

messer von 5–10 µm in Form von Silicathohlfasern. Sogar weitaus kompliziertere, dreidimensionale Strukturen wie das Chitingerüst des Sepiaknochens^[13] lassen sich problemlos nachbilden.

Die Dicke der Beschichtung wird über die Silanmenge gesteuert, die der Abscheidungskammer zugeführt wird. Typische Schichtdicken liegen zwischen 100 nm und 2 µm. Das Ausmaß der durch das Calcinieren hervorgerufenen Schrumpfung liegt je nach Größe der zugrunde liegenden Struktur und Schichtdicke zwischen 5 und 40 %, was wenig ist bezogen auf ähnlich dimensionierte, durch Sol-Gel-Verfahren hergestellte Silicate. Zudem entstehen durch das Entfernen des biologischen Materials von der Silicatschicht durch die thermische Behandlung keine Risse in der anorganischen Schicht, was bei Sol-Gel-Beschichtungen ein weit verbreitetes Problem ist.

Die hier vorgestellte Replikationsmethode ist chemisch flexibel. Das Mischen des Silans mit variablen Mengen an Diboran, Phosphan oder German liefert Borosilicate, Phosphosilicate oder Germanosilicate mit jeweils maximalen molaren Si/B-, Si/P- oder Si/Ge-Verhältnissen von 3:1, 3:4 oder 1:4.

Die CVD-Methode ist somit eine neuartige Methode zur Herstellung von hierarchischen und filigranen Strukturen in verschiedenen Größenordnungen. Da die Substrate makroskopisch ihre Form nicht ändern, schlagen wir die Beschichtung biologischer Strukturen mit einem unsichtbaren, anorganischen Silicatfilm als Konservierungsmethode für empfindliche biologische Proben (Fixierung) vor. Die Natur versorgt uns mit unzähligen Formen, die wir mit diesem einfachen und preiswerten Verfahren nicht nur chemisch modifizieren, sondern auch strukturell erhalten können.

Experimentelles

Eine wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung (60 %) wird durch einen dünnen Teflonschlauch in den auf 90 °C erhitzten Flashverdampfer gesaugt (3 mmol H₂O₂·min⁻¹). Der Peroxiddampf wird einige Zentimeter unterhalb der in der Pyrex-Reaktionskammer eingespannten Probe (Substrat) mit gasförmigem Silan (0.1–0.3 mmol·min⁻¹) gemischt. Die Probe und alle inneren Oberflächen der Reaktionskammer werden hierbei mit einer Geschwindigkeit von 50–200 nm·min⁻¹ mit Silicat beschichtet. Die Schichtdicke wird durch das Silanvolumen sowie die Reaktionszeit bestimmt. Durch das Evakuieren der Reaktionskammer (0.01 hPa) werden Nebenprodukte entfernt und ein hochkondensierter Silicatniederschlag gebildet. Das organische Material wird durch Calcinieren bei 500 °C in einem Luftstrom entfernt. Wie aus vorausgegangenen Experimenten bekannt, lässt sich Silan problemlos durch das weniger pyrophore Methylsilan ersetzen. Dabei wird ein Silicat mit einem sehr geringen Anteil organischer Oberflächengruppen gebildet.^[6]

Eingegangen am 26. April 2002,
veränderte Fassung am 23. September 2002 [Z19180]

- [1] *Biomining: Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, 1989.
- [2] S. Mann, *Biomining, Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001.

- [3] S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3392.
- [4] *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, 1996.
- [5] R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1577.
- [6] R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3272.
- [7] M. P. Taylor, P. L. Timms, G. C. Allen, S. R. Church, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1769.
- [8] D. L. Moore, P. L. Timms, G. C. Allen, S. R. Church, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *16*, 2673.
- [9] M. P. Taylor, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *6*, 1049.
- [10] H. Tada, S. E. Mann, I. N. Miaoulis, P. Y. Wong, *Opt. Express* **1999**, *5*, 87.
- [11] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1.
- [12] P. Attard, J. W. G. Tyrell, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 176104.
- [13] W. Ogasawara, W. Shenton, S. A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2835.

