

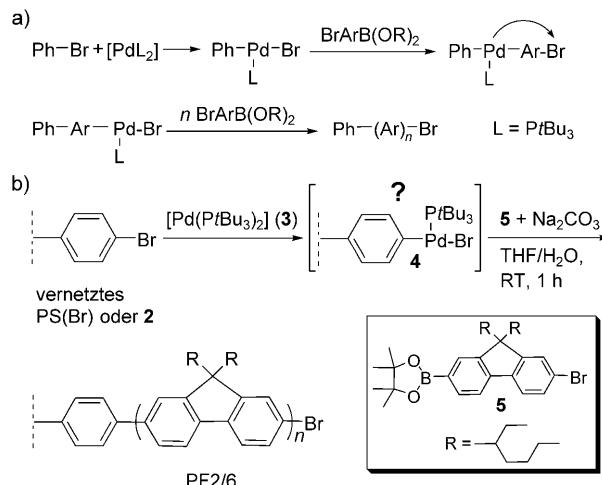
# Durch oberflächeninitiierte Suzuki-Polykondensation zu gepfropftem Polyfluoren\*\*

Tetyana Beryozkina, Ksenia Boyko, Natalya Khanduyeva, Volodymyr Senkovskyy,  
Marta Horecha, Ulrich Oertel, Frank Simon, Manfred Stamm und Anton Kiriy\*

Der Einbau von konjugierten Polymeren (CPs) in integrierte Schaltungen, Leuchtdioden oder Sensoren erfordert häufig die kovalente Anbindung und Strukturierung der CPs auf unterschiedlichen Oberflächen.<sup>[1]</sup> Durch (elektrochemische) Vernetzung<sup>[2]</sup> können CPs auf funktionalisierte Oberflächen gepfropft werden, allerdings ist die Bildung definierter, geordneter Strukturen in den vernetzten Filmen schwierig zu steuern. Eine interessante Alternative wäre die Anbindung von endgruppenmodifizierten CPs an Oberflächen unter Bildung von Polymerbürsten. Damit könnten Ladungseinkopplung und -transport in verschiedenen Baugruppen entscheidend verbessert werden.<sup>[1b]</sup> Carter et al.<sup>[3]</sup> beschrieben kürzlich eine „polymerization-onto“-Methode einer Yamamoto-Stufenwachstumspolykondensation, bei der in situ wachsende Polyfluorenketten auf entsprechend modifizierte Oberflächen gepfropft wurden. Allerdings konnten mit diesem Ansatz, auch unter harschen Reaktionsbedingungen, nur dünne gepfropfte Filme präpariert werden. Außerdem konnte nur ein geringer Anteil der gebildeten Polymerketten tatsächlich kovalent an der Oberfläche verankert werden. Durch oberflächeninitiierte Polymerisationen (SIP oder „grafting-from“) können signifikant dickere Pfropfschichten unter Einbeziehung strukturbildender Methoden präpariert werden. Die SIP wurde bereits zur Pfropfung von nichtkonjugierten Polymeren über Polyadditionen mit Kettenwachstumsmechanismus genutzt.<sup>[4]</sup> Beispiele für die Anwendung dieser Technik auf CPs sind wegen der Schwierigkeiten beim Stufenwachstum derartiger Polymere aber rar.<sup>[5]</sup>

Einem Kettenwachstumsmechanismus folgende Kreuzkupplungs-Polykondensationen wie die nickelkatalysierte Kumada-Polykondensation haben sich in letzter Zeit als sehr nützliche Methoden zur Synthese von definierten Polythiophenen, Polyfluoren und Blockcopolymeren erwiesen.<sup>[6]</sup> Kürzlich entwickelten wir die SIP von regioregulärem Poly(3-hexylthiophen) ausgehend von vernetztem Poly(4-bromstyrol) (PS(Br)), wobei wir die Vorzüge des Kettenwachstumsmechanismus der Kumada-Polykondensation nutzten.<sup>[7]</sup>

Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplungs-Polykondensation von Arylhalogeniden mit organischen Boranen ist eine weitere und bemerkenswert effiziente und vielseitige Route zu konjugierten Polymeren, die mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und Lösungsmitteln kompatibel ist.<sup>[8]</sup> Die klassische Variante der Suzuki-Polykondensation wird durch  $[Pd(PPh_3)_4]$  oder ähnliche Komplexe katalysiert und verläuft nach einem Stufenwachstumsmechanismus.<sup>[8]</sup> Vor kurzem beschrieben Yokozawa et al. die Kettenwachstums-Suzuki-Polykondensation von aromatischen AB-Monomeren<sup>[9]</sup> unter Verwendung eines ungewöhnlichen  $[Pd(Br)(Ph)(P^tBu_3)]$ -Komplexes **1**<sup>[10]</sup> als Katalysator (Schema 1a). Es wurde an-



**Schema 1.** a) Kettenwachstums-Suzuki-Polykondensation und b) oberflächeninitiierte Pfropfung von Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren].

genommen, dass der beobachtete Kettenwachstumsmechanismus durch hoch reaktive, koordinativ ungesättigte  $\{Pd^0-(P^tBu_3)\}$ -Intermediate katalysiert wird, die die intramolekulare oxidative Addition zum bevorzugten Prozess gegenüber dem alternativen intermolekularen Transfer machen.<sup>[11]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion unter Einbeziehung der aromatischen Liganden verläuft und die Präparation von definierten Polyfluoren mit enger, steuerbarer Verteilung des Molekulargewichts (MW) ermöglicht.<sup>[9]</sup> Bisher wurde allerdings noch keine Anwendung dieser Methode auf die Präparation von komplexen Architekturen konjugierter Polymere, z.B. die Pfropfung auf Oberflächen, beschrieben.

Hier beschreiben wir erstmals die oberflächeninitiierte und regioselektive palladiumkatalysierte Suzuki-Polykondensation zur Pfropfung und Strukturierung von halbleitendem und fluoreszierendem Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]

[\*] Dr. T. Beryozkina, K. Boyko, N. Khanduyeva, Dr. V. Senkovskyy, M. Horecha, Dr. U. Oertel, Dr. F. Simon, Prof. M. Stamm, Dr. A. Kiriy  
Abteilung Nanostrukturierte Materialien  
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.  
Hohe Straße 6, 01069 Dresden (Deutschland)  
Fax: (+49) 351-4658-294  
E-Mail: kiriy@ipfdd.de

[\*\*] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung (SPP 1259/1 „Intelligente Hydrogele“).

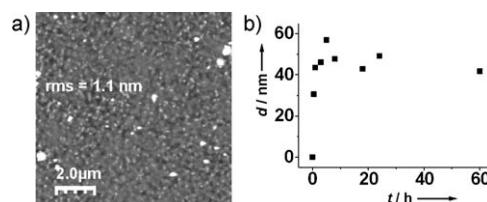
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806217> zu finden.

(PF2/6). Mit unserer Methode kann PF2/6 auf oberflächengebundene PS(Br)-Filme, auf Monoschichten niedermolekularer Initiatoren oder auf strukturierte Initiatoren gepropft werden (Schema 1b). Anders als frühere „polymerization-onto“-Methoden<sup>[3,6]</sup> startet der hier beschriebene Prozess selektiv an der Oberfläche; es werden keine detektierbaren Mengen an Polymer in Lösung gebildet. Die Polymerisation verläuft bereits bei Raumtemperatur sehr schnell, und es sind gepropfte PF2/6-Filme<sup>[12]</sup> mit Schichtdicken von bis zu 100 nm zugänglich.

