

Hierarchische Selbstassemblierung dreidimensional gedruckter Schlüssel/Schloss-Kolloide durch Formerkennung

Thomas Tigges und Andreas Walther*

Abstract: Fortschritte auf dem Gebiet der kolloidalen Selbstassemblierung hängen stark von der Entwicklung neuer Verfahren zur Herstellung anisotroper Partikel mit räumlich definierten Interaktionsmustern ab, um die Bildung definierter Überstrukturen zu ermöglichen. Hier beschreiben wir erstmalig die Verwendung von direktem 3D-Laserschreiben zur Herstellung einheitlicher Populationen von anisotropen, kegelförmigen Mikropartikeln, die zur Selbstassemblierung über Schlüssel/Schloss-Formerkennung in der Lage sind. Triebkraft dieser Assemblierung sind Depletions-Wechselwirkungen, welche die kolloidalen Partikel zu linearen, suprakolloidalen Polymeren wachsen lassen. Die resultierenden suprakolloidalen Fibrillen zeigen eine hierarchische Ordnung und bilden nematische, flüssigkristalline Domänen. Ein derartiges Verhalten konnte in Abwesenheit externer Felder bisher nicht beobachtet werden. Die Studie eröffnet neue Möglichkeiten, um mithilfe von direktem Laserschreiben maßgeschneiderte Kolloide herzustellen und ihre Selbstassemblierung zu verstehen.

In der Kolloidwissenschaft ist die Herstellung definierter Partikel mit räumlich genau angeordneten Interaktionsmustern (Patches) weiterhin eine der anspruchsvollsten Aufgaben.^[1] Während im Bereich anisotrop funktionalisierter, sphärischer Partikel deutliche Fortschritte zu verzeichnen sind, bleiben Methoden zur Synthese von komplexen Partikeln mit anisometrischer Geometrie und geordneten Interaktionsmustern rar.^[2] Tatsächlich sind nur wenige Ansätze bekannt, die es ermöglichen, definierte, anisometrische Partikel herzustellen. Die Selbstassemblierung von Blockcopolymeren und die direktionale Epitaxie von anorganischen Nanopartikeln sind besonders vielversprechend für dreidimensionale (3D-)Geometrien. Anisometrische zweidimensionale (2D-)Partikel lassen sich hingegen über klassische Photolithographie herstellen.^[3] Klassische Anwendungsgebiete für anisotrope Partikel sind die Stabilisierung von Grenzflächen, die (Bio)sensorik, Selbstantrieb sowie Wirkstofftransport.^[4]

Darüber hinaus sind solche Kolloide auf der Mesoskala von fundamentalem Interesse, da sie es ermöglichen, Selbstassemblierungsprozesse mithilfe optischer Mikroskopie direkt, in situ und in Echtzeit zu untersuchen, um somit ein tiefgehendes Verständnis dieser Vorgänge zu erlangen. Weitergehend können die so erhaltenen Erkenntnisse auch ge-

nutzt werden, um vergleichbare Mechanismen im Nanometermaßstab zu verstehen, wo Assemblierungsprozesse typischerweise nur *ex situ* in der Bildgebung verfolgt werden können.^[5]

Viele Ansätze zur Selbstassemblierung von Kolloiden setzen auf die Verwendung externer Felder, es ist jedoch eine intrinsische Eigenschaft von anisotrop strukturierten Kolloiden, sich unter definierten Bedingungen spontan zu komplexen Strukturen ordnen können.^[6] Sicherlich wurden schon einige beeindruckende Studien im Bereich komplexer Kolloide durchgeführt, allerdings befinden sich Untersuchungen zu deren Überstrukturen und Phasendiagrammen insgesamt noch in der Anfangsphase. Computersimulationen sind hier oftmals weiter und verdeutlichen, welche hohe Komplexität und Strukturvielfalt theoretisch möglich sind.^[7] Tatsächlich ist die Kluft zwischen Simulation und Experimenten wegen der prinzipiell unendlichen Strukturmöglichkeiten in Computergestützten Rechnungen inzwischen so groß, dass eine Notwendigkeit besteht, Konzepte zu entwickeln, die es ermöglichen, im experimentellen Bereich aufzuholen.

Verschiedene Triebkräfte wurden schon zur Selbstassemblierung von anisotropen Partikeln genutzt. Nennenswerte Beispiele sind räumlich gerichtete, hydrophobe Wechselwirkungen, selektive chemische Funktionalisierungen, Metallkomplexierung sowie DNA-Nucleobasen-Erkennung.^[8] Sacanna et al. entwickelten beispielsweise eine Methode, mit der sich anisotrope Partikel über deren Geometrie selbstassemblieren lassen, so genannte „Schlüssel/Schloss-Kolloide“. Hierbei wurde eine Kombination aus struktureller Anisotropie und komplementärer Form genutzt, sodass sich die Kolloide erkennen können. Durch Nutzen von Depletions-Wechselwirkungen, die durch Zugabe eines nichtadsorbierenden Polymers induziert wurden, ordnen sich die anisotropen Kolloide an, indem sie passende Schlüssel/Schloss-Paare bilden. Das System maximiert so seine Entropie, und es entstehen definierte Überstrukturen.^[9] Zwar konnte bereits über verschiedene Überstrukturen berichtet werden, jedoch gelang es bis dato nicht, größere Überstrukturen oder gar kolloidale Polymere herzustellen. Ein klarer Fortschritt könnte an dieser Stelle erzielt werden, wenn Synthesemöglichkeiten entwickelt würden, die höchste Flexibilität im Partikeldesign ermöglichen.

