

Mit dem **Dannie-Heineman-Preis** 2018 wurde ANDRÉ GRÖSCHEL, Duisburg-Essen, für seine Arbeiten zu Selbstorganisationsprozessen von Kolloiden und Hybrid-Nanopartikeln, insbesondere zur kontrollierten Herstellung neuartiger Strukturen aus wohldefinierten, makromolekularen Bausteinen ausgezeichnet.

André Gröschel

Nanolego – Strukturbildung von Grund auf



André Gröschel, Träger des Dannie-Heineman-Preises 2018

Keine Erinnerung an die eigene Kindheit oder den eigenen Nachwuchs ist wohl ohne LEGO®-Bausteine. Vielleicht haben Sie sich damals schon gefragt, warum sich die gewünschten Gebilde nicht auch mal von selbst zusammensetzen. Es müsste nur jeder Stein wissen wo er hingehört, in der Schachtel kräftig geschüttelt werden, und fertig ist der rote Strandbuggy (zumindest ich verbinde lebhaftere Erinnerungen mit dem Model „LEGO® Technic PKW Chassis 8865“).

Aber auch aus heutiger Sicht wäre es sicherlich interessant, wenn sich Gegenstände und Geräte von selbst aufbauen oder reparieren könnten oder Organe spontan aus einem Gemisch aus Zellen und Nährstoffen herauswachsen würden. Dafür müsste man den Bauteilen ihre Aufgaben erst einprogrammieren und anschließend warten bis sie ihren Platz von selbst einnehmen.

In vereinfachter Weise macht die Selbstassemblierung genau das. Die Selbstassemblierung ist ein Konzept aus der Naturwissenschaft, dass sich mit dem Design und der Programmierung von Mikro- und Nanobausteinen beschäftigt, die sich selbstständig zusammenfinden, um eine Überstruktur zu bilden oder eine bestimmte Funktion auszuüben. Objekte werden aus kleineren Bausteinen von Grund auf aufgebaut („bottom up“-Prinzip). Dieses grundlegende Prinzip ist der Schlüssel allen Lebens, denn in der Natur wachsen sämtliche Organismen aus kleinen Bausteinen heran, auch wir selbst. Beispielsweise besteht die Membran all unserer Zellen aus einer Lipid-Doppelschicht, welche die Produktionsvorgänge im inneren der Zelle von den Transportprozessen im Äußeren klar trennt. Phospholipid-Moleküle besitzen einen hydrophoben (wasserabweisend) und hydrophilen (wasserliebend) Teil, der den Molekülen ihre Ausrichtung zum Wasser vorschreibt. Somit finden sich diese Moleküle spontan zu einer Doppelschicht zusammen. Natürlich besteht eine Zellmembran nicht nur aus Lipiden, sondern beinhaltet eine Vielzahl anderer Komponenten wie Proteine und Kanäle, die den Nachbau deutlich komplexer gestalten, um nicht zu sagen unerreichbar komplex beim momentanen Stand unseres Wissens. Wir müssen grundlegende Zusammenhänge zwischen Bausteinen verstehen, um deren Verhalten vorhersagen zu können, um auf lange Sicht selbst Bausteine herstellen

und programmieren zu können. Dieses Konzept der Baustein-Wechselwirkung lässt sich auf beliebige Systeme erweitern. Beispielsweise sind Knochen ebenfalls hochkomplexe Gefüge bestehend aus anorganischem Hydroxylapatit und organischem Tripokollagen, deren präzise Verflechtung bereits bei einer Größe von 2–3 nm beginnt ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$; Milliardstel Meter). Knochen wachsen über Längenskalen hinweg (Hierarchien) zu komplexen dreidimensionalen Gebilden heran, die schwer nachzuahmen sind. Die Selbstassemblierung könnte es erlauben solche Strukturen zu replizieren, sofern passende Bausteine synthetisiert und deren Wechselwirkung gesteuert werden kann.