Wegen ihrer Strukturähnlichkeit zu Brombenzol, das früher schon als Vorstufe für die Präparation des Initiators Verwendung gefunden hatte (Schema 1),<sup>[9]</sup> wurden [2-(4-Bromphenyl)ethyl]chlordimethylsilan (**2**) und leicht vernetzte PS(Br)-Filme als Vorstufen der oberflächengebundenen Initiatoren eingesetzt. Für die Herstellung des Initiatorfilms wurde das Silan **2** aus der Gasphase auf Silicium-Wafern oder Glasträgern abgeschieden (S1-3, Hintergrundinformationen). Alternativ wurden Filme aus PS(Br) (0.5–10 nm Dicke) über eine dünne (1 nm), haftvermittelnde Poly(glycidylmethacrylat)(PGMA)-Schicht auf die entsprechenden Substrate aufgebracht. Durch UV-Bestrahlung wurde das PS(Br) auf dem PGMA-Film kovalent fixiert und vernetzt und dadurch unlöslich gemacht. Die derart modifizierten Substrate wurden anschließend mit [Pd(PrBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**) in Toluol bei 70 °C umgesetzt. Durch sorgfältiges Waschen mit Toluol und THF wurde überschüssiges **3** entfernt. Bei der Aktivierung einer 1 nm dicken Monoschicht PS(Br) oder **2** wurde die Schicht durch die Aufnahme von Pd um 1–2 nm dicker; bei der Aktivierung einer 10 nm dicken PS(Br)-Ankerschicht erhöhte sich die Schichtdicke um ca. 10 nm. Durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) konnte eine effektive Beladung nach der Aktivierung eines 5 nm dicken PS(Br)-Films nachgewiesen werden. Das [C]/[Pd]-Verhältnis betrug ca. 11.9:1 für **4** und war damit vergleichbar mit dem [C]/[Br]-Verhältnis von etwa 10.6:1 für den PS(Br)-Film vor Aktivierung (S4-7, Hintergrundinformationen). Wegen der geringen Stabilität von **4** unter den Bedingungen des XPS-Experiments war keine exakte Strukturbestimmung des „as-forming“ oberflächengebundenen Initiators **4** möglich. In Analogie zu Hartwigs Addukt **1** nehmen wir eine Struktur des oberflächengebundenen Initiators **4** entsprechend Schema 1b an. Um diesen Strukturvorschlag abzusichern, sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig.

Die oberflächeninitiierte Polymerisation wurde stets mit frisch hergestellten Initiatorschichten ausgeführt. Dazu wurden die Substrate senkrecht in einem Reaktor platziert, der den 9H-Fluoren-2-ylboronsäureester **5** gelöst in einer entgasten Mischung aus THF und wässrigem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthielt. Die Ppropfung erfolgte unter Rühren bei Raumtemperatur, typischerweise während 1–3 h. Die technischen Parameter hatten großen Einfluss auf den Prozess: Die höchsten Schichtdicken wurden unter sanftem Rühren erhalten, das einerseits eine ausreichende Diffusion der Reagentien ermöglichte und andererseits eine unerwünschte Kontamination des Substrats mit der NaCO<sub>3</sub>-Lösung verhinderte. Keine Ppropfung erfolgte in den Bereichen des Substrates, die in direktem Kontakt mit der wässrigen (unteren) Phase standen. Mögliche Ursache könnte das Ätzen des Siliciums sein. Unter

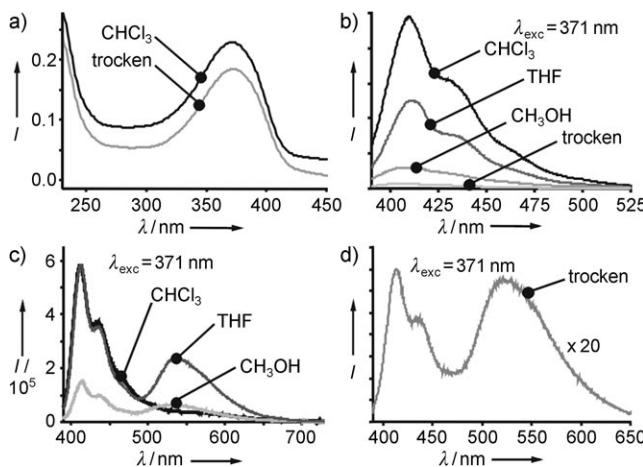
optimalen Bedingungen führte die Prozedur zu einheitlichen und glatten Filmen mit Schichtdicken bis zu 50 nm (in einigen Fällen bis zu 100 nm), die durch Ellipsometrie und Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt wurden (Abbildung 1a).



