

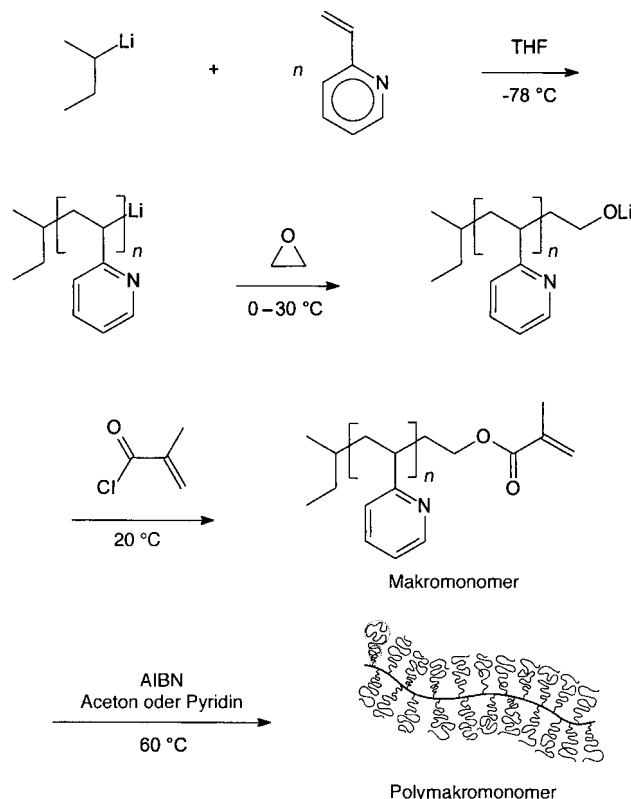
Zylindrische molekulare Bürsten**

Peter Dziezok, Sergei S. Sheiko, Karl Fischer, Manfred Schmidt* und Martin Möller

Reguläre Bürsten- oder Kammpolymere sind prinzipiell durch die Homopolymerisation von Makromonomeren zugänglich. Allerdings überschritt der Polymerisationsgrad der Hauptkette bis vor kurzem die Länge der Makromonomere selbst nicht signifikant, vielmehr entstanden sphärische oder sternförmige Strukturen. Die hier vorgestellten Arbeiten wurden durch Arbeiten von Tsukahara et al. initiiert, die erfolgreich Methacryloyl-endfunktionalisierte Polystyrolmakromonomere mit extrem hohen Polymerisationsgraden von $P_w \approx 1000$ polymerisierten.^[1] Nach der Charakterisierung der Polymere wurde deutlich, daß sie wie zylindrische Bürsten strukturiert sind. Dies wurde experimentell durch das Vorliegen einer extrem steifen Hauptkette mit einer statistischen Segmentlänge (Kuhn-Länge) von $l_k \approx 1000-2000$ Å bestätigt.^[2] Die ungewöhnliche Steifheit der Polymethacryl(PMA)-Hauptkette ist durch die gegenseitige sterische Abstoßung der Seitenketten bedingt, da im Abstand von nur 2.5 Å eine Polystyrolkette mit einer Molmasse von $2000-4000$ g mol⁻¹ an die Hauptkette angebunden ist.^[3-5]

