

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 76/2016
(22) Anmeldetag: 15.02.2016
(43) Veröffentlicht am: 15.05.2017
(51) Int. Cl.: **C23C 22/73** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4022093 A1
WO 2005101378 A1
US 2006114616 A1
US 2007243489 A1

(71) Patentanmelder:
Technische Universität Wien
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
Müller Danny
1080 Wien (AT)
Weinberger Peter
3422 Altenberg (AT)

(74) Vertreter:
HÄUPL & ELLMEYER KG
PATENTANWALTSKANZLEI
WIEN

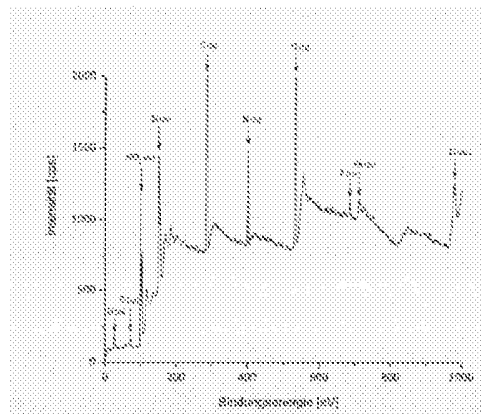
(54) **Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen**

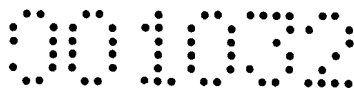
(57) Die Erfindung betrifft ein nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche, mit dem Kennzeichen, dass

a) die Metalloberfläche, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, mit einem organischen Spacer in Kontakt gebracht wird, der zumindest eine zur Bindung an die Oberfläche fähige Ankergruppe und zumindest eine zur Koordination von Übergangsmetallionen fähige Ligandengruppe umfasst, um eine mit dem Spacer beschichtete Oberfläche zu erhalten;

b) die spacerbeschichtete Oberfläche mit einer Lösung eines das Zentralatom der Spinübergangsverbindung bildenden Übergangsmetallions in Kontakt gebracht wird, um das Übergangsmetallion an die zumindest eine Ligandengruppe des Spacers zu binden; wonach

c) eine Lösung der übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aufgebracht wird, um die Spinübergangsverbindung in situ auf der Oberfläche zu bilden.





ZUSAMMENFASSUNG

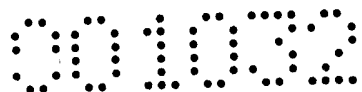
Die Erfindung betrifft ein nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche, mit dem Kennzeichen, dass

a) die Metalloberfläche, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, mit einem organischen Spacer in Kontakt gebracht wird, der zumindest eine zur Bindung an die Oberfläche fähige Ankergruppe und zumindest eine zur Koordination von Übergangsmetallionen fähige Ligandengruppe umfasst, um eine mit dem Spacer beschichtete Oberfläche zu erhalten;

b) die spacerbeschichtete Oberfläche mit einer Lösung eines das Zentralatom der Spinübergangsverbindung bildenden Übergangsmetallions in Kontakt gebracht wird, um das Übergangsmetallion an die zumindest eine Ligandengruppe des Spacers zu binden; wonach

c) eine Lösung der übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aufgebracht wird, um die Spinübergangsverbindung *in situ* auf der Oberfläche zu bilden.

(Fig. 1)



Die vorliegende Erfindung betrifft ein nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen.

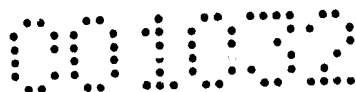
STAND DER TECHNIK

Bei dem bereits 1931 von den italienischen Forschern Cambi und Szegö entdeckten Spin-Übergangseffekt handelt es sich um den Wechsel einiger Übergangsmetalle mit der Elektronenkonfiguration d^4 bis d^7 zwischen einem Low-Spin- (LS-) und einem High-Spin- (HS-) Zustand, die sich in der Anzahl der ungepaarten Elektronen unterscheiden. Als Folge des Spinübergangs ändern sich bestimmte Eigenschaften der Materialien, vor allem das magnetische Verhalten (z.B. zwischen dia- und paramagnetisch), aber auch die Struktur (Bindungslängen), elektrische (Dielektrizitätskonstante) und optische Eigenschaften (Farbe, Brechungsindex) entsprechender Komplexverbindungen.

