

**Musterbildung in Kristallen**

DOI: 10.1002/ange.200601038

**Bildung von selbstorganisierten dynamischen Strukturmustern von Bariumcarbonatkristallen bei der polymerkontrollierten Kristallisation\*\***

*Tongxin Wang, An-Wu Xu\* und Helmut Cölfen\**

Die Selbstbildung von Strukturmotiven und die Selbstorganisation dynamischer Motive von Materie zu ein-, zwei- oder dreidimensionalen hochgeordneten Mustern mit kontrollierter Struktur haben in den vergangenen Jahren wegen ihrer Bedeutung für die Grundlagenforschung und mögliche Anwendungen hohe Aufmerksamkeit auf sich gelenkt.<sup>[1]</sup> Kürzlich wurden Methoden und Techniken wie Lithographie, Mikrostempeln oder templatgestützte Synthesen angewendet, um Muster mit kontrollierten Strukturen zu erzeugen.<sup>[2]</sup> Von den vielen Herausforderungen, denen sich die Materialwissenschaft gegenüber sieht, bleibt die Entwicklung von Bottom-up-Kristallisationsstrategien, die das direkte Wachstum von aus Nanokristallen zusammengesetzten Mustern ermöglichen, ein attraktives, aber schwer fassbares Ziel.

[\*] Dr. T. X. Wang,<sup>[†]</sup> Dr. A.-W. Xu, Dr. H. Cölfen  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Abteilung Kolloidchemie  
Forschungscampus Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)  
Fax: (+49) 331-567-9502  
E-mail: an-wu.xu@mpikg.mpg.de  
coelfen@mpikg.mpg.de

[†] Derzeitige Adresse: Department of Materials Science and  
Engineering  
University of Pennsylvania  
3231 Walnut Street, Philadelphia, PA 19104 (USA)

[\*\*] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung und ein Stipendium für T.X.W. sowie der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium für A.-W.X. Prof. Markus Antonietti wird für die nützlichen Diskussionen gedankt. Außerdem danken wir Antje Völkel für die Ultrazentrifugation, der Ivoclar Vivadent AG (Liechtenstein) für die Spende des Acrylatehylestermonomers und Jan Krieger für die kostenlose Überlassung seines Brüsselator-Simulationsprogramms.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

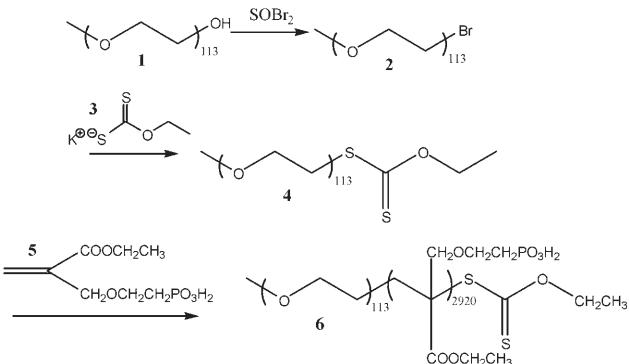
Lebende Organismen bilden komplexe, räumlich wohldefinierte funktionelle mesoskopische Überstrukturen, die inzwischen teilweise nachgeahmt werden können.<sup>[3]</sup> Spezifische Additive wie funktionelle Polymere können einen starken Einfluss auf Keimbildung, Wachstum und Selbstorganisation von Kristallen zu hierarchischen Architekturen ausüben. In einer Reihe von Arbeiten wurde bereits versucht, durch Verwendung von synthetischen Polymeren als Kristallwachstumsmodifizierer und überstrukturdirigierende Agentien Biomineralisation nachzuahmen.<sup>[4]</sup> Vor kurzem wurden selbstorganisierte  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle mit Periodizität auf der Submikrometerskala auf einer dünnen Matrix eines hydrophob modifizierten Polysaccharids in Lösung in Gegenwart von Poly(acrylsäure) (PAA) gezüchtet.<sup>[5]</sup> Mikrostrukturierung einer Oberfläche mit  $\text{CaCO}_3$ -Einkristallen wurde mit einer templatgestützten Methode erreicht.<sup>[6]</sup> Synthetische Ansätze zur Morphologiekontrolle anorganischer Mineralien durch polymerkontrollierte Kristallisation können eine Bandbreite von anorganischen Überstrukturen wie helicale Fasern, Mesokristalle, komplexe sphärische Strukturen, Hohlkugeln, schwammartige und selbstähnliche Strukturen produzieren.<sup>[7]</sup>

