

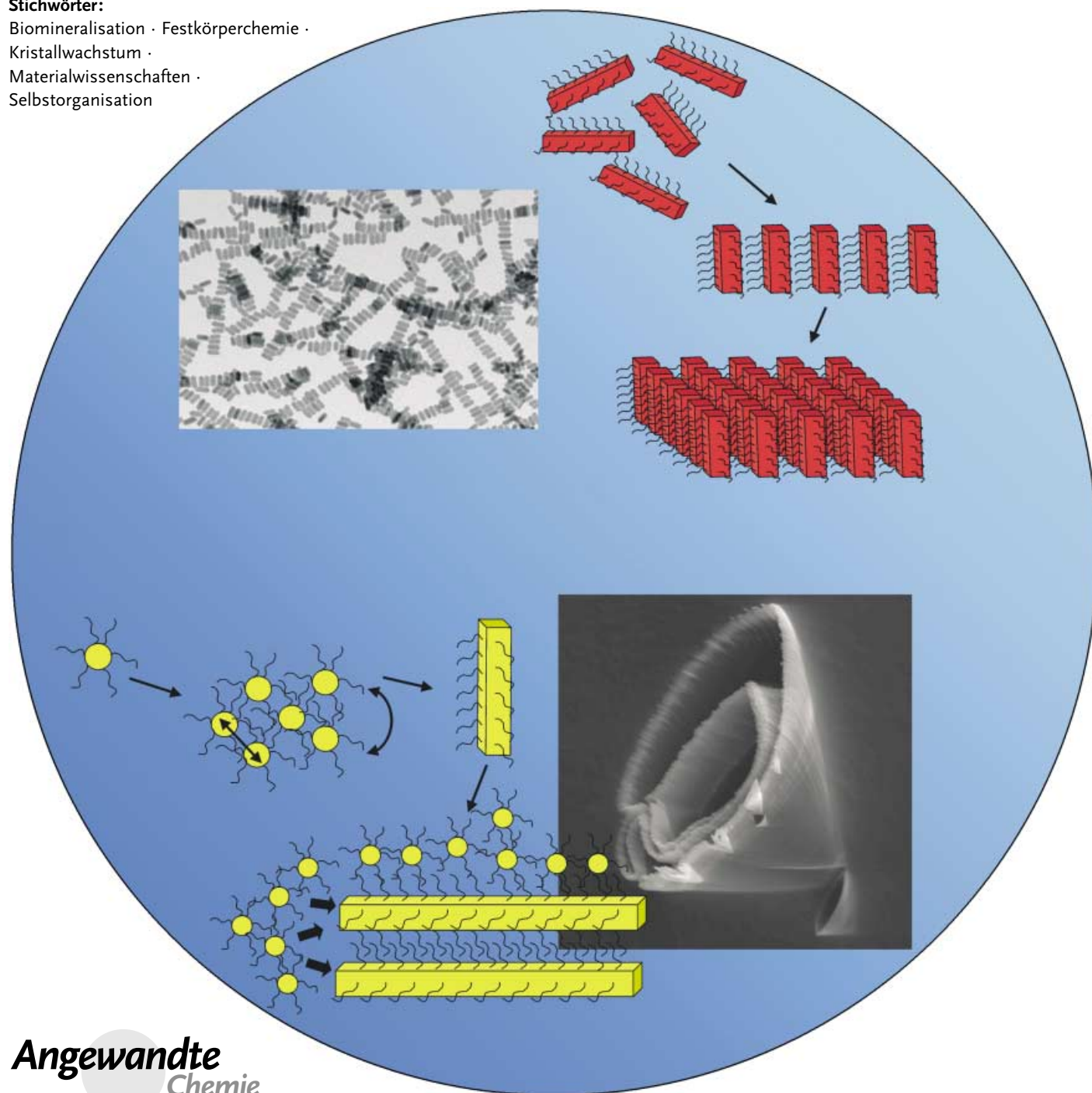
Organisation von Nanostrukturen

# Geordnete mesoskopische Strukturen durch Selbstorganisation und Transformation von Hybrid-Nanostrukturen

Helmut Cölfen und Stephen Mann\*

**Stichwörter:**

Biomineralisation · Festkörperchemie ·  
Kristallwachstum ·  
Materialwissenschaften ·  
Selbstorganisation



Angewandte  
Chemie

**Die Organisation von Nanostrukturen über mehrere Längenskalen ist eine Schlüsselherausforderung im Design von integrierten Materialien mit verbesserten Funktionen. Derzeitige Ansätze greifen bevorzugt auf physikalische Methoden wie Musterbildung zurück, und nicht auf Methoden wie spontane chemische Selbstorganisation und Umwandlung von Baueinheiten über mehrere Längenskalen. Es sollte möglich sein, eine Chemie der organisierten Materie zu entwickeln, die auf Prozessen beruht, in denen die Zeit- und Längenskalkopplung wechselwirkender Komponenten übergeordnete Architekturen mit eingebetteter Struktur hervorbringt. In diesem Aufsatz zeigen wir, wie das Wechselspiel von Aggregation und Kristallisation die Selbstorganisation auf der Mesoskala, kooperative Umwandlung und Reorganisation von organisch-anorganischen Hybridbaueinheiten unter Bildung von Einkristallen mit Mosaikstruktur, Nanopartikelarrays und emergenten Nanostrukturen mit komplexer Form und Hierarchie auslösen kann. Wir schlagen vor, dass ähnliche Prozesse, die auf der Mesoskala wirksam sind, auch für Modelle der matrixvermittelten Keimbildung bei der Biomineralisation relevant sind.**

## 1. Einleitung

Organisation und Umwandlung von Materie und Energie sind fundamentale Vorgänge in der Natur. Die Frage, wie diese Prozesse stattfinden und welche Eigenschaften sie verschlüsseln, stellt sich essenziell in allen wissenschaftlichen Teilbereichen in der Vergangenheit und Gegenwart. Diesbezüglich besetzt die Chemie die Mitte zwischen Physik und Biologie, indem sie sich mit der Anordnung und Umordnung von Atomen auf der molekularen Skala befasst, und nicht mit den fundamentalen subatomaren Eigenschaften der Materie oder ihrer Belebung in makroskopischen zeitabhängigen Strukturen. Die Nanochemie versucht die traditionellen Längenskalen der Synthesechemie zu erweitern und die kollektiven Eigenschaften organisierter Strukturen, die durch Prozesse wie kontrollierte Kristallisation und supra-molekulare Komplementbildung entstehen, zu nutzen. Vielen Ansätzen, die versuchen die Informationserfassung und -verarbeitung biologischer Nanostrukturen nachzuahmen, fehlen oft die für Organismen typischen inhärenten Materialaufbaueigenschaften, die essenziell für die Organisation von Nanostrukturen über viele Längenskalen und ihre Verwendung als funktionelle Materialien in integrierten Systemen sind. Aus diesem Grund wurden Strategien für die Organisation und Anordnung von nanostrukturierten Phasen über lange Reichweiten entwickelt. Zum Beispiel können chemische und Mikrofertigungstechniken kombiniert werden, um extern gemusterte Materialien herzustellen,<sup>[1,2]</sup> während spontane Prozesse, die auf Verdampfung von Lösungsmittel,<sup>[3,4]</sup> molekularer Vernetzung<sup>[5,6]</sup> oder programmierter Erkennung<sup>[7-9]</sup> beruhen, zur Steuerung der Abscheidung von Übergittern auf Nanopartikelbasis angewendet wurden. Wenngleich diese Ansätze vielversprechend sind, haben sie Nachteile, die mit der sequenziellen Prozessführung und der

physikalischen Herstellung sowie der begrenzten Zahl von zugänglichen Übergittern aufgrund thermodynamischer (Packungs)beschränkungen bei der Selbststrukturierung verbunden sind. In vielen dieser Systeme hängt die strukturelle Organisation somit von der Physik und dem Kristall-Engineering ab, und nicht von der Chemie.

Andererseits sollte es möglich sein, eine Chemie der organisierten Materie zu entwickeln, die die Synthese und die Selbststrukturierung zur In-situ-Erzeugung komplexer übergeordneter Strukturen koppelt. In solchen Fällen wird die Einbettung von Strukturen über mehrere Längenskalen als emergente Eigenschaft hervorgerufen, die keine direkte Verwandtschaft zu den kleinsten Bausteinen aufweist, sondern von der zeitlichen und räumlichen Entfaltung dieser Einheiten abhängt. Unterschiedliche Triebkräfte werden zu unterschiedlichen Zeitpunkten auf der Reaktionskoordinate wirksam und somit mechanistisch überlagert. Zum Beispiel können lokale molekulare Wechselwirkungen ordnende Umwandlungen auf der Nanoskala dominieren, wohingegen Oberflächenkräfte beim Aufbau der Nanostrukturen im mesoskopischen Größenbereich eine Rolle spielen. Über den kolloidalen Bereich hinaus können schließlich mechani-

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	2453
<b>2. Kinetische Kontrolle von Keimbildung und Wachstum</b>	2454
<b>3. Aggregationsvermitteltes Kristallwachstum</b>	2456
<b>4. Selbstorganisation von Nanopartikelarrays auf der Mesoskala</b>	2458
<b>5. Umwandlungen auf der Mesoskala und emergente Nanostrukturen</b>	2460
<b>6. Umwandlungen auf der Mesoskala und matrixvermittelte Keimbildung in der Biomineralisation</b>	2464
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	2465

[\*] Prof. S. Mann  
School of Chemistry, University of Bristol  
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 117-929-0509  
E-mail: s.mann@bristol.ac.uk  
Dr. H. Cölfen  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Abteilung Kolloidchemie  
Am Mühlenberg 2, 14424 Potsdam (Deutschland)

sche Kräfte wie interne Spannungen Umwandlungen hervorgerufen, die in einer makroskopischen Ordnung resultieren.

Es erscheint unwahrscheinlich, dass ein Einkomponentensystem einen signifikanten Grad an Komplexität erreichen kann, da der Spielraum für das Umschalten zwischen den längenskalenabhängigen Bereichen durch die Homogenität des Systems stark eingeschränkt ist. Wenn aber die Zahl der wechselwirkenden Komponenten erhöht wird, sollte sich die Vielgestaltigkeit der entstehenden Strukturen signifikant vergrößern, insbesondere wegen der verschiedenartigen Triebkräfte in Gegenwart anorganischer und organischer Baueinheiten. Unter diesen Umständen muss eine Balance herrschen zwischen den Kräften, die die Selbststrukturierung einzelner Komponenten einerseits und die gleichförmige Strukturierung andererseits steuern. Überwiegt die Selbststrukturierung, werden phasenseparierte Strukturen synthetisiert, wohingegen eine Dominanz gleichförmiger Strukturierung zu konjugierten Nichtgleichgewichtsstrukturen führen kann. Anschauliches Beispiel sind die hierarchischen Hybrideigenschaften vieler biologischer Mineralien, denen eine Synergie der Kraftfelder der anorganischen Fällung und der biologischen Organisation zugrundeliegt.<sup>[10]</sup> Anhand solcher Materialien, die als Archetypen in der biomimetischen Synthese höher geordneter Strukturen dienen,<sup>[11,12]</sup> wird der fundamentale Unterschied zwischen der organisierten und der kondensierten Form der Materie deutlich.

Zur Synthese emergenter Strukturen wird auf zwei generelle Aufbauprinzipien zur Entwicklung und Integrierung von Strukturen von der molekularen zur makroskopischen Skala zurückgegriffen: Kristallisation und Aggregation. In diesem Aufsatz werden wir uns vor allem den Beziehungen zwischen diesen Prozessen in Gegenwart organisch-anorganischer Baueinheiten widmen und insbesondere die mesoskopische Größenskala betrachten, auf der Aggregation und Kristallisation eng verknüpft werden können, um Einkristall-Hybridmosaiken (Abschnitt 3), zusammengesetzte Nanopartikelarrays (Abschnitt 4) und eingebettete hochgeordnete Nanostrukturen (Abschnitt 5) zu erzeugen.

Da die Triebkraft der Kristallisation sehr hoch sein und leicht aufrecht erhalten werden kann, kann sie nicht so einfach in den Konstruktionsprozess eingebettet werden, es sei denn, sie wird kinetisch reguliert. Wir beginnen deshalb unsere Diskussion mit dem allgemeinen Fall der kinetischen Kontrolle von Keimbildung und Wachstum und unterstreichen

den die Bedeutung von Phasenumwandlungen in sequenziellen Prozessen, an denen amorphe Vorläufer und kristalline Intermediate beteiligt sind (Abschnitt 2). Im Anschluss beschreiben wir ein Modell des Kristallwachstums, das auf aggregationsvermittelten Prozessen beruht, und erweitern es um die Betrachtung der wichtigen Einflüsse von oberflächenadsorbierten Makromolekülen und Tensiden auf die Kristallstruktur und -zusammensetzung (Abschnitt 3). Dies führt uns zur Selbststrukturierung von organisch-anorganischen Hybrid-Nanopartikeln auf der Mesoskala, die wir zunächst im Hinblick auf stabile (nicht umformbare) anorganische Baueinheiten mit entweder kristallinen oder amorphen, durch organische Verbindungsstücke zusammengefügte Strukturen betrachten (Abschnitt 4). Im Unterschied dazu werden wir in Abschnitt 5 die komplexere Situation von metastabilen organisch-anorganischen Baueinheiten behandeln, die sich auf der Mesoskala umwandeln.

Wir zeigen, dass die Umwandlungen von amorphen zu kristallinen anorganischen Phasen sehr stark mit organischen Mesophasenumwandlungen gekoppelt sein können, sodass Hybrid-Nanostrukturen mit komplexer Gestalt und hierarchischer Organisation entstehen. Abschließend schlagen wir vor, dass Umwandlungen auf der Mesoskala unter kooperativer Reorganisation der gekoppelten anorganischen und organischen Komponenten relevant für Modelle der matrixvermittelten Keimbildung bei der Biomineralisation sind (Abschnitt 6).