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung eines Poly-2-vinylpyridin(PVP)-Polymakromonomers. Gegenüber Polystyrol (PS) hat Polyvinylpyridin mehrere Vorteile: Es kann leicht polymeranalog zu einer Polyelektrolytbürste umgesetzt werden, komplexiert Schwermetallionen und tritt mit sehr unterschiedlichen polaren Oberflächen in Wechselwirkung. Das PVP-Polymakromonomer wurde gemäß Schema 1 hergestellt. Das Ergebnis jeder Stufe wurde durch matrixunterstützte Laserdesorptions-Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) kontrolliert (Abb. 1). Die radikalische Polymerisation der PVP-Makromonomere ($M_n = 2350$ g mol⁻¹, $M_w = 2520$ g mol⁻¹, $M_w/M_n = 1.07$) lieferte Polymakromomere mit hohen Polymerisationsgraden (siehe Tabelle 1). Um überhaupt eine so hohe Molmasse zu erreichen, muß das Makromonomer sehr rein sein und die Polymerisation in hochkonzentrierter Lösung durchgeführt werden, d. h. 70% Makromonomer in Aceton oder Pyridin. In solchen hochviskosen Lösungen ist die Beweglichkeit der wachsenden Ketten durch Diffusion schon bei geringem Umsatz stark eingeschränkt. Im Unterschied zu den PS-Polymakromonomeren konnten die PVP-Polymakromomere nicht durch Gelpermeationschromatographie(GPC)-Lichtstreuungs-Kopplung charakterisiert werden. Dies liegt an der Instabilität der verwendeten stationären GPC-Phasen gegenüber DMF (dem Lösungsmittel der Wahl für PVP), die zur permanenten Elution von 80–100 nm großen Partikeln aus dem Säulenmaterial führt („bluten“).

Die PVP-Polymakromomere wurden in der Regel aus einer verdünnten Lösung auf frisch gespaltenen Glimmer durch Schleuderbeschichtung aufgetragen. Um einzelne Mo-



Schema 1. Synthese des PVP-Polymakromonomers. AIBN = Azobisisobutyronitril.

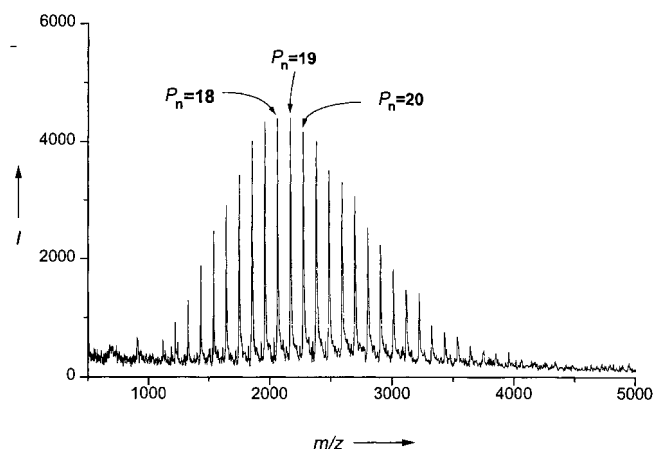


Abb. 1. MALDI-TOF-Massenspektrum eines PVP-Makromonomers (Intensität I in willkürlichen Einheiten). Die Signale entsprechen den unterschiedlichen Polymerisationsgraden P_n . Die den Peaks entsprechenden Molmassen stimmen innerhalb ± 0.5 Da mit den theoretisch erwarteten Molmassen der endfunktionalisierten PVPs überein.

Tabelle 1. Ergebnisse der Lichtstreuungsexperimente an zylindrischen PVP-Bürsten.

Probe	M_w [g mol ⁻¹]	R_g [nm]	R_h [nm]	l_k [Å]
PVP-PMA	2.7×10^6	70	34	900

[a] Berechnet aus R_g und R_h unter der Annahme einer Schulz-Flory-Verteilung der Molmassen.

leküle durch Kraftmikroskopie sichtbar zu machen, wurde eine hochverdünnte Lösung ($c = 0.02$ g L⁻¹) von PVP-Polymakromonomeren in Chloroform auf Glimmer gesprüht

[*] Prof. Dr. M. Schmidt, Dipl.-Chem. P. Dziezok, Dr. K. Fischer
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Jakob-Welder-Weg 11, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-2970
E-mail: mschmidt@mzdmza.zdv.uni-mainz.de

Dr. S. S. Sheiko, Prof. Dr. M. Möller
Abteilung Organische Chemie III/Makromolekulare Chemie
der Universität
D-89069 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