Doppelt hydrophile Blockcopolymere (DHBCs), die aus einem hydrophilen, mit anorganischen Mineralien wechselwirkenden Block und einem nichtwechselwirkenden Block bestehen,<sup>[4a]</sup> wurden kürzlich zur Kristallisationskontrolle von Mineralien eingesetzt und erwiesen sich als hoch effektive, verbesserte Varianten der zuvor verwendeten Polyelektrolyte.<sup>[8]</sup> Wir haben bereits über eine helicale Faserstruktur von  $\text{BaCO}_3$ -Kristallen berichtet, die unter Verwendung eines racemischen phosphonierten Blockcopolymers als Additiv hergestellt wurden.<sup>[9]</sup> Dies zeigte, dass Phosphonatgruppen einen starken Einfluss auf die  $\text{BaCO}_3$ -Kristallisation haben.

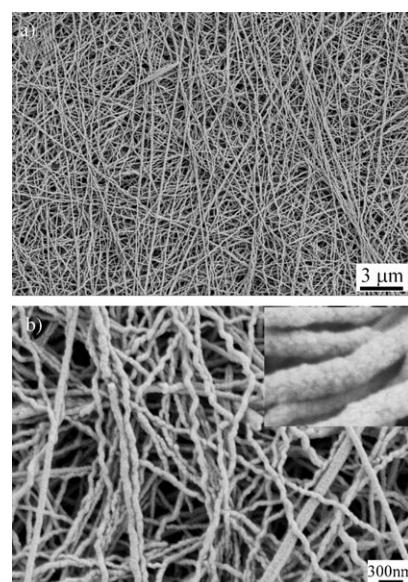
Im Rahmen der hier beschriebenen Studie haben wir diese Beobachtungen durch eine systematische Variation des pH-Wertes und der Polymerkonzentration vertieft. Wir haben experimentelle Anhaltspunkte dafür gefunden, dass Selbstorganisation durch Reaktions-Diffusions-Prozesse, die die Musterbildung und Auswahl in vielen chemischen und biologischen Systemen regeln,<sup>[10]</sup> auch in der biomimetischen Mineralisation realisiert werden kann. Dies ist vermutlich der erste Fall, bei dem Selbstbildung und Selbstorganisation der primären nanokristallinen Baueinheiten in ein und demselben chemischen System gefunden werden.

Das phosphonierte Blockcopolymer **6** (PEG-*b*-DHPO-BAEE, Schema 1) wurde durch radikalische Polymerisation synthetisiert, die mit einem neuen Makroinitiator **4** initiiert wurde (siehe Hintergrundinformationen). Wegen des hohen sterischen Anspruchs der funktionellen Seitengruppen kann erwartet werden, dass das Polymer kettensteif ist, wie durch Computermodellierung in Lit. [9] gezeigt wurde. Das Polymer weist eine hohe Molmasse von  $M_w > 700\,000 \text{ g mol}^{-1}$  auf und eine vom pH-Wert unabhängige Polydispersität im Bereich von pH 1.8–6.5 (siehe Hintergrundinformationen).

Die Kristallisation von  $\text{BaCO}_3$  mit  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  **6** als Additiv in  $20 \text{ mM}$   $\text{BaCl}_2$ -Lösung über die Gasdiffusionsmethode (Hintergrundinformationen) bei einem Ausgangs-pH-Wert von 3.5 führte zur Bildung ultralanger  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern (Abbildung 1). Die resultierenden  $\text{BaCO}_3$ -Kristalle bestehen



**Schema 1.**



**Abbildung 1.** Typische Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Bilder der nach eintägigem Wachstum erhaltenen, ultralangen  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern (Einschub: vergrößerter Ausschnitt).  $[\text{Polymer}] = 0.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 20 \text{ mM}$ , Anfangs-pH 3.5.

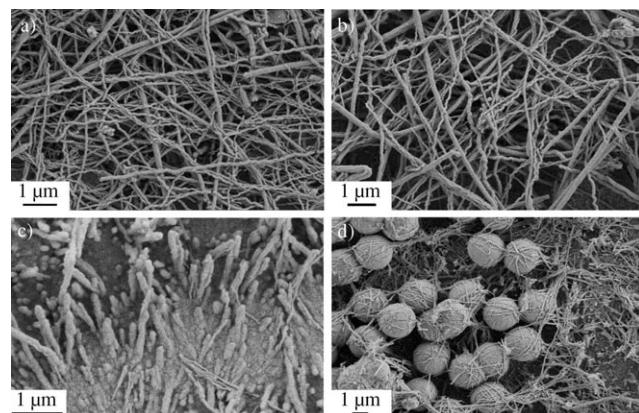
nach eintägigem Wachstum fast komplett aus ultralangen Nanofasern mit Durchmessern von 40 bis 140 nm und Längen bis zu mehreren Millimetern.

