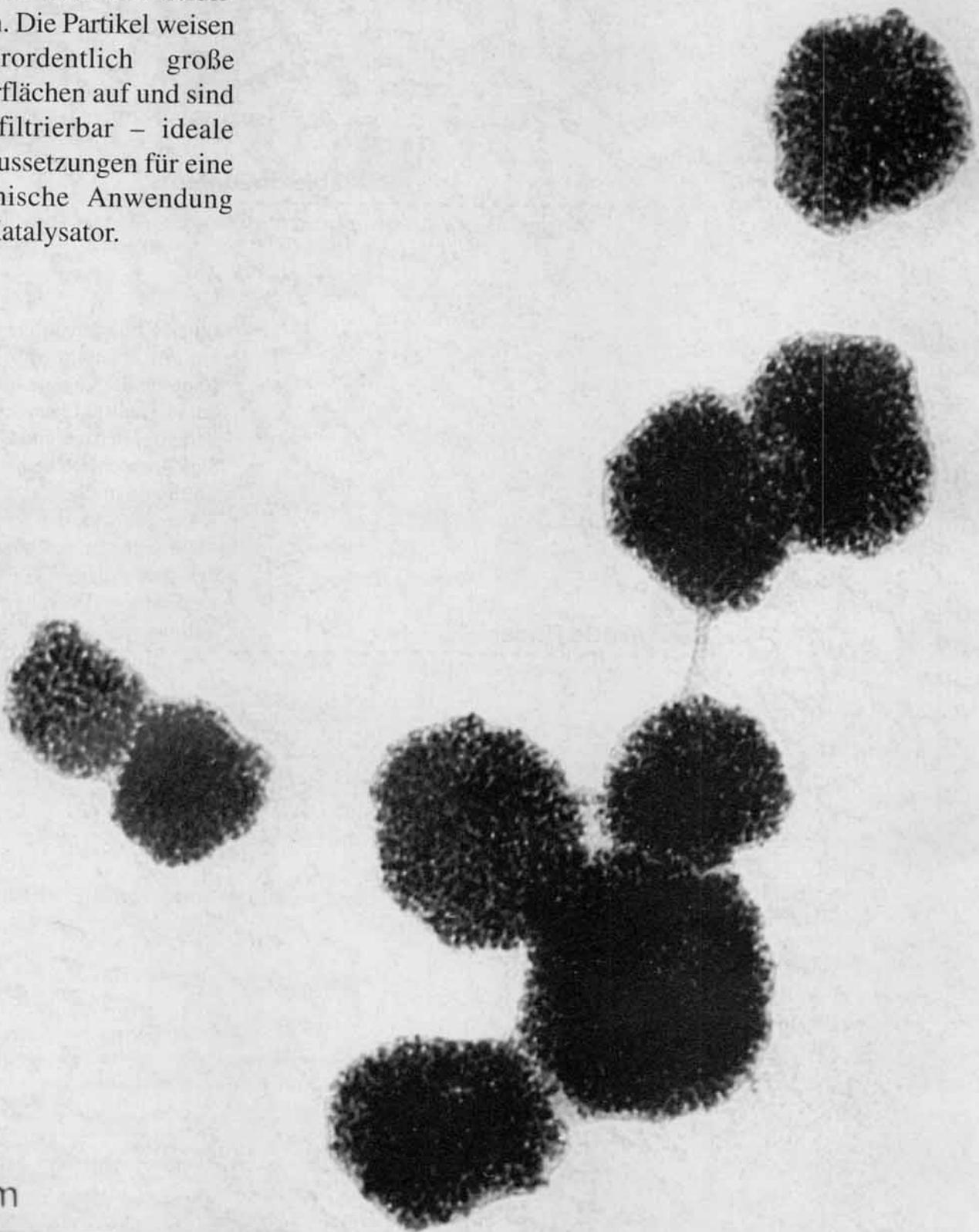


Kolloidale Palladium-Partikel mit nanometer-großen Schwammstrukturen. Die Partikel weisen außerordentlich große Oberflächen auf und sind gut filtrierbar – ideale Voraussetzungen für eine technische Anwendung als Katalysator.



Überstrukturen funktioneller Kolloide: eine Chemie im Nanometerbereich

Markus Antonietti* und Christine Göltner

Die Regeln der Verknüpfung von Atomen und Molekülen zu neuen Funktionseinheiten, die Domänen der molekularen und supramolekularen Chemie, können auch dazu verwendet werden, größere Objekte, deren Dimensionen in Nanometer zu messen sind, zu bilden und zu verbinden. Die Verknüpfung kann dabei nicht mehr statistisch erfolgen, es kommt vielmehr das Prinzip der Selbstorganisation zum Zuge, bei dem lyotrope Strukturbildung oder Wechsel-

wirkungen mit Amphiphilen eine ordnende Rolle spielen. Aufgrund energetischer Gesetzmäßigkeiten sind die so entstehenden Objekte meist wohldefinierte, geschlossene Aggregatstrukturen oder hochsymmetrische Volumenphasen. Im Unterschied zur „molekularen Chemie“ geht die Verknüpfung größerer Objekte über die klassischen Grenzen chemischer Fachgebiete hinweg: Durch Verbindung anorganischer Kolloide mit Polymeren sind Hybridma-

terialien zugänglich, die die Eigenschaften beider Partner vereinen. Hiermit lassen sich z. B. die katalytischen, optischen und elektronischen Eigenschaften anorganischer Kolloide mit den mechanischen Eigenschaften der Polymere, wie Verfilmbarkeit, Elastizität und Schmelzverarbeitbarkeit, kombinieren.

Stichworte: Kolloide · Materialwissenschaften · Nanostrukturen

1. Einführung

Es ist eine von vielen Seiten vorangetriebene Entwicklung der letzten Jahre, daß Chemie nicht nur mit Atomen und Molekülen betrieben werden muß, sondern ein gezielter Aufbau von Strukturen und Eigenschaften auch auf größeren Einheiten basieren kann. So führten J.-M. Lehn und andere das Konzept der supramolekularen Chemie ein,^[1] und A. J. Bard redet von „integrierten chemischen Systemen“.^[2] Eine sorgfältige Prüfung dieser Begriffe macht ein all diesen Ansätzen zugrundeliegendes gemeinsames Konzept deutlich: die Bildung chemischer Systeme mit neuen Eigenschaften und neuen Eigenschaftskombinationen durch gezielte Nutzung der Abmessungen im Bereich einiger Nanometer. Damit befindet man sich ca. 1–2 Größenordnungen oberhalb der Ausdehnung niedermolekularer chemischer Verbindungen; dies ist der Grund, warum man – dem Zeitgeist folgend – diese Art der Wissenschaft als „Nanochemie“ oder „chemische Nanotechnologie“ bezeichnet hat.

Als Kolloidchemiker neigt man dazu, in dieser Chemie der großen Bausteine die Kolloidchemie des frühen 20. Jahrhunderts wiederzuerkennen, und tatsächlich sind viele Strukturbilder der supramolekularen Chemie der klassischen Micellbildung oder Aggregation entliehen; die Regeln der Stabilität und Löslichkeit folgen denen, die für klassische Kolloide aufgestellt wurden. Wolfgang Ostwald benannte diese Chemie im Nanometerbereich schon 1915 als die „Welt der vernachlässigten Dimen-

sionen“^[3] und beschrieb so den – modern auch mesoskopisch genannten – Bereich zwischen 1 und 500 nm, der die Wissenschaft der Atome und Moleküle mit der Festkörperforschung verbindet.

Diese Vereinnahmung wird aber nicht dem interdisziplinären Charakter dieser Neuentwicklung gerecht: Ähnliche Ansätze und Strukturbilder werden z. B. auch in der Biochemie, der Anorganik, der Polymerchemie und der supramolekularen Chemie entwickelt. Da die Einheiten, aus der diese größeren Objekte zusammengesetzt werden, nicht notwendigerweise Moleküle im Sinne ihrer Definition sind, scheinen für diese Art der Chemie die allgemeineren Bezeichnungen *Nanochemie* oder *modulare Chemie* gerechtfertigt.

Charakteristisch für den in diesem Artikel beschriebenen Ansatz ist das Vorfertigen von Untereinheiten oder Komponenten, die sich spontan oder auch unter speziellen Bedingungen zu größeren Strukturen zusammenlagern. Im Idealfall kann so durch hierarchischen Aufbau und Integration auf verschiedenen Ebenen ein komplex strukturiertes Material erhalten werden, das synergistische (über die Einzelkomponenten hinausgehende) Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen aufweist. Diese Kombinationen werden nicht nur von den Einzelmolekülen auf der molekularen Ebene gefragt, sondern beruhen auch auf dem Aufbau des Materials auf unterschiedlichen Ebenen.

2. Konzepte

Da die Konzepte einer „Nanochemie“ schon unter mehreren Gesichtspunkten und aus unterschiedlichen Fachgebieten vorgebracht wurden, kann die Aufgabe dieses Beitrags nur sein,

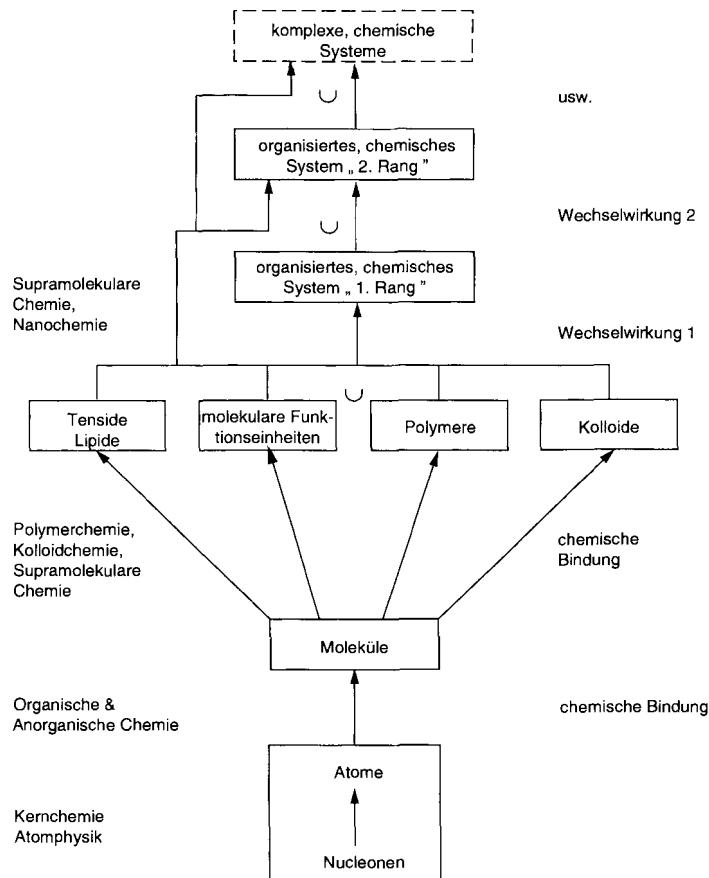
[*] Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. C. Göltner
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kantstraße 55, D-14513 Teltow-Seehof
Telefax: Int. + 3328/46-204
E-mail: pape@mpikg-teltow.mpg.de

diese Konzepte zu sichten, miteinander in Bezug zu setzen und zumindest für die hierbei vorgestellten Arbeiten eine einheitliche Sprachregelung zu finden. Mit ihr sollte es dann möglich sein, das Gemeinsame der neuen Konzepte zu erkennen und umgekehrt auch Forschungsstrategien auf der Basis dieser Gemeinsamkeiten zu entwickeln. Jean-Marie Lehn weist sehr treffend auf die Bedeutung, aber auch die Gefahren einer zu streng betriebenen Konzeptualisierung und Begriffsbildung hin, indem er Roland Barthes zitiert.^[4] Und weiterhin: „Shaping of the language of a new field must avoid becoming a burden“.^[1] In diesem Sinne ist der folgende Abschnitt zu sehen.

Schema 1 zeigt das Konzept, nach dem schon die Natur durch Unterstrukturbildung auf mehreren Ebenen chemische Systeme immer höherer Komplexität und Leistungsfähigkeit geschaffen hat. Nach den Integrationsstufen von Nucleonen zu Atomen (Kernchemie) und von Atomen zu Molekülen (Geo- und Kosmochemie, molekulare Chemie) wurde von Lehn und Bard eine Stufe definiert, in der geeignet funktionalisierte Moleküle zu komplexeren Molekülen oder nicht kovalent miteinander verknüpften „Supermolekülen“, molekularen Verbunden oder „Systemen“ zusammengebaut werden. Dieser ersten Hierarchieebene der Nanochemie („1. Rang“) können noch eine ganze Reihe weiterer Stufen höherer Komplexität folgen, die auch weitere Komponenten oder auch Systeme einschließen können.

Im folgenden wollen wir die Einheiten, aus denen sich der molekulare Verbund oder das chemische System zusammensetzt, als *Komponenten* oder – bei größeren Funktionsbinden – auch als *chemische Module* bezeichnen. Eine Komponente oder ein chemisches Modul ist damit eine Untereinheit aus Atomen oder auch größeren Bestandteilen, die wohldefiniert in molarer Masse, Form, räumlicher Anordnung und Funktionalität ist. Funktionalität kann dabei chemisch sein, d. h. auf einer bestimmten Häufigkeit und Anordnung von Substituenten beruhen, aber auch physikalisch, d. h. auf Formanisotropie oder speziellen elektronischen oder magnetischen Eigenschaften basieren. *Chemische Module* oder die *Komponenten* sind die Elemente der Nanochemie und ersetzen das Molekül als Objekt des chemischen Zugriffes.

Dieser Komponentenbegriff wurde bereits von Lehn beschrieben, der neben den funktionellen Komponenten noch struktur-



Schema 1. Konzept des hierarchischen Materialaufbaus, wie er in der Natur vordbildhaft stattfindet. Durch von unterschiedlichen, konkurrierenden Wechselwirkungen getriebene Selbstorganisationsprinzipien entstehen von Stufe zu Stufe immer kompliziertere und leistungsfähigere Systeme. Über die klassische Molekül-, Polymer- oder Kolloidchemie hinausgehend etabliert sich eine Forschungsrichtung, die die Organisation dieser Komponenten zu größeren Systemen zum Inhalt hat.

tragende und Hilfskomponenten als wichtige Bestandteile eines chemischen Systems aufführt.^[1] Die Aufgabe der Strukturkomponenten in einem chemischen System ist offensichtlich: Sie bilden das Gerüst, an dem die Funktionskomponenten befestigt werden können. Die Funktion der Hilfskomponenten ist vielfäl-

Markus Antonietti habilitierte im Fach Physikalische Chemie an der Universität Mainz und war anschließend an der Universität Marburg als Hochschullehrer tätig, wo er sich mit Polymerchemie beschäftigte. Seit 1993 ist er wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Teltow.

Christine Göltner studierte Chemie an der Universität Göttingen und schloß ihr Studium mit einer Diplomarbeit auf dem Gebiet der Farbstoffchemie ab. Sie promovierte an der Universität Mainz mit einer Arbeit über thermotrope diskotische Flüssigkristalle und arbeitete anschließend an der University Southampton (Großbritannien) auf dem Gebiet mesoporöser, geordneter Silicatgläser durch Templieren von lyotropen Tensidphasen. Am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow, leitet sie die Projektgruppe „Mesoporöse Materialien“.



M. Antonietti



C. Göltner

tig: Sie modifizieren, stören oder flexibilisieren den Aufbau, unterstützen die Funktion als Cofaktor oder stabilisieren das Gesamtsystem. Für alle drei Typen werden weiter unten Beispiele genannt.

Die auffälligste Besonderheit des nanochemischen Ansatzes besteht in der Verknüpfung der Komponenten: Diese Verknüpfung kann nicht ohne Regelung erfolgen, denn die Chemie großer Moleküleinheiten ist sehr komplex. Der in der molekularen Chemie noch verwendbare „statistische“ Ansatz (Mischen und „Kochen“) führt erfahrungsgemäß nur zu verschwindend kleinen Ausbeuten. Die erforderliche Verknüpfungskontrolle setzt als wichtige Grundlage eine der Bindung vorausgehende Selbstorganisation voraus, d. h. die Moleküle nähern sich unter festgelegten Bedingungen unter Bildung einer wohldefinierten übermolekularen Struktur an (im Englischen besser mit dem Begriff „self-assembly“ beschrieben). Dieser Selbstorganisation liegt eine geeignete Wechselwirkung der Module untereinander zugrunde, die schwach genug ist, einerseits reversibel die gesamte Energiefläche der gegenseitigen Annäherung „erkunden“ zu können, andererseits aber genug Stabilität vermittelt, um die Struktur als molekulare Einheit auch bestehen zu lassen. Nur so können einander ähnliche Endzustände erzielt werden. Die bei einer sofortigen oder starken Bindung entstehende Alternativstruktur ist die des statistischen Aggregats, wie sie durch die dynamische Perkolationstheorie beschrieben wird.^[5] Die theoretischen Grundlagen dieses „self-assembly“ werden momentan sehr intensiv diskutiert.^[6]

Wegen dieser Ansprüche an die Energetik sind reversible, gerichtete und kurzreichweitige Bindungen zum definierten Aufbau von Überstrukturen besonders geeignet, und in der supramolekularen Chemie sind damit Wasserstoffbrückenbindungen und Metallkomplexbildung die wichtigsten Wechselwirkungen.^[1] Bei größeren Objekten, wie kolloidalen Aggregaten oder Proteinen, kann die Bindung zwischen den Komponenten nicht mehr von nur einer Gruppe vermittelt werden, weshalb hier die „Fit-“ und die „amphiphile Wechselwirkung“ für den Aufbau und die Stabilisierung von geordneten Gleichgewichtsstrukturen eine große Rolle spielen. Fit-Wechselwirkung ist die genaue Einpassung der wechselwirkenden Oberflächen in bezug auf Geometrie, Elektronendichte und Elektronenverschiebbarkeit, wie beim Enzym-Rezeptor und dem Substrat. Die gezielte Gestaltung der Fit-Wechselwirkung ist außerordentlich anspruchsvoll und wird dem Chemiker erst langsam durch Verfahren wie der molekularen Evolutionsbiologie^[7] oder dem „molekularen Imprinting“^[8] möglich. Gleichzeitig ist diese Wechselwirkung sehr spezifisch für jeweils ein Paar wechselwirkender Komponenten und hat damit den Nachteil der schlechten Verallgemeinerbarkeit.