Direktes 3D-Laserschreiben (3D Direct Laser Writing, 3D-DLW) ist eine elegante Möglichkeit, um nach Bedarf und mit hoher Präzision Nano- und Mikrostrukturen herzustellen. Basis hierfür ist ein konfokaler Laseraufbau, der in der Lage ist, Photolacke über Zwei-Photonen-Lithographie mit hoher räumlicher Auflösung in Voxeln zu vernetzen. Bisher wurde diese Technik in erster Linie für die Herstellung komplexer Oberflächenstrukturen für Zellstudien oder für optische

[*] T. Tigges, Dr. A. Walther

DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V.
Forckenbeckstraße 50, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: walther@dwi.rwth-aachen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604553> zu finden.

Metamaterialien verwendet.^[10] Auch ein erster helicaler Mikrotransporter wurde schon präsentiert.^[11]

Hier gehen wir jedoch über die Herstellung von Oberflächenstrukturen oder einzelnen Partikeln hinaus und zeigen, dass es mittels 3D-DLW möglich ist, eine ganz neue Designebene für selbstassemblierende Mikropartikelsysteme zu erreichen. Dazu entwerfen wir kegelförmige Kolloide, die sowohl zur Homo- als auch zur Coassemblierung geeignet sind und die sich wegen ihrer geringen Größe weiterhin als Brown'sches System verhalten. Unser Fokus liegt darauf, zu verdeutlichen, wie sich diese Partikel auf zwei Hierarchieebenen zu suprakolloidalen Fibrillen und weitergehend in flüssigkristalline Domänen anordnen. Anschließend präsentieren wir eine Methode, um maßgeschneiderte Coassemblierung zu erzielen. Dazu verwenden wir symmetrische Doppelkegel, um so die Direktionalität der suprakolloidalen Fibrillen zu brechen. In Ihrer Gesamtheit eröffnet diese Strategie eine grundlegend neue und generell anwendbare Methodik, um fundamentale Konzepte der Selbstassemblierung dreidimensionaler Partikel zu studieren.

Als erstes anisotropes Kolloid entwarfen wir mittels CAD-Software ein selbstkomplementäres, kegelförmiges Partikel mit einem Durchmesser von 4.5 μm und einer Höhe von 2.5 μm (Abbildung 1 a). Berücksichtigt man die angedachte Verwendung der Partikel zur Selbstassemblierung über Formerkennung, erweist sich die Kegelform als vorteilhaft, da sie eine perfekte Insertion zweier Partikel ermöglicht und so eine starke Reduktion in freier Enthalpie erreicht werden kann. Alle anderen (imperfekten) Assemblierungsmöglichkeiten sind demgegenüber stark benachteiligt (Abbildung 2).

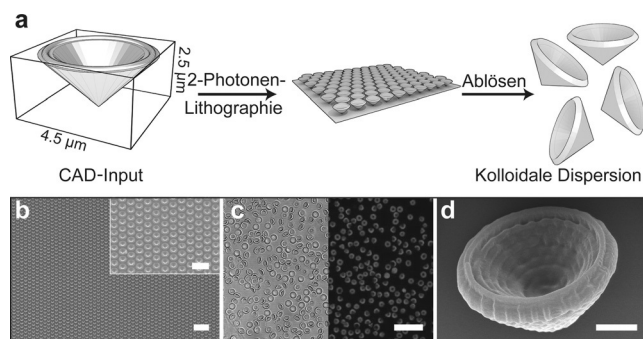


Abbildung 1. Partikeldesign und 3D-DLW. a) Schematische Darstellung der Partikelform. Die Partikel wurden mittels CAD-Software gestaltet und anschließend über 3D-DLW als Array gedruckt. Anschließend wurden die Partikel in einer wässrigen Lösung mit 1 % Pluronic F127 vom Substrat gelöst. b) SEM-Bild eines hexagonalen Partikel-Arrays nach dem Druck. c) CLSM-Bild einer Dispersion der Partikel nach dem Ablösen (links: Hellfeld, rechts: Fluoreszenz). d) SEM-Großaufnahme eines einzelnen Kegelpartikels. Längenskalen sind 20 μm in (b) und (c) [Einschub in (b): 10 μm] sowie 1 μm in (d).