## 2. Kinetische Kontrolle von Keimbildung und Wachstum

Eines der vielen charakteristischen Merkmale von Biomineralien ist ihre Bildung in heterogenem Umfeld bei Umgebungstemperatur und -druck sowie pH-Werten nahe dem Neutralpunkt. Demgegenüber benötigt die Materialsynthese gewöhnlich extremere Bedingungen, und sogar Methoden der „Sanften Chemie“ können Hydro- oder Solvothermalbedingungen sowie extreme pH-Werte oder Bedingungen wie Mikrowellenbestrahlung erfordern.<sup>[13,14]</sup>

Biologische Randbedingungen schränken die Zahl und Typen von Mineralien ein, die aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden können, vergrößern aber andererseits den Spielraum für die kontrollierte Herstellung, indem sie das

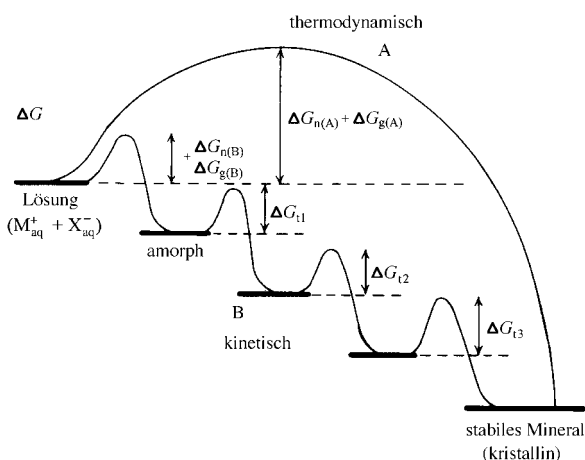


Stephen Mann ist Professor an der School of Chemistry und Direktor am Centre for Organized Matter Chemistry der Universität Bristol. 1976 erhielt er seinen BSc in Chemie an der University of Science and Technology in Manchester und promovierte 1982 an der Universität Oxford. Nach einer Anstellung als Lecturer wurde er 1990 Full Professor an der Universität Bath und wechselte 1998 in seine derzeitige Position. Er erhielt unter anderem die Corday-Morgan Medal und den Interdisciplinary Award der Royal Society sowie den Science for Art Prize. 1996 wurde er zum Fellow of the Royal Society berufen.



Helmut Cölfen studierte Chemie an der Universität Duisburg und schloss seine Promotion unter der Anleitung von Prof. W. Borchard 1993 ab. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Universität Nottingham bei Prof. S. Harding wechselte er 1995 an das Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, wo er derzeit Projektleiter in der Abteilung von Prof. M. Antonietti ist. Nach seiner Habilitation 2001 wurde er als Senior Scientist und Leiter des analytischen Service der Abteilung Kolloidchemie eingestellt. Zu seinen bisherigen Auszeichnungen gehören der Hochschulabsolventenpreis der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg und der Hermann-Schnell-Preis der GDCh.

Reaktionsprofil von thermodynamischen zu kinetischen Triebkräften verschieben. Im Allgemeinen beruht die kinetische Kontrolle hauptsächlich auf der Modifizierung der Aktivierungsenergiebarrieren von Keimbildung, Wachstum und Phasenumwandlung (Abbildung 1). In solchen Fällen



**Abbildung 1.** Kristallisationspfade unter thermodynamischer und kinetischer Kontrolle. Ob ein System einer einstufigen Route zur stabilen Mineralphase (Pfad A) oder einer sequenziellen Abscheidung (Pfad B) folgt, hängt von der Freien Aktivierungsenergie  $\Delta G$  ab, die mit der Keimbildung (n), dem Wachstum (g) und der Phasenumwandlung (t) zusammenhängt. Amorphe Phasen existieren häufig unter kinetisch kontrollierten Bedingungen.

verläuft die Kristallisation oft über einen sequenziellen Prozess, der Modifikationen der Struktur und der Zusammensetzung von amorphen Vorstufen und kristallinen Zwischenprodukten einschließt, und nicht über einen einstufigen Reaktionsweg.<sup>[15,16]</sup> Inwieweit diese Phasenumwandlungen entlang einer Serie von zunehmend stabileren Zwischenprodukten verlaufen, hängt von den Löslichkeiten der Mineralien und den Freien Aktivierungs- und Umwandlungsenergien ab, die alle stark durch Additive beeinflusst werden. Die entsprechenden Änderungen der Zusammensetzung und der Struktur erfolgen üblicherweise durch wiederholte Auflösungs-/Keimbildungsprozesse, die mit der Oberfläche und/oder dem Innern von vorgeformten Partikeln zusammenhängen. Die Keimbildung einer bestimmten kristallinen Phase ist somit hochgradig heterogen und hängt von Grenzflächen- und hydrodynamischen Eigenschaften und von der Reaktionskinetik ab. Sie kann demgemäß nicht mit dem klassischen Keimbildungsmodell beschrieben werden, das auf einer thermodynamischen Behandlung des Zusammenspiels von Energiegewinn durch Kristallisation und Energieverlust durch Vergrößerung der Oberfläche beruht.<sup>[17]</sup>

Zu Beginn der kinetisch kontrollierten Kristallisation entsteht oft eine amorphe Phase, die nichtstöchiometrisch, hydratisiert und anfällig gegen schnelle Phasenumwandlungen sein kann. Zum Beispiel ist amorphes Calciumcarbonat (ACC) sehr gut löslich und wandelt sich schnell in Calcit, Vaterit oder Aragonit um, wenn es nicht kinetisch stabilisiert wird. Erreichen lässt sich dies bei der Biomineralisierung durch Ionen wie  $Mg^{2+}$  und  $PO_4^{3-}$  oder durch den Einschluss

der amorphen Phase in eine undurchlässige Hülle aus organischen Makromolekülen wie Polysacchariden<sup>[18]</sup> oder Mischungen von Polysacchariden und Proteinen, die reich an Glutaminsäure, Threonin und Serin sind.<sup>[19,20]</sup> Mittlerweile wurde eine beträchtliche Zahl von stabilisierten ACC-Biomineralien in Pflanzen-Cystolithen,<sup>[21,22]</sup> Schneckenschalen,<sup>[23]</sup> Stacheln von *Ascidacea*<sup>[19,24]</sup> und Exoskeletten von Krustentieren<sup>[25]</sup> dokumentiert. Im Unterschied dazu führt die kontrollierte Phasenumwandlung von ACC zur Abscheidung von Calcit-Stacheln in Seeigellarven.<sup>[26,27]</sup> Interessanterweise enthalten viele biogene Calcite einen hohen Anteil (bis zu 30 Mol-%) an  $Mg^{2+}$ -Ionen im Kristallgitter; es ist möglich, dass solch hohe isomorphe Substitutionsgehalte von Mg-reichen ACC-Vorstufen stammen. Der Nachweis dieser biogenen Vorstufen steht bislang noch aus, allerdings zeigten Laborexperimente zur Calcitkristallisation aus übersättigten Lösungen mit einem  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ -Verhältnis von 4:1 in Abwesenheit oder Gegenwart von Polyaspartat, Polyacrylat oder Makromolekülen aus dem Mg-reichen Skelett einer Korallenalge, dass ACC-Phasenumwandlungen zu Calcitkristallen mit Mg-Gehalten von etwa 20 Mol-% führen.<sup>[24]</sup> Der Gehalt ist deutlich höher als in thermodynamisch stabilem Mg-Calcit (10 Mol-%), und in der Tat ist es unwahrscheinlich, dass derart hohe Substitutionsgrade durch einen einstufigen Kristallisationsprozess bei Umgebungstemperatur erreicht werden, da die benötigten Begleitmengen an löslichen  $Mg^{2+}$ -Ionen zur kinetischen Fällung von Aragonit führen würden.

Die kinetische Kontrolle der Kristallisation kann durch Modifizierung der Wechselwirkungen von Keimen und wachsenden Kristallen mit festen Oberflächen und löslichen Molekülen erreicht werden.<sup>[28]</sup> Solche Prozesse beeinflussen die Struktur und Zusammensetzung der Kristallkeime sowie die Partikelgröße, Struktur, Gestalt, Aggregation und Stabilität von intermediären Phasen. Bei der Biomineralisation spielen z.B. strukturierte organische Oberflächen eine Schlüsselrolle bei der Organomatrix-vermittelten Ablagerung, indem sie die Aktivierungsenergie zur Keimbildung spezifischer Kristallflächen und Polymorphe durch Grenzflächenenerkennung absenken (siehe Abschnitt 6 für Details).<sup>[29]</sup> Auch lösliche Makromoleküle und organische Anionen sowie anorganische Ionen wie  $Mg^{2+}$  und  $PO_4^{3-}$  können einen ausgeprägten kinetischen Effekt auf die Kristallisation haben, insbesondere hinsichtlich der Polymorphe-selektivität und Modifikationen des Kristallhabitus. Die Wechselwirkungen können hochspezifisch sein, z.B. induzieren Proteine aus calcit- oder aragonithaltigen Schichten der Abalone-Muschelschale im Laborexperiment nach Zugabe zu übersättigten Lösungen von Calciumhydrogencarbonat die Kristallisation von Calcit bzw. Aragonit.<sup>[30]</sup> AFM-Studien<sup>[31]</sup> zeigen, dass die Makromoleküle an Wachstumsstellen auf gut definierten Kristalloberflächen binden und damit in Übereinstimmung mit dem klassischen Modell der Sekundärkeimbildung die Kinetik des Kristallwachstums aus der Lösung beeinflussen.<sup>[32]</sup> Zwar gibt es viele experimentelle Belege, die diese molekülbasierten Mechanismen stützen, allerdings beschäftigen sich solche Studien gewöhnlich mit makroskopischen Kristallen mit gut ausgebildeten Kristallflächen, sodass Informationen über die frühen Wachstumsstadien im

kolloidalen Bereich nicht generell zugänglich sind. Wie in Abschnitt 3 diskutiert wird, machen jüngste Studien deutlich, dass die Aggregation von Primärpartikeln ein wichtiger Mechanismus der Kristallisation auf der Mesoskala sein kann, insbesondere in kinetisch kontrollierten Systemen. Eine allgemeine Betrachtung zum Einfluss von Makromolekülen auf diesen Prozess steht noch aus.

Im Folgenden diskutieren wir die aggregationsinduzierte Kristallisation und erweitern diesen Mechanismus auf organisch-anorganische Hybridbausteine. Ziel ist es, neue Ergebnisse zur Entwicklung von Syntheserouten für Kristalle mit komplexen Strukturen und Morphologien sowie von organisierten Aggregaten organisch verknüpfter Nanopartikel hervorzuheben.

### 3. Aggregationsvermitteltes Kristallwachstum

Das klassische Kristallisationsmodell betrachtet das Wachstum von Kristallen im Wesentlichen als einen Vervielfachungsprozess, bei dem stabile Kristallkeime einfach durch Reproduktion der Einheitszelle vergrößert werden, ohne dass strukturelle Änderungen im Kristallinnern oder an der Oberfläche auftreten. Im Unterschied dazu ist das Kristallwachstum durch Aggregation vorgeformter kristalliner Bausteine ein Organisationsprozess auf der Mesoskala, aus dem Einkristalle mit einheitlich orientierten Mosaikstrukturen resultieren (Abbildung 2). Der Prozess kann im Sinne einer Koaleszenz von primären Nanopartikeln zu kolloidalen Aggregaten mit oft einheitlicher Größe und deren nachfolgender interner Umwandlung zu einem kristallographisch kontinuierlichen Partikel ablaufen.<sup>[33]</sup> Alternativ können Nanopartikel stufenweise an ein wachsendes Aggregat von gleichförmig ausgerichteten Bausteinen anlagern, wobei z. B. Ketten von orientierten Nanokristallen entstehen.<sup>[34]</sup>

Die aggregationsvermittelte Kristallisation scheint eine besonders große Bedeutung unter anderem bei Eisenoxiden,<sup>[35]</sup> Cerroxiden,<sup>[36]</sup> Kupferoxalaten<sup>[33]</sup> und Kupferoxiden<sup>[37]</sup> zu haben. Diese enthalten Metallionen, die leicht hydrolyti-

sche Polymerisation und Clusterbildung in wässriger Lösung eingehen. Die daraus resultierenden Nanopartikel haben Oberflächenladungen, die hochempfindlich gegen Änderungen des pH-Wertes und der Ionenstärke sind. Durch Neutralisation von Oberflächenspezies durch hydrolytische Umwandlung von Hydroxy-Zentren (-OH) in Oxo-Brücken (-O-) werden Protonen freigesetzt, die die Oberflächenladung von dispergierten Nanopartikeln bis zum isoelektrischen Punkt verringern können. Damit wird die kolloidale Aggregation ausgelöst, die unter geeigneten Bedingungen simultan zur Kristallisation auftreten kann. Im Fall von Eisenoxiden ist zur Bildung wohlgeordneter Nanokristall-Überstrukturen im Allgemeinen die hydrothermale Alterung von amorphen hydratisierten Phasen erforderlich,<sup>[38]</sup> wohingegen Kupferoxide direkt durch neutralisationsinduzierte Metallionenhydrolyse kristallisieren.<sup>[37]</sup> In solchen Fällen werden primäre Nanokristalle gebildet, die mit abnehmender Oberflächenladung aufgrund fortschreitender Hydrolyse aggregieren. Da der Beginn der Aggregation zeitlich mit der Kristallisation gekoppelt ist, sind die Größe und Form der Primärpartikel und der kolloidalen Aggregate oft hochgradig homogen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die primären Nanopartikel durch einen einzelnen Keimbildungsschritt erzeugt werden, sodass die Bausteine während des Aggregationsprozesses effektiv aufgebraucht werden.<sup>[39]</sup> So wurden beispielsweise monodisperse 300 nm große CuO-Kolloide durch selbstbegrenzende Aggregation aus 20 nm großen CuO-Nanokristallen hergestellt.<sup>[37]</sup> Ist umgekehrt die Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der Nanokristalle konstant, dann kompensiert der kontinuierliche Nachschub von Primärpartikeln deren Verbrauch, sodass die Polydispersität hinsichtlich der Aggregatgröße zunimmt.

Die Umwandlung von Keimbildungsclustern in stabile kristalline Bausteine beeinflusst die Struktur, Größe und Form der Primärpartikel, die im Gegenzug den Aggregationsmodus auf der mesoskopischen Größenskala bestimmen. Insbesondere Bausteine mit hoher Gestaltanisotropie wie Nanostäbe und Nanoscheiben werden sich spontan ausrichten, um Kristalle mit analogen Morphologien zu erzeugen. Somit können Veränderungen im Kristallhabitus eher von Modifikationen der nanoskopischen Morphologie der Bausteine herrühren als von Wechselwirkungen zwischen den Kristalloberflächen und der Umgebung, wie es in den klassischen Kristallwachstumsmodellen vorgeschlagen wird. So wurden z. B. Morphologievarianten von kolloidalem Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) auf Unterschiede in der Gestalt der Nanopartikel-Bausteine zurückgeführt.<sup>[40]</sup> Bemerkenswerterweise können sogar sphärische Primärpartikel unter Bildung von ei- oder spindelförmigen Aggregaten vektoriell aggregieren.<sup>[37]</sup> Dies lässt darauf schließen, dass das Wechselwirkungspotential zwischen den isometrischen Bausteinen von einer Vielzahl von Faktoren abhängt, darunter der effektiven Kombination von exponierten Kristallflächen, mit dem Aggregat verbundenen elektrostatischen und dipolaren Feldern sowie hydrodynamischen und Van-der-Waals-Kräften.