Generell sind viele Fragestellungen der heutigen Forschung auf Grenzflächenphänomene auf der Nano-, Meso- und Mikroskala zurückzuführen. Dies schließt auch einige der großen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts mit ein, wie z.B. die Energieversorgung, die Wasserreinigung, und die Krebstherapie. In all diesen Bereichen findet mindestens ein essentieller Schritt an einer Grenzfläche auf der Nanoebene statt, sei es eine katalytische Reaktion (z.B. Batterien, Brennstoffzellen), die Separation von Schadstoffen aus Wasser (z.B. Nanopartikel, Biopartikel, Moleküle) oder das Einbringen von Wirkstoffen in Krebszellen.

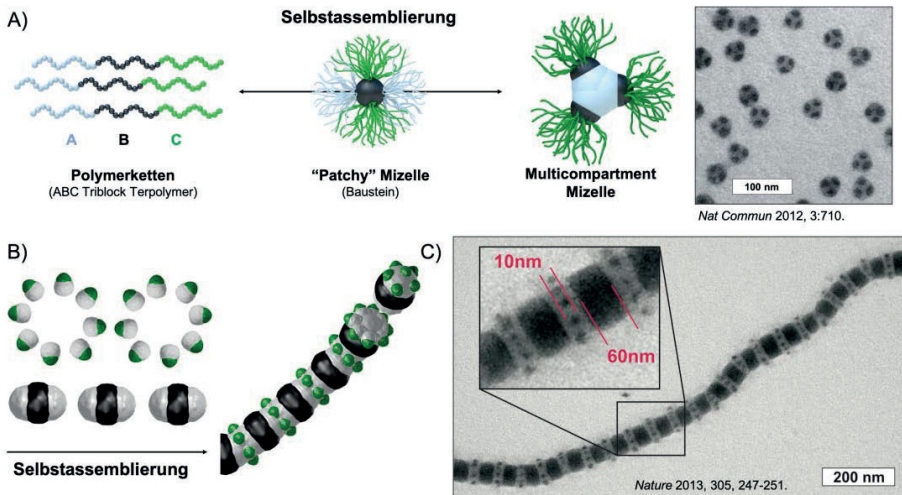


Abb. 1: Hierarchische Selbstassemblierung. A) Lineare ABC Triblock Terpolymer-Ketten werden zu oberflächenstrukturierten („patchy“) Mizellen umgesetzt und weiter zu Mizell-Überstrukturen. B) Monofunktionale Mizellen treffen auf bifunktionale Mizellen und ergeben zusammen eine komplexe Mizell-Überstruktur („Raupen-Mizelle“). C) Transmissionselektronische Aufnahme der „Raupen-Mizelle“. TEM-Aufnahmen reproduziert aus „*Nat. Commun* 2012, 3:710“, und „*Nature* 2013, 503, 247–251“ mit Erlaubnis der Nature Publishing Group.

Um Strukturen mit nanoskaligen Merkmalen von Grund auf aufzubauen, werden Bausteine benötigt, die selbst noch kleiner sind. Außerdem müssen diese Bausteine beweglich sein um ihren Platz einnehmen zu können, selektive Wechselwirkungen müssen angebracht werden können (programmierbar), und es muss eine große Vielfalt unterschiedlicher Eigenschaften zugänglich sein.

Die Materialklasse der Polymere bietet all diese Eigenschaften. Ich beschäftige mich in meinen Arbeiten vor allem mit der Herstellung, Umformung und Strukturbildung von Polymeren. Polymere sind langkettige Makromoleküle, die aus einem sich stetig wiederholenden Strukturmerkmal bestehen. Dies ist zu vergleichen mit einem Protein, das jedoch nur aus einer einzigen sich wiederholenden Aminosäure besteht (z.B. Polylysin). Die Entwicklung kontrollierter Polymerisationsmethoden (1956 Swarc, 1995 Matyjaszewski, 1996 Rizzardo) ermöglichten die Synthese von Polymerketten mit sequentiellm Aufbau, sog. Blockcopolymere. Dabei kann heutzutage sowohl die Anzahl der Blöcke (Di, Tri, Tetra...), deren Länge ($P_n > 10-1000$), sowie deren Chemie (A, B, C, ...) beliebig gewählt werden. Die synthetische Kontrolle über Sequenz und Abfolge erlauben bereits ein Programmieren der Polymerkette, d.h. bereits bei AB Diblockcopolymeren kann Block A hydrophil und Block B hydrophob gewählt werden, um in wässriger Umgebung durch Selbstassemblierung vorhersagbar Nanometer große Gebilde (Mizellen) zu erschaffen. Die Form dieser Mizellen kann durch das Längenverhältnis der Blöcke zu Kugeln, Zylindern, Doppelschichten, Hohlkugeln, und hochsymmetrischen kubischen und hexagonalen Phasen gesteuert werden. Diese Art von Strukturen sind lediglich durch supramolekulare Kräfte gebunden und können reversibel umgestaltet werden.

