

Kurzzusammenfassung

Es wurden neue di- und polytopische Liganden durch Buchwald-Hartwig-Kupplung synthetisiert. Ditopische Liganden enthalten Bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylendiamin (**BPD**) als Kerneinheit und 5-Phenyl-4,6-dipyrrin (**DPY**) als Ligandengruppen, polytopische Liganden bestehen aus Polyiminofluoren (**PFL**) bzw. -iminophenylen (**PP**) in der Hauptkette und Ligandengruppen aus 2,6-(Bis-benzothiazol-2-yl)pyridin (**BTP**), Phenyl- α,α' -bis-skatylmethen (**BSM**), **DPY** und 1,3,7,9-Tetramethyl-5-Phenyl-4,6-dipyrrin (**TDPY**) in der Seitenkette. Die Komplexbildung wurde mit den Metallionen Zn^{2+} , Cu^{2+} und Co^{2+} in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder THF mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Es bilden sich Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Komplexe, deren orange, braune oder violette Farbe stark von der Art der Metallionen, Liganden und Kerneinheiten abhängt. Über einen koordinativen Schicht-für-Schicht-Aufbau der di- und polytopischen Liganden mit Metallsalzen gelang es, ultradünne Filme mit Schichtdicken von 30 nm bis 234 nm herzustellen. Die Farbe der Filme entsprach der Farbe der Komplexe in Lösung.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Filme auf Indiumzinnoxid (ITO)-beschichteten Glassubstraten ergaben eine reversible oder quasireversible Oxidation mit Peaks im Potentialbereich zwischen 0,15 V und 0,93 V gegen Ferrocen. Die Farbe der Filme änderte sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe und wurde mittels Spektroelektrochemie untersucht. Typischerweise waren die oxidierten Filme je nach Metallion, Kerneinheit und Ligand von oranger, roter, blauer, grüner oder brauner Farbe. Typische Werte für die Schaltzeit lagen unter 1 s und für den Kontrast bei 2% – 16%. Der Kontrastverlust nach 50 Schaltzyklen lag bei 0% - 50%.

Die Metallionen konnten mit wässriger Na_2SO_4 -Lösung oder verdünnten Säuren (pH3) quantitativ und reversibel aus Bis-benzimidazolylpyridin (**BIP**)-, **BTP**- und **DPY**-haltigen Filmen ausgewaschen werden. Bei Terpyridin-haltigen Filmen zeigte sich eine Restabsorption der MLCT-Bande. Herstellung, Auswaschung und Rekomplexierung der Metallionen eines Films aus **PFL-BIP**/ Cu^{2+} wurden mittels einer Quarzmikrowaage untersucht. Ferner gelang es, durch Eintauchen der metallfreien Filme in Lösungen von $Zn(II)$ -, $Cu(II)$ -, $Co(II)$ -, $Fe(II)$ - und $Fe(III)$ -Salzen in Acetonitril und Methanol die Anwesenheit der Metallionen sowohl separat als auch nebeneinander über die Bildung der entsprechenden MLCT-Banden zu bestätigen. Minimal nachweisbare Metallionenkonzentrationen lagen bei 10 $\mu\text{mol/L}$ bis 1 mmol/L .

Abstract

New di- and polytopic ligands were synthesized via Buchwald-Hartwig coupling. Ditopic ligands contain bis-N,N'-phenyl-1,4-phenyldiamine (**BPD**) as core unit and 5-phenyl-4,6-dipyrrine (**DPY**) as ligand groups. Polytopic ligands comprise polyiminofluorene (**PFL**) and polyiminobenzene (**PP**) respectively as core units, as well as ligand groups of 2,6-(bis-benzothiazol-2-yl)pyridine (**BTP**), phenyl- α,α' -bis-skatyl-methene (**BSM**), **DPY** and 1,3,7,9-tetramethyl-5-phenyl-4,6-dipyrrine (**TDPY**) as side chains. The complex formation was examined with Zn^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+} via UV/vis-spectroscopy in organic solvents such as toluene and THF. Orange, brown and violet metal-to-ligand-charge-transfer (MLCT)-complexes form, their color largely depending on the respective metal ions, ligands and core units. Ultrathin films of the di- and polytopic ligands with metal ions, with thicknesses between 30 nm and 234 nm, were adsorbed through coordinative layer-by-layer assembly. The color of the films corresponds with the color of the complexes in solution.

The films were electrochemically analyzed through cyclic voltammetry on ITO-coated glass substrates and showed reversible and quasi-reversible oxidation with peaks between 0.15 V and 0.93 V versus ferrocene. The color of the films changed upon oxidation as examined by means of spectroelectrochemistry. Typical colors of the oxidized films were orange, red, blue, green or brown, depending on metal ion, core unit and ligand. Typical switching times of the films were below 1 s, contrasts were between 2% and 16%. The loss of contrast after 50 switching cycles was about 0% - 50%.

A quantitative and reversible elution of the metal ions from films containing bis-benzimidazolylpyridine (**BIP**), **BTP** and **DPY** could be achieved by exposure to an aqueous Na_2SO_4 or slightly acidic solution (pH3). In case of films containing terpyridine a residual absorption of the MLCT-band was found. The elution and recomplexation of metal ions from a **PFL-BIP**/ Cu^{2+} -film were examined by means of a quartz crystal microbalance. The separate and adjacent presence of Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} and Fe^{3+} could be confirmed after dipping the metal free films into acetonitrile and methanol solutions of the metal salts. The films changed color due to the formation of respective MLCT-complexes. Thus, the presence of metal ions in concentrations down to 10 $\mu\text{mol/L}$ could be verified.