Der Wechsel zwischen den beiden Spinzuständen lässt sich durch Zufuhr von Energie wie etwa Wärme, Druck oder auch durch Bestrahlung mit Licht definierter Wellenlänge, z.B. mittels Laser, induzieren. Der mittels Licht angeregte Übergang vom LS- in den HS-Zustand wird als LIESST-Effekt ("light induced excited spin state trapping") bezeichnet.

Aufgrund der äußerst rasch vonstatten gehenden Übergänge im Bereich von Femtosekunden richten sich jüngste Forschungen vor allem auf etwaige Anwendungen solcher Komplexverbindungen im Bereich der Sensorik, Magnetooptik, Datenspeicherung und Miniaturisierung schaltbarer Bauelemente. Ein bislang noch nicht zufrieden stellend gelöstes Hauptproblem im Hinblick auf eine technologische Anwendung ist dabei die Detektion des jeweils vorliegenden Spinzustands der Verbindungen, die nicht nur einfach durchführbar sein, sondern vor allem auch zerstörungsfrei erfolgen muss, ohne den Spinzustand durch dessen Bestimmung zu verändern.

Zerstörungsfreie Detektionsmethoden, wie z.B. diverse Spektroskopieverfahren (IR-, UV-VIS/NIR-, Raman- oder Mößbauer-Spektroskopie), Strukturaufklärung oder Bestimmungen des magnetischen Moments, sind allerdings mit einem hohen apparativen



Aufwand verbunden und für Miniaturisierung und kommerzielle Anwendung daher de facto ungeeignet.

Speziell für den Zweck der Nutzung des LIESST-Effekts zur Konstruktion von magnetooptischen Bauelementen wäre es wünschenswert, monomolekulare Schichten, d.h. Monolagen oder Monolayers, einer beliebigen Spinübergangsverbindung auf einer geeigneten Oberfläche zu immobilisieren, was bislang ebenfalls noch nicht gelungen ist. Bei diversen Versuchen, Spinübergangsverbindungen auf (Metall-)Oberflächen abzuscheiden, z.B. mittels Vakuum-Abscheidung, Langmuir-Blodgett-Technik etc., wurden entweder mehr oder weniger dicke Filme und somit Multilayers, also Mehrfachlagen der jeweiligen Spinübergangsverbindung (siehe z.B. Ludwig et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 53(11), 3019-3023 (2014); Naggert et al., *J. Mater. Chem. C* 3(30), 7870-7877 (2015); Cobo et al., *Angew. Chem. Int. Edit.* 45(35), 5786-5789 (2006)), oder aber Submonolayers, d.h. eine unvollständige Bedeckung des Trägers mit der Verbindung erzeugt (Bernien et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 3(23), 3431-3434 (2012)).

Im Falle von Cobo et al. (s.o.) wurden zudem nicht nur Mehrfachlagen, konkret Multilayers bimetallischer Komplexverbindungen vom Hofmann-Clathrat-Typ, sondern sogar ein dreidimensionales Netzwerk dieser Verbindungen erzeugt, in dem in mehreren vertikalen Schichten von Eisen-Pyrazin-Komplexen das Fe^{2+} -Ion jeweils über negativ geladene Cyanidkomplexe eines zweiten Metallions, $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$ (mit $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), miteinander verbunden sind. Durch eine solche Vernetzung in horizontaler Richtung würde sich allerdings jedwede zur Veränderung des Spinzustands in vertikaler Richtung zugeführte Energie auch horizontal ausbreiten, was eine gezielte, lokal begrenzte Anregung einzelner Spinübergangskomplexe gänzlich unmöglich macht.

Zu all dem kommt, dass ein zu geringer Abstand der Spinübergangsverbindungen von der damit beschichteten Metalloberfläche reproduzierbare Übergänge zwischen den Spinzuständen verhindert (siehe z.B. Bernien et al. (s.o.); Miyamachi et al., *Nat. Commun.* 3, 938 (2012)), was ein weiteres bislang ungelöstes Problem darstellt.



Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Bereitstellung eines Verfahrens, durch das die obigen Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise ausgeglichen werden können.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

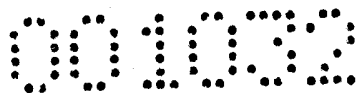
Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung eines nasschemischen Verfahrens zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche, mit dem Kennzeichen, dass

a) die Metalloberfläche, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, mit einem organischen Spacer in Kontakt gebracht wird, der zumindest eine zur Bindung an die Oberfläche fähige Ankergruppe und zumindest eine zur Koordination von Übergangsmetallkationen fähige Ligandengruppe umfasst, um eine mit dem Spacer beschichtete Oberfläche zu erhalten;

b) die spacerbeschichtete Oberfläche mit einer Lösung eines das Zentralatom der Spinübergangsverbindung bildenden Übergangsmetallkations in Kontakt gebracht wird, um das Übergangsmetallkation an die zumindest eine Ligandengruppe des Spacers zu binden; wonach

c) eine Lösung der übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aufgebracht wird, um die Spinübergangsverbindung *in situ* auf der Oberfläche zu bilden.

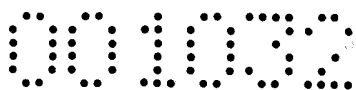
In einem solchen Beschichtungsverfahren gemäß vorliegender Erfindung wird einerseits durch den Spacer gewährleistet, dass ein ausreichender Abstand zwischen der Metalloberfläche und dem Zentralatom der Spinübergangsverbindung besteht, um unerwünschte Wechselwirkungen zwischen diesen Metallen zu verhindern, und andererseits wirkungsvoll verhindert, dass es zur Ausbildung von Querverbindungen oder Vernetzungen zwischen den einzelnen Komplexen kommt, wodurch erstmalig gezielt Monolagen einer Spinübergangsverbindung auf Metalloberflächen erzeugt werden können.



Als organischer Spacer wird vorzugsweise ein mit der zumindest einen Ankergruppe und der zumindest einen Ligandengruppe substituierter Kohlenwasserstoffrest mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zumindest 6 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter zumindest 10 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, um ausreichenden Abstand des Zentralatoms des Komplexes zur Metalloberfläche zu gewährleisten. Die exakte Länge des Spacers hängt dabei sowohl von den Eigenschaften der Metalloberfläche und des Komplex-Zentralatoms als auch von der Art des Kohlenwasserstoffrests ab. Durch die Mindestlänge des (unsubstituierten) Spacers von 3 Kohlenstoffatomen ergibt sich einschließlich der Länge der Ankergruppe und jener der Ligandengruppe ein Mindestabstand von etwa 1 nm zwischen Zentralatom und Metalloberfläche, was unerwünschte Wechselwirkungen wirksam ausschließt. Ansonsten ist der Spacer bezüglich Länge, Volumen, aber auch Substitutionsmuster nicht speziell eingeschränkt, solange er selbst keine unerwünschten Wechselwirkungen mit dem Spinübergangskomplex eingeht.

Der organische Spacer umfasst zumindest eine Ankergruppe, wofür jedewede Gruppen infrage kommen, über die er stabil an die Metalloberfläche gebunden werden kann, die aber vorzugsweise aus Carboxy-, Sulfonat-, Amino-, Thiol-, Chlorsilyl-, Alkoxysilyl-, Phosphat- und Phosphonat-Gruppen, Derivaten und Kombinationen davon ausgewählt ist. Auch die Gegenwart mehrerer Ankergruppen auf dem Spacer ist ausdrücklich von der vorliegenden Erfindung umfasst.

Zur Anbindung des Zentralatoms der Spinübergangsverbindung an den Spacer umfasst dieser zumindest eine Ligandengruppe, d.h. eine Gruppe, die zur Ausbildung einer koordinativen Bindung mit dem Zentralatom in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Lage ist. Vorzugsweise ist die Ligandengruppe aus gegebenenfalls substituierten Heterozyklen ausgewählt, noch bevorzugter aus substituierten Stickstoff-Heterozyklen wie Pyrrolidin, Pyrrol, Piperidin, Pyridin, Pyrazol, Imidazol, Pyrimidin, Triazol und Tetrazol, da solche Liganden hohe Koordinationsfähigkeit besitzen, in einfacher Weise derivatisierbar sind und zum Teil ebenfalls relativ gut erforschte Eigenschaften aufweisen, wie dies speziell für Imidazol-, Triazol- und Tetrazol-Verbindungen als Liganden gilt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung



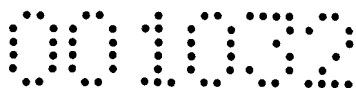
wird ein Übergangsmetallkomplex mit Fe^{2+} als Zentralatom und substituierten Triazolen oder Tetrazolen als Liganden eingesetzt.

