

Das einfache, einstufige Nachweisverfahren für die Enzymkatalyse und -hemmung läßt sich leicht für das schnelle Screening einer großen Zahl potentieller Katalyse-Inhibitoren modifizieren. Außerdem kann es angewendet werden, um lebensbedrohende Neurotoxine mit enzymähnlicher Aktivität (z. B. β -Bungarotoxin) aufzuspüren. Die nächsten Arbeiten werden sich der Untersuchung von Faktoren, die die Enzymerkennung und -aktivität beeinflussen, Parametern, die für die Umordnung der Membran aus konjugiertem Polymer eine Rolle spielen, und der Anpassung des kolorimetrischen Verfahrens an andere Enzymsysteme widmen.

Experimentelles

Abbildung 2a: Die polymerisierten Vesikel aus DMPC/PDA 2/3 (1 mm Gesamtlipidkonzentration) wurden in einer Standardküvette mit 50 mm Tris-Puffer (pH 7.0) auf ein Volumen von 0.5 mL verdünnt. Zur Spektrenaufnahme diente ein Hewlett-Packard-Spektrophotometer 9153C. Bienen-gift-Phospholipase A₂ (Sigma) wurde in einem Puffer aus 10 mm Tris, 150 mm NaCl und 5 mm CaCl₂ (pH 8.9) gelöst (Konzentration 1.4 mg mL⁻¹). 60 min nach der Zugabe von 50 μ L dieser Lösung zur Küvette wurde das Spektrum aufgenommen.

Abbildung 2b: 5 μ L der PLA₂-Lösung wurden zu 50 μ L der DMPC/DPA-Vesikelsuspension (0.1 mm Gesamtlipidkonzentration) gegeben. Die Experimente wurden in einer Standard-Mikrotiterplatte mit 96 Vertiefungen mit einem kinetischen UV_{max}-Mikrotiterplatten-Leser (Molecular Devices) durchgeführt. Die zeitliche Änderung der Absorptionen bei 620 und 490 nm wurde als kolorimetrische Antwort (CR) gegen die Zeit aufgetragen, um so die Farbantwortkurven zu erhalten. CR ist hier definiert als die Änderung (in Prozent) der Absorption bei 620 nm relativ zur Summe aller Absorptionsmaxima.^[6]

Abbildung 2c: 5 μ L DTTPC/PDA-Vesikel (2/3), verdünnt mit 45 μ L 50 mm Tris (pH 7.0), und 5 μ L 6 mm DTNB wurden mit 10 μ L PLA₂-Lösung inkubiert, und die zeitliche Änderung der Absorption bei 412 nm wurde verfolgt.

Abbildung 4b: Der Inhibitor MJ33 wurde zu 5 μ L nichtpolymerisierten DMPC/PDA(2/3)-Vesikeln (0.015 Mol-% in der Substratgrenzschicht) in 40 μ L 50 mm Tris (pH 7.0) und 5 μ L einer Lösung aus 50 mm Tris, 150 mm NaCl und 5 mm CaCl₂ (pH 8.9) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 20 min inkubiert, polymerisiert und anschließend ihre Absorptionen bei 490 und 620 nm gemessen. Danach wurden 5 μ L PLA₂-Lösung zugegeben und die kolorimetrische Antwort wie oben beschrieben bestimmt. Zur Untersuchung der Inhibierung durch Zn²⁺ wurde PLA₂ in 10 mm Tris, 150 mm NaCl und 0.1 mm ZnCl₂ bei pH 8.9 gelöst.