Kernthema des vorliegenden Beitrags ist daher die Präorganisation von Komponenten durch die amphiphile Wechselwirkung. Hierunter versteht man eine Superposition von van-der-Waals- und polaren Wechselwirkungen, durch die gezielt Unterschiede in der Polarität und der Kohäsionsenergiedichte in der Einzelkomponente aufgebaut werden. Diese werden dann durch Domänenbildung kompensiert. Bekannte Beispiele aus der Kolloidchemie sind die Bildung von Micellen oder lytropen Flüssigkristallphasen durch Tenside, die bekanntlich aus einem polaren und einem unpolaren Molekülteil (Amphiphile) zusammengesetzt sind.^[9] Da die meisten der von uns beschriebenen Systeme

kein Lösungsmittel enthalten, möchten wir den gebräuchlichen Begriff der Lytropie für geordnete Festkörperstrukturen oder dichte Systeme nicht verwenden.

Sollen chemische Systeme mit mehr als einer Komplexitätsstufe aufgebaut werden, so dürfen sich die Aufbaumechanismen der unterschiedlichen Ebenen nicht gegenseitig behindern. Jede Stufe innerhalb einer Aufbaukaskade nimmt daher im Regelfall eine andere Art der Wechselwirkung in Anspruch. Dabei ist die gesamte supermolekulare Struktur mit all ihren Integrationsebenen und den verschiedenen Wechselwirkungen bereits in den Primärkomponenten kodiert.

Ein sehr gutes Beispiel hierfür ist das von der Zelle zur Speicherung der Erbinformation aufgebaute Chromatingerüst: Vier unterschiedliche Histone (kleine sphärische Proteine) lagern sich als Dimere (Fit-Wechselwirkung) über ihre hydrophoben Bereiche (amphiphiler Charakter der Dimere) zu einem Octamer zusammen, welches durch seine nach außen gerichteten Basenfunktionen die Abschnitte der sauren DNA bindet (Säure-Base-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen). Es entsteht eine Art Perlenkette, die zu einer Spirale mit fünf Komplexen pro Windung verknüpft ist (Minimierung der Grenzflächenenergie).^[10, 11] Dieses Paradebeispiel einer komplexen, selbstaggregierten Struktur mit drei, in der Primärstruktur kodierten Komplexitätsstufen ist in Abbildung 1^[11] gezeigt. Die besondere Funktion der Chromatin-Überstruktur ist dabei offensichtlich: Sie ermöglicht die Speicherung höchster Datendichten bei gleichzeitig hoher Datensicherheit und guter Abrufbarkeit.

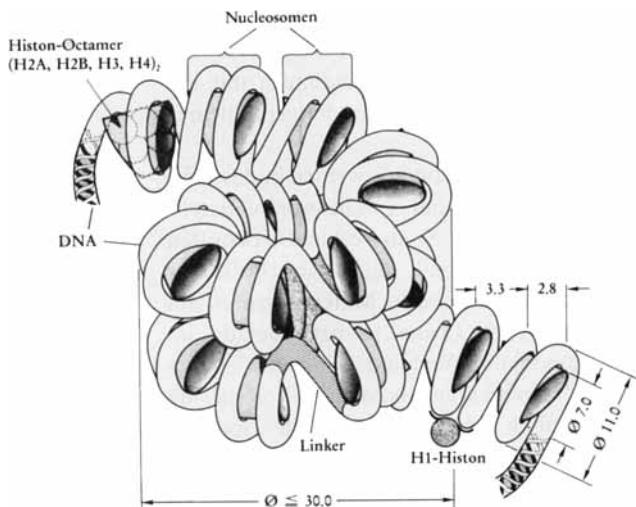


Abb. 1. Überstruktur des Chromatins (aus Lit. [11]) als Beispiel für ein chemisches System mit einer kodierten Strukturkaskade (Maße in nm).

An dieser Stelle sollen zwei weitere Deduktionen aufgeführt werden, die typisch für einen nanochemischen Ansatz sind und die das Arbeiten mit solchen chemischen Systemen nachhaltig beeinflussen. Die „Erkundung“ der für das „self-assembly“ notwendigen relativ flachen Energiehyperflächen führt zwar zu einem thermodynamisch stabilen Gleichgewicht hoher Komplexität, bedingt aber gleichzeitig auch kinetische Labilität. Lehn hat darauf hingewiesen, daß ein solches chemisches System durch diese energetische Struktur zur Fehlertoleranz und „Selbstheilung“ befähigt ist, d. h. Fehlstellen werden immer wieder aus-

gemerzt. Die interessante, aber oft vergessene Umkehrung dieses Tatbestands ist die, daß die eingetragene thermische Energie eine durch die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit definierte Zahl von Fehlern induzieren wird. Ein einheitliches, fehlerfreies modulares System ist damit ein Widerspruch in sich. Sollte daher eine Eigenschaft einprogrammiert werden, die kritisch auf Fehlstrukturen reagiert (z. B. elektrische Leitfähigkeit im eindimensionalen System, Permeation in zweidimensionalen System), so ist ein fehlertoleranter Aufbau zwingend notwendig.

Im Hinblick auf Anwendungen ist interessant, daß die Produkte einer Nanochemie zwar neue Materialen mit neuen, nutzbaren Eigenschaften sind, aber keine neuen stofflichen Grundlage erfordern: Die neuen Anwendungen und Eigenschaftsprofile erschließen sich aus dem Tatbestand, daß Materie im Nanometermaßstab „zugeschnitten“ wird, die einzelnen Komponenten durch entsprechende chemische Wechselwirkungen einander geordnet werden und so zur „molekularen Teambildung“ befähigt sind. Dies kann auch als „compartmental sharing of functions“ bezeichnet werden. Ein solches Konzept hat besonders aus umwelttechnischen, zulassungsrechtlichen, aber auch wirtschaftlichen Gründen große Vorteile: Eigenschaften müssen nicht mehr teuer auf molekularer Ebene „kodiert“ werden, sondern entstehen im Idealfall durch Kombination einfacher, billiger und umweltfreundlicher Komponenten. Diese „soft chemistry“ („soft“ wegen der Weichheit der Wechselwirkungen, die zu solchen Systemen führen) kann den ebenfalls praktizierten Weg der herkömmlichen „hard chemistry“ ergänzen, bei der durch immer kompliziertere Synthesen zunehmend komplexere Verbindungen mit hohem Aufwand und unklaren Folgeproblemen hergestellt werden.

Besondere Erwartungen werden in das hohe Entwicklungspotential „heteromodularer“ Verbindungen, wie Nano-Verbundwerkstoffen aus Metall, Keramik und Kunststoff, zur Überwindung klassischer Materialgrenzen auf mesoskopischer Ebene gesetzt. Gerade im heteromodularen Verbund bringt die „molekulare Teambildung“ besondere Vorteile, da die chemisch sehr unterschiedlich „spezialisierten“ Einzelmodule eine große Variationsbreite von Eigenschaften in das System einbringen können.

3. Chemische Realisierungen

Daß die vorgestellten Konzepte in reale chemische Systeme umgesetzt werden können, möchten wir anhand von vier von uns untersuchten Beispielen nachweisen, die wir aus der breiten Fülle dieses Forschungszweiges herausgegriffen haben, und damit jeweils die Kernthesen aus Abschnitt 2 illustrieren. Die Auswahl dieser Beispiele ist dabei nicht als wertend zu verstehen, sondern folgt aus der Beschäftigung mit den jeweiligen Bereichen und aus dem damit verbundenen aktuellen und weitgehend vollständigen Kenntnisstand.

3.1. Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe als selbstorganisierende Baukastenmaterialien – „Beherrscht die Natur molekulares Origami?“

Die Selbstorganisation von Tensiden (Seifen) zu Micellen oder zu langreichweitig geordneten lyotropen Phasen gehört zu den ältesten in der Wissenschaft bekannten und technisch genutzten Phänomenen. Einführungen in dieses Thema finden sich in Lehrbüchern^[9, 12] und Übersichtsartikeln.^[13] Die Aggregation von Tensiden zu Micellen und die darauf aufbauenden Anwendungen wie Waschprozeß oder Phasentransferkatalyse gehören zur chemischen Allgemeinbildung. Die Schönheit und Komplexität der sich in konzentrierteren Tensidlösungen bildenden lyotropen Phasen ist dagegen oft nur dem Fachmann bekannt. Diese Phasen bilden sich energetischen Regeln folgend und weisen daher hochsymmetrische Architekturen auf, die in Abbildung 2 in Form einer keineswegs vollständigen Auswahl bekannter Strukturtypen dargestellt sind. So schön diese Strukturen auch sind, sie konnten wegen ihrer Fragilität bisher nicht

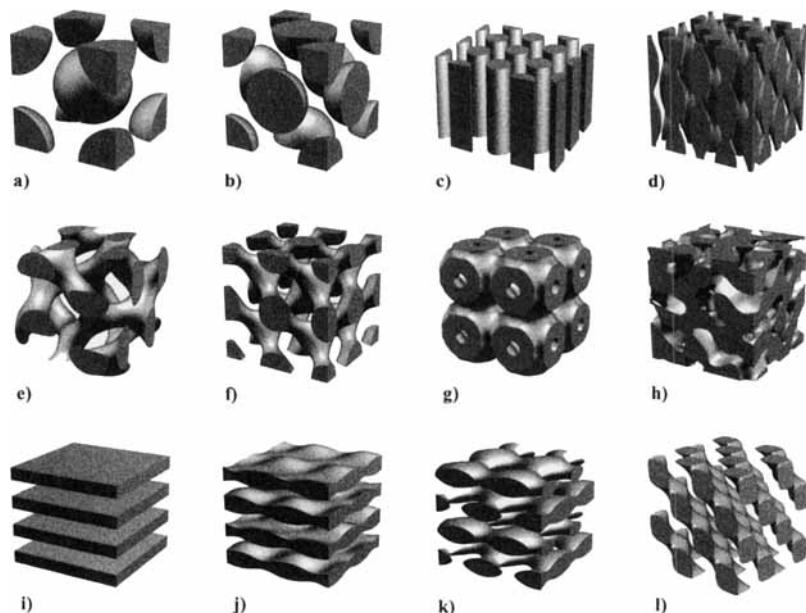
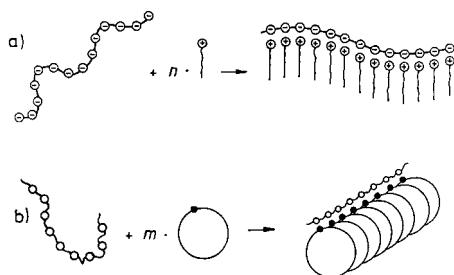


Abb. 2. Typische Mesophasenstrukturen lyotroper Flüssigkristalle oder sich entmischender segmentierter Polymere [14]: a) kubisch-innenzentrierte (bcc) Packung disperter Kugeln; b) fcc-Packung disperter Kugeln; c) hexagonale Struktur; d) ondulierte Zylinder mit tetragonaler Packung; e) Gyroidphase; f) bikontinuierliche Doppel-Diamantstruktur; g) $Im\bar{3}m$ -Phase; h) L_3 -Struktur (Schwammpfase); i) flach-lamellare Struktur; j) ondulierte Lamellen mit tetragonaler Symmetrie; k) tetragonale perforierte Lamellen; l) hexagonal perforierte Lamellen mit rhomboedrischer Symmetrie.

genutzt werden: Infolge dynamische Austauschprozesse wandeln sie sich auf äußere Einflüsse hin sehr schnell ineinander um; ihre Konsistenz läßt sich am besten mit ölf- bis margarineartig beschreiben, weshalb eine Nutzung nur hinsichtlich ihrer Funktion (z. B. in Shampoos), nicht aber aufgrund ihrer Struktur in Frage kommt.

Um diese Tensidstrukturen in ihrer Vielfalt an Morphologien zum Aufbau von geordneten Nanostrukturen zu nutzen, müssen diese Gebilde nanochemisch durch eine geeignete zweite Komponente stabilisiert werden, ohne daß dabei die Fähigkeit zur Strukturbildung verloren geht. Aufgabe der Zweitkomponente bei dieser „Teambildung“ ist es dabei, mechanische Stabilität zu verleihen und die Handhabbarkeit zu verbessern.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß dies in sehr einfacher Weise durch Komplexierung geladener Polymere mit entgegengesetzten geladenen Tensiden (Polyelektrolyten) möglich ist. Die Bildung dieser Polyelektolyt-Tensid-Komplexe folgt dabei im oben beschriebenen Sinne einem sehr einfachen Selbstorganisationsprozeß: Sie werden durch Zugabe einer wäßrigen Lösung des Polyelektrolyten zu einer ebenfalls wäßrigen Lösung der Seife „synthetisiert“. Durch die Coulomb-Anziehung zwischen den unterschiedlichen Ladungen von Tensid und Polymerrückgrat und darüber hinaus durch die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Alkylresten der Tenside kommt es zu einem kooperativen Anlagerungsprozeß (Reißverschlußprinzip). Am Ende ist der Polyelektolyt-Tensid-Komplex nicht mehr in Wasser löslich und fällt aus, meist in strenger 1:1-Stöchiometrie. Dieser Bildungsmechanismus (Schema 2) ist ein Musterbeispiel des Strukturaufbaus durch „self-assembly“.



Schema 2. Bildung von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen. Durch die Kombination aus Coulomb-Anziehung und hydrophober Wechselwirkung wird der Polyelektrolytfaden reißverschlußartig und kooperativ mit Tensidmolekülen komplexiert (a). Dieser Mechanismus ist nicht auf Tenside beschränkt, sondern erlaubt den Aufbau von Molekülen mit anderen Geometrien durch andere Wechselwirkungen (b).

Die oft perfekte Einhaltung der Stöchiometrie (in bezug auf die Ladungen) wie auch die Bildung dieser Komplexe schon bei niedrigsten Konzentrationen sind schon lange bekannt^[15–17] und ermöglichen die quantitative Bestimmung von Tensid- sowie von Polyelektrolytgehalten z. B. in Abwässern. Die Bedeutung dieser Komplexe als Strukturmaterial ist dagegen noch neu und wurde erst mit der Aufklärung ihrer einzigartigen Festkörperstruktur offenbar. Aus den gefällten, einfach isolierbaren Komplexen lassen sich flexible Filme herstellen, die von hoher Homogenität und optischer Qualität sind sowie in vielen Fällen große mechanische Festigkeit aufweisen.

Da die Komplexe noch das Strukturprinzip der Tenside aufweisen – eine Aneinanderreihung von Ladungspaaren einerseits und die damit unverträglichen wachsartigen Alkylketten anderseits – entmischen sich diese Molekülteile im festen Zustand. Die Bildung von Mikrophasen wird durch die Tensidgeometrie bei maximal der zweifachen Länge des Seifenmoleküle gestoppt, und es entsteht eine geordnete Struktur. Die sich einstellenden Phasenstrukturen (siehe Abb. 2) sind außerordentlich vielfältig und oft hochsymmetrisch; die konkrete Morphologie hängt von einer sehr feinen Balance der relativen Volumina von Alkyl- und Ionenphase, der absoluten Menge an Grenzfläche (bestimmt durch die Zahl der Seifenmoleküle pro Einheitsvolumen), der spontanen Krümmung der Grenzschicht sowie vielen weiteren Faktoren ab, die aus den Geometrien der Polyelektrolyt- und der Tensidkomponente resultieren. Die meisten der bisher un-

tersuchten Komplexe weisen eine individuelle Morphologie auf! Die charakteristische Länge dieser Abfolge von Mikrophasen (oder besser Nanophasen) wird von der Art der Tenside und der Symmetrie bestimmt, liegt aber typischerweise zwischen 2 und 8 nm.

Ein sehr anschauliches Beispiel für die Ordnungseffekte in festen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen ist der Komplex aus Polyacrylsäure und Dodecyltrimethylammonium-Gegenionen (PAA-C₁₂). Der gereinigte Komplex ist ein gummiartiges, hochdeformierbares, selbstverstärkendes Material, das im orientierten Zustand sehr stark doppelbrechend ist.^[18] Das Diffraktogramm der Kleinwinkelstreuung, welches die hohe Ordnung im Nanometerbereich sichtbar macht, ist in Abbildung 3 gezeigt.