Strukturierte Polymerbürsten

Oberflächeninitiierte Polymerisation auf selbstorganisierten Monoschichten: strukturierte Polymerbürsten auf der Mikrometer- und Nanometerskala**

Ursula Schmelmer, Rainer Jordan,* Wolfgang Geyer, Wolfgang Eck, Armin Götzhäuser,* Michael Grunze und Abraham Ulman

Die Verwendung selbstorganisierter Monoschichten (SAMs) als Initiatorsysteme für die oberflächeninitiierte Polymerisation ermöglicht die Herstellung von einheitlichen und wohldefinierten Polymerbürsten mit hoher Pfropfdichte. Die

[*] Dr. R. Jordan, U. Schmelmer
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13562
E-mail: rainer.jordan@ch.tum.de

Dr. A. Götzhäuser, Dr. W. Geyer, Dr. W. Eck, Prof. Dr. M. Grunze
Angewandte Physikalische Chemie
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-546-199
E-mail: goelzhaeuser@uni-hd.de

Dr. R. Jordan, Prof. Dr. A. Ulman
Department of Chemistry, Chemical Engineering
and Materials Science
Polytechnic University
Six Metrotech Center, Brooklyn, NY 11201 (USA)

[**] Wir danken K. Edinger (Univ. of Maryland) für die Herstellung der Lochmasken. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. R.J. dankt der Dr.-Hermann-Schnell-Stiftung (GDCh) für ein Stipendium.

Pfropfpolymerisation an Oberflächen wurde mittlerweile mit fast allen Polymerisationsarten^[1] einschließlich der lebenden anionischen^[2] und kationischen Polymerisation durchgeführt.^[3] Werden geordnete SAMs als zweidimensionale Initiatorsysteme eingesetzt, kann die Oberflächeninitiatorkonzentration homogen über den gesamten Träger,^[4] als Gradient^[5] oder in Form komplexer Musterungen auf unterschiedlichen Längenskalen variiert werden. Zweidimensional strukturierte SAMs mit Strukturgrößen zwischen 0.1 und mehreren Mikrometern können durch Mikrokontakt-Drucken (μ CP) hergestellt werden.^[6,7] Musterungen auf der Nanometerskala entstehen durch mechanische Manipulation von Monoschichten mithilfe von Rastersondenverfahren wie Dip-Pen-Nanolithographie,^[8] „Nanografting“ oder „Nanoshaving“.^[9]

Die kontrollierte Herstellung funktionalisierter Oberflächenbereiche in der Monoschicht in Kombination mit konsekutiver oberflächeninitiiert Polymerisation resultiert in strukturierten Polymerbürsten. Die deutlich dickeren Schichten aus flexiblen Polymerbürsten nivellieren die Oberflächenrauigkeit des Substrats und gleichen etwaige Defektstellen der Monoschichten aus. Die strukturierten Polymerbürsten zeigen deutlichere Topographieunterschiede und einen besseren Materialkontrast zwischen den funktionalisierten und unfunktionalisierten Bereichen (Grenzflächenrauigkeit, Benetzungseigenschaften, thermische Stabilität, Ätzresistenz usw.). Die Vielfalt der bekannten Polymersysteme ermöglicht somit die Herstellung maßgeschneiderter Oberflächen für die unterschiedlichsten technologischen Anforderungen.

Das Verfahren wurde erstmals mit gestempelten SAMs aus ω -funktionalisierten Alkylthiolen, Passivierung der freien Oberfläche mit inerten *n*-Alkylthiolen und anschließender Polymerisation von *N*-Carboxyanhydriden,^[10] ϵ -Caprolacton^[11] oder auch Norbornenderivaten erfolgreich umgesetzt.^[12] Die erhaltenen Polymerbürstenschichten verstärkten die ursprüngliche Musterung der gestempelten SAMs mit Strukturgrößen von 2–50 μ m durch die selektive Initiierung und Polymerisation auf den vorbestimmten Bereichen. Auch freie^[13] und kontrollierte^[14] radikalische Polymerisationen sowie Polykondensationen^[15] wurden auf gestempelten Monoschichten durchgeführt. Die Vorteile dieser Strukturverstärkung sind eine erhöhte Ätzresistenz der Polymerbürsten und eine selektive Zelladsorption.

