

99.2003(11), $\gamma = 106.4211(14)^\circ$, $V = 412.289(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.32766(12) \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 20.062 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 368$. Nonius-Kappa-CCD, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 200(3) \text{ K}$, $\theta = 2.72\text{--}27.48^\circ$ in $-7 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-12 \leq l \leq 12$, 7569 gemessene Reflexe, 1881 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0581$), 1722 beobachtete Reflexe ($F > 4\sigma(F)$). Programm zur Strukturlösung: SIR97,^[19] Direkte Methoden, R -Werte ($F > 4\sigma(F)$): $R1 = 0.0330$, $wR2 = 0.0836$ (alle Daten), $\text{GOF}(F^2) = 1.073$, max./min. Restelektronendichte $1.957/-1.979 \text{ e \AA}^{-3}$, Programm zur Strukturverfeinerung: SHELXL-97.^[20, 21]

Eingegangen am 21. Mai 2001 [Z17140]

- [1] E. Keßenich, F. Kopp, P. Mayer, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1955–1958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1904–1907.
- [2] a) W. Heilemann, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 461–463, zit. Lit.; b) B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser, R. Mews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1578–1579.
- [3] Nachdem diese Arbeit zur Publikation angenommen worden war, wurden wir von Prof. Dr. Alois Haas, Ruhr-Universität Bochum, informiert, dass es seiner Gruppe unabhängig zu unser Arbeit ebenfalls gelungen war, das S_2N_3^+ -Ion (mit TeCl_5^- als Gegenion) zu isolieren. A. Haas, persönliche Mitteilung (2001); A. Olteanu, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**; A. Haas, E. Hoppmann, A. Olteanu, Poster vorgestellt auf dem 16th International Symposium on Fluorine Chemistry, University of Durham, Durham, Großbritannien, **2000**.
- [4] a) S. Parsons, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 101–108, zit. Lit.; b) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3276–3280; c) W. V. F. Brooks, T. S. Cameron, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Shriver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6230–6241.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838–1841.
- [6] E. Keßenich, K. Polborn, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1102–1109.
- [7] U. Demant, E. Conradi, J. Pebler, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 69–80.
- [8] T. Chivers, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 341–365, zit. Lit.
- [9] a) D. Woollins, *Nonmetal Rings, Cages and Clusters*, Wiley, New York, **1988**; b) A. J. Banister, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *237*, 92–93; c) R. Steudel, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Elsevier, London, **1992**.
- [10] B. M. Gimarc, A. Jurić, N. Trinajstić, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *102*, 105–112.
- [11] N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *From Atoms to Polymers* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1989**, S. 53, zit. Lit.
- [12] D. J. Klein, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8050–8056.
- [13] a) A. Schunk, U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 797–802; b) D. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *160*, 71–76; c) D. House, V. McKee, W. T. Robinson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *157*, 15–27.
- [14] a) D. Grdenic, *Q. Rev.* **1965**, *19*, 303–328; b) D. A. House, W. T. Robinson, V. McKee, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 533–585; c) A. Linden, B. D. James, J. Liesegang, N. Gonis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, *55*, 396–409.
- [15] a) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636; b) P. Pykkö, M. Straka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2489–2493.
- [16] G. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3745–3751.
- [17] a) L. V. Kononov, K. A. Davarski, *J. Coord. Chem.* **1986**, *14*, 201–207; b) M. Sandstrom, J. Persson, S. Ahrlund, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1978**, *32*, 607–627; M. Sandstrom, J. Persson, S. Ahrlund, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1978**, *32*, 627–641; c) G. Kemeny, J. Mink, P. Goggins, *J. Mol. Struct.* **1980**, *66*, 227–234.
- [18] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, *9*, 102–109.
- [19] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacorrizzo, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [20] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [21] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411916 (1) und -411915 (2) angefordert werden.

