

**Synthese von Bariumsulfat-Spiralen aus tensid-beschichteten Nanopartikeln**

# Die Chemie der Form

Stephen Mann\*

Die Entstehung komplexer Morphologien in lebenden und nicht belebten Systemen ist für Wissenschaftler, die den Ursprung und die Entwicklung von Form und Struktur erforschen, ein großes Rätsel. Während der vergangenen Jahre machten Biologen einerseits und Physiker andererseits bahnbrechende Fortschritte bei der Erklärung grundlegender Fragen zur Morphogenese und zur Bildung von Mustern. Chemiker dagegen beginnen gerade erst, die Herstellung synthetischer Materialien in Betracht zu ziehen, deren äußeres Erscheinungsbild der Natur entliehen ist. Dieser Aufsatz zeigt einen Weg zur direkten biomimetischen Synthese anorganischer Strukturen auf, ausgehend vom Verständnis der Kristallmorphologie und

der Biomineralisation. Die Gleichgewichtsform von Kristallen lässt sich durch oberflächenaktive Additive nur soweit verändern, wie es die Symmetrie der Elementarzelle erlaubt. Dagegen unterscheiden sich biologische Mineralien, z. B. Muscheln, Knochen und Zähne, von synthetischen in der Komplexität ihres äußeren Erscheinungsbilds. Dieses hat oft nur noch geringe Ähnlichkeit mit der Ordnung der anorganischen Kristalle, aus denen es besteht. Mit Kenntnis der Konstruktionsprozesse, die den anorganischen Strukturen in lebenden Organismen zugrunde liegen, sollte es möglich sein, eine „Chemie der Form“ im Labor zu entwickeln. So können komplexe, sehr kleine anorganische Strukturen bereits bei Raumtemperatur hergestellt wer-

den, indem man Mineralisationen (Fällungen) in selbstorganisierten organischen Medien wie Tensidmicellen, Blockcopolymer-Aggregaten oder Mikroemulsionströpfchen durchführt. Dabei bilden sich ungewöhnliche Strukturen, wenn in diesen Reaktionsfeldern Instabilitätsschwellen überschritten werden. So lassen sich Synthese und Selbstorganisation koppeln, um Materialien mit höhergeordnetem Aufbau herzustellen. Wie ihre biologischen Analoga repräsentieren diese neuen anorganischen Strukturen eine Art organisierter Materie, die einer „sanften“ Chemie entstammt.

**Stichwörter:** Anorganische Materialien • Biomimetik • Biomineralisation • Kristallwachstum • Morphologie

## 1. Einführung

Der Begriff des äußeren Erscheinungsbilds oder der Form hat Künstler wie auch Philosophen seit der Antike fasziniert und inspiriert. In der Bildhauerei und der Architektur bedeutet das Erscheinungsbild mehr als nur eine räumliche Struktur. Vielmehr werden auch Ästhetik und metaphysische Ideen berücksichtigt; man denke an die klassischen Proportionen griechischer und römischer Architektur, den Humanismus während der Renaissance oder auch die fließenden Formen in der modernen Kunst. In der Bildhauerei wird Form aus dem Formlosen durch Entfernung von Materie erzeugt, etwa beim Bearbeiten von Stein oder der Holzschnitzerei. Dadurch versucht der Bildhauer, dem Material verborgene Qualitäten zu entlocken. Dies ist eine Kunst, die dem

Arbeitsgebiet eines heutigen Wissenschaftlers, der nanoskopische Muster in der strukturlosen Oberfläche eines Siliciumwafers erzeugt, nicht unähnlich ist. Ganz anders verhält es sich dagegen mit der Architektur: Hier werden Baueinheiten in eine räumliche Struktur integriert, die dann funktionellen, ästhetischen und soziologischen Ansprüchen genügt. Was die Bildhauerei für die Physik darstellt, ist daher für die Chemie die Architektur.

Die Natur hingegen verhält sich der Ästhetik gegenüber gleichgültig, und das Überleben der Gene durch funktionelle Anpassung ist stets das übergeordnete Prinzip im Erscheinungsbild biologischer Strukturen. Was jedoch in der Natur zutiefst beeindruckt, ist das bemerkenswert hohe Niveau morphologischer Vielfalt und Komplexität sowie die anscheinend unendliche Variationsbreite an Formen im Zusammenhang mit oftmals allzu gewöhnlicher Funktion. Zu versuchen, einen Sinn darin zu erkennen, ist kein leichtes Unterfangen, obwohl dies ein vorrangiges Ziel der Paläontologie und der Entwicklungsbiologie darstellt. Vor der Zeit Darwins wurde das natürliche Erscheinungsbild mit metaphysischem Eifer

[\*] Prof. S. Mann  
School of Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 117-929-0509  
E-mail: s.mann@bris.ac.uk

erforscht, um sich der Entwicklung von Bildhauerei und Architektur anzupassen. Die deutsche Naturphilosophie, geprägt von Ernst Haeckel (1834–1919), propagierte gar die Koexistenz von Geist und Materie, was wohl nirgendwo beispielhafter zu beobachten ist als in den winzigen, filigranen Gerüsten von Einzellern wie Diatomeen, Kokkolithen oder Radiolarien (Abbildung 1).<sup>[1]</sup>

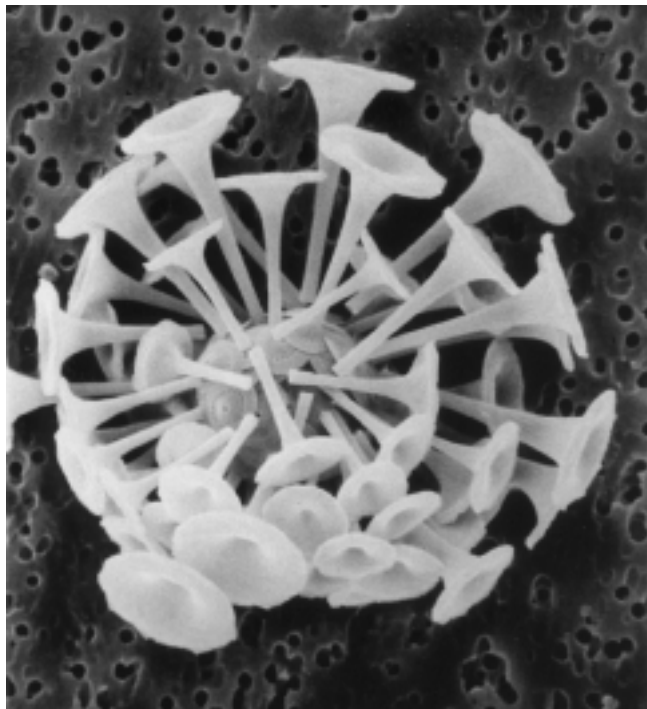


Abbildung 1. Ein Ausdruck natürlicher Form – das Calciumcarbonatskelett eines marinen Kokkolithen (aus Kalkalgen entstandenes Sedimentgestein; Durchmesser etwa 13  $\mu\text{m}$ ). (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung von J. M. Young, Natural History Museum, London).

Diese Ansicht wurde jedoch von D'Arcy Thompson angegriffen, der in seinem Buch *On Growth and Form*<sup>[2]</sup> ein überzeugendes Argument dafür lieferte, dass natürliche Form lediglich das Resultat bereits bekannter physikalischer und

architektonischer Prinzipien während des Wachstums und der Entwicklung biologischer Systeme ist. Demnach wäre die Unausweichlichkeit physikalischer Prinzipien, wie Raumerfüllung oder Oberflächenspannung, verantwortlich für das allgemeine Erscheinungsbild biologischer Form. Geometrische und topologische Störungen dieses Plans könnten dann gar den Weg zur strukturellen Vielfalt bereitet haben. Diese Ansicht griff die Darwinsche Theorie der Anpassung und natürlichen Auslese an. Obwohl ihr große Bedeutung zugemessen wurde, kam sie mit der Entwicklung der Molekularbiologie im späten zwanzigsten Jahrhundert aus der Mode.

Die kontroverse Diskussion, ob Biologie lediglich aus komplizierter Physik besteht, wird zur Zeit wieder geführt, da mathematische Beschreibungen von Selbstorganisationsprozessen heute mit weniger Aufwand als früher durchführbar sind. Ein weites Feld natürlicher Muster und Formen wie die Streifen des Zebras, Schmetterlingsflügel oder die verzweigten Strukturen von Bäumen und der Lunge können heute mit Modellen simuliert und beschrieben werden, die auf fraktaler Geometrie oder Turing-Wellen basieren.<sup>[3]</sup> Was sich daraus ergibt, ist eine Betrachtung der Formentwicklung als räumlich-zeitlicher Prozess, der in den Genen kodiert und teilweise den Einflüssen physikalischer Notwendigkeiten ausgesetzt ist. Das Zusammenspiel und die Korrelation dieser Faktoren produzieren einen umfangreichen Katalog potentieller Formen, die gemeinsam die phylogenetische Vielfalt von Organismen beschreiben.

Die Verbindung von mathematischer (physikalischer) mit genetischer (Darwinscher) Beschreibung der natürlichen Form basiert letztlich auf dem Verständnis der Mechanismen, die die in der DNA kodierten Informationen in einen Ausdruck von Muster und Form umwandeln. Das fehlende Glied in dieser Kette ist die Chemie! So hat sich z. B. unsere Kenntnis der Morphogenese in den vergangenen Jahren deshalb so schnell erweitern können, weil die aktivierenden und hemmenden Faktoren auf molekularer Ebene identifiziert wurden und ihre Freisetzung und räumliche Differenzierung in vielen Fällen geklärt sind. In der Tat sind es die lokal eingegrenzten Muster der chemischen Reaktivität, die eine zentrale Rolle bei der Entstehung von Form zu spielen scheinen.



Stephen Mann wurde 1955 geboren und ist heute Professor an der School of Chemistry sowie Direktor am Centre for Organized Matter Chemistry der University of Bristol. 1976 erhielt er seinen B.Sc. in Chemie an der University of Science and Technology in Manchester (UMIST) und promovierte 1982 an der University of Oxford über *Biomimetalisation und bioanorganische Materialwissenschaften*. 1981 wurde ihm das Junior Research Fellowship am Keble College in Oxford verliehen. 1984 nahm er eine Stelle als Lecturer an der University of Bath an, wo er 1988 zum Reader und 1990 zum Full Professor befördert wurde. Manns derzeitige Forschung befasst sich mit der biomimetischen Synthese sowie der Charakterisierung und Entwicklung komplexer Formen organisierter Materie auf verschiedenen Längenskalen. Ihm wurden Preise der Royal Society of Chemistry (1993 die Corday-Morgan-Medaille und 1999 der RSC Interdisciplinary Award) sowie der Max-Planck-Forschungspreis für internationale Zusammenarbeit (1998) verliehen. Mann ist Mitherausgeber oder Mitglied im Kuratorium zahlreicher Zeitschriften, darunter *Advanced Materials* und *Chemistry of Materials*, sowie Mitglied des internationalen Beirats der Angewandten Chemie. 1996 wurde er zum Fellow of the Royal Society of Chemistry berufen.

Wenn die natürliche Form eine Folgeerscheinung molekularer Prozesse ist, sollte es möglich sein, Synthesestrategien zu entwickeln, die diese Prozesse grob nachahmen. Es ist das Ziel dieses Aufsatzes, einige Grundregeln für solche Versuche zu identifizieren. Er beginnt mit dem Problem der Form, wie sie in der Natur durch Struktur beschrieben wird, und geht dann über zum Begriff der Gleichgewichtsmorphologie von Kristallen. Im Anschluss daran wird berichtet, wie deren geometrische Formen in Gegenwart oberflächenaktiver Substanzen verändert werden können. Da die strukturelle Basis von Kristallmorphologie einen starken Kontrast zur unregelmäßigen, aber erkennbar natürlichen Form von Biomineralien bildet, werden die allgemeinen Prinzipien der Biomineralisation ebenfalls umrissen. Dies führt zur Frage, wie das Verständnis der Musterbildung während der Morphogenese von Biomineralien für eine Strategie zur Herstellung anorganischer Materialien mit komplexer Form herangezogen werden kann. Als Antwort auf diese Herausforderung, und als Ausgangspunkt für zukünftige Entwicklungen, wird schließlich ein Konzept für die Morphosynthese entwickelt. Dabei wird Bezug auf aktuelle Forschungsergebnisse im Gebiet der Synthese anorganischer Materialien in selbstorganisierten Medien genommen.

## 2. Die Beziehung von Form und Struktur

Im Allgemeinen konzentrieren sich Chemiker bei der Beschreibung von Form auf die innere periodische Ordnung und tendieren dadurch dazu, die Vielfalt und Bedeutung äußerer Morphologie zu vernachlässigen – obwohl in weicher Materie und in der Natur unzählige komplexe Systeme vorkommen, die nichtperiodische Strukturen, Krümmung und hierarchischen Aufbau zeigen. Dennoch ist die Strukturchemie mit ihren kristallographischen Datenbanken, die mit den filigransten molekularen Verdrehungen gefüllt sind, mit einem gewissen Wunder behaftet. Aber die Natur der Kristallinität zwingt uns, die Vielfalt von Formen zunächst auf eine Untergruppe zu reduzieren, in der einzig die Periodizität der Elementarzelle Bedeutung hat. Damit beschränkt sich die Synthesechemie in der Praxis auf ein Maximum von 230 Raumgruppen.