Der Spacer wird in Schritt a) vorzugsweise als Lösung in einem benetzenden Lösungsmittel, ausgewählt aus der aus Wasser, Tetrahydrofuran, Formamiden, vorzugsweise N,N-Dimethylformamid, zyklischen und linearen Estern, vorzugsweise γ -Butyrolacton, Carbonaten, vorzugsweise Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, niederen Alkoholen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder 2-Propanol, Ketonen, vorzugsweise Aceton, Nitrilen, vorzugsweise Acetonitril oder Benzonitril, und Gemischen davon bestehenden Gruppe mit der Oberfläche in Kontakt gebracht, um eine flächendeckende Beschichtung der Oberfläche mit dem Spacer zu gewährleisten.

In der Folge wird – gegebenenfalls nach Entfernung des in Schritt a) eingesetzten Lösungsmittels – das Übergangsmetallion in Schritt b) vorzugsweise als Lösung eines Salzes davon in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel mit der spacerbeschichteten Oberfläche in Kontakt gebracht, um es an die Ligandengruppe des Spacers zu binden. Vorzugsweise wird dabei eine Lösung eines leicht wasserlöslichen Salzes des Übergangsmetallions eingesetzt, das seinerseits vorzugsweise das Fe^{2+} -Ion ist, da dessen Komplexe einfach und kostengünstig herstellbar und gut erforscht sind, aber nicht darauf beschränkt ist.

Falls in einzelnen Schritten a) bis c) des erfindungsgemäßen Verfahrens dasselbe Lösungsmittel oder unterschiedliche, aber miteinander mischbare Lösungsmittel eingesetzt wird/werden, braucht das Lösungsmittel zwischen den Schritten nicht entfernt zu werden. Ansonsten kann eine solche Entfernung vorteilhaft sein, um vollständigen Umsatz der einzelnen Reaktionen zu gewährleisten.

Die im nachfolgenden Schritt c) aufgebrachten übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung, neben der Ligandengruppe des Spacers, sind zwar nicht speziell eingeschränkt, sind aber vorzugsweise aus denselben Optionen wie die Ligandengruppe des Spacers ausgewählt und weisen noch bevorzugter dieselbe heteroaromatische Ringstruktur wie die Ligandengruppe des Spacers auf, besonders bevorzugt daher aus



obigen Gründen eine Triazol- oder Tetrazol-Struktur. Durch Vorsehen desselben Liganden (bis auf die Spacer-Gruppierung) an allen Koordinationsstellen des Zentralatoms sorgt für möglichst hohe räumliche Homogenität des Komplexes.

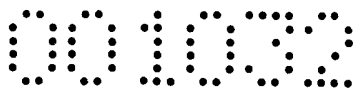
Auch in Schritt c) wird vorzugsweise eine Lösung der übrigen, den Spinübergangskomplex bildenden Liganden in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel, das oberflächenbenetzend wirkt, aufgebracht, wodurch auf der Oberfläche die Spinübergangsverbindung *in situ* erzeugt wird und besonders bevorzugt eine Monolage der Spinübergangsverbindung auf der Oberfläche erzeugt wird.

In einem Schritt a) vorausgehenden optionalen Verfahrensschritt kann zudem eine Vorbehandlung der Oberfläche erfolgen, die beispielsweise aus Metallisierungs-, Reinigungs- und Texturierungsverfahren, z.B. einer aufrauenden Behandlung, sowie Kombinationen davon ausgewählt ist.

Falls die zu beschichtende Oberfläche nicht oder nicht vollständig mit dem gewünschten Metall überzogen ist, kann als Vorbehandlung eine Metallisierung durch Aufbringen einer entsprechenden Metallschicht durchgeführt werden, wobei das Metall vorzugsweise aus Gold, Silicium, Kupfer und Aluminium ausgewählt ist. Im Kontext der vorliegenden Erfindung werden unter "Metall" auch Silicium und andere Halbmetalle subsummiert.

