

C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 18H; $OSi(CH_3)_2N$), 1.18 (s, 9H; $SiC(CH_3)_3$), 5.66 (s, 1H; GeH); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.37$ (s, 6C; $OSi(CH_3)_2N$), 16.59 (s, 1C; $SiC(CH_3)_3$), 25.92 (s, 3C; $SiC(CH_3)_3$), 123.86, 128.20, 129.34, 147.34 (4s; Aren-C); ^{29}Si -NMR (39.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.64$ (s, 3Si; $OSi(CH_3)_2N$), -56.91 (s, 1Si; $SiC(CH_3)_3$); IR (NaCl, Hexan): $\tilde{\nu} = 2105.3\text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse korrekt; Kryoskopie: ber. 654.60, gef. 660.

5: In 20 mL Benzol wurde **3** (0.9 g, 1.03 mmol) gelöst, bei ca. 25 °C trockener Sauerstoff etwa 10 s eingeleitet und die Mischung danach 30 min gerührt. Anschließend engte man bis auf einen gelblichen Feststoff ein und kristallisierte aus Hexan um, wobei **5** in Form von farblosen, quaderförmigen Stäbchen in einer Gesamtausbeute von 0.51 g (73 %) ausfiel. 1H -NMR (200.13 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.38$ (s, 36H; $OSi(CH_3)_2N$), 1.20 (s, 18H; $SiC(CH_3)_3$); ^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.57$ (s, 12C; $OSi(CH_3)_2N$), 16.65 (s, 2C; $SiC(CH_3)_3$), 26.04 (s, 6C; $SiC(CH_3)_3$), 123.31, 128.77, 129.95, 148.26 (4s; Aren-C); ^{29}Si -NMR (39.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.37$ (s, 6Si; $OSi(CH_3)_2N$), -55.85 (s, 2Si; $SiC(CH_3)_3$); 7Li -NMR (77.71 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.99$ (s, 2Li; GeOLi); Elementaranalyse korrekt; Kryoskopie: ber. 1353.07, gef. 1340.

Eingegangen am 9. Juli 1999 [Z13699]

- [1] K. W. Hellmann, L. H. Gade, O. Gevert, P. Steinert, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4069–4078.
- [2] M. Contel, K. W. Hellmann, L. H. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, M. Laguna, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3713–3715.
- [3] R. West, H. Sohn, D. R. Powell, T. Müller, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1002–1004.
- [4] S. Freitag, R. Herbst-Irmer, L. Lameyer, D. Stalke, *Organometallics* **1996**, 15, 2839–2841.
- [5] J. H. Hong, Y. Pan, P. Boudjouk, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 213–216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 186–188.
- [6] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1155–1164.
- [7] T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1551–1556.
- [8] A. G. Brook, F. Abdesaken, H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 9–13.
- [9] M. Veith, A. Detemple, V. Huch, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1135–1141.
- [10] F. Cosledan, A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, M. Veith, V. Huch, *Organometallics* **1998**, 17, 2222–2227.
- [11] H. Schmidbaur, J. Rott, G. Reber, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 727–732.
- [12] K. M. Baines, J. A. Cooke, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1484–1485.
- [13] M. F. Lappert, S. J. Miles, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, C4–C6.
- [14] O. Schütt, Dissertation, Universität des Saarlandes, **1999**.
- [15] Kristallstrukturanalysen: Diffraktometer: Stoe IPDS (**3**), Stoe AED 2 (**4**, **5**). – **3**: monoklin, $C2/c$, $a = 19.401(4)$, $b = 15.434(3)$, $c = 34.151(7)$ Å, $\beta = 98.31(3)^\circ$, $V = 10119(4)$ Å³, $Z = 8$, 5535 „beobachtete“ Reflexe, 496 Parameter, $R = 0.0633$. – **4**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 10.689(2)$, $b = 11.170(2)$, $c = 15.330(6)$ Å, $\alpha = 84.2(3)$, $\beta = 89.39(3)$, $\gamma = 73.24(3)^\circ$, $V = 1743.3(6)$ Å³, $Z = 2$, 3849 „beobachtete“ Reflexe, 356 Parameter, $R = 0.0373$. Der Hydridwasserstoff H(a) wurde mittels Differenzfouriersynthese lokalisiert und ließ sich mit freiem isotropem B -Wert verfeinern. – **5**: monoklin, $C2/c$, $a = 25.090(5)$, $b = 10.798(2)$, $c = 30.262(6)$ Å, $\beta = 106.99(3)^\circ$, $V = 7841(3)$ Å³, $Z = 8$, 4103 „beobachtete“ Reflexe, 370 Parameter, $R = 0.0598$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-133780 (**3**), -133781 (**4**) und 133782 (**5**) angefordert werden.
- [16] C. Brelière, F. Carré, R. J. P. Corriu, G. Royo, *Organometallics* **1988**, 7, 1006–1008.
- [17] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 603–606.