Des Weiteren haben einige Nanofasern eine helixartige Struktur, die auch in unserer vorherigen Studie beobachtet wurde.<sup>[9]</sup> Hochauflöste REM-Bilder (Abbildung 1b, Einschub) zeigen, dass eine einzelne Nanofaser aus sphärischen Nanopartikeln mit einer Größe von ca. 20 nm aufgebaut ist, die sich zu den endgültigen helicalen Objekten zusammenlagern. Es ist offensichtlich, dass sich diese Nanofasern von unseren vorherigen helicalen Fasern unterscheiden, die aus Nanostäbchen aufgebaut waren.<sup>[9]</sup> Tektonisches Zusammenfügen von Nanopartikeln zu einer helixähnlichen Struktur wird durch eine selektive Adsorption eines Polymers an eine spezifische Kristallfläche angetrieben.<sup>[9]</sup> Ein Röntgenbeugungsmuster (XRD) bestätigt das Vorliegen von reinem Wherit ( $\text{BaCO}_3$ ) mit den Zellkonstanten  $a = 5.316$ ,  $b = 8.892$ ,  $c = 6.428 \text{ Å}$  (JCPDS 71-2394, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pmcn$ ) (Hintergrundinformationen). Die Größe der Primär-

partikel von 20 nm, die durch REM abgeschätzt wurde, stimmt gut mit den WAXS-Daten überein, wie durch die zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten Diffraktogramm für ein 20-nm-Partikel gezeigt werden konnte (Hintergrundinformationen). Das Kontrollexperiment ohne die Zugabe eines Additivs unter ansonsten gleichen Bedingungen ergab dendritische Witherit-Kristalle (Hintergrundinformationen).

Um den Effekt der Polymer- und  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration auf die Produktbildung zu untersuchen, wurden ihre Konzentrationen variiert (Polymer: 0.5–2 g L<sup>-1</sup>;  $\text{Ba}^{2+}$ : 2.5–20 mM). Die Resultate belegen, dass die Konzentration des Polymers, des  $\text{Ba}^{2+}$  und auch das molare Verhältnis von Polymer zu  $\text{Ba}^{2+}$  einen klaren Einfluss auf die Morphologie der  $\text{BaCO}_3$ -Kristalle haben (Hintergrundinformationen). Bei einer festen  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration ist die niedrige Polymerkonzentration günstig, um lange  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern zu produzieren, was bedeutet, dass das phosphonierte Blockcopolymer die  $\text{BaCO}_3$ -Kristallisation stark kontrolliert. Auf der anderen Seite ist bei einer festen Polymerkonzentration von z.B. 1 g L<sup>-1</sup> die hohe  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration ebenfalls günstig für die Bildung langer Nanofasern. Bei niedrigen  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentrationen werden dagegen kurze Nanofasern erhalten und sogar irregulär geformte Partikel beobachtet (Hintergrundinformationen). Unsere Experimente belegen, dass ein niedriges Polymer- $\text{Ba}^{2+}$ -Verhältnis günstig für die Bildung von längeren  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern ist. Dies könnte ein Resultat des starken Kristallisationsinhibierungseffektes von phosphonierten Polymeren sein – wie für  $\text{BaSO}_4$  gezeigt wurde<sup>[11a]</sup> –, der abhängig von der Polymerkonzentration ist, sodass die größte Zahl von primären Nanopartikeln für die niedrigste Polymer- und höchste  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentration erwartet werden kann. Dies resultiert in einer größeren Zahl von kleineren Keimen, wenn  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in die Lösung diffundieren.<sup>[11b]</sup>