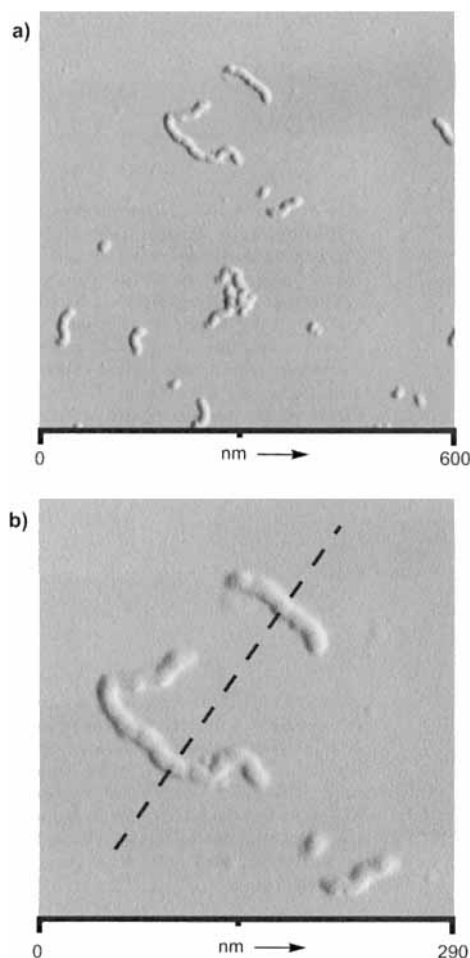


Abb. 2. a) und b) AFM-Bilder von zylindrischen Bürsten aus Polyvinylpyridin, hergestellt durch Sprühen einer Chloroformlösung (0.02 g L^{-1}) auf Glimmer. b) Durch Vergrößerung wird die raupenartige Gestalt der Bürsten deutlich. Die Dicke der adsorbierten Moleküle wurde vom Querschnittsprofil entlang der gestrichelten Linie zu 2.2 nm bestimmt.

(Abb. 2). Die Breite der Moleküle ist mit $d = 10 \pm 1 \text{ nm}$ beträchtlich größer als ihre Höhe $h = 2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$. Diese Deformation läßt sich durch die starke Wechselwirkung der Pyridingruppen mit der Glimmeroberfläche erklären. Die Breite wurde unter Berücksichtigung des Radius der AFM-Spitze ($r_a = 8\text{--}10 \text{ nm}$) geschätzt, wie bereits beschrieben wurde.^[10] Außerdem kann die Breite aus der lateralen Periodizität der kondensierten Filme bestimmt werden (siehe Abb. 4–6). Beide Werte stimmen sehr gut überein. Nimmt man einen ellipsoiden Querschnitt mit $h = 2.3 \pm 0.1 \text{ nm}$ und $d = 10 \pm 1 \text{ nm}$ an und berücksichtigt das bekannte Verhältnis von Masse zu Länge, so erhält man für die Dichte eines Makromoleküls $\rho = 0.87 \pm 0.2 \text{ g cm}^{-3}$. Dieser Wert stimmt innerhalb des experimentellen Fehlers gut mit der Festkörperdichte von linearem PVP überein. Wie aus Abbildung 2b ersichtlich ist, sind die Molekülstränge periodisch eingeschnürt wie eine Raupe. Die Periodizität des Durchmessers entlang der Konturlinie beträgt etwa 20 nm . Ähnliche lateral inhomogene Strukturen wurden auch bei planaren Polymerbürsten bei mittleren Belegungsdichten festgestellt.^[11–13]

Die Bildung der raupenartigen Strukturen durch End-zu-End-Aggregation kurzer Segmente kann ausgeschlossen werden. Dies ergibt ein Vergleich der mittleren Moleküllänge, die aus den AFM-Aufnahmen abgeleitet wurde, mit der, die auf

der Grundlage der Lichtstreuungsexperimente aus der Absolutmolmasse berechnet wurde. Dafür wurden die Längen von 278 Molekülen gemittelt: Man erhielt eine zahlenmittlere Konturlänge von $L_n^{\text{AFM}} = 57 \text{ nm}$ und eine gewichtsmittlere Konturlänge von $L_w^{\text{AFM}} = 89 \text{ nm}$. Ein Histogramm der Verteilung der Kettenlängen ist in Abbildung 3 gezeigt. Der Wert

