



(11) **EP 3 417 454 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.11.2021 Patentblatt 2021/45

(51) Int Cl.:
C23C 22/02 ^(2006.01) **C23C 22/73** ^(2006.01)
G11B 7/249 ^(2013.01) **C07F 15/02** ^(2006.01)
H01F 10/00 ^(2006.01) **H01F 41/24** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17714384.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT2017/060029

(22) Anmeldetag: **14.02.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/139821 (24.08.2017 Gazette 2017/34)

(54) **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON METALLOBERFLÄCHEN MIT SPINÜBERGANGSVERBINDUNGEN**

METHOD FOR COATING METAL SURFACES WITH SPIN TRANSITION COMPOUNDS

PROCÉDÉ DE RECOUVREMENT DE SURFACES MÉTALLIQUES AVEC DES COMBINAISONS DE TRANSITION DE SPIN

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **15.02.2016 AT 762016**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.12.2018 Patentblatt 2018/52

(73) Patentinhaber: **Technische Universität Wien**
1040 Wien (AT)

(72) Erfinder:
• **MÜLLER, Danny**
1080 Wien (AT)
• **WEINBERGER, Peter**
3422 Altenberg (AT)

(74) Vertreter: **Ellmeyer, Wolfgang**
Häupl & Ellmeyer KG
Patentanwaltskanzlei
Mariahilfer Strasse 50
1070 Wien (AT)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2005/114683 FR-A1- 2 898 910

- **SAIOA COBO ET AL: "Multilayer Sequential Assembly of Thin Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, Bd. 45, Nr. 35, 26. Juli 2006 (2006-07-26) , Seiten 5786-5789, XP055056971, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200601885 in der Anmeldung erwähnt**
- **PATRICK HOMENYA ET AL: "Gold-surface binding of molecular switches studied by Mössbauer spectroscopy", HYPERFINE INTERACTIONS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, Bd. 205, Nr. 1 -3, 11. November 2011 (2011-11-11), Seiten 63-67, XP035041359, ISSN: 1572-9540, DOI: 10.1007/S10751-011-0426-1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 417 454 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein nasschemisches Verfahren zum Beschichten von Metalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen.

STAND DER TECHNIK

[0002] 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 diamagnetisch und paramagnetisch), aber auch die Struktur (Bindungslängen), elektrische (Dielektrizitätskonstante) und optische Eigenschaften (Farbe, Brechungsindex) entsprechender Komplexverbindungen.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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 Mehr-

fachlagen 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)).

[0006] 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, $M(CN)_4^{2-}$ (mit $M = Ni, Pd, Pt$), 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. Ein solches Verfahren wird auch in FR-A-2 898 910 offenbart.

[0007] 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.

[0008] Ziel der Erfindung war vor diesem Hintergrund die Bereitstellung eines Verfahrens, durch das die obigen Nachteile des Standes der Technik zumindest teilweise ausgemerzt werden können.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0009] Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung eines nasschemischen Verfahrens zum Beschichten von Metall- oder Halbmatalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche, mit dem Kennzeichen, dass

- a) die Metall- oder Halbmatalloberfläche, 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, wodurch auf der Oberfläche eine Schicht der Spinübergangs-Komplexverbindung ohne Querverbindungen oder Vernetzungen zwischen den einzelnen Komplexen ausgebildet wird.

[0010] 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.

[0011] 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.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] 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.

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] Die im nachfolgenden Schritt c) aufgetragenen 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.

[0018] 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.

[0019] In einem Schritt a) vorausgehenden optionalen Verfahrensschritt kann zudem eine Vorbehandlung der Oberfläche erfolgen, die beispielsweise aus Metallisierungs-, Reinigungs- und Texturierungsverfahren, z.B. einer aufräuhenden Behandlung, sowie Kombinationen davon ausgewählt ist.

[0020] 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

[0021] 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

[0022] Vor der Funktionalisierung wurden die verwendeten Siliciumoberflächen 10 min lang in einer UV-Ozonkammer gereinigt.

Schritt a)

[0023] 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)

[0024] 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)

[0025] 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

[0026] 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.

[0027] 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

[0028] Vor der Funktionalisierung wurden die verwendeten Goldoberflächen 10 min lang in einer UV-Ozonkammer gereinigt.

Schritt a)

[0029] 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)

[0030] 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)

[0031] Die so Eisen-funktionalisierten Oberflächen wurden für 10 min in eine 5%ige Lösung von 1-(1*H*-Tetrazol-1-yl)propan-3-ol in Ethanol getaucht, anschließend mit Ethanol gewaschen und erneut im Stickstoffstrom trocken geblasen.