Mikrostrukturierung von Oberflächen durch reaktive Polymerbeschichtungen**

Jörg Lahann, Insung S. Choi, Jinwook Lee,
Klavs F. Jensen und Robert Langer*

Das Design strukturierter Mikroumgebungen auf einer Produktoberfläche wurde durch methodisch unterschiedliche Ansätze verfolgt, zu denen softlithographische Methoden wie das Mikrokontaktdrucken (microcontact printing, μCP) und das Mikroformen in Kapillaren (MIMIC) zählen.^[1] Diese Verfahren wurden zur Herstellung verschiedener Oberflächenstrukturen (z. B. Protein- und Zellanordnungen^[2]) sowie zur Mikro- und Nanofertigung verwendet. Mögliche Anwendungen schließen die gezielte Beeinflussung von Zellformen,^[3] die Entwicklung von mikroelektronischen Bauteilen wie optischen Anzeigen,^[4] elektronischen Schaltkreisen oder Lasern^[5] sowie die Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen^[6] oder mikrofluiden Systemen ein.^[7] Ein Schlüsselschritt ist im Allgemeinen die räumlich differenzierte Selbstorganisation von Monoschichten auf dem Substrat.^[8] Von den vielen bislang untersuchten Systemen fanden nur auf Siliciumdioxid selbstorganisierte Siloxane^[9] sowie auf Gold selbstorganisierte Alkanthiolate^[10] weitere Anwendung. Biomedizinische Produkte werden jedoch nur in den seltensten Fällen aus Silicium oder Gold hergestellt, meist werden Polymere sowie andere Metalle verwendet. Für derartige Produkte ist die Mikrostrukturierung eine große Herausforderung und bislang nur in Ausnahmefällen gelungen.^[11] Eine wesentliche Limitierung ergibt sich aus dem Mangel an ausreichend vielen und gleichmäßig verteilten funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche, die zum Aufbau weiterreichender Strukturelemente notwendig sind. Hochenergetische Oberflächenbehandlungen z. B. mit Gasplasmen,^[12] Laser^[13] oder Ionenstrahlen^[14] wurden zur Funktionalisierung von Oberflächen für biomedizinische Anwendungen verwendet. Kürzlich wurde Polyethylenterephthalat in einer mehrstufigen Synthese oberflächenmodifiziert, um eine Oberfläche für das μCP von biologischen Liganden zu schaffen.^[15] Alternativ wurden CVD-Beschichtungen (CVD = Chemical Vapor Deposition, chemische Dampfabcheidung) entwickelt, die Amino- oder Hydroxygruppen für die Bildung von Konjugaten mit Biomolekülen aufweisen.^[16] Zwar ist das Verfahren der CVD-Polymerisation seit über 30 Jahren bekannt,^[17] doch wurde es erst kürzlich erstmals zur Herstellung von funktionalisierten Beschichtungen aus [2.2]Paracyclophanen in Hinblick auf eine nachfolgende Immobilisierung von Biomolekülen eingesetzt.^[18]

Bei Amino- oder Hydroxy-funktionalisierten Poly-*para*-xylylen-Beschichtungen muss dem Immobilisierungsschritt

[*] Prof. Dr. R. Langer, J. Lahann, I. S. Choi, J. Lee, K. F. Jensen
Department of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-258-8827
E-mail: rlanger@mit.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der National Science Foundation und von den National Institutes of Health unterstützt.

eine Aktivierung vorausgehen. Diese erfolgt im Allgemeinen durch die Verwendung von divalenten Spacern wie Hexamethylendiisocyanat.^[16] Dieser zusätzliche Aktivierungsschritt mindert die Möglichkeiten zur Mikrostrukturierung und führt zu einer Kontamination des Substrates mit organischen Lösungsmitteln und flüchtigen Chemikalien. Diese Verunreinigung der Oberfläche macht wesentliche Vorteile von CVD-Beschichtungen zunichte, wie deren geringe intrinsische Cytotoxizität, die eine Folge der Abwesenheit von schädlichen Lösungsmitteln, Initiatoren oder Beschleunigern während der Polymerisation ist. Daher wäre ein Verfahren zur Polymerbeschichtung, das in einem Schritt, d. h. ohne weitere chemische Umsetzung, reaktive funktionelle Gruppen zur Anbindung von Liganden zur Verfügung stellt, von großem Interesse.