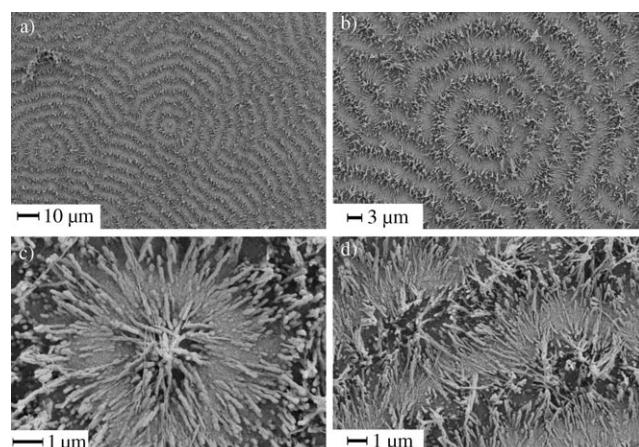
In einem zweiten Satz von Experimenten wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Morphologie der Produkte untersucht. Für  $\text{BaCO}_3$  – wie auch für alle anderen Carbonate – hängt die Löslichkeit vom pH-Wert ab. Ein niedrigerer Ausgangs-pH-Wert bedeutet, dass eine größere Menge von  $\text{CO}_2$  zugesetzt wird, bis die Kristallisation beginnen kann. Ein niedrigerer Ausgangs-pH-Wert bedeutet deshalb eine insgesamt höhere Konzentration an Ausgangsmaterial beim Nukleationspunkt. Der pH-Wert beim Lösen des Polymers in  $\text{BaCl}_2$ -Lösung ist ca. 3.5. Wenn der Ausgangs-pH-Wert der Lösung 3.5 ist oder mit HCl auf 1.8 erniedrigt wird, wobei alle anderen Bedingungen konstant gehalten werden, werden noch immer lange  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern beobachtet (Abbildung 2 a,b). Die Ergebnisse belegen, dass ein niedrigerer Ausgangs-pH-Wert günstig für die Synthese langer  $\text{BaCO}_3$ -Nanofasern ist. Auf der anderen Seite werden relativ schlecht definierte, kurze Nanofasern und Nanopartikel beobachtet, wenn der Ausgangs-pH-Wert der Lösung auf 5.5 angehoben wird (Abbildung 2 c). Der höhere pH-Wert führt zu einer früheren Nukleation bei einer niedrigeren Konzentration von Reaktanten, was offenbar den Selbstorganisationsprozess zu den helicalen Fasern stört. Bei einer weiteren Erhöhung des pH-Wertes auf 6.5 führt das Einsetzen der Nukleation zu sphärischen  $\text{BaCO}_3$ -Aggregaten in Koexistenz mit wenigen helicalen Nanofasern (Abbildung 2 d).



**Abbildung 2.** Typische REM-Bilder von  $\text{BaCO}_3$ -Kristallen nach eintägigem Wachstum bei unterschiedlichen Anfangs-pH-Werten: a) pH 1.8, b) pH 3.5, c) pH 5.5, d) pH 6.5. [Polymer] = 1 g L<sup>-1</sup>,  $[\text{Ba}^{2+}]$  = 10 mM.

Die Analyse der Reaktionslösungen mit einer Ultrazentrifuge bei unterschiedlichen Ausgangs-pH-Werten bestätigt, dass bereits  $\text{Ba}^{2+}$  bei der Hydrolyse nach einem Anstieg des pH-Wertes Cluster bildet, was sich in einem erhöhten Sedimentationskoeffizienten äußert (Hintergrundinformationen). Weiterhin ist die Polymer- $\text{Ba}^{2+}$ -Wechselwirkung abhängig vom pH-Wert, und die Aggregatgröße und/oder -dichte erhöht sich bei gestiegenem pH-Wert (Hintergrundinformationen), wohingegen das Polymer selbst im untersuchten pH-Bereich nicht aggregiert.

Die Polymer- $\text{Ba}^{2+}$ -Aggregation wird bei einem pH-Wert von 6.5 sehr ausgeprägt, und es werden makroskopische Aggregate gebildet. Am kritischen Punkt zwischen der Aggregation zu Fasern und Kugeln organisieren sich die kurzen Nanofasern, die bei einem Ausgangs-pH-Wert von 5.5 aus Polymer- $\text{Ba}^{2+}$ -Aggregaten erhalten werden, auf einer größeren Skala zu bemerkenswerten Strukturen. Abbildung 3 zeigt typische REM-Bilder der erhaltenen quasiperiodischen Reaktions-Diffusions-Muster, die nach einem Tag beobachtet wurden. Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop zeigen, dass diese Muster bereits in Lösung entstehen und nicht durch den Trocknungsprozess induziert werden (Hintergrundinfor-



**Abbildung 3.** REM-Bilder des konzentrischen Ringmusters von  $\text{BaCO}_3$ -Kristallen nach eintägigem Wachstum. [Polymer] = 1 g L<sup>-1</sup>,  $[\text{Ba}^{2+}]$  = 10 mM, Anfangs-pH 5.5.