- [18] M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 885–887; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 828–830.
- [19] T. S. Cameron, K. M. Mannan, S. R. Strobert, *Cryst. Struct. Commun.* **1975**, 4, 601.
- [20] W. P. Freeman, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, P. K. Gantzel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2029–2031; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1887–1890.
- [21] P. B. Hitchcock, N. H. Buttrus, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 303, 321–327.
- [22] K. J. Weese, R. A. Bartlett, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2409–2413.
- [23] J. Hvosllef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439.
- [24] B. Bogdanović, C. Krüger, B. Wermeckes, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 817–818.
- [25] M. Motevalli, D. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2849–2855.
- [26] M. Veith, M. Nötzel, L. Stahl, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1264–1270.
- [27] C. Glidewell, M. B. Hursthouse, D. Lloyd, K. W. Lumbard, R. L. Short, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 400–401.
- [28] A. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, H. Marsmann, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1733–1737.
- [29] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1287–1288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1237–1238.

Morphosynthese von Bariumsulfat-Kristallen mit Hilfe von doppelhydrophilen Blockcopolymeren

Limin Qi, Helmut Cölfen und Markus Antonietti*

Das in Bezug auf Größe, Gestalt und Kristallstruktur gesteuerte Kristallwachstum (das Kristall-Design) – ein seit dem Mittelalter bekannter Manufakturprozess – ist nun ein Schlüsselaspekt der modernen Materialwissenschaften. Die Gründe dafür sind vielfältig und naheliegend. So beruht einerseits die Nutzung von Pulvern als Scheuermittel, Füllstoffe oder Vorläufer für keramische Formteile auf der Homogenität der Pulverpartikel hinsichtlich Partikelgrößen und -formen. Andererseits lässt sich an biokeramischer Materie wie Knochen, Zähnen oder Muschelschalen mit Eigenschaften, die die derzeitiger künstlicher Keramiken bei weitem überragen, erkennen, dass durch Steuerung des Wachstums einzelner Nanokristalle und deren Ausrichtung in eine geordnete Überstruktur in Wasser als Lösungsmittel umweltfreundliche Materialien zugänglich sind.^[1] In diesem Beitrag wird am Beispiel des Kristallwachstums von $BaSO_4$ vorgestellt, wie die biologischen Prinzipien des gesteuerten Kristallwachstums mit einfach zugänglichen Polymeren imitiert werden können. Dabei resultiert in Abhängigkeit von

[*] Prof. Dr. M. Antonietti, Dr. L. Qi, Dr. H. Cölfen
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Am Mühlenberg, Golm
14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-mail: pape@mpikg-golm.mpg.de

den funktionellen Gruppen des Polymers eine Vielzahl gut definierter Kristallmorphologien.

Die Morphologie von einzelnen Nanokristallen oder kolloidalen Mikropartikeln wird klassisch durch die Zugabe von niedermolekularen Additiven oder Salzen, durch hydrothermale Prozessführung oder durch spezielle Kristallisationsbedingungen gesteuert.^[2] Aus lebenden Systemen (z. B. Muschelschalen) isolierte biologische Polymere konnten auch in In-vitro-Experimenten eingesetzt werden.^[3] Kürzlich wurde eine neue Klasse von kristallmodifizierenden Polymeren eingeführt, die doppelhydrophilen Blockcopolymere,^[4] die sich bei der Steuerung der Kristallmorphologie von Calciumcarbonat^[4,5] und Hydroxyapatit^[6] als sehr aktiv erwiesen. Diese Polymere können als „molekulare Werkzeuge“ verstanden werden, bei denen ein Block (oder eine Untereinheit des Polymers) so beschaffen ist, dass er stark mit der mineralischen Oberfläche in Wechselwirkung tritt, während der andere nur dazu dient, den Reaktionsort in Wasser gelöst zu halten. Hier berichten wir über den Einsatz dieser Blockcopolymere zur Morphosynthese ungewöhnlicher Kristallüberstrukturen von BaSO₄.