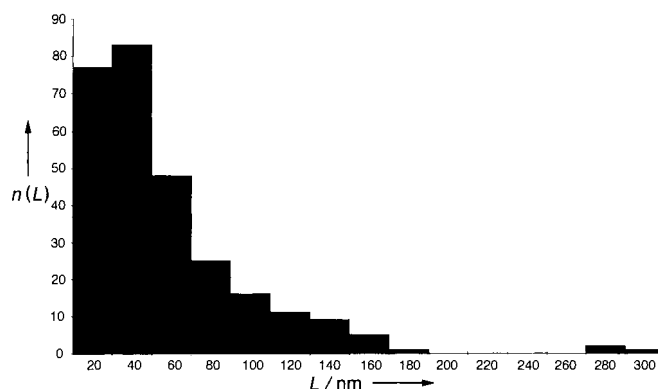


Abb. 3. Histogramm der Verteilung der Kettenlängen, durch AFM ermittelt.

L_w^{AFM} sollte nun mit der Molmasse von $M_w = 2.7 \pm 0.1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ in Beziehung gesetzt werden, die durch Lichtstreuung in Ethylmethylketon (MEK) bestimmt wurde. Unter Annahme einer all-*trans*-Konformation der Hauptkette ergibt sich $L_w^{\text{LS}} = 287 \text{ nm}$, also ein deutlich größerer Wert. Dieser Vergleich zeigt qualitativ, daß durch AFM „reale“ zylindrische Bürsten abgebildet werden und nicht endassoziierte kurze Fragmente. Allerdings liegt der Unterschied zwischen L_w^{AFM} und L_w^{LS} deutlich außerhalb der experimentellen Fehler. Der Grund für diese Abweichung ist nicht genau bekannt, so daß hier nur Vermutungen angestellt werden können. Da für Polyvinylpyridinbürsten kein gutes Lösungsmittel existiert, könnte durch Aggregatbildung bei Lichtstreuungsexperimenten eine höhere Molmasse vorgetäuscht werden. Der Vergleich mit Daten von zylindrischen Bürsten aus PS in dem hierfür sehr guten Lösungsmittel Toluol läßt dies aber sehr unwahrscheinlich erscheinen, weil die Kuhn-Längen zylindrischer PVP- und PS-Bürsten nahezu identisch sind. Diese Übereinstimmung ist zu erwarten, da die Kettensteifheit nicht von den chemischen Eigenschaften der Monomereinheiten abhängt, sondern vom Ausmaß der räumlichen Überlappung der Seitenketten, das in beiden Fällen ähnlich ist. Als Alternative dazu könnte die Konturlänge pro Monomereinheit wegen einer helikalen Konformation der Hauptkette kleiner als 2.5 \AA sein, der Wert für eine all-*trans*-Kette. Dies würde eine Konturlänge pro Monomereinheit von nur 0.8 \AA ergeben, was deutlich zu klein erscheint. Selbst für vollkommen starre Stäbchen ergibt sich dann nur ein Trägheitsradius von $R_g \approx 45 \text{ nm}$, während der gemessene Wert bei $R_g \approx 70 \text{ nm}$ liegt. Diese Diskrepanz wird derzeit von uns untersucht.