Alternativ können strukturierte Polymerbürsten durch UV-Bestrahlung von homogenen SAMs mit Photoinitiatorgruppen unter Einsatz von Masken oder entwickelten Photoresists hergestellt werden.^[16] Obwohl hierbei die laterale Auflösung prinzipiell limitiert ist, ist durch mehrfaches Bestrahlen in Gegenwart von Monomeren die Herstellung heterogen strukturierter Polymerbürsten möglich.^[17] Beide Methoden sind jedoch sowohl durch die erreichbaren Strukturgrößen als auch durch die Stabilität der SAM-Initiatorsysteme nur eingeschränkt verwendbar.

Vor kurzem entwickelten einige von uns die chemische Lithographie, bei der SAM durch Bestrahlung mit Elektronen selektiv und mit hoher lokaler Auflösung modifiziert werden können.^[18,19] Diese Bezeichnung wurde gewählt, da bei der Bestrahlung von z. B. 4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBT) mit Elektronen die Nitrogruppen selektiv und quan-

titativ zu Aminogruppen reduziert^[20] und gleichzeitig die aromatischen Biphenyleinheiten vernetzt werden.^[21] Somit stehen die terminalen Aminogruppen der bestrahlten Bereiche für die selektive Bindung funktioneller Gruppen zur Verfügung.

Anders als die bereits erwähnten Musterungen durch Rastersondenverfahren und μ CP ist die chemische Lithographie nicht bezüglich der zu strukturierenden Fläche limitiert. Große strukturierte Bereiche lassen sich durch großflächige Elektronenstrahlung mithilfe von geeigneten Lochmasken herstellen, während hochaufgelöste Musterungen im Nanometerbereich durch fokussierte Elektronenstrahlen zugänglich sind. Die erreichbare Auflösung wird hierbei nur durch Sekundärelektronen bestimmt, die bei der Bestrahlung entstehen. Die bisher kleinsten Musterungen, die in SAMs durch Elektronenstrahlung hergestellt wurden, liegen bei etwa 5 nm;^[22] mit chemischer Lithographie wurden laterale Dimensionen von 20 nm erreicht.^[18,19]

Die chemische Lithographie ist wegen ihrer Selektivität, Flexibilität, des möglichen hohen Probendurchsatzes sowie der hohen Auflösung ein ideales Verfahren zur Herstellung von strukturierten, funktionalisierten SAMs, die anschließend einer Strukturverstärkung durch oberflächeninitiiert Polymerisation unterzogen werden. In dieser Zuschrift zeigen wir, wie SAMs aus NBT mit Elektronenstrahlen strukturiert und anschließend durch oberflächeninitiierte Polymerisation in strukturierte Polymerbürsten umgesetzt werden können.

Eine homogene unstrukturierte Monoschicht aus 4'-Amino-1,1'-biphenyl-4-thiol (cABT) auf Au(111) wurde durch flächige Elektronenstrahlung (50 eV mit einer Elektronendosis von 20000 μ Ccm⁻² oder 300 eV mit 40000 μ Ccm⁻²) eines SAMs aus NBT hergestellt.^[20] Die terminalen Aminogruppen wurden diazotiert und mit Methylmalonsäuredinitril in eine Monoschicht aus 4'-Azomethylmalonsäuredinitril-1,1'-biphenyl-4-thiol (cAMBT) (Abbildung 1) umgesetzt. Phenyl diazenylalkylmalonsäuredinitrile und ihre Derivate sind geeignete Initiatorsysteme für die radikalische Pfropfpolymerisation von Vinylmonomeren in Lösung^[23] und auch auf Oberflächen.^[17,24] Anders als bei den gebräuchlichen symmetrischen Azoinitiatoren führt ihr thermischer oder photolytischer Zerfall zu zwei Radikalen mit stark unterschiedlicher Reaktivität. Zum einen wird ein (gebundenes) hochreaktives Phenylradikal erzeugt, zum anderen erhält man ein (freies) stabiles Malonsäuredinitrilradikal, das nicht in der Lage ist, eine radikalische Polymerisation zu initiieren. Somit folgt aus dem Zerfall dieses SAM-Initiatorsystems einer asymmetrischen Azoverbindung lediglich eine Initiierung an der Oberfläche und nicht in Lösung, wie dies bei symmetrischen Dialkylazoinitiatoren üblich ist.^[25] Zudem deuten bisherige Versuche auf einen kontrollierten Polymerisationsmechanismus hin: Der Polymerisationsgrad, der von der Reaktionszeit abhängt, kann bestimmt werden, und die Polydispersität der erhaltenen Polymere ist mit $M_w/M_n \approx 1.4$ deutlich niedriger als bei der freien radikalischen Polymerisation.^[26]