Die kristallbindenden Polymerblöcke wurden über einen weiten Bereich chemischer Funktionalität variiert, indem Asparaginsäure, Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäurereste eingebaut wurden. Polyethylenglycol-*block*-(polyethylenimin)(polyessigsäure) (PEG-*b*-PEIPA, PEG = 5000 g mol⁻¹, PEIPA = 1800 g mol⁻¹) wurde wie in ^[4a] beschrieben präpariert. Polyethylenglycol-*block*-(polyethylenimin)(polysulfonsäure) (PEG-*b*-PEIPSA, PEG = 5000 g mol⁻¹, PEIPSA = 2360 g mol⁻¹) wurde aus dem gleichen Starterblock durch quantitative Reaktion mit 1,3-Propansulton hergestellt.^[4b] Ein kommerzielles Polyethylenglycol-*block*-polymethacrylsäure-Blockcopolymer (PEG-*b*-PMAA, PEG = 3000 g mol⁻¹, PMMA = 1, Goldschmidt AG) wurde wie erhalten verwendet. PEG-*b*-PMAA-Asp, ein Polymer mit Aminosäure-Seitenketten, wurde durch Amidierung von PEG-*b*-PMAA mit Asparaginsäure erhalten (27 %).^[4b] Des weiteren wurden die COOH-Gruppen von PEG-*b*-PMAA partiell monophosphoniert (21 %).^[5] Alle Polymere wurden durch erschöpfende Dialyse gereinigt. Im Folgenden werden die Kristallmodifikationen, die mit diesen fünf doppelhydrophilen Blockcopolymeren und mit dem Natriumsalz von Polymethacrylsäure (Aldrich, PMMA = 6500 g mol⁻¹) erhalten wurden, vorgestellt.

Die „Synthese“ der BaSO₄-Partikel ist eine einfache Fällungsreaktion durch simultane Zugabe von 0.5 M Ba(OAc)₂ (Aldrich) und 0.5 M (NH₄)₂SO₄ (Aldrich) zu einer (wenn nicht anders angegeben) auf pH 5 eingestellten wässrigen Lösung (1 g L⁻¹) der verschiedenen Polymere in einem Doppeljetreaktor,^[4a] der auf 25 °C temperiert wurde. Die kontinuierliche Zugabe der Reaktanten mit 0.5 mL h⁻¹ führte zu einer BaSO₄-Bildungsgeschwindigkeit von 1.39×10^{-5} mol min⁻¹. Sie wurde gestoppt, sobald die Lösung eine deutliche Trübung zeigte oder makroskopische Kristallbildung zu beobachten war. Die Niederschläge wurden mindestens 24 Stunden in der Mutterlösung belassen, um die Gleichgewichtseinstellung sicherzustellen.

Die resultierenden BaSO₄-Niederschläge wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselek-

tronenmikroskopie (TEM) charakterisiert (SEM: DSM-940-A-Mikroskop, TEM: EM-912-Omega-Mikroskop; Carl Zeiss, Jena). Für die Messung der Röntgenbeugung (XRD) mit einem PDS-120-Diffraktometer (Nonius GmbH, Solingen) und CuK α -Strahlung sowie die Thermogravimetrie (TG) auf einer Netzsch-TG-209-Einheit wurden getrocknete Kristallpulver verwendet. Die detektierten Beugungsmuster wurden mit der Elementarzelle der Baritstruktur als Referenz indiziert ($a = 8.97$, $b = 5.45$, $c = 7.15$ Å, Raumgruppe *Pnma*).^[7] Die Kristallitgröße der BaSO₄-Partikel wurde aus der Halbhöhenbreite des (211)-Peaks nach der Scherrer-Gleichung abgeschätzt.

Das Kontrollexperiment bei pH 7 ohne Additiv lieferte rechteckige BaSO₄-Kristalle, die etwa 0.6 µm lang sind und ein mittleres Achsenverhältnis von 1.2 aufweisen (Abbildung 1 a). Ähnliche Täfelchen wurden in Pufferlösungen bei