Die Monolagen werden typischerweise durch Schleuderbeschichtung von Glimmer mit einem Tropfen von Chloroformlösungen der Polymere mit Konzentrationen zwischen 0.02 und 1 g L^{-1} hergestellt. Dabei werden in Abhängigkeit von der Konzentration mehr oder weniger unvollständige Monolagen mit einer einheitlichen Dicke von ungefähr 2.2 nm gebildet (Abb. 4, $c = 0.07 \text{ g L}^{-1}$). Die kleinen Ablagerungen in den entnetzten Bereichen werden einer kleinen Fraktion von nicht umgesetzten PVP-Makromonomeren zugerechnet. Die Bilder in Abbildung 4 lassen einen bemer-

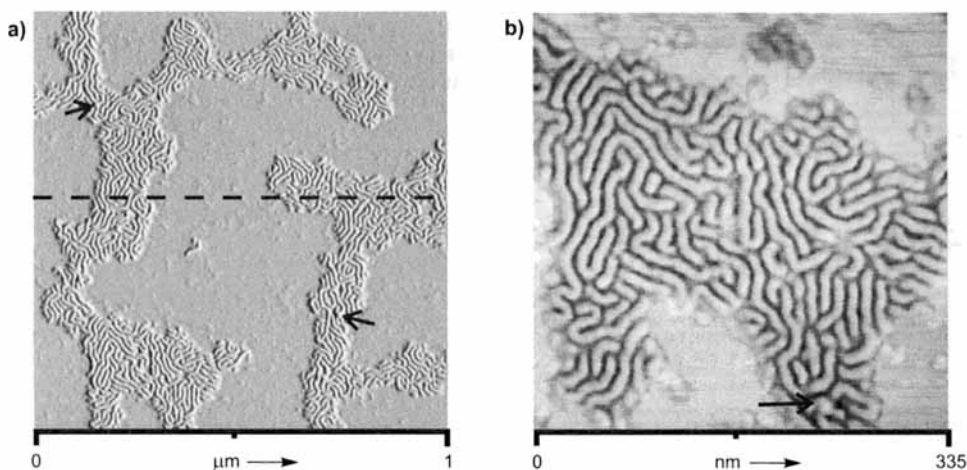


Abb. 4. a) Amplitudendarstellung des AFM-Bildes eines dünnen Films. b) Die Phasendarstellung des vergrößerten Bereichs (links unten in (a)) ermöglicht die vollständige Auflösung einzelner Moleküle und eine klare Unterscheidung ihrer Kettenenden. Das Querschnittsprofil, gemessen entlang der gestrichelten Linie in (a), ergibt eine Dicke von 2.2 ± 0.2 nm. Die beiden Pfeile in (a) markieren sich kreuzende Moleküle, die im Detail in Abb. 5 dargestellt sind.

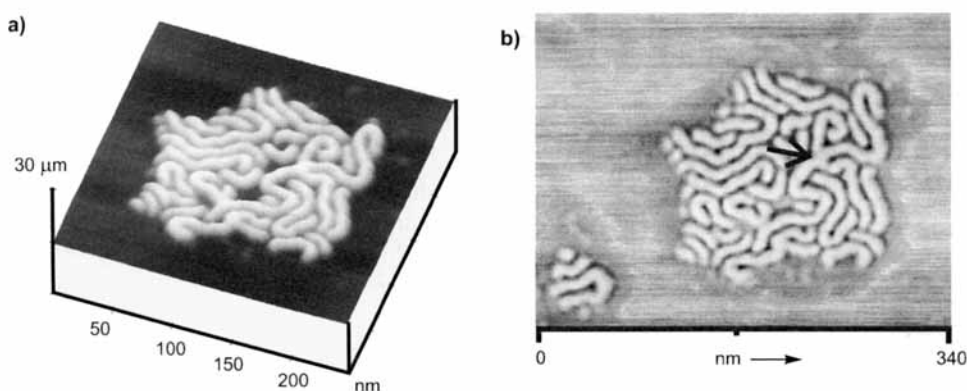


Abb. 5. a) 3D-Darstellung und b) Phasenbild der AFM-Aufnahme von Monolageninseln, hergestellt durch Schleuderbeschichtung von Glimmer mit einer Chloroformlösung (0.04 g L^{-1}). Zwei sich kreuzende Moleküle sind durch den Pfeil in (b) markiert. Das vergrößerte, topographische Bild in (a) zeigt klar, daß ein Molekül über dem anderen liegt.

