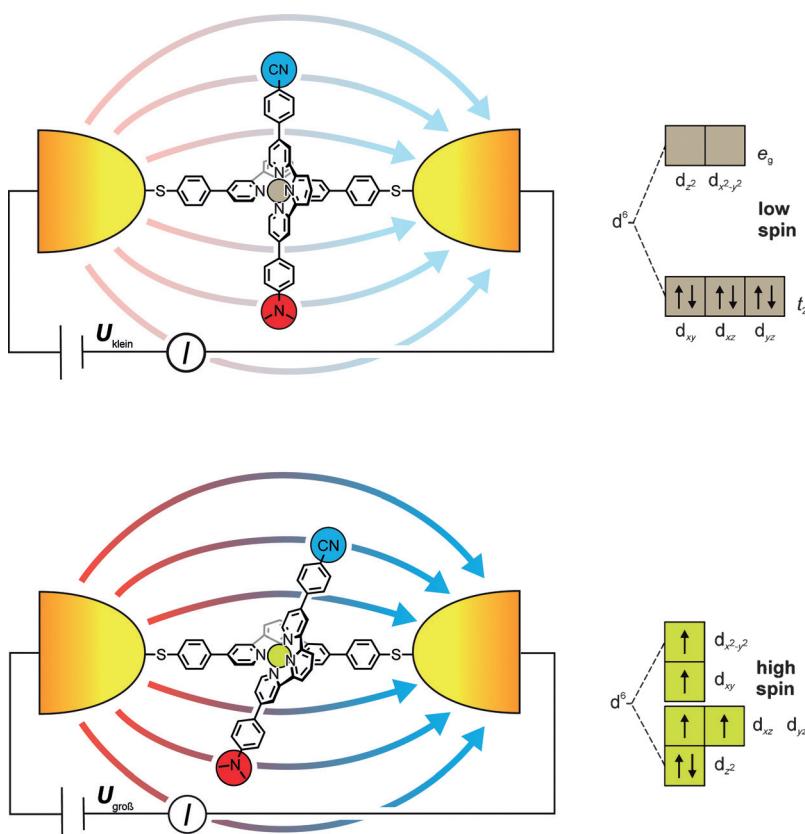


Abbildung 1. Idealisierte Darstellung des spannungsschaltbaren SCO-Schalters in einer Einzelmolekülkontaktanordnung. Oben: LS- Fe^{II} -Komplex **1** verbindet beide Elektroden bei niedriger angelegter Spannung. Unten: HS- Fe^{II} -Komplex **1** mit verzerrter Koordinationsphäre, bedingt durch die Ausrichtung des Donor-Akzeptor-Systems im angelegten elektrischen Feld.

denfeldaufspaltung stark genug, um eine paarweise Anordnung aller Elektronen im Low-Spin(LS)-Grundzustand ohne einem Gesamtspinmoment ($S=0$) zu verursachen. Durch eine Verkleinerung der Ligandenfeldaufspaltung $\Delta_{\text{Okt.}}$, z.B. durch eine Vergrößerung der Metall-Ligand-Bindungslängen in einer verzerrten Koordinationssphäre, nimmt die energetische Erreichbarkeit der e_g -Orbitale zu, bis schließlich die fünf Orbitale energetisch derart ähnlich sind, dass sie entsprechend der Hundschenschen Regel mit Elektronen bestückt werden, was zum maximalem Gesamtspinmoment ($S=2$) im High-Spin(HS)-Zustand führt.^[33,34] In einem oktaedrischen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Komplex stehen die beiden tpy-Liganden lotrecht zueinander.^[35] Das molekulare Design des SCO-Schalters basiert daher auf einem heteroleptischen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Zielkomplex, in dem ein tpy mit terminalen Ankergruppen zur Immobilisierung des Komplexes zwischen den Elektroden versehen ist, während das andere tpy ein intrinsisches Donor-Akzeptor-System aufweist, das auf die Stärke des elektrischen Feldes reagiert.

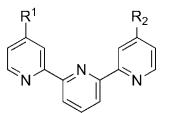
Abbildung 1 zeigt eine idealisierte Darstellung des vorgeschlagenen Schaltmechanismus für einen zwischen zwei Elektroden frei hängenden Komplex. Oben ist der immobilisierte Komplex im LS-Zustand mit einer orthogonalen Anordnung beider tpy-Liganden gezeigt. Durch Erhöhen der angelegten Spannung vergrößert sich das elektrische Feld

zwischen beiden Elektroden, was eine zunehmende Kraft auf den zweiten Liganden ausübt, diesen so aus seiner lotrechten Anordnung herausdreht und das Ligandenfeld verzerrt. Bei einem gewissen Schwellwert der angelegten Spannung sollte die Verzerrung groß genug sein, dass das Fe^{2+} -Ion in den HS-Zustand übergeht. Durch das 4,4''-Disubstitutionsmuster im die Elektroden verbrückenden tpy-Liganden fließt der Transportstrom durch das Fe^{2+} -Ion, sodass sich sein Spinzustand auch in den Transporteigenschaften widerspiegeln sollte.