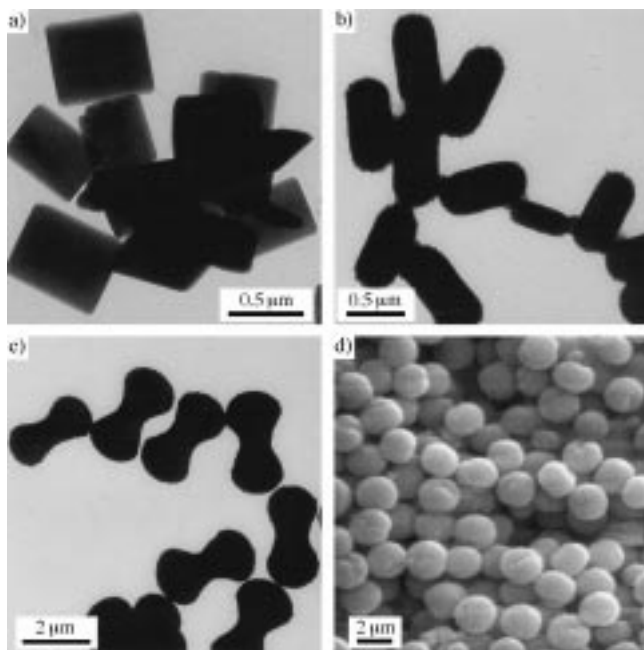


Abbildung 1. TEM- (a–c) und SEM-Aufnahmen (d) von BaSO₄-Partikeln, die ohne Additive (a) sowie in Gegenwart von PMAA (b), PEG-*b*-PMAA-PEIPA (c) und PEG-*b*-PMAA-Asp (d) erhalten wurden. Die Morphologien lassen sich als rechteckige Täfelchen (a), Stäbchen (b), Erdnüsse (c) und Aprikosen (d) beschreiben.

pH 5 und pH 9 erhalten, wobei allerdings bei pH 9 erhebliche Aggregation auftrat. Diese Morphologie entspricht derjenigen, die aus einer übersättigten Lösung unter statischen Wachstumsbedingungen erhalten wird. Jeder Kristall ist ein Einkristall, wobei die Längsseite entlang der [001]-Achse verläuft.^[8] Die von uns erhaltenen BaSO₄-Täfelchen sind jedoch deutlich kleiner, sehr wahrscheinlich weil das Doppeljet-Verfahren zu einer schnelleren Keimbildung und damit zu einer großen Zahl kleiner Kristalle führt.

Die in Gegenwart von PMAA bei pH 5 ausgefallenen Produkte sind zapfenartige Partikel mit einer mittleren Länge von 0.8 µm und einem Achsenverhältnis von ungefähr 2.1 (Abbildung 1 b). Die raue Oberfläche der Stäbchen weist darauf hin, dass sie aus primären Nanokristalliten bestehen müssen, was durch die Röntgendaten belegt wird, die eine

mittlere Kristallitgröße von 22 nm liefern. Die Gesamtgestalt der Verbundpartikel impliziert außerdem, dass die Überstruktur aus stäbchenförmigen Nanokristalliten aufgebaut sein muss, die entlang ihrer Stäbchenachse ausgerichtet sind. Dieses mit einem einfachen Polymer erhaltene Resultat impliziert das Vorliegen einer signifikanten Wechselwirkung zwischen den Carbonsäure-Einheiten im Polymer und dem kristallisierenden BaSO_4 . Sowohl der primäre Kristallisationsprozess als auch die kontrollierte Zusammenlagerung zu einer Überstruktur werden offensichtlich beeinflusst.

Wenn ein ähnlicher funktioneller Block mit einem inerten löslichen Polyethylenglycol-Block zu PEG-*b*-PMAA verbunden ist, wird eine neue Morphologie erzeugt. Bei pH 9 erhält man eine „Erdnuss“-artige Überstruktur (ähnlich Abbildung 1c, aber nur ca. 0.8 μm lang), die aus 14 nm großen Nanokristallen besteht, wohingegen man bei pH 5 „Pfirsich“-artige, ca. 2 μm große Partikel erhält, die wiederum aus 18 nm großen Primärkristalliten (XRD) zusammengesetzt sind (ähnlich Abbildung 1d). Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die Anbindung eines löslichen Blocks an die Templatstruktur für die auftretende Kristallmorphologie ebenfalls wichtig ist. Offensichtlich werden die Stabilisierung der Primärkristallite und ihre nachfolgende Aggregation zu einer Makrostruktur durch die lösliche Blockcopolymerstruktur erleichtert.

Die in Abbildung 1c gezeigten, etwa 3.0 μm großen „Erdnuss“-Partikel wurden mit PEG-*b*-PEIPA als Additiv bei pH 5 erhalten. PEG-*b*-PMAA-Asp bei pH 5 wiederum liefert „Pfirsich“-Partikel mit einer mittleren Größe von 2.3 μm (Abbildung 1d). In diesem Fall wird die äquatoriale Unterdrückung der partikulären Überstruktur sehr schön sichtbar. Beide Überstrukturen bestehen nach XRD-Untersuchungen aus Barit-Nanokristalliten (27 nm Größe für PEG-*b*-PEIPA und 19 nm für PEG-*b*-PMAA-Asp).