Die Monoschicht aus cAMBT wurde in Gegenwart einer Lösung von Styrol in Toluol bei 80 °C erhitzt und so die Polymerisation durch thermischen Zerfall des SAM-Initiatorsystems gestartet. Nach 6 Stunden Polymerisationszeit und

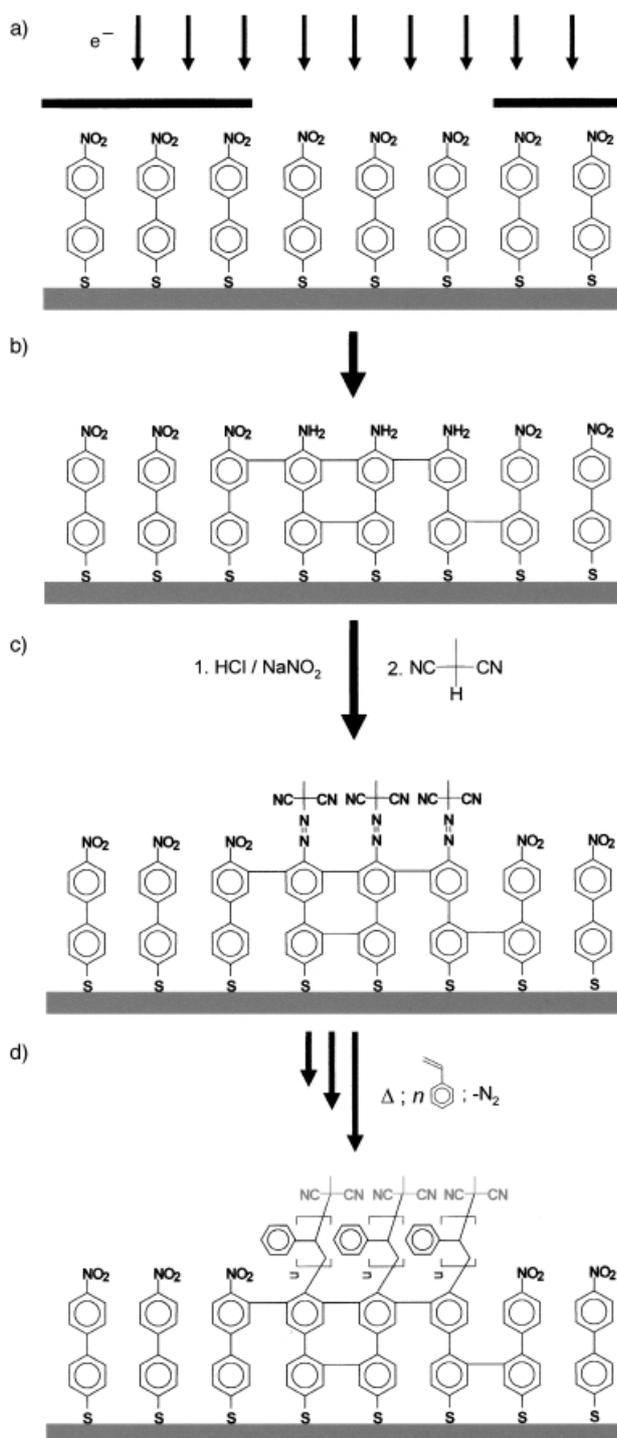


Abbildung 1. Reaktionsschema ausgehend von der selbstorganisierten Monoschicht aus NBT auf Au(111). a) Die Bestrahlung der Monoschicht mit Elektronen. b) In der Folge erhält man eine laterale Quervernetzung der Monoschicht und Aminogruppen (cABT). c) Diazotierung und Kopplung mit Malonsäuredinitril ergibt eine Monoschicht aus asymmetrischen Azoinitiatoren (cAMBT). d) Bei 80°C und in Gegenwart eines Vinylmonomers (Styrol) erfolgt die oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation zu einer Polymerbürste auf den ursprünglich bestrahlten Substratbereichen. NBT = 4'-Nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol, cABT = 4'-Amino-1,1'-biphenyl-4-thiol, cAMBT = 4'-Azomethylmalonsäuredinitril-1,1'-biphenyl-4-thiol.