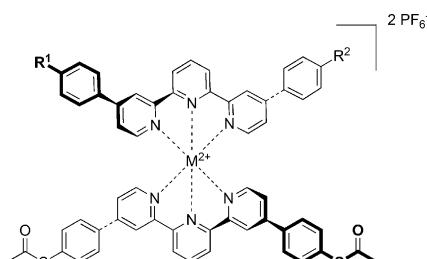
Anhand theoretischer Vorhersagen^[36] und aufgrund von Niedertemperatur-STM-Experimenten^[17] ist zu erwarten, dass der HS-Zustand der leitfähigere ist. Hypothesen hinsichtlich des zu erwartenden Leitfähigkeitsunterschiedes sind aber mit Vorsicht zu genießen, da kaum Kontrolle über die Geometrie des immobilisierten Komplexes möglich ist, was zu großer Unsicherheit bezüglich des Ausgangs-Spinzustandes im Messaufbau führt. Um diesen Variationen entgegenzuwirken, die in realen Einzelmolekülmessungen wegen Anordnungszufälligkeiten der terminalen Metallatome der Elektroden wie auch der immobilisierten Moleküle^[37,38] immer auftreten, wurde das postulierte SCO-Phänomen in einer Struktur-Eigenschafts-Korrelation mit einer Serie von Zielkomplexen mit unterschiedlichen intrinsischen Dipolmomenten untersucht.

Mehrere heteroleptische Komplexe, entweder mit einem SCO-aktiven zentralen $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Motiv (**1–4**) und unterschiedlichem Dipolmoment oder mit einem SCO-inaktiven $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Motiv (**5**), wurden synthetisiert (Schema 1). Alle tpy-Liganden wurden mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungen, ausgehend von der gemeinsamen Vorstufe 4,4''-Dichlorterpyridin (**6**), aufgebaut. Wie bereits berichtet,^[39] können die beiden Cl-Aome von **6** mithilfe eines optimierten Pd-basierten katalytischen Systems in guten Ausbeuten substituiert werden.^[40] Die Synthese von 4,4''-*para*-Acetylulfanylphenylterpyridin **12** aus der Trimethylsilylethinylmaskierten Vorstufe **11** wurde bereits zuvor beschrieben.^[39]

Zur Herstellung der Donor-Akzeptor-Liganden **14–16** wurde eine statistische Kupplungsstrategie verwendet. Hierzu wurde **6** mit substöchiometrischen Mengen der entsprechenden Arylboronsäuren umgesetzt, um die monofunktionalisierten tpy-Liganden **7–10** in sehr guten Ausbeuten zu erhalten, wenn man den statistischen Charakter der Reaktionen berücksichtigt. Dabei konnte das verbleibende Ausgangsmaterial reisoliert werden, was den Nutzen des statistischen Ansatzes weiter steigerte. Der verbleibende, zweite Cl-Substituent konnte unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in exzellenten Ausbeuten substituiert werden, wobei nun ein Überschuss des Arylboronsäurederivates eingesetzt wurde. Anhand von **14** und **16** ließen sich geringfügig höhere Ge-



- 6: R¹ = R² = Cl
 6 $\xrightarrow{a)}$ 7: R¹ = Cl, R² = p-(C₆H₅)CF₃
 6 $\xrightarrow{b)}$ 8: R¹ = Cl, R² = p-(C₆H₅)CN
 6 $\xrightarrow{c)}$ 9: R¹ = Cl, R² = p-(C₆H₄)OMe
 6 $\xrightarrow{d)}$ 10: R¹ = Cl, R² = p-(C₆H₄)NMe₂
 6 $\xrightarrow{e)}$ 11: R¹ = R² = p-(C₆H₄)S(CH₂)₂SiMe₂
 11 $\xrightarrow{f)}$ 12: R¹ = R² = p-(C₆H₄)SCOCH₃
 6 $\xrightarrow{g)}$ 13: R¹ = R² = (C₆H₅)
 10 $\xrightarrow{h)}$ 14 oder 7 $\xrightarrow{i)}$ 14: R¹ = p-(C₆H₄)CF₃, R² = p-(C₆H₄)NMe₂
 9 $\xrightarrow{j)}$ 15: R¹ = p-(C₆H₄)CF₃, R² = p-(C₆H₄)OMe
 10 $\xrightarrow{k)}$ 16 oder 8 $\xrightarrow{l)}$ 16: R¹ = p-(C₆H₄)CN, R² = p-(C₆H₄)NMe₂



- 12 + 16 $\xrightarrow{m)}$ 1: M = Fe, R¹ = CN, R² = NMe₂
 12 + 14 $\xrightarrow{m)}$ 2: M = Fe, R¹ = CF₃, R² = NMe₂
 12 + 15 $\xrightarrow{m)}$ 3: M = Fe, R¹ = CF₃, R² = OMe
 12 + 13 $\xrightarrow{m)}$ 4: M = Fe, R¹ = R² = H
 12 + 14 $\xrightarrow{n)}$ 5: M = Ru, R¹ = CF₃, R² = NMe₂