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass ähnliche erdnussförmige Hematit($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-Partikel durch ein Sol-Gel-Verfahren in Gegenwart von Sulfat-Ionen erhalten wurden.^[9] Es wurde gefolgert, dass Sulfat-Ionen das Wachstum in allen Richtungen senkrecht zur *c*-Achse des Hematits unterdrücken, was in kristallinen Nanostäbchen resultiert, wohingegen die Erdnuss-Überstruktur aus der Aggregation dieser Nadeln folgt, die durch spezielle Kräfte gesteuert wird.^[9, 10] Wir nehmen an, dass in unserem Fall die COOH-Gruppen von PEG-*b*-PMAA und PEG-*b*-PEIPA eine ähnliche Rolle spielen, indem sie die Barit-Kristallisation in alle Richtungen bis auf eine unterdrücken; die gerichtete Aggregation der stäbchenförmigen Primärkristallite führt dann zu den erdnussförmigen Partikeln. Erste TEM-Studien an ultramikrotomierten Proben bestätigen die Anwesenheit von nanometergroßen, stäbchenförmigen Primärkristalliten, was den vorgeschlagenen Bildungsmechanismus stützt.

Weiterhin wird spekuliert, dass die Abbildungen 1b–d verschiedene Stadien der gerichteten Aggregation von BaSO_4 -Nanostäbchen repräsentieren, die analog einem Prozess erfolgt, der für die Bildung von Fluorapatit-Überstrukturen in einer Gelatinematrix detailliert beschrieben wurde.^[11, 12] Ähnlich lässt sich die Bildung erdnussförmiger Partikel mit elektrischen Feldlinien um einen primären stäbchenförmigen Kristallit (vgl. Abbildung 1b) erklären, die die Aggregation weiterer Kristallite steuern. In unserem Fall bestätigen TEM-

Untersuchungen an Dünnschnitten, dass die Ausrichtung der primären Nanokristalle Kurven folgt, die dem klassischen Dipolfeld entsprechen (Daten nicht gezeigt). Weiteres Wachstum an den Enden der Erdnussstruktur führt zu einer Rückfaltung und schließlich zu einer Kugel mit äquatorialer Eindellung (den pfirsichförmigen Partikeln); auch diese Morphologie wurde bei Fluorapatitpartikeln als nächste Stufe des Wachstumsprozesses schon beschrieben.^[11]

Thermogravimetrische Experimente ergaben, dass die endgültigen Überstrukturen einen kleinen, aber relevanten Gehalt an Polymer aufweisen (5–12 Gew.-%), das zwischen den primären BaSO_4 -Kristalliten eingebettet ist. Die Tatsache, dass die Überstrukturen nicht auseinanderfallen, auch wenn Ultraschall oder ein Lösungsmittel für den löslichen Block angewendet werden, impliziert, dass das Polymer als Bindemittel oder „Mörtel“ die primären Kristallite zusammenklebt. Diese Bindung scheint stärker zu sein als bei Calciummineralien, da ähnliche CaCO_3 -Partikel durch Ultraschall in die primären Kristallite zerlegt werden können.

Phosphonierung der Carbonsäure-Einheiten von PEG-*b*-PMAA führt zu einer bemerkenswerten neuen Morphologie der BaSO_4 -Partikel. Es entstehen große Bündel von BaSO_4 -Nanofasern. Viele der Stäbchenbündel haben Längen von einigen zehn oder mehr Mikrometern und dabei meist klar definierte Startpunkte. Man kann Überstrukturen, die an Schneckenhäuser, Bananen oder Eistüten erinnern, beobachten. Abbildung 2a zeigt eine SEM-Aufnahme eines Eistüten

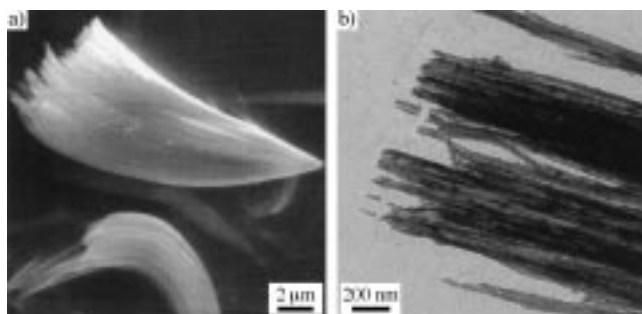


Abbildung 2. SEM- (a) und TEM-Aufnahmen (b) von BaSO_4 -Partikeln, die in Gegenwart von PEG-*b*-PMAAP mineralisiert wurden. Die hochvergrößerten Aufnahmen belegen klar die Struktur als Bündel von Nanofasern.