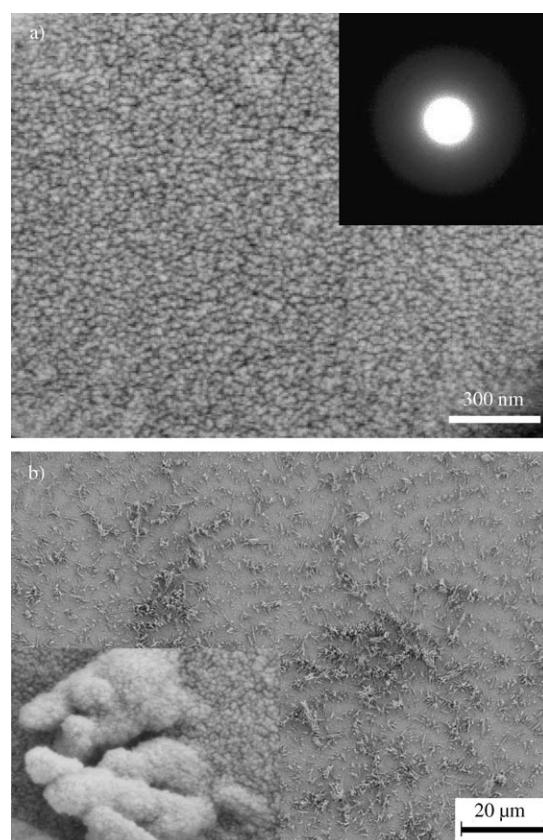
mationen). Das periodische Wellenmuster hat mehrere Zentren, von denen sich konzentrische Ringe mit gleichem Abstand nach außen hin ausbreiten (Abbildung 3a und Hintergrundinformationen), die an Liesegang-Ringe<sup>[12]</sup> oder konzentrische Wellen in der örtlich erweiterten Belousov-Zhabotinsky-Reaktion erinnern.<sup>[13]</sup> Auf dem Substrat wachsen viele Gruppen von konzentrischen Ringen zur gleichen Zeit und stoppen, wenn sie zusammentreffen. In Abbildung 3 kann man erkennen, dass der Abstand zwischen benachbarten Ringen fast konstant ist (ca. 5 µm). Das schließt aus, dass diese Strukturen durch ein Liesegang-Phänomen wie in Liesegang-Ringen gebildet werden, in denen der Abstand zwischen benachbarten Ringen gemäß  $X_n = Q(1+p)^n$  zunimmt (mit  $X_n$  als Position des  $n$ -ten Ringes,  $p$  als Raumkoeffizient, der oft im Bereich 0.05–0.4 gefunden wird, und  $Q$  als eine Konstante). Des Weiteren werden Liesegang-Ringe üblicherweise durch erzwungene Konzentrationsgradienten in Gelen gebildet, wohingegen unsere Ringmuster in verdünnter Lösung entstehen.

Die vergrößerten REM-Bilder (Abbildung 3c,d) verdeutlichen, dass jeder Ring (Bande) aus kleinen Nanostäbchen besteht, die sich nicht liegend, sondern stehend auf dem Substrat befinden und zur Bildung von Bündeln neigen, die in einem Ringmuster um das Zentrum herum angeordnet sind. Es muss darauf hingewiesen werden, dass das experimentelle Fenster für die Bildung dieses konzentrischen Kreismusters schmal ist ( $\text{pH } 5.1\text{--}5.7$ ,  $[\text{Polymer}] = 0.8\text{--}1.3 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 8\text{--}12 \text{ mM}$ ).

Wir nehmen an, dass die periodische Musterbildung in dieser Studie zu einem Selbstorganisationsprozess gehört, der ein Resultat einer autokatalytischen Reaktion im Gegenspiel zu einem Diffusionsprozess ist.<sup>[14,15]</sup> Solche Phänomene werden üblicherweise in Gelmedien beobachtet.<sup>[15]</sup> Um die Mechanismen zu verstehen, die den dynamischen Ringmustern zugrunde liegen, müssen wir die Prozesse formulieren, die äquivalent zu den chemischen Teilreaktionen in einer Belousov-Zhabotinsky-Reaktion sind (Hintergrundinformationen). Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion<sup>[13]</sup> ist ein selbsterhaltendes Reaktions-Diffusions-System, in dem sich gerade, spiralförmige oder gezielt oszillierende Aktivitätswellen in einem dünnen Film ausbreiten. Gekoppelte chemische Reaktionen verursachen Änderungen in der Konzentration der Reaktanten, die im Gegenzug lokale Änderungen des Oxidationspotentials der Lösung hervorrufen. Diese Potentiale werden mit einem Redoxindikatorfarbstoff visualisiert.