Schema 1. Synthesen der heteroleptischen Fe^{II}-Komplexe 1–4 und des Ru^{II}-Komplexes 5, mit den Synthesen der zugehörigen Liganden. Reaktionsbedingungen: allgemeines katalytisches System (gcs: general catalytic system): K₂CO₃, [PdCl₂{PtBu₂(p-NMe₂-Ph)}₂], C₆H₅CH₃/H₂O (6:1 oder genanntes Verhältnis), Rückfluss, 24 h; a) p-CF₃C₆H₄B(OH)₂ (0.75 Äquiv.), gcs, 44%; b) p-NC-NC₆H₄B(OH)₂ (0.75 Äquiv.), gcs, 26%; c) p-CH₃OC₆H₄B(OH)₂ (2 Äquiv.), gcs, 42%; d) p-(CH₃)₂NC₆H₄B(OH)₂ (5.51 Äquiv.), gcs, 58%; e) (p-(CH₃)₃Si(CH₂)₂SC₆H₄BO)₃ (2 Äquiv.), gcs, C₆H₅CH₃/H₂O (5:1), 99%; f) THF, TBAF (10 Äquiv.), AcCl (200 Äquiv.), RT bis -10°C, 3.5 h, 96%; g) C₆H₅B(OH)₂ (10 Äquiv.), gcs, C₆H₅CH₃/H₂O (4:1), quant.; h) p-CF₃C₆H₄B(OH)₂ (3 Äquiv.), gcs, quant.; i) p-(CH₃)₂NC₆H₄B(OH)₂ (10 Äquiv.), gcs, quant.; j) p-CF₃C₆H₄B(OH)₂ (10 Äquiv.), gcs, C₆H₅CH₃/H₂O (5:1), quant.; k) p-NC-C₆H₄B(OH)₂ (9.51 Äquiv.), gcs, 94%; l) p-(CH₃)₂NC₆H₄B(OH)₂ (10 Äquiv.), gcs, C₆H₅CH₃/H₂O (5:1), 92%; m) 1. FeCl₂, CH₃OH, CH₂Cl₂; 2. H₂O; 3. NH₄PF₆, 50°C, ca. 50% (quant. als 2:1:1-Gemisch); n) 1. RuCl₃·xH₂O, C₂H₅OH, CHCl₃, Rückfluss; 2. N-Ethylmorpholin, Rückfluss; 3. NH₄PF₆, Rückfluss, ca. 50% (quant. als 2:1:1-Gemisch). TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

samt ausbeuten beobachteten, wenn der elektronenschiebende Substituent zuerst eingeführt wurde.

Nun wurden die heteroleptischen Fe^{II}-Komplexe 1–4 ebenfalls mithilfe einer statistischen Strategie hergestellt. Dazu wurden zunächst äquimolare Mengen von beiden Liganden und FeCl₂ in CH₂Cl₂/MeOH gelöst; danach wurde mit Wasser verdünnt und zum Schluss mit NH₄PF₆ gefällt. Das Gemisch der [Fe^{II}(tpy)]₂-Komplexe wurde als dunkelvioletter Niederschlag quantitativ isoliert. ESI-MS-Analyse zeigte die zu erwartende, statistische 2:1:1-Produktverteilung zwischen dem heteroleptischen Zielkomplex und den beiden homoleptischen Nebenprodukten. Der Ru^{II}-Komplex 5 wurde ebenfalls mit einer statistischen Synthesestrategie hergestellt, wobei RuCl₃·xH₂O als Ru-Quelle in EtOH/CHCl₃ gelöst wurde; nach Erhitzen unter Rückfluss mit N-Ethylmorpholin wurde das Produkt mit NH₄PF₆ ausgefällt. Mithilfe präparativer HPLC wurden aus den Reaktionsmischungen analytisch reine Proben aller vier heteroleptischen Fe^{II}-Komplexe 1–4 und des Ru^{II}-Komplexes 5 in kleinen Mengen erhalten. Alle Komplexe wurden durch ¹H-, ¹³C-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie sowie hochauflösende Massenspektrometrie vollständig charakterisiert.

Einzelmolekültransportmessungen erfolgten in einem mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakt (MCBJ). Das Konzept eines solchen MCBJ-Experiments ist in Abbildung 2 dargestellt und wird in den Hintergrundinformationen de-