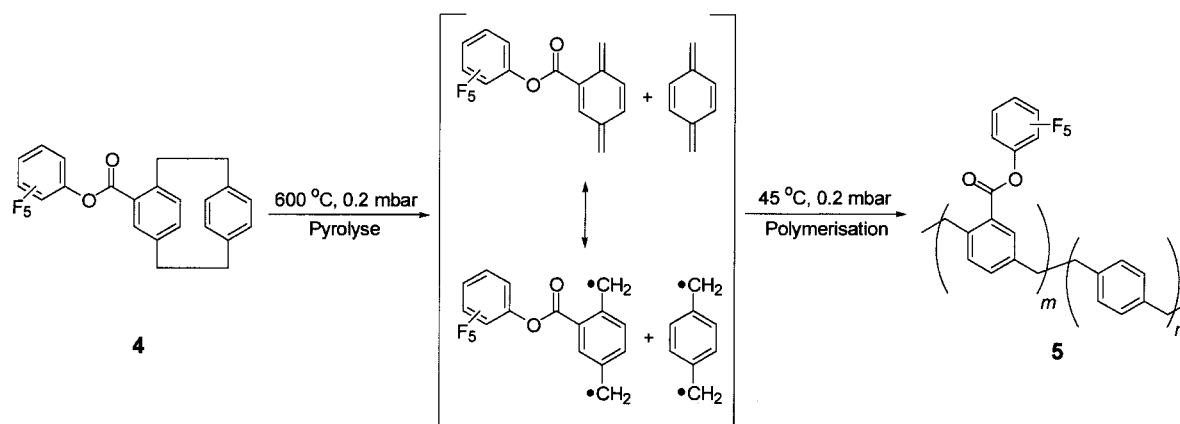
Wir berichten hier über ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Mikroumgebungen, das auf der Verwendung von Poly(*para*-xylylencarbonsäurepentafluorphenylester-co-*para*-xylylen) **5** beruht. Die Beschichtung ist grundsätzlich für alle Substrate anwendbar, die im Vakuum stabil sind. Der Einfachheit halber schlagen wir den Begriff „reaktive Polymerbeschichtung“ für Beschichtungen mit Polymeren wie **5** vor. Durch die reaktive Polymerbeschichtung **5** wird das Substrat mit Aktivesterguppen ausgestattet, über die Liganden (Biomoleküle) mit Aminogruppen direkt angebunden werden können. Als Anwendungsbeispiel diente das μ CP eines Biotin-Liganden. Bewertet wurde das Mikrostrukturierungsverfahren anhand der räumlich strukturierten Selbstorganisation von Fluorescein-markiertem Streptavidin.

[2.2]Paracyclophan-4-carbonsäurepentafluorphenylester **4** wurde in drei Stufen aus [2.2]Paracyclophan **1** hergestellt. Die Friedel-Crafts-Acylierung von **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid und AlCl_3 im Überschuss lieferte 4-Trifluoracetyl[2.2]-paracyclophan **2** in 92 % Ausbeute. Die Hydrolyse von **2** zu 4-Carboxy[2.2]paracyclophan **3** (93 % Ausbeute) und dessen anschließende Umsetzung mit Pentafluorphenyltrifluoracetat führte zum Endprodukt **4**.

Ein dünner Film des Polymers **5** wurde auf dem Substrat durch CVD-Polymerisation von **4** abgeschieden (Schema 1). Dabei wurde hochreines **4** (Dimer) bei einem Druck von 0.2 mbar und Temperaturen zwischen 120 und 130 °C sublimiert. Gasförmiges **4** wurde anschließend in die auf 600 °C