gründlicher Reinigung der Substratoberfläche von nicht gebundenem Polystyrol durch Soxhlet-Extraktion wurde die Oberfläche durch Fourier-Transformations-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie, Rastersonden-Mikroskopie (SPM) und Ellipsometrie charakterisiert: Das Substrat ist mit einer homogenen Schicht aus Polystyrolbürsten mit einer typischen Schichtdicke von 6.3 nm belegt.^[27,28] Die Polymerschicht erwies sich sowohl als sehr stabil bei erhöhter Temperatur als auch als sehr resistent gegenüber Extraktionsversuchen (Soxhlet), was auf die kovalente Bindung der Polymerketten an eine quervernetzte Monoschicht und auf die schon früher

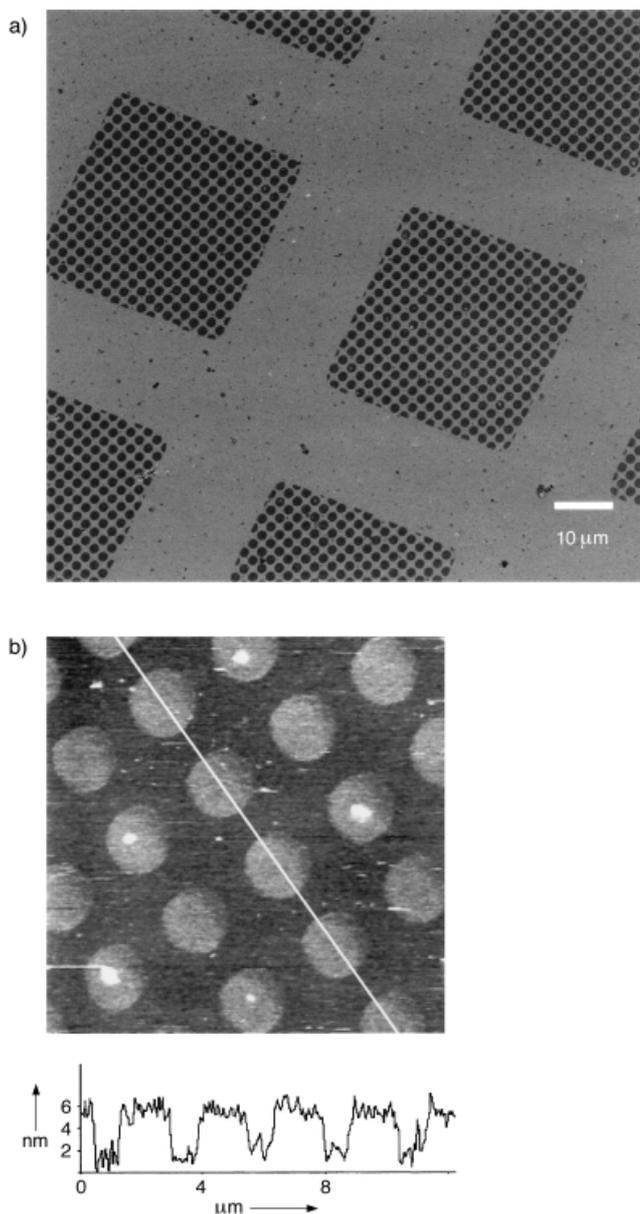


Abbildung 2. a) REM-Aufnahme einer Polymerschichtmusterung. Bei der Bestrahlung mit Elektronen wurde eine Lochmaske mit einer Grobrasterung mit 60 μm Periodizität verwendet. Jedes Quadrat besteht aus Löchern mit 1.6 μm Durchmesser in Abständen von 2.5 μm. b) SPM-Aufnahme eines Ausschnittes der gleichen Probe mit Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie. REM = Rasterelektronenmikroskop, SPM = Rastersondenmikroskop.

nachgewiesenen stabilisierenden Effekte der Polymerbürsten selbst zurückzuführen ist.^[2,3a] Die SPM-Abbildung der Polymerbürsten zeigt anders als die der ursprünglichen Goldoberfläche eine homogene Belegung der polykristallinen Goldtopographie mit einer verringerten Stufenhöhe der Kristallitkanten von ungefähr 2.5 auf etwa 1 nm. Die Schicht aus flexiblen Polymerbürsten reduziert die Oberflächenrauigkeit, die mittlere quadratische Rauigkeit der Monoschichtenoberfläche von 0.9 nm sinkt dadurch geringfügig auf 0.7 nm.