taillierter beschrieben. Zusammengefasst ermöglicht das Biegen des Substrates, auf dem sich eine lithographisch gefertigte feine Goldstruktur befindet, die duktile Metallbrücke zu verlängern (I in Abbildung 2), bis diese schließlich reißt. Die aufgebrochene Metallbrücke bildet zwei gegenüberliegende Extremitäten, die als Nanoelektroden verwendet werden (II). Über die Anpassung der Biegespannung kann die Annäherung beider Extremitäten präzise eingestellt werden. Bei den hier gezeigten MCBJ-Experimenten wurde die Probe zunächst 5 h bei Raumtemperatur in eine frisch zubereitete 0.5 mm Lösung des Komplexes in Acetonitril eingetaucht.^[41] Die mit dem zu untersuchenden Komplex funktionalisierte Goldoberfläche wurde in den Biegemechanismus montiert und an den elektrischen Stromkreis angeschlossen, bevor der gesamte experimentelle Aufbau auf 10⁻⁷ mbar evakuiert und auf die Temperatur von flüssigem Helium heruntergekühlt wurde. Während des Bruchprozesses kann ein Molekül die beiden gebildeten Nanoelektroden verbinden, sodass Transportmessungen durch das Molekül möglich werden (III). Die gute Stabilität des experimentellen Aufbaus ermöglicht das Verharren mit dem verbrückenden Molekül im Kontakt und erlaubt so, sein Transportverhalten bei Veränderung der angelegten Spannung genauer zu untersuchen (IV).

Mit 1–5 wurde eine große Zahl Kontakte gefertigt (293–758), um ihr spannungsabhängiges Verhalten statistisch auszuwerten. Dabei wurden drei Verhaltenstypen beobachtet, die anhand von 1 diskutiert werden sollen. Der erste Typ sind leere Kontakte, denen nach Bruch der Goldelektroden ein verbrückendes Molekül fehlt. Von den 293 gebildeten Bruchkontakte zeigten 224 (76%) einen exponentiellen Abfall der Stromstärke mit zunehmendem Elektrodenabstand, wie von einem leeren Paar Goldelektroden erwartet. Die verbleibenden 69 (24%) Bruchkontakte wiesen Leitfähigkeitsplateaus ca. zwei Größenordnungen unter der Leitfähigkeit eines einzelnen Au-Atoms ($G_0 = 2e^2/h$) auf, was auf ein verbrückendes Molekül im Kontakt hinweist. Von diesen molekularen Kontakten gehörten 28 (9.6% aller Kontakte oder 41% der Molekülfunktionalisierten Kontakte) zum zweiten Typ, der spannungsabhängige Bistabilitäten aufwies, und 41 zum dritten Typ, in dessen Strom-Spannungs(I-V)-Kurven keine Hinweise auf Bistabilitäten beobachtet wurden. Es wurden verschiedene Bistabilitätsmerkmale beobachtet, die in Abbildung 3 zusammengestellt sind. Von den 28 bistabilen Bruchkontakten von Komplex 1 zeigen vier ein ausgeprägtes Hysteresefenster um den Umschaltpunkt der Spannungsrichtung. Als typischer Vertreter dieses Verhaltens ist die I-V-Kurve in Abbildung 3a gezeigt, bei der die Stromstärke bei einer Spannung von 0.7 V auf einen niedrigeren Wert springt und beim Anlegen einer Spannung in entgegengesetzter Richtung bei einem Wert von -0.5 V der ursprüngliche Zustand mit

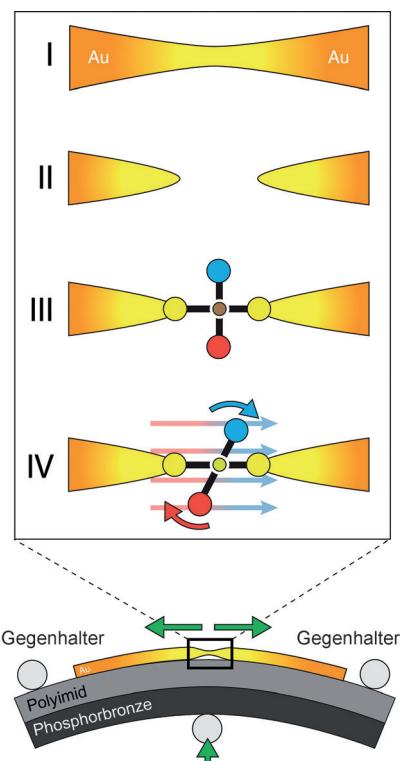


Abbildung 2. Unten: mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakt (MCBJ). Oben: Vier Stufen des Experiments: I) Dehnung des Au-Drahtes bis zum II) Riss. III) Verbrückung beider Elektroden durch einen Metallkomplex und IV) Manipulation der geometrischen Anordnung der Liganden des Komplexes in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld.

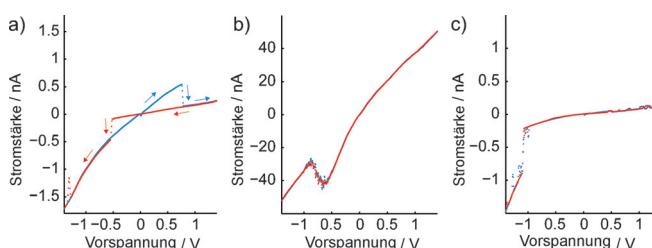


Abbildung 3. Vielfalt bistabiler I-V-Kurven (Vorwärts-Spannungsdurchlauf: blau; Rückwärts-Spannungsdurchlauf: rot): a) Hysterese, b) NDC und c) Sprung im Transportzustand.