-förmigen Bündels von BaSO_4 -Nanofasern. Der gemeinsame Startpunkt der Nanofasern legt nahe, dass sie durch heterogene Keimbildung an einzelnen Zentren (z. B. am Treffpunkt der beiden Reaktantenjets oder an den Glaswänden des Reaktionsgefäßes) und anschließendes Kristallwachstum entlang einer bestimmten Kristallisationsachse gebildet wurden. Das kann wieder durch selektives Blockieren des Kristallwachstums an allen Kristallflächen außer einer durch Adsorption des Polymers erreicht werden. Das TEM-Bild eines Dünnschnitts der Probe ist in Abbildung 2b gezeigt; es bestätigt das Vorliegen von Nanofasern mit recht einheitlichen Durchmessern (20–30 nm) im Bündel. Die Röntgen-Diffraktogramme dieser Nanofasern enthalten relativ scharfe Barit-Signale, die aus dem Haupt-(211)-Peak eine mittlere Kristallitgröße von 60 nm ergeben, die sehr nah an der

Auflösung des Diffraktometers liegt. Dieses Resultat spricht sehr stark dafür, dass jede Faser ein Einkristall ist.

Weitere Informationen erhält man durch Elektronenbeugung an sehr dünnen Proben. Anders als bei den größeren Partikeln, die von uns bis jetzt nicht mikrotomiert werden konnten, war eine solche Präparation bei den BaSO_4 -Nanofasern möglich. Abbildung 3a zeigt ein typisches TEM-Bild

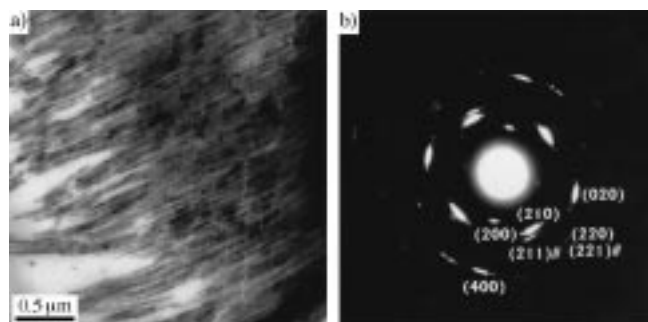


Abbildung 3. TEM-Aufnahme (a) und Elektronenbeugungsmuster (b) eines Dünnschnitts nahezu entlang der Faserachse von einem Bündel BaSO_4 -Nanofasern, das in Gegenwart von PEG-*b*-PMAAP gebildet wurde. Das Beugungsmuster entspricht dem Bereich oben rechts in (a), der hauptsächlich kontinuierliche, näherungsweise parallele Nanofasern enthält. Außer den mit „#“ bezeichneten Reflexen entsprechen alle der [001]-Zone von Barit. Die Beobachtung, dass der (210)-Reflex senkrecht zur Faserachse gefunden wird, impliziert, dass die Fasern entlang der kristallographischen [120]-Achse elongiert sind.

eines Dünnschnitts von einem Bündel, das in Gegenwart von PEG-*b*-PMAAP gebildet wurde. Der Dünnschnitt erfolgte nahezu entlang der Faserachse, was zu einem großen Bereich von langen, kontinuierlichen, zueinander parallelen Nanofasern mit ähnlichen Durchmessern (20–30 nm) führte. Im zugehörigen Elektronenbeugungsmuster (Abbildung 3b) treten elongierte, aber noch getrennte Reflexe auf, von denen die meisten als der [001]-Zone von Barit entsprechende Reflexe indiziert werden können. Der (210)-Reflex steht exakt senkrecht zur Faserachse, die somit entlang der kristallographischen [120]-Achse verlaufen sollte. Es ist bemerkenswert, dass im gesamten Beugungsmuster auch einige schwache, zu anderen Zonen gehörende Reflexe gefunden werden, was auf eine teilweise Rotation einiger Fasern um ihre Achsen zurückzuführen ist. So begleiten die Reflexe (211) und (221) die Reflexe (210) bzw. (220). Dass auch der (211)-Reflex nahezu normal zur Faserachse auftritt, bestätigt, dass die Fasern entlang der kristallographischen [120]-Achse elongiert sind. Das Fehlen einer Symmetrie bezüglich der [120]-Achse im Beugungsmuster deutet darauf hin, dass sich die einzelnen Fasern nicht beliebig um ihre Achse drehen können. Dies legt nahe, dass die Nanofasern in einem Einzelbündel vektoriell ausgerichtet sind und entweder geometrische Packungskräfte oder Kraftfelder zu einer hohen Korrelation zwischen den Fasern im Hinblick auf die kristallographische Orientierung führen. Des Weiteren lässt sich aus der Tatsache, dass die Nanofasern entlang der [120]-Achse wachsen, schließen, dass das PEG-*b*-PMAAP-Copolymer bevorzugt auf Kristallflächen parallel zur [120]-Achse adsorbiert, z. B. auf den (001)-, (210)- und (211)-Flächen.