Das kontrollierte Wachstum eines kontinuierlichen Einkristalls aus aggregierten Nanokristallen erfordert die Ausrichtung und Verknüpfung der Primärkristalle entlang einer gemeinsamen kristallographischen Achse. Studien haben

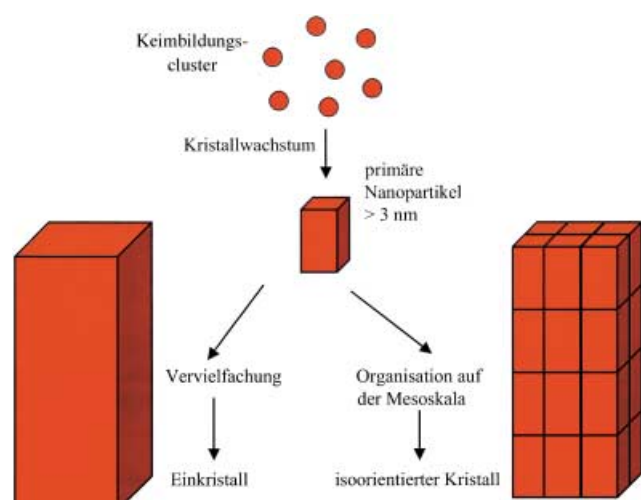


Abbildung 2. Alternative Wachstumsmechanismen für Einkristalle.

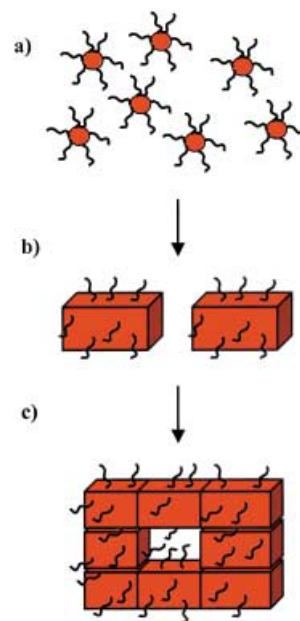


gezeigt, dass kristallographisch ausgerichtete Ketten von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln durch orientierte Anlagerung von vorgeformten Nanokristallen unter Hydrothermalbedingungen nahe am isoelektrischen Punkt und Flokkulationsbedingungen entstehen.<sup>[34]</sup> Ein ähnlicher Mechanismus wurde für bestimmte Eisenoxide<sup>[41]</sup> und  $\text{ZnO}$ -Nanostäbe vorgeschlagen.<sup>[42]</sup> In solchen Fällen werden die facettierten Nanokristalle durch „Andockprozesse“ ausgerichtet, die eine kristallographische Verschmelzung bestimmter hochenergetischer Oberflächen umfasst. Darüber hinaus könnten Spannungen, die auf Defekte durch fehlerhaft zusammengefügte Partikel-Partikel-Grenzflächen zurückgehen, die Rotation der Kristallite in eine ausgerichtete Konfiguration auslösen.<sup>[43]</sup> Möglicherweise kommen solche Prozesse, zusammen mit kohärenter Restrukturierung an den Partikel-Partikel-Grenzflächen, auch in Aggregaten vor.<sup>[33,35,37,44]</sup> Solche Umordnungen könnten zu einer Verdichtung führen und die Reaktivität und Reifung des Aggregates beeinflussen. So könnte z. B. die In-situ-Hydrolyse an der Grenzfläche zwischen benachbarten Metalloxid-Nanopartikeln zu einer Erhöhung der Dichte und dem Ausstoßen der im Innern der hydratisierten Aggregate eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle führen. Es ist anzunehmen, dass ein hohes Maß an Einheitlichkeit der Primärpartikel hinsichtlich Größe und Form und die damit verbundene effektivere Packung und epitaktische Anpassung die weit reichende kristallographische Kohärenz erleichtert. Voraussetzung dafür ist, dass die Kräfte zwischen den Partikeln, die aus einer teilweisen Balance von attraktiven Van-der-Waals-Kräften und repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen resultieren, nicht so stark sind, dass die ursprünglichen Orientierungen irreversibel fixiert werden. Zur Umstrukturierung kolloidaler Aggregate in wohlgeordnete Einkristalle muss demgemäß eine gewisse „Fehlerkorrektur“ möglich sein. Eine Schlüsselbedeutung könnte hierbei dynamischen Prozessen zukommen, z. B. der Brown'schen Bewegung der Nanopartikel innerhalb des Aggregats<sup>[41]</sup> oder modifizierten Ostwald-Reifungsprozessen, durch die bevorzugt Partikel innerhalb einer kristallographischen Ausrichtung stabilisiert werden, während sich nichtausgerichtete Kristallite innerhalb der Aggregate auflösen.<sup>[34]</sup>

### 3.1. Makromoleküle und Kristalltexturen

Aus vielen Studien geht hervor, dass lösliche Makromoleküle den Kristallhabitus durch selektive Adsorptionsprozesse beeinflussen, die, in Analogie zur Adsorption von niedermolekularen Additiven oder anorganischen Ionen, zur vorzugsweisen Wachstumshemmung an bestimmten Kristallflächen führen.<sup>[45]</sup> Wenn solche Prozesse innerhalb eines vielstufigen Wachstumsmechanismus stattfinden, können komplexe Einkristallmorphologien wie blumenförmige  $\text{BaSO}_4$ -Einkristalle mit verbotener Zehnfachsymmetrie entstehen.<sup>[46]</sup> In diesem Fall wurde eine Wechselwirkung zwischen dem Polymeradditiv und  $\text{BaSO}_4$ -Primärkristallen nachgewiesen, was zeigt, dass lösliche Makromoleküle und Tenside ausgeprägte Effekte in sehr frühen Stadien des Kristallwachstums erzielen können. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass Makromoleküle aus mehreren

Gründen mit aggregationsbasierten Kristallwachstumsrouten verknüpft sind. Bekanntermaßen können viele Polymere in Lösung eine kolloidale Aggregation sowohl durch enthalpische Änderungen (Bindung an die Oberfläche und Partikelverbrückung) als auch durch entropische Mechanismen (Verdrängungsflokkulation) induzieren.<sup>[47,48]</sup> Dies ist die molekulare Grundlage für die Inhibierung von anorganischer Abscheidung durch Polymere. Des Weiteren können starke attraktive Wechselwirkungen mit der anorganischen Oberfläche die Keimbildung hemmen und die Größe und Gestalt der Primärcluster verändern. Auf diese Weise entstehen stabilisierte Nanokristalle mit verankerten organischen Liganden (Abbildung 3). Solche Hybridverbindungen aus



**Abbildung 3.** Einfluss von Makromolekülen und Tensiden auf die aggregationsvermittelte Kristallisation: a) räumlich eingeschränkte Keimbildung von organisch-anorganischen Hybridclustern; b) größeren und gestaltmodifizierten Hybrid-Nanokristalle; c) gesteuerte Aggregation und Bildung von isoorientierten Mosaikkristallen mit internen makromolekülreichen Domänen.

anorganischen Kernen und organischen Hüllen können in wässrigen Lösungen unter Bildung von strukturierten Einkristallen kontrolliert aggregieren. Neben der Formanisotropie beeinflussen sterische, Van-der-Waals- und hydrophil-hydrophobe Wechselwirkungen unter Beteiligung der Ketten der Polymer- oder Tensidadsorbate die Organisation der Primärpartikel. Des Weiteren können Modifikationen im Kristallhabitus auch auf Makromolekül-induzierte Gestaltänderungen der aggregierenden Kristallkeime anstelle von lösungsbasierten Wechselwirkungen an den Partikeloberflächen zurückgehen.<sup>[33]</sup>

Wegen der starken Bindungswechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Nanokristallen im aggregationsvermittelten Kristallwachstum entstehen bevorzugt Kristalle mit signifikanten Anteilen an eingeschlossenen organischen Molekülen, die sich, sofern sie während der Restrukturierung

nicht desorbieren oder abgespalten werden, im internen Aufbau und in der Textur niederschlagen. Zum Beispiel weisen Kupferoxalatkristalle, die in Gegenwart von Hydroxypropylmethycellulose gezüchtet wurden, einen Polymergehalt von 0.4 bis 1.5 Gew.-% auf.<sup>[33]</sup> Gleichmaßen wurden für BaSO<sub>4</sub>-<sup>[49]</sup> und ZnO-Kristalle<sup>[50]</sup> abhängig von der ursprünglichen Polymerkonzentration Gehalte zwischen 5 und 12 Gew.-% bzw. 4 und 30 Gew.-% bestimmt. Funktionalisierte Latices können ebenso in wachsende Einkristalle eingebaut werden.<sup>[51]</sup> Intercalierte Makromoleküle sind in vielen Biomineralien verbreitet, z.B. in den einkristallinen Mg-Calcitstacheln von adultem Seeigel, die 0.02 Gew.-% Proteine enthalten. Dies reicht aus, um die mechanischen Eigenschaften der Stacheln zu modifizieren.<sup>[52]</sup> Wie ihre in Gegenwart von Polymeren gewachsenen Analoga sind diese Biomineralien nicht bloße Hybridkomposite, sondern weisen darüber hinaus modifizierte Domänenstrukturen auf. Belege dafür finden sich in den Röntgenbeugungsmustern, die eine Kürzung der Kohärenzlänge und eine Aufweitung der Winkelspreizung gemäß einer vorliegenden Mosaikstruktur anzeigen.<sup>[33,53,54]</sup>

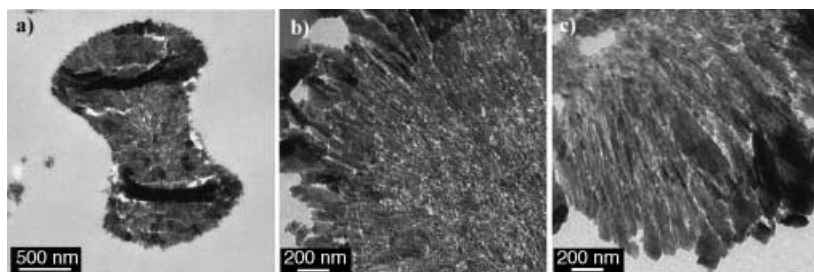
Hohe Konzentrationen von intercalierten Makromolekülen werden den Umstrukturierungsprozess innerhalb des Nanokristallaggregats einschränken. Dies hat zur Folge, dass sich mit zunehmender Größe der Hybride kristallographische Diskontinuitäten verbreiten. Die entsprechenden Änderungen in der internen Struktur von BaSO<sub>4</sub>- und CaCO<sub>3</sub>-Kristallen wurden durch TEM-Analyse von Dünnschnitten aufgeklärt (Abbildung 4).<sup>[55,56]</sup> In beiden Fällen bestehen die Einkristalle aus einer zentralen Region von orientierten Primärpartikeln mit Größen im Bereich von mehreren zehn Nanometern, die durch polymerreiche Domänen unterbrochen sind. Die äußeren Regionen der Hybridstruktur enthalten deutlich größere Partikel bei einem allmählichen Anstieg der Winkelspreizung. Erklärt werden kann der nichthomogene Aufbau durch interne Spannungen aufgrund von Defekten in der internen Region. Diese führen zu einer zunehmenden Fehlorientierung der Domänen in Richtung der äußeren Ränder des Aggregats, an denen eine bessere Energieverteilung herrscht. Als Folge davon könnten komplexe Morphologien entstehen, wenn die Kristalle ihr Wachstum durch Lösungsprozesse fortsetzen, da Sekundärkeimbildung spezifisch an den fehlorientierten Stellen der

Oberfläche unter Winkelaufspreizung von Kristallauswüchsen aufträte. Das Umschalten zwischen Aggregations- und Lösungsmechanismen könnte z.B. die zeitabhängige „Stab-Hantel-Kugel“-Gestaltrevolution erklären, die häufig bei der Züchtung von Fluorapatit-,<sup>[57,58]</sup> Calciumcarbonat-<sup>[59,60]</sup> und Bariumsulfat-Kristallen<sup>[49,55]</sup> in Gegenwart von Makromolekülen wie speziell zugeschnittenen Blockcopolymer-Additiven beobachtet wurde.<sup>[61]</sup> Steuern lässt sich diese Umwandlung zu einem gewissen Grad durch das Polymer/Mineral-Verhältnis,<sup>[56]</sup> die Alkohol/Wasser-Lösungsmittelzusammensetzung<sup>[62]</sup> oder die Stärke der Polymer-Kristall-Wechselwirkung (durch pH-Wert-Änderung).<sup>[55]</sup>

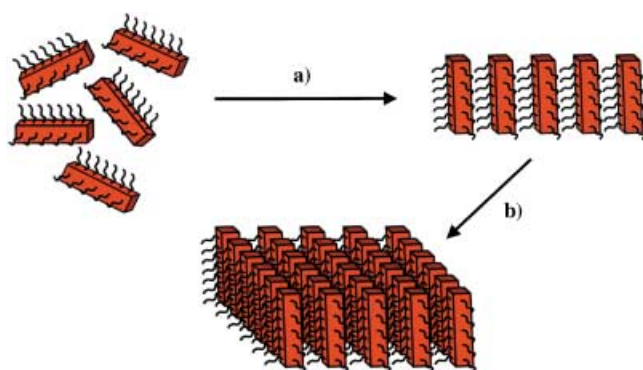
#### 4. Selbstorganisation von Nanopartikelarrays auf der Mesoskala

In der vorherigen Diskussion ist die Annahme inbegriffen, dass eingeschlossene Makromoleküle die Restrukturierung der nanokristallhaltigen Aggregate nicht vollständig verhindern. Das bedeutet, dass kristallographisch kontinuierliche Verbindungsstellen selbst dann zwischen den Nanokristall-Bausteinen gebildet werden, wenn eine signifikante Zahl von Defekten eingeführt wird. Eine interessante Situation entsteht, wenn die Bindungsaffinität der organischen Moleküle genügend hoch ist und die Nanokristalle damit hinreichend gut stabilisiert sind, sodass kein weiteres Kristallwachstum innerhalb der Aggregate mehr stattfinden kann. In solchen Fällen können die Nanopartikel durch organische Wechselwirkungen an den Grenzflächen zwischen den Hybridbausteinen geordnet werden. Wenn die Nanokristalle eine hohe Formanisotropie aufweisen, können sich hochorganisierte Nanopartikelarrays und höher geordnete Überstrukturen spontan bilden (Abbildung 5).