Im Anschluss an die Partikelherstellung durch 3D-DLW können die Partikel durch Ultraschallbehandlung in einer 1 Gew.-% Pluronic-F127-Lösung in Wasser vom Substrat gelöst und direkt verwendet werden (Abbildung 1 b–d). Das nichtionische Tensid hat hierbei die Funktion, die Partikel

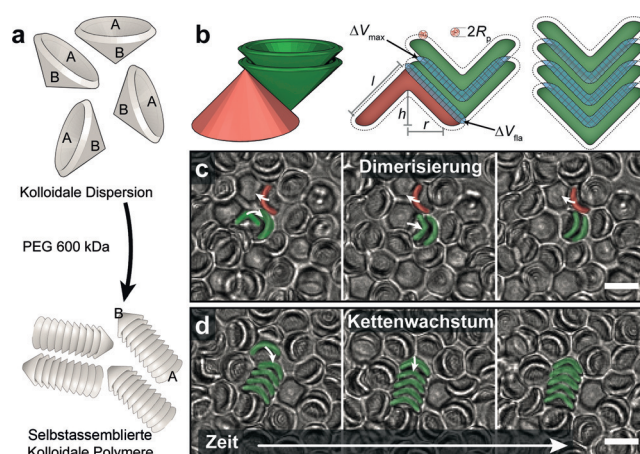


Abbildung 2. Selbstassemblierung von 3D-gedruckten, kegelförmigen Partikeln mittels Schlüssel/Schloss-Formerkennung über Depletions-Wechselwirkung. a) Zugabe von PEG (600 kDa) induziert die Assemblierung der A-B-Typ-Kolloide. b) Geometrische Darstellung der Depletions-Wechselwirkungen: Das 3D-Schema zeigt, wie sich Kegelpartikel Formerkennung stapeln (grün), wohingegen seitliche Assoziation an der äußeren Oberfläche nicht stattfindet (rot). Die Reduktion der freien Enthalpie wird durch das überlappende Depletionsvolumen ΔV (schraffiert) bestimmt und erreicht ihr Maximum, ΔV_{max} , wenn die Partikel gestapelt sind. c) CLSM-Bilderserie während der Dimerisierung der Partikel (Video 1 der Hintergrundinformationen). Die Selektivität erfolgt per Formerkennung; das grüne Partikel inseriert in die Öffnung, während das rote Partikel abgestoßen wird. d) Kettenwachstum an der Spitze eines Tetramers. Längenskalen sind 5 μm .

kolloidal zu stabilisieren. Durch die hochentwickelte Herstellungsmethode entspricht das Resultat des 3D-Drucks nahezu exakt den vorgegebenen Parametern. Mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und konfokaler Laserrastermikroskopie (CLSM) lassen sich ein Durchmesser von $(4.4 \pm 0.1) \mu\text{m}$ und eine Höhe von $(2.4 \pm 0.1) \mu\text{m}$ ermitteln. Die Autofluoreszenz für die Charakterisierung durch CLSM stammt von den photoempfindlichen Komponenten des verwendeten Photolacks. Die in wässriger Tensidlösung dispergierten Partikel zeigen eine gute Verteilung im Medium, unterliegen jedoch wegen ihrer hohen Dichte einer leichten Sedimentation. Diese Eigenschaft der Partikel kann jedoch als vorteilhaft angesehen werden, da hierdurch die lokale Konzentration der Partikel erhöht wird und es möglich ist, die Selbstassemblierung in der Nähe des Glassubstrats der Probenkammer zu untersuchen.

Um die Selbstassemblierung der Partikel zu induzieren, wird eine geringe Menge eines nichtadsorbierenden Polyethylenglycols (PEG, 600 kDa) als Depletant hinzugegeben. Die dadurch induzierten Depletions-Wechselwirkungen erzeugen eine kurzreichweitige Anziehung zwischen den kegelförmigen Kolloiden (Abbildung 2 a) mit einem Gewinn in der freien Enthalpie, ΔF_d , entsprechend Gleichung (1).

$$\Delta F_d \approx k_b T n_p \Delta V \quad (1)$$

Modellhaft betrachtet entsteht durch die Zugabe des Depletanten um jedes Partikel ein Depletionsvolumen, V , das nicht vom Schwerpunkt des Polymers betreten werden kann und dementsprechend durch den Polymerradius, R_p , definiert

ist. Wenn sich zwei Partikel näher als R_p kommen, überlappen diese Depletionsvolumina, ΔV , wodurch das für den Depletanten verfügbare Volumen größer wird und dementsprechend die Entropie des Systems zunimmt und die freie Enthalpie um den Wert ΔF_d abnimmt. Bei konstanter Temperatur, T , ist die Triebkraft eine Funktion der Anzahl der Polymermoleküle, n_p , weshalb die Anziehungskraft zwischen den Partikeln über die Polymerkonzentration gesteuert werden kann. Hieraus folgt auch, dass die Zugabe einer zu geringen Menge des Depletanten zu keiner Selbstassemblierung führt, wohingegen eine zu hohe Konzentration eine unkontrollierte Aggregation der Partikel zur Folge hat (Abbildung SI1 der Hintergrundinformationen). Ist die Konzentration jedoch mit Bedacht gewählt, erreicht man eine thermodynamische Situation, in der eine Selbstassemblierung über Formerkennung erfolgt und zugleich eine ungewollte irreversible und imperfekte Aggregation unterdrückt werden kann.