höherer Stromstärke wiederhergestellt wird. Die verbleibenden 24 Bruchkontakte zeigen ihre Bistabilität entweder durch negative differentielle Leitwertmerkmale (NDC: negative differential conductance) in ihren I-V-Kurven (Abbildung 3b) oder durch plötzliche Sprünge zu anderen Transportzuständen (Abbildung 3c). Das NDC-Beispiel in Abbildung 3b weist eine klare Senke in der I-V-Kurve bei ca. -0.5 V auf. Ein repräsentatives Beispiel für einen Sprung zu einem anderen Transportzustand ist in Abbildung 3c dargestellt, wo bei einem Punkt bei ca. -1 V die Stromstärke auf einen anderen Wert springt und auf beiden Seiten des Sprungs unterschiedliche Steigungen der I-V-Kurve beobachtet werden. Im Unterschied zu den hysteretischen I-V-Merkma-

len sind die NDC-Merkmale und die Sprünge zu anderen Transportzuständen reproduzierbar beim Abfahren beider Spannungsrichtungen zu beobachten (blau und rot in Abbildung 3b,c). Angesichts der Vielfalt an möglichen geometrischen Anordnungen der Komplexe innerhalb der Kontakte mit unterschiedlichem Ausmaß an Wechselwirkungen mit den Elektrodenoberflächen, ist diese Fülle an gefundenen I-V-Kurven im Allgemeinen und an Bistabilitäten im Speziellen nicht überraschend.

Keine der I-V-Kurven zeigt das für den Idealfall eines frei hängenden Komplexes erwartete Verhalten; sie weisen eher auf komplexere Geometrien hin, die sehr wahrscheinlich auch Effekte zusätzlicher Molekül-Elektroden-Wechselwirkungen enthalten. Mögliche atomistische Anordnungen des Komplexes im Kontakt, die in der Lage sind, das beobachtete I-V-Verhalten zu erklären, sind in der Hintergrundinformation dargestellt (Abbildungen S1–S3). Die beobachtete Vielfalt erschwert die Analyse der SCO-basierten Phänomene. Um statistisch relevante Trends aus den Daten zu erhalten, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten durchgeführt. Um die Gegenwart des Metallzentrums in den Komplexen als Ursprung der beobachteten Bistabilitäten auszumachen, wurden Bruchkontakte mit einem rein organischen OPE-Molekül von vergleichbarer Größe und mit denselben terminalen Ankergruppen gebildet und vermessen (OPE in Abbildung 4). Von 856 MCBJ-Experimenten enthielten hierbei vergleichbare 65 (7 %) der Bruchkontakte ein Molekül. Allerdings zeigte keiner dieser 65 Bruchkontakte irgendeine Form von Bistabilität, was die Hypothese stützt, dass die zuvor beobachteten Bistabilitäten durch den SCO-Komplex hervorgerufen wurden.

Um die spannungsinduzierte Verzerrung der Ligandsphäre als Ursache der Bistabilitäten genauer zu analysieren, untersuchten wir die $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Komplexe **1–4** mit unterschiedlicher Stärke des intrinsischen Dipolmoments. Während **4** überhaupt kein intrinsisches Dipolmoment im zweiten tpy-Liganden aufweist, steigt dieses von **3** über **2** bis hin zu **1** stetig an. Trifft der hypothetische Schaltmechanismus tatsächlich zu, sollte sich dieser Trend der Dipolstärke auch in der statistischen Auswertung der zugehörigen I-V-Kurven widerspiegeln. Die Untersuchungen wurden ergänzt durch den $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})_2]$ -Komplex **5**, der ein ähnlich starkes intrinsisches Dipolmoment aufweist wie **2**. Da Spinübergänge für **5** nicht zugänglich sind, ist er eine wertvolle Modellverbindung, um Bistabilitäten zu entlarven, deren Ursprung eher in der Molekülgeometrie und/oder in der Wechselwirkung mit den Elektroden zu suchen ist und sich nicht auf spannungsinduzierte SCO des Zentralions zurückführen lässt. Die Resultate dieser Studien sind in Abbildung 4 zusammengefasst.

Die Kreisdiagramme in Abbildung 4 zeigen für jede Verbindung jenen Anteil an Bruchkontakten, die ein immobilisiertes Molekül enthalten. Die Anteile an molekularen Kontakten variieren von 6 bis 25 %, ohne dass ein Zusammenhang dieser Wahrscheinlichkeit mit Strukturmerkmalen der Zielmoleküle festgestellt werden konnte. Die signifikant unterschiedlichen Anteile an molekularen Kontakten zwischen **2** und **5**, die sich nur in ihrem Zentralmetall unterscheiden, zeigen, dass die Daten keine Rückschlüsse auf die Molekülstruktur ermöglichen. Die untere Reihe in Abbil-