Ergebnisse

[0032] 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 Metall- oder Halbmatalloberflächen mit Spinübergangsverbindungen durch schrittweises Aufbringen von Komponenten der Spinübergangsverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - a) die Metall- oder Halbmatalloberfläche, 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, wodurch auf der Oberfläche eine Schicht der Spinübergangs-Komplexverbindung ohne Querverbindungen oder Vernetzungen zwischen den einzelnen Komplexen ausgebildet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als organischer Spacer ein mit der zumindest einen Ankergruppe und der zumindest ei-

nen 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 Benzonnitril, 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 oder Halbmetalls 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.

Claims

1. A wet chemical method for coating metal or metalloid surfaces with spin crossover compounds by step-wise applying components of said spin crossover compounds onto the surface to be coated, **characterized in that**

a) said metal or metalloid surface, optionally following a pre-treatment, is contacted with a spacer comprising at least one anchor group capable of binding to said surface and at least one ligand group capable of coordinating transition metal cations, in order to obtain a surface coated with said spacer;

b) said spacer-coated surface is contacted with a solution of a transition metal cation forming the central atom of said spin crossover compound in order to bind said transition metal cat-

ion to said at least one ligand group of said spacer; whereafter

c) a solution of the remaining ligands of said spin crossover compounds is applied in order to form said spin crossover compound *in situ* on said surface,

thus forming a layer of said spin crossover complex compound on said surface, without any interconnections or crosslinks between individual complexes.

2. The method according to claim 1, **characterized in that** a hydrocarbon radical having at least 3 carbon atoms, preferably at least 6 carbon atoms, more preferably at least 10 carbon atoms, and being substituted with said at least one anchor group and said at least one ligand group is used as organic spacer.

3. The method according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the organic spacer comprises at least one anchor group selected from carboxy, sulfonate, amino, thiol, chlorosilyl, alkoxysilyl, phosphate and phosphonate groups, derivatives and combinations thereof.

4. The method according to any one of the claims 1 to 3, **characterized in that** said spacer comprises at least one ligand group selected from optionally substituted heterocycles.

5. The method according to claim 4, **characterized in that** said ligand group is selected from optionally substituted nitrogeneous heterocycles, preferably from heterocycles containing two or more nitrogen atoms.

6. The method according to claim 5, **characterized in that** said ligand group is selected from triazole and tetrazole structures, preferably from tetrazole structures.

7. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** the remaining ligands of the spin crossover compound, applied in step c), are selected from the same options as said ligand group of the spacer.

8. The method according to claim 7, **characterized in that** said remaining ligands comprise the same heteroaromatic ring structure as the ligand group of the spacer, preferably a tetrazole group.

9. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, in step a), said spacer is contacted with said surface as a solution in a wetting solvent selected from the group consisting of water, tetrahydrofuran, formamides, preferably N,N-dimethylformamide, cyclic and linear esters, prefer-

ably γ -butyrolactone, carbonates, preferably ethylene carbonate or propylene carbonate, lower alcohols, preferably methanol, ethanol, propanol, or 2-propanol, ketones, preferably acetone, nitriles, preferably acetonitrile or benzonitrile, and mixtures thereof.

10. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said transition metal ion is contacted with said spacer-coated surface as a solution of a salt thereof in water, an aqueous mixed solvent or a polar organic solvent. 10
11. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** said transition metal ion is Fe^{2+} . 15
12. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, before step a), the surface is subjected to a pre-treatment selected from metallization, cleansing and texturing methods and combinations thereof. 20
13. The method according to claim 12, **characterized in that** a metallization method in which a layer of a metal or metalloid selected from gold, silicon, copper and aluminum is applied is carried out as said pre-treatment. 25
14. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that**, in step c), a solution of said remaining ligands forming said spin crossover complex in water, an aqueous mixed solvent or a polar organic solvent being surface wetting is applied, thus producing said spin crossover compound *in situ* on said surface. 30
15. The method according to any one of the preceding claims, **characterized in that** a monolayer of said spin crossover compound is produced on said surface. 35

Revendications

1. Procédé chimique par voie humide pour revêtir des surfaces métalliques ou semi-métalliques avec des composés de transition de spin par une application par étapes de composants desdits composés de transition de spin sur la surface à revêtir, **caractérisé en ce que**
 - a) éventuellement après un prétraitement, ladite surface métallique ou semi-métallique est mise en contact avec un espaceur comprenant au moins un groupe d'ancrage capable de se lier à ladite surface et au moins un groupe ligand capable de coordonner des cations de métaux de

transition afin d'obtenir une surface revêtue dudit espaceur;