Die Quasikristalle mit ihren nichtäquivalenten Untereinheiten stellen einen ersten Schritt zur Entfernung von der klassischen Kristallographie dar.<sup>[4]</sup> Letztlich führt dies zur allgemeinen Erforschung der Struktur weicher Materie<sup>[5]</sup> – Vesikel, Micellen, Lipidubuli etc. – und zu einem Versuch, die Komplexität natürlicher Formen zu beschreiben, wie sie etwa in Bäumen, Termitenhügeln und der menschlichen Anatomie als nichtperiodische, hierarchische Systeme vorkommen. Es nimmt dennoch nicht wunder, dass Chemiker weiterhin fasziniert von periodischer Ordnung sind, die doch so einfach und elegant durch röntgenographische Streumethoden nachzuweisen ist. Und auf diese Weise bleibt eine Vielzahl struktureller Aspekte unangetastet. So weisen z. B. simple Mineralien, wie Calciumcarbonat, einige polymorphe Formen auf, die sich nicht ohne Weiteres durch Ab-initio-

Methoden vorhersagen lassen. Es steht zur Debatte, ob die Thermodynamik ein angemessenes Hilfsmittel zur erweiterten Beschreibung von Struktur ist, denn lokale Energieminima, Aktivierungsenergien und „Reaktionslandschaften“ sind aller Wahrscheinlichkeit nach verantwortlich für die Selektion zwischen Polymorphen. Dies gilt besonders dann, wenn die globalen Energiedifferenzen im Gleichgewichtszustand nur sehr gering sind. Als Beispiel sei die große Zahl von Zeolithstrukturen genannt, die vergleichbare freie Bildungsenthalpien haben und deren Entstehung auf eine templatgesteuerte kinetische Selektivität bei der Kristallisation zurückzuführen ist.<sup>[6]</sup>

Die Situation wird noch komplexer, wenn man sich mit der strukturellen Beschreibung natürlicher Form befasst. Obwohl nämlich diese Strukturen meist eine mit dem Auge klar erkennbare und reproduzierbare Ordnung aufweisen, passen sie aus verschiedenen Gründen nicht in die „Weltanschauung“ der Kristallographen: Erstens sind diese Systeme geordnet, aber nicht periodisch. Zweitens ist Krümmung ein wichtiger Aspekt dieser Ordnung. Drittens ist die Architektur hierarchisch über Längenskalen vom Nanometer bis zum Millimeter aufgebaut. Viertens entwickelt sich die natürliche Form nicht nur über einen langen Zeitraum hinweg, sondern in einigen Fällen auch in Abhängigkeit der Lebensspanne (Metamorphose). Diese Eigenschaften legen nahe, dass die Bildung komplexer Formen mit Prozessen der Musterbildung verknüpft ist, die von dynamischen Wechselwirkungen und Informationsübertragung in Vielkomponentensystemen herühren und nicht ausschließlich von intrinsischen Strukturparametern. Dennoch ist es ohne das Verständnis der strukturellen Basis der Morphologie schwierig, einen Begriff von Form zu entwickeln, der den Bildungsprozess zur Grundlage haben soll. Aus diesem Grund sollen hier die klassischen Ansätze zur Beschreibung von Gleichgewichtsform und Modifikation des Kristallhabitus in anorganischen Strukturen diskutiert werden.

## 3. Wachstum und Form von Kristallen

Die geometrische Form eines Kristalls (Habitus) wird durch einen ausgewählten Satz symmetrieverwandter äußerer Flächen definiert. Zwar setzt die Symmetrie der Elementarzelle diese Flächen räumlich zueinander in Bezug, doch wird ihre Auswahl mechanistisch durch die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen bestimmt. Kristallflächen, die senkrecht zur Richtung schnellen Wachstums liegen, haben generell kleinere Oberflächen. Dementsprechend dominieren die Ebenen, in denen das Wachstum langsam erfolgt, den Habitus des Kristalls. Ein nadelförmiger Kristall entsteht daher dann, wenn schnelles Wachstum entlang einer Achse erfolgt, ein plättchenförmiger, wenn schnelles Wachstum in zwei kristallographischen Richtungen stattfindet. In jedem Fall spiegeln die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten Unterschiede im Zusammenspiel zwischen Gitterstruktur und äußerer Umgebung des kristallisierenden Systems wider.

### 3.1. Gleichgewichtsmorphologie

Unter Gleichgewichtsbedingungen wird die Morphologie eines Kristalls ausschließlich durch intrinsische Faktoren bestimmt. Die Kristallflächen, die den Habitus des Kristalls ausmachen, lassen sich direkt mit den energetisch stabilsten Atomflächen im Gitter korrelieren. Diese Flächen haben niedrige Millersche Indices ( $hkl$ ), sodass sie gewöhnlich der Symmetrie des Bravais-Gitters entsprechen. Das äußere Erscheinungsbild des Kristalls stellt daher ein makroskopisches Abbild der Elementarzelle dar (Abbildung 2).

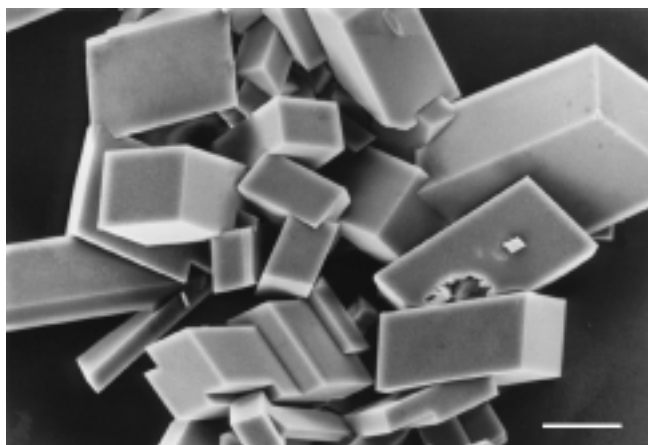


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme von unter Gleichgewichtsbedingungen gewachsenem Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), die den Zusammenhang zwischen Raumsymmetrie und morphologischer Form illustriert. Die rhombischen Kristalle bestehen aus sechs  $\{10.4\}$ -Flächen und sind ein makroskopischer Ausdruck der Raumgruppe  $R\bar{3}c$ . Die Länge des Balkens entspricht 10  $\mu\text{m}$ .

Flächen mit niedrigen Millerschen Indices sind oft relativ stabil, denn sie bestehen aus dicht gepackten Anordnungen fest gebundener Atome. Diese simple strukturelle Annahme trifft jedoch nicht immer zu; vielmehr ist eine vollständigere Beschreibung, die die Kenntnis der Oberflächenenergien ( $\sigma_{s(hkl)}$ ) für alle Kristallflächen beinhaltet, erforderlich.  $\sigma_{s(hkl)}$  ist definiert als die Exzessenergie pro Einheitsfläche der Gitterebenen an der Oberfläche verglichen mit derselben Energie im Inneren des Gitters. Wenn die Werte für diese Energien, experimentell oder durch Rechnungen, ermittelt werden können, dann erfüllt die Gleichgewichtsmorphologie des Kristalls die Gibbsschen Bedingung für minimale Gesamtoberflächenenergie in einem gegebenen Volumen [Gl. (1)].<sup>[7]</sup> Dabei ist  $A$  die Oberfläche der jeweiligen Kristallfläche.

$$\sum_{hkl} \sigma_{s(hkl)} A_{(hkl)} = \text{Minimum} \quad (1)$$

Wulff schlug 1901 vor,<sup>[8]</sup> die Form von Kristallen durch Vektoren der Länge  $l_{(hkl)}$  zu beschreiben, wobei jeder Vektor senkrecht zur entsprechenden ( $hkl$ )-Fläche steht. Nach der Gibbsschen Bedingung für minimale Oberflächenenergie ist die Länge dieser Vektoren direkt proportional zu  $\sigma_{s(hkl)}$ . Wenn also die Oberflächenenergien verschiedener Flächen bekannt sind, ist es einfach, mit Hilfe eines Computerprogramms die

Morphologie auf der Grundlage einer Reihe von Vektoren bekannter Länge und Lage zu ermitteln.

Auf dieser Basis stehen mittlerweile einige Methoden zur Verfügung, die die Gleichgewichtsform von Kristallen vorherzusagen vermögen. Weil eine vollständige Beschreibung jedoch die Kenntnis der Oberflächenstruktur und eine detaillierte Aussage über die Bindung zwischen den Atomen in den Oberflächen und im Kristallinneren voraussetzt, waren diese Rechnungen bis vor kurzem lediglich halbquantitativ. Ein bedeutender Fortschritt ist diesbezüglich die Einbeziehung der Zahl und Art periodischer Bindungsketten, die in der jeweiligen Ebene unterschiedlicher Kristallflächen auftreten.<sup>[9]</sup> Diese Betrachtung stellt die Beziehung zur so genannten „Anlagerungsenergie“ (attachment energy) her; sie entspricht der Energie, die pro Molekül frei wird, wenn einer existierenden Kristallfläche eine Schicht der Dicke  $d_{(hkl)}$  hinzugefügt wird. Wenn die Anlagerungsenergie niedrig ist, dann sind Bindungen aus dieser Ebene heraus schwach. Die Fläche ist dann aufgrund der hohen Zahl von Bindungsketten innerhalb der Ebene relativ stabil.

Ein noch aktuellerer Ansatz ist eine atomistische Simulation zur Vorhersage anorganischer Kristallmorphologien.<sup>[10]</sup> Dafür ist eine detaillierte Kenntnis des Kraftfelds, das die Bindungen in der Kristallstruktur beschreibt, erforderlich. In der Praxis bedeutet dies, dass bei der Berechnung von Gitterenergien nicht nur die elektrostatische Born-Mayer-Wechselwirkung zwischen allen Ionen berücksichtigt wird; vielmehr müssen auch die abstoßenden und anziehenden Kräfte zweiter Ordnung einbezogen werden, die nur geringe Reichweite haben und die durch das Buckingham-Potential beschrieben werden. Die Terme für Biege- und Torsionspotentiale können für solche Berechnungen ebenfalls notwendig werden. Um die Gültigkeit des Modells und die entsprechenden zwischenatomaren Potentiale zu überprüfen, werden Gitterenergien und Elastizitätskonstanten berechnet und mit verlässlichen experimentellen Werten verglichen. Schließlich kann man die Oberflächenenergien ausrechnen, indem man theoretisch die Kristallstruktur entlang einer spezifizierten Richtung spaltet und die Atome, die nun an den neu entstandenen ( $hkl$ )-Kristallflächen liegen, relaxieren lässt, bis eine minimale Energiekonfiguration erreicht ist. Die Energie der Oberflächengitter wird dann unter Zugrundelegung der zwischenatomaren Potentiale für den Gesamtkristall zusammen mit den Strukturdetails aus der Energieminimierung berechnet. Die Oberflächen-Exzessenergie ergibt sich dann aus der Differenz zwischen den berechneten Werten für die Oberflächen- und Gesamtgitterstrukturen.

### 3.2. Modifizierung des Habitus

In der Praxis wachsen die meisten anorganischen Kristalle unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, und ihr Habitus wird durch Veränderung der Übersättigung und der Ionenstärke stark beeinflusst (Abbildung 3).<sup>[11]</sup> Dies führt zu der wichtigen Frage, ob die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche direkt mit ihrer intrinsischen Oberflächenenergie unter Nichtgleichgewichtsbedingungen verknüpft ist oder ob der Kristall als Folge mechanistischer Prozesse und Wechselwirkungen mit der äußeren Umgebung wächst. Es erscheint

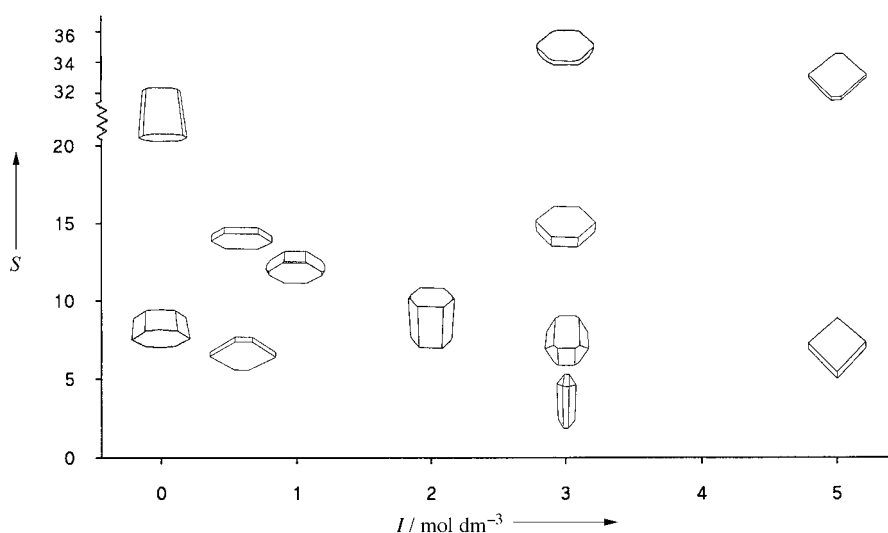


Abbildung 3. Die morphologischen Formen von  $\text{BaSO}_4$ -Kristallen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, d.h. Übersättigungsgrad ( $S$ ) und Ionenstärke ( $I$ ). Die Kristalle sind alle so abgebildet, dass die  $[001]$ -Achse senkrecht zur Papierebene steht.<sup>[11]</sup>

sinnvoll, die Wachstumsgeschwindigkeit einer relativ stabilen Fläche (niedrige Oberflächenenergie) als mechanistisch langsam zu betrachten. Da verschiedene Kristallflächen unterschiedliche Oberflächenenergien haben, sollten darüber hinaus die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten proportional zu ihren Energiedifferenzen sein, vorausgesetzt, dass der Wachstumsmechanismus an allen Flächen der gleiche ist. Unter diesen Bedingungen wachsen Flächen mit hohen Oberflächenenergien schneller und sind in der letztlich resultierenden Kristallmorphologie nicht mehr auffindbar.