Diese bemerkenswerte Wechselwirkung zwischen PEG-*b*-PMAAP und den wachsenden BaSO_4 -Partikeln lässt sich mit der Anordnung der Phosphonat-Einheiten entlang dem Polymerrückgrat erklären. Man weiß, dass Additive vom Typ der Polyphosphonate effektive Inhibitoren für die Kristallisation von Barit sind.^[13, 14] Selbst unser nur wenig phosphoniertes PEG-*b*-PMAAP führte noch zu einer deutlichen Verlangsamung der Kristallisation von BaSO_4 : Eine Kristallbildung konnte erst nach 180 min beobachtet werden, während bei der Verwendung von PMAA und den Carbonsäure-haltigen Blockcopolymeren die Lösungen bereits nach 50 min eine deutliche Trübung aufwiesen. Wurde die Zugabe der Reaktanten nach 180 min gestoppt, trat nur eine kleine Menge an großen Fasern auf, die übrigen Fasern bildeten sich anschließend langsam unter statischen Bedingungen. Dieser Befund spricht dafür, dass eine metastabile, inhibierte BaSO_4 -Spezies in relativ hoher Konzentration in Lösung gehalten wird (starke Inhibierung durch PEG-*b*-PMAAP), die erst langsam zu den beobachteten großen Bündeln von BaSO_4 -Fasern rekristallisiert.

Es ist bemerkenswert, dass ähnliche BaSO_4 -Nanofasern auch durch Kristallisation in inversen Mikroemulsionen erhalten wurden, die aus einer kontinuierlichen Ölphase und mit dem Detergens AOT (Natrium-5,14-diethyl-8,11-dioxo-7,12-dioxaoctadecan-2-sulfonat) stabilisierten Wassertropfchen bestanden.^[15] Auch in diesem Fall waren die Reaktionslösungen zunächst transparent und trübten erst nach relativ langer Zeit ein, was für einen ähnlichen Mechanismus der Nanofaserbildung spricht.

Eine beeindruckende blumenähnliche Morphologie, die nochmals den erstaunlichen Einfluss des funktionellen Musters in den doppelhydrophilen Copolymeren veranschaulicht, wurde bei der Kristallisation in Gegenwart des sulfonierten Derivats PEO-*b*-PEIPSA erhalten. Wie in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 4a) zu erkennen ist, entstehen

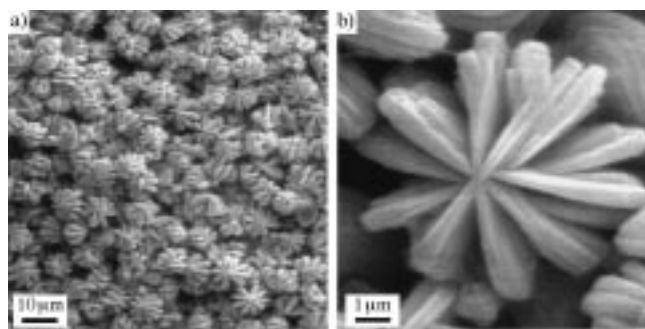


Abbildung 4. SEM-Aufnahme von BaSO_4 -Partikeln, die in Gegenwart von PEG-*b*-PEIPSA erhalten wurden. In (b) ist ein Ausschnitt von (a) vergrößert wiedergegeben.

ausschließlich „Kristallblumen“ einheitlicher Größe und Gestalt. Die meisten sind ungefähr 10 µm groß und haben zehn Blätter. Abbildung 4b zeigt eine Vergrößerung einer einzelnen solchen „Blume“.

Man kann facettenartige Oberflächen der blumenartigen Partikel erkennen, was darauf hinweist, dass die Partikel aus großen Kristallen bestehen. Dies ist in Einklang mit dem XRD-Beugungsmuster, das scharfe Barit-Reflexe enthält.