**Abbildung 1.** a) AFM-Topographie eines 40 nm dicken Films von PF2/6, gepropft auf einen 2 nm dicken Film von PS(Br). b) Kinetik der Ppropfung: *d*: Schichtdicke, rms: quadratischer Mittelwert (bestimmt für das gesamte Bild).

Die PF2/6-Filme hafteten fest auf der Oberfläche und blieben beim ausgiebigen Waschen mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln (CHCl<sub>3</sub> oder THF) im Ultraschallbad oder Soxhlet-Extraktor intakt. Da der Verbrauch an Monomer während des Ppropfens vernachlässigbar ist, kann das Gemisch der Reagentien mehrmals wiederverwendet werden. Es ist bemerkenswert, dass eine Erhöhung der PS(Br)-Schichtdicke nur einen geringen Einfluss auf die Ppropfung hat. Offensichtlich und im Unterschied zu unserer früheren SIP nach Kumada<sup>[7]</sup> erfolgt hier die Ppropfung nur in den äußersten Bereichen der PS(Br)-Schicht. Für kinetische Untersuchungen wurden je sechs Si-Wafer und Glasträger mit einer 2 nm dicken PS(Br)-Ankerschicht versehen. Die Polymerisation erfolgte anschließend unter sonst gleichen Bedingungen für unterschiedliche Zeitspannen zwischen 0.5 und 60 h. Bereits nach 30 min betrug die Dicke der PF2/6-Filme ca. 30 nm, die maximale Dicke wurde bereits innerhalb der ersten Stunde erreicht (Abbildung 1b; Abbildung S8, Hintergrundinformationen).<sup>[13]</sup>

Die Absorptions- und Emissionsspektren der gepropften PF2/6-Filme ( $\lambda_{\text{max}} \approx 373$  nm;  $\lambda_{\text{em}} \approx 413$ , 437 nm; Abbildung 2b) in verschiedenen Lösungsmitteln sowie im trockenen Zustand sind ähnlich zu denjenigen von ungebundenem PF2/6 mit einem hohen MW (Abbildungen S10–S12, Hintergrundinformationen).<sup>[14]</sup> Die Extinktion der gepropften Filme erreicht diejenige von schleuderbeschichteten Filmen aus PF2/6. Diese Befunde bestätigen, dass das gepropfte Material PF2/6 ist. Erwartungsgemäß emittieren die in Chloroform getauchten Filme am stärksten, da Chloroform ein gutes Lösungsmittel für PF2/6 ist. In THF und Methanol war die Fluoreszenzintensität dagegen auf ca. 50 bzw. 10 % gegenüber derjenigen in Chloroform deutlich reduziert. Die geringste Intensität (ca. 5 %) zeigt der trockene Film, offensichtlich bedingt durch die bekannte Selbstlöschung. Die in Raumatmosphäre aufbewahrten, gepropften Polymerfilme blieben über den Untersuchungszeitraum von drei Monaten stabil. Nach Tempern bei 200 °C wurde eine charakteristische grüne Emission beobachtet, die wahrscheinlich den bekannten Fluorenondefekten ( $\lambda_{\text{max}} = 522$  nm) in der PF2/6-Struktur zugeordnet werden kann (Abbildung 2c,d).<sup>[15]</sup> Die grüne Emission ist, im Vergleich zur Emission um 413 nm, am