kenswerten topographischen und viskoelastischen Kontrast und eine hohe Auflösung der dicht gepackten Bürsten erkennen. Offensichtlich überlappen die Moleküle nicht, d. h., die Seitenketten von benachbarten Molekülen durchdringen einander nicht. Die engen Rückfaltungen innerhalb eines Moleküls könnten durch das Entnetzen verursacht werden, bei dem neben Adsorptionskräften auch Kapillarkräfte auftreten dürften.^[14]

Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, daß einige Moleküle der Monolage über anderen liegen (markiert durch Pfeile in Abb. 4 und 5). Die Höhe der Überschneidungen in Abbildung 5a beträgt ungefähr 3.2 nm, was kleiner als der zweifache Wert der Monolagedicke ist (4.4 nm). Der Grund dafür ist entweder eine weitere Deformation des elliptischen Kettenquerschnitts oder eine gegenseitige Durchdringung der Seitenketten zweier Polymerbürsten. In Abbildung 6 erkennt man sich kreuzende und in sich zurückgefaltete Moleküle auf einem Substrat, das durch Schleuderbeschichtung mit einer Lösung der Konzentration 0.14 g L^{-1} bedeckt wurde und mit einer durchgehenden Monolage bedeckt ist. Die irregulär, aber dicht gepackten Moleküle überlappen kaum – mit Ausnahme der sich kreuzenden Moleküle, die in Abbildung 6 als Erhebungen über der Filmebene zu sehen sind. Nach Tempern der Proben über den Glaspunkt sind die Strukturen unverändert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Überkreuzungen und Rückfaltungen typische Defekte der regulär gepackten und geordneten Monolagen aus zylindrischen Bürstenmolekülen sind. Dies bestätigt bereits festgestellte Unterschiede im Adsorptionsverhalten von linearen, flexiblen Makromolekülen und steifen, wurmartigen Bürsten.^[15–17] Diese bilden

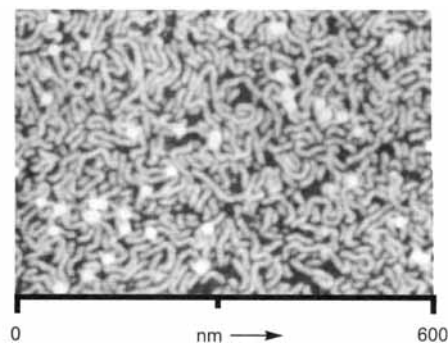


Abb. 6. Höhendarstellung eines AFM-Bildes einer vollständigen Monolage. Die weißen Punkte sind Erhebungen, die entweder sich kreuzenden Molekülen oder herausstehenden Kettenenden entsprechen.

eher „Züge“ als „Schlaufen“ auf der Oberfläche. Eine höhere Ordnung, also eine weitere Versteifung ohne Rückfaltung der Bürsten, kann vielleicht durch Aufbringen ionischer Gruppen auf die Pyridineinheiten (Quaternisierung) erzwungen werden. Solche Polyelektrolytbürsten erscheinen besonders geeignet, gestreifte molekulare Muster mit einer lateralen Periodizität von unter 10 nm auf glatte Oberflächen aufzuprägen.

Experimentelles

Das PVP-Makromonomer mit einer Methacrylat-Endgruppe ist durch anionische Polymerisation nach Schema 1 zugänglich. Dafür wurde THF über LiAlH_4 getrocknet, dreimal im Vakuum entgast und dann direkt in den Reaktionskolben

destilliert. 2-Vinylpyridin (2-VP) wurde 24 h über Calciumhydrid getrocknet, entgast und im Vakuum destilliert. Üblicherweise bestand ein Polymerisationsansatz aus einer Lösung von 20–25 g 2-VP in ca. 500 mL THF. Die Polymerisation wurde bei etwa -90°C durch *s* BuLi initiiert, dabei wurde die Lösung dunkelrot. Nach Beendigung der Polymerisation wurden die „lebenden“ Anionen mit einem Überschuss an Ethylenoxid versetzt. Anschließend wurden die Ketten mit Hydroxyendgruppen mit einem Überschuss an Methacrylsäurechlorid bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h verestert. Das resultierende Makromonomer wurde dreimal durch Fällung aus einer 2-Propanol-Lösung mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$) gereinigt und aus Benzol gefriergetrocknet.