Auch dieser Bildungsmechanismus kann nur durch eine selektive Adsorption des Polymers erklärt werden. Im ersten Schritt wird vermutlich ein stäbchenförmiger Primärkristall gebildet (die Achse der Blume). In einem zweiten Schritt wachsen in die zehn Richtungen senkrecht zur Stäbchenachse, die nur schwach von PEG-b-PEIPSA blockiert werden (Rolle der Adsorptionsstärke), auf diese Primärkristalle weitere Kristalle auf. Schließlich überwachsen die Seiten der „Blütenblätter“ mit sekundären kristallinen Schichten.

Die Bedeutung der Polymere für die beobachteten BaSO₄-Kristallmorphologien muss noch einmal hervorgehoben werden. Die exponierten Flächen eines Baritkristalls unterscheiden sich in den Polaritätsmustern und gemittelten Grenzflächenenergien und adsorbieren die unterschiedlich funktionalisierten Polymere unterschiedlich effektiv. Ein polymermodifizierter Kristall wächst in die Richtung, in der die Kristallisation am wenigsten gehindert ist; Fasern werden gebildet, wenn alle außer zwei gegenüberliegende Kristallflächen blockiert sind. Erdnuss- und Pfirsich-artige Morphologien resultieren aus der kontrollierten Aggregation und Ausrichtung der einzelnen Kristallstäbchen, wobei Größe der Überstruktur und vektorielle Orientierung der Einzelkristalle durch eine Kombination von lokalen Feldern und Polymereigenschaften beeinflusst werden. Abhängig von der Stärke eines dipolaren Orientierungsbeitrags erhält man entweder die erdnussähnliche Morphologie oder geschlossene Kugeln. Ein Wachstumsmechanismus, bei dem das primäre Wachstum gestoppt wird und Sekundärwachstum nur an den Seitenflächen des Primärkristallstäbchens erlaubt ist, führt zu verzweigten oder blumenförmigen Überstrukturen.

Wir konnten hier zeigen, dass doppelhydrophile Blockcopolymere als wechselwirkende Template zur Raumtemperatur-Bildung von BaSO₄-Kristallen mit neuartigen Morphologien verwendet werden können. Diese BaSO₄-Partikel sind materialwissenschaftlich interessant, da Größe und Gestalt von Nanopartikeln Materialeigenschaften nachhaltig beeinflussen.^[16] Dass in Abhängigkeit von den Polymerfunktionalitäten bei Raumtemperatur verschiedene Typen von anorganischen Morphologien entstehen, erweitert die Möglichkeiten der anorganischen Morphogenese,^[17] da polyan-

ionische Blockcopolymere Protein-Makromolekülen, wie sie in Organismen das Biomineral-Wachstum steuern,^[18, 19] und synthetischen Proteinmimetika^[20] ähnlich sind. Durch Variation der bindenden und solvatisierenden Blöcke in doppelhydrophilen Blockcopolymeren sollten noch spezifischere Template für die Bildung komplexer Architekturen zugänglich werden.

Eingegangen am 27. April 1999[Z13321]
ergänzte Fassung am 13. September 1999

- [1] S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams, *Biomineralization, Chemical and Biochemical Perspectives*, VCH, Weinheim, **1989**.
- [2] E. Matijevic, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 412–426.
- [3] S. Weiner, L. Addadi, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 689–702.
- [4] a) M. Sedlak, M. Antonietti, H. Cölfen, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 247–254; b) M. Sedlak, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 582–589.
- [6] M. Antonietti, M. Breulmann, C. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2493–2500.
- [7] C. M. Pina, U. Becker, P. Risthaus, D. Bosbach, A. Putnis, *Nature* **1998**, *395*, 483–486.
- [8] B. R. Heywood, S. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4681–4686.
- [9] T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, *Colloids Surf. A* **1993**, *79*, 233–247.
- [10] D. Shindo, G.-S. Park, Y. Waseda, T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *168*, 478–484.
- [11] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2788–2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2624–2626.
- [12] a) S. Busch, Dissertation, Technische Hochschule, Darmstadt, **1998**; b) S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, F. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1643–1653.
- [13] R. J. Davey, S. N. Black, L. A. Bromley, D. Cottier, B. Dobbs, J. E. Rout, *Nature* **1991**, *353*, 549–550.
- [14] M. C. Leeden, G. M. Rosmalen, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *171*, 142–149.
- [15] J. D. Hopwood, S. Mann, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1819–1828.
- [16] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- [17] H. Yang, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1997**, *386*, 692–695.
- [18] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67–69.
- [19] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Nature* **1996**, *381*, 56–58.
- [20] J. P. Garrair, C. S. Sikes, *Colloids Surf. A* **1993**, *80*, 103–112.