Der Aufbau von organisierten Strukturen auf Nanopartikelbasis durch Selbstorganisation oder mit Templatunterstützung ist ein Schlüsselziel der Nanotektonik; Details sind an anderer Stelle in Übersichten beschrieben.<sup>[63,64]</sup> Wir konzentrieren uns hier ausschließlich auf die Selbstorganisation von organisch beschichteten kristallinen Nanopartikeln auf der Mesoskala, die z.B. in Gegenwart von oberflächenverankerten Tensidmolekülen spontan auftritt.<sup>[4,65]</sup> In den meisten Fällen sind die Nanopartikel (Au, Ag, CdSe(S) usw.) sphärisch, sodass die entsprechenden Überstrukturen dichtgepackte Gitter in zwei oder drei Dimensionen aufweisen. Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekülen auf benachbarten Nanopartikeln vermitteln die Organisation, die gewöhnlich reversibel ist, solange keine Vernetzer zur Stabilisierung der Überstruktur eingeführt werden. Beispielsweise wurden organische Dithiole als Brückenmoleküle in Übergittern von hydrophoben Au-Nanopartikeln verwendet.<sup>[66]</sup> Jüngste Studien befassen sich mit der Selbstorganisation von nichtdichtgepackten Überstrukturen auf der Mesoskala unter Verwendung von tensidbeschichteten Nanopartikeln mit hoher Formanisotropie wie Nanostäben aus BaCrO<sub>4</sub>,<sup>[67]</sup> Au<sup>[68]</sup> und Co.<sup>[69]</sup> Die Nanokristalle haben flache oder schwach gekrümmte Oberflächen, sodass die



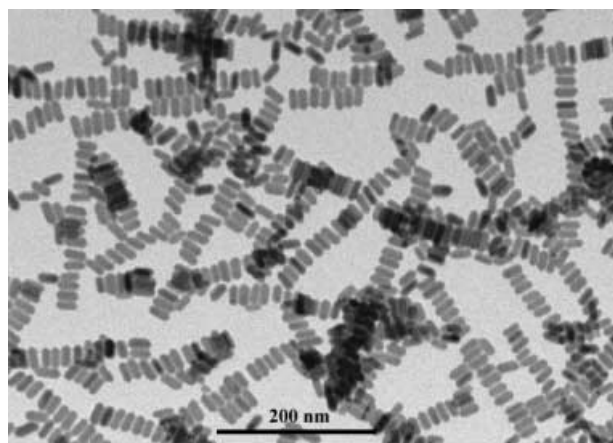
**Abbildung 4.** TEM-Abbildungen von Dünnschnitten hantelförmiger Kristalle, die in Gegenwart von doppelhydrophilen Blockcopolymeren gezüchtet wurden und eine orientierte interne Domänenstruktur aufweisen. a) BaSO<sub>4</sub>-Kristall, gezüchtet in Gegenwart von 1 g L<sup>-1</sup> Poly(ethylenoxid)-block-poly(edta) bei pH 5;<sup>[55]</sup> b) und c) zentrale- bzw. Außenregionen von CaCO<sub>3</sub>-Kristallen, ausgefällt in Gegenwart von 1 g L<sup>-1</sup> Poly(ethylenoxid)-block-poly(methacrylsäure) bei pH 10.<sup>[56]</sup>



**Abbildung 5.** a) Organisation von kristallinen Hybrid-Nanopartikeln auf der Mesoskala durch kristallflächenspezifische Konjugation oder Mesophasenstrukturierung zwischen adsorbierten organischen Molekülen. b) Organisation höherer Ordnung unter Bildung einer zweidimensionalen Überstruktur.

hydrophoben Kräfte durch kollektive intermolekulare Wechselwirkungen gestärkt werden können, woraus z.B. stabile Tensiddoppelschichten zwischen den anorganischen Partikeln resultieren. In solchen Fällen sind Unordnungs-Ordnungs-Umwandlungen auf der Mesoskala aufgrund der anhängenden Tensidmoleküle der maßgebliche Faktor für die starken Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, die über große Längenskalen wirken und zur Bildung von flüssigkristallinen anorganischen Strukturen führen können.<sup>[70]</sup>

Die Empfindlichkeit dieser ordnenden Umwandlungen gegen Änderungen des Wechselwirkungspotentials zwischen der Kristalloberfläche und assoziierten Tensidmolekülen wurde anhand der Nutzung der Grenzflächenaktivität von mikroemulsionsbasierten Reaktionsfeldern zur selbstorganisationsgekoppelten Synthese von  $\text{BaCrO}_4$ - oder  $\text{BaSO}_4$ -Nanokristallen zu übergeordneten Strukturen deutlich.<sup>[67]</sup> Zur Reaktion wird eine Mischung aus  $\text{Ba}(\text{AOT})_2$ -Inversmicellen ( $\text{AOT} = \text{Bis}(2\text{-ethylhexyl})\text{sulfosuccinat}$ ) und Wasser-in-Öl-Mikroemulsionströpfchen, die aus NaAOT und wässrigen Chromat- oder Sulfat-Ionen hergestellt wurden, bei Raumtemperatur in nichtgerührtem Isooctan umgesetzt. Bei einem molaren Verhältnis  $\text{Ba}^{2+}:\text{CrO}_4^{2-}$  (oder  $\text{Ba}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ ) von 1:1 führt der langsame Austausch zwischen den Tröpfchen in Lösung zur spontanen Organisation von linearen Ketten aus kristallographisch orientierten prismatischen Nanopartikeln mit einem gegenseitigen Abstand von 2 nm (Abbildung 6). Voraussetzung für die Bildung des linearen Arrays ist die Einheitlichkeit der Nanopartikel bezüglich ihrer Größe und Formanisotropie, die die kristallflächenspezifische Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Resten von oberflächenadsorbierten Tensidmolekülen erleichtert. Zur Triebkraft der Organisation scheint eine Umwandlung auf der Mesoskala beizutragen, die die nichtgeordneten anhängenden AOT-Moleküle zu einer verzahnten Doppelschicht zwischen benachbarten Nanopartikeln organisiert. Der Prozess ist empfindlich gegen Änderungen im molaren Verhältnis der Reaktanten, die die Bindung der anionischen AOT-Moleküle an die Oberfläche der wachsenden Nanokristalle stärken oder schwächen können. Beispielsweise werden keine organisierten Kettenstrukturen beobachtet, wenn die Anionenkonzen-



**Abbildung 6.** TEM-Abbildung von geordneten Ketten prismatischer  $\text{BaCrO}_4$ -Nanopartikel, die sich in AOT-Mikroemulsionen bei einem molaren Verhältnis von  $[\text{Ba}^{2+}]:[\text{SO}_4^{2-}] \approx 1$  und  $w = 10$  bilden.

tration zwei- bis fünfmal kleiner oder größer ist als die  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration. Im Falle größerer Anionenkonzentration werden diskrete kristalline Nanopartikel beobachtet, vermutlich weil wegen der negativen Oberflächenladung bei einem Überschuss von Chromat oder Sulfat-Ionen in den Grenzschichten attraktive Wechselwirkungen zwischen den anionischen Kopfgruppen von AOT und der Kristalloberfläche signifikant reduziert werden. Somit verbleiben die Oberflächenmoleküle eher in einem flüssigen Zustand an der Wasser-Öl-Grenzfläche der Mikroemulsionströpfchen als von der Grenzfläche ausgestoßen und durch Oberflächenverankerung immobilisiert zu werden. Dies hat zur Konsequenz, dass keine signifikante Triebkraft für die Bildung einer interpartikulären Doppelschicht existiert. Andererseits erhöht ein Überschuss an  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen signifikant die Wechselwirkungen zwischen anorganischer Komponente und Tensid, sodass der Organisationsprozess von gekoppelten Umwandlungen auf der Mesoskala abhängt. (Der Aspekt wird in Abschnitt 5 im Detail behandelt.)

Eine Selbstorganisation von nanopartikelbasierten Strukturen auf der Mesoskala wird auch in Gegenwart von oberflächenadsorbierten Makromolekülen wie synthetischen Polymeren und Biomolekülen erwartet. Das Verankern von biologischen Makromolekülen wie DNA, Antikörpern und biotinylierten Proteinen kann den Informationsgehalt der Bausteine signifikant erhöhen, indem die nichtgerichteten elektrostatischen Kräfte der anorganischen Oberfläche durch organische Erkennungstellen ersetzt werden. So können z. B. komplementäre einsträngige Oligonucleotide auf Populationen von Au-Nanokristallen angebracht werden, die bei Vermischung zu spontaner Organisation der Partikel durch Basenpaarung und Duplexbildung führen.<sup>[71,72]</sup> Dabei beeinflusst die Zahl der Basen in den synthetischen Oligonucleotiden den Abstand zwischen den Partikeln, während Variationen in der Nanopartikelmorphologie zur Erzeugung von anisotropen Überstrukturen genutzt werden können.<sup>[9]</sup>

Analog zu Tensidmolekülen gehen amphiphile Blockcopolymer Mesophasenumwandlungen ein, sodass Arrays aus organisierten Nanokristallen auch unter Anwendung von



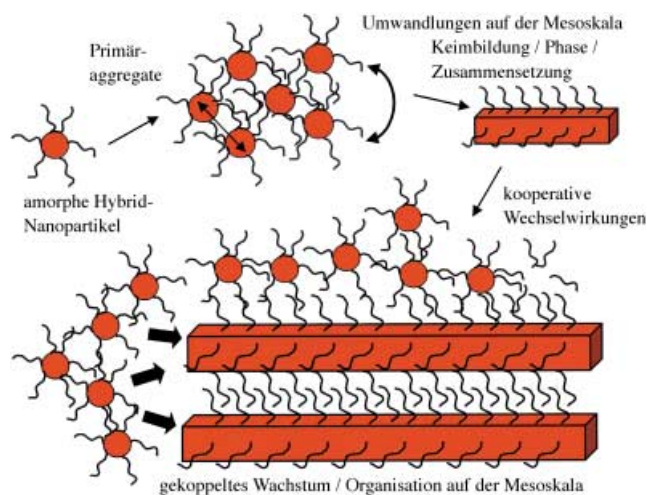
oberflächenadsorbierten synthetischen Makromolekülen zugänglich sein sollten. Allerdings kommt es in den meisten der bislang beschriebenen Beispiele für polymer induzierte Nanopartikelorganisation zu einer Phasenseparation von hydrophilen und hydrophoben Segmenten bei bevorzugter Entmischung der Nanokristalle in einen der beiden Blöcke.<sup>[73–76]</sup> Auf der anderen Seite wurde die polymerinduzierte Nanopartikelorganisation in wässriger Lösung generell mit amorphen Bausteinen in Verbindung gebracht, darunter metastabilen Phasen wie amorphem Calciumcarbonat und Bariumsulfat (siehe Abschnitt 6) sowie amorphem Siliciumdioxid, das bei Raumtemperatur und Normaldruck stabil ist. Insbesondere Di- und Triblockcopolymere von Poly(ethylenoxid) wurden in großem Umfang für die templatgesteuerte Synthese von geordneten mesoporösen Siliciumoxiden verwendet,<sup>[77–79]</sup> wobei die Aggregation der Siliciumdioxidoligomere und -primärpartikel von Phasenumwandlungen geprägt ist, durch die die Makromoleküle zu hexagonalen, lamellaren oder kubischen flüssigkristallinen Strukturen organisiert werden. Ähnliche Mechanismen, die die Mesophasenseparation von kationischen Biomolekülen wie langkettigen Polyaminen und Proteinen (Silaffinen) einschließen, wurden zur Erklärung der Musterbildung von Biosiliciumdioxiden in Diatomeen auf der Nanoskala vorgeschlagen.<sup>[80,81]</sup> Gemäß dieser Modelle verläuft die Musterbildung des Biosiliciumdioxids auf unterschiedlichen Längenskalen, entsprechend der aufeinander folgenden Phasenseparation von Polyaminhaltigen Tröpfchen<sup>[80]</sup> oder Aggregaten,<sup>[80]</sup> die mit beginnender Polymerisation bzw. Aggregatverdichtung zusammenhängt.

Es ist wichtig hervorzuheben, dass in diesen polymerbasierten Mechanismen die Organisation der Siliciumdioxidpartikel auf dem Ausschluss der Bausteine aus bestimmten Raumbereichen aufgrund von Phasenseparation (Tröpfchen-, Aggregatbildung) oder flüssigkristalliner Umwandlung beruht. Dieser Prozess unterscheidet sich fundamental von der im ersten Teil dieses Abschnitts beschriebenen konzentrierten Organisation von Hybridbausteinen, bei der die Nanokristalle mit organischen Molekülen eng verknüpft werden. Darüber hinaus sind im Unterschied zu den beschriebenen Nanokristallsystemen die Siliciumdioxid-Prozesse abwandelbar in der Hinsicht, dass die Primärpartikel in gewissem Maße ihr Wachstum während der polymerinduzierten Organisation fortsetzen. Dies führt uns zu der interessanten und wichtigen Situation, derzufolge der Organisationsprozess durch Aggregation von Hybridbausteinen fortschreitet, deren Inneres amorph und intrinsisch instabil gegen Kristallisation ist. Im nächsten Abschnitt werden wir den Einfluss dieser Umwandlungen auf die Organisation von Hybrid-Nanomaterialien auf der Mesoskala diskutieren.

### 5. Umwandlungen auf der Mesoskala und emergente Nanostrukturen

Unter gewissen Umständen inhibieren starke Bindungswechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und anorganischen Keimen signifikant die Bildung eines Kristallgitters, sodass kolloidale Aggregate abgeschieden werden, die

Hybridprimärpartikel mit metastabilen amorphen Kernen enthalten. Mit der Zeit jedoch kristallisieren die amorphen Nanopartikel langsam innerhalb der Aggregate. Dieser Prozess kann stark mit Mesophasenumwandlungen gekoppelt sein, an denen oberflächenadsorbierte Polymere oder Tenside beteiligt sind (Abbildung 7). Zum Beispiel kann das Wachstum von stäbchen- oder plättchenähnlichen Nanokristallen die erzwungene Krümmung der oberflächenverankerten Moleküle vermindern, sodass kooperative Umwandlungen auf der Mesoskala zu günstigen Änderungen in den anor-



**Abbildung 7.** Vorgeschlagener Mechanismus für gekoppelte Umwandlungen auf der Mesoskala und emergente Hybrid-Nanostrukturen. Die Umwandlung der Hybrid-Primäraggregate verläuft über kooperative Umorganisation der anorganischen Gitterenergie (Doppelpfeil) und der Mesostruktur der oberflächenadsorbierten organischen Moleküle (gebogener Doppelpfeil). Höher organisierte kooperative Wechselwirkungen können zu weiteren Emergenzprozessen und der Einbettung von Strukturen auf unterschiedlichen Längenskalen führen.

ganischen Gitter- und organischen Biegeenergien führen. Wegen des langsamen Verlaufs dieser Prozesse im begrenzten Feld der Aggregate, können Nanokristalle mit hoher Formanisotropie erzeugt werden. Weil die daraus resultierenden Nanokristalle durch die Oberflächenorganisation der anhängenden organischen Moleküle „kodierte“ sind, können Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, z.B. hydrophobe Wechselwirkungen und Verzahnung von Doppelschichten, zur In-situ-Organisation von untereinander verbundenen Hybrid-Nanostrukturen auf der Mesoskala führen (Abbildung 7). Die interaktive Natur dieser Prozesse bestimmt die zeitabhängige Kopplung zwischen Kristallisation und damit einhergehenden Adaptierungen bei der Organisation der oberflächenverknüpften Moleküle. Als Konsequenz kann eine Serie von Rückkopplungsschleifen aufgebaut werden, wobei das Bemerkenswerte an den gebildeten Systemen ihre emergenten Eigenschaften sind, die sich über einen weiten Längenskalenbereich ausdrücken.