Die relative Ordnung der Kristallflächenenergien sowie der Mechanismus des Wachstumsprozesses können erheblich durch die bevorzugte Adsorption löslicher Additive an spezifischen Kristallflächen beeinflusst werden. Dieses Verfahren ermöglicht die systematische Modifizierung der Kristallform. So wandelt sich der rhombische Habitus von Calcitkristallen (siehe Abbildung 2) in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Ionen (Abbildung 4), die spezifisch an der  $\{001\}$ -Ebene adsorbiert werden und genau dort das Wachstum inhibieren, in eine Plättchenform um.<sup>[12]</sup> Meistens nimmt diejenige Oberfläche der Ebene zu, die senkrecht zur Wachstumsrichtung der durch das Additiv inhibierten Kristallfläche steht. Dies bedeutet, dass es oft einfach ist, aus den Änderungen der relativen Oberflächen in der modifizierten Kristallform darauf zu schließen, mit welchen Kristallflächen ein lösliches Additiv spezifisch wechselwirkt.

Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls mit der Oberflächenenergie bestimmter Kristallflächen gleichgesetzt werden kann, dann sollte es auch möglich sein, die zuvor beschriebenen thermodynamischen Prinzipien mit einem kinetischen Ansatz zu vereinbaren. Es bestünde dann die Möglichkeit, die relativen Änderungen in den Oberflächenenergien bestimmter Flächen zu bestimmen, die aus der Wechselwirkung mit Additivmolekülen resultieren. Ferner sollte es möglich sein, die sich aus dieser Wechselwirkung ergebenden Änderungen im Kristallhabitus vorherzusagen. Zum Beispiel wurden mittlerweile die Oberflächenenergien

verschiedener Calcit-Kristallflächen mit einer  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Li}^+$ - oder  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Bedeckung von 50 bis 100 % berechnet.<sup>[10]</sup> Die vorhergesagten Morphologien stimmen sehr gut mit experimentellen Ergebnissen überein. So wurde für Calcit die rhombische Form als Gleichgewichtsform vorausbestimmt und gezeigt, wie diese durch gezieltes Unterdrücken bestimmter Flächen ( $\{1\bar{1}0\}$  für  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\{001\}$  für  $\text{Li}^+$ ) modifiziert werden kann, um zu prismatischen oder auch plättchenförmigen Kristallen zu gelangen (Abbildung 5).

Wie erfolgreich dieser Ansatz als allgemeine Methode zur Vorhersage der Habitusmodifikation sein wird, müssen zukünftige Experimente klären. Es bleibt immer noch das Problem,

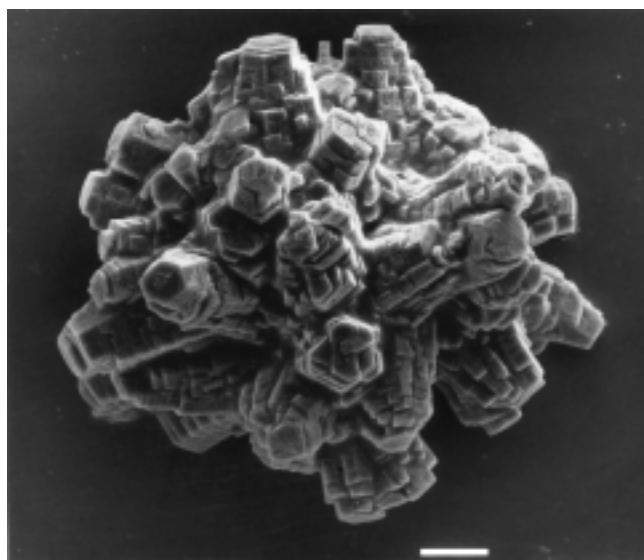


Abbildung 4. REM-Bild eines polykristallinen Calcitaggregats, das aus einer übersättigten Calciumbicarbonatlösung in Gegenwart von  $\text{Li}^+$ -Ionen erhalten wurde. Die plättchenförmigen Auswüchse sind eine Folge der bevorzugten Wechselwirkung der  $\text{Li}^+$ -Ionen mit den  $\{001\}$ -Flächen, die senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse liegen. Die Länge des Balkens entspricht 10  $\mu\text{m}$ .

die exakten zwischenatomaren Potentiale bestimmen zu müssen, die die Kraftfelder in modifizierten anorganischen Strukturen realistisch beschreiben. Darüber hinaus besteht eine gewisse Reserviertheit gegenüber der Methode, da mechanistische Aspekte, z.B. Biege-, Stufen- und Schraubendisklinationen, die die kinetischen Theorien über das Wachstum von Kristallen stützen, gar nicht berücksichtigt werden. Kraftmikroskopie (AFM)-Studien ergaben jedoch, dass morphologische Veränderungen durch die bevorzugte Wechselwirkung von Additiven mit Stufen oder Biegungen in niederenergetischen Kristallflächen hervorgerufen werden können.<sup>[13]</sup> Dieser Prozess modifiziert die Wachstumskinetik in

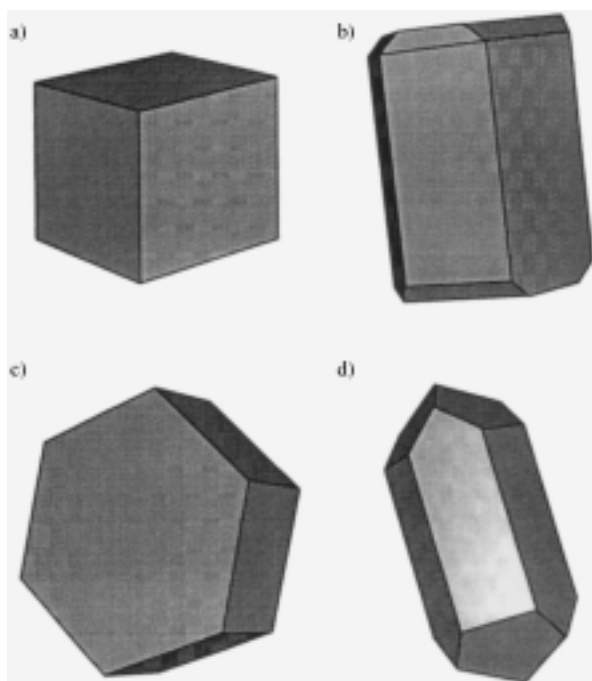


Abbildung 5. Durch atomistische Simulation von Calcitflächen vorhergesagte Morphologien in Gegenwart verschiedener Additive: a)  $\{10.4\}$ , rhombisch (kein Additiv); b)  $\{1\bar{1}.0\}$ , prismatisch, stabilisiert durch  $Mg^{2+}$ ; c)  $\{001\}$ , plättchenförmig, stabilisiert durch  $Li^+$ ; d)  $\{1\bar{1}.0\}/\{10.4\}$ , prismatisch-rhombisch, stabilisiert durch  $HPO_4^{2-}$ .

bestimmten Richtungen. Doch obwohl diese mechanistischen Effekte Änderungen in den Energien lokalisierter Oberflächen verursachen, sind sie zu kurzlebig, um mit einem atomistischen Modell, das nur Gleichgewichtszustände auf modifizierten Oberflächen berücksichtigt, beschrieben werden zu können.

Ein zentrales Problem der kinetischen Beschreibung von Morphologie ist, dass Theorien über anorganisches Kristallwachstum diejenigen Orte, an denen Biege- oder Stufendiskinationen auftreten, als abstrakte geometrische Einheiten betrachten. In der Realität haben diese Stellen molekulare Struktur und Form, die durch lokale Störungen im relaxierten Oberflächengitter hervorgerufen werden. Wäre es möglich, die Struktur und Dynamik solcher Stellen zu simulieren, dann wäre der Weg zur Berechnung der elektronischen und stereochemischen Wechselwirkungen mit bestimmten Additivmolekülen eröffnet. Es ist durchaus vorstellbar, dass diese Wechselwirkungen mit Kristalloberflächen auf einem Niveau molekularer Wiedererkennung stattfinden, das in Analogie zu dem in biochemischen Prozessen beobachteten steht, etwa der Antikörper-Antigen- oder der Enzym-Substrat-Wechselwirkung.

### 3.3. Molekulare Erkennung

Wenngleich bislang durch Hochauflösungsmethoden noch keine strukturellen Details verfügbar sind, gibt es indirekte Hinweise darauf, dass molekulare Erkennung, in Form von elektrostatischer, stereochemischer und struktureller Anpassung von Anionenbindung an Packungsmotive in Kristalloberflächen, ein wichtiger Faktor bei der Kontrolle der

Habitusmodifizierung anorganischer Kristalle ist. Die Spezifität der Wechselwirkungen zwischen Additiv und den Orten in der Kristalloberfläche, an denen das Wachstum erfolgt, ist konzentrationsabhängig und kann durch kleine Veränderungen in der molekularen Struktur des löslichen Moleküls drastisch verändert werden.

Niedermolekulare Additive, die Molekülstrukturen mit variabler Konformation aufweisen, wechselwirken mit anorganischen Kristalloberflächen prinzipiell über elektrostatische und stereochemische Vorgänge. So erwiesen sich  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren  $HO_2C(CH_2)_nCO_2H$  als effizient bei der Stabilisierung der Kristallflächen, die ungefähr parallel zur  $\{1\bar{1}.0\}$ -Ebene von Calcit liegen, vorausgesetzt, dass beide Carboxygruppen deprotoniert sind und  $n < 3$  ist (Abbildung 6).<sup>[14]</sup>

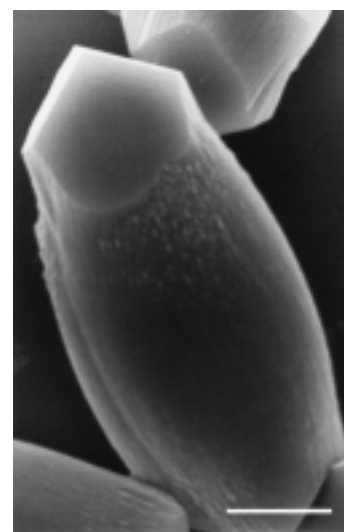


Abbildung 6. REM-Bild eines spindelförmigen Calcitkristalls, der aus übersättigter Calciumbicarbonatlösung in Gegenwart von Malonat bei einem Molverhältnis  $[Ca^{2+}]:[Malonat] = 3.16$  entsteht. Die Kristallflächen, die ungefähr parallel zur  $c$ -Achse liegen, werden durch das Additiv stark im Wachstum behindert. Die Länge des Balkens entspricht 5 µm.

Diese Flächen enthalten sowohl  $Ca^{2+}$ - als auch  $CO_3^{2-}$ -Ionen, wobei diese so orientiert sind, dass die Fläche des Anions senkrecht zur Kristalloberfläche steht. Demnach erfolgt der Einbau von Carbonationen in die  $\{1\bar{1}.0\}$ -Fläche durch zweizählige Bindung von zweien der drei Sauerstoffatome an die  $Ca^{2+}$ -Ionen in der Oberfläche. Diese stereochemische Anordnung kann ebenfalls durch die Adsorption des Dicarboxylats an der Kristalloberfläche eingenommen werden (Abbildung 7). Darüber hinaus können beide Carboxylatgruppen im Additiv simultan zwei unterschiedliche Calciumionen komplexieren, wenn der Abstand zwischen diesen ca. 0.4 nm beträgt. Sowohl Malonat ( $n = 1$ ) als auch das ungesättigte Maleat ( $cis\text{-}O_2CCH=CHCO_2^-$ ) erfüllen dieses Kriterium, jedoch führt die erhöhte Steifigkeit von Maleat zu einer geringeren Bindungsaffinität. Das *trans*-Isomer, Fumarat, zeigt keinen morphologischen Effekt, da die kooperative Bindung aus stereochemischen Gründen nicht möglich ist.

Sowohl die Effizienz als auch die morphologische Spezifität dieser beiden Dicarboxylate als strukturguidierende Additive gehen bei hohen Konzentrationen verloren, da dann nicht-

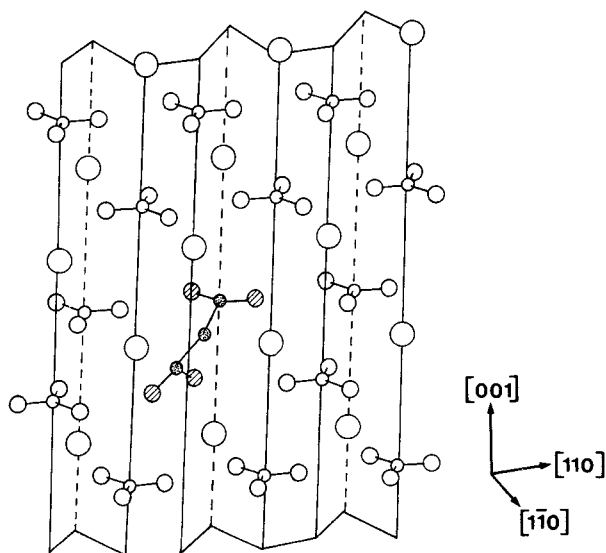


Abbildung 7. Perspektivische Darstellung der  $\{1\bar{1}.0\}$ -Fläche von Calcit, die die Möglichkeiten zur Bindung von Malonat zeigt.

spezifische Komplexierung überwiegt. Dagegen können beide Eigenschaften durch die Einführung zusätzlicher Ladung in die Additivmoleküle auch gesteigert werden. So erwiesen sich sowohl  $\alpha$ -Aminosuccinat (Aspartat) als auch  $\gamma$ -Carboxyglutamat als effizientere Stabilisationen der prismatischen  $\{1\bar{1}.0\}$ -Fläche des Calcits als Succinat und Glutamat.<sup>[14]</sup>

Es gibt immer mehr Beispiele dafür, dass makromolekulare Additive spezifische Effekte auf den Kristallhabitus haben. So inhibieren z.B. Polysaccharide wie Natriumalginat oder die verschiedenen Carrageenane, wenn sie zu übersättigten Natriumchloridlösungen gegeben werden, die Oberflächen-nucleation durch Adsorption an den Kanten der Kristalle. Dadurch wird das weitere Kristallwachstum von Dislokationen gegenüber Nucleation an den Kanten dominiert.<sup>[15]</sup> Verglichen mit Kristallen, die in Abwesenheit dieser Additive wachsen, haben die resultierenden Kristalle einen wohl-definierten kubischen Habitus. Wenn man beginnt, die stereochemischen Möglichkeiten makromolekularer Wechselwirkung mit anorganischen Kristallflächen in Betracht zu ziehen, fällt auf, dass die hier wirksamen molekularen Erkennungsprozesse extrem komplex und subtil sein müssen. Experimente ergaben, dass acide Makromoleküle, die aus den Mg-Calcit-Biomineralien des Seeigels isoliert wurden, spezifisch mit den prismatischen Calcitflächen wechselwirken, die ungefähr parallel zur  $\{1\bar{1}.0\}$ -Fläche liegen.<sup>[16]</sup> Diese Makromoleküle enthalten große Mengen an Asparagin- sowie Glutaminsäure, die stereochemisch die Koordinationsumgebung der Ionen in der  $\{1\bar{1}.0\}$ -Fläche durch zweizählige Bindung an die Oberfläche der Wachstumsorte vortäuschen können.