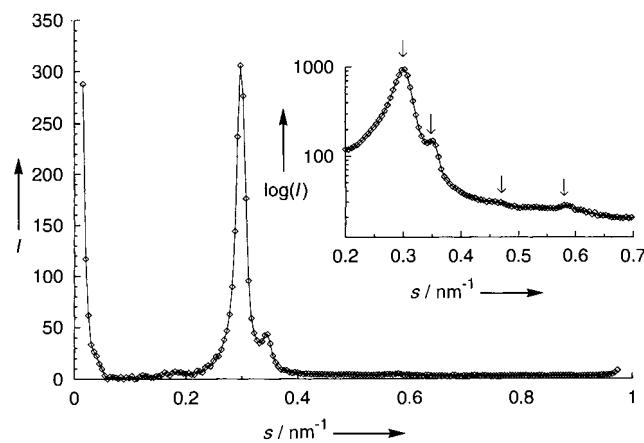


Abb. 3. Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm des Komplexes aus Polyacrylsäure und einem kationischen C₁₂-Tensid (PAA-C₁₂). Der Streuvektor s ist definiert als $s = 2 \sin \theta / \lambda^{-1}$. Die höheren Beugungsordnungen sind anhand der logarithmischen Auftragung (Einschub) deutlicher zu erkennen.

Obwohl auf atomarer Ebene vollständig amorph (wie an der hier nicht gezeigten Weitwinkelaufnahme erkennbar^[18]), beobachten wir einige sehr schmale Streupeaks, die sich nach einem kubisch-flächenzentrierten (fcc-) Gitter indizieren lassen. Da das optische und das mechanische Verhalten aber für eine Morphologie sprechen, bei der die Polyelektrolytketten in zylindrischen Domänen verteilt sind, wurde das in Abbildung 4 gezeigte Strukturmodell vorgeschlagen. Bei der sich aufgrund der relativen Volumina von Ionen- und Alkylphase einstellende Zylindermorphologie tritt das Problem auf, daß ein Überschuß an Kopfgruppen und die damit verknüpfte Grenzfläche (bedingt durch die Seifengeometrie) untergebracht werden muß. Diese wird auf Wellen oder Ondulationen verteilt, die über ihren Raumbedarf stark koppeln und nur in einer kubischen Packung optimal angeordnet werden können. Die Existenz solcher Ondulationen wurde bereits von de Gennes theoretisch beschrieben^[19] und wegen ihrer Entstehung durch den Konflikt zweier nicht gleichzeitig optimierbarer Energiebei-

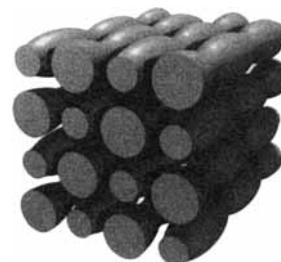


Abb. 4. Modell der Phasenstruktur von PAA-C₁₂.

träge „Frustrationseffekt“ genannt. Ähnliche periodische Dichteschwankungen senkrecht zu den die eigentliche Grundsymmetrie konstituierenden Elementen sind, wenn auch nicht in der hier vorliegenden Deutlichkeit, bereits für lyotrope Tensidphasen und für Flüssigkristalle beschrieben worden.^[20]

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß die Polyetherketten nicht nur die Phasenmorphologie beeinflussen, sondern umgekehrt in der Mikrophase auch starken geometrischen Zwangsbedingungen unterliegen. Die Querschnittsfläche des Nanozyllinders bietet, wie man leicht berechnen kann, Platz für ca. vier Polyelektrolytketten. Diese müssen dann der Mikrophase folgen und – entgegen ihrer im nicht eingesperrten Zustand statistischen Konformation – stark gestreckt vorliegen. Dieses „molekulare Verspinnen“ spiegelt sich deutlich im sehnartigen, selbstverstärkenden mechanischen Verhalten der Gesamtstruktur wider (die Sehne setzt sich, einem ähnlichen Strukturprinzip folgend, im Nanometerbereich aus Kollagen-Einzelfäden und Nanofibrillen zusammen).

Im Sinne der oben genannten Definitionen sind Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe Musterbeispiele für den nanochemischen Ansatz und daraus resultierende chemische Systeme: Wir erhalten eine hochsymmetrische, geordnete Nanometer-Struktur mit speziellen Eigenschaften durch Selbstorganisation zweier artfremder Systeme, wobei das Tensid die Fähigkeit zur Strukturbildung einbringt, während die Polymerketten mechanische Stabilität, Verarbeitbarkeit und Handhabbarkeit an das Hybridmaterial „vererben“. Synergistisch sind dabei die besonderen mechanischen Eigenschaften des Systems, die durch das Aufheben der statistischen Natur der polymeren Einzelkette, ihre Orientierung und die Anordnung in der Nanostruktur (dem molekularen Verspinnen) gewonnen werden.

Neben den eben aufgeführten Beispielen zylindrischer Phasenmorphologien sind auch kubische und lamellare Morphologien von Polyelektolyt-Tensid-Komplexen beschrieben. Auch bei diesen Strukturen kann eine sich einstellende Grundsymmetrie der Mikrophasenentmischung durch kleine chemische Variationen nochmals fein abgestimmt werden. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist die homologe Reihe der Komplexe aus Polystyrolsulfonsäure (PSS) und Alkyltrimethylammonium-Gegenionen (C_{12} – C_{22}). Hier werden durch die Variation der Alkylkettenlänge die Stärke und die Ausprägung der der Grundsymmetrie überlagerten Ondulationen maßgeschneidert.^[21, 22]

Alle diese Komplexe sind, bedingt durch die sterischen Verhältnisse an der Polyelektrolytkette, im Prinzip lamellar. Bei Verlängerung der Tensidkette ändert sich allerdings das „charakteristische Verhältnis“ der Tenside und damit auch die spontane Krümmung der Grenzschicht^[12] (die sich wegen der Energieminimierung einstellende Krümmung einer zweidimensionalen Tensidanordnung). PSS- C_{14} ist flach lamellar, PSS- C_{16} weist bereits eine lamellare Morphologie mit größeren, aber noch statistisch angeordneten Ondulationen auf (Abb. 5a). Bei PSS- C_{18} werden die Ondulationen der Grenzschicht so groß, daß die Maxima in einem fcc-Gitter packen, das aber noch in den lamellaren Schichten verwurzelt ist (diese dann tetragonale Symmetrie nennen wir „Matratzenphase“; Abb. 5b). Die Morphologie von PSS- C_{20} ist durch ein regelmäßiges „Piercing“ der ionischen Schichten durch die Alkylmatrix gekennzeichnet (diese Struktur ist bei PSS- C_{20} nur noch metastabil; Abb. 5c).

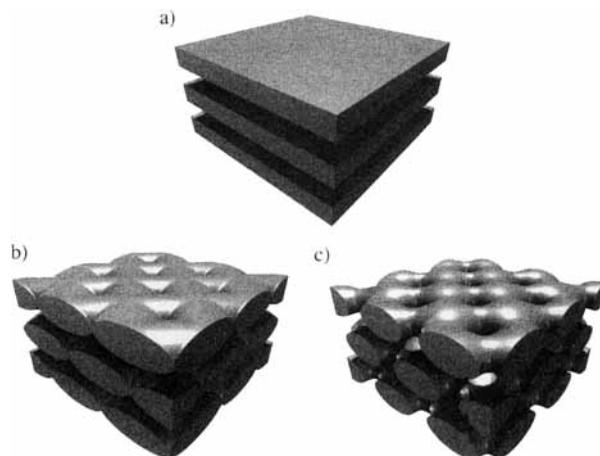


Abb. 5. Lamellare Phasenmodifikationen von Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen: a) flach-lamellare Phase; b) „Matratzenphase“ (ondulierte Lamellen); c) „Phase perforierter Lamellen“.

Eine der Natur abgeschaute Variante der Polyelektolyt-Tensid-Komplexe sind Polyelektolyt-Lipid-Komplexe. Man erhält Materialien, deren Struktur im Nanometerbereich durch eine Abfolge von Lipiddoppelschichten und angelagerten stabilisierenden Polymeren charakterisiert ist. Diese Struktur ähnelt der Zellmembran, abgesehen davon, daß pro Millimeter Materialstärke ca. 200 000 dieser stabilisierten Doppelschichten übereinander gelagert sind. Erste Experimente hierzu wurden von Kunitake et al.^[23, 24] sowie Okahata et al.^[25, 26] vorgestellt, die Modelllipide sowohl mit natürlichen als auch mit synthetischen Polyelektrolyten komplexierten. Die resultierenden Materialien lösen sich in organischen Solventien, und aus ihnen gegossene Filme behalten im wesentlichen die für Lipide typische Morphologie gestapelter Doppelschichten bei, d. h. die Bindung an den Polyelektrolyten beeinflußt die Phasenstruktur kaum. Der charakteristische Phasenübergang solcher Membranen, z. B. das Schmelzen der Seitenketten, wird bei geeigneten Polyelektrolyten zu etwas höheren Temperaturen verschoben; diese Verschiebung ist ein Maß für die eingeschränkte Beweglichkeit und die gute Packung der Lipide an den Polyelektrolyten. Auch hier macht die Komplexierung mit Polyelektrolyten die Membranstruktur für bestimmte Anwendungen zugänglich.

Als preiswertes biomimetisch aufgebautes Membranmaterial ist der Komplex aus Sojabohnenlecithin (eine in großen Mengen aus Sojabohnen gewinnbare, natürliche Lipidmischung mit unterschiedlichen anionischen Kopfgruppen und Alkylseitenketten) und kationischen Polyelektrolyten von großem Interesse. Dieses Material weist einige sehr spezielle Eigenschaften auf.^[27] Anders als die meisten synthetischen Modellsysteme ist es gummiartig und hochelastisch, und die Membranstapel können durch einfache Dehnung perfekt orientiert werden. Diese Orientierungsprozesse lassen sich sehr einfach und ästhetisch ansprechend polarisationsmikroskopisch verfolgen (Abb. 6a–c): Der unbehandelte Membranfilm weist nur kleine Bereiche mit langreichweiteriger Ordnung auf und ist daher bei Beobachtung unter gekreuzten Polarisatoren weiß. Bei beginnender Orientierung wachsen die einheitlichen, anisometrischen Bereiche über Abmessungen, die größer als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts sind, hinaus, und der Film beginnt alle Farben des Regenbogens anzunehmen. Bei abgeschlossener Orientierung ist

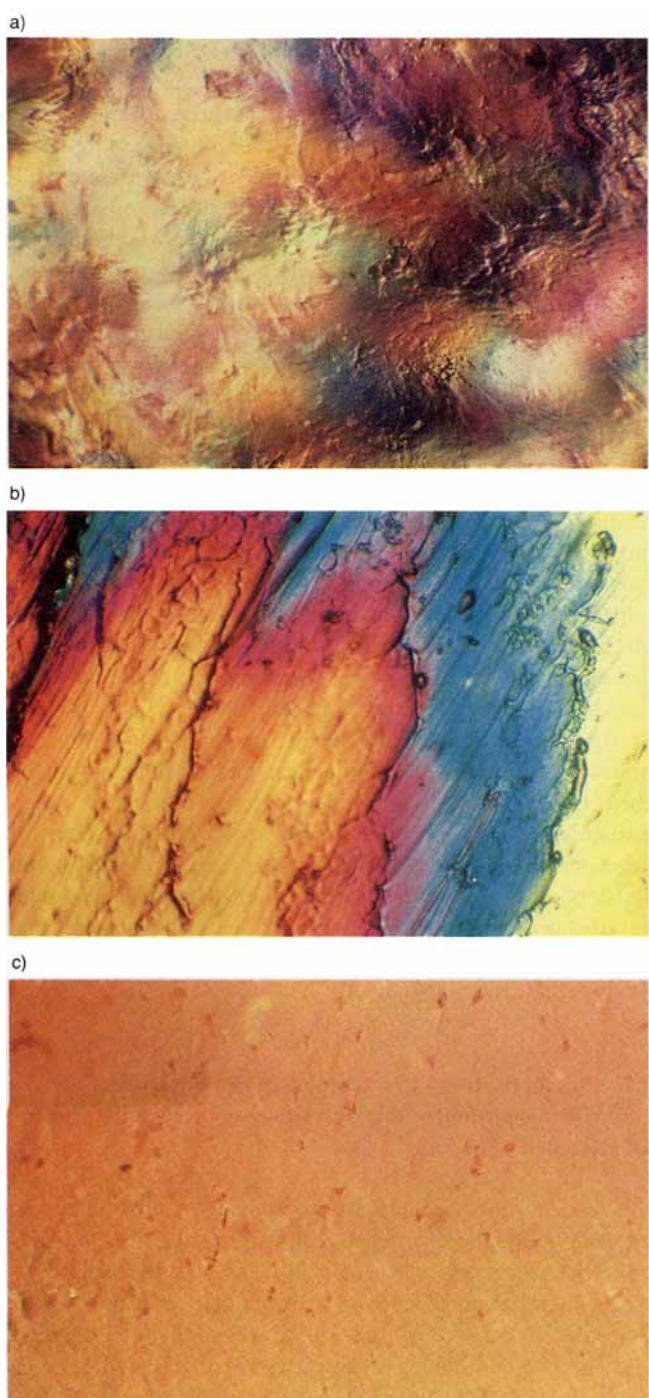


Abb. 6. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von plastischen Polyelektrolyt-Lipid-Komplexen bei unterschiedlichen Dehnungen: a) unbehandeltes Material; b) beginnende makroskopische Orientierung bei leichter Dehnung (30–100%); c) perfekte Orientierung bei hohen Dehnungen (300%). Die leichte Farbverschiebung ist das Resultat einer geringfügigen Änderung der Dicke.

der Film wieder einheitlich gefärbt: Über den gesamten Bereich nehmen die Membranen eine Orientierung ein, bei der die Schichten parallel zur Dehnung und senkrecht zur Oberfläche stehen. Die optisch erhaltenen Befunde der starken Orientierbarkeit können mit quantitativer Röntgenstreuung bestätigt werden. Wir nennen diese Komplexe wegen des gleichzeitigem Vorliegens von Membraneigenschaften und gummiartiger Dehnbarkeit doppeldeutig „plastic membranes“.

Die besonderen mechanischen Eigenschaften dieses Sojabohnen-Lipid-Komplexes liegen in einer sehr speziellen Phasenmorphologie begründet, die bisher kurioserweise nur bei der natürlichen Lipidmischung festgestellt wurde. In dieser Morphologie zeigen die Doppelschichtstapel Wellen mit außerordentlich hohen Amplituden. Eine Computergrafik dieser „superondulierten“ Phase ist in Abbildung 7a gezeigt.

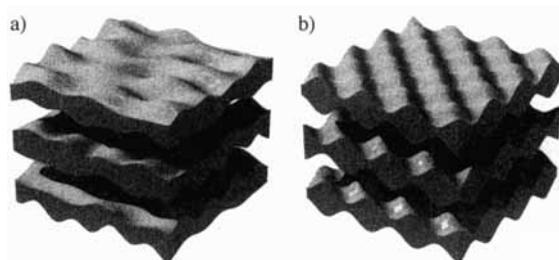


Abb. 7. Phasenstrukturen von Komplexen natürlicher Membranlipide: Die „superondulierten“ Phase (a) ist sehr biegsam und elastisch, die „Eierkartonphase“ (b) sehr spröde und hochgeordnet.

Die quantitative Auswertung der Röntgenkleinwinkelstreuung ergab, daß die tatsächliche Grenzfläche pro Einheitsfläche, $A/A_0 = 1.38$ beträgt, d. h. das System hat ca. 40 % „gespeicherte“ Fläche in der Struktur verteilt. Typische Werte für lamellare Phasen liegen mit $A/A_0 = 1.1\text{--}1.2$ deutlich niedriger,^[28] und sind, anders als im vorliegenden Beispiel, durch thermische Anregung verursacht. Diese „Extra-Rauigkeit“ ist für das Eigenschaftsspektrum des Komplexes von größter Bedeutung und wurde von Helfrich et al. aus theoretischer Sicht für die natürlichen Doppelschichtmembranen zur Erklärung von Membraneigenschaften postuliert,^[29–31] die sich durch eine ebene Doppelschichtstruktur in keinem Fall einstellen lassen. Die gefundene Phasenmorphologie ist eine von der Natur auf Biegsamkeit und Verschmelzbarkeit optimierte Phasenmodifikation, in der die lokal gespeicherte „Extra-Fläche“ die Deformierbarkeit begünstigt. Hier kann der auf dem Gebiet der Nanochemie arbeitende Wissenschaftler, der makroskopische Materialeigenschaften durch supramolekulare Architekturen einstellen und dabei klassische Eigenschaftsscheren überwinden will, nur bewundernd lernen.

Da diese Ondulationen auf den Doppelschichten schon derart viel Überschußfläche bereitstellten, war es interessant zu erfahren, wie empfindlich das System auf eine Änderung der natürlichen Zusammensetzung der Lipidmischung und eine weitere Erhöhung des Krümmungsparameters reagiert. Dies wurde beim Sojabohnenlecithin durch eine künstliche Erhöhung der „Welligkeit“ der Lipidschichten durch Erhöhung des Gehalts der Phosphatidylinositol-Kopfgruppe realisiert. Tatsächlich verhält sich das resultierende Material in vielerlei Hinsicht anders als der Ausgangskomplex.^[32] Es ist z. B. extrem brüchig, im völligen Gegensatz zur plastischen Membran. Gleichzeitig zeigt das Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramm, daß die polymerstabilisierten Doppelschichtstapel sehr „ordentlich“ gepackt sind und innerhalb der Doppelschichten ein zusätzliches Ordnungsphänomen auftritt. Zur Erklärung dieser Phasenstruktur wurde, auch hier einer theoretischen „Vorlage“ von Helfrich folgend,^[33] das in Abbildung 7b dargestellte Struktur-

modell postuliert. Charakteristisch für diese „Eierkartonphase“ ist die periodische Struktur der Schichten, die die festgestellte mechanische Festigkeit und Steifheit der Doppelschicht und auch die mit der Steifheit verknüpfte gute Packung erklärt. Wir wissen von Wellblech, Wellpappe oder Palmblättern, daß durch eine regelmäßige Anordnung von Biegungen eine Struktur entsteht, die viel schwerer zu biegen ist als das zu Grunde liegende planare Material.