Die obigen Konzepte beruhen auf mehreren jüngeren Studien zur Morphosynthese von makroskopischen Strukturen, die aus höher geordneten Aggregaten von kristallinen Tensid-Anorganikum-Nanofilamenten aus BaSO<sub>4</sub>, BaCrO<sub>4</sub>

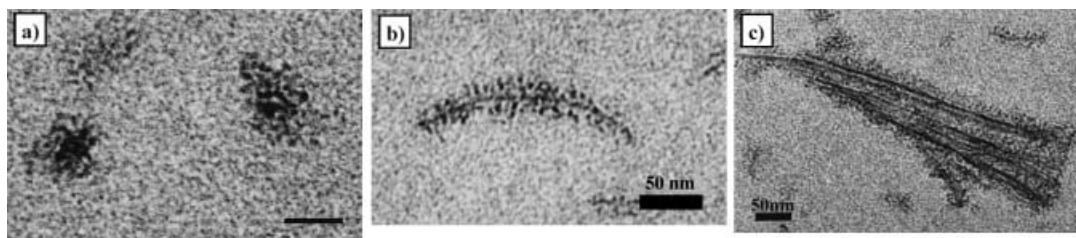
und Bariumphosphowolframat,<sup>[82]</sup>  $\text{BaCO}_3$ ,<sup>[83]</sup>  $\text{CaSO}_4$ ,<sup>[84]</sup> oder  $\text{CaCO}_3$ ,<sup>[85]</sup> bestehen. Die Strukturen wurden in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen synthetisiert, wobei ähnlich komplexe Architekturen bemerkenswerterweise auch aus wässrigen übersättigten Lösungen zugänglich sind. Zum Beispiel wurden bündel- und kegelförmige Bariumsulfat- und Bariumchromat-Nanofilamente aus wässrigen Lösungen von anionischen Polyelektrolyten<sup>[86,87]</sup> oder hydrophilen Blockcopolymeren mit polyanionischer Domäne<sup>[86,88]</sup> erhalten. Ebenfalls hergestellt wurden verwobene, neuronenähnliche Gewirre von Calciumphosphat-Nanofilamenten innerhalb von Aggregaten eines teilalkylierten Poly(methacrylsäure)-*block*-poly(ethylenoxid)-Copolymers<sup>[89]</sup> oder aus Polyaspartatlösungen<sup>[90]</sup> sowie Ag-Nanodrähne<sup>[91]</sup> oder Calcithanteln<sup>[56]</sup> aus amorphen Vorstufenpartikeln in Gegenwart von Poly(ethylenoxid)-*block*-poly(methacrylsäure)-Copolymeren.

Welches die Voraussetzungen für starke Bindungswechselwirkungen zwischen den adsorbierten organischen Molekülen und der anorganischen Oberfläche während der Keimbildung und der frühen Wachstumsstadien sind, wurde durch Variieren des molaren Kation-Anion-Verhältnisses bei Reaktionen in Mikroemulsionen demonstriert.<sup>[67,82]</sup> Wie in Abschnitt 4 diskutiert, führen molare Verhältnisse von  $\text{Ba}^{2+}:\text{CrO}_4^{2-}$  (oder  $\text{SO}_4^{2-}$ ) von 1:1 oder 1:5 wegen des mittleren oder niedrigen Grades an Tensidbindung zu tensid-verknüpften Ketten bzw. diskreten tensidbeschichteten Nanopartikeln. Im umgekehrten Fall, d.h. bei molaren Verhältnissen von 5:1, liegt ein großer Überschuss an  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen vor, sodass die zu Beginn entstehenden Nanopartikel positiv geladen sind und die anionischen Tensidmoleküle fest an die anorganischen Oberflächen adsorbiert werden. Auf diese Weise entstehen bevorzugt amorphe anstelle kristalliner Nanopartikel aus  $\text{BaCrO}_4$  und  $\text{BaSO}_4$ , die auf eine Größe von 5 nm begrenzt sind, und die wegen der hydrophoben Wechselwirkungen der oberflächenverankerten Tensidketten langsam aggregieren (Abbildung 8a). Erstaunlicherweise richten sich Gruppen von Nanopartikeln zu linearen Arrays aus, die sich zusammenlagern und zu 5 nm breiten einzelnen Filamenten kristallisieren, die mit AOT-Tensidmolekülen beschichtet sind (Abbildung 8b).<sup>[82]</sup> Mit der Zeit werden andere kristalline Filamente parallel zur ursprünglichen Faser in Form eines kleinen Bündels gebildet, das durch Tensiddoppelschichten zusammengehalten wird (Abbildung 8c). Das Arretieren von neuen Filamenten durch Tensidverzahnung erzeugt eine Biegekräft, die das Bündel an einem der Enden in die Form einer gewundenen Spirale zwingt, die sich

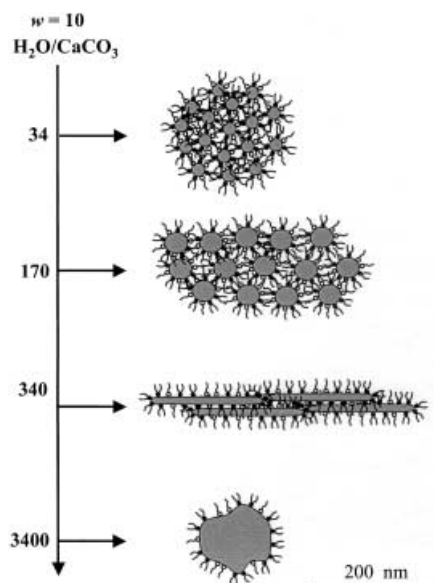
wiederum entlang des gesamten Bündels unter Bildung helicaler oder kegelförmiger Strukturen fortsetzen kann.

Die Bindungsstärke und der entsprechende Grad an Kooperativität, der mit mesoskopischen Unordnungs-Ordnungs-Umwandlungen und Tensid-Umorganisation verbunden ist, wird nicht nur durch die Oberflächenladung (molares Verhältnis), sondern auch vom Hydratationsgrad der anorganischen Oberfläche und der Tensidkopfgruppen beeinflusst. Der Wasseranteil in den oben genannten Experimenten ist extrem klein ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Tensid}]$ , Molverhältnis  $w = 10$ ), stellte sich aber als optimal heraus, da niedrigere Wassergehalte nicht ausreichen, um die Phasenumwandlung amorph  $\rightarrow$  kristallin zu vermitteln, wohingegen höhere Gehalte die Tröpfchengröße erhöhen, sodass der Kristallisationsprozess nicht länger durch die Tensidmembran beeinflussbar ist. Ähnliches wird beobachtet, wenn unterschiedliche Mengen einer NaAOT-Mikroemulsion von Wasser in Isooctan mit konstanter Tröpfchengröße ( $w = 10$ ) zu Isooctan-Dispersionen von Alkylbenzolsulfonat-beschichteten ACC-Nanopartikeln gegeben werden.<sup>[85]</sup> Hydratation der ACC-Nanopartikel führt zu Aggregation mit nachfolgender wasserinduzierter Kristallisation und Bildung von organisierten Hybrid-Nanostrukturen durch Umwandlungen auf der Mesoskala, die durch das Ausmaß der Kopplung an der Tensid-Anorganikum-Oberfläche gesteuert werden (Abbildung 9). Eine starke Kopplung in Gegenwart kleiner Mengen Wasser ( $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CaCO}_3]$ ,  $n = 34$ ) ergibt monodisperse sphärische Aggregate aus dichtgepackten tensidbeschichteten Vaterit-Nanopartikeln mit 5 nm Durchmesser, wohingegen bei  $n = 3400$  und entsprechend schwachen Wechselwirkungen diskrete Vaterit-Nanopartikel von 130 nm Größe entstehen. Bei mittleren Kopplungsgraden werden signifikanterweise anisotrope Nanostrukturen gebildet, z.B. spindelförmige Aggregate aus 18 nm großen Vaterit-Nanopartikeln ( $n = 170$ ) und Bündel von gleichsinnig orientierten, 10 nm breiten verdrehten Vaterit-Nanofilamenten mit hohem Aspektverhältnis ( $n = 340$ ); beide Strukturen sind durch Tensidverzahnung zwischen benachbarten Partikeln organisiert.

Die obigen Resultate lassen darauf schließen, dass die Umwandlungswege von amorphem Bariumsulfat oder Calciumcarbonat durch das Ausmaß bestimmt werden, in dem Wasser in die Primärkerne eindringt, sowie den sich daraus ergebenden Effekt auf die elektrostatischen Wechselwirkungen an der Mineral-Tensid-Grenzfläche. Der Prozess kann synergetisch gekoppelt werden, da die Umwandlungen in einem hydrophoben Lösungsmittel stattfinden. Sehr über-



**Abbildung 8.** Frühstadien der  $\text{BaSO}_4$ -Nanofilamentbildung in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen.<sup>[82]</sup> a) Aggregate von 5 nm großen tensidbeschichteten amorphen Partikeln mit hoher Elektronendichte (1 Stunde), b) Keimbildung und Wachstum eines kristallinen Nanofilaments innerhalb einer Matrix von Nanopartikeln mit hoher Elektronendichte (2–3 Stunden), c) Keimbildung und Wachstum von Sekundärfilamenten entlang des Primärfadens zu gleichförmig orientierten Bündeln (5 Stunden). Größenbalken = 50 nm.



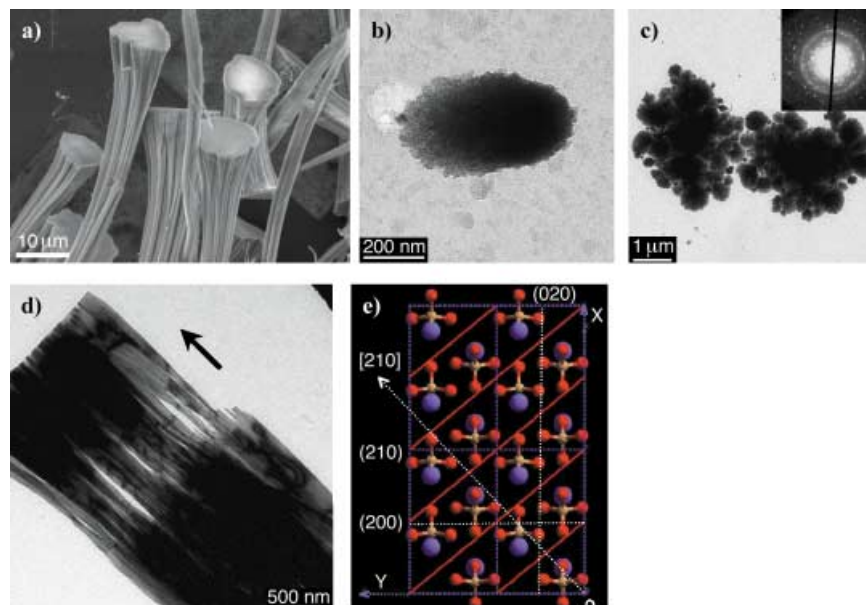
**Abbildung 9.** Allgemeines Schema, das den Effekt des Verhältnisses [Wassertröpfchen]/[amorphe  $\text{CaCO}_3$ -Nanopartikel] ( $n$ ) bei konstantem Molverhältnis  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Tensid}]$  von  $w = 10$  auf den Typ der gebildeten Vaterit-Tensid-Hybridnanostrukturen zeigt, die bei der mikroemulsionsvermittelten Phasenumwandlung von tensidstabilisierten ACC-Nanopartikeln entstehen.<sup>[85]</sup> Die aggregierten Strukturen sind ungefähr im richtigen Größenverhältnis abgebildet.

raschend ist daher, dass analoge Nanostrukturen in wässrigen Medien, die bestimmte wasserlösliche Polymere enthalten, hergestellt werden können. So ergibt zum Beispiel die Kristallisation von  $\text{BaSO}_4$  in Gegenwart eines teilphosphorierten Poly(ethylenoxid)-block-poly(methacrylsäure)-Blockcopolymers ( $\text{PEO-}b\text{-PMAA-PO}_3\text{H}_2$ ) unter Ruhebedingungen Bündel von gewundenen, einkristallinen Nanofilamenten,<sup>[86]</sup> die den Filamenten ähneln, die mit dem oben diskutierten Mikroemulsionssystem erhalten wurden. Sekundärkeimbildung von Filamenten, die vorzugsweise entlang der Längsseite der Bündel erfolgt, führt zu kegelförmigen Strukturen, die, möglicherweise aufgrund von Packungsdrücken bei zunehmender Dicke, zu ihren Wachstumsenden hin spreizen (Abbildung 10a). Dass die Faserbündel häufig flache Wachstumsenden aufweisen, geht auf einen Selbstheilungsmechanismus zurück, bei dem Oberflächendefekte unter Energiegewinn mit Nanopartikel-Baueinheiten aufgefüllt werden. In verwandten Studien zur  $\text{BaCrO}_4$ -Kristallisation, ebenfalls in Gegenwart von  $\text{PEO-}b\text{-PMAA-PO}_3\text{H}_2$ , konnten zusammen mit den

kegelförmigen Bündeln Blätter aus organisierten Nanofilamenten erzeugt werden.<sup>[88]</sup>

Als signifikante Gemeinsamkeit mit den Mikroemulsionssystemen bilden sich bei diesen polymervermittelten Kristallisationsprozessen nanometergroße amorphe Vorstufenpartikel vor der Keimbildung der kristallinen Nanofilamente. Während in den Mikroemulsionen der Wassergehalt entscheidend für die tensidvermittelte Stabilisierung der amorphen Vorstufe war, erweisen sich die Wechselwirkungen zwischen der amorphen Phase und dem phosphonierten Blockcopolymer als hinreichend stark, sodass die Kristallisation sogar in Gegenwart eines großen Überschusses von Wasser inhibiert wird. In Übereinstimmung mit dem Modell der gekoppelten Umwandlung auf der Mesoskala (siehe Abbildung 7) koaleszieren die polymerbeschichteten amorphen Vorstufenpartikel langsam zu kolloidalen Aggregaten (Abbildung 10b) mit anschließender heterogener Keimbildung der kristallinen Phase und anisometrischem Wachstum (Abbildung 10c).