Eingegangen am 14. Juli 1998 [Z12143]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 655–659

Stichwörter: Biosensoren • Enzymkatalyse • Enzyminhibitoren • Konjugation • Vesikel

- [1] I. Levesque, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843–2849.
- [2] C. Galiotis, R. J. Young, D. N. Batchelder, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 2483–2494.
- [3] M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9842–9848.
- [4] H. Tanaka, M. A. Gomez, A. E. Tonelli, M. Thakur, *Macromolecules* **1989**, 22, 1208–1215.
- [5] D. Charych, Q. Cheng, A. Reichert, G. Kuziemko, M. Stroh, J. O. Nagy, W. Spevak, R. C. Stevens, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 113–120.
- [6] A. Reichert, J. O. Nagy, W. Spevak, D. Charych, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 829–830.
- [7] D. H. Charych, J. O. Nagy, W. Spevak, M. D. Bednarski, *Science* **1993**, 261, 585–588.
- [8] J. Pan, D. Charych, *Langmuir* **1997**, 13, 1365–1367.
- [9] Q. Cheng, R. C. Stevens, *Chem. Phys. Lipids* **1997**, 87, 41–53.

- [10] Q. Cheng, R. C. Stevens, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 481–483.
- [11] K. Faid, M. Leclerc, *Chem. Commun.* **1996**, 24, 2761–2762.
- [12] R. M. Kini, *Venom Phospholipase A₂ Enzymes*, Wiley, Chichester, **1997**.
- [13] M. Waite, *The Phospholipases*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [14] J. S. Bomalaski, M. A. Clark, *Arthritis Rheum.* **1993**, 36, 190–198.
- [15] F. Ramirez, M. K. Jain, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **1991**, 9, 229–239.
- [16] E. A. Dennis, P. Y. K. Wong, *Phospholipase A₂: Role and Function in Inflammation*, Plenum, New York, **1990**.
- [17] M. H. Gelb, M. K. Jain, O. G. Berg, *FASEB J.* **1994**, 8, 916–924.
- [18] H.-K. Lin, M. H. Gelb, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3932–3942.
- [19] C. Ehnholm, T. Kuusi, *Methods Enzymol.* **1986**, 129, 716–738.
- [20] T. Bayburt, B.-Z. Yu, I. Street, F. Ghomashchi, F. Laliberte, H. Perrier, Z. Wang, R. Homan, M. K. Jain, M. H. Gelb, *Anal. Biochem.* **1995**, 232, 7–23.
- [21] L. J. Reynolds, L. L. Hughes, E. A. Dennis, *Anal. Biochem.* **1992**, 204, 190–197.
- [22] D. W. Grainger, A. Reichert, H. Ringsdorf, C. Salesse, D. E. Davies, J. B. Lloyd, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, 1022, 146–153.
- [23] S.-K. Wu, W. Cho, *Anal. Biochem.* **1994**, 221, 152–159.
- [24] R. Dua, S.-K. Wu, W. Cho, *J. Biol. Chem.* **1995**, 270, 263–268.
- [25] V. M. Mirsky, C. Krause, K. D. Heckmann, *Thin Solid Films* **1996**, 284, 939–941.
- [26] G. Wegner, *J. Polym. Sci. Part B* **1971**, 9, 133–144.
- [27] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158.
- [28] I. C. P. Smith, I. H. Ekiel, *Phosphorous-31 NMR. Principles and Applications*, Academic Press, Orlando, **1984**.
- [29] R. Jelinek, S. Y. Okada, S. Norvez, D. Charych, *Chem. Biol.* **1998**, 5, 619–629.
- [30] M. K. Jain, W. Tao, J. Rogers, C. Arenson, H. Eibl, B.-Z. Yu, *Biochemistry* **1991**, 30, 10256–10268.
- [31] M. Jain, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] M. F. Rubner, D. J. Sandman, C. Velazquez, *Macromolecules* **1987**, 20, 1296–1300.
- [33] M. Wenzel, G. H. Atkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6123–6127.
- [34] Y. Tomioka, N. Tanaka, S. Imazeki, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 5694–5700.
- [35] Y. Tomioka, N. Tanaka, S. Imazeki, *Thin Solid Films* **1989**, 179, 27–31.
- [36] H. Kitano, N. Kato, N. Ise, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6809–6813.