erhitzte Pyrolysekammer überführt, unter diesen Bedingungen werden die C-C-Brücken unter Bildung der entsprechenden Chinodimethane (Monomere) gespalten. Im letzten Schritt wurden die Monomere auf dem Substrat bei Temperaturen von ca. 45 °C adsorbiert, was zu ihrer spontanen Polymerisation führte. Durch die CVD-Polymerisation von **4** wurden transparente und topologisch gleichmäßige Polymerfilme mit Schichtdicken zwischen 90 und 600 nm hergestellt. Die Schichtdicke wird im Wesentlichen durch die eingesetzte Menge an **4** bestimmt. Die Schichtdicke eines Polymerfilms, der durch Abscheidung von 30 mg **4** erhalten wurde, wurde durch spektroskopische Ellipsometrie zu $190.0(\pm 5.8)$ nm bestimmt. Die Oberflächentopologie wurde rasterkraftmikroskopisch untersucht: Die mittlere (root-mean square) Rauigkeit im Bereich eines $1 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts betrug 0.4 nm. In einer wasserfreien Luftatmosphäre ist die reaktive Beschichtung chemisch stabil. Proben, die mehrere Wochen in einer wasserfreien Atmosphäre gelagert wurden, unterschieden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung sowie in ihrem chemischen Verhalten nicht signifikant von frisch präparierten Proben.

Die Elementzusammensetzung von **5** wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) bestimmt und war in guter Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten Zusammensetzung. Eine Zersetzung der Pentafluorphenylestergruppe war vernachlässigbar, sofern eine Pyrolysetemperatur unter 600 °C und ein Arbeitsdruck zwischen 0.1 und 0.2 mbar gewählt wurden. Bei höheren Pyrolysetemperaturen tritt ein signifikanter Verlust an Fluor infolge der Zersetzung der Pentafluorphenylestergruppe auf, wie XPS-Messungen ergaben. Das IR-Spektrum von **5** zeigte bei 1762 cm^{-1} die für eine Estergruppe charakteristische Carbonylbande. Dass die Estergruppe intakt bleibt, bestätigten die charakteristischen Banden der C-F-Valenzschwingungen bei Wellenlängen zwischen 997 und 1036 cm^{-1} und die Banden der symmetrischen und asymmetrischen C-O-C-Valenzschwingungen bei Wellenlängen von 1176 und 1246 cm^{-1} . Die reaktive Beschichtung haftet sehr gut auf unterschiedlichen Materialien wie Polydimethylsiloxan (PDMS), Polytetrafluorethylen, Polycarbonat, Chromnitrid, Gold und Silicium. Das Polymer **5** ist unlöslich in üblichen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Chloroform, Aceton,



Schema 1. Reaktive Beschichtung mit dem Polymer **5**, das durch CVD-Polymerisation von **4** erhalten wurde, die Polymerisation verläuft über Chinodimethanintermediate, die im Gleichgewicht mit den entsprechenden Diradikalen stehen.

Ethanol oder wässrigen Lösungen. Die mechanische Stabilität der Beschichtung aus **5** auf einem Goldsubstrat war nach siebentägiger Lagerung in einem wässrigen Phosphatpuffer (pH 7.4) bei Raumtemperatur nicht vermindert, und auch nach sechsstündiger Soxhlet-Extraktion mit Aceton war die Adhäsion der reaktiven Beschichtung noch sehr gut. Die Haftung wurde darüber hinaus mit Hilfe eines 1 cm² großen Klebestreifens (Scotch) untersucht, der vorsichtig auf die Polymeroberfläche gedrückt und dann wieder entfernt wurde. Der verbleibende Polymerfilm war laut Untersuchung durch optische Mikroskopie und IR-Spektroskopie mechanisch und chemisch intakt.

(+)-Biotinyl-3,6,9-trioxaundecandiamin **6** wurde als Ligand verwendet, um durch μ CP verschiedene Strukturen auf mit dem Polymer **5** beschichteten Goldsubstraten zu erzeugen (Schema 2). Dieser auf Biotin basierende Ligand wurde deshalb ausgewählt, weil Biotin ein Prototyp eines kleinen Liganden ist. Seine Wechselwirkung mit Streptavidin ist durch starke nichtkovalente Bindungen charakterisiert und eröffnet so die Möglichkeit, das Protein auf der Oberfläche auf einfache Art anzuordnen. Streptavidin ist ein weit verbreitetes Immobilisierungsprotein, das auf gegenüberliegenden Seiten paarweise angeordnete Bindungsstellen aufweist. Daher ist es im oberflächengebundenen Zustand eine universelle Plattform zur Mikrostrukturierung mit Biotin-markierten Biomolekülen. Zum Nachweis der Mikrostrukturen wurde Fluorescein-markiertes Streptavidin verwendet. Eine mikroskopisch große Druckvorlage (Stempel) aus PDMS wurde mithilfe einer photolithographisch hergestellten Siliciummatrize angefertigt.^[19] Die PDMS-Druckvorlage wurde unmittelbar vor Gebrauch in einem Sauerstoffplasma oxidiert.^[20] Der Ligand **6** wurde mithilfe der PDMS-Druckvorlage bei einer Kontaktdauer von 60 s auf die mit Polymer **5** beschichtete Substratoberfläche gedruckt. Die Anbindung des Aminoliganden wurde IR-spektroskopisch anhand der für primä-