Wie im Falle des tensidgesteuerten Mikroemulsionssystems lässt die hohe Formanisotropie während des Wachstums eine bevorzugte Adsorption und Umverteilung von Polymermolekülen auf bestimmten Kristallflächen erkennen. Beim phosphonierten Blockcopolymer führt dies zum bevorzugten Wachstum entlang der kristallographischen  $[210]$ -Achse, die senkrecht zur negativ geladenen  $(210)$ -Fläche ist (Abbildung 10d,e). Die Wechselwirkung dieser Fläche mit dem anionischen Blockcopolymer ist vermutlich schwächer



**Abbildung 10.** Kristallisation von  $\text{BaSO}_4$  in Gegenwart von  $1 \text{ g L}^{-1}$   $\text{PEO-}b\text{-PMAA-PO}_3\text{H}_2$  (Phosphonierungsgrad 21 %) bei pH 5.<sup>[86]</sup> a) Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Abbildung von gereiften  $\text{BaSO}_4$ -Faserbündeln, b) TEM-Abbildung von Aggregaten amorpher Partikel nach 1 Stunde, c) TEM-Abbildung, die das Wachstum von kristallinen Nanofilamentbündeln innerhalb kegelförmiger Aggregate von amorphen Nanopartikeln nach 3 Stunden verdeutlicht. Die Kegel werden auf dem TEM-Substrat gebildet und vorzugsweise entlang ihrer Längsachse beobachtet. d) Stark vergrößerte TEM-Abbildung, die die Wachstumsseite und einzelne Nanofilamente zeigt. Der Pfeil markiert die Richtung der  $[210]$ -Achse. e) Abbildung der Barit-Kristallstruktur senkrecht zur  $[210]$ -Achse (siehe Pfeil). Die  $(210)$ -Kristallfläche, die durch die roten Linien angezeigt wird, enthält coplanare  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen.

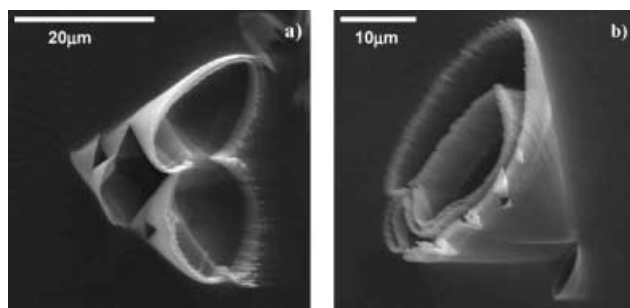
als die Wechselwirkung mit den Flächen parallel zur [210]-Achse. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das vektorielle Wachstum auch durch elektrische Felder um die Kristallkeime gefördert wird, die eine spezifische Anlagerung von amorphen Primärpartikeln im Aggregat an die Enden der entstehenden Nanofilamente steuern.<sup>[86]</sup> Der hohe Grad an kristallographischer Kohärenz könnte aber ebenso von der Eliminierung hochenergetischer Oberflächen durch orientierte Partikelanlagerung an den Enden des wachsenden Nanofilamentes herrühren, ein Prozess, der in anderen Systemen beobachtet wurde (siehe Abschnitt 3).<sup>[34]</sup> Eine solche vektoriell kontrollierte Nanopartikelfusion führt zu bemerkenswerten defektfreien Filamenten mit Durchmessern von wenigen zehn Nanometern, aber Längen von bis zu hundert Mikrometern.

Eine wichtige Eigenschaft dieser Systeme ist ihr emergentes Verhalten, das die Einbettung von selbstähnlichen Strukturen in übergeordnete Architekturen beschreibt und die Längenskala vom mesoskopischen in den makroskopischen Bereich erweitert. Die Kegelstrukturen entstammen offenbar einzelnen Faltblättern von Nanofilamenten durch Kanten-zu-Kanten-Attraktion in einem sehr frühen Entwicklungsstadium und anschließende Spreizung durch laterale Packungskräfte. Dieser Prozess ist stark temperaturabhängig; so wachsen im Falle von  $\text{BaCrO}_4$  die selbstähnlichen Strukturen durch langsame Umwandlung bei tiefen Temperaturen über Tage, wohingegen Nanofilament-Blätter und sphärische Aggregate bei Raumtemperatur bzw.  $100^\circ\text{C}$  entstehen.<sup>[88]</sup> Erstaunlicherweise werden die Kegel innerhalb von hierarchischen Strukturen zusammengesetzt (Abbildung 11), insbesondere wenn der Phosphonierungsgrad des Blockcopolymers soweit reduziert wird, dass die Kapazität zur Kristallisationsinhibierung auf einen Grad abnimmt, der das Auftreten von übergeordneten Wechselwirkungen zulässt. Architekturen über mehrere Längenskalen, die aus mehreren Generationen von Kegeln bestehen (Abbildung 11 a), entstehen durch Sekundärkeimbildung neuer Kegel auf dem Außenkranz von bereits existierenden Kegeln. Erstaunlicherweise stoppt dieser Vorgang das Wachstum des ersten Kegels – wenngleich ein großer Teil seiner Oberfläche exponiert bleibt –, sodass die Wachstumskante glatt und inert wird. Zur Erklärung wurde ein selbstlimitierender Wachstumsmecha-

nismus vorgeschlagen, der auf dem Konzept einer kritischen Länge beruht, die mit der allmählichen Vergrößerung des Dipolmoments entlang der Nanofilamente während ihres Wachstums zusammenhängt.<sup>[88]</sup> Jenseits dieser Länge ist die Bildung von heterogenen Keimen einer neuen Generation von Kegeln auf dem Außenkranz der bereits existierenden Struktur energetisch stärker begünstigt als deren weiteres Wachstum.

Erwähnenswerterweise wurden ähnliche hierarchische Nanofilament-Kegelstrukturen auch bei der Kristallisation von  $\text{BaSO}_4/\text{BaCrO}_4$  in Gegenwart von niedermolekularem Polyacrylat beobachtet.<sup>[86,87]</sup> Auch wenn die hierarchischen Kegelstrukturen nur in einem schmalen Fenster von experimentellen Bedingungen gefunden wurden, impliziert die wesentlich einfachere molekulare Architektur des Polymeradditivs, dass das Polymer zumindest drei generelle Anforderungen erfüllen muss: 1) Die Länge und/oder Struktur der Moleküle muss geeignet sein, die Brückungsflokkulation zu verhindern, da ansonsten die Umwandlungsdynamiken massiv eingeschränkt werden. 2) Eine schnelle Kristallisation muss inhibiert werden, sodass teilstabilisierte amorphe Nanopartikel entstehen können. 3) Das Polymer muss selektiv auf spezifischen Kristallflächen des gebildeten Nanokristalls adsorbieren, um vektorielles Wachstum und vektorielle Organisation zu induzieren. Obwohl viele Polymere diese Kriterien erfüllen dürften, wurden bis heute nur einige wenige identifiziert.

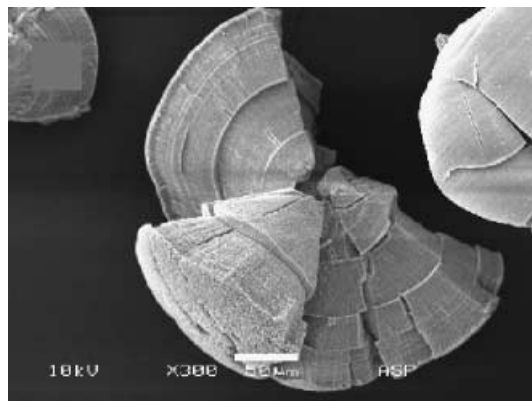
Die obigen Beispiele zeigen, dass an der Bildung von makroskopischen Architekturen mit eingebetteten Strukturen ein kontinuierlicher Nachschub von Hybrid-Nanopartikelvorstufen zu den Wachstumsstellen der Kristalle beteiligt ist, die ursprünglich in Assoziation mit mesoskopischen Aggregaten gebildet wurden. Dieser Prozess kann sich wegen der anhaltenden Keimbildung der amorphen Phase aufgrund der langsamen Freisetzung von eingeschlossenen Kationen aus löslichen Makromolekülen oder wegen verzögerter Aggregation, die mit dem Lösevorgang von Tensidmolekülen in hydrophoben Lösungsmitteln zusammenhängt, über einen längeren Zeitraum fortsetzen (Tage und Wochen). In solchen Fällen hängen die emergenten, mehrere Größenskalen umfassenden Strukturen, die über mesoskopische Prozesse gebildet werden, auch von Eigenschaften der Lösung ab, sodass Änderungen in der Temperatur und der Additivkonzentration die Eigenschaften der Endprodukte maßgeblich beeinflussen können.<sup>[56,82,86,88]</sup> Aus anderen Studien wurden alternative Morphosyntheszenarien abgeleitet, denen zufolge makroskopische Ablagerungen der amorphen Hybridvorstufen durch Phasenseparation aus der Reaktionslösung entstehen. Die Vorstufen können als flüssige, mit Polymeren, anorganischen Ionen und Clustern angereicherte Tröpfchen vorliegen, die als „Solutschmelze“ eine katastrophische Kristallkeimbildung herbeiführen („polymer induced liquid precursor“ (PILP)-Prozess).<sup>[92]</sup> Zum Beispiel führt die Flüssig-flüssig-Phasenseparation von  $\text{CaCO}_3$ /Polyaspartat-tröpfchen durch Koaleszenz und Sedimentation zu amorphen Hybridfilmen, die anschließend zu kristallinen Sektoren, häufig mit Nichtgleichgewichtsmorphologien, verfestigt werden.<sup>[93]</sup> Ähnlich resultieren aus der katastrophischen Kristallisation von Calciumphosphat in phasenseparierten



**Abbildung 11.** SEM-Abbildungen von übergeordneten  $\text{BaCrO}_4$ -Strukturen aus Nanofilamenten, die in Gegenwart von  $1 \text{ g L}^{-1}$  PEO-*b*-PMAA- $\text{PO}_3\text{H}_2$  (Phosphonierungsgrad 1 %) bei pH 5 erhalten wurden.<sup>[88]</sup>  
a) Hierarchische Kegel-auf-Kegel-Struktur, b) hierarchische Kegel-im-Kern-Struktur.



Polyaspartat- oder Polyacrylattröpfchen und nachfolgender Sedimentation kugelförmige Gebilde von 300 µm Durchmesser mit komplexen, radial gebänderten Wachstumstexturen (Abbildung 12).<sup>[94]</sup> Die interne Spannung, die mit der schnellen Kristallisation der vielschichtigen inneren Hybridzonen einhergeht, ist hinreichend groß, um eine Fragmentierung in kegelförmige Domänen zu verursachen, sobald die Kugeln kleinen mechanischen Kräften ausgesetzt werden.



**Abbildung 12.** SEM-Abbildung einer Bruchfläche eines Octacalciumphosphat-Polyaspartat-Sphäroids mit komplexer bandartiger Textur.<sup>[94]</sup> Die Probe wurde nach 45 Minuten isoliert; Größenbalken = 50 µm.

Die Gegenwart fester Substrate beim oben beschriebenen Prozess der organisch-anorganisch gekoppelten Umwandlung auf der Mesoskala kann zu einer physikalischen oder chemischen Orientierung der Nanostrukturen zu einer äußeren Oberfläche führen. So ist die Bildung heterogener Keime auf Glaswänden oder TEM-Grids die elementare Voraussetzung für die erfolgreiche polymervermittelte Bildung von Überstrukturen aus BaSO<sub>4</sub>/BaCrO<sub>4</sub>-Nanofilamenten (siehe Abbildung 10c), da Versuche, die Kristallisation der Fasern in Plastikflaschen zu reproduzieren, scheiterten. Die grenzflächengesteuerte Umwandlung von Hybridsystemen auf der Mesoskala unter Verwendung von Templatoberflächen mit geeigneten strukturellen und chemischen Eigenschaften kommt damit als ein allgemeiner Ansatz zur orientierten Organisation von emergenten Nanostrukturen infrage. Ähnliche Strategien dürften darüber hinaus eine unmittelbare Bedeutung für die im folgenden Abschnitt diskutierten Organomatrix-vermittelten Prozesse der orientierten Keimbildung in der Biomineralisation haben.