Da die Mischung der Kopfgruppen des Sojabohnenlecithins, die diese Phasen induzieren, das Produkt eines Evolutionsprozesses ist, ist die Ähnlichkeit zwischen der natürlichen Produktzusammensetzung und der, die für den Übergang zwischen biegsamer, superondulierter Struktur und steifer Eierkartonphase (ohne daß die klassische planare Doppelschichtstruktur überhaupt beteiligt ist) optimal ist, sicher kein Zufall. Die Natur „weiß“ anscheinend, wie man durch „molekulares Origami“ im Nanometerbereich zu bestimmten Eigenschaften gelangt.

Offensichtlich kann man nicht nur von den Faltkunststücken der Natur lernen, sondern auch von der weiteren Verwendung derartiger Materialien. So können diese „Strukturkomponenten“ als Matrix für chemische Funktionskomponenten dienen, die als „Cotensid“ einfach eingemischt werden. Einige funktionelle Eigenschaften entstehen auch allein durch den Aufbau des chemischen Systems „Polyelektrolyt-Lipid-Komplex“. So zeigten Okahata et al., daß die Permeabilität von Polyelektrolyt-Lipid-Komplexen mit schwachen elektrischen Feldern moduliert werden kann,^[25, 34] was den Zugang zu mechanisch stabilen, elektrisch schaltbaren, künstlichen Membranen oder Abgabematerialien für pharmakologische Anwendungen eröffnet. Auch Ishikawa and Kunitake verwendeten solche Komplexe als geordnete Matrices für funktionelle Moleküle, um Membranprozesse zu studieren.^[24]

In zwei neueren Arbeiten wurde auch das besondere mechanische und dielektrische Verhalten der Polyelektrolyt-Tensid- sowie der Polyelektrolyt-Lipid-Komplexe untersucht.^[35, 36] So ist der Komplex aus Polyacrylsäure und Didodecyldimethylammonium-Gegenionen bei Raumtemperatur hochelastisch mit einem Speichermodul von $G' \approx 200$ MPa, ein für Elastomere ungewöhnlich hoher Wert. Das mechanische Verhalten ähnelt modernen gefüllten Hochleistungsgummis (z. B. speziellen Polyurethanen oder rußverstärktem Naturgummi). Der superondulierte Lecithin-Komplex, der als Modell für natürliche Membranen anzusehen ist, weist sogar noch bessere elastische Eigenschaften auf, bei einem allerdings abgesenkten Wert für den Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur.^[35] Beide Befunde unterstreichen erneut die großen Möglichkeiten für die Materialwissenschaft, die mit dem nanochemischen Ansatz und der Selbstorganisation bieten.

Die außergewöhnlich hohe Ordnung von Polyelektrolyt-Tensid- und Polyelektrolyt-Lipid-Komplexen läßt auch Anwendungen zu, die auf den ersten Blick nicht mit der Strukturbildung verknüpft zu sein scheinen. So sorgt die Komplexierung an Polyelektrolyten bei fluorierten Tensiden bzw. Lipiden dafür, daß sich an der Oberfläche eine beinahe perfekte Packung aus Trifluormethylresten bilden kann. Als Resultat weisen solche Systeme zu Luft sehr niedrige Grenzflächenenergien auf,^[37] die schon fast den für Festkörper theoretisch zu erwartenden Minimalwert erreichen. Sie unterbieten diesbezüglich das bekannte und technisch breit eingesetzte Teflon um ca. 40%. Eine derarti-

ge Oberfläche stößt alle anderen Verbindungen ab; selbst Silikonöl, ein aus dem Laboralltag bekanntes Beschichtungsmittel, perlbt ab.^[37]

Andere derartige Komplexe, deren ionische Schicht auf Ionenbeweglichkeit ausgelegt ist, erreichen ohne weitere Dotierung Leitfähigkeiten von $\sigma > 10^{-5}$ S cm⁻¹, und zwar unter vollständiger Erhaltung der Flexibilität und der Transparenz.^[36] Erste Tests zur Verwendung dieser Komplexe als Materialien für hochselektive Membranen zur Gastrennung und -reinigung, bei denen man sich die unterschiedlichen Löslichkeiten und den Vielschichtaufbau im Nanometerbereich zu Nutze macht, verliefen ebenfalls sehr erfolgreich: So gelang es bei hoher Druckfestigkeit und Permeabilität der Membranen, Sauerstoff von Stickstoff sowie Kohlendioxid von Brenngasen zu trennen.^[38]

Die „Synthese“ von Polyelektrolyt-Tensid- und Polyelektrolyt-Lipid-Komplexen durch das einfache Mischen der Komponenten und die Nutzung von Selbstordnungsphänomenen ermöglicht also zum einen den Zugang zu einer Vielfalt von im Nanometerbereich strukturierten Materialien, was dem Spielen mit einem „Baukasten“ ähnelt: Die Biegeschicht und der Kolloid-„Eierkarton“ sind dabei die Werkstoffe, deren besondere Eigenschaften aus der durch die Mischung kontrollierten Überstruktur resultiert. Zum anderen läßt sich am Beispiel dieser Stoffgruppe die für den nanochemischen Ansatz geforderte Hybridisierung der Einzelkomponenten mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften zum Gesamtmaterial mit einem synergistischen Eigenschaftsspektrum sehr schön vorführen. Im vorliegenden Beispiel werden die vorteilhaften Eigenschaften von Tensidphasen (Ordnung, niedrige Grenzflächenenergie) oder natürlicher Membrandoppelschichten (Barrierefunktion und Stoffabgabe) mit denen der Polymere (Stabilität, Elastizität, Verarbeitbarkeit) verbunden.

3.2. Polymerisation in Heterophasen, lytropen Phasen und Mikroemulsionen: die Gestaltung und Nutzung großer Oberflächen

Nachdem im Abschnitt 3.1 vornehmlich auf Effekte der durch Amphiphile getriebenen Selbstorganisation im Nanometerbereich eingegangen wurde, soll in diesem Teil besonderes Augenmerk auf die mit der Strukturbildung verknüpfte innere Grenzfläche und deren durch Grenzflächenaktivität ermöglichte chemische Funktionalisierung gelegt werden. Um die Bedeutung der inneren und äußeren Grenzflächen für kolloidale Systeme zu verstehen, muß man sich vor Augen führen, daß die Verteilung eines Stoffes in Form kleiner Kugeln mit 5 nm Radius nicht weniger als 600 m² Oberfläche pro cm³ Materie liefert, die chemisch gezielt genutzt werden können.

Solche Kugeln können bei anorganischen Materialien durch Fällungsreaktionen bei sehr kleinen Konzentrationen und hohen Ladungsdichten stabilisiert werden;^[39, 40] eine weit höhere Variabilität erreicht man aber, wenn man die tragende Grundkomponente auf Polymerbasis herstellt. Dies gelingt mit den modernen Verfahren der Heterophasenpolymerisation, die alleamt vergleichsweise einfach, preiswert und auch großtechnisch zu handhaben sind. Da Standardpolymere zudem meist recht unpolär sind, kann der hohe Polaritätsgradient zwischen unpolarem Partikel und Dispersionsmedium Wasser im Sinne der

Konzepte einer Nanochemie zur amphiphilen Orientierung und zu einem darauf aufbauenden Strukturlayout genutzt werden. Auch bei den vielen Verfahren zur Heterophasenpolymerisation spielen Tenside eine maßgebliche Rolle, da sie für die Stabilisierung der Reaktionsmischung während der Partikelgenese als Hilfskomponenten unverzichtbar sind; sie sind aber nicht strukturtragend und können in entsprechend konzipierten Synthesen nach der Reaktion wieder entfernt werden.

Für die Synthese funktionalisierter Nanosysteme ist unter den Verfahren zur Heterophasenpolymerisation die Polymerisation in Mikroemulsion von besonderem Interesse, da sie den Zugang zu kleinsten Partikeln eröffnet. Unter einer Mikroemulsion versteht man eine thermodynamisch stabile Mischung aus Wasser, einer organischen Substanz (z. B. einem Öl) und speziellen Tensiden; diese Mischung ist von außen betrachtet homogen, da die Abmessungen der charakteristischen Mischungsstrukturen im Nanometerbereich liegen. Von einer Polymerisation in Mikroemulsion reden wir, wenn in einer oder in beiden Phasen ein polymerisierbares Monomer vorliegt, welches weitgehend unter Erhaltung der Ordnung polymerisiert werden soll.

3.2.1. Herstellung kleiner, funktionalisierter Kugeln

In den zuerst diskutierten einfachen Fällen globulärer Mikroemulsionen handelt es sich um feinste, dicht an dicht liegende Öltröpfchen in einem Größenbereich zwischen 5 und 50 nm, die durch eine Tensidhülle stabilisiert sind. Polymerisation in Mikroemulsion heißt, daß man diese ultrafeinen Tröpfchen als „Gußform“ verwendet, in der man das Polymer aushärtet lässt. Im Idealfall erhält man am Ende eine Kopie des Ausgangszustands, d. h. in einem Schritt eine große Zahl sehr kleiner, einheitlicher Polymerteilchen. Wegen der Größe der Partikel und des transluzenten Erscheinungsbildes werden solche Dispersionen auch „Mikrolatices“ genannt.

Die Größe der Mikrolatices überschreitet durch Wachstumsprozesse die der Nanotröpfchen der ursprünglichen Mikroemulsion leicht, kann aber im wesentlichen immer noch durch die Menge an Tensid maßgeschneidert werden.^[41, 42] Die Abkehr von Standardseifen und der Übergang auf komplexere Tenside wie kupferionenhaltige Seifen^[43, 44] sowie der Einbezug der Gegenionen in die Strukturbildung der Mikroemulsionsphase („organisch modifizierte Tenside“^[45]) brachte eine deutliche Steigerung des Synthesepotentials dieser Methode. Mittlerweile sind polymere Nanopartikel mit Radien hinab bis zu 5 nm bei nach wie vor enger Größenverteilung zugänglich. Zur besseren Anschaulichkeit: Die Polymerkerne der kleinsten Microlatices haben molare Massen von ca. 10^5 g mol^{-1} , sind also durchaus schon als molekulare Objekte zu verstehen.

Der Zugang zu den Mikrolatices über organisch modifizierte Tenside ist bereits die erste Stufe in einer nanochemischen Strukturstarkade, da hier durch eine sekundäre Wechselwirkung die geometrische Form des Seifenmoleküls, seine Funktionalität oder auch komplexere Seifentopologien eingestellt und für den weiteren Strukturaufbau verwendet werden.^[45] Ein schönes Beispiel hierfür sind die „Cocogems“ (counterion coupled gemini surfactants), bei denen zwei Tensidmoleküle (der „Zwilling“) über Coulomb-Wechselwirkung mit einem entsprechenden funktionalisierten organischen Gegenion, z. B. Tartrat, gekoppelt sind und als „System“ die Leistungsfähigkeit klassischer

Tenside deutlich überbieten. Abbildung 8 a zeigt die Abhängigkeit der Partikelgröße solcher Mikrolatices für unterschiedliche Tensidsysteme in Abhängigkeit von der relativen Seifenmenge. Man erkennt, daß die Größe dieser „Strukturkomponenten“ einfach über die Zusammensetzung in einem Bereich zwischen 5 und 50 nm eingestellt werden kann. In Abbildung 8 b ist eine typische Molekulargewichtsverteilung der vernetzten Polymerkerne dargestellt; sie wurde mit einem für die Nanochemie typischen Chromatographieverfahren (thermischer Kreuzflußfraktionierung mit Vielwinkellichtstreu-Detektor^[46]) bestimmt. Wie in der Kolloid- und Polymerchemie üblich, sind diese Komponenten nicht molekular einheitlich, sondern weisen eine enge, handhabbare Größen- und Massenverteilung auf.

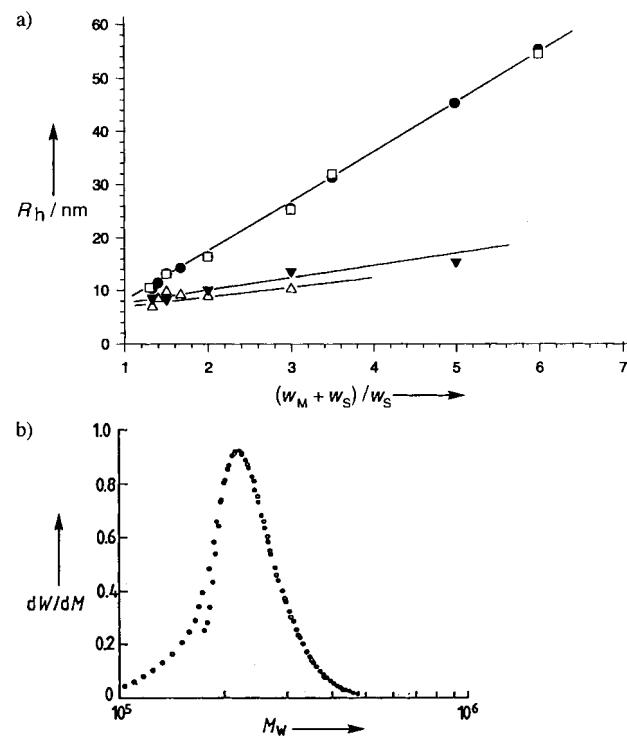


Abb. 8. a) Partikelgrößen R_h bei der Polymerisation in Mikroemulsion in Abhängigkeit vom reziproken Gewichtsanteil an Seife: klassische Kationentenside (\square , \bullet), kupferionenhaltige Tenside (Δ), „Cocogems“ (\triangleright). Man erkennt die deutliche Verkleinerung der Partikelgröße durch die Verwendung kompartimentierter Tensidsysteme. b) Zugehörige Molekulargewichtsverteilung, bestimmt durch thermische Kreuzflußfraktionierung und Detektion des absoluten Molekulargewichts.

Im Sinne des oben beschriebenen nanochemischen Ansatzes ist neben der Größen- und Formkontrolle die Gestaltung oder Kodierung der gebildeten Teilchenoberfläche wichtig, indem man andere Komponenten oder Moleküle in das Partikel „eingießt“.^[47, 48] Wegen des sehr hohen Polaritätsgradienten werden in die Grenzschicht der Mikroemulsion (ähnlich der der Zellmembran) alle Stoffe eingelagert, die amphiphil sind oder in ihrer Polarität zwischen der des Wassers und der des Polymers liegen, und das sind fast alle interessanten Verbindungen mit funktionellen Gruppen. Mikroemulsionen tolerieren aber nicht immer die Beimischung größerer Mengen an funktionellen Komponenten, und das Gesamtsystem kann instabil werden. Interessanterweise hat dieses Zumischen oft auch einen gegen-

teiligen, synergistischen Effekt, und die Partikelgröße wird weiter verkleinert. Die Kunst der Formulierung von solchen polymerisierbaren Mikroemulsionen besteht also darin, ein auf die Zielfunktionalität abgestimmtes Tensidsystem zu finden.^[48]

So wurden Mikrolatices mit dicht hydroxylierten, carboxylierten oder aminierten Oberflächen hergestellt,^[47] aber auch komplexere Funktionalitäten wie komplexierende Bipyrindineinheiten^[49] oder gemischt funktionalisierte Oberflächenmuster sind schon eingebaut worden. Bei diesen Systemen handelt es um eine wasserdispergierbare, „weiße Aktivkohle“, deren sehr hohe Oberfläche maßgeschneidert auf eine Zielfunktion abgestimmt werden kann – ein in der Chromatographie und der Katalyse nicht zu unterschätzender Vorteil. Im Hinblick auf die genannten spezifischen Oberflächen von bis zu 600 m^2 pro cm^{-3} Material stellt man in einem 1L-Kolben in einer Eintopfreaktion sehr schnell die Fläche einer mittleren Großstadt her, die Quadratnanometer um Quadratnanometer durch Selbstorganisationsprinzipien chemisch gestaltet wurde.