Strukturierte Polystyrolbürsten wurden unter Verwendung von Lochmasken mit 800 nm Lochradius während der Bestrahlung der NBT-Monoschicht mit Elektronen analog hergestellt (Abbildung 1a–d).^[29] Abbildung 2a zeigt eine Rasterelektronenaufnahme, die bei einer Primärenergie von 3 keV mit einem „In-lens“-Detektor aufgenommen wurde, der besonders empfindlich für von der Probenoberfläche emittierte Sekundärelektronen ist. Der Kontrast entsteht überwiegend durch die unterschiedliche Ausbeute an Sekundärelektronen auf der ursprünglichen SAM/Goldoberfläche und dem Polystyrolfilm. Die dunklen Stellen sind mit Polystyrolbürsten beschichtet, die helleren Bereiche sind die ursprüngliche SAM/Goldoberfläche. Es ist klar ersichtlich, dass die Beschichtung durch die Oberflächenpolymerisation für den gesamten Träger selektiv und gleichmäßig nur auf den bestrahlten Bereichen erfolgt. SPM-Untersuchungen der gleichen Probe (Abbildung 2b) ergaben für die Polymerbürstenmusterungen eine Schichtdicke von 6 nm und einen Durchmesser von 1.6 μm mit einer Periodizität von 2.5 μm , was einer Eins-zu-eins-Übertragung der ursprünglichen Maske auf die Oberflächen entspricht. Untersuchungen an mehreren Stellen des Trägers ergaben keine signifikanten Abweichungen der Strukturparameter.

Um die Strukturauflösung der Elektronenstrahlung, der anschließenden Reaktion und der Oberflächenpolymerisation zu testen, wurde die Bestrahlung durch Masken mit

Spaltgrößen von 300 bis 50 nm durchgeführt.^[21] Die SPM-Bilder der resultierenden Polymerbürstenmusterungen sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Oberflächenpolymerisation ist wiederum nur auf die durch die Bestrahlung vorgegebenen Bereiche limitiert, und eine Eins-zu-eins-Übertragung der Maskenstruktur ist auch im Nanometerbereich zu beobachten.

Anders als bisher bekannte Methoden zur Strukturverstärkung durch oberflächeninitiierte Polymerisation ermöglicht das hier vorgestellte Verfahren deutlich kleinere Musterungen.^[10–15] Hierbei können die Musterung sowie der Materialkontrast durch das Bestrahlen mit Elektronen und der Verstärkung der Strukturierung durch oberflächeninitiierte Polymerisation frei gewählt werden. Zudem können die Strukturgrößen sowohl im Mikrometer- als auch im Nanometerbereich in nur einem Prozessschritt hergestellt werden.

Experimentelles

Siliciumsubstrate mit polykristallinen Goldfilmen wurden von der Firma Albert Beschichtungen erhalten.^[30] Die Präparation der SAMs sowie die Bestrahlung mit Elektronen wurden bereits beschrieben.^[18,20,21] FTIR-Spektren wurden mit einem IFS55-FTIR-Spektrometer von Bruker und einem FT-80-Einsatz für die externe Reflexion von SpectraTech aufgenommen. SPM-Bilder wurden im „Tapping“-Modus mit einem Nanoscope-IIIa-Rastersondenmikroskop von Digital Instruments oder einem Autoprobe-CP-Rastersondenmikroskop von Park Scientific durchgeführt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem LEO-1530-Elektronenmikroskop bei einer Primärelektronenenergie von 3 keV aufgenommen, wobei die Detektion der Sekundärelektronen mit einem In-lens-Detektor erfolgte.