Die Selektivität der Formerkennung kann dabei über den Unterschied in der Änderung der freien Enthalpie, ΔF_d , zwischen dem perfekt gestapelten und dem irregulär assoziierten Zustand abgeschätzt werden. Dazu vergleichen wir die überlappenden Depletionsvolumina für die perfekte Formerkennung, ΔV_{sr} , mit dem größtmöglichen assoziierten Zustand, ΔV_{fla} , entlang einer Kante. Da $\Delta F_d \propto \Delta V$ ist (bei konstanten T und n_p), kann Gleichung (2) für die Beschreibung der Energiedifferenz verwendet werden.

$$\frac{\Delta F_{d,sr}}{\Delta F_{d,fla}} = \frac{\Delta V_{sr}}{\Delta V_{fla}} \quad (2)$$

ΔV_{sr} kann für den perfekt gestapelten Zustand berechnet werden, indem man das nach innen orientierte Volumen des Kegels mit einer Dicke von $2R_p$ über Gleichung (3) berechnet. Der Parameter r beschreibt hierbei den inneren Radius des Partikels und h dessen Höhe (Abbildung 2).

$$\Delta V_{sr} = \frac{\pi}{3} [r^2 h - (r - 2R_p)^2 (h - 2R_p)] \quad (3)$$

Weitere Details zum verwendeten Modell stehen in den Hintergrundinformationen zur Verfügung (Abbildung 2 der Hintergrundinformationen). Der verwendete Radius des Polymers, R_p , von ca. 56 nm lässt sich vom Trägheitsradius des Polymers ableiten (siehe Hintergrundinformationen).^[12]

Der seitlich assoziierte Zustand hat seine maximale Kontaktfläche, wenn sich zwei Partikel entlang ihrer gesamten äußeren Kontaktlinie treffen (maximal 2.5 μm ; Abbildung 2b). Das zugehörige Depletionsvolumen für beide Kegel entlang dieser Linie, ΔV_{fla} , kann dabei als Zylinder mit besagter Länge, l , und dem Polymerradius, R_p , berechnet werden [Gl. (4)].

$$\Delta V_{fla} = \pi R_p^2 l \quad (4)$$

Vergleicht man die Werte für korrekte Formerkennung und irreguläre Assoziation, erhält man eine signifikante energetische Präferenz für den gestapelten Zustand mit $\Delta V_{sr} \approx 75 \Delta V_{fla}$. Durch die gekrümmte äußere Oberfläche erhält man für jede andere assoziative Konfiguration ohnehin ein noch geringeres Depletionsvolumen, ΔV , weshalb folgende

Beziehung gilt: $\Delta V \ll \Delta V_{fla} \ll \Delta V_{sr}$ (Abbildung 2b). Schlussendlich zeigt sich, dass das überlappende Depletionsvolumen maximal wird, wenn sich zwei Partikel korrekt über ihre Form entsprechend dem Schlüssel/Schloss-Prinzip erkennen.

Wie erwartet manifestiert sich diese energetische Differenz in korrekter Formerkennung, sodass erste Anordnungen bereits wenige Minuten nach der Zugabe von 0.7 g L⁻¹ des Depletanten beobachtet werden können. Die anfänglich gebildeten Dimere (grün) gewinnen dabei kontinuierlich an Länge, während in allen anderen Kollisionsfällen (rot) keine Assoziation stattfindet (Abbildung 2c,d sowie Video 1 der Hintergrundinformationen). Es kann beobachtet werden, dass die formerkennungsgesteuerte Polymerisation erfolgreich ist und sich suprakolloidale Fibrillen mit einer Länge von bis zu 40 Wiederholungseinheiten bilden (Abbildung 3a,b). Es ist an dieser Stelle noch einmal wichtig zu betonen, dass dieser Prozess kein externes Feld benötigt, sondern ausschließlich von kurzreichweitigen Kräften in einem Brown'schen System getrieben wird.