Bei den in der Oberfläche eingelagerten Verbindungen kann es sich nicht nur um einfache chemische Gruppen handeln, sondern auch die eingelagerten Moleküle können Makromoleküle und Kolloide mit speziellen Eigenschaften sein. Wir nennen diesen der Zellbiologie entliehenen Ansatz im Sinne einer Chemie von nanometergroßen Objekten „modulare Funktionalisierung“. Bei dem in Schema 3 dargestellten Beispiel wurden in

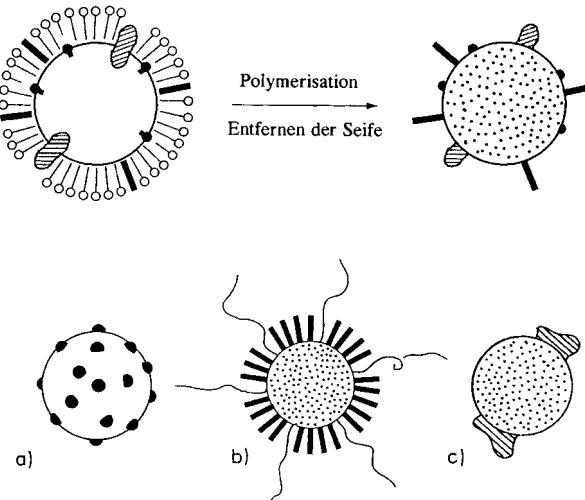
Zellflüssigkeit oder Wein) selektiv Schwer- und Übergangsmetalle wie Quecksilber oder Platin zu binden; gewöhnliche und häufig vorkommende Kationen wie Natrium, Kalium oder Calcium bleiben dabei weitgehend ungebunden. Dieser „intelligente“ Ionenaustauscher lässt somit das chemische Erscheinungsbild der zu reinigenden Lösung weitgehend intakt. Zur besseren Anschaulichkeit: Ein solches metallbindendes Latexteilchen hat eine relative Molekülmasse von ca. 2×10^7 , trägt typischerweise 1000 dieser Rezeptoren und bindet bis zu 16% seiner Masse an Schwermetallen.^[47, 48]

Besonders interessant ist auch die Verwendung biogener Funktionsgruppen, z. B. der Einbau von grenzflächenaktiven Enzymen oder Lectinen. Da viele Tenside, die Mikroemulsionen bilden, Proteine denaturieren oder zumindest deaktivieren, wurden zuerst Rezepturen auf der Basis von natürlichen Lipiden und entsprechenden Coseifen entwickelt.^[49] Solche Systeme nehmen bereitwillig, zum Teil sogar synergistisch Proteine auf, die dann in die Oberfläche der Mikrolatexpartikel inkorporiert werden und in einigen Fällen dort im eingebauten Zustand auch aktiv bleiben.^[50] Ein besonders schönes Beispiel hierfür ist das Lectin Con A, ein tetramerisches Protein mit einer molaren Masse von $102\,000 \text{ g mol}^{-1}$, welches im oberflächengebundenen Zustand seine Aktivität zur spezifischen Bindung von Glucose nicht verliert. Die durch die funktionalisierende Polymerisation in Mikroemulsion hergestellten, Con-A-modifizierten Latexteilchen sind so an unterschiedlichste Biooberflächen anheftbar. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von C. M. Lehr konnte durch confokale Laserscanningmikroskopie nachgewiesen werden (Abb. 9), daß solche Latexteilchen trotz ihrer Größe im Bereich einiger Nanometer eine Kultur von Darmepithelzellen problemlos durchdringen können, indem sie sich aktiv transportieren lassen^[51] (möglicherweise als „Schwarzfahrer“ auf der zelleigenen „Schienenbahn“ der Mikrotubuli).

Dieser aktive Transport durch Zellmaterial ersetzt den rein diffusiven oder passiven Transport, der bisher nur kleine Medikamente transdermal applizierbar macht. Durch die Überwindung der Größengrenze sollten so auch gekapselte Proteine sowie kolloidale Formulierungen anderer Medikamente über die Nase, die Lunge oder den Darm aufgenommen werden können. Zwar ist das System ConA/Polystyrol nur ein Modell, doch können andere, durch amphiphile Selbstorganisation entstehende proteinfunktionalisierte Mikropartikel ebensolche Eigenschaften aufweisen und dem Transport eines empfindlichen oder so behutsamer einsetzbaren Medikaments dienen.

3.2.2. Polymerisation zu dreidimensionalen Strukturen

Reaktionen in Mikroemulsionen und lyotropen Phasen sind nicht auf die Herstellung partikulärer Strukturen beschränkt; nach ersten Experimenten sollten mit dieser Methode auch ausgedehnte organisierte Polymerstrukturen erhalten werden können. Dabei versucht man, hexagonale, lamellare oder kubisch-bikontinuierliche Phasen aus polymerisierbaren Stoffgemengen vorzuformen, um dann durch die Polymerisation in einem Schritt zu funktionalisierten Polymerstäbchen, -plättchen oder -schwämmen zu gelangen.^[52, 53] Dies wird allerdings durch den thermodynamischen Einfluß der wachsenden Polymerkette mit seinem eigenen Templat erschwert:^[54] Der drohende Entropieverlust des Polymerfadens in den eingeschränkten Geometrien



Schema 3. Wirkprinzip der Oberflächenfunktionalisierung von Mikrolatices: Mikroemulsionströpfchen lagern amphiphile Moleküle oder Komponenten in die Phasengrenzfläche ein, die durch die Polymerisation dort gleichsam eingebettet werden. Nach dem Entfernen der Seife entstehen Partikel mit hohen Oberflächen und zum Teil komplexen Funktionalisierungsprofilen. Schematische Darstellung möglicher Partikel: a) einfach funktionalisierte Kolloide als multivalente Reagentien; b) Mikrogele, welche mit polymeren „Rezeptoren“ zur selektiven Bindung von Metallionen ausgestattet wurden; die zusätzlich vorhandenen längeren Polymertentakel dienen der kolloidalen Stabilität im mit Metallionen beladenen Zustand; c) proteinfunktionalisierte Mikrolatices

eine Mikroemulsion kurze Blockcopolymere des Typs Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin) eingebracht. Dabei wirkt der hydrophobe Molekülteil als Anker, indem er in den glasartigen Polymerkern hineinreicht.^[47] Die nach außen weisenden Poly(4-vinylpyridin)-„Ärmchen“ können Metallionen komplexieren, fungieren also als molekulare Rezeptoren. Derartige Systeme können verwendet werden, um aus wäßrigen Lösungen (z. B.

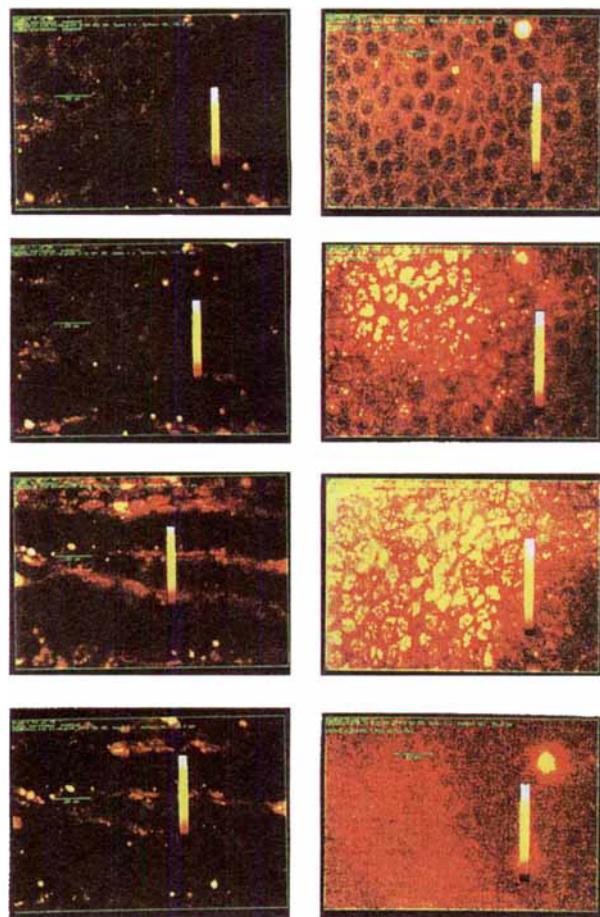


Abb. 9. Transport von ConA-funktionalisierten Mikropartikeln durch Epithelzellen, mit Fluoreszenzmarkern und der confokalen Laserscanning-Mikroskopie sichtbar gemacht. In der Kontrollgruppe (Partikel ohne ConA, linke Spalte) ist Fluoreszenz nur in den Löchern der Zellkultur zu beobachten, während die proteintragenden Partikel (rechte Spalte) nach 1 h ca. 18 μm tief (Schichttiefe der Bilder von oben: 9.1, 13.6, 18.1, 31.8 μm) in die Kultur transportiert wurden.

der Mesphasen führt üblicherweise zur Zerstörung der Ordnung im Nanometerbereich, und man erhält Produkte mit einer neuen Morphologie, die vom ursprünglichen Templat nur noch indirekt beeinflusst wird. Dieser Effekt wird anhand der polarisationsmikroskopischen Aufnahme einer derartigen polymerisierbaren Rezeptur mit hexagonaler Ordnung deutlich (Abb. 10). Dieser Ausgangsstruktur stehen die in Abbildung 11 a–c darge-



Abb. 10. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der spontanen Orientierung einer polymerisierbaren, hexagonalen Mikroemulsionsphase.

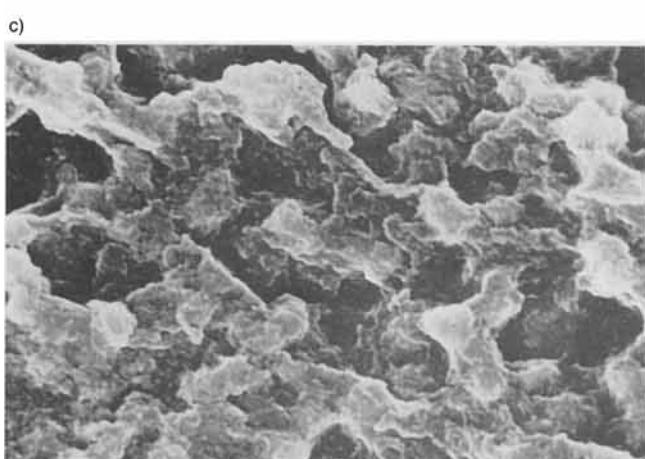
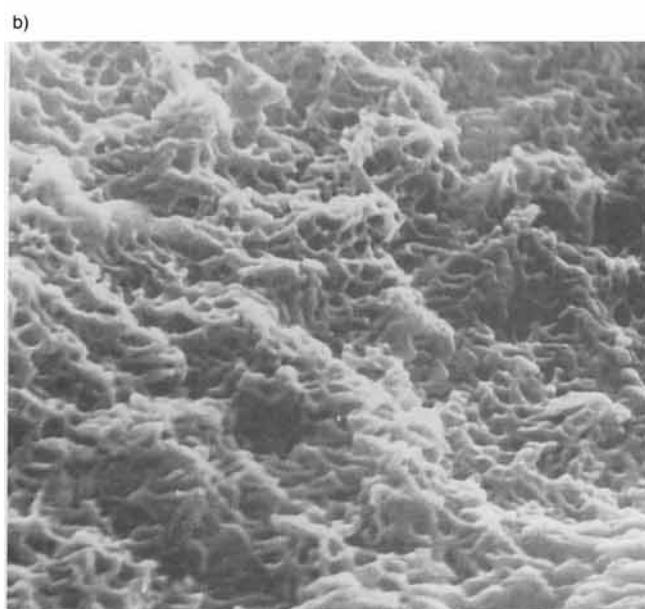
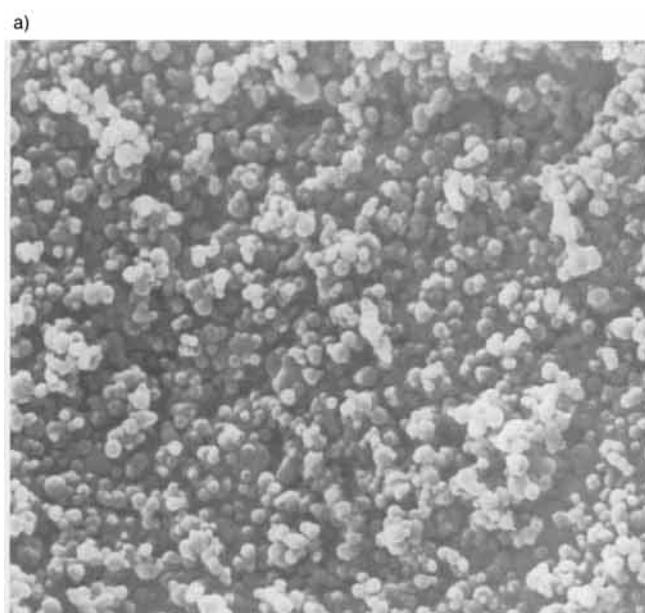


Abb. 11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (aus Lit. [55]) mesoporöser Polymergele, die durch Polymerisation kontinuierlicher Mikroemulsionsphasen entstehen. a) Kugel-, b) Waben-, c) Plattenmorphologie.

stellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen^[55] einiger der – je nach Reaktionsführung unterschiedlichen – Gelstrukturen gegenüber.

Die Produkte sind nicht mehr nanoporös, sondern weisen charakteristische Strukturelemente im Mikrometermaßstab auf. Da solche Polymere die für Protein- und DNA-Trennung richtige Porengröße haben und hier infolge der Strukturbildung eine bei bisherigen Trenngelen nicht erreichbare Kombination aus Gelfestigkeit und Porenweite vorliegt, sind sie trotz oder gerade wegen des Scheiterns der Nanostrukturierung für die modernen Verfahren der Gelelektrophorese oder als Trennmembranen interessant.

3.2.3. Lytrop organisierte Anorganika: mesoporöse Keramiken, Teilchen mit innerer Struktur

Mikroemulsionen und lytropen Tensidaggregaten können ebenfalls zur Herstellung von Metallkolloiden und oxidischen Nanopartikeln verwendet werden, wobei das Tensid nicht nur als Stabilisator für die Partikel dient, sondern auch entscheidend zu deren Nanostrukturierung beträgt. So zeigten Pilni und Mitarbeiter,^[56, 57] daß ein präzises Strukturdesign von Metallkolloiden in micellaren Lösungen und lytropen Phasen ternärer und quarternärer Amphiphilsysteme möglich ist. Sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelform konnte mit diesem Verfahren genau eingestellt werden. Ähnliche Ansätze und Ergebnisse wurden auch von anderen Arbeitsgruppen publiziert, auf deren Arbeiten hier allerdings nur auszugsweise hingewiesen werden kann.^[58–60]

Ähnliche Effekte wie bei der Polymerisation von lamellaren und bikontinuierlichen Mikroemulsionen treten auch bei Polymerreaktionen anorganischer Verbindungen in diesen Mikroemulsionsphasen auf. So wurden hochdefinierte schwammartige anorganische Netze durch die gemeinsame Fällung von Calcium- und Magnesiumionen als Carbonate aus einer bikontinuierlichen Mikroemulsionsphase^[61] erhalten; die charakteristische Strukturlänge dieser Netze liegt ebenfalls eine Größenordnung oberhalb der der ursprünglichen Primärstruktur.

Auch bei der Bildung von geordneten oder im Nanometerbereich geschichteten Anorganika durch Zugabe von polymeren und lytropen Templaten betreibt der Mensch keineswegs ein neues Geschäft. Die Muschel bedient sich z. B. solcher grenzflächenaktiven Proteine, um aus so etwas Einfachem wie Kalk etwas so Schönes wie Perlmutt oder so Hartes wie die Muschelschale hervorzubringen.^[62–64] All diese Prozesse zur Bildung von Biokeramik laufen bei Raumtemperatur ab, und auch die überlegenen mechanischen Eigenschaften eines Zahns lassen sich auf die mesoskopische Gestaltung von Materialien mit entsprechenden Polymermolekülen beim Aufbauprozess zurückführen.

Die aus Selbstorganisation resultierende Ordnung amphiphiler Templaten wird bei der Bildung nanostrukturierter Anorganika in einem an sich nicht-nanostrukturbildenden Medium konserviert. Bildhaft gesprochen: Man verwendet ein strukturiertes System als Abdruckmatrix für die Herstellung eines nanostrukturierten Werkstoffes, ähnlich dem Gießen von Zinnfiguren, allerdings auf mesoskopischer Ebene.

Beispielsweise organisieren sich Silicate in Gegenwart ionischer Tenside zu geordneten Aggregaten, in denen die Mikro-

phasenseparation von hydrophilen und hydrophoben Domänen des Tensid-Silikat-Aggregates zur Bildung unterschiedlicher Nanostrukturen führt.^[65–68] Man erhält (der klassischen Zeolithsynthese folgend, in der z. B. ein niedermolekulares Amin als Templat zur Bildung eines kristallinen Materials mit definierten Hohlräumen beiträgt) einen durch die Abdruckmatrix geformten mesoporösen Feststoff, der eine sehr enge Porengrößenverteilung sowie eine große spezifische Oberfläche aufweist. Dieser Ansatz führt jedoch, da es sich bei den Reaktionsgemischen um komplexe, mehrphasige Systeme handelt, nur zu Materialien mit kurzreichweiter, lokaler Ordnung, d. h. die Domänen sind klein. Weiterhin können während des „Aushärtens“ der geordneten Domänen Phasenumwandlungen auftreten, weshalb die Nanostruktur des Produktes nur schwer vorherbestimmt werden kann.^[69]

Eine deutlich bessere Variante, die Ordnung eines selbstorganisierenden Systems auf die anorganische Matrix zu übertragen, ist die Polykondensation eines anorganischen Monomers in lytropen Flüssigkristallphasen.^[69–71] Hierbei wird das Monomer (z. B. Kieselsäure) in einer geordneten lytropen Phase (mögliche Architekturen sind in Abbildung 2 dargestellt) eines nichtionischen Tensids in Wasser polykondensiert. Die hydrophile Kieselsäure lagert sich dabei in den hydrophilen Bereichen aus Wasser und nichtionischer Kopfgruppe ein (wo sie durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird), was dann die Polykondensation zum Silikat ausschließlich auf die geordneten hydrophilen Domänen beschränkt. Zur Verfolgung dieses templatgesteuerten Prozesses wurden mehrere analytische Methoden, wie verschiedene Verfahren der NMR-Spektroskopie,^[70] die Röntgenkleinkinkelstreuung und die Elektronenmikroskopie eingesetzt; die einfachste Methode zum Beweis der Strukturerhaltung bei der Reaktion am Templat ist allerdings auch hier die Polarisationsmikroskopie. Abbildung 12 a zeigt eine typische Textur, die man bei einer kieselsäurehaltigen lytropen Mesophase mit hexagonaler Struktur beobachtet. Nach der Polykondensation durch kurzzeitiges Erhitzen auf 90 °C weist dieses Präparat Risse auf (Abb. 12 b), die auf die Schrumpfung des Materials durch die Erhöhung der Dichte bei der Wasserabspaltung zurückzuführen sind: Die lokale Ordnung der ursprünglichen Flüssigkristallphase bleibt jedoch unverändert erhalten. Dies ist der direkte Beweis für die Erhaltung der mesoskopischen, supramolekularen Struktur, d. h. die lytropen Tensidaggregate fungieren in der Tat als Abdruckmatrix. Nach Entfernen des organischen Templates durch Extraktion oder Verbrennen bleibt die Nanostruktur der ursprünglich fluiden Flüssigkristallphase im festen, anorganischen Polymer konserviert, ist gegen mechanische Krafteinwirkung stabil und kann transmissionselektronenmikroskopisch abgebildet werden (Abb. 13 a–c).