Ein Germanat mit offener Gerüststruktur und Polycuban-artiger Topologie**

Hailian Li, Mohamed Eddaoudi und Omar M. Yaghi*

Betrachtet man die Eigenschaft von Germanaten, ausgedehnte Strukturen mit GeO₄-Tetraedern, trigonalen GeO₅-Bipyramiden und GeO₆-Oktaedern zu bilden, sowie ihre Tendenz, einen kleineren minimalen M-O-M-Winkel (M = Ge) aufzuweisen als Feststoffe auf Silicatbasis, so kann man annehmen, daß eine große Zahl von Verbindungen mit der Topologie offener Gerüststrukturen zugänglich sein sollte.^[1–3] Trotzdem wurde bisher jedoch nur über wenige poröse

[*] Prof. O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi
Supramolecular Design and Discovery Group
Department of Chemistry and Biochemistry
Arizona State University
Tempe, AZ 85287–1604 (USA)
Fax: (+1) 602-965-2747
E-mail: oyaghi@asu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE-9702131). Wir danken Prof. M. O’Keeffe für wertvolle Diskussionen.

Germanate berichtet.^[4–9] Durch Anwendung von Synthesemethoden, die denen zur Herstellung von Zeolithen und verwandten kristallinen Verbindungen analog sind,^[10] wurde von uns das Germanat $[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{ppz} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ASU-14; ppz = Piperazin = $\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$) mit einer offenen Gerüststruktur hergestellt und strukturell charakterisiert, das sich aus raumzentrierten Ge_9 -Parallelepipeden als Baueinheiten zusammensetzt. Diese sind an jeder ihrer acht Ecken miteinander verbunden, was zur selten anzutreffenden Polycuban-Topologie mit einem sich kreuzenden Kanalsystem aus zehn- und achteckigen Ringen führt, in dem sich Piperazinmoleküle und Wassermoleküle befinden.

ASU-14 wurde aus einer Mischung von Germaniumdioxid, Piperazin, Wasser, Pyridin und HF im Molverhältnis 1.0:2.4:31.0:27.7:0.80 durch viertägiges Erhitzen auf 165 °C hergestellt. Beim Abkühlen dieser Mischung wurde in 76 % Ausbeute (bezogen auf Germaniumdioxid) ein kristalliner, farbloser Feststoff erhalten. Die mit einer Probe dieses Materials durchgeführte Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_2\text{ppz})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (ber.: C 8.04, H 2.45, N 4.69, Ge 54.68, F 0.00 %; gef.: C 7.70, H 2.47, N 4.61, Ge 53.06, F 0.19 %).

Eine Röntgenstrukturanalyse eines aus dem Reaktionsprodukt isolierten Einkristalls ergab das Vorliegen eines dreidimensionalen offenen Gerüsts, das sich aus den in Abbildung 1 gezeigten $[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4]$ -Einheiten zusammensetzt. Ein oktaedrisch koordiniertes Germaniumzentrum (GeO_6) ist mit zwei Ge_4 -Einheiten verbunden, die über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehen. Jede dieser Einheiten besteht aus einem Paar von GeO_4 -Tetraedern und einem Paar von trigonalen $\text{GeO}_4(\text{OH})$ -Bipyramiden. Diese sind über zweifach verbrückende Oxid-Ionen so