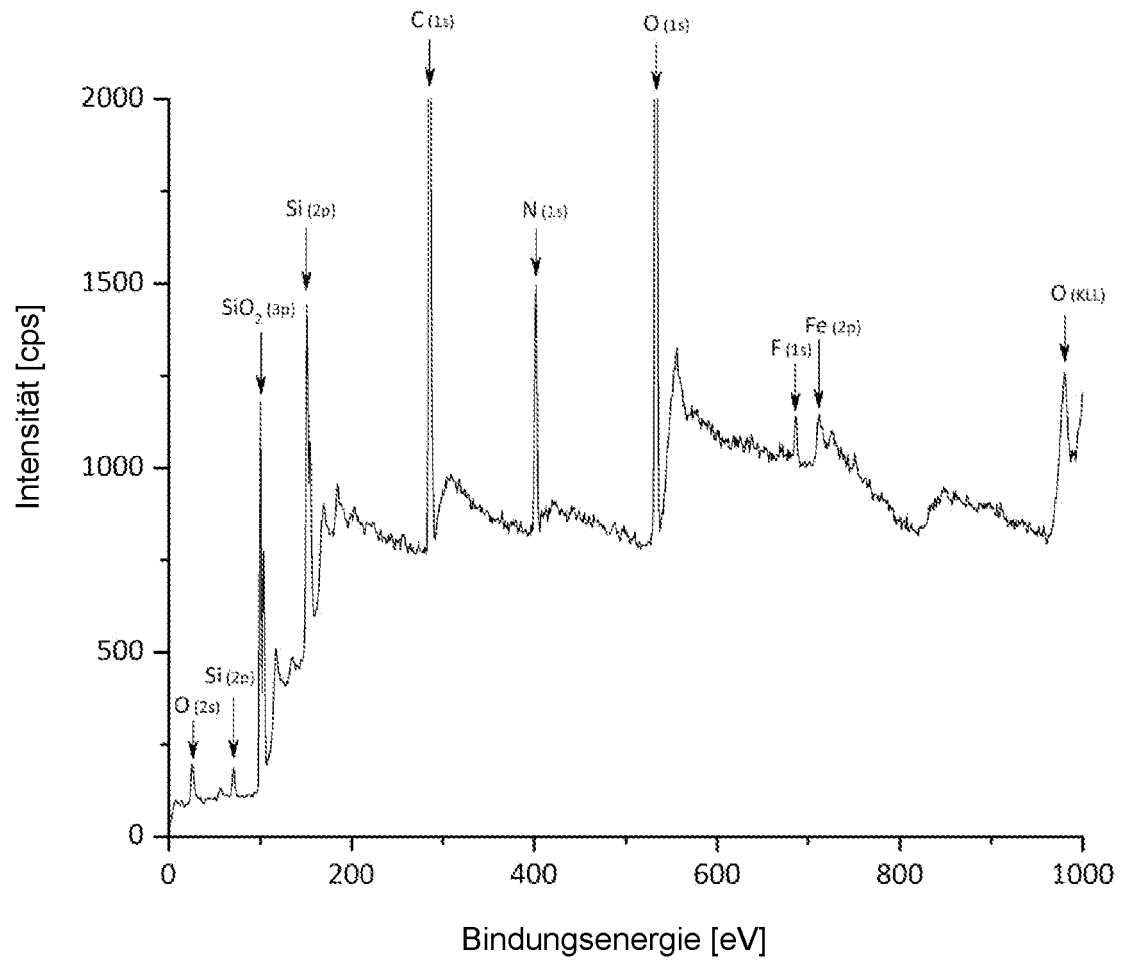
b) ladite surface revêtue de l'espaceur est mise en contact avec une solution de cation de métal de transition qui forme l'atome central dudit composé à transition de spin, afin de lier ledit cation de métal de transition audit au moins un groupe ligand dudit espaceur; après quoi