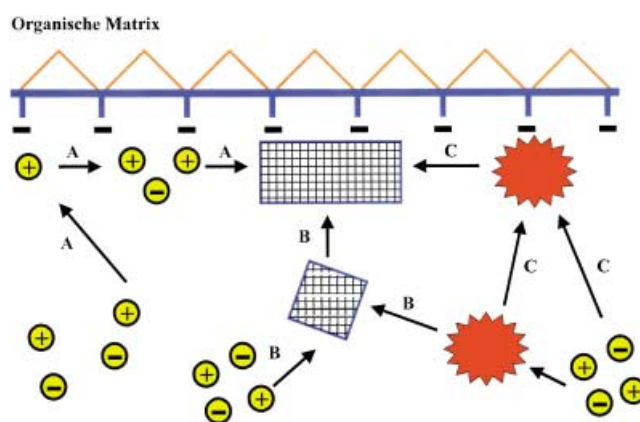
## 6. Umwandlungen auf der Mesoskala und matrix-vermittelte Keimbildung in der Biomineralisation

Das Studium der Biomineralisation<sup>[95]</sup> blickt zwar auf eine lange Geschichte zurück, wurde aber erst in den letzten zwei Jahrzehnten als reichhaltige Quelle für Ideen und Konzepte der modernen Materialwissenschaften wahrgenommen.<sup>[96,97]</sup> Jahrhundertlang lieferten Kenntnisse von biomineralisierten Systemen detaillierte und verlässliche Beschreibungen von biologisch gebildeten anorganischen Ablagerungen mit Rele-

vanz für Forschungsfelder wie Medizin, Taxonomie und Paläontologie. Die weit verzweigten Teilbereiche der Biomineralisation wurden allerdings erst unter Hinzuziehung physikalisch-chemischer Prinzipien während der 60er und 70er Jahre des vorigen Jahrhunderts in einen allgemeinen konzeptionellen Rahmen gebracht. Über all dem spielten Schlüsselkonzepte der Kristallisationstheorie, darunter Übersättigung, Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen, substratinduzierte orientierte Keimbildung (Epitaxie) und Habitus-Modifikation, begleitet von Fortschritten in der Instrumentenentwicklung (insbesondere der Elektronenmikroskopie) eine zentrale Rolle für den Wandel auf dem Gebiet. Insbesondere führte die Kopplung dieser klassischen Modelle mit zunehmenden Kenntnissen der biologischen Systeme zu dem Konzept der Organomatrix-vermittelten Biomineralisation, das 1981 in einer richtungsweisenden Arbeit von Lowenstam herausgearbeitet wurde.<sup>[98]</sup>

Ein Schlüsselaspekt dieser Theorie betrifft die Rolle von molekularen Wechselwirkungen bei der Steuerung der orientierten Keimbildung an der Matrix-Mineral-Grenzfläche.<sup>[99–101]</sup> Dem Modell zufolge sind Gitterlücken in bestimmten Kristallflächen strukturell und geometrisch kompatibel zu Abständen zwischen funktionellen Gruppen, die periodisch über eine organische Oberfläche, z. B. eine makromolekulare Matrix oder eine Lipidvesikeldoppelschicht, verteilt sind. Gemäß der konventionellen Auffassung binden wässrige Kationen unter Bildung eines zweidimensionalen Arrays an diese Stellen, gefolgt von der Bindung der Gegenionen und Clusterbildung, was wegen der Absenkung der Aktivierungsenergie einer spezifischen kristallographischen Fläche zur orientierten Keimbildung führt (Abbildung 13, Pfad A). Ein ähnliches Ergebnis kann sich aus der Matrixbindung kristalliner Keime ergeben, die entweder direkt aus der Lösung oder durch Phasenumwandlung von amorphen Clustern in Lösung gebildet werden (Abbildung 13 Pfad B). In diesem Fall verursachen kollektive Wechselwirkungen unter Beteiligung von Kristalloberflächen auf den vorgeformten Keimen und geladenen/polaren Gruppen auf der organischen Matrix die vorzugsweise kristallographische Orientierung.

Angesichts der obigen Diskussion in Abschnitt 5 schlagen wir einen alternativen Mechanismus vor, dem zufolge Primärpartikel, die durch Ionen- oder Clusterbindung an die

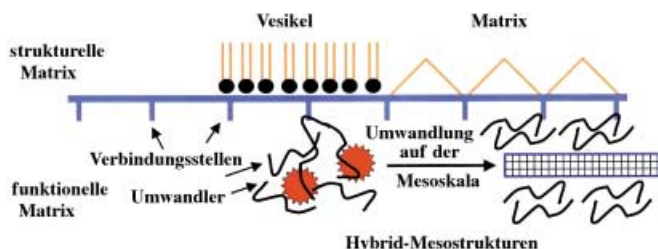


**Abbildung 13.** Klassische und erweiterte Modelle der Organomatrix-vermittelten orientierten Keimbildung in der Biomineralisation (siehe Text für Details).



organische Oberfläche gebildet wurden, gekoppelte matrixvermittelte Mesophasenumwandlungen ausführen, die in einer orientierten Kristallisation resultieren (Abbildung 13, Pfad C). Wie bereits oben diskutiert, können Umwandlungen von amorphen Nanopartikeln je nach Typ und Stärke der Wechselwirkungen an der organisch-anorganischen Grenzfläche innerhalb von Aggregaten unter Bildung von kristallographisch orientierten Hybrid-Nanostrukturen vektoriell reguliert werden. Daher erscheint es möglich, dass die orientierte Keimbildung und das Anfangswachstum von Biomineralien durch kooperative Prozesse bestimmt sind, die sowohl Phasenumwandlungen auf der Mesoskala als auch molekülbasierte Mechanismen, z.B. die in den klassischen Theorien beschriebene Organomatrix-vermittelte Epitaxie, einschließen.

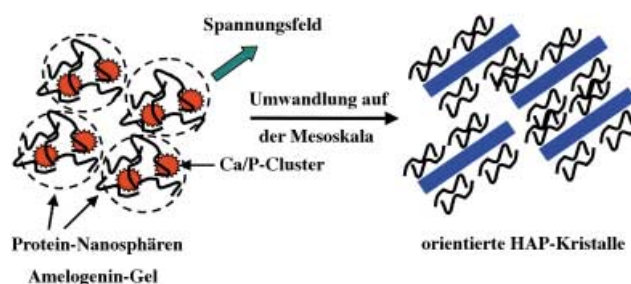
Unser erweitertes Modell postuliert, dass Kristallkeimbildung und die Anfangswachstumsstadien innerhalb einer Grenzflächenschicht auftreten, die z. B. in Form eines dünnen Gel-ähnlichen Films von umwandelbaren Makromolekülen vorliegen kann, von denen einige durch Verbindungsstellen auf der strukturellen Komponente der organischen Matrix oder der Vesikeldoppelschicht verankert sind (Abbildung 14). Infrage kommende Biomolekülkandidaten sind: sulfatiertes Polysaccharid PS2 in Coccolithen,<sup>[102]</sup> multifunktionelle Schalenmatrixproteine, MSI 60 und N16,<sup>[103]</sup> Lustrin A<sup>[104]</sup> und Kollagenbindeproteine wie Osteonectin.<sup>[105]</sup> Wir schlagen vor, dass die Kristallisation innerhalb dieser Grenzflächenschicht durch Umwandlung von Hybridaggregaten auf der Mesoskala, die aus ursprünglich eng assoziierten amorphen anorganischen Nanopartikeln und adsorbierten Makromolekülen bestehen, fortschreitet. Gestützt wird diese Annahme durch mehrere Beispiele von Hybrid-Nanopartikeln, die in frühen Biomineralisationsstadien gebildet werden, z.B. in embryonalen stachelbildenden Zellen von Seeigeln,<sup>[27]</sup> in Verbindung mit Coccolith-Polysacchariden,<sup>[106]</sup> Rattendentin-Phosphoproteinen<sup>[107]</sup> und Phosphoproteinen von verschiedenen Spezies zweischaliger Mollusken<sup>[108]</sup> und als Beschichtungen auf Austernschalen.<sup>[109]</sup> Das Modell geht davon aus, dass die Kristallisation innerhalb dieser Hybridaggregate durch gekoppelte organisch-anorganische Wechselwirkungen, wie in Abschnitt 5 diskutiert, auftritt. Die Matrix wird demgemäß nicht länger als statisches strukturelles/funktionelles Templat mit Bindungspotenzial für gerichtete Keimbildung betrachtet, sondern als eine dynamische Grenzfläche, die inhärent reaktiv ist und Umwandlungen auf der Mesoskala eingeht. Darüber hinaus wird nicht mehr die



**Abbildung 14.** Matrixvermittelte Grenzflächenkontrolle der gekoppelten Umwandlungen auf der Mesoskala bei orientierter Keimbildung und Wachstum in Biomineralien.

molekulare Erkennung als die prinzipielle Triebkraft angesehen, sondern Wechselwirkungen auf mehreren Skalen, die eine präferenzielle Orientierung in Bezug auf die strukturelle Matrix als eine emergente Systemeigenschaft auslösen.

Es ist wichtig anzumerken, dass ähnliche Prozesse sogar in Abwesenheit einer physikalischen Oberfläche zu orientierter Kristallisation führen könnten. Beispielsweise verlaufen die Anfangsstadien der Enamelbildung in einem Gel aus Amelogeninprotein-Nanosphären,<sup>[110]</sup> und wir schlagen vor, dass das Beladen der Aggregate mit Calciumphosphat zu einer gekoppelten Umwandlung auf der Mesoskala führt, die in Gegenwart eines Spannungsfeldes in einem orientierten Array von bandförmigen carbonierten Hydroxyapatitnanokristallen und assoziierten Makromolekülen resultiert (Abbildung 15). Das Spannungsfeld könnte intern durch progressive Änderungen der Verdichtung entstehen oder extern durch Einwirkung benachbarter Zellen. Ähnliche Mechanismen könnten auch auf Proteoglycane in Knorpel<sup>[111]</sup> und Polysaccharide wie Chitin in mineralisierten Molluskenzähnen anwendbar sein.<sup>[112]</sup>



**Abbildung 15.** Spannungsinduzierte gerichtete Umwandlungen auf der Mesoskala innerhalb Gel-ähnlicher organischer Matrices, die an der Biomineralisation beteiligt sind. Das Schema postuliert einen Mechanismus für orientierte Kristallisation von Hydroxyapatit(HAP)-Nanofilamenten in Zahnschmelz.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir versucht, einige Prinzipien und Konzepte aufzustellen, die das Potenzial von Synthese- und Aufbauwegen, einschließlich Selbstorganisation auf der Mesoskala und Umwandlungsprozessen, verdeutlichen und uns im Speziellen mit dem Wechselspiel zwischen Aggregation und Kristallisation sowie deren Einfluss auf die kooperative Umorganisation von anorganischen und organischen Bausteinen und die emergente Bildung von übergeordneten Architekturen mit eingebetteten Strukturen befasst. Die folgenden Punkte werden als besonders wichtig herausgestellt:

- Kinetische Kristallisationsrouten sind vielstufig und können z. B. durch Makromoleküle und Tenside reguliert werden; der Anwendungsbereich der gesteuerten Materialsynthese kann dabei signifikant erweitert werden.
- Amorphe Phasen sind charakteristisch für kinetische Kristallisationsrouten und können durch organische Makromoleküle stabilisiert oder in kristalline Phasen umgewandelt werden, von denen einige (z. B. Mg-Calcit) hohe isomorphe Substitution aufweisen können.

- Das Kristallwachstum durch geordnete Aggregation von vorgeformten kristallinen Bausteinen ist ein Organisationsprozess auf der Mesoskala, aus dem Einkristalle mit isoorientierten Mosaiktexturen hervorgehen. Die Größe und Gestalt der Nanobausteine beeinflussen die Kristallmorphologie, wobei eine weit reichende kristallographische Kontinuität eine Umstrukturierung und/oder orientiertes Anheften an den Partikel-Partikel-Grenzflächen erfordert.
- Makromoleküle und Tenside können an Nanokristalloberflächen unter gestalt- und größenspezifischer Bildung von organisch-anorganischen Partikeln binden, die als Hybridbausteine auf aggregationsbasierten Kristallwachstumsrouten wirken können. Adsorption von oberflächen gebundenen organischen Molekülen beeinflusst die Kristalltextur und führt bei hohen Konzentrationen zu kristallographischen Diskontinuitäten und der Bildung von komplexen Morphologien.
- Stabilisierte Hybridbausteine mit Formanisotropie bilden durch Selbstorganisation auf der Mesoskala durch organische Verbindungsstellen verbrückte Überstrukturen von organisierten Nanopartikeln. Die Triebkraft der Organisation kann auf Unordnungs-Ordnungs-Übergängen wie der Bildung von zwischenpartikulären Tensiddoppelschichten oder molekularer Erkennung zwischen Biomolekülen, z.B. bei einsträngigen Oligonucleotiden, beruhen. Eine andere Möglichkeit, die in diesem Aufsatz nicht diskutiert wird, ist die Bildung von Hybrid-Nanokompositen durch Synthese und Selbstorganisation.<sup>[113,114]</sup>
- Amphiphile Polymere können die Organisation von amorphen Siliciumdioxiden durch Phasenseparation und flüssigkristalline Phasenumwandlungen steuern. Diese Prozesse werden durch einsetzende Änderungen in der Aggregation und Verdichtung beeinflusst und verlaufen unter Bildung gemusterter Materialien.
- Entstehungsprozesse, an denen gekoppelte Umwandlungen auf der Mesoskala innerhalb von Aggregaten aus Hybridbausteinen mit metastabilem amorphen Inneren beteiligt sind, können zur spontanen Organisation von kristallinen Nanostrukturen mit komplexer Form und übergeordneter Organisation führen. Der Aufbau solcher Strukturen wird durch oberflächenadsorbierte Tenside oder Polymere vermittelt und über einen weiten Längenskalenbereich unter Bildung von hierarchischen selbstähnlichen Strukturen fortgesetzt.
- Die Kopplung von Amorph-kristallin-Umwandlungen mit Tensid- oder makromolekularer Umorganisation wird durch elektrostatische Wechselwirkungen und den Hydrationsgrad an der organisch-anorganischen Grenzfläche sowie die anziehenden hydrophoben und Van-der-Waals-Kräfte zwischen den oberflächenadsorbierten Makromolekülen massiv beeinflusst.

Abschließend haben wir die obigen Konzepte herangezogen, um einige neue Ideen zur orientierten Keimbildung in der Biomineralisation vorzuschlagen. Das konventionelle Modell der molekularen Erkennung an der organisch-anorganischen Grenzfläche wurde um das Konzept der matrixvermittelten Mesophasenumwandlungen erweitert, das Aggregate von Makromolekülen und amorphen Primärpartikeln einschließt,

die an der organischen Oberfläche oder in Form strukturierter Gele lokalisiert sind. In der Vergangenheit haben Biomineralisationsstudien viele neue Ansätze in der Materialforschung und Nanochemie hervorgebracht,<sup>[115,116]</sup> die nun hinreichend entwickelt sind, um neue Konzepte mit potenzieller biologischer Relevanz zu generieren. Somit ist die Umsetzung der Biomineralisation in die Biomimetik nicht länger unidirektional, sondern synergetisch. Wir gehen davon aus, dass diese zunehmende Rückkopplung nicht nur weitere Forschungen zu den anorganischen Strukturen des Lebens auslösen wird, sondern auch weiterhin unseren Einflusses in Laborstudien zur Chemie der organisierten Materie lenkt.