re Amide typischen Banden bei 1653 und 1578 cm⁻¹ im Spektrum von **5** nach dem 60-sekündigen μ CP von **6** nachgewiesen. Die verbliebenen Pentafluorphenylestergruppen wurden mit 2-(Aminoethoxy)ethanol **7** umgesetzt, um die unbedruckten Bereiche der Oberfläche zu passivieren. Durch Mikrostrukturierung der Substratoberfläche in Bereiche mit abwechselnd adhäsionsförderndem oder adhäsionsverhinderndem Charakter sollte Streptavidin in räumlich kontrollierter Weise durch Selbstorganisation gebunden werden. So wurden mit **6** strukturierte Substrate in einer Lösung von Fluorescein-konjugiertem Streptavidin in wässrigem Phosphatpuffer (pH 7.4) inkubiert, der 0.1 % (w/v) Rinder-Serumalbumin und 0.02 % (v/v) Tween 20 (Polyoxyethylensorbitanmonolaurat) enthielt. Die mikrostrukturierten Oberflächen wurden fluoreszenzmikroskopisch untersucht, Abbildung 1 zeigt zwei typische fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen. Das Fluorescein-markierte Streptavidin wurde ausschließlich in Bereichen adsorbiert, die zuvor mit Biotin beschichtet worden waren. Ein scharfer Kontrast zwischen Biotin-beschichteten und unbeschichteten Bereichen ist im Bild zu erkennen. Beide Aufnahmen belegen die Homogenität und Gleichförmigkeit der reaktiven Beschichtung auf dem Substrat.

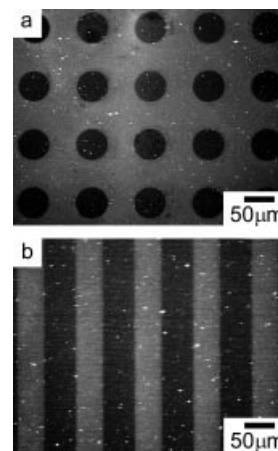
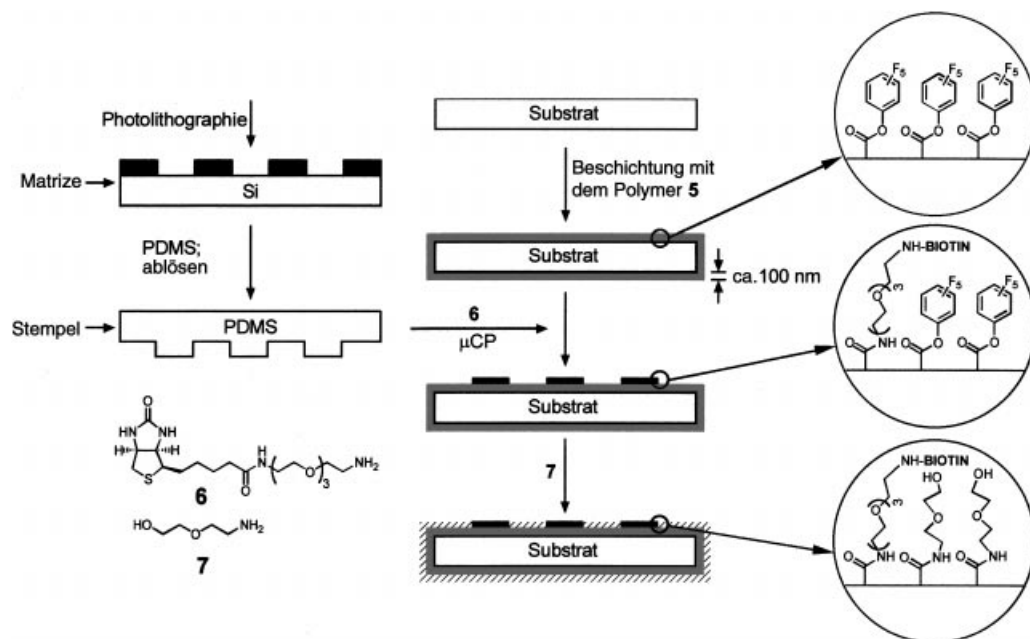