ABC Triblock Terpolymere erlauben zusätzlich eine hierarchische Strukturbildung, bei der die gebildeten Mizellen wiederum als Bausteine auf einer höheren Längenskala verwendet werden können. Wie in Abbildung 1A dargestellt werden Polymerketten zunächst in eine Mizelle mit Oberflächenmuster („patchy“) überführt, um diese anschließend zu Mizell-Überstrukturen zusammenzusetzen. „Patchy“ Mizellen sind eine Art Nanolego-Baustein, dessen Form, Bindung und Aggregationsrichtung nahezu beliebig einstellbar ist. Die Präzision, mit der dieser Prozess stattfindet, ist ebenso bemerkenswert, wie die außerordentlich geringe strukturelle Varianz der Mizell-Überstrukturen. Mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95% finden sich exakt drei „Patchy“-Mizellen zu einer Mizell-Überstruktur in einem Winkel von 120° zusammen. All diese Parameter lassen sich bereits synthetisch im ABC Triblock Terpolymer programmieren. Kürzlich konnten mit diesem Konzept ebenfalls eindimensionale Doppelhelix-Strukturen sowie Kapseln mit Membranstruktur realisiert werden, die sich für den Wirkstofftransport eignen könnten.

Die bisher erzielten Ergebnisse zeigen vielversprechende Ansätze dieser Vision. So ist es beispielsweise gelungen durch gezielte Synthese einer Reihe von ABC Triblock Terpolymeren, diverse Nanobausteine zu erschaffen, welche untereinander kombinierbar sind, gezielt Positionen in einer Überstruktur einnehmen und sogar mit anorganischen Bausteinen vereinbar sind. Dadurch konnten Überstrukturen rea-

liert werden wie in Abbildung 1B und 1C dargestellt. Zu sehen ist die Co-Assemblierung monofunktionaler Bausteine (grün/grau) mit bifunktionalen Bausteinen (schwarz/grau) in eine gemeinsame Überstruktur. Sowohl Bausteine als auch Überstruktur sind dabei von einer weiteren, stabilisierenden Polymerphase umgeben, die aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet wurde. Bei der in Abbildung 1C dargestellten Mizell-Überstruktur handelt es sich um eine transmissionselektronische Aufnahme. Dort ist zunächst eine eindimensionale Faser zu erkennen, die bereits streng alternierend (abwechselnd) in helle und dunkle Segmente (Kompartimente) unterschiedlicher Polymerchemie unterteilt ist. Bei genauerer Betrachtung der Kompartimente fällt auf, dass ausschließlich die Hellere mit einer definierten Anzahl an 8 kleineren Bausteinen radial besetzt sind. Aufgrund der Ähnlichkeit zu manchen Raupenarten und der Weiterentwicklung von Wurmmizellen, wurde die Bezeichnung „Raupen-Mizelle“ geprägt. Passende anorganische oder biologische Bausteine konnten über diesen Selbstassemblierungsansatz ebenfalls miteinander kombiniert werden, um neben eindimensionalen Polymerstrukturen Polymer/Metall-Hybride zu erschaffen, sowie zweidimensionale poröse Netzwerke.

Ein kurzfristiges Ziel innerhalb einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bewilligten Emmy Noether-Nachwuchsgruppe wird es sein, mithilfe dieses Konzeptes gezielt dreidimensionale kristallartige Mizell-Strukturen mit definierter Gittersymmetrie zu realisieren; allem voran die bisher unerreichte Diamantstruktur. Langfristiges Ziel dieser Forschung ist es, eine Bibliothek an Bausteinen mit definierter Form, Größe, Eigenschaft und Wechselwirkung zu erstellen, um in Forschung und Anwendung vorhersagbar komplexe Materialien unterschiedlichster Zusammensetzung durch programmierte Bausteine zu realisieren.