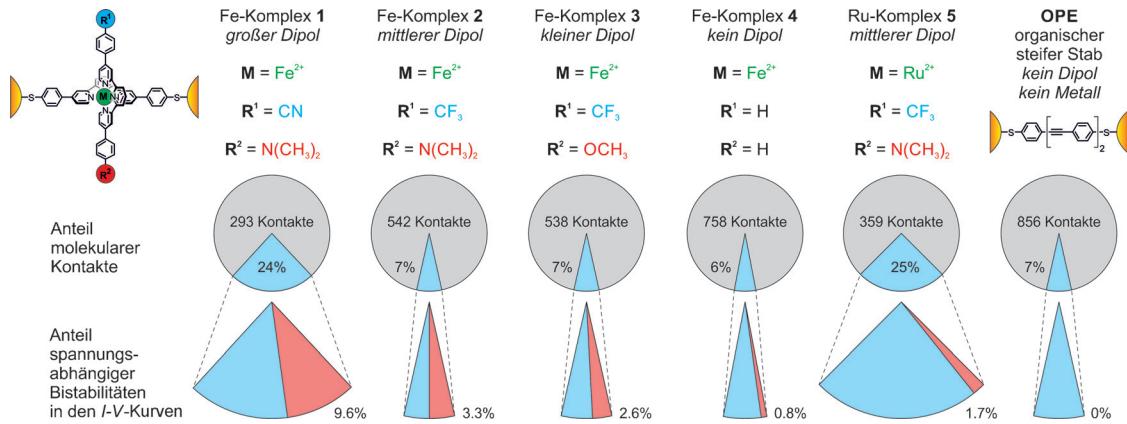


Abbildung 4. Statistische Analyse der MCBJ-Experimente der heteroleptischen Metallkomplexe 1–5 sowie des steifen und metallfreien OPE-Stäbchens. Die obere Reihe an Kreisdiagrammen stellt die Wahrscheinlichkeit dar, ein immobilisiertes Molekül innerhalb der MCBJ vorzufinden (in Blau). Die untere Reihe zeigt als roter Sektor den Anteil an molekularen Kontakten, die Bistabilitäten aufweisen.

dung 4 zeigt als roter Sektor den Anteil an molekularen Kontakten, bei denen Bistabilitäten beobachtet wurden. Bei dieser Darstellung wird der Trend, dass für die Fe-Komplexe der Anteil an bistabilen Kontakten mit der Stärke des Dipolmoments einhergeht, klar ersichtlich. Während kein Bruchkontakt mit dem organischen OPE Bistabilitäten aufwies, wurden für **5** ohne SCO-kompatibles Zentralion wie auch für **4** ohne orthogonales Dipolmoment geringe Anteile an unerwarteten bistabilen Kontakten beobachtet. Auch wenn diese Anteile klein sind, zeigt doch alleine ihre Existenz, dass es offenbar außer den hier untersuchten spannungsinduzierten Ligandfeldverzerrungen mit einhergehendem Spinübergang noch weitere Mechanismen geben muss, die ebenfalls Bistabilitäten verursachen können. Während für **4** eine Ausrichtung des tpy-Liganden im elektrischen Feld aufgrund seiner Polarisierbarkeit noch vorstellbar ist, können die Bistabilitäten von **5** kaum auf SCO-Phänomene des Zentralions zurückgeführt werden. Außer diesen überraschenden Resultaten zeigt die Serie der Fe^{II}-Komplexe **3**, **2** und **1**, mit Anteilen von 2.6, 3.3 bzw. 9.6% an bistabilen Bruchkontakten, auch eine klare Korrelation mit der relativen Stärke der intrinsischen Dipolmomente, was die Hypothese des *E*-Feld-induzierten Spinübergangs stützt.

Zur weiteren Prüfung des postulierten Schaltmechanismus wurden alle bistabilen *I*-*V*-Kurven der Kontakte mit dem Fe^{II}-Komplex **1** genauer analysiert (vergleichbare Analysen der Kontakte mit **2** und **3** siehe Hintergrundinformationen). Das Histogramm der Abbildung 5a stellt aufsummiert über alle bistabilen Kontakte von **1** die benötigten Spannungen dar, die zum Auslösen der Bista-

bilitäten erforderlich waren. Dabei wird ein Maximum bei positiver und eines bei negativer Spannung beobachtet, die einen typischen Betrag für den Schaltwert für Kontakte mit **1** zwischen 0.25 und 1.5 V aufweisen. Der erhöhte Anteil an Schaltereignissen auf der linken Seite des Histogramms ist vermutlich ein rein zufälliges Phänomen, bedingt durch die geringe Anzahl an Daten. Abgesehen von diesem Unterschied in der absoluten Anzahl der Schaltereignisse sind die beiden Verteilungen symmetrisch, wie man es für den postulierten Schaltmechanismus erwarten würde, der keine der beiden Richtungen der angelegten Spannung bevorzugt sollte.