Dieser Ansatz legt die Idee nahe, daß viele supramolekulare Aggregate, bei entsprechender Berücksichtigung der „Regeln“ eines nanochemischen Ansatzes, als Template zur Bildung polymerer Nanostrukturen geeignet sein könnten. In der Tat ist es z. B. möglich, amphiphile Blockcopolymere auf die gleiche Weise als Template für die Bildung anorganischer Nanostrukturen zu verwenden.^[72] Voraussetzung für den Einsatz als Templat ist, daß die templatbildende amphiphile Substanz mit Wasser hinreichend stabile lytrote Mesphasen bildet. Man erhält dadurch mesoporöse Keramiken, deren charakteristische Längen

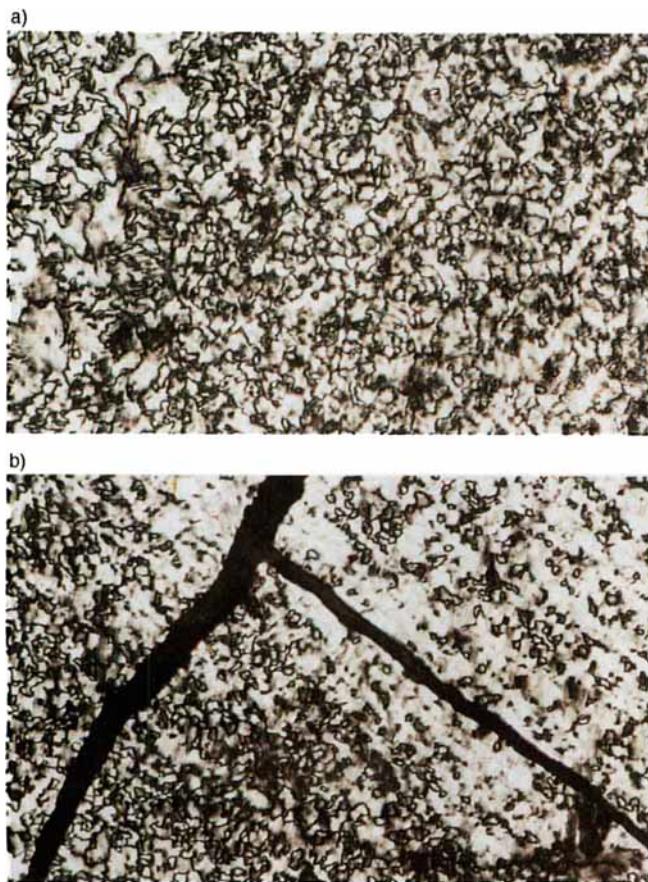


Abb. 12. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer kieselsäurehaltigen hexagonalen Phase a) vor und b) nach der Polykondensation. Die mesoskopische Struktur bleibt bei der Reaktion erhalten, wie an der Textur erkennbar; der Dichteunterschied wird makroskopisch durch Rißbildung kompensiert.

im Bereich von 8–30 nm liegen, d. h. man erhöht so die Porengröße, die Wandstärke und auch die Stabilität eines solchen Materials.

Dabei ist diese Art der Chemie nicht auf die Herstellung von reinen Silicaten beschränkt: Zur Bildung anorganischer Nanostrukturen an lytropen Abdruckmedien steht im Prinzip die gesamte (umfangreich beschriebene) Sol-Gel-Chemie zur Herstellung funktionalisierter Silicate oder auch anderer mesoporöser Metalloxide zur Verfügung. Ein Beispiel hierfür ist der Einbau von Brønsted-aciden Gruppen in mesoporöses Kieselgel durch Inkorporation von tetrakoordinierten Aluminiumzentren.^[73]

3.2.4. Eisenoxidorganellen

Die Natur verwendet zur nanochemischen Gestaltung von anorganischer Materie nur selten ein „Exo-Templat“ (eine molekulare Gußform), sondern im Regelfall ein „Endo-Templat“. Hierbei binden spezielle Proteine oder in unserem Fall funktionelle Polymertemplate an die bei der Fällung entstehenden Keime oder Präpartikel anorganischer Kolloidteilchen. So können zum einen die Größe und die Gestalt der Verbundteilchen kontrolliert werden, zum anderen kann das angelagerte Polymer die Nucleationsbarriere einer spezifischen Struktur absenken und so neue Kristallmodifikationen bilden. Diese Prozesse sind bei der Biomineralisation, bei der Proteine das kontrollierte Wachs-

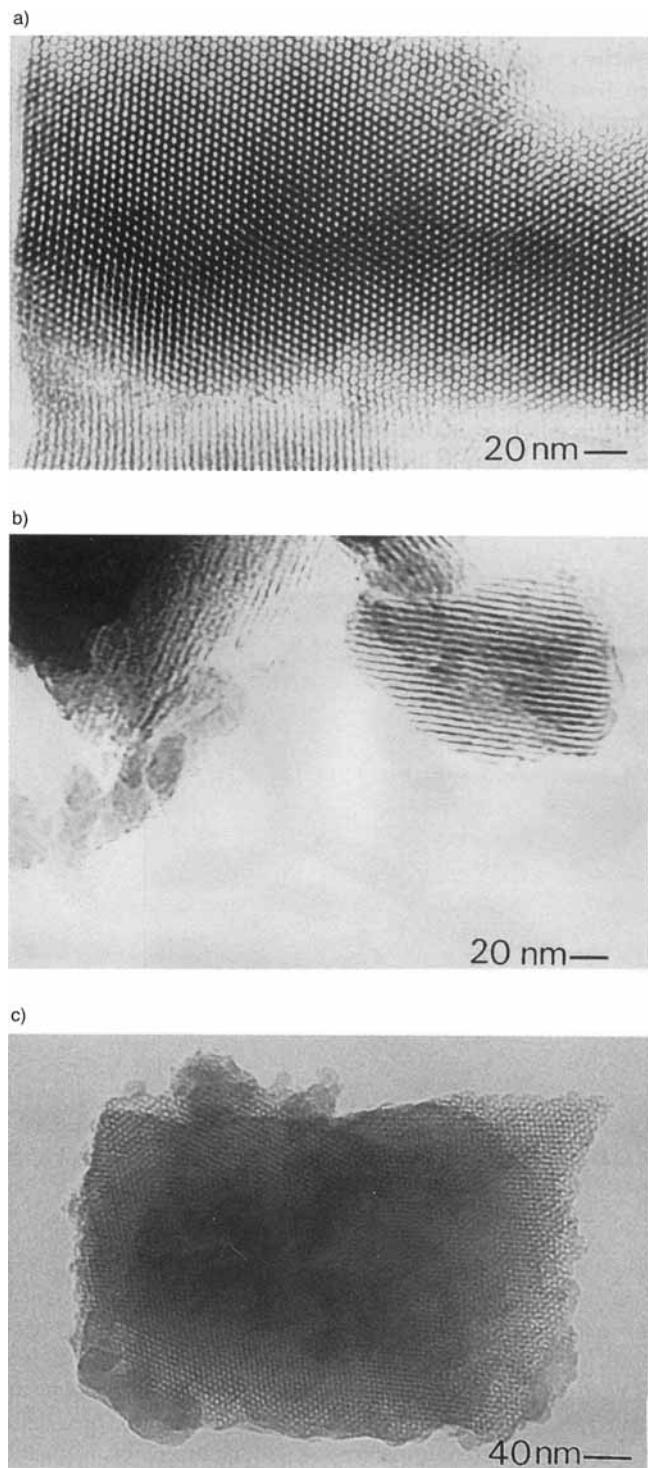


Abb. 13. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von mesoporösen Silicaten: a) hexagonale, b) lamellare und c) kubische Morphologie.

tum anorganischer Kristalle z. B. in Seetieren bestimmen, sehr genau beschrieben worden.^[74–76] Biomineralisation beruht auf dem Prinzip der ordnenden molekularen Wechselwirkung zwischen einem supramolekularen Aggregat und einer oder mehreren anorganischen Komponenten und kann vom Chemiker, die Natur nachahmend, oft mit sehr einfachen Methoden nachvollzogen werden. So ist es möglich, „Kristall-Design“ an Langmuir-Blodgett-Monoschichten amphiphiler Substanzen zu be-

treiben. Hierbei induzieren unterschiedliche Amphiphile das Wachstum definierter Kristallmorphologien, d.h. einer speziellen Kristallstruktur oder -gestalt. Polymere, Polymergele und Peptide oder Mikroemulsionen können ebenfalls zur Steuerung der Kristallmorphologie eingesetzt werden.^[77] Das Verfahren der Heteronucleation am funktionellen Templat bietet dabei sehr weitgehende Möglichkeiten, das Erscheinungsbild von Fällungsprodukten gezielt zu beeinflussen: je nach Templat und Prozeßführung können die Kristallgröße, die schon erwähnte Kristallstruktur und -gestalt, aber auch die Morphologie der mesoskopischen Überstruktur kontrolliert werden.

Hierzu möchten wir die von uns untersuchte Herstellung von kolloidalem Eisenoxid durch Fällung in Gegenwart sulfonsäurehaltiger Polysaccharide anführen, die besonders den Aspekt der Strukturkontrolle im Nanometerbereich verdeutlicht.^[78] Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer der sich einstellenden Kolloidmorphologien ist in Abbildung 14 gezeigt. Man



Abb. 14. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von unter Einfluß von Polysaccharidtemplaten gefällten Eisenoxiden.

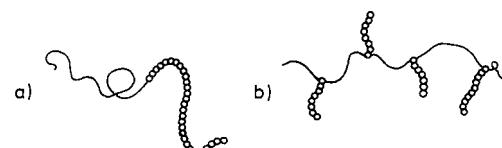
erhält offensichtlich Partikel einer nicht nur sehr einheitlichen Größe und Form; diese Kolloide sind weiterhin durch einen inneren Struktaufbau gekennzeichnet, bei dem sich Polymer- und Eisenoxidschichten auf einer Längenskala von ca. 10 nm abwechseln. Das gesamte Schema des Struktaufbaus ähnelt dem von Zellkomponenten wie den Mitochondrien und läßt darüber spekulieren, inwiefern solche Phänomene beim Evolutionsprozeß beteiligt waren. Die Anwesenheit derartig strukturierter Systeme in Meteoriten würde zumindest von unserer Seite aus nicht als Beweis für belebte Materie angeführt werden!

3.3. Amphiphile Block- und Ppropfcopolymere – das Konzept von Konnektoren oder molekularen „Klebstoffen“ zur Überwindung der Verschiedenheit

3.3.1. Synthese und Micellbildung

Nachdem in den Abschnitten 3.1 und 3.2 vornehmlich die Themen „Aufbau von Nanostrukturen durch Selbstorganisa-

tion“ und „chemische Gestaltung ihrer Grenzflächen“ behandelt wurden, soll in diesem Abschnitt stärker auf die für den nanochemischen Aufbau notwendigen Verbindungseinheiten (Konnektoren) eingegangen werden. Es ist augenfällig, daß eine gewünschte Eigenschaftskombination, die durch die Kopplung zweier sehr unterschiedlicher Komponenten entsteht, oft nicht zustandekommt, da die beiden Komponenten nicht kompatibel sind und sich nicht mischen. Im Sinne eines mesoskopischen Molekülbaukastens benötigt man dann eine Verbindungskomponente, die beide Bausteine zueinander anordnet und als System funktionieren läßt. Konnektoren sind damit typische Hilfskomponenten. Dieser molekulare „Klebstoff“, der die beiden Funktions- oder Strukturkomponenten miteinander verträglich macht, kann mit der modernen Polymerchemie in Form spezieller Polymere, der amphiphilen Block- und Ppropfcopolymere (ABCs, Schema 4), hergestellt werden.



Schema 4. Die molekulare Architektur eines Block- (a) und eines Ppropfcopolymers (b). Bei amphiphilen Systemen unterscheiden sich die Molekülteile stark in ihrem chemischen Aufbau und ihrer Polarität.

Mit den ABCs kann der Begriff der „Amphiphilie“ auf seine ursprünglich sehr allgemeine Bedeutung (Beides liebend) zurückgeführt werden. Gemeinhin versteht man unter amphiphilen Verbindungen lediglich solche, die sowohl hydrophil sind als auch lipophil sind und so die Öl/Wasser-Grenzfläche stabilisieren (das klassische Aufgabenfeld der Seifen, der Waschvorgang). Die „Philie“ der beiden ABC-Blöcke kann allerdings auf fast beliebige Materialien abgestimmt werden, so daß jegliche Grenzfläche zwischen unterschiedlichen Stoffen mit ihren verschiedenen Kohäsionsenergien oder Grenzflächenenergien stabilisiert werden kann.

Von der reinen Grundlagenforschung, aber auch von technischen Anwendungen her interessieren besonders die Grenzflächen zwischen ganz unterschiedlichen Substanzen: So ist der Übergang von Kunststoff und Glas auf Metall oder gar die Mischung dieser Substanzen von größter technischer Bedeutung. Ein weiteres Beispiel für eine mögliche Schlüsseltechnologie ist die Kontrolle des Übergang auf niederenergetische Medien wie Luft oder CO₂ durch entsprechende amphiphile Substanzen, was die Entwicklung nichthaftender Oberflächen, nanoporöser Isolierschäume und neuer, lösungsmittelfreier Verfahren ermöglicht. Eine dritte Klasse von Grenzflächen mit hoher technischer Bedeutung ist der oben angesprochene Übergang von Kunststoffen auf keramische oder oxidische Materialien.

Dabei ist bei den ABCs schon mit den einfachen Mitteln des polymerchemischen Handwerks eine Variation des Molekülaufbaus und der Chemie in einem viel weiteren Rahmen möglich als bei niedermolekularen Tensiden. So kann die chemische Struktur dieser Polymere durch die Wahl der Wiederholungseinheit, durch die mögliche Copolymerisation auch unterschiedlich funktionalisierter Comonomere sowie durch die Länge und die

Gestalt der einzelnen Molekülteile eingestellt werden. Neben der Gestaltung des polymeren Stabilisators durch klassische Polymerisationsprozesse, wobei manche Anforderungen (z. B. die gewählte Funktionalität mit der Zugänglichkeit entsprechender Monomere oder deren freie, kontrollierte Polymerisierbarkeit) nicht gleichzeitig erfüllt werden können, ist bei der Synthese der ABCs ein modularer Ansatz erfolgreich eingesetzt worden. Dieser, der als erste Stufe des supramolekularen Strukturaufbaus verstanden werden kann, ermöglicht die Entkopplung der Kontrolle von Kettenlänge, -statistik und -architektur von der Kontrolle des Chemismus (chemische Funktionalitäten, Polaritätsverteilungen)^[79–81] und wurde auf der Basis eines kommerziellen, in großen Mengen verfügbaren Blockcopolymers realisiert, Polystyrol-*block*-polybutadien. Dieses wird in ein reaktives Intermediat überführt und dann durch einfache, vollständige Reaktionen mit entsprechenden Bindungsmodulen mit der Fähigkeit zur Stabilisierung der genannten Grenzflächen zu Metallsalzen und Metallen,^[79] zu Luft und anderen Medien mit niedriger Kohäsionsenergiedichte^[80] sowie zu keramischen Materialien^[81] versehen.

Nahezu alle angesprochenen ABCs bilden infolge der starken Unterschiede der beiden Molekülteile in einigen Lösungsmitteln Micellen. Der definierte Strukturaufbau derartiger Micellen lässt sich anschaulich durch die Elektronenmikroskopie verdeutlichen. Abbildung 15 zeigt eine Aufnahme von Kugelmicellen

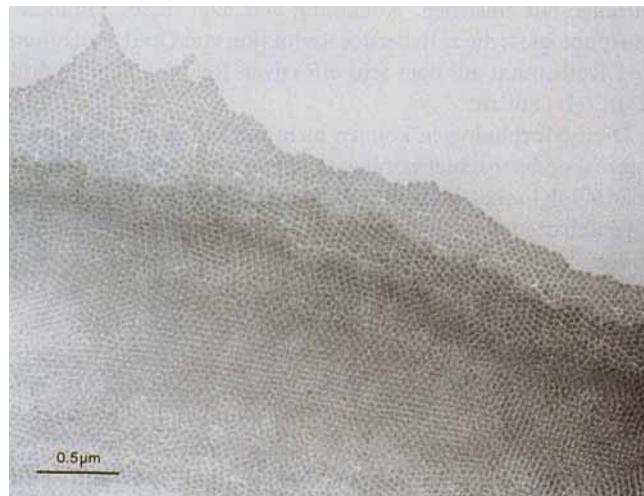


Abb. 15. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin)-Kugelmicellen. Die Oberfläche ist unter 45° mit Platin/Kohlenstoff bedampft, um die Micellstrukturen plastisch hervortreten zu lassen. Die Grautöne entstehen durch Schichtungen von bis zu drei Monolagen. In der obersten, dritten Schicht liegt teilweise eine nahezu perfekte Kugelpackung der einzelnen Micellen vor.

eines Polystyrol-*block*-poly(4-vinylpyridin)-Blockcopolymers. Man erkennt sehr schön, daß sämtliche Micellen – thermodynamisch kontrolliert – nahezu die gleiche Größe haben; die Polydispersität dieser molekularen Verbünde ist dabei so gering und die Stabilität so hoch, daß die Micellen Gitter und Schichten bilden, ohne durch Umlagerungsprozesse ihre individuelle Identität zu verlieren.