Abbildung 1. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Fluorescein-markiertem Streptavidin, das an den Liganden **6** gebunden ist, welcher zuvor durch μ CP auf die reaktive Beschichtung **5** gedruckt wurde. a) Kreise mit einem Radius von 25 μ m; b) Linien mit einer Breite von 50 μ m.



Schema 2. Räumlich strukturierte Oberflächenmodifizierung eines zuvor mit Polymer **5** beschichteten Substrates durch μ CP. Mit einer PDMS-Druckvorlage (Stempel), die mittels einer Siliciummatrize hergestellt wurde, wurde **6** auf das Polymer **5** gedruckt. Die verbleibenden Oberflächenbereiche wurden durch Umsetzung mit **7** passiviert.

Ein neuartiges und im Prinzip substratunabhängiges Verfahren zur Herstellung von reaktiven Beschichtungen wurde entwickelt und zur Bildung von strukturierten Mikroumgebungen eingesetzt. Die resultierenden Oberflächen sind interessant für biomedizinische Anwendungen in Bereichen wie dem künstlichen Gewebeersatz, der Wirkstoffentwicklung oder der molekularen Diagnostik.

Experimentelles

2: Eine Lösung von Trifluoressigsäureanhydrid (6.75 mL, 47.75 mmol) in Dichlormethan (30 mL) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von AlCl₃ (5.7 g, 43.13 mmol) in Dichlormethan (120 mL) gegeben. Nach 15 min wurde **1** (5 g, 24.03 mmol) zugegeben, wobei die Temperatur unter 5 °C gehalten wurde. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf 0 °C abgekühlt und konzentrierte wässrige HCl-Lösung (4.4 mL) zugegeben. Die Extraktion mit Dichlormethan und die anschließende säulenchromatographische Reinigung lieferten **2** in 92 % Ausbeute. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.90–3.25 (7H, CH₂), 3.95 (1H, CH₂), 6.47 (4H, CH), 6.63 (1H, CH), 6.78 (1H, CH), 7.11 (1H, CH); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 34.54, 35.07, 35.09, 36.31, 118.47, 130.10, 131.36, 132.42, 132.98, 134.67, 136.96, 138.87, 139.39, 139.92, 140.26, 145.41, 145.21, 182.00; IR (KBr): ν̄ = 844, 986, 1136, 1204, 1708, 2857, 2928, 3047 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z: 304 [M⁺], 235 [C₁₆H₁₅CO⁺], 200 [C₈H₇COCF₃⁺], 131 [C₈H₇CO⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺], 78 [C₆H₆⁺], 77 [C₆H₅⁺].

3: Verbindung **2** (5 g, 16.45 mmol) wurde 4.5 h in wässriger KOH (10 % (w/v), 125 mL) unter Rückfluss erhitzt. Feste Rückstände wurden abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser extrahiert. Bei der anschließenden Titration der wässrigen Phase mit konzentrierter wässriger HCl fiel **3** in Form eines Niederschlags aus, der aus Essigsäure/Wasser (9/1, v/v) umkristallisiert wurde (Ausbeute 86 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.86–3.25 (7H, CH₂), 4.22 (1H, CH₂), 6.52 (2H, CH), 6.59 (3H, CH), 6.71 (1H, CH), 7.28 (1H, CH), 14.03 (1H, COOH); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO, TMS): δ = 34.79, 34.81, 34.99, 35.79, 131.45, 131.92, 132.36, 132.99, 133.45, 135.56, 136.23, 136.34, 139.53, 139.72, 139.84, 142.27, 168.47; IR (KBr): ν̄ = 867, 928, 1304, 1686, 2854, 2938, 3010, 3425 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z: 252 [M], 148 [C₈H₇COOH⁺], 105 (100) [C₈H₉⁺], 104 [C₈H₈⁺], 91 [C₇H₇⁺], 78 [C₆H₆⁺].