Die Kenntnis der auf molekularer Ebene individuellen Wechselwirkungen zwischen oberflächenaktiven Molekülen und ausgewählten Kristallflächen bildet das Potential für spezifische morphologische Veränderungen. Dies wurde z.B. durch die Synthese und Verwendung bestimmter Diphosphonat-Additive verwirklicht, die spezifisch mit aus wässriger Lösung wachsenden  $\text{BaSO}_4$ -Kristallen wechselwirken.<sup>[17]</sup>

#### 4. Wachstum und Form von Biomineralien

Die meisten Biomineralien wie Knochen, Muscheln und Zähne haben komplexe Morphologien, die wenig Ähnlichkeit mit den Morphologien derselben Mineralien haben, wenn sie chemisch erzeugt oder geologisch gebildet werden (Abbildung 1). Das äußere Erscheinungsbild von Biomineralien fordert daher dazu heraus, die strukturelle Ansichtsweise von Form, wie sie zuvor beschrieben wurde, zu überdenken, denn augenscheinlich besteht keine direkte Beziehung zwischen der Elementarzelle und dem makroskopischen Erscheinungsbild. Für die Erklärung der komplexen Spiralenformen des Calciumcarbonats von Muscheln oder für die einem Spitzengewebe ähnlichen porösen Skelette der Diatomeen sind Konzepte zur systematischen Modifizierung des Gleichgewichtshabitus daher wenig hilfreich. Dagegen kann das Verständnis der Morphogenese von Biomineralien durchaus neue Konzepte und Einsichten für die chemische Synthese komplexer Formen liefern.

Als generelles Prinzip kann man annehmen, dass biomineralisierte Strukturen durch vektorielle Regulation des Kristallwachstums und Musterbildung in oder zwischen organischen Aggregaten wie Vesikeln oder Polymergerüsten entstehen.<sup>[18]</sup> Die komplizierten anorganischen Morphologien bilden sich durch Replikation einer organischen Matrix in Prozessen, analog zur Herstellung eines Abdrucks aus einer Gussform. Metaphorisch kann man den Prozess der Biomineralisation als „chemische Medusa“ bezeichnen, die weiche, organisierte Materie in steinharte Struktur verwandelt. In einigen Systemen erfolgen die Mineralisation und die Formgebung durch Vesikel konzertiert, wobei die Mineralisationsfront stets eine gewisse Strecke hinter der sich organisierenden, organischen Struktur liegt. Unter diesen Umständen induzieren synergistische Wechselwirkungen zwischen Mineral und Vesikel Veränderungen im Vorgang der Musterbildung durch eine Gleichschaltung von anorganischem und organischem Prozess. Insbesondere wenn das Mineral die replizierte organische Form zu dominieren beginnt und das gesamte System zunehmend rigide wird, besteht keine Notwendigkeit mehr, die Vesikel an ihrem Ort mit Hilfe assoziierter biologischer Strukturen, z.B. Mikrotubuli, festzuhalten. Dadurch ändert sich der Prozess der Musterbildung.

Die grundlegenden Vorgänge der Musterbildung bei der Biomineralisation<sup>[19]</sup> sind in Abbildung 8 gezeigt. Dort ist die

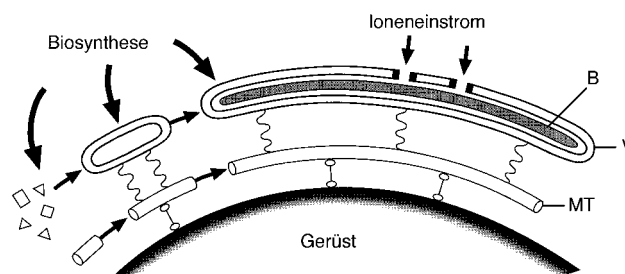


Abbildung 8. Allgemeine Darstellung der programmierten Selbstorganisation bei der Biomineralisation. Zellwände, intrazelluläre Organellen und zellenartige Anordnungen dienen als Gerüst zur Anlagerung von Mikrotubuli (MT). Diese wiederum werden als strukturgebende Medien zur Musterbildung in Vesikeln (V), an denen die Biomineralisation (B) stattfindet, herangezogen.



dynamische Formgebung von Vesikeln durch Verankerung der Lipidmembran an ein darunter liegendes Gerüst wie die Zellwand mit Hilfe von auf Mikrotubuli basierenden Templaten illustriert. Der intrazelluläre Raum ist von mikroskeletalen Netzwerken und damit assoziierten Spannungsfeldern durchsetzt, sodass die sphärische Gleichgewichtsform der Vesikelmembran leicht durch mechanische und strukturelle Kräfte deformiert wird. Diese Kräfte wirken sowohl lokal als auch aus der Entfernung. Empirisch scheint es, dass die Verformung einer Vesikel durch zwei sich gegenseitig störende Kraftfelder gelenkt wird, die entweder tangential zur Zellwand oder einer Organelle (endoplasmatisches Reticulum, ER, oder Kernmembran) oder aber radial entlang von Strukturfilamenten verlaufen, die z. B. aus dem Protein Tubulin bestehen. Wenn schließlich das radiale und das tangentielle Wachstum der Vesikel und damit auch der Biomineralien in einer programmierten Sequenz gekoppelt sind, entstehen sehr komplexe Strukturen. Viele Mikroskelette von Radiolarien haben z. B. einige konzentrische Schalen, die aus netzartigem Silicat aufgebaut sind. Diese Schalen sind über radial verlaufende Silicatnadeln miteinander verknüpft.<sup>[20]</sup>

Ansammlungen dicht gepackter Vesikel dienen hingegen als Abdruckmatrix oder Templat zur Konstruktion der porösen Silicathülle von Radiolarien und Diatomeen (Abbildung 9).

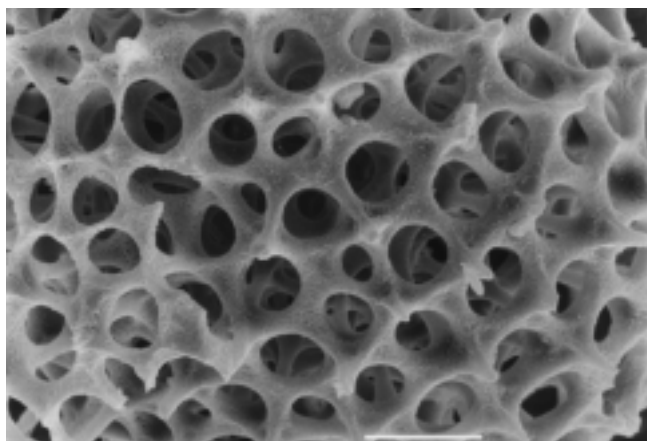


Abbildung 9. Das bei hoher Vergrößerung aufgenommene REM-Bild eines Radiolarienskeletts zeigt deutlich das Muster aus Poren und die kontinuierliche Struktur der Silicatwand, die durch Mineralisation in einem organisierten „Vesikelschaum“ entstehen. Die Länge des Balkens entspricht 10 µm.

Die Komplexität der Schale (Frustula) kann man sich auf der Basis einer geometrischen Packung großer, flacher Vesikel (areolar vesicles, AV) vorstellen, die freigesetzt und vor der Mineralisation an der Membranwand der Zelle (Plasmalemma, PL) angebracht werden (Abbildung 10). Die Vesikel werden in Form eines dünnen Schaums mit wohlgeordneten Zwischenvolumina angeordnet. Diese Volumina werden anschließend zu einem kontinuierlichen Silicatgerüst mineralisiert. Das Innere der Vesikel bleibt mineralfrei, wodurch die eigentliche Musterbildung im Silicat stattfindet.

Demnach kann die Vielfalt an Mustern, die in den Schalen von Diatomeen beobachtet werden, durch geometrische Abweichungen in der dichten Packung flacher Vesikel an der gekrümmten Zelloberfläche erklärt werden. Dieser Prozess ist nicht in erster Linie durch Oberflächenspannung kontrolliert, sondern vorwiegend eine Folge einer programmierten zellulären Organisation innerhalb der Zwickelvolumina.<sup>[21]</sup> In den Lücken zwischen den großflächigen Vesikeln (AV) erfolgt die Freisetzung und Anordnung tubulärer Vesikel (so genannte silica deposition vesicles, SDV, siehe Abbildung 10) und mit ihnen assoziierter Mikrotubuli. Die Silicatabscheidung wird daher tangential auf das tubuläre System beschränkt, wodurch ein offenes geometrisches Gitter von Mesoporen entsteht. Die flachen Vesikel (AV) werden anschließend entkoppelt und vom Plasmalemma entfernt. Der entstehende Raum wird dann von kleineren Vesikeln infiltriert, in deren Gegenwart schließlich ein dünner, strukturierter Silicatfilm über die Oberseite der großen Poren gespannt wird.

Der Aufbau biomineralischer Form stellt einen Kompromiss zwischen den Kraftfeldern anorganischer Kristallisation und biologischer Organisation dar. In manchen Systemen wird die inhärente kristallographische Anisotropie des Minerals (z. B. Calcit) zur Biomineralisation länglicher, nadelartiger Formen genutzt. Dabei wird die Richtung des schnellen Kristallwachstums (*c*-Achse) durch das darunter liegende, Zug ausübende Filament als die morphologische Längsachse definiert. In anderen Organismen kompensiert das genetische Muster der Vesikelmorphogenese die intrinsische kristallographische Symmetrie, um komplexe Formen, z. B. in Kokkolithen, zu erzeugen. Diese haben dann keine Ähnlichkeit mehr mit der ursprünglichen Kristallstruktur.

In beiden Fällen entspringt die hohe Zuverlässigkeit der Mineralreplikation Prozessen der Musterbildung, die letztlich

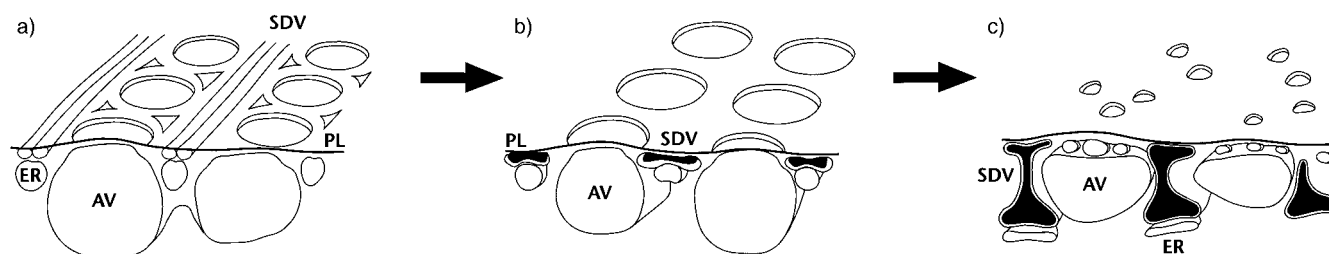


Abbildung 10. Die wesentlichen Schritte bei der Bildung des silicatischen Exoskeletts von Diatomeen: a) Vesikel, an denen Silicat abgeschieden wird (silica deposition vesicles, SDV), organisieren sich mit Mikrotubuli um die Randbezirke großer flacher Vesikel (areolar vesicles, AR), die ihrerseits an das Plasmalemma (PL) angelagert sind. b) Um die SDVs wird amorphes Kieselgel mineralisiert, wodurch die gemusterte, poröse Wand entsteht. c) Die mineralisierte Wand verdickt sich durch Ausdehnung aller SDVs, die an das endoplasmatische Reticulum (ER) gebunden sind. In manchen Diatomeen hat das Ablösen der flachen Vesikel vom Plasmalemma die Infiltration der so entstehenden Räume mit neuen SDVs zur Folge, wodurch sich die Mineralisation in den Zwischenvolumina fortsetzt. (Nach Lit.[21].)

in der genetischen Information kodiert sind. Beim näheren Hinsehen wird jedoch klar, dass sogar zwischen individuellen Organismen derselben Spezies das komplexe Erscheinungsbild lediglich ähnlich, nicht aber identisch ist. Dies bedeutet, dass sie zwar erkennbare, keinesfalls jedoch perfekte Kopien darstellen. Diese morphologische Ähnlichkeit (Äquivalenz) spiegelt die Spannung wider zwischen vorausbestimmten genetischen Mechanismen, die für die Bildung der organischen Matrix verantwortlich sind, und der Unschärfe der Fluktuationen in der chemischen und physikalischen Umgebung des sich entwickelnden Organismus. Biomineralisation ist daher durch das komplizierte Zusammenspiel der Chemie sowie auch der Geometrie der biologischen Umgebung bestimmt, die sich beide während der Lebenszeit eines Organismus ändern.