BEISPIELE

Im Folgenden wird das Verfahren der vorliegenden Erfindung anhand konkreter Ausführungsbeispiele unter Funktionalisierung von Silicium- bzw. Goldoberflächen beschrieben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die nachstehenden Beispiele lediglich der Illustration dienen und nicht als Einschränkung zu verstehen sind. Der einschlägige Fachmann ist ohne übermäßiges Experimentieren in der Lage, die für den jeweiligen Anwendungszweck optimale Kombination aus Spacer, zentralem Übergangsmetallion und Liganden zur Synthese der gewünschten Spinübergangsverbindung auf der jeweiligen Metalloberfläche auszuwählen.



Beispiel 1 – Beschichtung von Siliciumoberflächen

Vorbehandlung

Vor der Funktionalisierung wurden die verwendeten Siliciumoberflächen 10 min lang in einer UV-Ozonkammer gereinigt.

Schritt a)

Das so gereinigte Substrat wurde danach für 36 h in eine unter Inertgas (Argon) gehaltene 1%ige Lösung von 1-(11-(Trimethoxysilyl)undecyl)-1H-tetrazol als Spacer in Ethanol eingelegt. Danach wurde die so mit Spacer beschichtete Oberfläche mit reinem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Schritt b)

Die dermaßen spacerbeschichteten Oberflächen wurden für 5 min in eine 1%ige Lösung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ in Ethanol getaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom trocken geblasen.

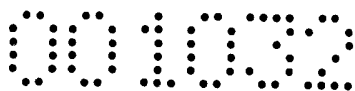
Schritt c)

Die so Eisen-funktionalisierten Oberflächen wurden für 10 min in eine 5%ige Lösung von 1-(1H-Tetrazol-1-yl)propan-3-ol in Ethanol getaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und erneut im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Ergebnisse

Die auf diese Weise mit der Spinübergangsverbindung beschichteten Oberflächen wurden mittels oberflächenverstärkter Raman-Streuung ("surface enhanced raman scattering", SERS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie ("X-ray photoelectron spectroscopy", XPS), Infrarotspektroskopie (IR) und Rasterkraftmikroskopie ("atomic force microscopy", AFM) untersucht, wodurch eindeutig das Vorliegen einer Monolage des Spinübergangskomplexes auf der Siliciumoberfläche bestätigt werden konnte.

Fig. 1 zeigt das XPS-Spektrum einer so erhaltenen beschichteten Oberfläche. Aus dem Spektrum geht eindeutig das Vorhandensein der Elementzusammensetzung hervor, die einer einzigen Lage der Spinübergangsverbindung auf der Oberfläche entspricht. Fig. 2 zeigt ein AFM-Bild dieser Monolayer auf der Siliciumoberfläche.



Beispiel 2 – Beschichtung von Goldoberflächen

Vorbehandlung

Vor der Funktionalisierung wurden die verwendeten Goldoberflächen 10 min lang in einer UV-Ozonkammer gereinigt.

Schritt a)

Das so gereinigte Substrat wurde danach für 36 h in eine unter Inertgas (Argon) gehaltene 1%ige Lösung von 11-(1H-Tetrazol-1-yl)undecan-1-thiol als Spacer in Ethanol eingelegt. Danach wurde die so mit Spacer beschichtete Oberfläche mit reinem Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Schritt b)

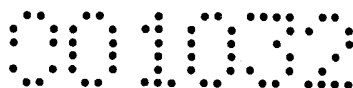
Die dermaßen spacerbeschichteten Oberflächen wurden für 5 min in eine 1%ige Lösung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ in Ethanol getaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Schritt c)

Die so Eisen-funktionalisierten Oberflächen wurden für 10 min in eine 5%ige Lösung von 1-(1H-Tetrazol-1-yl)propan-3-ol in Ethanol getaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und erneut im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Ergebnisse

Die auf diese Weise mit der Spinübergangsverbindung beschichteten Oberflächen wurden ebenfalls mittels oberflächenverstärkter Raman-Streuung ("surface enhanced raman scattering", SERS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie ("X-ray photoelectron spectroscopy", XPS), Infrarotspektroskopie (IR) und Rasterkraftmikroskopie ("atomic force microscopy", AFM) untersucht, wodurch eindeutig das Vorliegen einer Monolage des Spinübergangskomplexes auf der Goldoberfläche bestätigt werden konnte.