In unserem Fall ist die Bildung der Polymer-Ba<sup>2+</sup>-Komplexe essenziell für die oszillierende Reaktion. Ba<sup>2+</sup> bindet unter Komplexbildung an Polyanionen (Hintergrundinformationen, Reaktion 1),<sup>[16]</sup> was ein entscheidender Schritt im autokatalytischen Kreislauf ist. Die Bildung der Ba-Polymer-Komplexe kann ebenso experimentell durch Titration einer Polymerlösung mit Ba<sup>2+</sup> und Leitfähigkeitsdetektion nachgewiesen werden (Daten nicht gezeigt). Dynamische Streulichtmessungen (DLS, Daten nicht gezeigt) belegen, dass die mittlere Größe des Polymer-Ba<sup>2+</sup>-Komplexes etwa 390 nm beträgt, wenn das Polymer einer wässrigen Ba<sup>2+</sup>-Lösung zugesetzt wird, was die Komplexbildung zusätzlich aufzeigt. Nach der Zugabe von CO<sub>2</sub> wird BaCO<sub>3</sub> in der Umgebung der

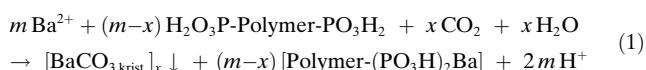
als lokalisierte Ba<sup>2+</sup>-Depots wirkenden Polymere gebildet, was wegen der Kristallisationsinhibition bei den hohen lokalen Polymerkonzentrationen zu amorphen Nanopartikeln führt (Hintergrundinformationen, Reaktion 2). Reaktionsprodukte wurden in unterschiedlichen Wachstumsstadien für REM-Messungen gesammelt (Abbildung 4). Abbildung 4a zeigt ein REM-Bild des Produktes, das 4 Stunden gewachsen ist und aus einem Film von 20–30 nm großen Partikeln besteht. Das Elektronenbeugungsmuster (ED, Einschub in Abbildung 4a) bestätigt, dass diese Nanopartikel amorph sind.



**Abbildung 4.** REM-Bilder der BaCO<sub>3</sub>-Partikel in frühen Bildungsstadien: a) 4 h, b) 18 h.  $[\text{Polymer}] = 1 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] = 10 \text{ mM}$ , Anfangs-pH 5.5. Einschübe: a) Elektronenbeugungsbild der Probe; b) vergrößerter Ausschnitt.

Die amorphen Nanopartikel können aggregieren. Die Kristallisation eines amorphen Partikels ist thermodynamisch begünstigt, aber kinetisch inhibiert, sodass dies ein seltenes Ereignis ist. Wenn aber ein Nanokristall gebildet wird, wird der Großteil des Polymerkomplexes wieder freigesetzt, da er bei seiner hohen Konzentration nicht ins Kristallgitter eingebaut wird und auch nur teilweise auf der Nanopartikeloberfläche adsorbiert (Hintergrundinformationen, Reaktion 3). Die Freisetzung des Ba-Polymer-Komplexes bei der Kristallisation ist der wichtige autokatalytische Schritt in der beobachteten oszillierenden Reaktion. Die Bildung eines Nanokristalls wird nicht nur zur Kristallisation von weiteren amorphen Partikeln im umgebenden Aggregat führen, son-

dern darüber hinaus auch zur Anziehung weiterer amorpher Nanopartikel. Dies wurde ebenfalls bei Vaterit-Partikeln gefunden, die durch orientierte Anlagerung von Vorstufenpartikeln gebildet wurden.<sup>[17]</sup> Deshalb wird die kristalline Struktur schnell wachsen und alles Material in der direkten Umgebung verbrauchen (Hintergrundinformationen, Reaktion 4), sodass Diffusionsprozesse ins Spiel kommen und beginnen, das oszillierende Ringmuster zu bilden (Abbildung 4b). Die gebildeten kristallinen Nanopartikel aggregieren zu kurzen Fasern, die auf dem Substrat stehen (Einschub in Abbildung 4b) (ähnlich zu ZnO-Nanostäben, die vertikal auf dem Substrat in Lösung wachsen).<sup>[18]</sup> Die gesamte Fällungsreaktion in Gegenwart des phosphonierten Polymers kann als Gleichung (1) formuliert werden:



Dieses autokatalytische Fällungsreaktionssystem führt gekoppelt mit der Diffusion der Nanopartikel zur Bildung eines konzentrischen Ringmusters, da das nötige Reaktions-Diffusions-System nun eingerichtet ist und somit der nächste Ring um das Zentrum gebildet wird. All diese Ringe bewegen sich fort vom konzentrischen Zentrum. Um darüber hinaus zu zeigen, dass die beobachtete oszillierende Fällungsreaktion vom Typ der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion ist, haben wir numerische Simulationen der Reaktions-Diffusions-Gleichungen mit dem Brüsselator-Modell ausgeführt (Hintergrundinformationen).<sup>[19]</sup> Die simulierte Musterbildung in Zeit und Raum stimmt qualitativ mit den experimentellen Beobachtungen überein (Hintergrundinformationen). Dies untermauert den oszillierenden Charakter unserer Fällungsreaktion weiter. Es ist wichtig anzumerken, dass ähnliche Muster (die allerdings nicht von einer Belousov-Zhabotinsky-Reaktion herrühren) auch in Biomaterialien gefunden werden. Zum Beispiel wurden in Perlmutt (Aragonit-CaCO<sub>3</sub>) auf der wachsenden inneren Oberfläche Spiralmuster beobachtet. Die genaue Ursache der Muster ist nicht vollständig geklärt.<sup>[20]</sup>

Viele physikalische, chemische und biologische Systeme bilden durch Selbstorganisation periodische Muster, welche charakteristisch für Reaktions-Diffusions-Prozesse sind.<sup>[12-15, 21]</sup> Beispiele sind periodische Fällungsfronten, Liesegang-Ringe, Belousov-Zhabotinsky-Reaktionen, chemische Turbulenzen, Herzwellen und Bakterienkolonien.

Die Natur verwendet oszillierende Reaktionen zur Strukturbildung und zur Bildung von Materialien mit einzigartigen Eigenschaften, wobei die Größenskalen, auf denen sich diese Vorgänge abspielen, von makroskopisch (Streifen in Muschelschalen, Jahresringe in Bäumen, Achaten oder Felsen) zu mikroskopisch (Zellwachstum, Chemotaxie, biologische Wellen) reichen.<sup>[21, 22]</sup> Diese Arbeit fügt ein neues Beispiel einer spontanen selbstorganisierenden Musterbildung in Lösung durch biomimetische Mineralisation hinzu, das ähnlich zu den Mustern in vielen physikalischen, chemischen und natürlichen Systemen ist, aber über einen Umwandlungsprozess auf der Mesoskala gebildet wird.

Zusammenfassend haben wir erstmals über eine Belousov-Zhabotinsky-Reaktion eines selbstorganisierenden Sys-

tems berichtet, das aus Nanopartikeln gebildet wird, was heißt, dass die gekoppelten Reaktionspartner nicht im selben Aggregatzustand sind (flüssige Lösung). Die Beziehung zwischen Zeit und Raum der beobachteten Ringmuster kann auf der Basis des Formalismus der oszillierenden Belousov-Zhabotinsky-Reaktion zusammen mit der Nanopartikel-Strukturierung gut aufgeklärt werden. Die Formulierung der gekoppelten Reaktionen zeigt, dass der autokatalytische Schritt die Bildung eines Ba-Polymer-Komplexes ist. Das gekoppelte Reaktions-Diffusions-System führt zur spontanen Bildung (d.h. Konzentration, Temperatur und anderen Parametern ist kein externer Zwang auferlegt) von periodischen Ringmustern aus nanokristallinem BaCO<sub>3</sub> im Mikrometermaßstab, das auf dem Substrat in einer wässrigen Lösung eines DHBC-Polymers gewachsen ist. Diese spontane Musterbildung mit bemerkenswerter Regularität auf der Submikrometerskala ist unerwartet und verdeutlicht, dass die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion für Systeme in unterschiedlichen Aggregatzuständen (z.B. fest-flüssig) verallgemeinert werden kann.

Die verwendeten phosphonierten Blockcopolymere wechselwirken stark mit anorganischen Mineralien und kontrollieren die BaCO<sub>3</sub>-Kristallisation sehr effektiv. Die Resultate belegen, dass ein einziges DHBC-Molekül die Kristallisation und Selbstorganisation über multiple Reaktionspfade kontrollieren kann, die durch kleinste Änderungen der experimentellen Parameter bestimmt sind.