Für die radikalische Polymerisation wurden 20 mg AIBN, gereinigt durch Umkristallisation aus Methanol, in 20 mL Aceton oder Pyridin gelöst; die Lösung wurde vorsichtig entgast. Anschließend wurden 5 mg Makromonomer in 2.5 mL der Initiatorlösung innerhalb von 12 h gelöst. Die extrem viskose Lösung wurde eine Woche in einem Thermostadbad bei 60°C gehalten. Während der Polymerisation trennten sich die Phasen in eine polymakromonomerreiche Gelphase und eine flüssigviskose Solphase, bis gegen Ende der Reaktion nur noch die Gelphase vorhanden war. Zugabe von mehr Aceton oder Pyridin führte zu einer homogenen Lösung, aus der das Polymer mit Petrolether ausgefällt wurde. Die maximale Polymerausbeute betrug ungefähr 70%. Abtrennen von nicht umgesetztem Makromonomer gelang durch Fällen mit 2-Propanol/Petrolether (1/2).

Die AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope-III-Gerät (Digital Instruments, St. Barbara, USA) bei Raumtemperatur im „tapping mode“ [6] bei einer Resonanzfrequenz von ungefähr 300 kHz aufgenommen. Die Federkonstante der verwendeten Si-Spitzen betrug $\approx 50 \text{ Nm}^{-1}$. In diesem Modus wird ein Federbalken mit einer scharfen Spitze durch einen Piezokristall nahe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung versetzt. Wenn die Spitze die Oberfläche berührt, ändern sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der Oszillation, wodurch die Aufnahme von Bildern mit einem topographischen oder viskoelastischen Kontrast möglich wird [7–9].

Eingegangen am 13. Juni 1997 [Z10544]

Stichwörter: Nanostrukturen • Polymakromonomere • Polymere • Rasterkraftmikroskopie

- [1] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* **1990**, 23, 5201.
- [2] M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, 15, 279.
- [3] G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1993**, 26, 2825.
- [4] E. B. Zhulina, O. V. Borisov, V. A. Pryamitsyn, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 137, 495.
- [5] M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle, R. Ries, M. Schmidt, K. Kajiwara, H. Urakawa, I. Wataoka, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1472.
- [6] Q. Zhong, D. Inniss, V. B. Elings, *Surf. Sci.* **1993**, 290, L688.
- [7] M. Radmacher, M. Fritz, C. M. Kacher, J. P. Cleveland, P. K. Hansma, *Biophys. J.* **1996**, 70, 556.
- [8] R. G. Winkler, J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, P. Reineker, O. Marti, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 8908.
- [9] N. A. Burnham, O. P. Behrend, F. Oulevey, G. Gremaud, P.-J. Gallo, D. Gourdon, E. Dupas, A. J. Kulik, H. M. Pollock, G. A. D. Briggs, *Nanotechnology* **1997**, 8, 67.
- [10] S. S. Sheiko, M. Möller, E. M. C. M. Reuvekamp, H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 5675.
- [11] K. G. Soga, H. Guo, M. J. Zuckermann, *Europhys. Lett.* **1995**, 29, 531.
- [12] D. F. Siqueira, K. Kohler, M. Stamm, *Langmuir* **1995**, 11, 3092.
- [13] P.-Y. Lai, K. Binder, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 586.
- [14] A. S. Dimitrov, C. D. Dushkin, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1994**, 10, 432.
- [15] C. C. van der Linden, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, *Macromolecules* **1996**, 29, 1172.
- [16] A. Matsuyama, K. Umemoto, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1594.
- [17] A. R. Khokhlov, F. F. Ternovsky, E. A. Zheligovskaya, *Makromol. Chem. Theory Simul.* **1993**, 2, 151.