Abschließend wurde der Schaltmechanismus auf der Ebene eines einzelnen Bruchkontaktees genauer untersucht, wobei wir uns die präzisen Schaltereignisse eines Kontaktes von **1** mit hysteretischem Schaltverhalten zunutze machen. Im vorgeschlagenen Schaltmechanismus spürt das Donor-Akzeptor-System des tpy-Liganden das angelegte elektrische Feld. Während der Schwellenwert der zum Schalten notwendigen Spannung zwischen den verschiedenen Bruchkontakten aufgrund unterschiedlicher Bindungsgeometrien zwi-

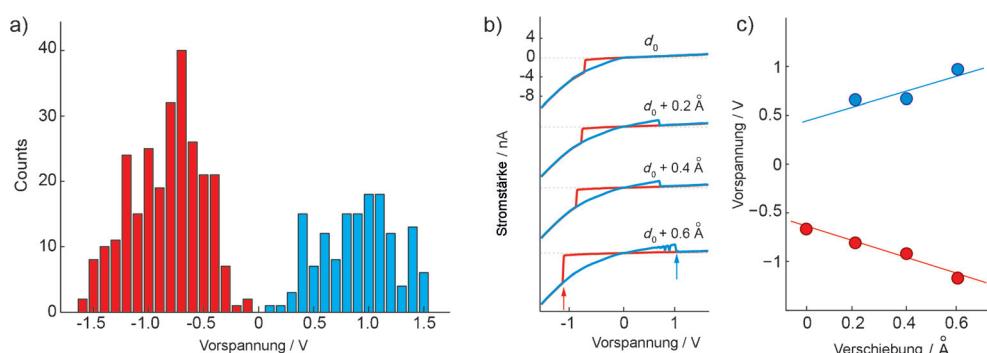


Abbildung 5. Analyse der von **1** gebildeten bistabilen Bruchkontakte. a) Histogramm der zum Schalten benötigten Spannung für alle *I*-*V*-Kurven von **1**, die Bistabilitäten aufweisen. b) *I*-*V*-Verhalten bei zunehmendem Elektrodenabstand eines Kontaktes mit hysteretischem Schaltverhalten. Die Kurven sind vertikal versetzt dargestellt. Die roten und blauen Pfeile zeigen die Schaltpunkte bei einem Elektrodenabstand von ($d_0 + 0.6$) Å. c) Zum Schalten benötigte angelegte Spannung als Funktion des Elektrodenabstandes für die *I*-*V*-Kurven aus (b). Die roten und blauen Linien sind Orientierungshilfen, um die Linearität der Beziehung zu verdeutlichen.

schen Elektroden und verbrückendem Molekül variieren kann, sollte dieser Schwellenwert für einen gegebenen Kontakt konstant bleiben. Eine der bemerkenswertesten Eigenchaften von MCBJ-Experimenten ist, dass der Elektrodenabstand im molekularen Kontakt in bescheidenem Maße verändert werden kann, ohne das verbrückende Molekül zu verlieren. Dies ist mutmaßlich insbesondere der Fall, weil die verbrückenden Moleküle zwischen den Elektroden häufig nicht gänzlich ausgestreckt sind, sondern beide Elektroden in einer schiefen Anordnung verbinden. Daher verfügt ein Bruchkontakt mit einem anfänglichen Elektrodenabstand von d_0 noch über ausreichende Kapazität, um den Elektrodenabstand zu vergrößern, ohne das verbrückende Molekül zu verlieren. Das elektrische Feld E innerhalb des Kontaktes verhält sich dabei proportional zum Quotienten aus angelegter Spannung U und Elektrodenabstand d ($E = U/d$). Daher sollte sich der zur Auslösung des SCO-Phänomens im immobilisierten Komplex benötigte Spannungsschwellenwert linear mit d vergrößern. Die Untersuchung eines entsprechenden bistabilen Bruchkontaktees mit **1** ist in Abbildung 5b,c dargestellt. Die Leitfähigkeitssprünge sind als Funktion des Elektrodenabstandes gezeigt, und tatsächlich nimmt die zur Auslösung der Sprünge nötige Spannung in beiden Vorschubrichtungen gleichmäßig linear und mit vergleichbaren absoluten Steigungswerten zu (rote und blaue Linien in Abbildung 5c). Die lineare Beziehung zwischen Elektrodenabstand und zum Schalten benötigter Spannung bestätigt einen konstanten Schwellenwert des E -Feldes für das Schaltereignis in einem bestimmten Kontakt, was den postulierten Schaltmechanismus weiter bekräftigt.

Zusammenfassend wurde ein neuartiges Schaltkonzept zur Adressierung einzelner Moleküle, das auf der E -Feld-abhängigen Koordinationssphäre von Fe^{II}-Terpyridin-Komplexen beruht, untersucht, indem verschiedene Modellverbindungen mit unterschiedlichen intrinsischen Dipolmomenten in einem MCBJ-Experiment vermessen wurden. Trotz der großen Vielfalt unterschiedlicher aufgenommener I - V -Kurven erlaubte es die Untersuchung einer Serie von Modellverbindungen in Kombination mit der großen Anzahl durchgeführter Kontaktexperimenten, die Häufigkeit der gefundenen Bistabilitäten in diesen I - V -Kurven mit den jeweiligen intrinsischen Dipolmomenten der Komplexe zu korrelieren. Diese Befunde sind in Einklang mit dem postulierten Schaltmechanismus, der auf einem Spinübergang, ausgelöst durch die Verzerrung der Koordinationssphäre im angelegten E -Feld, beruht. Ausführlichere Untersuchungen an einem einzelnen Bruchkontakt untermauerten diesen Mechanismus weiter, da gezeigt wurde, dass zur Auslösung des Schaltereignisses bei einem bestimmten Bruchkontakt jeweils ein E -Feld gleichbleibender Stärke benötigt wird. Momentan arbeiten wir an Einzelmolekül-SCO-Kontakten, die durch alternative Auslöser (z. B. mechanisch oder optisch) ansteuerbar sind.