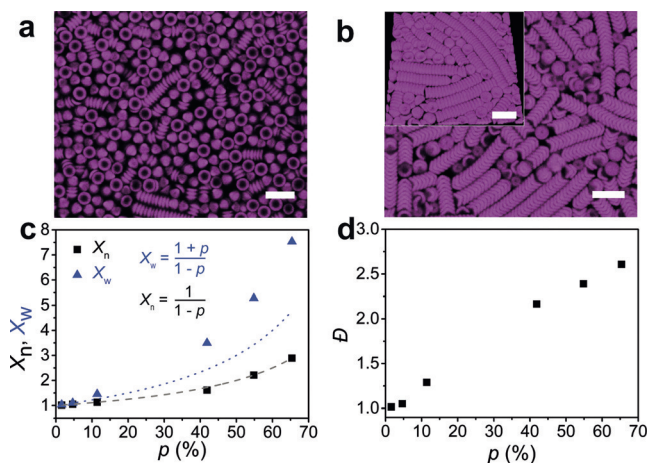


Abbildung 3. Merkmale der suprakolloidalen Polymerisation. a) und b) CLSM-Bilder nach 48 bzw. 144 h. Der Einschub zeigt eine 3D-Darstellung der hierarchischen, nematischen Assemblierung. Längenskalen sind 10 μm . c,d) Entwicklung von X_n , X_w und D mit zunehmendem Fortschritt der Polymerisation, p .

Wie bei klassischen Polymerisationen kann auch im Falle einer suprakolloidalen Polymerisation das Wachstum der Ketten mit der Zeit beobachtet werden. Da die hier verwendeten, kegelförmigen Partikel im Grunde Monomeren des A-B-Typs entsprechen, stellt sich die Frage, ob die stattfindende Polymerisation auch mithilfe der Charothers-Gleichung modelliert werden kann.^[8d,13] Dazu wurden zunächst die Länge der Fibrillen und der Monomerumsatz während des Assemblierungsprozesses durch statistische Bildauswertung verfolgt (Abbildung 3). Definiert man die Partikel als heterodifunktionelle Monomere mit den funktionellen Gruppen A und B, lässt sich der Fortschritt der Reaktion, p , gemäß Gleichung (5) ausdrücken, wobei $n_{i,0}$ die ursprüngliche Menge an funktionellen Gruppen und n_i die Menge der umgesetzten funktionellen Gruppen darstellt. Des Weiteren definieren sich das zahlen- und gewichtsgemittelte Molekulargewicht (X_n und X_w) und die Dispersität, D , über Gleichung (5).

chung (6). X_i stellt die Anzahl an Partikeln in einem Polymer der Länge i dar, und N_i entspricht der Anzahl der Fibrillen mit der jeweiligen Menge an Partikeln.

$$p_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (5)$$

$$X_n = \frac{\sum X_i N_i}{\sum N_i}; \quad X_w = \frac{\sum X_i^2 N_i}{\sum X_i N_i}; \quad \mathcal{D} = \frac{X_w}{X_n} \quad (6)$$

Wenig überraschend ist, dass hohe Werte für X_n nur bei hohem Umsatz erzielt werden können, genau wie es auch bei klassischen Stufenwachstumsreaktionen der Fall ist. Dem entsprechend steigt X_n bei 65 % Umsatz nur auf ca. 3. Erstaunlicherweise wächst X_n in guter Näherung zu einer Stufenwachstumsreaktion und ermöglicht eine Anpassung mithilfe der Charothers-Gleichung (Abbildung 3c, $X_n = 1/(1-p)$). Im Unterschied dazu nimmt X_w deutlich schneller als erwartet zu und weicht von der entsprechenden Carothers-Beziehung ($X_w = (1+p)/(1-p)$) ab. Diese Abweichung kann dadurch erklärt werden, dass die Partikel in einer kondensierten 2D-Phase nur eine begrenzte Beweglichkeit aufweisen und das Wachstum von bereits vorhandenen Fibrillen so gefördert wird. Durch die große Differenz zwischen X_w und X_n ergeben sich folglich auch größere Dispersitäten, \mathcal{D} , als man sie für eine perfekte Stufenwachstumsreaktion erwarten würde (Abbildung 3d).

Die vielleicht beeindruckteste Beobachtung, abgesehen von der eigentlichen Bildung der suprakolloidalen Fibrillen, ist das Auftreten von zweidimensional begrenzten, flüssigkristallinen Domänen mit lokaler nematischer Ordnung, die sich spontan und ohne zusätzliches externes Feld bilden (Abbildung 4). Ein derartiges Verhalten von Kolloiden konnte unseres Wissens nach bisher nur bei Fibrillen-bilden-

der Selbstassemblierung im externen Feld beobachtet werden.^[6b,14]

Die Periodizität und Ordnung der resultierenden Fibrillen auf den verschiedenen Längenskalen kann mittels Fast Fourier Transformation (FFT) und Graustufenanalyse aus den CLSM-Bildern bestimmt werden (Abbildung 4a). Die FFT-Analyse zeigt dabei zwei Periodizitäten, die einerseits auf die Nahordnung der Partikel in den Fibrillen und andererseits auf die Ordnung der Fibrillen nebeneinander zurückgeführt werden können. Die größere Periodizität im FFT, p_1 , entspricht dabei dem Abstand der individuellen Partikel untereinander ($1.3 \mu\text{m}$), was auch mit der Graustufenanalyse von $(1.3 \pm 0.1) \mu\text{m}$ übereinstimmt. Der charakteristische Abstand der suprakolloidalen Fibrillen zueinander kann aus der kürzeren Periodizität p_2 abgeleitet werden und beträgt $4.6 \mu\text{m}$. Korreliert man diese Länge mit dem Durchmesser der Partikel (ca. $4.4 \mu\text{m}$), erhält man einen Abstand zwischen den Ketten von ca. $0.2 \mu\text{m}$. Folglich unterstreicht die hohe Ordnung der Partikel in den Ketten deren Anziehung untereinander (Schlüssel/Schloss), während der Abstand zwischen den Ketten für die Abwesenheit übermäßig anziehender Kräfte zwischen den Fibrillen spricht (Video 2 der Hintergrundinformationen).