PATENTANSPRÜCHE

1. Nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche,

dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Metalloberfläche, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, mit einem organischen Spacer in Kontakt gebracht wird, der zumindest eine zur Bindung an die Oberfläche fähige Ankergruppe und zumindest eine zur Koordination von Übergangsmetallkationen fähige Ligandengruppe umfasst, um eine mit dem Spacer beschichtete Oberfläche zu erhalten;

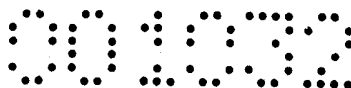
b) die spacerbeschichtete Oberfläche mit einer Lösung eines das Zentralatom der Spinübergangsverbindung bildenden Übergangsmetallkations in Kontakt gebracht wird, um das Übergangsmetallkation an die zumindest eine Ligandengruppe des Spacers zu binden; wonach

c) eine Lösung der übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aufgebracht wird, um die Spinübergangsverbindung *in situ* auf der Oberfläche zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Spacer ein mit der zumindest einen Ankergruppe und der zumindest einen Ligandengruppe substituierter Kohlenwasserstoffrest mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zumindest 6 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter zumindest 10 Kohlenstoffatomen, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Spacer zumindest eine Ankergruppe, ausgewählt aus Carboxy-, Sulfonat-, Amino-, Thiol-, Chlorsilyl-, Alkoxysilyl-, Phosphat- und Phosphonat-Gruppen, Derivaten und Kombinationen davon umfasst.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Spacer zumindest eine Ligandengruppe, ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten Heterozyklen umfasst.



5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandengruppe aus gegebenenfalls substituierten stickstoffhaltigen Heterozyklen, vorzugsweise zwei oder mehr Stickstoffatome enthaltenden Heterozyklen, ausgewählt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandengruppe aus Triazol- und Tetrazol-Strukturen, vorzugsweise Tetrazol-Strukturen, ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt c) aufgebrachten übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aus denselben Optionen wie die Ligandengruppe des Spacers ausgewählt sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die übrigen Liganden dieselbe heteroaromatische Ringstruktur wie die Ligandengruppe des Spacers, vorzugsweise eine Tetrazol-Gruppe, umfassen.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Spacer in Schritt a) als Lösung in einem benetzenden Lösungsmittel, ausgewählt aus der aus Wasser, Tetrahydrofuran, Formamiden, vorzugsweise N,N-Dimethylformamid, zyklischen und linearen Estern, vorzugsweise γ -Butyrolacton, Carbonaten, vorzugsweise Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, niederen Alkoholen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder 2-Propanol, Ketonen, vorzugsweise Aceton, Nitrilen, vorzugsweise Acetonitril oder Benzonitril, und Gemischen davon bestehenden Gruppe mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetallion als Lösung eines Salzes davon in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel mit der spacerbeschichteten Oberfläche in Kontakt gebracht wird.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetallion Fe^{2+} ist.

12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Schritt a) eine Vorbehandlung der Oberfläche, ausgewählt aus Metallisierungs-, Reinigungs- und Texturierungsverfahren sowie Kombinationen davon durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlung eine Metallisierung durch Aufbringen einer Schicht eines aus Gold, Silicium, Kupfer und Aluminium ausgewählten Metalls durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) eine Lösung der übrigen den Spinübergangskomplex bildenden Liganden in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel, das oberflächenbenetzend wirkt, aufgebracht wird, wodurch auf der Oberfläche die Spinübergangsverbindung *in situ* erzeugt wird.
15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Monolage der Spinübergangsverbindung auf der Oberfläche erzeugt wird.