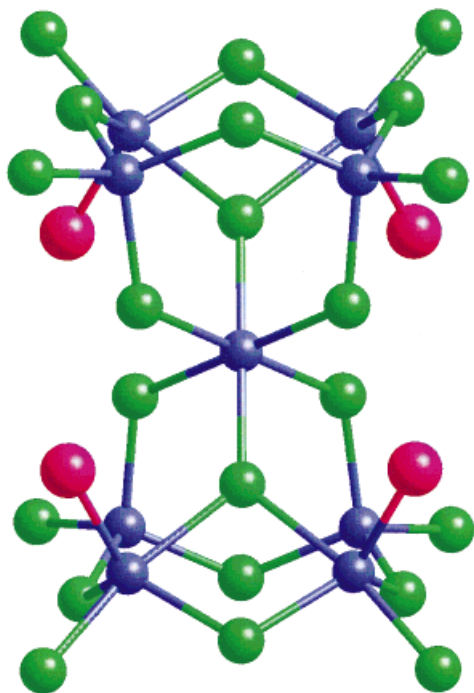


Abbildung 1. Struktur der in kristallinem $[\text{Ge}_9\text{O}_{18}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{ppz} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (ASU-14) vorhandenen Baueinheit. Ge- und O-Atome sind durch blaue bzw. grüne, OH-Gruppen durch pinkfarbene Kugeln dargestellt.

miteinander verbunden, daß sich acht Germaniumzentren ergeben, die sich in Positionen befinden, die man als die Ecken einer raumzentrierten Parallelepipeden-Baueinheit ansehen kann. Die tetraedrisch und trigonal-bipyramidal koordinierten Ge-Atome sind über zweifach bzw. dreifach verbrückende Oxid-Ionen mit dem zentralen Ge-Atom verbunden. Alle Ge-O-Abstände der tetraedrisch koordinierten Germaniumzentren (Mittelwert 1.734(9) Å) sind denjenigen ähnlich, die für die Quarz-Modifikation von GeO_2 berichtet wurden (1.741(3) Å).^[11] Die Ge-O-Abstände innerhalb der trigonal-bipyramidal und oktaedrisch koordinierten Germaniumzentren liegen im Bereich von 1.763(10)–2.005(9) Å, was mit denen in ähnlichen Verbindungen weitgehend übereinstimmt.^[4–9] Allerdings trägt jedes trigonal-bipyramidal koordinierte Ge-Atom einen terminalen Hydroxidliganden, was sich aus den Ge-OH-Abständen schließen läßt (1.779(9) und 1.763(9) Å), die etwas größer sind als die anderen (zweifach verbrückenden) Ge-O-Abstände (1.736(8) und 1.734(8) Å) in der Struktur, und auch daraus, daß im FT-IR-Spektrum dieser Verbindung eine scharfe Bande bei 3671 cm^{-1} auftritt, die sich innerhalb des Bereiches befindet, den man für die Frequenz der $\nu_{\text{O-H}}$ -Streckschwingung erwartet.^[12] Die verbleibenden Sauerstoffatome, die mit jedem der Ge-Atome, die die Eckpositionen einnehmen, verbunden sind (eines pro Ge-Atom), dienen als zweifach verbrückende Bindeglieder zu den benachbarten Ge_9 -Clustern; dies führt zu einem offenen Gerüst, das von einem dreidimensionalen Kanalsystem durchdrungen ist (Abbildung 2 oben).

Die in ASU-14 vorgefundenen Ge_9 -Einheiten sind eng verwandt mit ähnlichen Parallelepipeden-Baueinheiten, die im Germanat $[\text{Ge}_{18}\text{O}_{38}(\text{OH})_4]^{8-}$ vorkommen.^[5] Statt vier endständigen Hydroxidliganden, die an Ge_4 -Einheiten gebunden sind, wie man sie bei der Titelverbindung findet, treten hier nur zwei Hydroxid-Ionen als endständige Liganden auf, während die beiden verbleibenden zu einem zweifach verbrückenden Oxid-Ion kondensieren, das dazu dient, zwei unterschiedliche Ge_4 -Einheiten innerhalb einer Ge_9 -Einheit miteinander zu verbinden.

Um den Aufbau des ASU-14-Netzes zu verstehen, muß man erkennen, daß jedes Ge-Zentrum in den Ecken der Parallelepipeden-Baueinheiten tatsächlich vierfach koordiniert ist, was zu einer offenen, Polycuban-artigen Topologie der Zusammensetzung GeO_2 führt (Abbildung 2 unten). Diese Topologie ist eine seltene Strukturanordnung, die vor fast vierzig Jahren postuliert, aber erst kürzlich mit der porösen Struktur eines Aluminium-Cobalt-Phosphats (ACP-1) verwirklicht wurde.^[13, 14] Dort sind kubische $\text{Co}(\text{Al})\text{PO}_4$ -Einheiten an ihren Ecken zu einer kubischen raumzentrierten Anordnung verbunden, was zu pseudo-oktagonalen Mikroporen mit einem Durchmesser von 3.8 Å führt. Bei ASU-14 findet man wegen der größeren Parallelepipeden-Baueinheiten größere Poren. So verlaufen entlang der kristallographischen Achsen *a*, *b* und *c* drei sich kreuzende Kanäle, die das Gerüst durchdringen und Öffnungen aus zehn-, zehn- bzw. achteckigen Ringen mit freien Porendurchmessern von 5×6 , 5×6 (zehngliedrig) bzw. 4×4 Å² (achteckig) haben. Die oben besprochenen Merkmale der Struktur machen eine vierfach negative Ladung des Gerüsts erforderlich; diese wird durch zwei zweifach protonierte ppz-Gastmoleküle ausgeglichen,

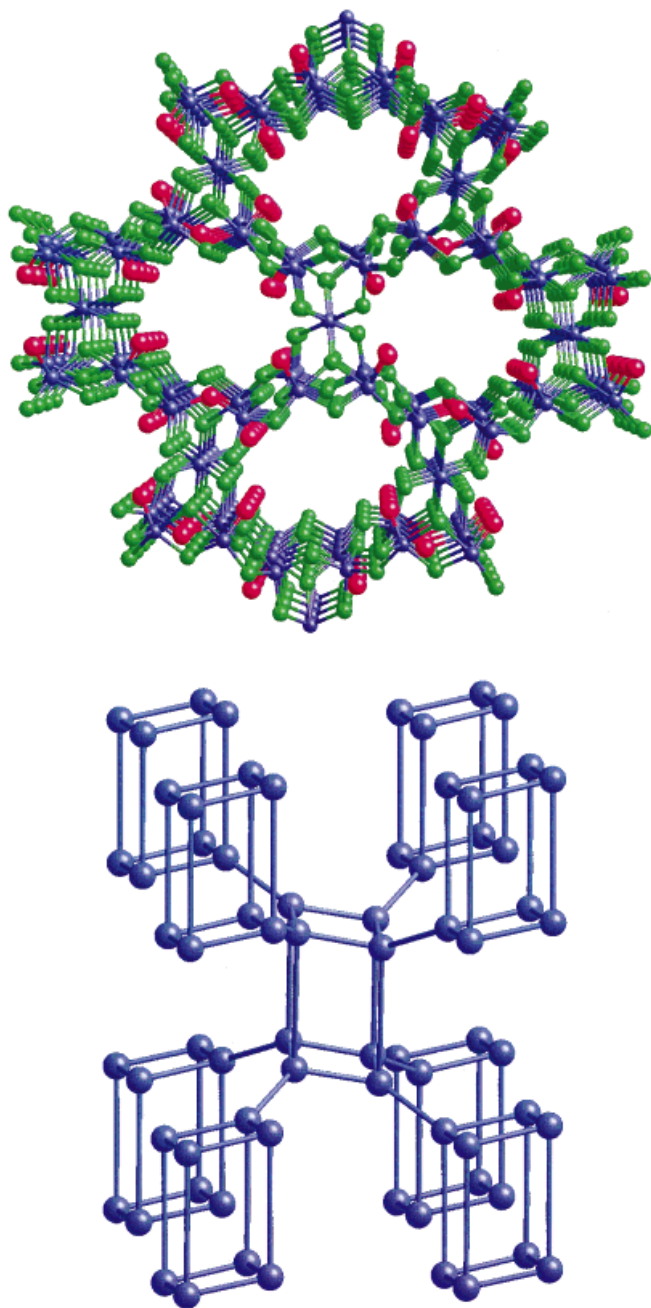


Abbildung 2. Kristallstruktur des dreidimensionalen porösen Gerüsts von ASU-14. Oben: Ansicht entlang der kristallographischen *b*-Achse (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Gastmoleküle dargestellt). Unten: Ansicht zur Verdeutlichung der Topologie, bei der nur die vierfach koordinierten Germaniumzentren gezeigt sind. Die Farbcodierung entspricht der aus Abbildung 1.

die die Kanäle besetzen, wie durch die Elementaranalyse bestätigt wurde (siehe oben). Hier sei angemerkt, daß es wegen der kristallographischen Fehlordnung der Gastmoleküle schwierig ist, die Möglichkeit auszuschließen, daß sich zusätzlich zu den Piperaziniumkationen und Wassermolekülen kleine Mengen von Lösungsmittelmolekülen wie Pyridin in den Poren befinden. Erste thermogravimetrische Messungen an einer kristallinen Probe der Verbindung (42.37 mg) ergaben bis zu 200 °C keinen Massenverlust. Im Temperaturbereich von 200–330 °C stellte man einen allmählichen

Gewichtsverlust von 12.6 % fest, welcher auf die Zersetzung von Hppz und Freisetzung von Wasser aus den Kanälen zurückgeführt wird (berechneter Wert 15.5 %). Die Bindung von Hppz an das Gerüst scheint stark zu sein, da man beim Erhitzen einen geringeren Massenverlust feststellt als erwartet. Folglich blieben Versuche erfolglos, Hppz gegen anorganische Kationen wie Na⁺ und Ag⁺ auszutauschen.

Wir glauben, daß Germanate viele Möglichkeiten zur Bildung von Cluster-Baueinheiten bieten. Das ist ein attraktiver Aspekt dieser Chemie, von der man eine umfassendere Klasse offener Gerüstverbindungen erwarten kann als bei Verbindungen auf Silicatbasis.

Experimentelles

Kristallstrukturanalyse: Farblose, säulenförmige Einkristalle von [Ge₉O₁₈(OH)₄]·2H₂ppz·0.5H₂O (ASU-14), triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 10.1385(3), *b* = 10.3465(3), *c* = 12.8517(1) Å, α = 89.597(1), β = 89.291(1), γ = 88.923(1)°, *V* = 1347.74(6) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.870 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 99.84 cm⁻¹, *T* = -155 ± 1 °C. Auf einem SMART-CCD-Diffraktometer (Siemens/Bruker) wurde mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung eine komplette Halbkugel von Beugungsreflexen ($\Delta\theta$ = 0.3°, 10.0 s pro Aufnahme) gemessen. Zellkonstanten und eine Orientierungsmatrix wurden aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung erhalten; hierfür wurden im Bereich 3.00 < 2 θ < 45.00° die gemessenen Positionen von 4386 Reflexen mit *I* > 10 σ (*I*) verwendet. Zur Strukturlösung mit Direkten Methoden wurde das Siemens/Bruker-Software-Paket SHELXTL-PC eingesetzt. Alle Stadien der gewichteten Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung wurden mit *F*_o²-Daten bis zur Konvergenz durchgeführt (SHELXTL-PC, Version 5); *R*₁(*F*) = 0.062 für 3300 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit 2 θ (MoK α) < 49.5° und *I* > 2.50 σ (*I*), *wR*₂(*F*²) = 0.069, GOF = 1.70. Wegen der im Kristall gefundenen Zwillingsbildung kamen einige Reflexe nur von der größeren Komponente, andere stammten aus beiden Komponenten. Am Ende der Verfeinerung wurden 87 Reflexe mit *F*_o > *F*_c und *w*Δ*F*² > 5 aus der Verfeinerung herausgenommen, um eine anisotrope Verfeinerung der Ge-Atome zu ermöglichen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114519“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 29. Oktober 1998 [Z11848]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 653–655

Stichwörter: Cubane • Festkörperstrukturen • Germanium • Mikroporosität • Zeolithanaloga

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.
- [2] M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Crystal Structures: I. Patterns and Symmetry*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, **1996**.
- [3] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, Boston, **1996**.
- [4] M. A. Roberts, A. N. Fitch, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 378–387.
- [5] R. H. Jones, J. Chen, J. M. Thomas, A. George, M. B. Hursthouse, R. Xu, S. Li, Y. Lu, G. Yang, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 808–812.
- [6] J. C. Cheng, R. Xu, G. Yang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1537–1540.
- [7] C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 135–138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 129–131.
- [8] *Structure Reports, Vol. 11* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Oosthoek-Utrecht, Niederlande, **1947–1948**, S. 405.
- [9] S. Feng, M. Tsai, M. Greenblatt, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 388–393.

- [10] J. M. Newsam in *Solid State Chemistry: Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Clarendon, Oxford, **1992**.
 [11] G. S. Smith, P. B. Isaacs, *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 842.
 [12] E. A. Knyazev, A. N. Akulov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1973**, *18*, 139–141.
 [13] R. M. Barrer, F. W. Bultitude, I. S. Kerr, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1521–1528.
 [14] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Science* **1997**, *388*, 735–740.

Oberflächeninitiierte Polymerisation zur Verstärkung selbstorganisierter, durch Mikrokontakt-Druck gemusterter Monoschichten**

Marc Husemann, David Mecerreyes, Craig J. Hawker,* James L. Hedrick,* Rahul Shah und Nicholas L. Abbott*

Polymerfilme mit komplexen Mustern werden normalerweise mit einer Kombination aus Düsen-Gußformen (spin-casting) und photolithographischen Methoden hergestellt.^[1] Die so strukturierten Polymerfilme finden bei der Fabrikation mikroelektronischer Bauteile^[2] oder als selektive Schutzschichten gegen Ätzmittel^[3] und als redoxaktive Sonden^[4] Verwendung. Auch wenn diese gemusterten Polymerfilme erfolgreich eingesetzt werden, ist ihr Gebrauch durch die eingeschränkte Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und in chemischen Folgereaktionen^[5] sowie durch Schwierigkeiten bei der Beschichtung großer Flächen oder Flächen komplizierter Topographie^[6] eingeschränkt. Zur Bearbeitung der letztgenannten Probleme haben Whitesides und Mitarbeiter das Mikrokontakt-Drucken (μCP)^[7] entwickelt, mit dem man selbstorganisierte Monoschichten (self-assembled monolayers, SAMs) auf ebenen und gekrümmten Oberflächen herstellen kann.^[8] Aus Alkanthiolaten auf Gold und Silber hergestellte, selbstorganisierte Monoschichten wurden als Maske gegen naßchemische Ätzmittel verwendet.^[9] Allerdings schränken einige Eigenschaften der Monoschichten ihre Nützlichkeit als Ätzmasken ein: Sie sind anfällig für Defekte^[10] und schützen nicht gegen trockene Ätzmittel wie

reaktive Ionen. Außerdem stimmen die Zeitskalen der vollständigen Herstellung und der hochaufgelösten Strukturierung der SAMs nicht überein.^[11]

Wir stellen hier den ersten Teil eines Forschungsprogrammes vor, das Polymerisation als Verfahren nutzt, um auf chemischem Wege die Oberflächenmusterung zu verstärken: Die durch Mikrokontakt-Drucken aufgebraute Musterung mit organischen Molekülen wird in eine Musterung mit Polymerbürsten überführt.^[12] Die Herstellung makromolekularer Schutzschichten statt molekularer ermöglicht es, Fehlstellen in den Monoschichten zu maskieren und sie so gegen eine Vielzahl von Ätzmitteln resistent zu machen. Wir sehen hierin auch einen Zugang zu einer hochaufgelösten Musterung von Polymeren: Die oberflächeninitiierte Polymerisation verdeckt fehlerhafte Regionen der sich schnell bildenden SAMs und kann so den lateralen Transport der Thiolmoleküle, aus denen die SAM besteht, minimieren. Diese Arbeit stellt zudem eine generelle Methode zur Musterung von Polymerfilmen auf Oberflächen vor.

Die Strategie, die diesem neuartigen Prozeß zugrundeliegt, ist in Abbildung 1 dargestellt. Zuerst wird eine unreaktive SAM aus $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ durch Mikrokontakt-Drucken unter Standardbedingungen auf eine Goldoberfläche aufgebracht.^[7] Dann trägt man ein zweites, funktionalisiertes Thiol, in

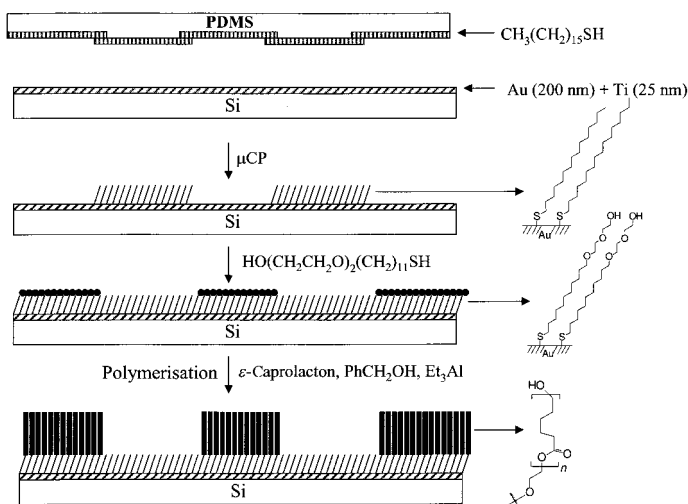


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die Verstärkung einer gemusterten SAM, die durch Mikrokontakt-Drucken einer gemusterten Polymerbürste erhalten wird.

diesem Fall $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ **1**, selektiv auf die noch freien Regionen der Goldoberfläche auf, indem man diese einfach in eine Lösung des funktionalisierten Thiols taucht. Dadurch erhält man eine Oberflächenmusterung mit Bereichen Hydroxy-funktionalisierter und nichtfunktionalisierter SAMs.^[13] Das Muster ist also ein direktes Abbild des ursprünglichen PDMS-Stempels, wobei die funktionalisierten Regionen das Negativbild darstellen (PDMS = Polydimethylsiloxan). Die Wahl des Alkanthiols **1**, das am anderen Ende eine Diethylenglykolgruppe enthält, als initiiierende Untereinheit ergab sich nach Versuchen mit einfacher funktionalisierten Thiolen wie $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ **2**. Wir stellten fest, daß die Oberflächeneigenschaften der mit **2** gebildeten SAMs

[*] Dr. C. J. Hawker, Dr. J. L. Hedrick, M. Husemann, D. Mecerreyes
 IBM Almaden Research Center
 650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
 Fax: (+1) 408-927-3310
 E-mail: hedrick@almaden.ibm.com
 N. L. Abbott,^[+] R. Shah^[+]
 Department of Chemical Engineering and Materials Science
 University of California at Davis, Davis, CA 95616 (USA)

[+] Gegenwärtige Adresse:
 Department of Chemical Engineering
 1415 Engineering Drive, University of Wisconsin
 Madison, WI 53706 (USA)

[**] Wir danken dem National Science Foundation Materials Research Science and Engineering Center (Grant DMR-9400354) für das Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies und der IBM Corporation für finanzielle Unterstützung.