Eine weitergehende Analyse der gebildeten flüssigkristallinen Domänen kann durch statistische Auswertung des 2D-Ordnungsparameters erfolgen.^[15] Dieser errechnet sich aus einer Parametrisierung der Bilder, wobei jedem Segment der suprakolloidalen Fibrillen ein Vektor zugewiesen wird (Einzelpartikel wurden dabei ignoriert). Während perfekt geordnete Monodomänen nur einen einzelnen Peak entsprechend der Vorzugsorientierung zeigen würden, erhält man für eine zufällige und ausreichend statistische Verteilung von Polydomänen einen perfekten Kreis. Um nutzbare Informationen über die Ordnung der Fibrillen erhalten zu können, muss folglich eine angemessen kleine Region des Bildes gewählt werden, sodass die lokale Ordnung sichtbar wird.

Vergleicht man nur die Ordnungsverteilung der Gesamtbilder nach 72 und 144 h, kann anhand der auftretenden Peaks ein signifikanter Anstieg in der 2D-Ordnung bei langen Reaktionszeiten erkannt werden (Abbildung 4b,c). Betrachtet man die Ordnung in einem eingegrenzten Bereich (rot und weiß), erkennt man zusätzlich die hohe lokale Ordnung in einer einzelnen nematischen Domäne. Die Zunahme an Ordnung verlangsamt sich mit fortschreitender Reaktionszeit. Für zukünftige Untersuchungen wäre es interessant, ob die Ordnung durch externe Felder oder Zugabe aktiver Partikel verbessert werden kann.

Die nächste Aufgabe, über die homogene Selbstassemblierung eines Systems mit nur einem Partikeltyp hinaus, ist die Entwicklung von coassemblierenden Systemen aus mehreren verschiedenen Partikeltypen.^[13,16] Derartige Systeme sind für Mischungen aus klassischen sphärischen Kolloiden bekannt, jedoch bleibt es eine große Herausforderung, Ähnliches mit komplexen, anisotropen Partikeln zu erreichen, da klassische Synthesemethoden hier schlichtweg an ihre Grenzen stoßen.^[17] 3D-DLW bietet eine beeindruckende Flexibilität, und wir haben uns modellhaft darauf konzentriert, durch Zugabe eines homodifunktionellen Doppelkegels des B-B-

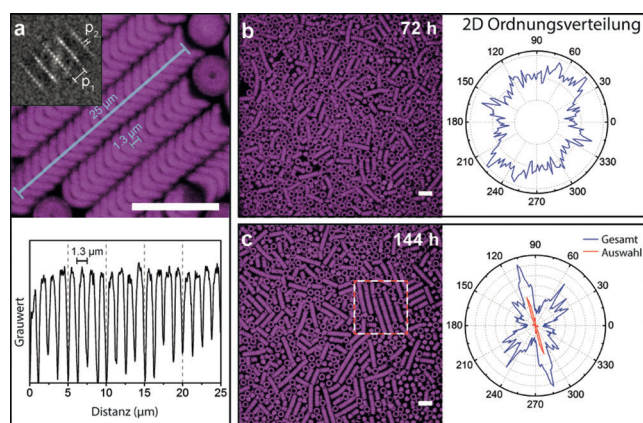


Abbildung 4. Hierarchische Selbstassemblierung. a) Oben: CLSM-Bild der suprakolloidalen Fibrillen und zugehöriges FFT-Bild (Einschub). Die Periodizität p_1 zeigt die hohe lokale Ordnung zwischen den Partikeln innerhalb einer Fibrille, und die Periodizität p_2 zeigt langreichweitige Ordnung zwischen den Fibrillen. Unten: Graustufenanalyse ergibt eine mittlere Periodizität von $(1.3 \pm 0.1) \mu\text{m}$ entlang der Fibrillen. b) und c) CLSM-Bild der Fibrillen nach 72 bzw. 144 h und zugehörige radiale 2D-Ordnungsverteilung. Der rote Graph in (c) illustriert die Ordnung in einer einzelnen Domäne. Längenskalen sind $10 \mu\text{m}$.

Typs die Symmetrie der gebildeten suprakolloidalen Polymere zu brechen. Die verwendeten Partikel haben dabei die gleichen lateralen Dimensionen, weisen jedoch zwei identische funktionelle Gruppen auf, wodurch flächenselektives Wachstum in beide Richtungen ermöglicht wird.