## 5. Morphosynthese biomimetischer Form

Die vektorielle Regulierung der Form- und Musterbildung in Vesikeln, wie sie bei der Morphogenese von Biomineralien in Organismen wie Kokkolithen und Diatomeen auftritt, ist eine Quelle der Inspiration für die Planung der Synthese anorganischer Materialien mit komplexer Form. Das Ziel der so genannten Morphosynthese ist, anorganische Materialien mit biomimetischer Form auf direktem chemischem Weg herzustellen.<sup>[19, 22]</sup>

In diesem Abschnitt wird herausgestellt, dass die Kopplung anorganischer Mineralisation mit Instabilitätsschwellen im umgebenden Medium einen zentralen Aspekt der Morphosynthese darstellt. So kann man z. B. komplexe anorganische Morphologien herstellen, indem man Fluktuationen im chemischen Prozess erzeugt, die während der Mineralisation zu lokalen Störungen der Stabilität an der Flüssig-fest-Grenzfläche führen. Ähnlich wie zuvor beschrieben kann die Mineralisation mit Hilfe organisierter Medien (so genannter Reaktionsfelder) räumlich beschränkt werden. Hierbei kann es sich z. B. um kompartimentierte Flüssigkeiten handeln, etwa Mikroemulsionen oder Schäume aus zwei Flüssigkeiten. In solchen Medien kann man anorganische Materialien mit komplexer Form herstellen, besonders dann, wenn während der Abscheidung des Minerals eine Destabilisierung des Reaktionsfelds induziert wird. Im speziellen Fall von Mesostrukturen, die aus Mineral und Tensiden bestehen,

führen in situ auftretende strukturelle Modulationen des Reaktionsmediums durch das Zusammenspiel von Bieigungs-, Verdrillungs- und Verdichtungskraften zu gekrümmten Formen. Im Folgenden werden die wesentlichen chemischen Prinzipien der Morphosynthese diskutiert. Die verschiedenen Syntheseansätze und typischen Materialien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

### 5.1. Instabilität an der Fest-flüssig-Grenzfläche

Die Fest-flüssig-Grenzfläche eines wachsenden Kristalls reagiert empfindlich auf äußere Einflüsse, die lokale Instabilität herbeiführen und so Anlass zur Bildung komplexer Formen und Muster geben. Ungewöhnliche anorganische Morphologien können z. B. durch die Kristallisation in viskosen Lösungen oder Gelen erzeugt werden, in denen nichtlineare Prozesse durch chaotische Mischung, Wirbelbildung, Diffusion, chemische Gradienten und Unstetigkeiten im hydrodynamischen Fluss auftreten. Diese Faktoren verursachen räumliche und zeitliche Muster in der Mineralabscheidung an der Fest-flüssig-Grenzfläche. Bandförmige anorganische Strukturen (Liesegang-Ringe) werden in Kieselgel oder Agar beobachtet, während Calciumphosphat in Kollagenen fraktal verzweigte Strukturen bildet.<sup>[23]</sup> In den meisten Fällen sind die Periodizität und das Muster der Mineralfällung eine Folge der Diffusionsbeschränkung sowie des Massentransports in der Flüssigkeit und lassen sich mit mathematischen Modellen beschreiben.<sup>[24]</sup>

Komplexere anorganische Formen werden gebildet, wenn die chemische Reaktivität einer viskosen Phase, z. B. Kieselgel, erhöht ist. Zum Beispiel werden helicale Bänder und sich spiralartig windende Folien erzeugt, wenn  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen enthaltende Lösungen in entgegengesetzter Richtung durch eine Kieselgelmatrix diffundieren, deren pH-Wert auf über 8 eingestellt ist.<sup>[25]</sup> Diese Formen sind die Folge des Zusammenspiels zwischen lokalisiertem Wachstum und Hinderung an der Fest-flüssig-Grenzfläche. Diese Faktoren ergeben sich wiederum aus der un gelenkten Bildung und dem Einreißen einer nur halbdurchlässigen Calciumsilicatmembran um die wachsenden Kristalle herum. Dieses Phänomen ist z. B. die Grundlage für den „chemischen Paradiesgarten“. Ein ähnlicher Mechanismus ist für die Bildung verzerrter Spiralen aus Calciumcarbonat (Vaterit) in wässrigen Poly-

Tabelle 1. Aktuelle Strategien der Morphosynthese.

Strategie	Produkt	System	Materialien
Flüssig-fest-Musterbildung	bandförmige Aggregate, Helicoide Filamente, Kegel gestreifte Kapseln Spiralen, Helicoide	$\text{SiO}_2/\text{OH}^-$ -Gel Polyacrylat Hydroxyethylcellulose Polyasparaginsäure	$\text{CaCO}_3$ $\text{BaSO}_4$ $\text{CaCO}_3$ $\text{CaCO}_3$
Replikation des Reaktionsfelds			
Hohle Mikrokapseln	Emulsionströpfchen zellenartige dünne Filme, poröse Mikrokapseln	$\text{CaCO}_3$ Mikroemulsionsschäume + Latexkugeln	$\text{CaCO}_3$ , Fe-Oxide, MnOOH
adaptiver Aufbau	mikroskeletale Gerüste Mesoskelette, nestartige Filamente	bikontinuierliche Mikroemulsionen Blockcopolymermicellen	$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{SiO}_2$ Ca-Phosphat
strukturelle Modulation	verdrillte Bänder/Kegel, Helicoide Scheibchen, Gyroide, Helicoide	inverse Micellen/Mikroemulsionen Tensid-Silicat-Mesophasen	$\text{BaSO}_4$ , $\text{BaCrO}_4$ mesostrukturiertes $\text{SiO}_2$

asparaginsäure-Lösungen verantwortlich.<sup>[26]</sup> In verwandten Experimenten mit Polyacrylsäure wird die Bildung von kegelförmigen Ansammlungen faserartiger  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle beobachtet, die hierarchisch in einer komplizierten Architektur organisiert sind (Abbildung 11).<sup>[11]</sup>

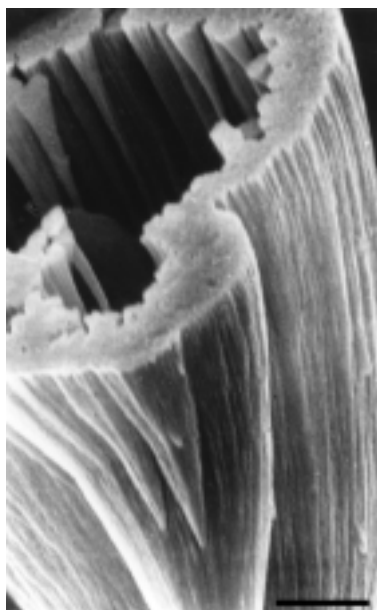


Abbildung 11. Hierarchischer Aufbau von  $\text{BaSO}_4$ -Kegeln, die in einer 0.5 mm wässrigen Lösung von Polyacrylsäure ( $M_r = 5100$ ) entstehen. Die Hohlkegel bestehen aus einer großen Zahl kleinerer  $\text{BaSO}_4$ -Kegel, die aus der dichten Packung von Nanofilamenten stammen. Die Länge des Balkens entspricht 1  $\mu\text{m}$ .

Die Fähigkeit löslicher Polymere, komplexe Form in anorganischen Materialien zu induzieren, ist wahrscheinlich weit verbreitet und verdient zweifellos intensives Interesse. Das Hauptproblem ist hierbei, das Fenster innerhalb verschiedenster Reaktionsparameter (Ionenkonzentration, Molverhältnisse, Molekulargewicht des Polymers etc.) zu finden, in dem die Strukturinduktion auftritt. Oft ergibt sich aus vielen Permutationen nur eine kleine Zahl von Reaktionsbedingungen, unter denen ein morphosynthetischer Effekt beobachtet wird. Von diesem rein empirischen Ansatz ausgehend können jedoch nach Finden der richtigen Bedingungen wunderbare Strukturen erzeugt werden.

## 5.2. Replikation des Reaktionsfelds

Die einfachste Methode, eine typische Membranvesikel, wie sie bei der biomineralischen Morphogenese auftritt, herzustellen, ist die Präparation einer Mikroemulsion. Mit dem zu fällenden Salz übersättigte Wassertropfchen werden hier durch ein Tensid, z.B. Natriumdodecylsulfat, in einer Ölphase stabilisiert. Diese Tropfchen können genutzt werden, um mineralisierte Kapseln durch spezifische Nucleation und Wachstum der anorganischen Phase an den Kopfgruppen der Tensidmoleküle herzustellen. Darüber hinaus kann der Durchmesser der Kapseln variiert werden, indem man den Wassergehalt in der Mikroemulsion verändert, vorausgesetzt,

dass die Tropfchen auch während der Fällung des Minerals stabil sind. Aus Mikroemulsionen, die mikrometergroße Tropfchen einer übersättigten Calciumbicarbonatlösung enthalten, erhält man dann z.B. hohle „Mikroschwämme“ aus Vaterit (Abbildung 12).<sup>[27]</sup>

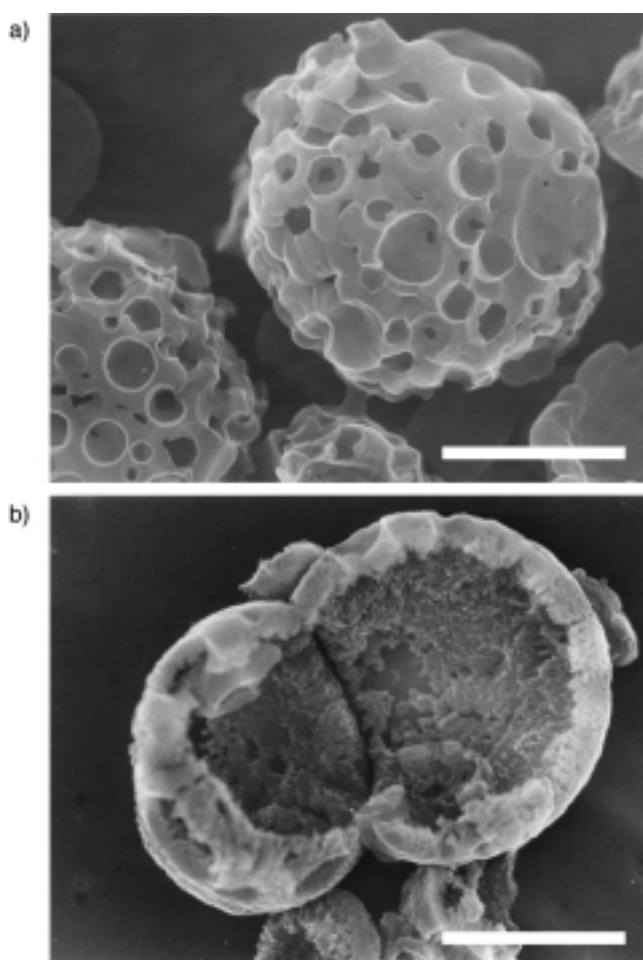


Abbildung 12. REM-Bilder schwammartiger kugeliger Objekte aus Vaterit, die in einer Wasser-in-Öl-Mikroemulsion entstehen (Octan:Natriumdodecylsulfat: $\text{CaHCO}_3 = 71:4:25$  Gew.-%). a) Individuelle Hohlkugeln mit komplexem Oberflächenmuster, b) aufgebrochene Hohlkugel. Die Länge der Balken entspricht 10  $\mu\text{m}$ .

Die Übersättigung der Tropfchen wird herbeigeführt, indem aus der Mikroemulsion gasförmiges  $\text{CO}_2$  entweicht. Die Nucleation findet an der Öl-Wasser-Grenzfläche eines jeden Tropfchens statt und wird durch  $\text{CO}_2$ -„Mikrobläschen“ verursacht. Dadurch erfahren die Vateritkristalle in der Hohlkugelstruktur zusätzlich Musterbildung durch die templatierenden, eingeschlossenen Gasbläschen. Auf diese Weise entsteht ein Abdruck eines jeden Tropfchens in Form eines hohlen, sphärischen Objekts, dessen ungewöhnliche Oberflächentextur aus 0.3 bis 1  $\mu\text{m}$  großen Poren und Einbuchtungen besteht.

Diese Strategie lässt sich auf das Gebiet anorganischer Materialien mit dreidimensionaler Struktur auf der Mikrometerskala ausweiten, wenn man die Phase invertiert. Ein Heterophasensystem, bestehend aus vielen Öltröpfchen, die in der kontinuierlichen, übersättigten Salzlösung durch ein

Tensid stabilisiert werden, stellt ebenfalls ein Medium dar, in dem man organisierte anorganische Materialien herstellen kann. Diese Emulsion dient der Erzeugung biomimetischer Strukturen, deren Struktur der Silicathülle von Diatomeen, die wie zuvor besprochen durch flache Vesikel templatiert wird, sehr ähnlich ist. Bienenwabenartige Silicatmorphologien entstehen in stabilisierten Schäumen von Freontröpfchen (Freon = Fluortrichlormethan) in Wasser, indem das Silicatsol in den Volumina um die Tröpfchen im organisierten Medium in situ geliert.<sup>[28]</sup>

Eine andere Strategie ist die Herstellung eines nur temporär stabilen Schaums, indem man einen dünnen Film einer übersättigten Mikroemulsion auf einem Metallsubstrat aufbringt und einen Teil der Ölphase durch Waschen mit heißem Hexan entfernt. Diese Prozedur destabilisiert die Mikroemulsion. Dadurch wird Mikrophasentrennung zu einer selbstorganisierten, schaumartigen Anordnung submikrometergroßer Öltröpfchen verursacht, wobei diese von der mit dem zu fällenden Mineral übersättigten wässrigen Lösung umgeben sind. Die anorganischen Kristalle wachsen nun in den Räumen zwischen den Öltröpfchen, und ein Abdruck dieser Zellenstruktur entsteht. Dieser Ansatz wurde zur Herstellung ungeordneter Gerüststrukturen aus Calciumcarbonat (Aragonit) und Übergangsmetalloxiden ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{MnOOH}$ ) eingesetzt (Abbildung 13).<sup>[29]</sup>

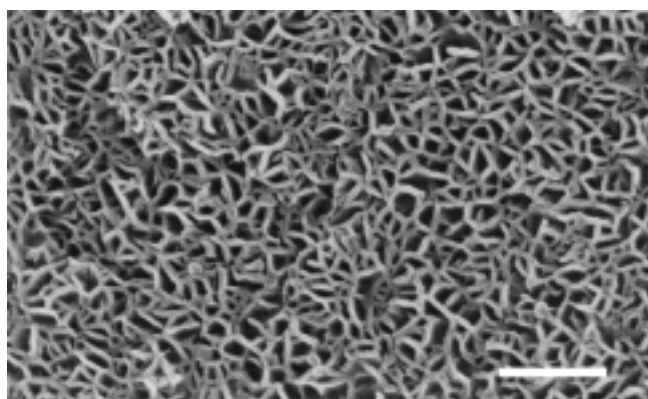


Abbildung 13. REM-Bilder eines netzartigen  $\text{CaCO}_3$ -Films (Aragonit), der durch die Replikation des Reaktionsfelds, eines temporären Systems von Öltröpfchen in einem Schaum aus zwei Flüssigkeiten, erhalten wurde. Die Länge des Balkens entspricht 1  $\mu\text{m}$ .