Grundlage aller weiteren Verwendungen dieser Aggregate, z. B. als Nanoreaktoren oder als Template, ist die Kontrolle von Micellparametern wie Form, Größe und Polydispersität. In den

letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß diese Aggregateigenschaften beinahe perfekt durch die Länge des solvatophilen und des kernbildenden Molekülteils sowie die Grenzflächenenergie zwischen Lösungsmittel und Micellkern kontrolliert werden. So wurde für den üblichen Fall von Systemen mit hoher Grenzflächenenergie ein einfacher Zusammenhang zwischen der Aggregationszahl der Micelle und den Blocklängen erhalten.^[82, 83] Die Beschreibung ist erstaunlicherweise auch für chemisch sehr unterschiedliche Systeme wie ionische und nichtionische Tenside und Blockcopolymere gültig.^[83] Damit kann auch der Micellaufbau durch die molekulare Struktur der Blockcopolymere kontrolliert werden: Die organisierte Aggregation ist tatsächlich bereits in der Primärstruktur kodiert.

3.3.2. Verwendung von ABCs an Grenzschichten und als Exo-Template

Die Blockcopolymere können nun in sehr unterschiedlicher Weise zur Stabilisierung von Grenzflächen eingesetzt werden. In der ersten Klasse von Anwendungen organisieren sich diese Micellen in der Nähe einer für den Micellkern attraktiven Oberfläche um und senken dadurch den Energieinhalt des Gesamtsystems. Dies entspricht dem in Abschnitt 3.2.3 aufgeführten Beispiel für eine Umsetzung an einem Exo-Templat. Hierdurch können auch Fällungen stabilisiert werden, was z. B. für die kolloidale Wirkstoffformulierung oder für die Präparation keramischer Materialien wichtig ist. Die Struktur des supermolekularen Verbunds ist dabei nicht mehr vom Micellcharakter geprägt.

Ein Beispiel für diese Art der Anwendung kann bei Blockcopolymern mit äußerst niedriger Grenzflächenenergie vorgeführt werden, die sehr viele nützliche Eigenschaften aufweisen. Diese Polymere bestehen z. B. aus einem Molekülteil aus gewöhnlichen Polymerbausteinen und einem zweiten mit perfluorierten Seitenketten.^[80, 84] Durch die hinsichtlich der ihrer Hydrophobie sehr unterschiedlichen Kette kommt es auch bei diesem System zur Mikrophasenentmischung und zu einer außergewöhnlich hohen Ordnung im Nanometerbereich (Abb. 16). Auch hier lässt sich der rein optische Eindruck durch Röntgenkleinwinkelstreuung quantitativ nachvollziehen, wobei eine Reihe der in



Abb. 16. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der spontanen Orientierung eines teilverfloruierten Blockcopolymers (onduliert hexagonale Mesophase).

Abbildung 2 beschriebenen Mesophasen auch eingestellt und identifiziert werden konnten.^[80]

Wie die entsprechenden fluorierten Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe weisen diese Systeme durch die sehr hohe lokale Ordnung im Nanometerbereich eine äußerst niedrige Grenzflächenenergie nahe dem theoretischen Minimalwert auf (und unterdrücken damit sehr wirksam Haftung und Reibung), wobei dieser Effekt erhalten bleibt, wenn man diese Blöcke einem Standardkunststoff zumischt. Im Unterschied zum bekannten Teflon ist das fluorierte Blockcopolymer in gängigen Lösungsmitteln löslich, schmelzverarbeitbar und weist eine glatte Oberfläche auf. Die sehr niedrige Kohäsionsenergiedichte des fluorierten Blocks sorgt auch dafür, dass diese Polymere sich micellar in überkritischem CO₂ lösen, was den Einsatz dieser Substanzen als Stabilisatoren für die Herstellung trockener Mikropartikel durch Fällung bei der Dekompression überkritischer Gase ermöglicht.^[85]

3.3.3. Verwendung von ABCs als Endo-Template: das Konzept molekularer Reaktoren

Eine andere Art der Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren liegt darin, die in Abschnitt 3.3.2 erwähnten, äußerst stabilen Micellen als „molekulare Reaktionsgefäß“ zu nutzen; in solchen Micellen können chemische Reaktionen beschränkt auf die Nanometerskala durchgeführt werden.^[86–89] Dies ist besonders relevant für Reaktionen, die zu Festkörpern führen, wie Reduktionen oder die Fällung als Sulfide und Oxide, da dabei die Größe des gebildeten Festkörpers durch das mesoskopische Reaktionsgefäß begrenzt wird.

Hierfür werden zuerst die Micellen mit den Reaktanten, z. B. mit Metallsalzen beladen. Üblicherweise ändern sich dabei die kolloidalen Parameter von Micelltypen mit hoher Grenzflächenenergie nicht; es ist aber möglich, die Micellbildung schwach aggregierender Systeme durch die Aufnahme ionischer Gruppen überhaupt erst zu induzieren.^[90] In beiden Fällen ist es nicht erforderlich, daß sich die entsprechenden Salze im reinen Lösungsmittel lösen: Im Regelfall ist die Dispersionswirkung der Blockcopolymere so groß, daß die Salzkristalle durch einfaches Rühren in die Micellen aufgenommen werden. Dabei kann die Triebkraft der Solvatation durch die ABCs durch Säure/Base-Reaktionen zustandekommen; andere Möglichkeiten sind durch komplexierende Liganden sowie durch hochdipolare Zwitterionen am Polymer gegeben. Letztere Systeme sind sogar in der Lage, Kochsalz in Toluol „aufzulösen“. Diese Solvatation in artfremdem Medien ist ein weiteres Beispiel für die in Abschnitt 3.3.1 angesprochene „Verallgemeinerung der Amphiphilie“. Mit den ABCs können nicht nur Nanostrukturen hergestellt werden, sondern man kann auch effizient Reaktionen vorantreiben, bei der Reaktanten aus verschiedenen Phasen umgesetzt werden (eine Art Phasentransferkatalyse).

Diesbezüglich haben wir unter anderem Blockcopolymeren des Typs Polystyrol-block-poly(4-vinylpyridin) untersucht, mit denen unterschiedlichste Metall- und Halbleiterkolloide stabilisiert werden können.^[79, 88, 89, 91] Aber auch durch den bereits erwähnten modularen Ansatz mit polymeranalogen Reaktionen lassen sich solche metallbindenden Polymere herstellen, wobei durch die Variation der Bindungsstellen und der Ligandentypen

die ganze Palette von harten, hochgeladenen Metallionen (z. B. Co³⁺, Fe³⁺) bis zu weichen, leicht polarisierbaren Metallen (z. B. Pd²⁺, Pd⁰) stabilisiert werden kann. Außerdem lassen sich durch die Liganden die elektronischen Eigenschaften wie auch die chemische Reaktionsfähigkeit des noch zu diskutierenden kolloidalen Metallteilchen/Polymer-Verbunds abstimmen.

Die Umsetzung der substanzbeladenen Micellen, z. B. durch Reduktion, Fällung als Sulfide oder Oxide, führt zum eigentlichen chemischen System, welches sich aus den Komponenten Metall- oder Halbleiterkolloid (funktionelle Komponente) und Blockcopolymeren (Strukturkomponente, welche stabilisiert und modifiziert) zusammensetzt. Dabei können durch die Art der Reaktionsführung sowie der Anbindung und der Stabilität der sich bildenden Partikel in den Micellen unterschiedlichste geordnete Morphologien eingestellt werden. Drei besonders schöne Morphologien sind in Abbildung 17a–c dargestellt.

Bei homogener Reaktionsführung mit langsamer Nucleation wächst das gesamte Material in jedem Nanoreaktor zu einem einzelnen Teilchen zusammen; wir nennen diese Morphologie die „Kirsch-Morphologie“ (Abb. 17a). Bei homogener Reaktion mit schneller Nucleation bilden sich pro Micellreaktor viele Kolloidteilchen aus, deren Zahl nur vom Übersättigungsverhältnis abhängt. In diesem Grenzfall erhalten wir zwar sehr stabile Teilchen, können deren Größe aber nicht mehr über die Micellgestalt einstellen. Abbildung 17b zeigt diese „Himbeer-Morphologie“, die z. B. bei der Reduktion von Gold, Palladium und Ruthenium mit dem sehr effektiven Reagens Superhydrid (LiBEt₃H) auftritt.

Diese Morphologien können nicht nur mit dem Elektronenmikroskop beobachtet werden, sondern haben sehr unterschiedliche katalytische, elektronische, magnetische und auch optische Eigenschaften, wie oft schon an der Farbe zu erkennen ist, zur Folge.

Bei der Kirsch-Morphologie können über die Größe des Micellreaktors und die darauf beruhende Größe des Metall- oder Halbleiterkolloids die optischen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften des Systems eingestellt werden. Die Abstimmbarkeit der elektronischen Eigenschaften (bei Edelmetallen die Plasmonenresonanz, bei Halbleitern die Bandlücke) beruht auf dem „Größenquantisierungseffekt“^[92, 93] und ist für einige moderne Anwendungen von Kolloiden, wie die Elektro- und die Photolumineszenz oder die Photolyse von Wasser, von großem Interesse.^[94]

Für den Magnetismus von Kolloiden ist bekannt, daß man über bei entsprechenden Verbindungen über die Partikelgröße das ganze Spektrum von paramagnetischem Material (sehr kleine Cluster) über superparamagnetisches Verhalten (mittlere Kolloidgrößen) bis hin zur ferromagnetischen Antwort (große Teilchen) einstellen kann. Für eine derartige Kontrolle des Magnetismus bietet das Mikroreaktorkonzept mit ABCs nahezu ideale Voraussetzungen, wie vor kurzem anhand der Größenkontrolle von Cobaltkolloiden in Blockcopolymermicellen durch Anwendung entsprechender Reduktionsprozesse gezeigt wurde.^[95] Besonders die superparamagnetischen Supermoleküle mit der sehr hohen Spindichte von elementarem Cobalt sind dabei sehr interessant für die Entwicklung neuer Magnetofluide und magnetischer Kunststoffteile.

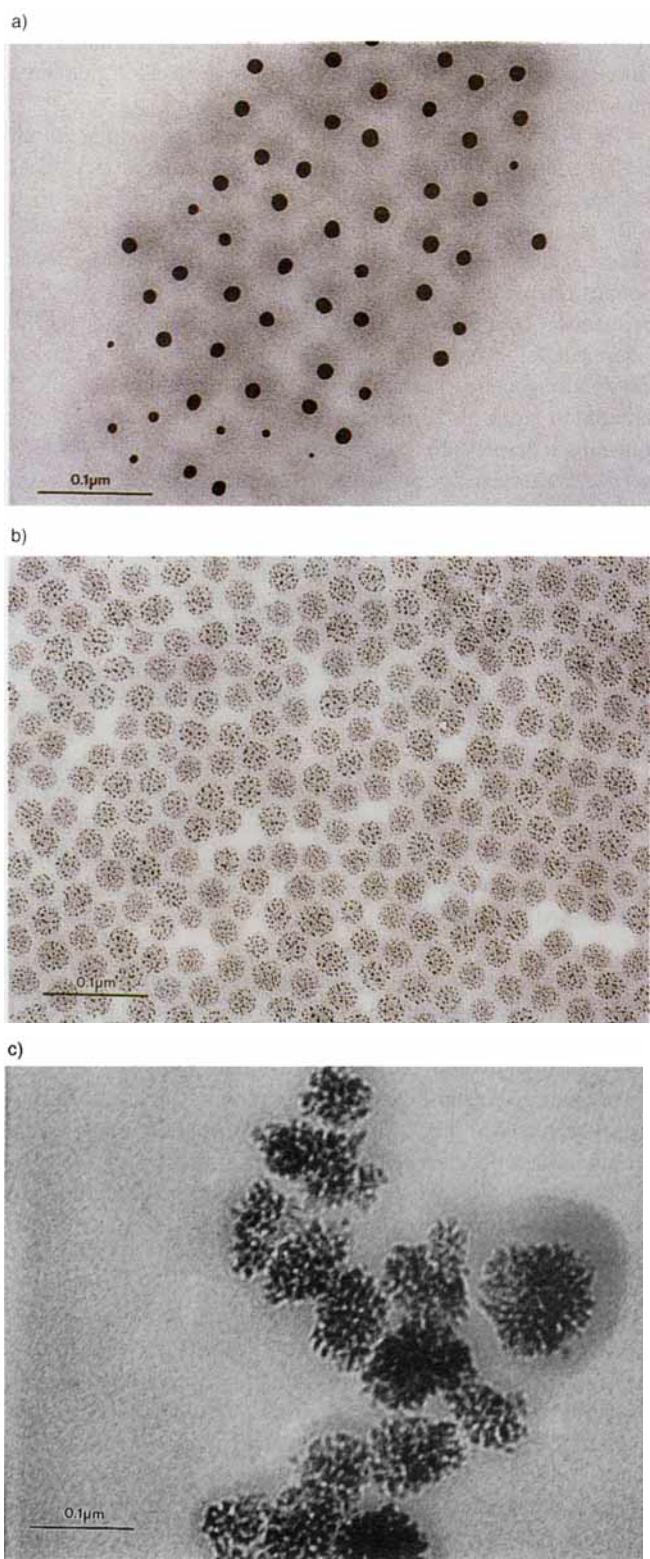


Abb. 17. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einiger Morphologien von Blockcopolymer-stabilisierten Kolloidteilchen: a) „Kirsch-“, b) „Himbeer-“, c) „Blumenkohl-Morphologie“.

Für katalytische Experimente ist dagegen die Himbeer-Morphologie mit ihrer sehr großen Metalloberfläche bei gleichzeitig hoher Stabilisierung besonders geeignet. Erste Untersuchungen zur katalytischen Aktivität von Palladiumkolloiden, die mit Polystyrol-block-poly(4)vinylypyridin stabilisiert waren, in der Hy-

drierung ergaben, daß sorgfältig gewählte Systeme nahezu die gleiche Reaktivität wie industriell optimierte heterogene Standardkatalysatoren aufweisen,^[89, 96] aber eine substantiell verbesserte Selektivität und Lebensdauer haben. Die erhöhten Standzeiten und Selektivitäten sind leicht erklärbar: Die Palladiumkolloide sind zum einen im Micellkern sterisch stabilisiert, werden zum anderen aber durch deaktivierende Gruppen komplexiert; die hohe Reaktivität ist hierbei zunächst überraschend. Man kann nur spekulieren, das die sterische Hinderung durch eine stark erhöhte Oberfläche und Konzentration der eigentlich katalytisch aktiven Stellen kompensiert wird.

Da schon bei Experimenten mit tensidstabilisierten Metallkolloiden überlegene Aktivitäten, Selektivitäten und Standzeiten z. B. bei Hydrierungen festgestellt wurden,^[97–99] bestätigen diese Daten einen für kolloidale Katalysatorsysteme offensichtlich als generell anzusehenden Trend.

Neuere Untersuchungen zur palladiumkatalysierten C-C-Verknüpfung (Heck-Reaktion) mit Blockcopolymer- und Tensid-stabilisierten Kolloiden stützen die bei der Hydrierung festgestellten Befunde.^[100, 101] Auch hier sind mit den Polymer-Metallkolloid-Hybridren bei leicht abgesenkter Reaktivität, längere Standzeiten bei Umsatzzahlen (turnover numbers) > 50000 möglich.^[101]

Das Konzept des „molekularen Reaktors“ hat aber noch weitgehende Möglichkeiten: Dadurch, daß man in der Lage ist, alle Metallionen einer Micelle zu einem Teilchen zu verschmelzen, sind auch bimetallische Systeme variabler Zusammensetzung zugänglich. Anders als bei Standardpräparationen, bei denen die beiden Metallkomponenten oft in verschiedenen Partikeln nebeneinander vorliegen, sind im molekularen Reaktor die Metalle im Regelfall elektronisch gekoppelt, was zu interessanten Möglichkeiten im Hinblick auf elektrochemische Potentiale und katalytische Aktivität führt. So konnte die Reaktivität von Palladiumkolloiden signifikant durch den Einbau von 30 % Gold (in reiner Form katalytisch inaktiv) gesteigert werden.^[95]

Diese chemischen Systeme aus amphiphilen Polymeren und Kolloidteilchen bieten zudem einige Möglichkeiten, die von den Polymeren stammen und die an den Materialverbund „vererbt“ werden. So kann die Löslichkeit von Katalysatorkolloiden für die Anwendung gezielt eingestellt werden: Oberhalb der θ -Temperatur des solvatophilen Blocks (einer thermodynamischen Löslichkeitsgrenze) ist das Reaktionsgemisch der katalytischen Reaktion quasi-homogen; nach Abkühlung unter die θ -Temperatur fällt der Katalysator vollständig aus. Der Niederschlag kann dann dem Prozeß ohne weitere Reinigung durch simples Aufheizen wieder zugeführt werden. Der entstehende Verbund aus Kolloidteilchen und Polymermicelle ist dabei außerordentlich stabil: Wie ein einfaches Polymermolekül kann er gefällt und wieder gelöst, verfilmt oder chemischen Reaktionen unterworfen werden, ohne daß sich die kolloidalen Charakteristika wie Größe und Verteilungsbreite ändern.