Wien, am 15. Februar 2016

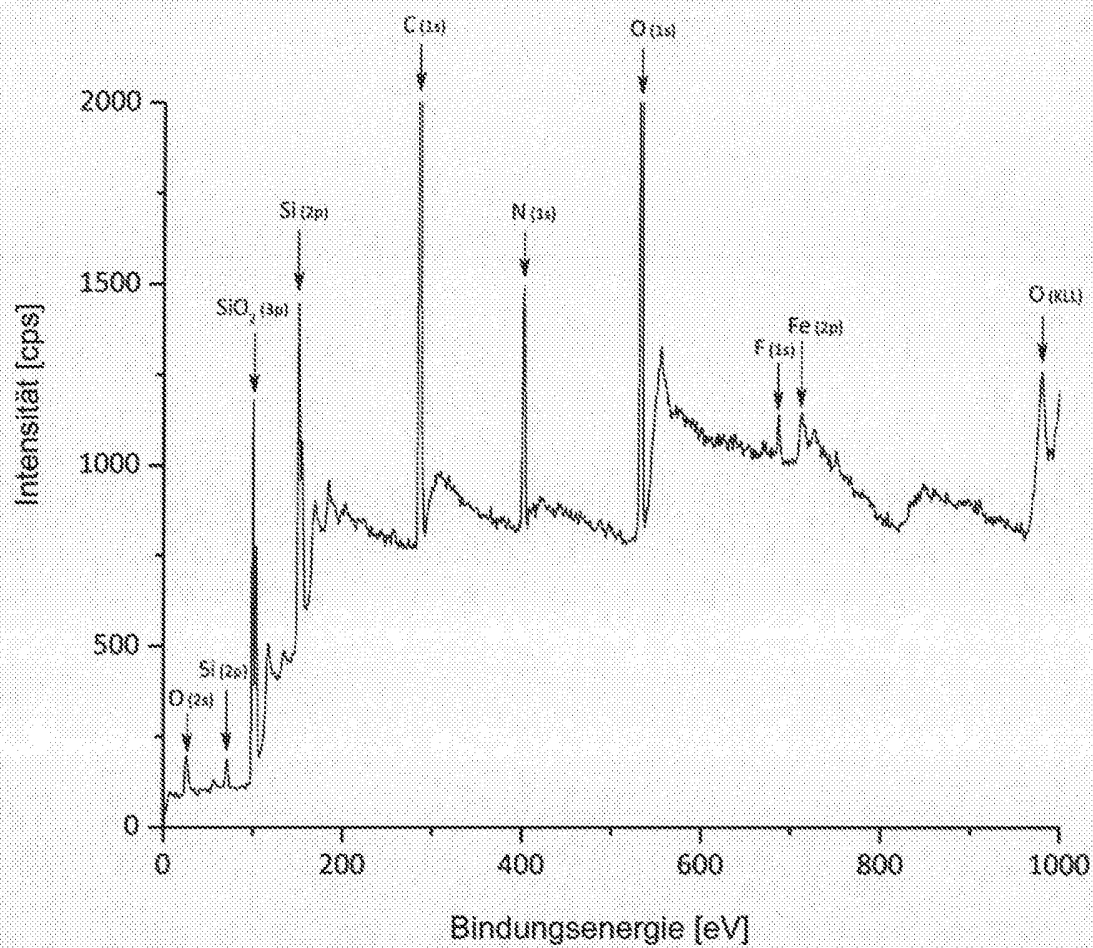
Technische Universität Wien
vertreten durch:



Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei

001032

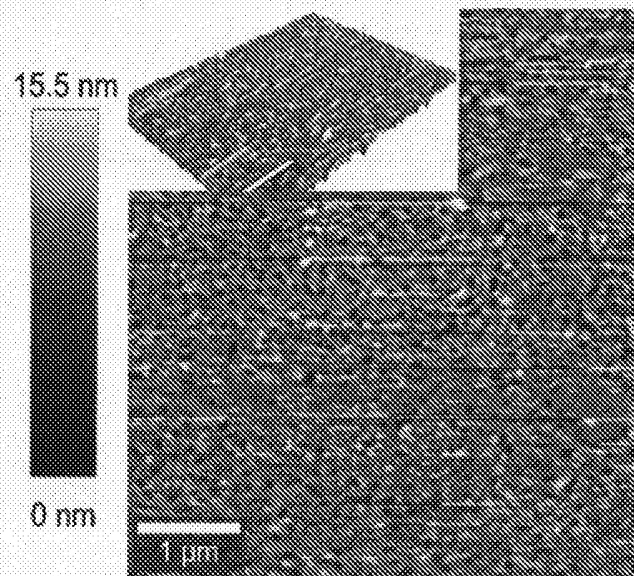
1/2



Figur 1

001032

2/2



Figur 2

PATENTANSPRÜCHE

1. Nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche,

dadurch gekennzeichnet, dass

a) die Metalloberfläche, gegebenenfalls nach einer Vorbehandlung, mit einem organischen Spacer in Kontakt gebracht wird, der zumindest eine zur Bindung an die Oberfläche fähige Ankergruppe und zumindest eine zur Koordination von Übergangsmetallkationen fähige Ligandengruppe umfasst, um eine mit dem Spacer beschichtete Oberfläche zu erhalten;

b) die spacerbeschichtete Oberfläche mit einer Lösung eines das Zentralatom der Spinübergangsverbindung bildenden Übergangsmetallkations in Kontakt gebracht wird, um das Übergangsmetallkation an die zumindest eine Ligandengruppe des Spacers zu binden; wonach

c) eine Lösung der übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aufgebracht wird, um die Spinübergangsverbindung *in situ* auf der Oberfläche zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Spacer ein mit der zumindest einen Ankergruppe und der zumindest einen Ligandengruppe substituierter Kohlenwasserstoffrest mit zumindest 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zumindest 6 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter zumindest 10 Kohlenstoffatomen, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Spacer zumindest eine Ankergruppe, ausgewählt aus Carboxy-, Sulfonat-, Amino-, Thiol-, Chlorsilyl-, Alkoxysilyl-, Phosphat- und Phosphonat-Gruppen, Derivaten und Kombinationen davon umfasst.

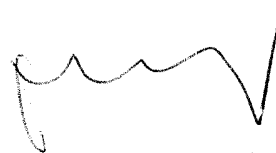
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Spacer zumindest eine Ligandengruppe, ausgewählt aus gegebenenfalls substituierten Heterozyklen umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandengruppe aus gegebenenfalls substituierten stickstoffhaltigen Heterozyklen, vorzugsweise zwei oder mehr Stickstoffatome enthaltenden Heterozyklen, ausgewählt ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Ligandengruppe aus Triazol- und Tetrazol-Strukturen, vorzugsweise Tetrazol-Strukturen, ausgewählt ist.
7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt c) aufgetragenen übrigen Liganden der Spinübergangsverbindung aus denselben Optionen wie die Ligandengruppe des Spacers ausgewählt sind.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die übrigen Liganden dieselbe heteroaromatische Ringstruktur wie die Ligandengruppe des Spacers, vorzugsweise eine Tetrazol-Gruppe, umfassen.
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Spacer in Schritt a) als Lösung in einem benetzenden Lösungsmittel, ausgewählt aus der aus Wasser, Tetrahydrofuran, Formamiden, vorzugsweise N,N-Dimethylformamid, zyklischen und linearen Estern, vorzugsweise γ -Butyrolacton, Carbonaten, vorzugsweise Ethylencarbonat oder Propylencarbonat, niederen Alkoholen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, Propanol oder 2-Propanol, Ketonen, vorzugsweise Aceton, Nitrilen, vorzugsweise Acetonitril oder Benzonitril, und Gemischen davon bestehenden Gruppe mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird.
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetallion als Lösung eines Salzes davon in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel mit der spacerbeschichteten Oberfläche in Kontakt gebracht wird.
11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Übergangsmetallion Fe^{2+} ist.

12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Schritt a) eine Vorbehandlung der Oberfläche, ausgewählt aus Metallisierungs-, Reinigungs- und Texturierungsverfahren sowie Kombinationen davon durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlung eine Metallisierung durch Aufbringen einer Schicht eines aus Gold, Silicium, Kupfer und Aluminium ausgewählten Metalls durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) eine Lösung der übrigen den Spinübergangskomplex bildenden Liganden in Wasser, einem wässrigen Lösungsmittelgemisch oder einem polaren organischen Lösungsmittel, das oberflächenbenetzend wirkt, aufgebracht wird, wodurch auf der Oberfläche die Spinübergangsverbindung *in situ* erzeugt wird.

Wien, am 10. November 2016

Technische Universität Wien
vertreten durch:



Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei