

Herstellung mikrostrukturierter Polymerbürsten auf wiederbeschreibbaren Oberflächen durch Triazolindion-Click-Chemie

Oliver Roling, Kevin De Bruycker, Benjamin Vonhören, Lucas Stricker, Martin Körsgen, Heinrich F. Arlinghaus, Bart Jan Ravoo* und Filip E. Du Prez*

Abstract: Triazolindion-Click-Chemie und Mikrokontaktchemie wurden kombiniert, um Polymerbürsten auf Oberflächen zu drucken, zu löschen und anschließend erneut anzubinden. Die mikrostrukturierten Polymerbürsten wurden auf Alken- und Indol-Monoschichten gebildet, indem zuerst ein mit Triazolindion (TAD) substituierter Atomtransferradikalpolymerisationsinitiator (ATRP-TAD) auf die Monoschichten gedruckt und anschließend eine oberflächeninitiierte Polymerisation durchgeführt wurde. Der dynamische Charakter des Alder-En-Addukts von TAD und Indol erlaubte es, die Polymerbürsten bei erhöhten Temperaturen von der Oberfläche zu löschen, während die regenerierten Indol-Monoschichten neu strukturiert wurden. Der Zyklus aus Schreiben und Löschen konnte vier Mal durchlaufen werden, wodurch die Robustheit der Methode bewiesen ist.

Die Herstellung von mikro- und nanostrukturierten Polymer substraten ist ein wichtiges Forschungsgebiet der Materialwissenschaften. Strukturierte Polymersubstrate können potenziell Anwendungen sowohl im Bereich der Datenspeicherung^[1] und in elektronischen Bauteilen^[2,3] als auch in Biosensoren und Antifouling-Beschichtungen finden.^[4–11] Polymerbürsten, die durch den „grafting from“-Ansatz hergestellt werden, sind in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, weil sie eine ausgezeichnete Kontrolle über die Filmdicke bei gleichzeitig hoher Polymerdichte ermöglichen. Die große Bandbreite an verfügbaren Monomeren ermöglicht die Herstellung von Polymerbürsten mit diversen chemischen Funktionalitäten. Eine Vielzahl von Polymermaterialien wurde mit verschiedensten lithographischen Techniken strukturiert, um Oberflächeneigenschaften gezielt zu beeinflussen.^[12–15] Mikrokontaktdruck (μ CP, microcontact printing), eine Methode der weichen Lithographie, wird

häufig eingesetzt, um strukturierte selbstorganisierte Monoschichten (SAMs, self-assembled monolayers) herzustellen.^[16,17] Die strukturierte SAM wird durch den selektiven Transfer einer Tinte im Kontaktbereich zwischen strukturiertem Stempel und Substrat erhalten. μ CP ist eine günstige und einfache Methode zur schnellen Strukturierung großer Flächen. μ CP wurde unter anderem eingesetzt, um thiolsubstituierte Polymerisationsinitiatoren auf Gold zu drucken. Durch eine anschließende oberflächeninitiierte Polymerisation wurden mikrostrukturierte Polymerbürsten erhalten.^[18,19] Die Mikrokontaktchemie (μ CC) ist eine Variante des μ CP, bei der eine chemische Reaktion zwischen reaktiven Gruppen des Substrats und den Molekülen in der Tinte stattfindet. Click-Reaktionen sind insbesondere für die μ CC geeignet.^[20,21] In den meisten Fällen ist eine irreversible, robuste Funktionalisierung der Oberfläche gewünscht. Es gibt nur wenige Reaktionen, die eine stabile (d. h. kovalente), aber dennoch reversible Funktionalisierung erlauben. Von Arumugam und Popik wurde z. B. ein elegantes lichtschaltbares System zur reversiblen Bindung kleiner Moleküle publiziert.^[22] Die Gruppe von Barner-Kowollik hat den reversiblen Charakter der Diels-Alder-Reaktion zwischen RAFT-Reagentien und Cyclopentadienylgruppen genutzt, um nicht-strukturierte Polymerbürsten auf Siliciumwafer zu binden. Die Polymerbürsten konnten bei erhöhter Temperatur wieder von der Oberfläche abgelöst und die Oberflächeneigenschaften so gezielt geschaltet werden.^[23]

Kürzlich haben wir Diels-Alder- und Alder-En-Reaktionen verschiedener TAD-Derivate mit einer Reihe von Dienen und Alkenen durchgeführt, um Blockcopolymere zu erzeugen, quervernetzte Polymermaterialien auf Basis von Pflanzenölen herzustellen und um kovalent verknüpfte Multischichten auf flachen Oberflächen aufzubauen (Schema 1 a).^[24–26] Die TAD-Click-Reaktion verläuft bei Raumtemperatur mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, und es ist

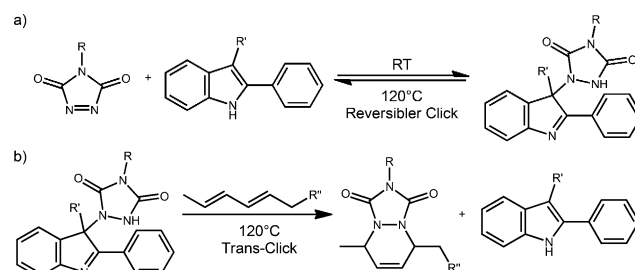
[*] O. Roling, B. Vonhören, L. Stricker, Prof. Dr. B. J. Ravoo
Organisch-Chemisches Institut, Center for Soft Nanoscience und
Graduate School of Chemistry, Westfälische Wilhelms-Universität
Münster

Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: b.j.ravoo@uni-muenster.de

M. Körsgen, H. F. Arlinghaus
Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)

K. De Bruycker, F. E. Du Prez
Department of Organic and Macromolecular Chemistry
Ghent University
Krijgslaan 281 S4-bis, B-9000 Ghent (Belgien)
E-Mail: filip.duprez@ugent.be

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506361> zu finden.



Schema 1. a) Reversible Reaktion von TAD mit Indol. b) Beispiel einer Trans-Click-Reaktion: Nach Spaltung des TAD-Indol-Addukts wird das freigesetzte TAD vom Dien abgefangen.

weder ein Katalysator noch ein externer Stimulus oder Beleuchtung nötig. Bei erhöhten Temperaturen ist die Reaktion reversibel (typischerweise $T > 120^\circ\text{C}$), wenn Indol statt eines einfachen Alkens oder Diens eingesetzt wird. Liegt neben dem TAD-Indol-Addukt ein Dien in der Reaktionslösung vor, kann bei erhöhter Temperatur das TAD-Indol-Addukt aufgebrochen und in situ das Diels-Alder-Produkt gebildet werden (Schema 1b). Der Reaktionsverlauf ähnelt einer Umesterung. Diese „Trans-Click-Reaktion“ konnte genutzt werden, um reversibel quervernetzte Polymermaterialien mit dynamischen Bindungen herzustellen.^[25]

Hier zeigen wir das mehrfache Beschreiben und Löschen von strukturierten Polymerbürsten auf ein und derselben Oberfläche durch reversible TAD-Click-Chemie (Abbildung 1). Die Kombination von TAD-Chemie und μCC erlaubt eine effiziente Oberflächenstrukturierung innerhalb weniger Minuten. Dieser Ansatz ermöglicht die Herstellung jeglicher gewünschter Mikrostrukturen und den Einsatz einer Vielzahl von funktionalen Monomeren. Nach unserem Kenntnisstand liefert diese Arbeit das erste Beispiel zur reversiblen Strukturierung einer Oberfläche mit Polymerbürsten.

In einem ersten Schritt wurde ATRP-TAD irreversibel auf Alken-SAMs gedruckt. Mikrostrukturierte Polymerbürsten aus Polymethylacrylat (PMA) wurden durch anschließende oberflächeninitiierte ATRP (SI-ATRP, surface-initiated ATRP) erhalten. Dafür wurden zuerst reaktive SAMs aus Undecenyltrichlorsilan auf Glas- und Siliciumsubstraten hergestellt. Diese SAMs wurden anschließend mit Stempeln in Kontakt gebracht, die zuvor mit einer 50 mM Lösung von ATRP-TAD in Acetonitril beladen wurden. Nach einer Kontaktzeit von 10 min wurden die Stempel entfernt und die Oberflächen mit Aceton und Dichlormethan (DCM) gewaschen und sonifiziert.

Der Erfolg der Reaktion mit TAD und die mikrostrukturierte Immobilisierung des ATRP-TAD durch μCC wurden durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) und Sekundärionen-Massen-

spektrometrie (ToF-SIMS, time-of-flight secondary ion mass spectrometry) nachgewiesen. Das XPS-Spektrum zeigt ein deutliches N1s-Signal (grüne Linie in Abbildung SI3 in den Hintergrundinformationen), was auf die Immobilisierung von ATRP-TAD auf der Alken-SAM hinweist. In der 2D-ToF-SIMS-Messung konnten charakteristische ATRP-TAD-Fragmente detektiert werden (Abbildung SI1). Die Struktur entspricht dem Stempelmuster. Nachdem eine SI-ATRP mit Methylacrylat durchgeführt wurde, wurde die Oberflächen mittels Mikroskopie, AFM und XPS analysiert (Abbildung 2).^[27] Die genaue Polymerisationsvorschrift kann den Hintergrundinformationen entnommen werden. Das Bild der optischen Mikroskopie und die AFM-Aufnahme zeigen, dass Polymerbürsten mit einer Höhe von bis zu 100 nm und hoher lateraler Auflösung erhalten wurden (Abbildung 2a–c). Das C1s-Signal der XPS-Messung zeigt charakteristische Schultern für oxidierte Kohlenstoffspezies und beweist die Bildung einer PMA-Schicht (Abbildung 2d).

In einem zweiten Schritt haben wir wiederbeschreibbare Oberflächen hergestellt, basierend auf der reversiblen Reaktion zwischen TAD und Indol. Dafür wurden 10-Undecenyl-SAMs zuerst über die Thiol-En-Click-Reaktion mit einem thiolsubstituierten Indolderivat beschichtet (Abbildung 1). Die kovalente Anbindung des Indols wurde sowohl durch XPS- und Kontaktwinkel-Messungen als auch durch Kondensationsexperimente nachgewiesen (Abbildungen SI2 und SI3). Auf diese unstrukturierten Indol-Substrate wurde ATRP-TAD aus einer 50 mM Lösung in Dimethylsulfoxid (DMSO) gedruckt. Nach nur 5 min wurden Strukturen mit hoher lateraler Auflösung erhalten. In Abbildung 3a ist beispielhaft ein ToF-SIMS-Bild einer Oberfläche gezeigt, bei der ATRP-TAD in 5 μm breiten Streifen mit 10 μm Zwischenräumen gedruckt wurden. Die charakteristischen Sekundärionen vom ATRP-TAD reproduzieren deutlich das gedruckte Muster. Wird diese Oberfläche für 1 h bei 150°C in eine 1 M Lösung aus 2,4-Hexadien-1-ol in DMF getaucht (Prozedur 1) findet die Trans-Click-Reaktion statt. ATRP-TAD wird von der Oberfläche gelöst, und die Indolgruppen werden an der

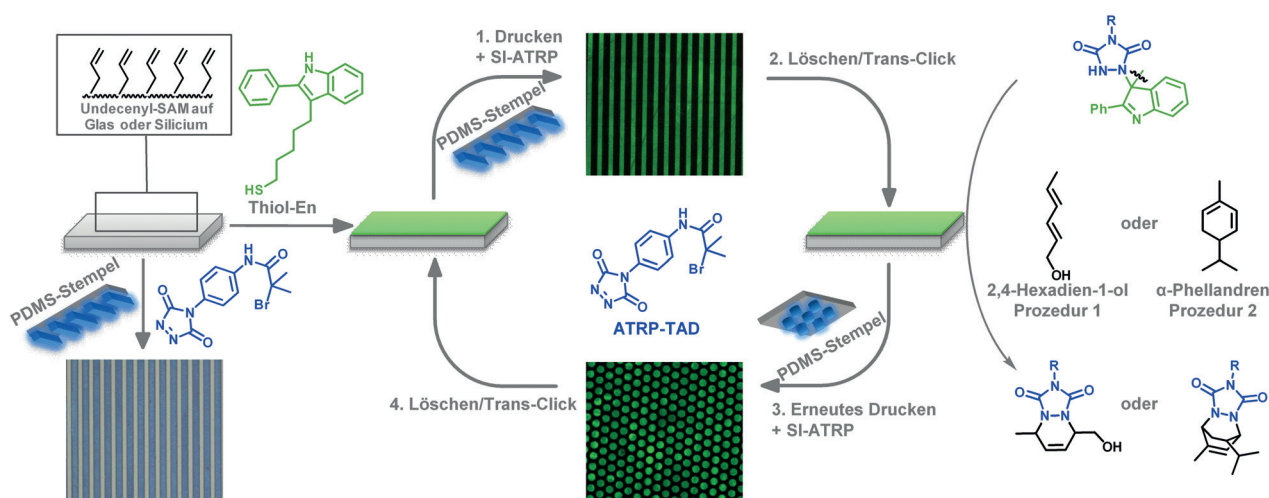


Abbildung 1. Funktionalisierung von Alken-SAMs durch TAD-Click-Chemie und die Herstellung von wiederbeschreibbaren Oberflächen durch den Trans-Click-Ansatz. Sowohl 2,4-Hexadien-1-ol (Prozedur 1) als auch α -Phellandren (Prozedur 2) wurden als Trans-Click-Reagentien eingesetzt.

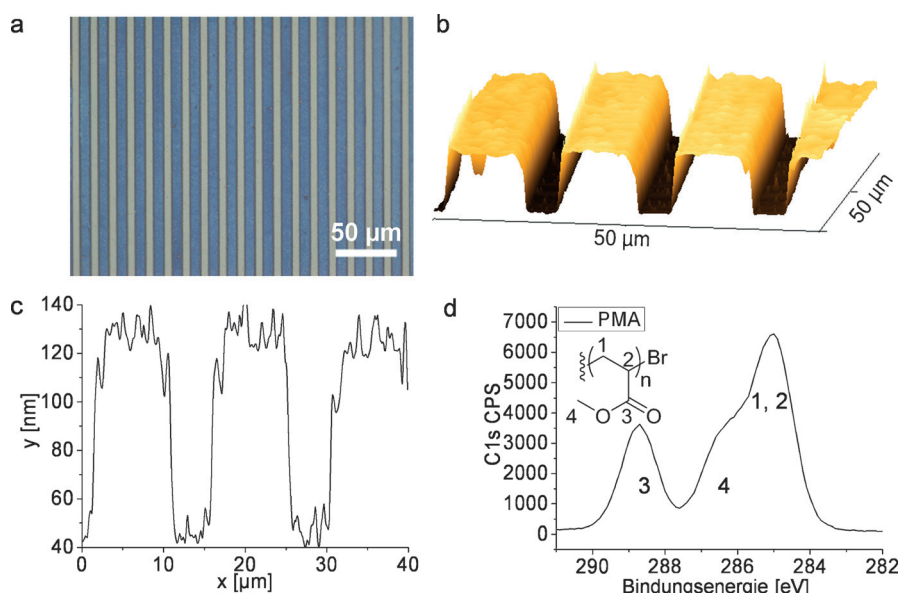


Abbildung 2. Analyse von PMA-Bürsten auf 10-Undecenyl-SAMs, die mit ATRP-TAD strukturiert wurden (10 μm breite Streifen, 5 μm Zwischenraum): a) Optisches Mikroskopiebild (50-fache Vergrößerung), b) AFM-3D-Bild, c) AFM-Höhenprofil, d) C1s-Signal einer XPS-Messung von PMA-Bürsten.

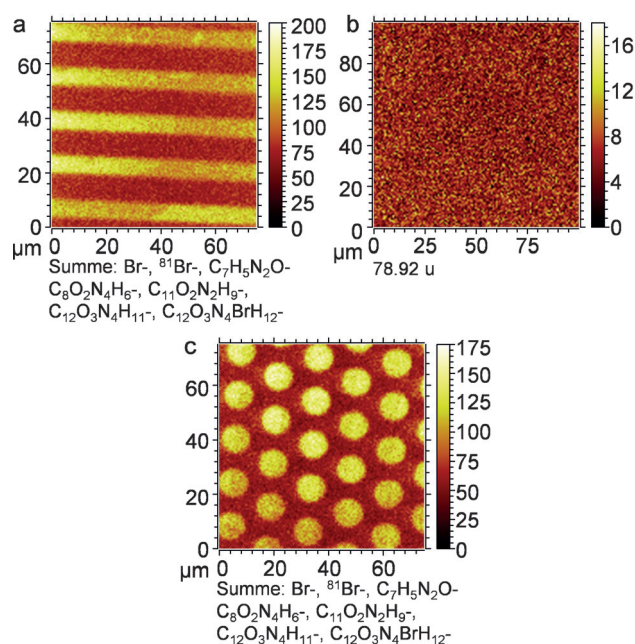


Abbildung 3. ToF-SIMS-Daten: a) eine mit ATRP-TAD bedruckte Oberfläche (5 μm breite Streifen, 10 μm Zwischenraum), b) regenerierte Indoloberfläche nach Trans-Click-Bedingungen (zeigt kein Bromidsignal) und c) mit ATRP-TAD wiederbedruckte Oberfläche (Punkte mit 10 μm Durchmesser im Abstand von 5 μm).

Oberfläche regeneriert. Nach der Trans-Click-Reaktion wurden die Oberflächen erneut mittels ToF-SIMS vermessen, wobei keine charakteristischen Fragmente von ATRP-TAD mehr gefunden wurden, was durch die Abwesenheit des Bromid-Signals veranschaulicht wird (Abbildung 3b). Dadurch wird eindeutig die dynamische Natur der TAD-Indol-

Reaktionen auf Oberflächen gezeigt. Bemerkenswerterweise konnte die regenerierte Oberfläche erneut mit ATRP-TAD bedruckt werden (10 μm Punkte im Abstand von 5 μm). Die ToF-SIMS-Messung spiegelt das erwartete Muster ohne jegliche Defekte wider (Abbildung 3c). Diese Ergebnisse sind ein erster Nachweis, dass die Trans-Click-Reaktion mit TAD für wiederbeschreibbare Oberflächen eingesetzt werden kann.

Nachdem der dynamische Charakter der TAD-Indol-Reaktion an Oberflächen mit dem kleinen Molekül ATRP-TAD nachgewiesen wurde, wurden die Oberflächen SI-ATRP-Bedingungen ausgesetzt. Auch hier wurde Methylacrylat als Monomer eingesetzt.^[27] Das Ergebnis der Reaktion wurde mittels AFM und Infrarotspektroskopie nachgewiesen. Darüber hinaus wurde neben den reinen PMA-Bürsten auch Polymerbürsten hergestellt, die 1 Mol-% eines grünen Fluorophors (NBDA, Nitrobenzooxadiazolacrylat) enthalten, um das Wachstum und Löschen der Polymerbürsten auch durch Fluoreszenzmikroskopie nachweisen zu können. Die Polymerisation wurde für 3.5 h bei 75 °C durchgeführt.

Die AFM- und Fluoreszenzbilder in Abbildung 4a zeigen, dass Copolymerbürsten aus PMA und NBDA mit einer Höhe von ca. 10 nm erhalten wurden. Die Polymerbürsten weisen eine Breite von 10 μm in einem Abstand von 5 μm auf. Das Löschen der Polymerbürsten dauert 5 h, wenn die gleichen Bedingungen genutzt werden, die auch zum Löschen des ATRP-TAD verwendet wurden (d.h. 1 M Lösung von 2,4-Hexadien-1-ol in DMF bei 150 °C, Prozedur 1, Abbildungen 1 und SI6).

Deshalb wurde die effizientere Prozedur 2 entwickelt, bei der Hexadienol durch α -Phellandren, ein wirksames Trans-Click-Reagens, ersetzt wurde. Die Reaktionszeit konnte so bei gleichbleibender Temperatur auf 45 min verkürzt werden. Die AFM- und FTIR-Spektroskopiedaten (Abbildungen SI6 und SI7) zeigen, dass geringe Mengen des abgelösten PMA an der Oberfläche unspezifisch physisorbieren. Die Oberflächen wurden deshalb zur Reinigung vorsichtig mit einem Papiertuch abgewischt und anschließend in Dichlormethan (DCM) sonifiziert, um alle verbleibenden Polymerreste von der Oberfläche zu entfernen, was durch AFM, IR-Spektroskopie und Fluoreszenzmikroskopie bestätigt werden konnte. (Abbildungen SI6, SI7 und SI9e).

Die regenerierten Indol-Oberflächen wurden bis zu dreimal neu strukturiert, ohne dass eine Abnahme in der Qualität der Polymerbürsten oder eine Zunahme in der Anzahl der Defekte beobachtet wurden (Prozedur 2). Die AFM- und Fluoreszenzmikroskopiebilder in Abbildung 4 und SI9 zeigen, dass hochaufgelöste Strukturen über große Flächen auch nach mehrfachem Beschreiben mit PMA-NBDA erhalten werden.

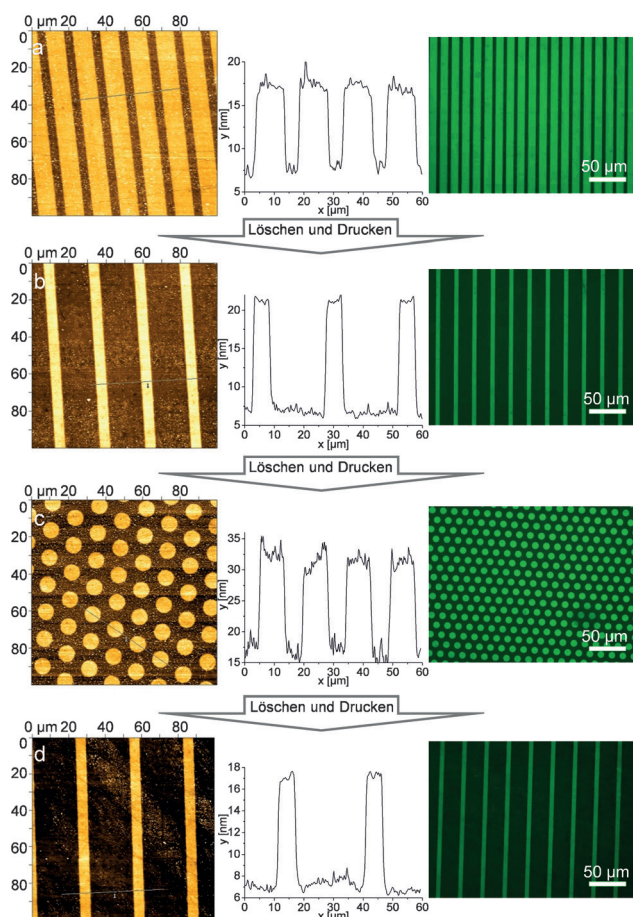


Abbildung 4. Vier aufeinanderfolgende Druck- und Löschvorgänge von Polymerbürsten, nachgewiesen durch AFM-Messungen mit zugehörigen Höhenprofilen (linke und mittlere Spalte) und Fluoreszenzmikroskopiebilder (rechte Spalte, 50-fache Vergrößerung). a) PMA-NBDA-Copolymerbürsten (10 μm Streifenbreite, 5 μm Zwischenraum), b) wiederbeschriebene Indoloberfläche mit PMA-NBDA-Copolymerbürsten (5 μm Streifenbreite, 20 μm Zwischenraum), c) erneut beschriebene Indoloberfläche mit PMA-NBDA (Punkte mit 10 μm Durchmesser im Abstand von 5 μm) und d) final beschriebene Oberfläche (5 μm Streifenbreite, 25 μm Zwischenraum)

Zusammengefasst haben wir gezeigt, dass die Click-Reaktion von TAD ausgezeichnet geeignet ist, um Oberflächen verlässlich mit ATRP-Initiatoren zu strukturieren und anschließend oberflächeninitiierte Polymerisationen durchzuführen. Es war einerseits möglich, ATRP-TAD irreversibel an die Oberfläche zu binden. Andererseits wurde die Reversibilität der Alder-En-Reaktion von TAD und Indol genutzt, um wiederbeschreibbare Oberflächen unter Ausnutzung dynamischer kovalenter Bindungen herzustellen. Mikrostrukturierte Polymerbürsten wurden chemoselektiv an die Oberfläche gebunden und wieder gelöscht. Diesen dynamischen Substraten sprechen wir ein großes Potential in der Materialforschung im Bereich wiederbeschreibbarer Oberflächen zu.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG IRTG 1143) finanziell unterstützt. O.R. ist Stipendiat der Graduate School of Chemistry in Münster. K.D.B. dankt der Research Foundation-Flanders (FWO) für die finanzielle Förderung. F.D.P. dankt dem Belgian Science Policy Office Interuniversity Attraction Poles (IAP) im Rahmen des IAP 7/05 für finanzielle Förderung.

Stichwörter: Click-Chemie · Oberflächenchemie · Polymerbürsten · Weiche Lithographie · Wiederbeschreibbare Materialien

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13126–13129
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13319–13323

- [1] R. K. Roy, A. Meszynska, C. Laure, L. Charles, C. Verchin, J.-F. Lutz, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7237 DOI: 10.1038/ncomms8237.
- [2] T. K. Tam, J. Zhou, M. Pita, M. Ornatska, S. Minko, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10888–10889.
- [3] Z. B. Zhang, S. J. Yuan, X. L. Zhu, K. G. Neoh, E. T. Kang, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 1102–1108.
- [4] C. Rodriguez-Emmenegger, C. M. Preuss, B. Yameen, O. Pop-Georgievski, M. Bachmann, J. O. Mueller, M. Bruns, A. S. Goldmann, M. Bastmeyer, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6123–6127.
- [5] M. Zamfir, C. Rodriguez-Emmenegger, S. Bauer, L. Barner, A. Rosenhahn, C. Barner-Kowollik, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 6027–6034.
- [6] O. Roling, A. Mardyukov, J. A. Krings, A. Studer, B. J. Ravoo, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2411–2419.
- [7] H. Wagner, Y. Li, M. Hirtz, L. Chi, H. Fuchs, A. Studer, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9854–9858.
- [8] N. Zhang, T. Pompe, I. Amin, R. Luxenhofer, C. Werner, R. Jordan, *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, 926–936.
- [9] A. Synytska, E. Svetushkina, N. Pureskiy, G. Stoychev, S. Berger, L. Ionov, C. Bellmann, K.-J. Eichhorn, M. Stamm, *Soft Matter* **2010**, *6*, 5907–5914.
- [10] M. F. Delcroix, G. L. Huet, T. Conard, S. Demoustier-Champagne, F. E. Du Prez, J. Landoulsi, C. C. Dupont-Gillain, *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 215–225.
- [11] I. Cringus-Fundeanu, J. Luijten, H. C. van der Mei, H. J. Busscher, A. J. Schouten, *Langmuir* **2007**, *23*, 5120–5126.
- [12] O. Azzaroni, *J. Polym. Sci. Part A* **2012**, *50*, 3225–3258.
- [13] T. Chen, I. Amin, R. Jordan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3280–3296.
- [14] Z. Nie, E. Kumacheva, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 277–290.
- [15] J. E. Poelma, B. P. Fors, G. F. Meyers, J. W. Kramer, C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6844–6848; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6982–6986.
- [16] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594.
- [17] A. Perl, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2257–2268.
- [18] F. Zhou, Z. Zheng, B. Yu, W. Liu, W. T. S. Huck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16253–16258.
- [19] T. Chen, R. Jordan, S. Zauscher, *Small* **2011**, *7*, 2148–2152.
- [20] C. Wendeln, B. J. Ravoo, *Langmuir* **2012**, *28*, 5527–5538.
- [21] C. Wendeln, S. Rinnen, C. Schulz, H. F. Arlinghaus, B. J. Ravoo, *Langmuir* **2010**, *26*, 15966–15971.
- [22] S. Arumugam, V. V. Popik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8408–8411.
- [23] J. P. Blinco, V. Trouillet, M. Bruns, P. Gerstel, H. Gliemann, C. Barner-Kowollik, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4435–4439.

- [24] O. Türtinc, S. Billiet, K. Bruycker, S. Ourdad, J. Winne, F. E. Du Prez, *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 286–297.
- [25] S. Billiet, K. De Bruycker, F. Driessen, H. Goossens, V. Van Speybroeck, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 815–821.
- [26] B. Vonhören, O. Roling, K. De Bruycker, R. Calvo, F. E. Du Prez, B. J. Ravoo, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 331–334.
- [27] Bei der SI-ATRP wurde Ascorbinsäure zugesetzt. Formal handelt es sich also um eine ATRP, bei der der Aktivator durch Elektronentransfer wiedergeneriert wird (ARGET-ATRP, activators regenerated by electron transfer ATRP).

Eingegangen am 10. Juli 2015,
veränderte Fassung am 10. August 2015
Online veröffentlicht am 8. September 2015