Abbildung 17c zeigt eine Morphologie von kolloidalem Zinkoxid in Blockcopolymermicellen, die typisch ist für oxidische Keramiken und Halbleiter: Die entstehenden Primärteilchen können durch den polymeren Stabilisator nicht immobilisiert werden, sondern aggregieren zu stabilen, blumenkohlartigen Überstrukturen mit engere Größenverteilung. Bei dieser Aggregation bleiben interessanterweise die optischen und elektronischen Eigenschaften der Primärpartikel wie Bandlücke,

Exitonenfrequenz und Resonatorstärke erhalten; ein typisches UV-Spektrum eines solchen Materials ist in Abbildung 18^[102] dargestellt.

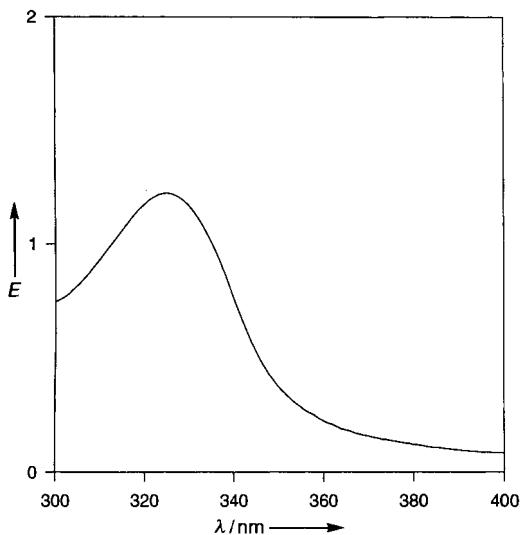


Abb. 18. UV/Vis-Spektrum von Blockcopolymer-stabilisierten ZnO-Kolloiden. Die UV-Absorptionskante entspricht dem Abstand von Valenz- und Leitungsband in diesem Wide-bandgap-Halbleiter und kann durch die Partikelgröße eingestellt werden.

Der im vorliegenden Fall angestrebte Nutzen besteht nur in den UV/Vis-Eigenschaften des Materials: Die ZnO-Partikel sind effektive UV-Absorber, die optisch vollkommen transparent sind. Solche einfachen und gesundheitlich unschädlichen Kolloide können in transparenten Verpackungen oder in kosmetischen Formulierungen Einsatz finden und damit die niedermolekularen UV-Absorber ersetzen, welche bekanntlich einige Nachteile aufweisen.

Unserer Meinung nach unterstreicht das Beispiel der Herstellung und Nutzung stabiler Funktionskolloide in Blockcopolymern und die darauf aufbauende Gestaltung chemischer Systeme deutlich die Grundprinzipien des nanochemischen Ansatzes, aber auch die möglichen Leistungspotentiale: Durch die gezielte Anordnung an sich artfremder Materialien im Nanometerbereich durch das Layout geeigneter Wechselwirkungen werden in vielversprechender Weise Eigenschaften der Polymere (z. B. Stabilität, Elastizität und Verfilmbarkeit) mit denen der Kolloidteilchen (optische, elektrische und magnetische Eigenschaften) kombiniert.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Der Chemiker kommt nun in die Lage, geeignet funktionalisierte Bausteine, oft Polymere und kolloidale Verbindungen, durch amphiphile Moleküle vorzuorganisieren und zu verbinden. Es entstehen Materialien mit einer Ordnung auf der Nanometerskala und einer Strukturhierarchie, bei denen neue Eigenschaften und Eigenschaftskombinationen durch die räumliche Anordnung und die „Teamarbeit“ von Funktionsgruppen erzeugt werden. Das Anwendungspotential, das sich bei diesem Übergang von Molekülen zu chemischen Systemen ergibt, ist

gut durch den entsprechenden Schritt in der Elektronik zu beschreiben, der sich beim Übergang von Einzelkomponenten zum integrierten Schaltkreis ergab.^[12]

Die Eigenschaften oder Eigenschaftskombinationen durch die Überstruktur chemischer Systeme beschränken sich nicht auf besondere Werkstoffeigenschaften, sondern schließen auch z. B. Transportaufgaben, sensorische oder elektrooptische Effekte ein. Die angeführten Beispiele aus dem Bereich der funktionalisierten Polymerdispersionen mit der Fähigkeit zur Zellpermeation oder zum selektiven Ionenaustausch deuten solche Gruppeneffekte bereits an. Aus der aktuellen Forschung zur Entwicklung neuer Verbindungen, die im oben (Abschnitt 2) genannten Sinne als Komponenten wirken können, konnte nur auf einige Beispiele für polymere, kolloidale und mesoporöse Verbundsysteme eingegangen werden, die wirklichen Chancen und Möglichkeiten sind naturgemäß viel größer.

Neben der mehr chemisch orientierten Herstellung neuer Komponenten, die zur Selbstorganisation befähigt sind, ist ein gleichberechtigtes Forschungsziel die Entwicklung von Methoden, um diese Kompartimente supramolekular zu ordnen oder sie sich ordnen zu lassen, wobei die hier vorgestellte lyotrope oder amphrophe Organisation einer von mehreren möglichen Wegen ist.

Die so hergestellten Materialien sind nicht nur einfach schön und für die reine Grundlagenforschung interessant; es gibt vielmehr zahlreiche Anwendungen, die von typischen „High-Tech“-Produkten bis zu lösungsmittelfreien Lacken, ungiftigen Funktionskomponenten, schonenden Arzneistoffformulierungen oder Materialien für eine effektive Abwasserreinigung reichen.

Die chemische Herstellung von Strukturen im Nanometerbereich und die Erkundung und Nutzung ihrer Grenzflächen wird von den meisten Planungskommissionen, die die Möglichkeiten für Wissenschaft und Technik des 21. Jahrhunderts evaluieren sollen, nahezu einstimmig zu den wichtigsten Schlüsseltechnologien gezählt. Wie die American Science Foundation in ihrem Amundsen-Report feststellt, in dem dem amerikanische Wissenschaftsbetrieb Vorschläge für ein koordiniertes, zukünftiges Handeln unterbreitet werden, ist die Nanochemie in nicht weniger als vier der sieben als „key technologies“ erarbeiteten Themenkomplexe gefordert.

Über den sich jetzt schon ankündigenden direkten Spin-off solcher Bemühungen hinaus bleibt als Fernziel der kontrollierte Aufbau künstlicher Materialien – analog dem Aufbau biogener Materialien – über mehrere Integrationsstufen und Strukturhierarchien, um so zu effektiveren und intelligenteren chemischen Funktionssystemen und Materialien zu gelangen. Jean-Marie Lehn schrieb: „The development of advanced materials may take full advantage of the control provided by information-dependent supramolecular processes for the production of large scale architectures in a sort of molecular and supramolecular tectonics leading to a nanotechnology and nanomaterials of organic or inorganic nature“.^[13] Wir zumindest sind auf die Entwicklung solcher Systeme schon aus rein ästhetischen Aspekten gespannt.

Wir danken Michael Breulmann, Helmut Cölfen, Stephan Förster, Jürgen Hartmann, Susanne Henke, Hans-Peter Hentze, Sascia Oestreich und Annette Pape für ihre Hilfe beim Verfassen

dieses Manuskripts oder für die Überlassung wissenschaftlichen Materials. Besonderen Dank schulden wir Christian Burger für die Konzeption der Computergrafiken, George S. Attard und Mark Edgar für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der mesoporösen Keramiken sowie Claus-M. Lehr für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Drug-Delivery-Systeme. Unsere Arbeiten wurden von der Max-Planck-Gesellschaft gefördert.

Eingegangen am 27. Juni,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1996 [A172]

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems*, Wiley, New York, 1995.
- [3] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden, 1915.
- [4] „Toute langue est un classement et tout classement est oppressif.“ (Jeder Sprachcode ist eine Klassifizierung, und jede Klassifizierung ist einschränkend oder unterdrückend. Aus Lit. [1]).
- [5] D. W. Schaefer, *Science* 1989, 243, 1023.
- [6] a) „Theory of Self-Assembly“: M. E. Cates, S. A. Safran, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996, 1, 327; b) „Experimental Self-Assembly“: J. F. Holzwarth, G. M. Whitesides, *ibid.* 1996, 1, 61.
- [7] P. Schuster, *Origins Life Evol. Biosphere* 1993, 23, 373.
- [8] G. Wulff, *Angew. Chem.* 1995, 105, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 35, 1812.
- [9] Y. Moroi, *Micelles. Theoretical and Applied Aspects*, Plenum, New York, 1992.
- [10] J. Darnell, H. Lodish, B. Baltimore, *Molecular Cell Biology*, Scientific American Books, New York, 1990.
- [11] E. Harbers, H. Notbohm, *Chem. Unserer Zeit* 1987, 21, 82.
- [12] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, VCH, Weinheim, 1994.
- [13] J. M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta* 1990, 1, 1031.
- [14] C. Burger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] E. D. Goddard, *Colloids Surf.* 1986, 19, 301.
- [16] a) K. Hayagawa, J. P. Santerre, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 3866; b) *ibid.* 1983, 87, 506.
- [17] B. Philipp, W. Dawydoff, K.-J. Linow, *Z. Chem.* 1982, 22, 1.
- [18] M. Antonietti, J. Conrad, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1869.
- [19] P. G. de Gennes, *J. Phys. Lett.* 1983, 44, 1.
- [20] P. S. Pershan, *Structure of Liquid Crystal Phases*, World Scientific, Singapore, 1988.
- [21] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules* 1994, 27, 6007.
- [22] M. Antonietti, M. A. Micha, C. Burger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] M. Shimomura, T. Kunitake, *Polym. J.* 1984, 16, 187.
- [24] Y. Ishikawa, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 621.
- [25] Y. Okahata, K. Taguchi, T. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5300.
- [26] Y. Okahata, G. Enna, *J. Phys. Chem.* 1992, 92, 4546.
- [27] M. Antonietti, A. Kaul, A. Thünemann, *Langmuir* 1995, 11, 2633.
- [28] E. Evans, D. Needham, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 4219.
- [29] R. M. Servuss, W. Helfrich, *J. Phys. (Paris)* 1989, 50, 809.
- [30] W. Harbich, W. Helfrich, *J. Phys. (Paris)* 1990, 51, 1027.
- [31] W. Helfrich, B. Klosgen, G. Forgacs, in *Dynamic Phenomena at Interfaces, Surfaces and Membranes* (Hrsg.: D. Beysens, N. Boccarda, G. Forgacs), Nova Science, Commack, NY, 1993.
- [32] M. Antonietti, A. Wenzel, A. Thünemann, *Langmuir* 1996, 12, 2111.
- [33] R. Götz, W. Helfrich, *J. Phys. II* 1996, 6, 15.
- [34] Y. Okahata, G. Enna, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 4546.
- [35] M. Antonietti, M. Neese, G. Blum, F. Kremer, *Langmuir* 1996, 12, 4436.
- [36] M. Antonietti, M. Maskos, G. Blum, F. Kremer, *Acta Polym.* 1996, 47, 460.
- [37] M. Antonietti, S. Henke, A. Thünemann, *Adv. Mater.* 1996, 8, 41.
- [38] A. Thünemann, H. Kamusewitz, M. Antonietti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] W. Stöber, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26, 62.
- [40] S. Nishikawa, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 1994, 165, 141.
- [41] M. Antonietti, R. Basten, S. Lohmann, *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 441.
- [42] M. Antonietti, W. Bremser, D. Müschenborn, C. Rosenauer, B. Schupp, M. Schmidt, *Macromolecules* 1991, 24, 6636.
- [43] M. Antonietti, T. Nestl, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1994, 15, 111.
- [44] F. Menger, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1086.
- [45] M. Antonietti, H. P. Hentze, *Adv. Mater.* 1996, 8, 840.
- [46] M. Antonietti, A. Briel, C. Tank, *Acta Polym.* 1995, 46, 254.
- [47] M. Antonietti, S. Lohmann, C. van Niel, *Macromolecules* 1992, 25, 1139.
- [48] M. Antonietti, W. Bremser, S. Lohmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1992, 89, 62.
- [49] M. Antonietti, S. Lohmann, C. D. Eisenbach, U. S. Schubert, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1995, 16, 283.
- [50] M. Antonietti, R. Basten, F. Gröhn, *Langmuir* 1994, 10, 2498.
- [51] E. Haltner, R. Basten, G. Borchard, M. Antonietti, C. M. Lehr, *Proc. Int. Symp. Control Rel. Bioact. Mater.* 1995, 22, 248.
- [52] W. R. Palani Raj, M. Sasthav, H. M. Cheung, *Polymer* 1993, 34, 3305, zit. Lit.
- [53] T. H. Chieng, L. M. Gan, C. H. Chew, L. Lee, S. C. Ng, K. L. Pey, D. Grant, *Langmuir* 1995, 11, 3321.
- [54] M. Antonietti, H. P. Hentze, *J. Coll. Polym. Sci.* 1996, 274, 696.
- [55] M. Antonietti, S. Henke, H. P. Hentze, C. Göltner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [56] C. Petit, P. Lixon, M. P. Pilani, *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 12974.
- [57] J. Tanori, N. Duxin, C. Petit, I. Lisiecki, P. Veillet, M. P. Pilani, *Colloid Polym. Sci.* 1995, 273, 886.
- [58] K. Kurihara, J. H. Fendler, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 1983, 186, 41.
- [59] P. Barnickel, A. Wokaun, W. Sager, H. F. Eicke, *J. Colloid Interface Sci.* 1992, 148, 80.
- [60] R. Touroude, P. Girard, G. Marie, J. Kizling, M. Boutonet-Kizling, P. Stein, *Colloids Surf.* 1992, 67, 9.
- [61] D. Walsh, S. Mann, *Nature* 1995, 377, 320.
- [62] „From atomic to global scales in biominerilization“: C. S. Sikes, A. Wierzbicki, V. J. Fabry, *Bull. Inst. Oceanogr.* 1994.
- [63] S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, *Science* 1993, 261, 1286.
- [64] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* 1994, 6, 9.
- [65] A. Monnier, F. Schütt, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* 1993, 261, 1299.
- [66] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- [67] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [68] C.-F. Cheng, Z. Luan, J. Klinowski, *Langmuir* 1995, 11, 2815.
- [69] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1571.
- [70] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* 1995, 378, 366.
- [71] G. S. Attard, M. Edgar, C. G. Göltner, *Langmuir*, eingereicht.
- [72] C. Göltner, S. Henke, M. C. Weißenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* eingereicht; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* eingereicht.
- [73] G. S. Attard, M. Edgar, J. W. Emsley, C. G. Göltner, *MRS Conf. Symp.* 1996, 425, 179.
- [74] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* 1996, 271, 67.
- [75] A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* 1988, 331, 546.
- [76] J. Aizenberg, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *J. Cryst. Growth* 1994, 142, 156.
- [77] B. R. Heywood in *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, New York, 1996, S. 143.
- [78] H. Cölfen, M. Antonietti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [79] M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann, S. Oestreich, *Macromolecules* 1996, 29, 3800.
- [80] M. Antonietti, S. Förster, S. Oestreich, *Acta Polym.*, eingereicht.
- [81] S. Förster, M. Breulmann, M. Antonietti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [82] M. Antonietti, S. Heinz, C. Rosenauer, M. Schmidt, *Macromolecules* 1994, 27, 3276.
- [83] S. Förster, M. Antonietti, E. Wenz, M. Zisenis, *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 9956.
- [84] D. R. Iyengar, S. M. Perutz, C. A. Dai, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Macromolecules* 1996, 29, 1229.
- [85] D. A. Canelas, D. E. Betts, J. M. DeSimone, *Macromolecules* 1996, 29, 2818.
- [86] a) M. Moffitt, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* 1995, 7, 1178; b) M. Moffitt, L. McMahon, V. Pessel, A. Eisenberg, *ibid.* 1995, 7, 1185.
- [87] H. Saito, S. Okamura, K. Ishizu, *Polymer* 1992, 33, 1099.
- [88] M. Antonietti, S. Heinz, *Nach. Chem. Techn. Lab.* 1992, 40, 308.
- [89] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* 1995, 7, 1000.
- [90] A. Roessner, M. Möller, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1995, 73, 156.
- [91] E. Wenz, A. Thünemann, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* 1996, 274, 795.
- [92] a) A. Henglein, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1861; b) *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5457.
- [93] H. Weller, *Angew. Chem.* 1993, 105, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 41.
- [94] J. N. Lewis, *Chem. Rev.* 1993, 93, 2693.

- [95] O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
- [96] M. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, im Druck.
- [97] H. Bönnemann, R. Brinkmann, R. Köppler, P. Neiteler, J. Richter, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 804.
- [98] H. Bönnemann, R. Brinkmann, P. Neiteler, *Appl. Organomet. Chem.* **1994**, *8*, 361.
- [99] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joussen, R. Köppler, B. Korall, P. Neiteler, J. Richter, *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 129.
- [100] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499.
- [101] A. Greiner, S. Klingelhöfer, persönliche Mitteilung.
- [102] M. Antonietti, S. Förster, J. Hartmann, S. Oestreich, E. Wenz, *Nach. Chem. Techn. Lab.* **1996**, *44*, 579.