Eingegangen am 15. März 2006

**Stichwörter:** Bariumcarbonat · Belousov-Zhabotinsky-Reaktion · Blockcopolymere · Reaktions-Diffusions-System · Selbstorganisation

- [1] a) 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; b) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawden, *Science* **1995**, 270, 1335; c) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, 295, 2418; d) M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 9; e) H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2350.
- [2] a) *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication* (Hrsg.: P. R. Choudhury), SPIE, Bellingham, 1997; b) B. D. Gates, Q. B. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1171.
- [3] a) H. A. Lowenstam, S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford University Press, New York, 1989; b) S. Mann, *Biomineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001; c) E. Bäuerlein, *Biomineralization*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [4] a) H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 219; b) F. C. Meldrum, *Int. Mater. Rev.* **2003**, 48, 187; c) S. H. Yu, H. Cölfen, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2124.
- [5] A. Sugawara, T. Ishii, T. Kato, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5457; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5299.
- [6] J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Hamann, *Science* **2003**, 299, 1205.
- [7] a) L. A. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth* **1998**, 191, 153; b) T. Sugawara, Y. Suwa, K. Ohkawa, H. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 847; c) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5576; d) S. H. Yu, H. Cölfen, A. W. Xu, W. F. Dong, *Cryst.*

- Growth Des.* **2004**, *4*, 33; e) A. Bigi, E. Boanini, D. Walsh, S. Mann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2163; f) L. M. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, M. Li, J. D. Hopwood, A. J. Ashley, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3526.
- [8] a) J. M. Marentette, J. Norwig, E. Stockelmann, W. H. Meyer, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 647; b) M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2493; c) K. L. Robinson, J. V. M. Weaver, S. P. Armes, E. D. Marti, F. C. Meldrum, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 890; d) S. H. Yu, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2937; e) F. Bouyer, C. Gerardin, F. Fajula, J. L. Putaux, T. Chopin, *Colloids Surf. A* **2003**, *217*, 179; f) A. Taubert, D. Palms, O. Weiss, M. T. Piccini, D. N. Batchelder, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2594.
- [9] S. H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 51.
- [10] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer, Berlin, **1989**.
- [11] a) M. Li, H. Cölfen, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2269; b) T. X. Wang, H. Cölfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3246.
- [12] R. E. Liesegang, *Naturwiss. Wochenschr.* **1896**, *11*, 53.
- [13] a) A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, *Nature* **1970**, *225*, 535; b) I. R. Epstein, K. Showalter, *J. Phys. Chem. A* **1996**, *100*, 13132; c) „Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus“: B. P. Belousov in *Selbstorganisation chemischer Strukturen* (Hrsg.: L. Kuhnert, U. Niedersen), Harry Klein, Frankfurt/Main, **1981**, S. 71.
- [14] a) H. K. Henisch, *Periodic Precipitation*, Pergamon, Oxford, **1991**; b) B. Hess, A. Mikhailov, *Science* **1994**, *264*, 223; c) K. Iwamoto, S. Mitomo, M. Seno, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *102*, 477; d) M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, S. Kim, H. Ramanan, G. R. Gavalas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12864.
- [15] a) A. Turing, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **1952**, *237*, 37; b) H.-J. Krug, H. Brandstädter, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7811; c) S. C. Müller, J. Ross, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7997; d) R. Klajn, M. Fialkowski, I. T. Bensemann, A. Bitner, C. J. Campbell, K. Bishop, S. Smoukov, B. A. Grzybowski, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 729.
- [16] C. G. Sinn, R. Dimova, M. Antonietti, *Macromolecules* **2004**, *37*, 3444.
- [17] N. Gehrke, H. Cölfen, N. Pinna, M. Antonietti, N. Nassif, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1317.
- [18] K. Govender, D. S. Boyle, P. B. Kenway, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2575.
- [19] a) W. Jahnke, A. T. Winfree, *Int. J. Bifurcation Chaos Appl. Sci. Eng.* **1991**, *1*, 445; b) T. Turányi, L. Györgyi, R. J. Field, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1931; c) I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **1968**, *4*, 1695; d) wir verwendeten das von J. Krieger für seine „Facharbeit Chemie, Bundeswettbewerb Jugend forscht 2001“ geschriebene Brüsselator-Simulationsprogramm. Das Programm basiert auf: J. R. Weimar, *Simulation with Cellular Automata*, Logos, Berlin, **1997**.
- [20] K. Wada, *Nature* **1966**, *211*, 1427.
- [21] a) M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, S. Kim, H. Ramanan, G. R. Gavalas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12864; b) P. Ortoleva, *Geochemical Self-Organization*, Oxford University Press, Oxford, New York **1994**; c) L. Kuhnert, U. Niedersen, *Selbstorganisation chemischer Strukturen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, Vol. 272, Geest & Portig, Leipzig, **1987**.
- [22] a) P. Ball, *The Self-Made Tapestry: Pattern Formation in Nature*, Oxford University Press, Oxford, **1999**; b) D. Thompson, *On Growth and Form*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**; c) H. Meinhardt, *Models of Biological Pattern Formation*, Academic Press, London, **1982**.