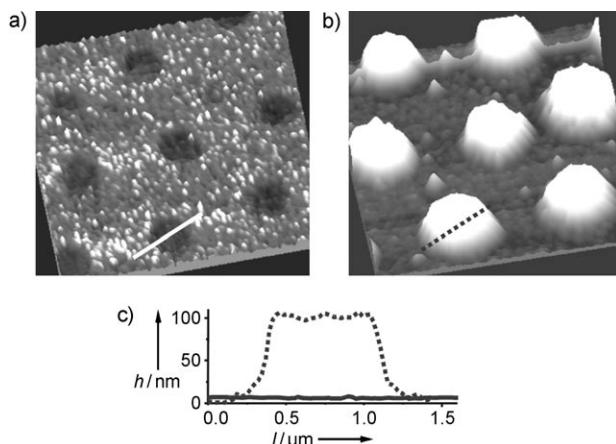


**Abbildung 2.** a) UV/Vis- und b) Fluoreszenzspektren eines 40 nm dicken PF2/6-Films, gepropft auf eine 2 nm dicke PS(Br)-Schicht. c,d) Fluoreszenzspektren des gleichen Films nach zweistündigen Erhitzen auf 200°C.

stärksten im trockenen Film und sinkt mit zunehmender Qualität des Lösungsmittels. Nur im besten hier verwendeten Lösungsmittel (Chloroform) ist diese Emission nicht mehr detektierbar. Dies deutet darauf hin, dass kaum noch Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Polymerketten vorhanden sind. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird diese grüne Emission wieder detektierbar. Dieser Befund lässt vermuten, dass die Ursache in irreversiblen Änderungen entlang der Polymerkette liegt und nicht einfach durch Ausbildung spezieller Aggregate beim Tempern bedingt ist.

Die grüne Emission ist, im Vergleich zur Emission um 413 nm, am stärksten im trockenen Film und sinkt mit zunehmender Qualität des Lösungsmittels. Nur in Chloroform, dem besten hier verwendeten Lösungsmittel, ist diese Emission nicht mehr detektierbar; dies lässt darauf schließen, dass hier kaum noch Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Polymerketten vorhanden sind. Nach dem Verdunsten von Chloroform wird die grüne Emission wieder detektierbar, was vermuten lässt, dass die Ursache in irreversiblen Änderungen entlang der Polymerkette liegt und nicht einfach durch Bildung spezieller Aggregate beim Tempern bedingt ist.

Geprüft wurde auch die Eignung unserer oberflächeninitiierten Kettenwachstums-Suzuki-Polykondensation zur Präparation lateraler PF2/6-Strukturen. Strukturierte Filme aus konjugierten Polymeren sind von erheblichem Interesse für Anwendungen als Sensoren, Katalysatoren oder in der Optoelektronik. Die oberflächen- und ortsspezifische Polymerisation ist eine hervorragende Methode zur Strukturierung von Polymeren. Zu diesem Zweck wurde hier eine Art kolloidaler Lithographie angewendet, bei der Hydrogelpartikel mit Durchmessern < 1 μm durch Tauchbeschichtung auf der Oberfläche angeordnet und als Maske verwendet wurden (Abbildung S13, Hintergrundinformationen). Flächen zwischen den Partikeln wurden anschließend mit ODS (Octadecylsilan) deaktiviert (hydrophobiert). Nach Entfernung der Hydrogelpartikel erfolgte die Adsorption des Silans **2** selektiv auf den hydrophilen, zuvor von den Partikeln be-



**Abbildung 3.** AFM-Topographie von a) Silan **2** und b) gepropftem PF2/6. c) Querschnitte der strukturierten Oberflächen entlang der in (a) und (b) eingezeichneten Linien; —: **2**, ....: PF2/6.

legten Flächen. AFM-Untersuchungen demonstrieren die erfolgreiche Mikrostrukturierung, die durch eine quasiperiodische hexagonale Anordnung runder Scheiben mit Durchmessern von ca. 1 μm gekennzeichnet ist (Abbildung 3a; Abbildung S14, Hintergrundinformationen). Die wiederholte Behandlung der Proben mit dem Pd-Katalysator und der Monomerlösung ermöglicht die selektive Ppropfung bis zu Schichtdicken um 100 nm (Abbildung 3b,c).