Typischerweise bestehen die netzartigen Filme aus kontinuierlichen, verzweigten anorganischen Wänden, die 20 bis 100 nm dick sind. Diese Wände trennen Zellen der durchschnittlichen Größe von 45 bis 300 nm voneinander, je nachdem, wie groß die Öltröpfchen zuvor durch Einstellen der Reaktionsbedingungen eingestellt wurden. Da dieser Schaum eine temporäre Struktur darstellt, müssen die Mineralisation und die Anordnung der Öltröpfchen fast gleichzeitig erfolgen, um zu gewährleisten, dass die Zwischenräume mit einer kontinuierlichen anorganischen Phase gefüllt werden. Dies erreicht man im Fall von Calciumcarbonat durch das Entweichen von  $\text{CO}_2$ -Gasbläschen und bei Metalloxiden durch Diffusion von Sauerstoff in die Mikroemulsion. Beide Prozesse werden beschleunigt, während die Luft-Wasser-Grenzfläche durch die Bildung des Schaums zunimmt. Eine schnell

ansteigende Übersättigung wird dann durch Verschiebung des Carbonat-Bicarbonat- ( $\text{CaCO}_3$ ) bzw. des Redox-Hydrolyse-Gleichgewichts ( $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ) herbeigeführt.

Den porösen Filmen kann man die Form eines biomimetischen Kokkolithen verleihen, indem man statt flacher Filme geschlossene Mikrokapseln (Abbildung 14) aufbaut.<sup>[29]</sup> Dies

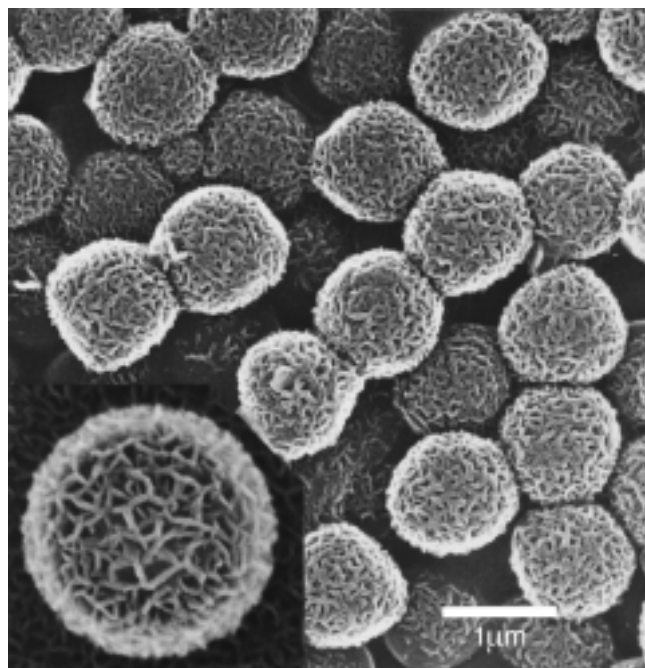


Abbildung 14. REM-Bild intakter Hohlkugeln aus mesoporösem Aragonit. Die Ausschnittsvergrößerung lässt deutlich die wohldefinierte, netzartige Unterstruktur erkennen. Die Länge des Balkens entspricht 1  $\mu\text{m}$ .

erreicht man durch Beschichtung von Polystyrolkugeln mit der Mikroemulsion und anschließendes Waschen mit heißem Hexan. Hexan ist deshalb ein geeignetes Lösungsmittel, weil es nicht das Polymertemplat auflöst, wohl aber die Entmischung und damit die temporäre Bildung des templatierenden Schaums herbeiführt. Die Mineralisation erfolgt nun in den Zwischenräumen um die auf der Oberfläche der Polystyrolkugeln befindlichen Öltröpfchen. Das Polymer kann anschließend mit Chloroform herausgelöst werden, und es verbleiben poröse Kapseln aus Calciumcarbonat oder Eisenoxid.

### 5.3. Adaptiver Aufbau

Das Grundprinzip der Synthese in Reaktionsfeldern basiert auf der Annahme, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der ursprünglichen Form sowie der Größe des mit Flüssigkeit gefüllten Reaktionsmediums einerseits und des Minerals andererseits besteht. Dies ist oftmals nicht der Fall, denn das Wachstum der anorganischen Struktur stört ihre unmittelbare Umgebung. Während sich das Reaktionsfeld der Anwesenheit des entstehenden Minerals anpasst, werden nun rückkoppelnd neue Einflüsse auf das weitere Wachstum des Minerals geltend. Dadurch wird die resultierende Form abhängig vom Zusammenspiel dieser Prozesse, ihrem

Synergismus und ihrer zeitlichen Entwicklung. Das äußere Erscheinungsbild des Produkts ist demnach eine sich entwickelnde Eigenschaft, die aus dem Prozess des adaptiven Aufbaus hervorgeht.

Ein interessanter Aspekt dieser interaktiven Systeme ist die Tatsache, dass die Mineralmorphologien oft dem Reaktionsfeld ähneln, die Größenskala jedoch eine andere ist. So stellen z. B. Mikroemulsionen aus Tetradecan, Wasser, dem kationischen Tensid Didodecyldimethylammoniumbromid (DAB) kompartimentierte Systeme dar, in denen die Öl- und Wasserdomänen als hochverzweigte und vernetzte Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 2 nm vorliegen. Wenn man eine übersättigte Calciumphosphatlösung anstelle von Wasser einsetzt und die Ölphase bei Temperaturen über 0 °C einfriert, dann sollte man also die exakte Replikation des Reaktionsfelds als nanostrukturiertes Calciumphosphatgerüst erwarten. Stattdessen erhält man eine ungewöhnliche, mikroskeletale Architektur, in der mikrometergroße Poren in einem vernetzten anorganischen Gerüst vorliegen.<sup>[30]</sup> Diese Längenskala liegt über zwei Größenordnungen oberhalb der in der ursprünglichen Mikroemulsion.

Ähnliche Strukturen auf der Mikrometerskala bilden sich bei der Polykondensation von Kieselsäure in Mikroemulsionen, deren Ölphase eingefroren ist.<sup>[31]</sup> In diesem Fall wird der Kieselsäure-Vorläufer, Tetraethoxysilan (TEOS), zunächst in der Ölphase gelöst. An der Grenzfläche zur Wasserphase erfolgt dann langsame Hydrolyse. Die entstehende hydrophile Silicatspezies wandert daraufhin in die Wasserphase, wo die Kondensationsreaktion stattfindet und schließlich amorphes Siliciumdioxid entsteht.

Analoge Prozesse des adaptiven Aufbaus werden bei der Fällung von Calciumphosphat in weichen, kolloidalen Blockcopolymeraggregaten beobachtet. Die strukturdirigierenden Blockcopolymere bestehen hier aus einem langen Polyethylenoxid- und einem kurzen Polymethacrylatblock, der partiell mit einem langkettigen Amin alkylisiert ist.<sup>[32]</sup> Die Polymermoleküle sind hinreichend amphiphil, um in wässriger Lösung Aggregation zu ca. 130 nm großen micellartigen Strukturen zu gewährleisten. Die Fällung von Calciumphosphat an diesen Micellen liefert ein kolloidales Hybridmaterial, das bei pH-Werten zwischen 3 und 9 stabil ist. Obwohl die Blockcopolymeraggregate polydispers und auf der mesoskopischen Skala ungeordnet sind, stellen sie effiziente Reaktionsfelder für die Anreicherung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus wässriger Lösung dar. Bei einem Molverhältnis Polymer/ $\text{Ca}^{2+}$  von 4:1 werden fast alle Calciumionen an den Polymerblöcken angelagert, sodass die Zugabe von Phosphationen bei pH-Werten zwischen 3.5 und 5 die lokale Übersättigung erhöht. Als Folge findet die Nucleation von Calciumphosphat in den dispergierten Aggregaten und nicht in der wässrigen Umgebung statt. Es entstehen jedoch keine in eine polymere Matrix eingebetteten Calciumphosphatcluster, sondern ein filigranes Mesoskelett miteinander verbundener anorganischer Nadeln. Bei einem pH-Wert von 3.5 sind die Strukturen zu Beginn der Fällung ca. 200 nm groß und haben eine sternartige Morphologie, die aus einer kleinen Zahl ca. 17 nm dicker anorganischer Filamente besteht. Der Gesamtdurchmesser dieser Objekte entspricht zu diesem Zeitpunkt nicht mehr dem der reinen Polymeraggregate (130 nm; Abbildung 15 a).

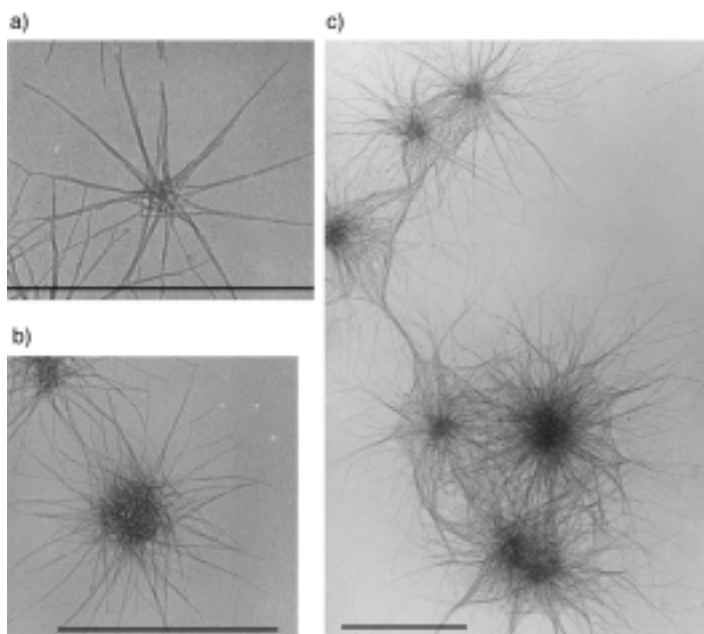


Abbildung 15. Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Aufnahmen nestartiger Calciumphosphat-Blockcopolymer-Kolloide. a) Sternartige Form kurz nach Fällungsbeginn bei pH 3.5. b) Nach einiger Zeit bildet sich ein komplex strukturierter Kern. c) Bei pH=5 werden neuronartige Filamente beobachtet. Die Länge der Balken entspricht jeweils 0.5 µm.

Mit der Zeit nimmt die Zahl der Filamente in jedem kolloidalen Objekt zu, und eine komplexe, nestartige Morphologie wird gebildet (Abbildung 15 b). Nach 100 Stunden wird das System instabil, die Filamente werden kürzer, und der Kern der Struktur verdichtet sich. Nun beobachtet man ein mesostrukturisiertes Mineral-Polymer-Hybridmaterial, dessen Durchmesser wieder mit dem des ursprünglichen, nicht mineralisierten Reaktionsfelds übereinstimmt. Dagegen sind die Strukturen, die bei einem pH-Wert von 5 hergestellt werden, langzeitstabil und werden nicht in die dichten Aggregate umgewandelt. Stattdessen sind hier die Nanofilamente dünner (3 nm) und länger (500 nm) als bei niedrigerem pH-Wert. Die Strukturen sind miteinander verwoben und bilden Neuronen ähnelnde Netzwerke mit dichten, 120 nm großen Zentren (Abbildung 15 c).

Diese komplexen Formen spiegeln eine auf höherer Ordnung stattfindende Kopplung anorganischen Kristallwachstums mit Änderungen der Organisation und Stabilität eines polymeren Aggregats wieder. Die damit verbundene Veränderung der Morphologie stellt die Anpassung an Modifikationen der Struktur, Grenzfläche und energetischen Eigenschaften des Hybridsystems dar. Die Übersättigung in den mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beladenen Polymeraggregaten ist bei einem pH-Wert von 3 nicht übermäßig hoch, da die Phosphationen größtenteils protoniert vorliegen. Dies bedeutet, dass Grenzflächenfaktoren, die nur im polymeren Reaktionsfeld auftreten, die Nucleation von Calciumphosphat dort statt im umgebenden wässrigen Medium vorantreiben. (Bei einem pH-Wert von 7 werden keine komplexen Morphologien gebildet, da unter diesen Bedingungen die Fällungsgeschwindigkeit hoch ist aufgrund der Übersättigung; dementsprechend werden makroskopisch Calciumphosphatkristalle aus

der Lösung abgeschieden). Sobald die anorganischen Cluster innerhalb des kolloidalen Aggregats zu wachsen beginnen, werden konkurrierende Kraftfelder aktiv, weil die anorganischen Partikel die miteinander verwobenen Polymerketten auseinander schieben. Eine Instabilitätsschwelle ist dann erreicht, wenn die Wechselwirkung zwischen Polymer und Mineral stark genug wird, um die organische Mesostruktur aufzubrechen und einen kooperativen Wachstumsprozess in Gang zu bringen.