Um diesen Ansatz zu verdeutlichen, wurden 5 % der B-B-Partikel zu einem klassischen A-B-System gegeben und das Kettenwachstum mittels CLSM verfolgt (Abbildung 5). Es kommt hierbei nun zu einem konkurrierenden Wachstum von freien A-B-Ketten und A-B/B-B/B-A-Coanordnungen mit zweiseitiger Direktionalität. Mit fortschreitender Reaktionszeit beginnen sich die gebildeten Ketten zusammenzufügen, und es entstehen zunehmend mehr homodifunktionelle Fibrillen. Die eigentliche Coassemblierung beginnt dabei schon in einer frühen Phase der Polymerisation (Abbildung 5b), was verdeutlicht, dass die neu hinzugefügten B-B-Partikel eine vergleichbare Reaktivität wie die A-B-Partikel aufweisen. Mit fortschreitender Reaktionszeit wachsen die Polymere weiter und fügen sich letztendlich zu Ketten mit zweiseitiger Direktionalität zusammen.

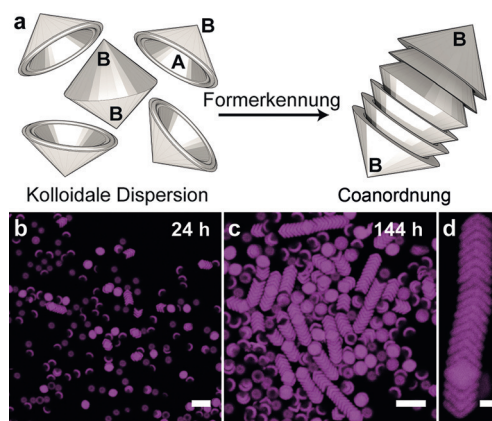


Abbildung 5. Coassemblierung. a) Illustration der Coassemblierung einer binären kolloidalen Dispersion mit Partikeln komplementärer Form. Die Funktionalität der A-B-Typ-Monomere wird durch die Coassemblierung mit B-B-Typ-Partikeln invertiert. b) und c) CLSM-Bild einer binären kolloidalen Dispersion nach 24 bzw. 144 h. d) Die Großaufnahme zeigt die Coassemblierung um einen zentralen Doppelkegel. Längenskalen sind 10 µm in (b) und (c) sowie 2 µm in (d).

Die hier präsentierte Coassemblierung dient primär einer Verdeutlichung der prinzipiellen Machbarkeit, und es scheint nur folgerichtig, dass eine weitere Veränderung von Form und Funktionalität der Partikel genutzt werden kann, um komplexere Strukturen zu bilden. Ein Beispiel hierfür wäre z. B. die Kodierung von Verzweigungspunkten oder Kettenstoppern innerhalb der Polymersequenz. Des Weiteren könnte durch ausgeklügeltes Design der Bausteine die Grundlage für die Sequenzkontrolle von suprakolloidalen Polymeren gelegt werden.

Es ist uns hier erstmals gelungen, 3D-gedruckte Partikel mit präzise definierter Anisotropie in selektive kolloidale Überstrukturen über Selbstassemblierung zu überführen. Externe Felder sind nicht notwendig zu dieser Strukturbildung. Der zentrale Erfolgsfaktor ist die Identifizierung von

Partikelgeometrien, die für die Schlüssel/Schloss-Formerkennung durch Depletions-Wechselwirkungen geeignet sind. Wir haben uns hier auf die Selbstassemblierung zu linearen Ketten und deren Anordnung in flüssigkristallinen Domänen konzentriert, allerdings sollte dieses Konzept all-gemeingültig sein und sich auf eine Vielzahl von programmierbaren kolloidalen Überstrukturen übertragen lassen – alles unter der Voraussetzung der Anpassung der Form der ursprünglichen Bausteine, was über 3D-DLW leicht möglich ist. Darüber hinaus zeigen wir, dass durch die Kombination von passenden Bausteinen auch die Coassemblierung von Partikeln über Formerkennung möglich ist. Die direkte In-situ-Beobachtung der Strukturbildungsvorgänge solcher komplexen Kolloide sollte auch dabei helfen, weitere Einblicke in die Mechanismen der Selbstassemblierung von Nanopartikeln zu bekommen, was bisher meist nur ex situ möglich ist.

Die nächsten Ziele sind, das dargestellte Konzept zu diversifizieren und die Coassemblierung von komplexeren Systemen zu verstehen – gleich ob es sich um isolierte Cluster oder selbstsortierende Systeme orthogonaler Partikel handelt. Dies würde zu hochselektiven und programmierbaren Systemen führen, die bisher der teuren und experimentell anspruchsvollen DNA-Funktionalisierung vorbehalten sind.^[18]

Ein Blick in die Zukunft lässt vermuten, dass Kombinationen aus orthogonal selbstassemblierenden Einheiten mit definierten Verzweigungspunkten geeignet wären, selbstassemblierende dreidimensionale Strukturen mit interessanten optischen Eigenschaften für die Photonik oder Metamaterialien zu generieren.^[19]

Danksagung

Wir danken der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 985 C4. Teile dieser Arbeit wurden am Center for Chemical Polymer Technology durchgeführt (Grant No. EFRE 30 00 883 02).