Wir haben die erste Anwendung der oberflächeninitiierten Suzuki-Polykondensation zur Präparation komplexer Architekturen konjugierter Polymere entwickelt. Dabei wurde Polyfluoren bei Raumtemperatur selektiv auf entsprechend funktionalisierte und optional strukturierte Oberflächen gepropft. Diese Methode dürfte hervorragend für die Gestaltung von Oberflächen, z.B. bei der Herstellung von Sensoren oder optoelektronischen Bauelementen, geeignet sein. Im Mittelpunkt zukünftiger Arbeiten stehen die Entwicklung von Methoden zur Ppropfung auf elektrisch leitfähige Substrate sowie die Untersuchung der Elektrolumineszenz von derart präparierten Polyfluorenschichten und der Anwendungsbreite der oberflächeninitiierten Polykondensation.

## Experimentelles

**1** und **5** wurden analog zu Literaturverfahren hergestellt.<sup>[9,10]</sup> Die Synthese von **2** wird in den Hintergrundinformationen beschrieben. Andere Chemikalien wurden von Aldrich bezogen.

Propfung von PF2/6: Als planare Träger kamen mit einer Mischung aus NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> frisch gereinigte, polierte Si-Wafer (Wacker-Chemitronics) sowie Glas- und Quarz-Träger (Menzel-Glasér) zum Einsatz. 1 nm dicke PGMA-Filme (Poly(glycidylmethacrylat)) auf Si-Wafers, Quarz oder Glas wurden durch Schleuderbeschichtung aus Chloroform (0.01 mg mL<sup>-1</sup> PGMA; 2000 U min<sup>-1</sup>) und nachfolgendes Tempern bei 150°C (10 h) unter Argon hergestellt. Anschließend wurden darauf durch Schleuderbeschichtung aus Chloroform (0.01–0.2-proz. Lösung von PS(Br); 2000 U min<sup>-1</sup>) 0.5–10 nm dicke Filme aus PS(Br) aufgetragen. Im nächsten Schritt wurden die Polymere durch UV-Bestrahlung (30 s) vernetzt, intensiv mit THF gewaschen und getrocknet.

Die Beschichtung mit dem Silan **2** wurde wie folgt durchgeführt: Frisch gereinigte Substrate wurden in einem Exsikkator platziert, auf

dessen Boden einige Tropfen **2** gegeben wurden; anschließend wurde evakuiert. Die Reaktion erfolgte binnen 2 h bei Raumtemperatur. Zur Entfernung von physikalisch adsorbiertem **2** wurden die so modifizierten Substrate intensiv mit verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$  und THF) gewaschen.

Die getrockneten Substrate mit den Filmen aus **2** oder PS( $\text{Br}$ ) wurden anschließend in einen verschließbaren (Serumkappe) Rundkolben überführt, dessen Atmosphäre im nächsten Schritt durch Argon ersetzt wurde. Durch die Serumkappe wurden mit einer Spritze 10 mL einer Lösung von **3** in wasserfreiem Toluol (0.05 Gew.-%) zugegeben. Die Reaktion erfolgte während 2 h bei 70°C. Überflüssiges **3** wurde in einem Handschuhkasten unter Sauerstoffausschluss durch je zweimaliges Waschen mit sauerstoff- und wasserfreiem Toluol und THF entfernt. Anschließend wurden 0.02 g des Monomers **5** in 10 mL THF und 3 mL einer wässrigen 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zugegeben. Die Polymerisation erfolgte bei Raumtemperatur und wurde durch Entfernen der Probe aus dem Kolben und Waschen mit 5 M HCl, Wasser und heißen organischen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$  und THF) beendet. Weitere Details zu den verwendeten Materialien, experimentellen Verfahren (z.B. zur Strukturierung mit Hydrogelpartikeln), XPS-Daten, UV/Vis- und Fluoreszenzspektren sowie die farbigen Versionen der Abbildungen 1 und 3 sind in den Hintergrundinformationen verfügbar.