*Wir danken Dr. M. Li, Dr. L. M. Qi und Dr. S. H. Yu für experimentelle Schlüsselstudien zur Mikroemulsions- und Polymer-gestützten Synthese von organisierten Nanostrukturen und Arrays. Prof. A. Bigi und E. Boanini wird für gemeinsame Studien zum Wachstum von komplexen Calciumphosphat-Sphäroiden gedankt.*

Eingegangen am 16. Oktober 2002 [A562]

- [1] P. Yang, A. H. Rizvi, B. Messer, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 427–431.
- [2] W. Shenton, D. Pum, U. B. Sleytr, S. Mann, *Nature* **1997**, *389*, 585–587.
- [3] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- [4] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 13–30.
- [5] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690–1693.
- [6] T. H. Galow, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 576–579.
- [7] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609.
- [8] S. Mann, W. Shenton, M. Li, S. Connolly, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 147–150.
- [9] E. Dujardin, L.-B. Hsin, C. R. C. Wang, S. Mann, *Chem. Commun.* **2001**, 1264–1265.
- [10] S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3532–3548; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3392–3406.
- [11] S. Mann, *Biomimetic Materials Chemistry*, VCH, New York, **1996**.
- [12] *Biomimetics: Design and Processing of Materials* (Hrsg.: M. Sarikaya, I. A. Aksay), AIP Press, Woodbury, NY, **1995** (American Institute of Physics Series in Polymers and Complex Materials).
- [13] M. Yoshimura, W. Suchanek, K. Byrappa, *MRS Bull.* **2000**, *9*, 17–25.
- [14] S. H. Yu, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109*, S65–S75.
- [15] J. Rieger, E. Hädicke, I. U. Rau, D. Boeckh, *Tenside Surfactants Deterg.* **1997**, *34*, 430–435.
- [16] O. Söhnle, J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth* **1982**, *60*, 239–250.
- [17] Die klassische Keimbildungstheorie betrachtet die spontane Bildung von sphärischen molekularen Clustern mit größenabhängigen Freien Energien, die ihr Wachstum nur fortsetzen, solange sie größer als der Schwellenwert des kritischen Radius sind. (D. H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, The Royal Society of Chemistry, London, **1988**; O. Söhnle, J. Garside *Precipitation*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1992**). Das Modell sagt die Größe des kritischen Keims und die damit

- verbundene Aktivierungsenergie und Keimbildungsrate sowie deren Abhängigkeit von der Übersättigung voraus, ist aber durch eine ganze Reihe von Annahmen und Vereinfachungen signifikant eingeschränkt. Insbesondere wird die Struktur und Zusammensetzung des Kristallkeims als identisch mit der makroskopischen kristallinen Phase betrachtet, und die Bildung von subkritischen supramolekularen Clustern oder Komplexen (H. Cölfen, H. Schnablegger, A. Fischer, F. C. Jentoft, G. Weinberg, R. Schlögl, *Langmuir* **2002**, *18*, 3500–3509) sowie die vielstufige Organisation von Strukturen mit großen Einheitszellen werden nicht berücksichtigt. Darüber hinaus bleibt die experimentelle Charakterisierung dieser Übergangsspezies in Lösung eine große Herausforderung, sodass eine quantitative/mechanistische Analyse der Keimbildung noch aussteht.
- [18] H. J. Arnott in *Mechanisms of Biomineralization in Animals and Plants* (Hrsg.: M. Omori, N. Watabe) Tokai University Press, Tokyo, **1980**.
- [19] J. Aizenberg, G. Lambert, L. Addadi, S. Weiner, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 222–226.
- [20] J. Aizenberg, G. Lambert, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 32–39.
- [21] M. G. Taylor, K. Simkiss, G. N. Greaves, M. Okazaki, S. Mann, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1993**, *252*, 75–80.
- [22] Y. Levi-Kalishman, S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 43–48.
- [23] B. Hasse, H. Ehrenberg, J. C. Marxen, W. Becker, M. Eppler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3679–3685.
- [24] S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 38–42.
- [25] A. Ziegler, *J. Struct. Biol.* **1994**, *112*, 110–116.
- [26] E. Beniash, J. Aizenberg, L. Addadi, S. Weiner, *Proc. R. Soc. London Ser. B* **1997**, *264*, 461–465.
- [27] E. Beniash, L. Addadi, S. Weiner, *J. Struct. Biol.* **1999**, *125*, 50–62.
- [28] A. Tsortos, S. Ohki, A. Zieba, R. E. Baier, G. H. Nancollas, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 257–262.
- [29] S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, *Science* **1993**, *261*, 1286–1292.
- [30] A. M. Belcher, X. H. Wu, R. J. Christensen, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Nature* **1996**, *381*, 56–58.
- [31] C. A. Orme, A. Noy, A. Wierzbicki, M. T. McBride, M. Grantham, H. H. Teng, P. M. Dove, J. J. DeYoreo, *Nature* **2001**, *411*, 775–779.
- [32] Das klassische Modell des Kristallwachstums betrachtet Wechselwirkungen zwischen Kristalloberflächen und der Lösungsphase, die unter dem Einfluss von geschwindigkeitsbegrenzenden Bedingungen wie Massentransport, Polykeimbildung, Schichtwachstum und Schraubenversetzungen zu Sekundärkeimbildung führen. Das Wachstum erfolgt durch Anlagerung von löslichen Ionen, Molekülen, Ionenpaaren und Komplexen an aktive Zentren, z. B. Knickstellen oder Stufen, der vorliegenden Kristalloberfläche. Eine Reihe mechanistischer Gleichungen wurde abgeleitet: W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1951**, *243*, 299–358.
- [33] N. Jongen, P. Bowen, J. Lemaître, J. C. Valmalette, H. Hofmann, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 189–198.
- [34] R. L. Penn, J. F. Banfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549–1557.
- [35] E. Matijevic, P. Sheiner, *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *63*, 509–524.
- [36] W. P. Hsu, L. Ronnquist, E. Matijevic, *Langmuir* **1988**, *4*, 31–37.
- [37] S. H. Lee, Y. S. Her, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 193–202.
- [38] T. Sugimoto, Y. Wang, H. Itoh, A. Muramatsu, *Colloids Surf. A* **1998**, *134*, 265–279.
- [39] V. Privman, D. V. Goia, J. Park, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 36–45.
- [40] M. Ocana, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *171*, 85–91; M. Ocana, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 317–323.
- [41] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. L. Penn, *Science* **2000**, *289*, 751–754.
- [42] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234–1237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188–1191.
- [43] M. Yeadon, M. Ghaly, J. C. Yang, R. S. Averbach, J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3208–3210.
- [44] D. M. Murphy-Wilhelmy, E. Matijevic, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 536–570.
- [45] J. H. Adair, E. Suvaci, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 160–167.
- [46] H. Cölfen, L. M. Qi, Y. Mastai, L. Börger, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 191–196.
- [47] „The Stability of Solid/Liquid Dispersions in the Presence of Polymers“: B. Vincent in *Solid/Liquid Dispersions* (Hrsg.: T. F. Tadros), Academic Press, London, **1987**.
- [48] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman Hall, London, **1993**.
- [49] L. M. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 617–621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 604–607.
- [50] A. Taubert, D. Palms, Ö. Weiss, M. T. Piccini, D. N. Batchelder, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2594–2601.
- [51] G. Wegner, P. Baum, M. Müller, J. Norwig, K. Landfester, *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 349–355.
- [52] A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **1988**, *331*, 546–548.
- [53] A. Berman, J. Hanson, L. Leiserowitz, T. F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1993**, *259*, 776–779.
- [54] J. Aizenberg, J. Hanson, T. F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 881–886.
- [55] L. M. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2392–2403.
- [56] H. Cölfen, L. M. Qi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 106–116.
- [57] R. Kniep, S. Busch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2788–2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2624–2626.
- [58] S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1643–1653.
- [59] S. H. Yu, H. Cölfen, J. Hartmann, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 541–545.
- [60] H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, *14*, 582–589.
- [61] H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 219–252.
- [62] L. M. Qi, J. Li, J. M. Ma, *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 1595–1597.
- [63] S. A. Davis, M. Breulmann, K. H. Rhodes, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3218–3226.
- [64] S. Mann, S. A. Davis, S. R. Hall, M. Li, K. H. Rhodes, W. Shenton, S. Vaucher, B. Zhang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3753–3763.
- [65] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59–61.
- [66] M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 795–797.
- [67] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, *402*, 393–395.
- [68] B. Nikoobakht, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8635–8640.
- [69] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115–2117.
- [70] N. R. Jana, L. A. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Johnson, K. E. Edler, S. Mann, C. J. Murphy, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2909–2912.
- [71] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609.

- [72] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. G. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, P. G. Schulz, *Nature* **1996**, 382, 609–611.
- [73] E. H. Tadd, J. Bradley, R. Tannenbaum, *Langmuir* **2002**, 18, 2378–2384.
- [74] J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H. G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Langmuir* **2000**, 16, 407–415.
- [75] Y. Boontongkong, R. E. Cohen, *Macromolecules* **2002**, 35, 3647–3652.
- [76] W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Nature* **2001**, 414, 735–738.
- [77] C. G. Göltner, S. Henke, M. C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 633–636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 613–616.
- [78] D. Zhao, W. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- [79] Viele konventionelle Tenside wurden ebenfalls zur Herstellung von mesoporösen Siliciumoxiden verwendet, z. B.: C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710–712.
- [80] M. Sumper, *Science* **2002**, 295, 2430–2433.
- [81] E. G. Vrieling, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, W. C. Gieskes, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1613–1616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1543–1546.
- [82] M. Li, S. Mann, *Langmuir* **2000**, 16, 7088–7094.
- [83] L. M. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3460–3463.
- [84] G. D. Rees, R. Evans-Gowing, S. J. Hammond, B. H. Robinson, *Langmuir* **1999**, 15, 1993–2002.
- [85] M. Li, S. Mann, *Adv. Functional Mater.* **2002**, 12, 773–779.
- [86] L. M. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3526–3532.
- [87] S. H. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, *Nano Lett.* **2003**, 3, 379–382.
- [88] S. H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2937–2945.
- [89] M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2491–2500.
- [90] A. Peytcheva, H. Cölfen, H. Schnablegger, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* **2002**, 280, 218–227.
- [91] D. B. Zhang, L. M. Qi, J. M. Ma, H. M. Cheng, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2753–2755.
- [92] L. B. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth* **1998**, 191, 153–160.
- [93] L. B. Gower, D. J. Odom, *J. Cryst. Growth* **2000**, 210, 719–734.
- [94] A. Bigi, E. Boanini, D. Walsh, S. Mann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2267–2270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2163–2166.
- [95] H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, **1989**, S. 207–251.
- [96] E. Bäuerlein, *Biomineralization: From Biology to Biotechnology and Medical Application*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [97] S. Mann, *Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [98] H. A. Lowenstam, *Science* **1981**, 211, 1126–1131.
- [99] S. Mann, *Nature* **1988**, 332, 119–124.
- [100] S. Weiner, W. Traub, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1984**, 304, 425–434.
- [101] L. Addadi, S. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1985**, 82, 4110–4114.
- [102] M. E. Marsh, D. P. Dickinson, *Protoplasma* **1997**, 199, 9–17.
- [103] T. Samata, N. Hayashi, M. Kono, K. Hasegawa, C. Horita, S. Akeru, *FEBS Lett.* **1999**, 462, 225–229.
- [104] X. Shen, A. M. Belcher, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, *J. Biol. Chem.* **1997**, 272, 32472–32481.
- [105] J. D. Termine, *Rheumatology* **1986**, 10, 499–509.
- [106] M. E. Marsh, *Protoplasma* **1994**, 177, 108–122.
- [107] M. E. Marsh, *Biochemistry* **1989**, 28, 339–345.
- [108] M. E. Marsh, R. L. Sass, *J. Exp. Zool.* **1985**, 234, 237–242.
- [109] C. S. Sikes, A. P. Wheeler, A. Wierzbicki, R. M. Dillaman, L. De Luca, *Biol. Bull.* **1998**, 194, 304–316.
- [110] „Dental Enamel“: A. G. Fincham, J. P. Simmer, *Ciba Found. Symp.* **1997**, 205, 118–134.
- [111] L. W. Fischer in *The Chemistry and Biology of Mineralized Tissues* (Hrsg.: W. T. Butler), EBSCO Media, Birmingham, AL, **1985**, S. 188–195.
- [112] J. Webb, D. J. Macey, S. Mann in *Biomineralization: Chemical and Biochemical Perspectives* (Hrsg.: S. Mann, J. Webb, R. J. P. Williams), VCH, Weinheim, **1989**, S. 345–438.
- [113] G. J. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Paterin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [114] C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, C. Mayer, V. Cabuil, T. Lalot, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061.
- [115] Die vereinzelte Umsetzung von Biomineralisationskonzepten inspirierte zum Aufbau von organisierten Nanostrukturen, orientierten Kristallarrays, Mikroarchitekturen mit komplexer Form und hierarchischen Materialien mit mehrere Längsskalen überstreichender Struktur und Form. (A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, J. Blackwell, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis, A. I. Caplan, *Science* **1992**, 255, 1098–1105; S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, 382, 313–318; S. Mann, *Nature* **1993**, 365, 499–505; 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, 2300–2310).
- [116] Potenzielle Ableger der Biomineral-inspirierten Forschung umfassen: a) orientierte Keimbildung von anorganischen Kristallen und dünnen Filmen unter Verwendung funktionalisierter organischer Oberflächen (B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9–20; I. A. Aksay, M. Trau, S. Manne, I. Honma, N. Yao, L. Zhou, P. Fenter, P. M. Eisenberger, S. M. Gruner, *Science* **1996**, 273, 892–898; J. Yang, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5500–5504; J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, *Nature* **1999**, 398, 495–498); b) die Verwendung von bioorganischen supramolekularen Strukturen wie Vesikel oder Lipidröhren zur Steuerung von Keimbildung und Wachstum anorganischer Materialien mit Form (D. D. Archibald, S. Mann, *Nature* **1993**, 364, 430–433; P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, 271, 1267–1269; J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* **2001**, 294, 1684–1688; A. M. Seddon, H. M. Patel, S. L. Burkett, S. Mann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3114–3117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2988–2991); c) neue Entwicklungen im Design von Additiven wie Blockcopolymeren und Dendrimeren zur Steuerung des Kristallhabitus (Lit. [57]; H. Cölfen, L. M. Qi, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 106–116; H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1998**, 14, 582–589; J. J. M. Donners, B. R. Heywood, E. W. Meijer, R. J. M. Nolte, C. Roman, A. P. H. J. Schenning, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Commun.* **2000**, 1937–1938; K. Naka, Y. Tanaka, Y. Chujo, Y. Ito, *Chem. Commun.* **1999**, 1931–1932; J. M. Marentette, J. Norwig, E. Stockelmann, W. H. Meyer, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 647–651; K. L. Robinson, J. W. V. M. Weaver, S. P. Armes, E. D. Marti, F. C. Meldrum, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 890–896); d) Entwicklungen in der Laborsynthese von anorganischen Materialien mit komplexer Gestalt unter Verwendung organisierter Reaktionssysteme (D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, 377, 320–323; D. Walsh, J. D. Hopwood, S. Mann, *Science* **1994**, 264, 1576–1578; D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 324–328; T. Hirai, S. Hariguchi, I. Komasa, R. J. Davey, *Langmuir* **1997**, 13, 6650–6653; L. B. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth* **1998**, 191, 153–160).