Stichwörter: Depletions-Wechselwirkungen · Direktes Laserschreiben · Kolloide · Selbstassemblierung · Zwei-Photonen-Lithographie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11261–11265
Angew. Chem. **2016**, 128, 11429–11434

- [1] A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5194–5261.
- [2] a) A. B. Pawar, I. Kretzschmar, *Langmuir* **2008**, 24, 355–358; b) L. Feng, R. Dreyfus, R. Sha, N. C. Seeman, P. M. Chaikin, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2779–2783.
- [3] a) P. A. Ruper, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Mannes, *Science* **2012**, 337, 559–562; b) H.-H. Jeong, A. G. Mark, T.-C. Lee, K. Son, W. Chen, M. Alarcón-Correa, I. Kim, G. Schütz, P. Fischer, *Adv. Sci.* **2015**, 2, 1500016; c) A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, A. Walther, A. H. E. Müller, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 710; d) C. J. Hernandez, T. G. Mason, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4477–4480.
- [4] a) J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, P. M. Chaikin, *Science* **2013**, 339, 936–940; b) Y. Su, Y. Ge, L. Liu, L. Zhang, M. Liu, Y. Sun, H. Zhang, B. Dong, *ACS Appl. Mater.*

- Interfaces* **2016**, *8*, 4250–4257; c) M. Medina-Sánchez, L. Schwarz, A. K. Meyer, F. Hebenstreit, O. G. Schmidt, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 555–561; d) A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1167–1178.
- [5] G. van Anders, N. K. Ahmed, R. Smith, M. Engel, S. C. Glotzer, *ACS Nano* **2014**, *8*, 931–940.
- [6] a) B. Bharti, O. D. Velev, *Langmuir* **2015**, *31*, 7897–7908; b) A. A. Shah, B. Schultz, W. Zhang, S. C. Glotzer, M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 117–124.
- [7] a) G. A. Chapela, O. Guzman, J. A. Martinez-Gonzalez, P. Diaz-Leyva, J. Quintana-H, *Soft Matter* **2014**, *10*, 9167–9176; b) Z. Zhang, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1407–1413.
- [8] a) T. Tigges, D. Hoenders, A. Walther, *Small* **2015**, *11*, 4540–4548; b) Q. Chen, S. C. Bae, S. Granick, *Nature* **2011**, *469*, 381–384; c) Y. Wang, A. D. Hollingsworth, S. K. Yang, S. Patel, D. J. Pine, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14064–14067; d) K. Liu, Z. Nie, N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva, *Science* **2010**, *329*, 197–200.
- [9] a) L. Colón-Meléndez, D. J. Beltran-Villegas, G. van Anders, J. Liu, M. Spellings, S. Sacanna, D. J. Pine, S. C. Glotzer, R. G. Larson, M. J. Solomon, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 174909; b) S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, D. J. Pine, *Nature* **2010**, *464*, 575–578.
- [10] a) T. K. Claus, B. Richter, V. Hahn, A. Welle, S. Kayser, M. Wegener, M. Bastmeyer, G. Delaittre, C. Barner-Kowollik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3817–3822; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3882–3887; b) F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener, M. Bastmeyer, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1341–1345; c) J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, M. Wegener, *Science* **2009**, *325*, 1513–1515.
- [11] S. Tottori, L. Zhang, F. Qiu, K. K. Krawczyk, A. Franco-Obregón, B. J. Nelson, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 811–816.
- [12] K. Devanand, J. C. Selser, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5943–5947.
- [13] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Nature* **2013**, *503*, 247–251.
- [14] a) M. Kamp, N. A. Elbers, T. Troppenz, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1040–1048; b) H. R. Vutukuri, A. F. Demirörs, B. Peng, P. D. J. van Oostrum, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11249–11253; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11411–11415.
- [15] I. Usov, R. Mezzenga, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1269–1280.
- [16] A. Schreiber, M. C. Huber, H. Cölfen, S. M. Schiller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6705.
- [17] T. Paik, B. T. Diroll, C. R. Kagan, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6662–6669.
- [18] H. Qi, M. Ghodousi, Y. Du, C. Grun, H. Bae, P. Yin, A. Khademhosseini, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2275.
- [19] a) T. Bückmann, M. Thiel, M. Kadic, R. Schittny, M. Wegener, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4130; b) J. K. Gansel, M. Latzel, A. Frölich, J. Kaschke, M. Thiel, M. Wegener, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 101109.

Eingegangen am 10. Mai 2016

Online veröffentlicht am 28. Juli 2016