Eingegangen am 19. Dezember 2008,  
veränderte Fassung am 29. Dezember 2009  
Online veröffentlicht am 4. März 2009

**Stichwörter:** Oberflächenchemie · Polyfluoren · Polymerisationen · Suzuki-Polykondensation

- [1] a) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338; b) H. J. Snaith, G. L. Whiting, B. Sun, N. C. Greenham, W. T. S. Huck, R. H. Friend, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1653–1657.
- [2] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiedehirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, K. Meerholz, *Nature* **2003**, *421*, 829–833; C. Xia, R. C. Advincula, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1682–1691.
- [3] M. Beinhoff, A. T. Appapillai, L. D. Underwood, J. E. Frommer, K. R. Carter, *Langmuir* **2006**, *22*, 2411–2414; I. W. Moran, S. B. Jhaveri, K. R. Carter, *Small* **2008**, *4*, 1176–1182.
- [4] S. Edmondson, V. L. Osborne, W. T. S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14–23; X. Liu, S. Guo, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4933–4937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4785–4789.
- [5] M. C. Iovu, E. E. Sheina, R. R. Gil, R. D. McCullough, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8649–8656; R. Miyakoshi, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17542–17547; R. Miyakoshi, K. Shimono, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16012–16013; L. Huang, S. Wu, Y. Qu, Y. Geng, F. Wang, *Macromolecules* **2008**, *41*, 8944; A. Yokoyama, A. Kato, R. Miyakoshi, T. Yokozawa, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7271–7273; T. Beryozkina, V. Senkovskyy, E. Kaul, A. Kiriy, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7817–7823.
- [6] K. Ogawa, S. Chemburu, G. P. Lopez, D. G. Whitten, K. S. Schanze, *Langmuir* **2007**, *23*, 4541–4548.
- [7] V. Senkovskyy, N. Khanduyeva, H. Komber, U. Oertel, M. Stamm, D. Kuckling, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6626–6632; N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, F. Simon, M. Nitschke, M. Stamm, R. Grötzschel, A. Kiriy, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7383–7389; N. Khanduyeva, V. Senkovskyy, T. Beryozkina, M. Horecha, M. Stamm, C. Uhrich, M. Riede, K. Leo, A. Kiriy, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 153–161.
- [8] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 1533–1556.
- [9] A. Yokoyama, H. Suzuki, Y. Kubota, K. Ohuchi, H. Higashimura, T. Yokozawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7236–7237.
- [10] J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bühl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184–1194.
- [11] C.-G. Dong, Q.-S. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10006; S. K. Weber, F. Galbrecht, U. Scherf, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4039–4041.
- [12] Obwohl seine Anwendung sicherlich berechtigt wäre, vermeiden wir hier den Begriff „Polymerbürsten“, da die Propfdichte der PF2/6-Filme nicht bestimmt wurde (W. J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 3505–3512).
- [13] Weiterführende Informationen, z.B. zum MW und zur Propfdichte, über die durch SIP präparierten Polymere könnten nach Abspaltung der gepropften Polymerschicht von der Oberfläche erhalten werden. In einem zusätzlichen Experiment wurde daher versucht, die SIP von PF2/6 mit Silan-2-modifizierten Siliciumoxidpartikeln (größere spezifische Oberfläche) durchzuführen. Die Polymerschicht wurde dann mit HF abgelöst. Allerdings konnten nur Spuren von PF2/6 nachgewiesen werden. Ursache dürfte die unvermeidbare Benetzung der Partikel durch die wässrige Phase bei der Ppropfung sein: In den Experimenten mit planarem Träger wurde gefunden, dass dies die Ppropfung verhindert.
- [14] M. Knaapila, V. M. Garamus, F. B. Dias, L. Almasy, F. Galbrecht, A. Charas, J. Morgado, H. D. Burrows, U. Scherf, A. P. Monkman, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6505–6512; G. Klaerner, R. D. Miller, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2007–2009; M. Surin, E. Hennebicq, C. Ego, D. Marsitzky, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J.-L. Bredas, R. Lazzaroni, P. Leclerc, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 994–1001; D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1365–1385; U. Scherf, E. J. W. List, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 477–487.
- [15] L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer, E. J. W. List, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 597–601.