Danksagung

Wir danken dem europäischen FP7-ITN Netzwerk MOLESCO, dem Schweizerischen Nationalfonds (SNF), den nie-

derländischen Fördereinrichtungen NWO/OCW und FOM sowie dem ERC (advanced grant Mols@Mols) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Michel Rickhaus für grafische Unterstützung bei den Abbildungen. Des Weiteren danken wir Dr. B. Wagner (Novartis) sowie Dr. M. Neuburger (Universität Basel) für Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung der Röntgenkristallstrukturen, die in den Hintergrundinformationen abgebildet sind.

Stichwörter: Bruchkontakt · Fe-Terpyridin · Molekulare Elektronik · Molekulare Schalter · Spin Crossover

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13425–13430
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13624–13630

- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [2] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 620–637; *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 672–690.
- [3] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Phys. Today* **2003**, *56*, 43–49.
- [4] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- [5] K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 551–556.
- [6] N. Weibel, S. Grunder, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 2343–2353.
- [7] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, J. R. Heath, *Science* **2004**, *306*, 2055–2056.
- [8] N. Fuentes, A. Martín-Lasanta, L. Á. de Cienfuegos, M. Riba-gorda, A. Parra, J. M. Cuerva, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4003–4014.
- [9] S. J. van der Molen, P. Liljeroth, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 133001.
- [10] D. Dulić, S. van der Molen, T. Kudernac, H. Jonkman, J. de Jong, T. Bowden, J. van Esch, B. Feringa, B. van Wees, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- [11] E. A. Osorio, T. Bjørnholm, J.-M. Lehn, M. Ruben, H. S. J. van der Zant, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 374121.
- [12] S. Guo, J. M. Artés, I. Díez-Pérez, *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 741–753.
- [13] E. Lörtscher, J. W. Ciszek, J. Tour, H. Riel, *Small* **2006**, *2*, 973–977.
- [14] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550–1552.
- [15] N. Baadjı, M. Piacenza, T. Tugsuz, F. D. Sala, G. Maruccio, S. Sanvito, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 813–817.
- [16] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggett, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6367–6371.
- [17] T. Miyamachi, M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, F. Scheurer, G. Rogez, T. K. Yamada, P. Ohresser, et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- [18] B. Warner et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [19] S. Shi et al., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 043303.
- [20] T. Palamarciuc, J. C. Oberg, F. E. Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, J.-F. Létard, P. Rosa, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9690–9695.
- [21] M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, T. Miyamachi, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 195415.
- [22] C. Etrillard, V. Faramarzi, J.-F. Dayen, J.-F. Letard, B. Doudin, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9663–9665.
- [23] E. J. Devid et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 4496–4507.
- [24] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5918–5921.
- [25] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, *268*, 265–267.

- [26] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3910–3914; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3976–3980.
- [27] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335.
- [28] C. M. Quintero, G. Félix, I. Suleimanov, J. S. Costa, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, *Beilstein J. Nanotech.* **2014**, *5*, 2230–2239.
- [29] E. Ruiz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14–22.
- [30] J. J. Parks et al., *Science* **2010**, *328*, 1370–1373.
- [31] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernand-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245415.
- [32] M. Ruben, A. Landa, E. Lörtscher, H. Riel, M. Mayor, H. Görls, H. B. Weber, A. Arnold, F. Evers, *Small* **2008**, *4*, 2229–2235.
- [33] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [34] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [35] E. C. Constable et al., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 498–508.
- [36] D. Aravena, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 777–779.
- [37] H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
- [38] V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 11–12.
- [39] G. D. Harzmann, M. Neuburger, M. Mayor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3334–3347.
- [40] A. S. Guram et al., *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1787–1789.
- [41] Die Verwendung frisch hergestellter Lösungen ist ausschlaggebend, da der heteroleptische $[Fe^{II}(tpy)_2]$ -Komplex zur Isomerisierung neigt. In einer 0.5 mm Lösung von **1** in CH_3CN bei Raumtemperatur zersetzen sich in 24 h 25 % zu den homoleptischen $[Fe^{II}(tpy)]$ -Komplexen **1b** und **1c**. Detailliertere Angaben zu dieser Isomerisierung werden als Hintergrundinformationen zur Verfügung gestellt (Seite SI-24).

Eingegangen am 13. Juni 2015,
veränderte Fassung am 16. Juli 2015
Online veröffentlicht am 1. Oktober 2015