4: Eine Lösung von **3** (1 g, 3.94 mmol), Pentafluorphenyltrifluoracetat (0.7 mL, 4.07 mmol) und Pyridin (0.4 mL, 5.0 mmol) in Tetrahydrofuran (10 mL) wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und der Rückstand in Ethylacetat (35 mL) gelöst. Die Extraktion mit Ethylacetat und die anschließende säulenchromatographische Reinigung lieferten 1.15 g **4** (88 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 2.92–2.99 (1H, CH₂), 3.07–3.23 (6H, CH₂), 4.10 (1H, CH₂), 6.51 (1H, CH), 6.54 (1H, CH), 6.60 (1H, CH), 6.65 (1H, CH), 6.68 (1H, CH), 6.81 (1H, CH), 7.39 (1H, CH); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 34.80, 35.32, 35.45, 36.38, 125.79, 127.50, 131.74, 132.51, 133.28, 133.53, 136.59, 136.81, 138.01, 138.52, 139.71, 139.94, 140.10, 140.12, 140.80, 141.24, 143.50, 145.10, 159.51; IR (KBr): ν̄ = 513, 630, 693, 790, 852, 902, 994, 1040, 1122, 1163, 1255, 1516, 1757, 2853, 2898, 2926, 2955, 3015 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z: 418 [M⁺], 314 [C₈H₇CO₂C₆F₅⁺], 251 [C₁₆H₁₅CO₂⁺], 235 [C₁₆H₁₅CO⁺], 131 [C₈H₇CO⁺], 104 (100) [C₈H₈⁺], 77 [C₆H₅⁺].

5: Zur Polymerisation von **4** wurde eine CVD-Anlage bestehend aus Sublimations-, Pyrolyse- und Abscheidungskammer verwendet.^[21] Die Sublimationskammer wurde mit **4** (30 mg, 0.07 mmol) beschickt und das Substrat, z.B. ein Gold-beschichtetes Siliciumsubstrat, in der Abscheidungskammer fixiert, die auf 45 °C erwärmt wurde. Der Arbeitsdruck wurde auf 0.2 mbar eingestellt und die Pyrolysezone auf 600 °C erhitzt. Danach wurde **4** langsam durch Erwärmen der Sublimationszone auf 120–130 °C sublimiert. Unter diesen Bedingungen war die Abscheidungs-geschwindigkeit 0.4 Å s⁻¹.

Die ellipsometrischen Untersuchungen wurden mit einem spektroskopischen Ellipsometer (J. A. Woollam Inc., USA) bei variablen Winkeln unter Verwendung eines Cauchy-Modells zur Kurvenanpassung durchgeführt. Zur Rasterkraftmikroskopie wurde ein NanoScope-III-Gerät (Digital Instruments Inc., USA) verwendet.

XPS (Atomverhältnis): F_{1s}/C_{1s}: 31.7 % (ber.: 21.7 %), O_{1s}/C_{1s}: 7.4 % (ber.: 8.7 %), C-F/C-C: 28.3 % (ber.: 31.3 %), C-O/C-C: 5.7 % (ber.: 6.3 %), C=O/C-C: 5.4 % (ber.: 6.3 %); IR (Einfallswinkel 85°): ν̄ = 658, 829, 997, 1036, 1176, 1246, 1450, 1471, 1497, 1523, 1762, 2862, 2931, 3025, 3054 cm⁻¹.