Synthese des Initiator-Systems (4'-Azomethylmalonsäuredinitril-1,1'-biphenyl-4-thiol/Au)(cAMBT): Die bestrahlten Substrate mit vernetzten SAMs aus 4'-Amino-1,1'-biphenyl-4-thiol wurden bei 4 °C mit Salzsäure (0.5 mL $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ in 2 mL Wasser) behandelt und anschließend mit 1 mmol Natriumnitrit in 2 mL Wasser diazotiert. Der Azoinitiator wurde durch Reaktion des Substrates mit Methyl-

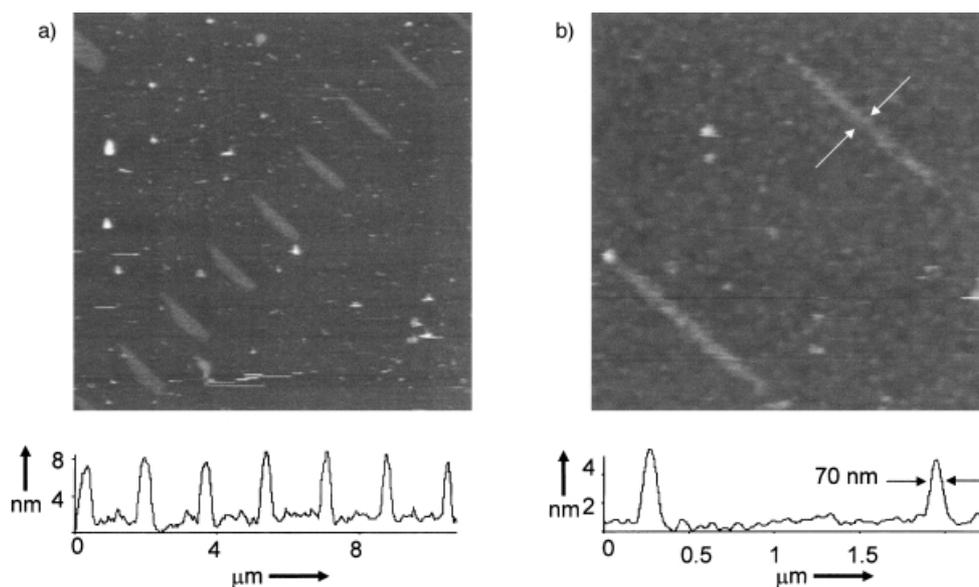


Abbildung 3. AFM-Aufnahme einer Polystyrolbürstenmusterung, die durch Bestrahlung eines NBT-SAMs durch eine Schlitzmaske und anschließende Polymerisation hergestellt wurde. Das Höhenprofil zeigt die Breite der Musterung von a) ≈ 200 nm, b) ≈ 70 nm.

malonsäuredinitril (1 mmol)^[31] und Natriumacetat (1 g) in Wasser/Ethanol (2.5 mL:1.5 mL) nach 15 min erhalten.

Polymerisation: Ein frisch funktionalisiertes Substrat wurde in eine sauerstofffreie Lösung aus 2 mL Toluol und 1 mL Styrol übertragen und auf 80 °C erhitzt (Polymerisationszeiten: siehe Text). Nach der Polymerisation wurden die Substrate mindestens 12 h durch Soxhlet-Extraktion (Toluol) gereinigt.

Eingegangen am 19. Juni 2002,

veränderte Fassung am 3. September 2002 [Z19565]