β -Donorbindungen in Molekülen mit SiON-Einheiten**

Norbert W. Mitzel* und Udo Losehand

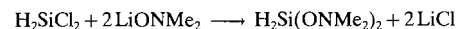
Professor Evelyn A. V. Ebsworth gewidmet

Wir berichten hier über $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$, die beiden einfachsten synthetisierbaren Verbindungen mit einer SiON-Atomsequenz, bei denen erstmals deutlich das Auftreten einer SiN- β -Donorbindung nachgewiesen wird. Vor kurzem haben wir über die (4+4)-Koordinierung am Siliciumzentrum in $\text{Si}(\text{ONMe}_2)_4$ berichtet.^[1] Der SiON-Winkel ist hier gegenüber dem SiOC-Winkel im isoelektronischen $\text{Si}(\text{OCHMe}_2)_4$ um mehr als 16° komprimiert. Nach ab-initio-Rechnungen an $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ und $\text{FH}_2\text{SiONMe}_2$ wurden enge SiON-Winkel (102.5 bzw. 90°) und kurze SiN-Abstände vorausgesagt,^[1] doch stand der experimentelle Nachweis dieser extremen Bindungssituation in SiON-Einheiten noch aus. Die Kenntnis des Auftretens von SiN- β -Donorbindungen in SiON-Verbindungen ist bedeutsam für das Verständnis der Wirkung von *O*-silylierten Hydroxylaminen und Oximen als Vernetzungs-^[2] und Beschleunigungsreagentien^[3] bei der Herstellung von Siliconpolymeren niedriger Molekülmasse, die man in der Elektrotechnik, im Bauwesen und in der Medizin anwenden könnte. Die Beschleunigung der Hydrolyse oder Alkoholyse von SiH-Bindungen in Gegenwart katalytischer Mengen von Verbindungen des Typs HONR_2 wurde ebenfalls erst kürzlich entdeckt^[4] und kann mit einer solchen, in der Chemie der p-Blockelemente ungewöhnlichen Wechselwirkung erklärt werden.

Zahlreiche Versuche, $\text{H}_3\text{SiONMe}_2$ über eine Kondensation von H_3SiCl oder H_3SiBr mit HONMe_2 in Gegenwart einer Hilfsbase herzustellen, schlugen ebenso fehl wie die Reaktionen von HONMe_2 mit Silylaminen. Trotz der hohen Reaktivitäten dieser Reagentien erwies sich die Reaktion von H_3SiBr mit LiONMe_2 [Gl. (a)] in Me_2O als die beste Syntheseroute.



Analog dazu konnten wir $\text{H}_2\text{Si}(\text{ONMe}_2)_2$ aus Dichlorsilan gewinnen [Gl. (b)]. Beide Verbindungen sind extrem hydro-



lyseempfindlich, aber nicht pyrophor. Obwohl sie gegenüber einer möglichen Umlagerung in die isomeren Aminosilanole $\text{HOSiH}_2\text{NMe}_2$ und $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$ thermodynamisch instabil sind, können sie unzersetzt bis auf ca. 100°C erwärmt werden.

Die Identität der Verbindungen wurde durch NMR-Spektroskopie an den Kernen ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O und ^{29}Si , durch Gasphasen-IR-Spektroskopie und durch Massenspektrome-

[*] Dr. N. W. Mitzel, Dipl.-Chem. U. Losehand
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/289-13125
E-mail: N.Mitzel@lrz.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Bayerischen Staatsministerium für Unterricht, Kultus, Wissenschaft und Kunst (Bayerischer Habilitationsförderpreis 1996 für N. W. M.), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und von der Leonhard-Lorenz-Stiftung unterstützt. Herrn Professor H. Schmidbauer danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn J. Riede für die Sammlung der kristallographischen Daten.