Eingegangen am 8. Februar 2001 [Z16580]

- [1] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.
- [2] a) E. Ostuni, R. S. Kane, C. S. Chen, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2000**, *16*, 7811–7819; b) R. S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Biomaterials* **1999**, *20*, 2363–2376; c) D. Chiu, N. L. Jeon, S. Huang, R. S. Kane, C. J. Wargo, I. S. Choi, D. E. Ingber, G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2000**, *97*, 2408–2413.
- [3] a) L. Lu, L. Kam, M. Hasenbein, K. Nyalakonda, R. Bizios, A. Gopferich, J. F. Young, A. Mikos, *Biomaterials* **1999**, *20*, 2351–2361; b) C. S. Chen, M. Mrksich, S. Huang, G. M. Whitesides, D. E. Ingber, *Biotechnol. Prog.* **1998**, *14*, 356–363.
- [4] D. C. Duffy, R. L. Jackman, K. M. Vaeth, K. F. Jensen, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 546–522.
- [5] J. A. Rogers, Z. Bao, M. Meier, A. Dodabalapur, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Synth. Met.* **2000**, *115*, 1–3.
- [6] S. T. Brittain, O. J. A. Schueller, H. Wu, S. Whitesides, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 347–340.
- [7] J. McDonald, D. C. Cooper, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O. J. A. Olivier, G. M. Whitesides, *Electrophoresis* **2000**, *21*, 27–40.
- [8] a) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483; b) E. B. Troughton, C. D. Bain, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, D. L. Allara, M. C. Porter, *Langmuir* **1988**, *4*, 365–85.
- [9] P. M. St. John, H. G. Craighead, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 1022–1024.
- [10] A. Kumar, H. A. Biebuyck, N. L. Abbott, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9188–9189.
- [11] a) A. Schwarz, J. S. Rossier, E. Roulet, N. Mermod, M. A. Roberts, H. H. Girault, *Langmuir* **1998**, *14*, 5526–5531; b) N. Patel, R. Bhandari, K. M. Shakesheff, S. M. Cannizzaro, M. C. Davies, R. Langer, C. J. Roberts, S. J. Tendler, P. M. Williams, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2000**, *11*, 319–331; c) N. Stutzmann, T. A. Tervoort, K. Bastiansen, P. Smith, *Nature* **2000**, *407*, 613–616.
- [12] J. Lahann, D. Klee, H. Thelen, H. Bienert, D. Vorwerk, H. Höcker, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1999**, *10*, 443–448.
- [13] J. Heitz, H. Niino, A. Yabe, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2648–2650.
- [14] M. Celina, H. Kudoh, T. J. Renk, K. T. Gillen, R. L. Clough, *Radiat. Phys. Chem.* **1998**, *51*, 191–194.
- [15] a) Z. Yang, A. Chilikoti, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 413–417; b) Z. Yang, A. M. Belu, A. Liebmann-Vinson, H. Sugg, A. Chilkoti, *Langmuir* **2000**, *16*, 7482–7492.
- [16] J. Lahann, W. Plüster, D. Klee, H. Höcker, *Biomaterials* **2001**, *22*, 817–826.
- [17] a) W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. A* **1966**, *4*, 3027–3039; b) W. F. Gorham, Y. L. Yeh, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2366–2370.
- [18] a) J. Lahann, H. Höcker, R. Langer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 746–749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 726–728; b) J. Lahann, D. Klee, H. Höcker, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 441–444; c) H. Hopf, G. N. Gerasimov, S. A. Chvalun, V. L. Rozenberg, E. L. Popova, E. V. Nikolaeva, E. I. Grigoriev, S. A. Zavjalov, L. I. Trakhtenberg, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 197–200; d) G. N. Gerasimov, E. L. Popova, E. V. Nikolaeva, S. N. Chvalun, E. I. Grigoriev, L. I. Trakhtenberg, V. I. Rozenberg, H. Hopf, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2179–2184; e) E. A. Popova, D. Antonov, E. Sergeeva, E. Vorontsov, A. Stash, V. Rozenberg, H. Hopf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1733–1737.
- [19] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [20] Y. Lan, W. T. S. Zhao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1999**, *15*, 1208–1214.
- [21] K. M. Veith, K. F. Jensen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1305–1313.