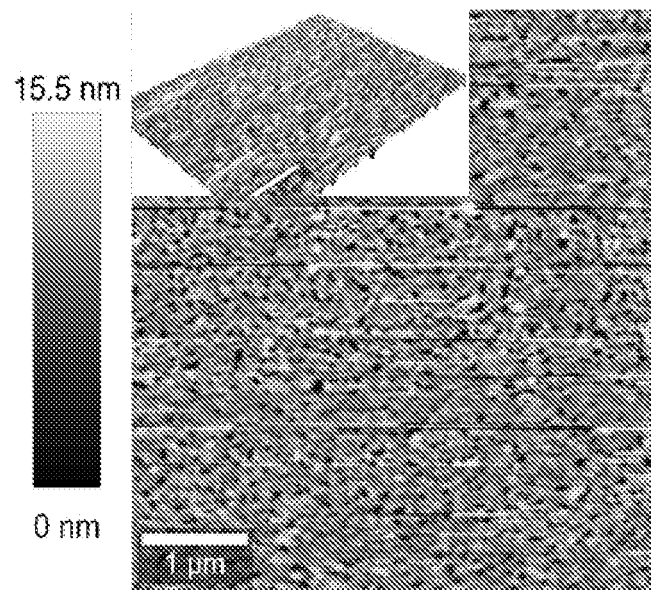
c) une solution des ligands restants desdits composés de transition de spin est appliquée afin de former ledit composé de transition de spin *in situ* sur ladite surface, formant ainsi une couche dudit composé complexe de transition de spin sur ladite surface, sans aucune interconnexion ou réticulation entre les complexes individuels.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'un** radical hydrocarboné ayant au moins 3 atomes de carbone, de préférence au moins 6 atomes de carbone, plus préféablement au moins 10 atomes de carbone, et substitué par ledit au moins un groupe d'ancrage et ledit au moins un groupe ligand est utilisé comme espaceur organique.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit espaceur organique comprend au moins un groupe d'ancrage choisi parmi les groupes carboxylique, sulfonique, aminique, thiolique, chlorosilyle, alcoxysilyle, phosphate et phosphonate, leurs dérivés et leurs combinaisons.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** ledit espaceur comprend au moins un groupe ligand choisi parmi les hétérocycles éventuellement substitués.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** ledit groupe ligand est choisi parmi les hétérocycles nitrogènes éventuellement substitués, de préférence parmi les hétérocycles contenant deux ou plusieurs atomes d'azote.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** ledit groupe ligand est choisi parmi les structures triazole et tétrazole, de préférence parmi les structures tétrazole.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les ligands restants du composé de transition de spin appliqué à l'étape c) sont choisis parmi les mêmes options que le groupe ligand de l'espaceur.
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** lesdits ligands restants comprennent la même structure de cycle hétéroaromatique que le groupe ligand de l'espaceur, de préférence un groupe tétrazole.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit espaceur de l'étape a) avec lequel ladite surface est mise en contact est une solution dans un solvant humidifiant choisi parmi le groupe constitué par l'eau, le tétrahydrofurane, les formamides, de préférence le N,N-diméthylformamide, les esters cycliques et linéaires, de préférence la γ butyrolactone, les carbonates, de préférence le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène, les alcools inférieurs, de préférence le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le 2-propanol, les cétones, de préférence l'acétone, les nitriles, de préférence l'acétonitrile ou le benzonitrile, et leurs mélanges. 5
10
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit ion de métal de transition avec lequel ladite surface revêtue d'un espaceur est mise en contact est une solution d'un sel dans l'eau, dans un mélange de solvant aqueux, ou dans un solvant organique polaire. 20
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit ion de métal de transition est Fe^{2+} . 25
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, avant l'étape a), la surface est soumise à un prétraitement choisi parmi les procédés de métallisation, de nettoyage et de texturation ainsi que leurs combinaisons. 30
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que**, en tant que prétraitement, un procédé de métallisation, dans lequel une couche d'un métal ou d'un semi-métal choisi parmi l'or, le silicium, le cuivre et l'aluminium est appliquée, est réalisé. 35
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, à l'étape c), une solution desdits ligands restants formant ledit complexe de transition de spin dans de l'eau, un mélange de solvant aqueux, ou un solvant organique polaire qui est humidifiant en surface, est appliquée, produisant ainsi ledit composé de transition de spin *in situ* sur ladite surface. 40
45
15. Le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**une monocouche dudit composé de transition de spin est produite sur ladite surface. 50

55

**Figur 1**



Figur 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- FR 2898910 A [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **LUDWIG et al.** *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2014, vol. 53 (11), 3019-3023 [0005]
- **NAGGERT et al.** *J. Mater. Chem. C*, 2015, vol. 3 (30), 7870-7877 [0005]
- **COBO et al.** *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2006, vol. 45 (35), 5786-5789 [0005]
- **BERNIEN et al.** *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, vol. 3 (23), 3431-3434 [0005]
- **MIYAMACHI et al.** *Nat. Commun.*, 2012, vol. 3, 938 [0007]