Die extreme Anisotropie der Nanofilamente legt nahe, dass die Polymerketten stark mit allen anorganischen Flächen außer den Spitzen der Fasern assoziiert sind. Ausschließlich dort wird weiteres Kristallwachstum nicht behindert, da dies die einzigen Orte sind, die zugänglich sind für aus der Lösung zu den  $\text{Ca}^{2+}$ -beladenen Polymeraggregaten diffundierende Phosphationen. Zu einem frühen Zeitpunkt des Wachstums liegen nur wenige Nucleationszentren in der Struktur vor. Diese wachsen durch die ungeordnete Polymermatrix hindurch und über ihre Grenzen hinaus. Dadurch entsteht die filigrane Nanoskelettstruktur. Sobald die Fasern über die organische Struktur hinauswachsen, müssen weitere Polymermoleküle aus dem Knäuel entlang der anorganischen Nadeln herausgezogen werden. Dadurch verarmt der Kern an Polymerketten, worauf er sich reorganisiert und schließlich immer instabiler wird, je mehr Filamente vorliegen. Dennoch wird bei einem pH-Wert von 5 ein metastabiler Zustand erreicht, da die polymerbedeckten anorganischen Fasern, obwohl nur 3 nm dick, stabil gegenüber ihrer Auflösung sind. Im Unterschied zu diesen Bedingungen ist Calciumphosphat bei einem pH-Wert von 3 relativ gut löslich, sodass die Filamente sich aufzulösen beginnen, sobald die lokale Übersättigung nach einer gewissen Zeit geringer wird. Dadurch kann sich das Polymeraggregat zusammen mit einer sekundären Calciumphosphatphase rekonstruieren.

#### 5.4. Strukturelle Modulation

Morphologische Übergänge wie die zuvor beschriebenen spielen eine besonders große Rolle in so genannten Hybrid-Mesophasen, in denen die anorganischen und organischen Komponenten auf einer Längenskala zwischen 3 und 5 nm geordnet vorliegen. Eine solche Anordnung ist außerordentlich empfänglich für strukturelle Modulation, da ineffiziente Raumerfüllung sowie sterische und elektrostatische Inkompatibilität in der Grenzfläche zu Metastabilität und damit zu einer in situ auftretenden Änderung der Form führen. Ein derartiger Prozess läuft in den nestartigen Calciumphosphat-Blockcopolymer-Hybridmaterialien ab, wobei hier lediglich die intrinsische weit reichende Ordnung in der Übergangsstruktur fehlt. Wenn periodische Ordnung existiert, können lokale Abweichungen der Struktur (Dichte, Defekte) und Grenzflächenenergie (Ladung, Hydrophobie) durch Biegung, Faltung, Drehung und elastische Deformation zu morphologischer Krümmung führen. Solche Prozesse sind z. B. für das Wachstum und die Form von verdrehten Bündeln von  $\text{BaSO}_4$ - und  $\text{BaCrO}_4$ -Nanofilamenten in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen verantwortlich. Diese Heterophasensysteme enthalten das anionische Tensid Natriumbis-2-ethylhexylsulfosuccinat (NaAOT; Abbildung 16a).<sup>[33]</sup>

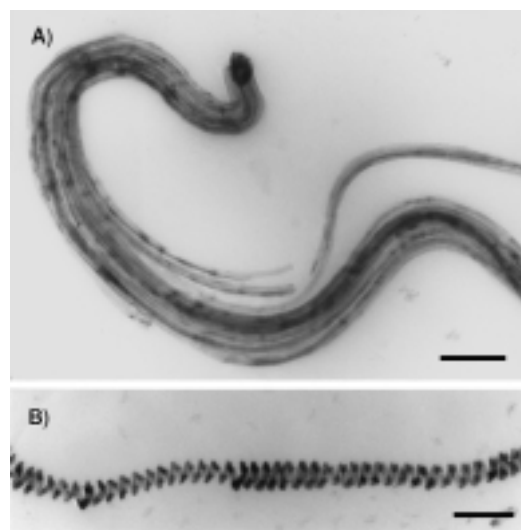


Abbildung 16. TEM-Bilder komplexer Fasern aus  $\text{BaSO}_4$ . a) Dicht gepacktes Bündel von Nanofilamenten und aufgerolltes Ende, b) helicales Filament mit einer Ganghöhe von 40 nm. Die Länge der Balken entspricht 200 nm.

Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur unter statischen Bedingungen in Isooctan, das eine Mischung aus inversen  $\text{Ba}(\text{AOT})_2$ -Micellen und der Sulfat- oder Chromatlösung enthaltenden NaAOT-Mikroemulsion enthält. Die inversen Micellen haben einen Durchmesser von ca. 2 nm und bestehen aus sphärischen Clustern von ca. zehn  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen, die stark an die Sulfonsäuregruppe des Tensids gebunden sind. Dagegen ist die charakteristische Länge der Mikroemulsion etwas größer, weil diese zusätzlich mit Wasser bzw. der wässrigen Salzlösung gequollen ist, und liegt bei einem Molverhältnis Wasser/Tensid von  $w = 10$  bei 4,5 nm. Beim Mischen treten diese beiden Reaktionsfelder miteinander in Wechselwirkung, sodass die Bestandteile langsam ausgetauscht werden.  $\text{BaSO}_4$ - bzw.  $\text{BaCrO}_4$ -Nanopartikel werden nucleiert und wachsen im definierten Volumen weiter.

Man erhält 11 nm große, diskrete Nanopartikel, wenn im Gesamtsystem die Anionenkonzentration etwa fünfmal größer als die der Kationen ist.<sup>[34]</sup> Unter diesen Bedingungen ist die Oberflächenladung der  $\text{BaSO}_4$ - bzw.  $\text{BaCrO}_4$ -Kristalle negativ (Anionenüberschuss an der Oberfläche) und die Wechselwirkung mit den anionischen Kopfgruppen der AOT-Moleküle demzufolge minimal. Dagegen ist bei einem Überschuss an  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen die Oberfläche der Nanopartikel positiv geladen und führt dazu, dass die AOT-Moleküle dort stark adsorbiert werden. Dadurch wird das Kristallwachstum terminiert, sobald die Kristalle eine Größe von 5 nm erreicht haben. Darüber hinaus induziert die Adsorption von AOT an der Kristalloberfläche eine Aggregation der Cluster durch Interdigitieren der immobilisierten Tensidketten. Die Partikel ordnen sich linear an, wodurch sie zu einem einzelnen, 5 nm breiten, kristallographisch orientierten Filament aggregieren. Diese strukturelle Rekonstruktion rührt von der starken Kopplung zwischen der zunehmenden Gitterenergie und der Verringerung der Membrankrümmung her, die spezifisch mit der linearen Assoziation einhergeht. Darüber hinaus wächst die Struktur in genau einer Richtung, weil die Tensidmoleküle

an den Enden leichter verdrängt werden können als jene entlang des Filaments.

Mit zunehmender Reaktionsdauer werden parallel zu dieser Struktur weitere Filamente gebildet, wodurch ein Bündel zueinander parallel orientierter Fasern zustande kommt, das durch Tensiddoppelschichten zusammengehalten wird. Das Hinzufügen neuer Filamente durch Interdigitieren der Tensidketten erzeugt eine Biegekraft im nicht gebundenen Segment der längeren Primärfaser. Das Resultat ist ein Einrollen des Bündels zu einer charakteristischen spiralartigen Struktur. Diese Morphologie ist einige hundert nm lang und erfährt Selbsttermination an einem Ende, weil das Hinzufügen weiterer Filamente durch räumliche Schließung verhindert wird. Der Rotationswinkel in der gebildeten Struktur hängt von der Zahl sekundärer Nucleationen am inneren Ende des Primärfilaments ab. Da die Zahl gebündelter Filamente mit dem Wachstum der Struktur abnimmt, wird die Kraft, die die Biegung verursacht, geringer, und das Bündel wird gerade.

Zwei weitere strukturelle Modulationen können jedoch auftreten, während das Bündel in der Länge wächst: Erstens bewirkt ein Spleißen einiger Bündel zu kegelförmigen Enden die Dissipation von Dehnungsenergie, die vom lateralen Packungsdruck erzeugt wird. Zweitens treten Unterschiede in der Steifigkeit der Bündel auf, die eine Verdrillung herbeiführen, wenn die Dehnungsenergie bereits niedrig und das Bündel dünn ist. Dieses Phänomen kann von der lateralen Verbindung und damit einhergehenden Verdichtung des Materials durch Verdrängung der AOT-Doppelschichten verursacht werden und tritt zunächst am älteren, zusammenge-rollten Ende des Bündels auf. Weil die Verdrillung mit keinem Spannungsfeld oder elastischer Deformation verbunden ist, kann sie sich durch die gesamte Länge des Bündels fortsetzen, da die Filamente koaleszieren und eine einkristalline Helix bilden (Abbildung 16b).

Ähnliche Phänomene sind für die außergewöhnlichen Morphologien verantwortlich, die in hexagonalen Mesophasen aus Tensid und Silicat in schwach saurem Medium unter statischen Bedingungen entstehen.<sup>[35]</sup> Diese Materialien zeichnen sich durch dichtgepackte, mit Kieselgel überzogene Zylindermicellen aus, die sich, solange die Ladungsdichte an ihrer Oberfläche nicht zu hoch ist, problemlos in Winkeln bis zu 180° biegen können. Dadurch werden topologische Defekte induziert, deren Folge die Bildung von gekrümmten Gyroiden und Scheibchen ist. Darüber hinaus wird eine niedrige Oberflächenladung durch ein Wachstumsmodell gestützt, in dem gekrümmte Micellen seitlich an die bereits existierende Struktur angelagert werden. Dagegen erhält man eine gestreckte, faserartige Morphologie, wenn man die Herstellung des Kieselgels unter stark sauren Bedingungen durchführt, d. h., wenn die Ladungsdichte an der Oberfläche der Micellen hoch ist. Durch den hohen Grad der Protonierung behält die Zylindermicelle die Konformation eines steifen Stäbchens, was die Fortführung des Wachstums am Ende der Struktur zur Folge hat.

Die Flüssigkristallinität solcher Mesophasen macht sie anfällig für elastische Deformation, die sich zusätzlich in regulären, radialen Mustern an der Oberfläche der scheibchenartigen Strukturen äußert. Darüber hinaus ist die Polykondensation

von Kieselsäure in den Zwischenräumen der Zylindermicellen ein langsamer Prozess, sodass die zunächst gebildeten Domänen, wie das Zentrum eines Scheibchens, dichter sind als die Gebiete am Rand des Objekts. Diese differentielle Kontraktion parallel und senkrecht zu den Zylindern führt zur Faltung von Bändern in eine helicale Röhre. Wenn die Verdrillung mit Unterschieden in der Polykondensation (Kontraktion) entlang der Röhre verläuft, erhält man wundervolle archimedische, schraubenartige Formen.<sup>[36]</sup>

## 6. Organisation höherer Ordnung

Viele Biomineralien haben eine komplexe Form, die durch die Organisation vorgefertigter Bausteine entsteht. Diese Strukturen sind ein Resultat verschiedenster Konstruktionsprozesse, einschließlich der zellulären Verarbeitung geformter und gemusterter Biomineralien zu Objekten höherer Ordnung mit mikro- und makroskopischer Architektur. So können magnetotaktische Bakterien Magnetitkristalle entlang einer linearen Kette von Vesikeln bilden, damit jede Zelle einen makroskopischen, permanenten Dipol zum Zweck der Navigation im geomagnetischen Feld erhält.<sup>[37]</sup> In bestimmten Protozoen werden Silicatstäbchen seitlich durch die Zellmembran in den extrazellulären Raum transportiert, wo sie als Bausteine für die Konstruktion eines offenen, korbähnlichen Gerüsts dienen (Lorica).<sup>[38]</sup>

Diese Biomineralisationsprozesse sind eine Quelle der Inspiration etwa auf dem Gebiet der „crystal tectonics“, bei dem es um die chemische Konstruktion höhergeordneter Strukturen aus festen Bausteinen, z. B. anorganischen Nanopartikeln, geht. Um die Konstruktion zu verwirklichen, muss die Oberfläche der Bausteine genügend Information enthalten, um eine weit reichende Ordnung durch interaktive Selbstorganisation zu gewährleisten. Ein relativ einfaches Niveau der Kommunikation erreicht man bereits durch die Interdigitation von Tensidketten, die an der Oberfläche von Nanopartikeln haften. Die hydrophobe Wechselwirkung, d. h. die Triebkraft zur Selbstorganisation, führt zur Bildung von Doppelschichten zwischen benachbarten Partikeln. Wenn die Tensidmoleküle nun an einer spezifischen Kristallfläche adsorbiert sind, erhält diese Triebkraft zusätzlich die Information einer räumlichen Richtung. So wurde bereits im vorigen Abschnitt die Synthese komplexer, faserartiger Strukturen beschrieben, die durch die tensidinduzierte lineare Koaleszenz von BaSO<sub>4</sub>- und BaCrO<sub>4</sub>-Nanopartikeln entstehen. Wenn man die Fusion der Nanopartikel verhindert und dabei den Grad micellarer Organisation aufrechterhält, sollte es möglich sein, eine lineare Anordnung diskreter, räumlich voneinander getrennter anorganischer Kristalle herzustellen. Dies lässt sich verwirklichen, indem man die Stabilität der individuellen Nanopartikel erhöht, ohne dabei den Aggregationsprozess zu stören. Um dies zu erreichen, muss die Oberflächenladung der Kristalle fast neutral sein, was bei einem Molverhältnis [Ba<sup>2+</sup>]:[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] (oder [Ba<sup>2+</sup>]:[CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]) nahe 1.0 der Fall ist. Unter diesen Bedingungen entstehen in einem Schritt in einer Mikroemulsion bemerkenswerte lineare Ketten individueller BaSO<sub>4</sub>- bzw. BaCrO<sub>4</sub>-Kristalle (Abbildung 17).<sup>[34]</sup>