- [1] a) B. Zhao, W. J. Brittain, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 677; zit. Lit.; b) R. Jordan in *Polymeric Materials in Organic Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: M. Buchmeiser), Wiley-VCH, Weinheim, in Vorbereitung.
- [2] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1016.
- [3] a) R. Jordan, A. Ulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 243; b) R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y.-M. Chou, O. Nuyken, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606.
- [4] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5608.
- [5] B. Liedberg, P. Tengvall, *Langmuir* **1995**, *11*, 3821.
- [6] H. Schmid, B. Michel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3042.
- [7] Y. Xia, G. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- [8] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661.
- [9] G. Y. Liu, S. Xu, Y. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 457.
- [10] T. Kratzmüller, D. Appelhans, H.-G. Braun, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 555.
- [11] M. Husemann, D. Merrezeys, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, R. Shah, N. L. Abbot, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 647.
- [12] N. L. Jeon, I. S. Choi, G. M. Whitesides, N. Y. Kim, P. Laibinis, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4201.
- [13] J. Hyun, A. Chilkoti, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5644.
- [14] R. R. Shah, D. Merrezeys, M. Husemann, I. Rees, N. L. Abbot, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 597.
- [15] a) W. M. Lackowski, P. Ghosh, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1419; b) R. M. Crooks, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 644; zit. Lit.
- [16] a) O. Prucker, M. Schimmel, G. Torvar, W. Knoll, J. Rühle, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1073; b) H. J. Lee, Y. Nakayama, T. Matsuda, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6989; c) R. Schmidt, T. Zhao, J.-B. Green, D. J. Dyer, *Langmuir* **2002**, *18*, 1281.
- [17] O. Prucker, J. Habicht, I.-J. Park, J. Rühle, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8–9*, 291.
- [18] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, Th. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 806.
- [19] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, A. Götzhäuser, M. Grunze, M. Sauer, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 2732.
- [20] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805.
- [21] A. Götzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 3414.
- [22] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri, D. L. Allara, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1504.
- [23] O. Nuyken, R. Weidner, *Adv. Polym. Sci.* **1986**, *73–74*, 147; zit. Lit.
- [24] N. Fery, R. Hoene, K. Hamann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 337.
- [25] Auf andere Weise kann man dies erreichen, wenn man beide Enden der Azoverbindung immobilisiert: a) G. Boven, M. L. C. M. Oosterling, G. Challa, A. J. Schouten, *Polymer* **1990**, *31*, 2377; b) E. Carlier, A. Guyot, A. Revillon, M.-F. Llauro-Darricades, R. Petiaud, *React. Polym.* **1991**, *16*, 41.
- [26] Es wird angenommen, dass das resonanzstabilisierte Methylmalonodinitril-Radikal als reversibles Terminierungsreagens in die Polymerisation eingreift (P. C. Wieland, O. Nuyken, M. Schmidt, K. Fischer, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1255). Entsprechende Untersuchungen werden zurzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.
- [27] Die Externe-Reflexions(ER)-FTIR-Spektren der gereinigten Oberflächen (Soxhlet; Toluol; 12 h) bestätigen für alle Versuche die Bildung einer kovalent gebundenen Schicht aus Polystyrol: ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): C-H(Aryl)-Streckschwingungen: 3102, 3018, 3060, 3026, 2999; C-H(Alkyl)-Streckschwingung: 2922, 2848; Overtöne der C-H-Knickgrundschwingung für monosubstituierte Aryle: 1945, 1867, 1795; Ring-Atmungsschwingung: 1602, 1493, 1452, C-H-Knickschwingungen: 758, 698.
- [28] Eine quantitative Analyse der Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit ist in Vorbereitung. Bisherige Ergebnisse zeigen eine stetige Zunahme der Schichtdicke mit der Polymerisationszeit, jedoch nicht in dem Maße, wie dies bereits für eine photoinitierte Polymerisation mit ähnlichen Initiatorsystemen berichtet wurde.^[17]
- [29] Die Lochmaske wurde von Quantifoil Micro Tools, Jena, bezogen.
- [30] Georg Albert PVD-Coatings, Heidelberg.
- [31] Methylmalonsäuredinitril wurde durch Ammonolyse (R. Meyer, P. Bock, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *347*, 98) und anschließende Dehydrierung (S. Starck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A* **1934**, *67*, 42) des Methylmalonsäurediethylesters erhalten.

Radikalanionenkomplexe

Koordinierte *o*-Dithio- und *o*-Iminothiobenzosemichinonat(1-)- π -Radikale in $[M^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{L}')](\text{PF}_6)$ -Komplexen**

Prasanta Ghosh, Ameerunisha Begum, Diran Herebian, Eberhard Bothe, Knut Hildenbrand, Thomas Weyhermüller und Karl Wieghardt*

Professor Gottfried Huttner zum 65. Geburtstag gewidmet

In der Koordinationschemie der Übergangsmetallionen mit organischen π -Radikalliganden gehören die *o*-Benzosemichinonat(1-)-Komplexe zu den am besten untersuchten Beispielen.^[1] Die analogen *o*-Dithiobenzosemichinonate sind

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dr. P. Ghosh, Dr. A. Begum, Dr. D. Herebian, Dr. E. Bothe, Dr. K. Hildenbrand, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3952
E-mail: wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. P.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. $M^{\text{II}} = \text{Pd}, \text{Pt}$; bpy = 2,2'-Bipyridin.