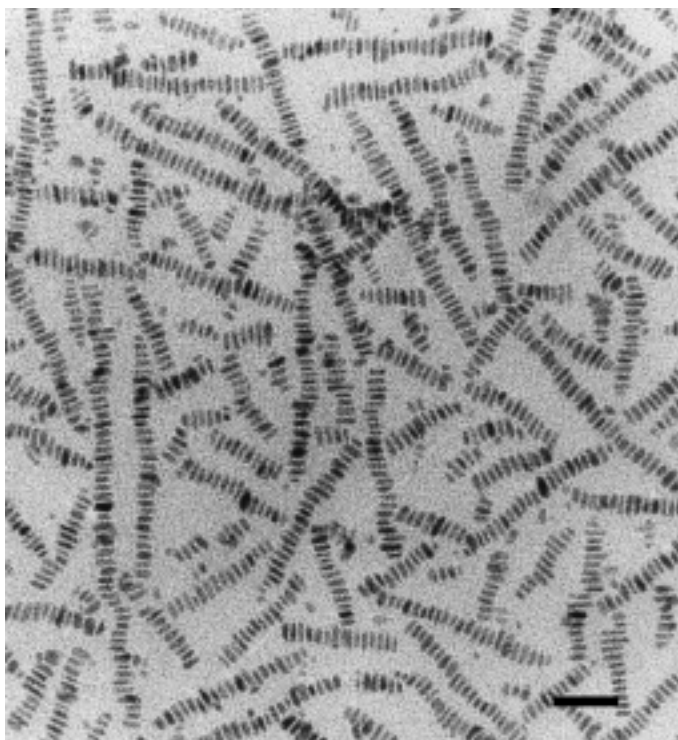


Abbildung 17. TEM-Bild geordneter Ketten aus prismatischen  $\text{BaSO}_4$ -Nanopartikeln, hergestellt in einer AOT-Mikroemulsion bei einem Molverhältnis  $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] = 1$  und  $w = 10$ . Die Länge des Balkens entspricht 50 nm.

Diese kolloidalen Ketten sind 50 bis 500 nm lang und werden bereits in Lösung gebildet. Jede Kette besteht aus diskreten, rechtwinkling-prismatischen Kristallen, die eine enge Größenverteilung aufweisen ( $16 \times 6.8 \times 6$  nm bei einem Molverhältnis Wasser:Tensid von  $w = 10$ ) und deren Vorzugsorientierung senkrecht zur Kettenachse liegt. Bemerkenswerterweise wird auch in diesen Strukturen ein Abstand der Kristalle von 2 nm beobachtet, was einer interdigitierten Tensid-Doppelschicht entspricht. Somit stellen diese Strukturen ein biomimetisches Analogon zu den linearen Ketten diskreter, membrangebundener Magnetitpartikel dar, die von magnetotaktischen Bakterien produziert werden.<sup>[37]</sup>

Die linearen Aggregate bilden sich spontan im flüssigen Medium der Mikroemulsion, was nahelegt, dass hier Synthese und Selbstorganisation eng miteinander gekoppelt sind. Die geordnete Struktur wird durch die Polydispersität der Partikel sowie durch die Regularität und Größe der Kristallflächen bestimmt. Zusammen erleichtern diese Faktoren eine flächenspezifische Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Ketten von AOT, die an den Seitenflächen der prismatischen  $\text{BaSO}_4$ - bzw.  $\text{BaCrO}_4$ -Kristalle adsorbiert werden. Dieser Prozess verläuft spezifisch in einer räumlichen Richtung, da es genau zwei Kristallflächen gibt, die unterschiedliche Oberflächen aufweisen. Die Aggregation findet dadurch entlang der Achse statt, die senkrecht zur Längsachse der Kristalle steht. Diese Anordnung maximiert die hydrophob-hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Kristallen und erniedrigt damit die Gesamtenergie der Tensid-Nanopartikel-Hybridphase.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In der Natur beobachtete komplexe Form ist ein räumlich-zeitlicher Ausdruck chemischer Prozesse, die im Erbgut programmiert sind. Das Studium solcher Prozesse, z.B. auf dem Gebiet der Biomineralisation, sollte dazu führen, dass man auf laborchemischem Weg sich zeitlich ähnlich entwickelnde Materialeigenschaften verwirklichen kann. Dieser Aufsatz hat als ersten Schritt auf dem Weg zur Chemie der Form einen Weg abgesteckt, der von der Gleichgewichtsform von Kristallen bis zur Synthese komplexer Morphologien in organisierten Fluiden reicht.

Generell wird die Kristallmorphologie durch die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten an den jeweiligen Kristallflächen bestimmt. Dadurch definieren die langsam wachsenden Flächen im Endeffekt die Form des Kristalls. Die Gleichgewichtsstruktur besteht demzufolge aus einem Satz symmetrieverwandter Kristallflächen, der eine minimale Gesamtoberflächenenergie gewährleistet. Nichtgleichgewichtsformen können durch nieder- und hochmolekulare Additive stabilisiert werden. Hierbei modulieren molekularspezifische Wechselwirkungen bestimmter Flächen mit dem Additiv die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten unterschiedlicher Kristallflächen. Die Folge davon sind Änderungen der Oberflächenenergie oder des Wachstumsmechanismus oder beider.

Die vektorielle Regulierung der Formung und Musterbildung von Vesikeln, die mit der Morphogenese z.B. in Kalkolithen oder Diatomeen zusammenhängen, eröffnet einen neuen Weg zur laborchemischen Synthese anorganischer Materialien mit komplexer Form. Das Ziel der Morphosynthese ist, auf direktem chemischem Weg anorganische Strukturen herzustellen, die biomimetische Form aufweisen. Ein zentraler Aspekt dieses Prozesses ist die Kopplung von Fällungsreaktion mit einer Instabilitätsschwelle im Reaktionsmedium. Dieses Prinzip wurde anhand einiger Beispiele illustriert. Die Grenzfläche eines wachsenden Kristalls reagiert z.B. empfindlich auf äußere Faktoren, die lokale Instabilität erzeugen und damit zur Bildung komplexer Formen beitragen. So lassen sich poröse anorganische Kapseln und Membranen durch Replikation stabiler oder temporärer Reaktionsfelder, z.B. Mikroemulsionströpfchen, oder aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Schäumen herstellen. Es ist von großer Bedeutung, dass durch Instabilitäten, die durch das Mineralwachstum induziert werden, in Mikroemulsionen oder den Aggregatstrukturen von Blockcopolymeren dreidimensional strukturierte Materialien hergestellt werden können. Die komplexe Form ist hierbei eine Folge zeitabhängiger Korrelation und Anpassung. Gekrümmte Morphologien können in geordneten anorganisch-organischen Mesophasen gebildet werden. Strukturelle Modulationen verursachen hier Biegung, Verdrillung, Faltung und elastische Deformation. Schließlich kann die Synthese von Nanopartikeln mit dem Phänomen der Selbstorganisation verbunden werden. Die Grenzflächenaktivität inverser Micellen und Mikroemulsionen lässt sich gezielt zur Herstellung von höhergeordneten Formen, z.B. linearen Ketten, nutzen.

In biologischen Systemen sind die Materialeigenschaften komplexer Strukturen grundsätzlich mit einer Funktion



verbunden, beispielsweise die Form der Knochen mit Bewegung. Die Ausarbeitung der Feinstruktur mag dagegen völlig überflüssig sein. Während es wichtig ist, Aussparungen im Exoskelett einer Diatomee einzubauen, damit eine Kommunikation mit der Umwelt ermöglicht wird, ist die exakte Form dieser Poren offenbar irrelevant. So hat sich eine Vielfalt an Porenformen, die jeweils spezifisch für eine einzelne Spezies sind, entwickelt. Diese Entwicklung ist eher eine Folge kleiner Veränderungen im Herstellungsprozess, als dass sie einen evolutionären Vorteil in sich birgt.

Die so entstehende Flexibilität der natürlichen Form wirft wichtige Aspekte bezüglich einer chemischen Synthesplanung auf. Ein vorrangiges Ziel ist dabei die technische Nutzung. Es ist bekannt, dass die Form und Oberflächenstruktur (Muster) von Materialien Eigenschaften wie die Langzeitstabilität, die Fließ- und Transportcharakteristika, katalytische Aktivität, Trennleistung und Adhäsion bestimmen. Die Synthese anorganischer Materialien mit komplexer Form ist demzufolge bedeutend für das Design neuer Katalysatortypen und -träger sowie von Trennmembranen für hochmolekulare Polymere, Kolloide und Zellen, makroporösen medizinischen Implantaten, Verabreichungssysteme für Medikamente und Vektoren für die Lieferung und Freisetzung von Viren und DNA bei der Transfektion. Zurzeit haben wir nur eine oberflächliche Kenntnis vom Niveau der Präzision, das nötig ist, um Form und Funktion in synthetischen Anwendungen zu vereinbaren.

*Ich schulde vielen Wissenschaftlern meinen Dank für Ihre Beiträge zu den Arbeiten, die hier beschrieben sind. Meinen besonderen Dank möchte ich Prof. Steve Parker und Dr. James Titiloye (University of Bath, England) aussprechen, die Pioniere der atomistischen Simulation der Calcit-Kristallflächen und Habitusmodifikation sind, Dr. Jon Didymus für seine bedeutenden Studien des Wachstums und der Form von Calcit in Gegenwart von Dicarbonsäuren, Dr. Dominic Walsh für seinen bahnbrechenden Beitrag zur Erforschung der Kristallisation von Calciumcarbonat und Calciumphosphat in Mikroemulsionen, Dr. Jeremy Hopwood für die Entdeckung der BaSO<sub>4</sub>-Filamente und -Helicoide aus Mikroemulsionen und Mei Li für ihren bemerkenswerten Durchbruch auf dem Gebiet der Synthese und Selbstorganisation von BaSO<sub>4</sub>- und BaCrO<sub>4</sub>-Nanopartikeln. Schließlich danke ich Prof. Markus Antonietti, Dr. Christine Göltner und Dr. Helmut Cölfen (Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm) für ihre Arbeiten an den Calciumphosphat-Blockcopolymer-Micellen, für viele neue Einblicke, technisches Geschick und kreative Ideen in einer langen und höchst erfreulichen Zusammenarbeit.*

Eingegangen am 17. Februar 2000 [A398]  
Übersetzt von Dr. Christine Göltner, Golm

- [1] A. L. Mackay, *Forma* **1999**, 14, 11.
- [2] D. W. Thompson, *On Growth and Form*, Cambridge University Press, Cambridge, **1942**.
- [3] P. Ball, *The Self-made Tapestry: Pattern Formation in Nature*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [4] A. L. Mackay, *Mater. Sci. Forum* **1994**, 150, 1.
- [5] A. L. Mackay, *Theochem.* **1995**, 336, 293.
- [6] M. M. Helmkamp, M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, 25, 161.
- [7] J. W. Gibbs, *Collected Works*, Longman, New York, **1928**.
- [8] G. Wulff, *Z. Krist. Kristallgeom.* **1901**, 949.
- [9] P. Hartmann, P. Bennema, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 145.
- [10] J. O. Titiloye, S. C. Parker, D. J. Osguthorpe, S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1494; J. O. Titiloye, S. C. Parker, S. Mann, *J. Cryst. Growth* **1993**, 131, 533.
- [11] J. D. Hopwood, *Ph.D. thesis*, University of Bath, **1996**.
- [12] S. Rajam, S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1789.
- [13] A. J. Gratz, P. E. Hillner, *J. Cryst. Growth* **1993**, 129, 789; P. M. Dove, M. F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 705.
- [14] S. Mann, J. M. Didymus, N. P. Sanderson, E. J. Aso-Samper, B. R. Heywood, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1990**, 86, 1873.
- [15] J. D. Birchall, R. J. Davey, *J. Cryst. Growth* **1981**, 54, 323.
- [16] A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **1988**, 331, 546.
- [17] R. J. Davey, S. N. Black, L. A. Bromley, D. Cottier, B. Dobbs, J. E. Rout, *Nature* **1991**, 353, 549.
- [18] S. Mann, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 935.
- [19] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313; S. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1997**, 3953.
- [20] O. R. Anderson, *Biom mineralization in Lower Plants and Animals*, Vol. 30 (Hrsg.: B. S. C. Leadbeater, R. Riding), Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 375–391 (Systematics Association).
- [21] R. M. Crawford, A.-M. M. Schmid *Biom mineralization in Lower Plants and Animals*, Vol. 30 (Eds.: B. S. C. Leadbeater, R. Riding), Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 290–314 (Systematics Association).
- [22] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2300; G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 17.
- [23] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2624.
- [24] H. K. Henisch, J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth* **1986**, 75, 195.
- [25] J. M. Garcia-Ruiz, *J. Cryst. Growth* **1985**, 73, 251.
- [26] S. D. Sims, J. M. Didymus, S. Mann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1031; L. A. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth*, **1998**, 191, 153.
- [27] D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 324.
- [28] M. Wu, T. Fujii, G. L. Messing, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 407.
- [29] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, 377, 320; D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 658.
- [30] D. Walsh, J. D. Hopwood, S. Mann, *Science* **1994**, 264, 1576; D. Walsh, S. Mann, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1944.
- [31] S. D. Sims, D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 151.
- [32] M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2491.
- [33] J. D. Hopwood, S. Mann, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1819; M. Li, S. Mann, *Langmuir* **2000**, 16, 7088.
- [34] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, 402, 393.
- [35] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, 378, 47; G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 2001.
- [36] S. M. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, C. T. Kresge, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1427.
- [37] S. Mann, N. H. C. Sparks, R. G. Board, *Adv. Microbial. Phys.* **1990**, 31, 125.
- [38] B. S. C. Leadbeater, *Proc. R. Soc. London B* **1984**, 304, 529.